

**Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos
Escola de Engenharia de São Carlos**

Patricia Brajato

Síntese e caracterização do sistema vítreo

B_2O_3 -BaO-SiO₂-Al₂O₃

**São Carlos
2010**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Patricia Brajato

Síntese e caracterização do sistema vítreo

B_2O_3 -BaO-SiO₂-Al₂O₃

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

SÃO CARLOS

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Brajato, Patrícia.

Síntese e caracterização do sistema vítreo B_2O_3 -BaO-SiO₂-Al₂O₃ / Patricia Brajato; orientador Valmor Roberto Masteralo. São Carlos, 2010.

106 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Vidros borossilicatos. 2.Cristalização. 3. Morfologia 4. Fotossensibilidade. I.Título

FOLHA DE APROVAÇÃO

Patricia Brajato

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovado(a) em 25.08.2010

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Valmor Roberto Mastelaro

Instituição: IFSC/USP

Assinatura



Prof(a). Dr(a). Ana Cândida Martins Rodrigues

Instituição: UFSCar

Assinatura



Prof(a). Dr(a). Eduardo Bellini Ferreira

Instituição: EESC/USP

Assinatura



DEDICATÓRIA

Ao Ismael, pela admiração, pelo exemplo,
pelo apoio e incentivo na execução deste trabalho,
assim como com seu amor e companheirismo,
dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro pela orientação, oportunidade, ensinamento e apoio, meu sincero agradecimento.

Ao Waldir Avansi Junior pelos ensinamentos e discussões fundamentais para que este trabalho tenha sido executado, meu eterno agradecimento.

Ao Prof. Dr. Jean Claude M'Peko, ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez, ao Prof. Dr. Jean-Louis Souquet, ao Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães, á Prof^{ra}. Dr^a. Ana Cândida Martins Rodrigues, pelos ensinamentos, meu muito obrigado.

Aos técnicos Dra. Maria Inês Basso Bernardi, Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta, Elderson Cassio Domenicucci, Érica Regina de Favari Signini (Secretária), Geraldo José Mangerona Frigo, Luís Carlos Carachi, Manoel Ricardo Roncon e José Augusto Rocha, fundamentais para a realização deste trabalho, meus agradecimentos.

Aos amigos e colegas de laboratório Alan Rodrigo Marinho Gualberto, Ariane Baffa Lourenço, Bruno Zaniboni Saggioro, Éder Cícero Adão Simêncio, Seila Rojas de Souza, Sérgio Paulo Marcondes, Fabio Augusto de Souza Ferreira, Tatiana Veroneze, Juliana Mara Pinto de Almeida, Maiser José Alves Oliva, José Ezequiel de Souza, Jaime Alberto Sanchez Cáceres, Taiwo Olawale Oladeinde, Vinícius Dantas de Araújo, Alexandre Mesquita, Higor Rogério Favarim, Luís Fernando da Silva, Pedro Ivo Batisteli Galiote Brossi Pelissari, e a todos que são grandes amigos e que, de alguma forma, contribuíram para a realização desse trabalho meus sinceros agradecimentos.

Às bibliotecárias do Serviço de Biblioteca e Informação Prof. Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos, que contribuíram para a realização desse trabalho meu sincero agradecimento.

À Capes-CNPq pelo apoio financeiro indispensável para a realização da pesquisa e do projeto de mestrado.

RESUMO

BRAJATO, Patricia. **Síntese e caracterização do sistema vítreo B_2O_3 -BaO-SiO₂-Al₂O₃**. 2010. 106 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Este trabalho teve como principal objetivo a síntese e o estudo do processo de cristalização dos sistemas vítreos BaO-B₂O₃-SiO₂ e BaO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃, assim como do sistema BaO-B₂O₃-SiO₂ dopado com cério e prata. Amostras do sistema BaO-B₂O₃-SiO₂ contendo 8 e 15% de SiO₂, amostras do sistema BaO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ contendo 2, 4 e 8 mol% de Al₂O₃ e amostras do sistema BaO-B₂O₃-SiO₂ contendo 15% de SiO₂ dopada com cério e prata foram caracterizadas através da técnica de análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX), microscopia óptica (MO), espectroscopia Raman, medidas de transmissão na região do ultra-violeta/visível e medidas de luminescência. O estudo do processo de cristalização revelou que em todas as amostras prevaleceu o mecanismo de cristalização superficial. O tratamento térmico em temperaturas acima de T_g e abaixo de T_c levou a formação de uma única fase cristalina, a fase β-BaB₂O₄ (β-BBO). A morfologia dos cristais da fase β-BBO presentes na superfície das amostras vítreas depende da quantidade de SiO₂ e Al₂O₃. A amostra dopada com cério e prata quando submetida a radiação proveniente de um laser de HeCd e a um posterior tratamento térmico a 400°C apresentou somente um efeito de fotosensibilidade superficial devido a alta absorção dos átomos de cério presentes na amostra.

Palavras chave: Vidros borossilicatos. Cristalização. Morfologia. Fotossensibilidade.

ABSTRACT

BRAJATO, Patricia. **Synthesis, characterization and crystallization the SiO₂-BaO-B₂O₃-Al₂O₃ glass system.** 2010. 106 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharias de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

The main purpose of this work was the synthesis and study of the crystallization process of BaO-B₂O₃-SiO₂ and BaO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ as well cerium and silver co-doped BaO-B₂O₃-SiO₂ glassy systems. Samples of 8 and 15 mol% SiO₂-containing BaO-B₂O₃-SiO₂ system, 2, 4 and 8 mol% Al₂O₃-containing BaO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ system and samples 15% mol % SiO₂-containing BaO-B₂O₃-SiO₂ system doped with cerium and silver were characterized by different techniques as differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM) and Raman spectroscopy. The study of the crystallization process showed that, in all the prepared samples, surface crystallization was the predominant mechanism. The heat treatment at temperatures above T_g and below T_c led to the formation of a single crystalline phase: β-BaB₂O₄ (abbreviated as *β-BBO*). The morphology of the crystals that appear at the glass surface depends on the amount of SiO₂ and Al₂O₃ in the systems. When subjected to radiation from a HeCd laser and a subsequent heat treatment at 400°, the glass system doped with cerium and silver, showed a photosensitivity effect on the surface due to high absorption of cerium atoms present on the glass sample.

Keywords: Borosilicate glasses. Crystallization. Morphology. Photosensitivity .

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|---------------|---|----|
| Figura 1.1 — | Diagrama ilustrativo da variação do volume em função da temperatura entre um vidro e um material cristalino de mesma composição química. (10-11)..... | 27 |
| Figura 1.2 — | (a) Estrutura da fase β -BBO plano basal, (b) Estrutura da fase β -BBO ao longo do eixo óptico c. (28)..... | 31 |
| Figura 2.1 — | Curva termogravimétrica do reagente comercial B ₂ O ₃ (99,8%) cujo evento térmico observado está associado à perda de água. (15,53)..... | 40 |
| Figura 2.2 — | Fluxograma do procedimento experimental na síntese das amostras vítreas..... | 42 |
| Figura 2.3 — | (a) Diferentes etapas do processo de polimento: (a) carbetto de silício 400 μ m, (b) alumina 9.5 μ m, (c) polimento óptico alumina 0.3 μ m..... | 43 |
| Figura 3.1 — | Difratograma de raios X das amostras vítreas, representando a fase amorfa das amostras..... | 57 |
| Figura 3.2 — | Curvas de DTA para as amostras de composição (a)BBS_15 e (b) BBS_8. | 58 |
| Figura 3.3 — | Difratograma de raios X da amostra BBS_8 na forma de pó tratada a 645°C por 5 horas. | 59 |
| Figura 3.4 — | Difratograma de raios X da amostra BBS_8 na forma de pó, tratada a 671°C por 44 horas. | 60 |
| Figura 3.5 — | Difratograma de raios X da amostra BBS_15 na forma de pó tratada a 645°C por 96 horas..... | 61 |
| Figura 3.6 — | Difratograma de raios X da amostra BBS_15 na forma de pó tratada a 730°C por 48 horas..... | 61 |
| Figura 3.7 — | Difratograma de raios X das amostras BBS_8 e BBS_15 cristalizadas superficialmente a 645°C por 5 horas..... | 62 |
| Figura 3.8 — | Difratogramas de raios X da amostra BBS_15 tratada a 645°C em diferentes tempos de tratamento térmico..... | 64 |
| Figura 3.9 — | Espectros micro-Raman da amostra BBS_15 tratada a 645°C durante diferentes tempos comparada com a fase cristalina β -BBO..... | 64 |
| Figura 3.10 — | Microscopia óptica da amostra BBS_8 submetida a um tratamento isotérmico (a) 645° por 5 horas, (b) 620°C por 5 horas, (c) 620°C por 2 horas. (d) detalhe da morfologia de um dos cristais em (c)..... | 66 |
| Figura 3.11 — | Micrografia da amostra BBS_15 tratada a 645°C: (a) 5 horas, (b) 7 horas, (c) 9 horas e (d) 11 horas..... | 67 |
| Figura 3.12 — | Micrografia óptica dos cristais indicando o tamanho, em micron, referente aos tratamentos térmicos a 645°C por (a) 5 horas, (b) 7 horas, (c) 9 horas e (d) 11 horas..... | 68 |
| Figura 3.13 — | Gráfico referente aos tamanhos dos cristais para a amostra BBS_15 tratada a 645°C por 5, 7, 8 e 11 horas..... | 68 |

| | | |
|---------------|--|----|
| Figura 3.14 — | Número de cristais de β -BBO por unidade de área em função do tempo de tratamento térmico para a amostra BBS_15..... | 70 |
| Figura 3.15 — | - Micrografia ótica de um cristal na superfície da amostra BBS_15..... | 71 |
| Figura 3.16 — | Método de obtenção do Raio do cristal da amostra BBS_15..... | 71 |
| Figura 3.17 — | Raio médio dos cristais da fase β -BBO em função do tempo de tratamento térmico da amostra BBS_15 comparado com o valor teórico obtido através da equação 3..... | 72 |
| Figura 3.18 — | Fração da área cristalizada, em função do tempo de tratamento térmico, comparada com os valores obtidos através do ajuste teórico..... | 72 |
| Figura 3.19 — | Curvas de DTA das amostras do sistema SiO ₂ -BaO-B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ com composição: 2 mol% de Al ₂ O ₃ (BBSAl_2), 4 mol% de Al ₂ O ₃ (BBSAl_4) e 8 mol% de Al ₂ O ₃ (BBSAl_8)..... | 73 |
| Figura 3.20 — | Variação do valor de T _g em função da fração molar de Al ₂ O ₃ | 74 |
| Figura 3.21 — | Dependência do parâmetro de tendência á devitrificação em função da quantidade de Al ₂ O ₃ | 75 |
| Figura 3.22 — | Difratograma de raios X da amostra BBSAl_2 na forma de pó cristalizado a 730°C por 24 horas..... | 76 |
| Figura 3.23 — | Difratograma de raios X da amostra BBSAl_4 na forma de pó cristalizado a 730°C por 24 horas..... | 76 |
| Figura 3.24 — | Difratograma de raios X da amostra BBSAl_8 na forma de pó cristalizado a 730°C por 24 horas..... | 77 |
| Figura 3.25 — | Difratograma de raios X para a amostra BBSAl_2 tratada isotermicamente a 645°C por períodos de (a) 5h, (b) 7h, (c) 11h e (d) 96h. As bandas de difração marcadas com (▼) correspondem a ficha JCPDS nº 80-1486..... | 78 |
| Figura 3.26 — | Difratograma de raios X para a amostra BBSAl_4 tratada isotermicamente a 645°C por períodos de (a) 5h, (b) 7h, (c) 11h e (d) 96 h..... | 78 |
| Figura 3.27 — | DRX para a amostra BBSAl_8 tratada isotermicamente a 645°C por períodos de (a) 5h, (b) 7h, (c) 11h e (d) 96 h..... | 79 |
| Figura 3.1 — | DRX - para as amostras BBSAl_2, BBSAl_4, BBSAl_8 tratadas isotermicamente a 645°C na forma de pó por 44 horas | 80 |
| Figura 3.29 — | Micrografias das amostra tratada isotermicamente a 645°C durante 7h: (a) BBS_15 (b) BBSAl_2, (c) BBSAl_4, (d) BBSAl_8..... | 81 |
| Figura 3.30 — | Espectro micro-Raman das amostras BBSAl_2, BBSAl_4, BBSAl_8 e da fase β -BBO na forma de pó..... | 82 |
| Figura 3.31 — | Curvas de DTA das amostras (a) BBS_15, (b) BBS_Ce01..... | 83 |
| Figura 3.32 — | DRX da amostra BBS_Ce01 tratada a 730oC por 24 horas..... | 84 |
| Figura 3.33 — | DRX da amostra BBS_Ce01 e BBS_15 tratada a 645°C por 24 horas..... | 84 |
| Figura 3.34 — | DRX para amostra BBS_Ce01 cristalizada isotermicamente a 645oC de 0 a 24 horas..... | 85 |
| Figura 3.35 — | Espectro micro-Raman dos cristais presentes na superfície da amostra BBS_Ce01 submetida a diferentes tempos de tratamento térmico a 645°C..... | 85 |
| Figura 3.36 — | Micrografia para as amostras BBS_Ce01 submetida a um tratamento isotérmico a 645°C durante 5, 7, 9 e 11 horas..... | 86 |

| | | |
|---------------|--|----|
| Figura 3.37 — | Tamanho médio dos cristais presentes na superfície da amostra BBS_Ce_01 tratada a 645 °C em função do tempo de tratamento térmico..... | 87 |
| Figura 3.38 — | Espectro de absorção na região do UV-Vis: (a) amostra não dopada BBS_15, (b) amostra dopada com prata (BBS_Ag005) e (c) amostra dopada com prata e cério (BBS_Ce01)..... | 88 |
| Figura 3.39 — | Espectro de fotoluminescência e excitação da amostra BBS_Ce01..... | 89 |
| Figura 3.40 — | Espectro de excitação e fotoluminescência da amostra BBS_Ce01 após ser submetida à radiação do laser de HeCd (314nm) seguida de um tratamento térmico a 400°C durante 30 minutos..... | 90 |
| Figura 3.41 — | Espectro de absorção da amostra BBS_Ce01 (a) antes da irradiação e (b) após irradiação com um laser HeCd ($\lambda = 314$ nm) e submetida a um tratamento térmico durante 30 minutos a 400°C..... | 91 |
| Figura 3.42 — | Micrografia óptica por reflexão da amostra irradiada por laser HeCd e tratada a 400°C por 30 minutos..... | 91 |
| Figura 3.43 — | DRX - da amostra BBS_Ce01 irradiada por 2 horas usando laser HeCd, operando a $\lambda = 314$ nm, seguida de um tratamento térmico durante 30 minutos a 400°C..... | 92 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------|---|----|
| Tabela 1 - | Propriedades estruturais e físicas das fases β -BBO e α -BBO. (28-31)..... | 31 |
| Tabela 2 - | Compostos precursores utilizados no trabalho..... | 39 |
| Tabela 3 - | Composições vítreas preparadas e a denominação de cada uma das amostras..... | 40 |
| Tabela 4 - | Parâmetros operacionais para a análise de ICP-AES. (54) | 47 |
| Tabela 5 - | Comprimento de onda dos elementos químicos utilizados na técnica de ICP-AES.(54)..... | 47 |
| Tabela 6 - | Fração molar dos elementos químicos B, B, Si, Al, Ce e Ag obtidos através da técnica de ICP-AES em relação a composição nominal..... | 56 |
| Tabela 7 - | Temperaturas dos eventos térmicos das amostras de composição BBS_15 e BBS_8 obtidos através das curvas de DTA da Figura 3.2..... | 58 |
| Tabela 8 - | Temperaturas características e parâmetro de análise da tendência a devitrificação para as diferentes amostras vítreas contendo alumina..... | 74 |
| Tabela 9 - | Temperaturas características dos eventos térmicos das amostras BBS_15, BBS_Ce01..... | 83 |

LISTAS DE SÍMBOLOS

α -BBO – (alfa BaB_2O_4)

β -BBO – (beta BaB_2O_4)

γ -BBO – (gama BaB_2O_4)

BBS_15 – (42,5% BaO-42,5%B₂O₃-15%SiO₂)

BBS_Al_2 – (42,5% BaO-42,5%B₂O₃-13%SiO₂-2%Al₂O₃)

BBS_Al_4 – (42,5%BaO-42,5%B₂O₃-11%SiO₂-4%Al₂O₃)

BBS_Al_8 – (42,5%BaO-42,5%B₂O₃-7%SiO₂-8%Al₂O₃)

BBS_Ce01 – (42,5%BaO-42,5%B₂O₃-SiO₂ dopado com 0,1%CeO₂ e 0,05%Ag₂O)

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 Introdução | 25 |
| 1.1 Aspectos históricos | 25 |
| 1.2 Fundamentação Teórica | 26 |
| 1.2.1 Formação de um vidro | 26 |
| 1.2.2 Processos de nucleação e cristalização | 28 |
| 1.2.3 O Sistema BaO-B ₂ O ₃ | 30 |
| 1.2.4 Cristalização da fase β-BaB ₂ O ₄ a partir de um sistema vítreo | 32 |
| 1.2.5 Vidros Fotossensíveis | 33 |
| 1.3 Objetivo do Trabalho | 36 |
| 2 Materiais e Métodos | 39 |
| 2.1 Preparação das amostras | 39 |
| 2.2 Procedimento de corte, lapidação e polimento. | 43 |
| 2.3 Instrumentação para cristalização isotérmica e não isotérmica | 44 |
| 2.4 Técnicas de caracterização utilizadas | 44 |
| 2.4.1 Análise química das composições vítreas | 44 |
| 2.4.1.1 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma acoplado Indutivamente (ICP-AES) | 45 |
| 2.4.2 Análise Térmica Diferencial | 47 |
| 2.4.3 Microscopia Óptica | 49 |
| 2.4.4 Difractometria de raios X | 49 |
| 2.5 Técnicas espectroscópicas para caracterização estrutural | 50 |
| 2.5.1 Espectroscopia na região do Ultra violeta e visível (UV/Vis) | 51 |
| 2.5.2 Espectroscopia de fotoluminescência (PL) | 52 |
| 3 Resultados e discussões | 55 |
| 3.1 Análise da composição e da estrutura a longa distância das amostras vítreas | 55 |
| 3.1.1 Análise química da composição | 55 |
| 3.1.2 Análise por difração de raios X das amostras vítreas | 56 |
| 3.2 Resultados obtidos com a amostra de composição BBS_8 e BBS_15. | 57 |
| 3.2.1 Estudo do processo de cristalização isotérmico das amostras BBS_8 e BBS_15 | 59 |
| 3.2.2 Estudo da morfologia dos cristais nas amostras BBS_8 e BBS_15 cristalizadas | 65 |
| 3.2.3 Estudo da cinética de cristalização na amostra de composição 42,5%BaO-42,5%B ₂ O ₃ -15%SiO ₂ (BBS_15) | 68 |
| 3.3 Resultados obtidos com as amostras vítreas de composição (BBSAl_2), (BBSAl_4) e (BBSAl_8) | 73 |
| 3.3.1 Cristalização não isotérmica das amostras BBSAl_2, BBSAl_4 e BBSAl_8 na forma de pó. | 75 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.3.2 | Cristalização isotérmica das amostras vítreas monolíticas BBSAl_2, BBSAl_4 e BBSAl_8. | 77 |
| 3.5.3 | Estudo da morfologia dos cristais das amostras BBSAl_2, BBSAl_4 e BBSAl_8 monolíticas. | 80 |
| 3.4 | Resultados obtidos com a amostra 42,5% BaO-42,5% B₂O₃-15% SiO₂ dopada com CeO₂ e Ag₂O | 82 |
| 3.4.1 | Estudo da morfologia dos cristais da amostra BBS_Ce01 submetida a cristalização isotérmica | 86 |
| 3.4.2 | Estudo das propriedades ópticas da amostra BBSCe_01 | 87 |
| 4 | Conclusões | 95 |
| | Sugestões para trabalhos futuros | 97 |
| | REFERÊNCIAS | 99 |

Capítulo I

1 Introdução

1.1 Aspectos históricos

O termo cerâmica tem origem na palavra grega *Keramos*, que significa argila queimada, indicando que as propriedades são consequência do processo de tratamento térmico a alta temperatura. (1)

Segundo Kranzberg e Smith, (2-3) o processo de queima (sinterização) de materiais cerâmicos como a argila, que ocorreu por volta do oitavo milênio a.C., foi um passo importante na modificação das propriedades desses materiais resultando em um grande impacto na vida e nos hábitos do homem, pois possibilitou a obtenção de potes, panelas e outros utensílios domésticos.

Enquanto as cerâmicas tradicionais são obtidas a partir de matérias primas naturais tais como argilas, minerais e areia, as cerâmicas avançadas são produzidas a partir de óxidos, nitretos, carbonatos e boratos de alta pureza.

Os vidros tradicionais, que são em sua maioria formados pela mistura de óxidos, são também classificados como materiais cerâmicos. Sendo eles materiais bastante antigos, por volta do ano 4000 a.C. já existiam vidros decorativos e, por volta de 1500 a.C., a produção de vidros já estava relativamente estabelecida na região da Mesopotâmia. (4)

Por volta de 1200 d.C. Veneza era considerada a “capital do vidro”, mas em meados de 1292 a produção de Veneza foi transferida para a ilha de Murano para proteger dos franceses e ingleses a tecnologia da fabricação de vidros coloridos. (5)

Um grande desenvolvimento na área dos materiais vítreos ocorreu com o surgimento dos chamados vidros ópticos, quando, em 1846, o engenheiro mecânico Carl Zeiss (1816-1888) e o professor de física Ernst Abbe (1840-1905) construíram uma oficina de óptica em Jena, na Alemanha. Os estudos de Abbe mostraram que havia uma limitação básica para a resolução em um sistema óptico, relacionada ao diâmetro da lente e ao comprimento de onda da luz (6). Em 1882, o químico Friedrich Otto Schott (1851-1935) havia concluído seu trabalho de doutorado com vidros de alta pureza e procurava para seus vidros uma aplicação e assim Schott associou-se a Zeiss e Abbe. A Sociedade de Zeiss, Abbe e Schott resultou no

desenvolvimento de vidros especializados com propriedades precisamente definidas para uma grande variedade de aplicações e transformou o que era inicialmente um laboratório em uma companhia industrial internacional. Deste modo desenvolveram novos métodos de produção de vidros e conseqüentemente dominaram as tecnologias de desenvolvimento e a produção das lentes modernas e dos instrumentos ópticos.(7)

Nos últimos trinta anos do século passado (1970-2000) ocorreram dois grandes desenvolvimentos na indústria do vidro. Esses desenvolvimentos estão relacionados com a utilização de materiais reforçados com fibras de vidro e com fibras ópticas usadas na transmissão de informações. (8) A compreensão das propriedades básicas e o desenvolvimento na produção levaram a novas aplicações, sobretudo nas necessidades da indústria óptica de alta qualidade com vidros adicionados de boratos, aluminossilicatos e fosfatos. Assim produziram-se vidros especiais com constante de expansão térmica especialmente baixa e índices de refração variados, ou muito elevados ou extremamente pequenos. Este desenvolvimento impulsionou, por exemplo, a química dos elementos de terras raras.

1.2 Fundamentação Teórica

1.2.1 Formação de um vidro

Os vidros podem ser produzidos por uma grande variedade de métodos, mas a maior parte dos vidros comercializados hoje continua sendo obtida pela fusão dos seus componentes em elevadas temperaturas, seguida do processo de moldagem.

Essa última pode ser feita por sopro, prensagem, fundição seguida de estiramento ou flutuação. (9)

A grande maioria dos vidros é formada a partir de materiais inorgânicos e não-metálicos. Entretanto, existem inúmeros exemplos de vidros orgânicos, como policarbonato, plexiglás e metacrilato, que substituem o vidro em vidraças e clarabóias, e vidros metálicos,

como as ligas metálicas de zircônio e titânio usadas em componentes de aeronaves, antenas e imãs para motores. (9,10)

Na literatura, encontramos inúmeros textos que definem um vidro, mas a definição mais aceita é a apresentada por Shelby. (9) Ele propôs que “todo material considerado vidro compartilha de duas características comuns. Como primeira característica não existe ordem de longo alcance e arranjo periódico atômico. Em segundo lugar, todo o vidro exibe o fenômeno de *transformação vítrea* ou *transição vítrea* (T_g)”, sendo esta última a característica mais importante. Esse fenômeno ocorre na região de temperatura conhecida como *temperatura de transformação vítrea*. O fenômeno de transição vítrea se caracteriza por uma variação contínua das variáveis termodinâmicas extensivas, em função da temperatura, tais como o volume (V), a entropia (S) ou a entalpia (H). (10)

Assim, o vidro, independente de sua formação e natureza, é um sólido completamente amorfo na escala de longo alcance, apresentando ausência de periodicidade atômica e uma região de transição vítrea.

Como foi descrito anteriormente, que os vidros são produzidos tradicionalmente através do método de fusão/resfriamento. A fusão de uma mistura de óxidos é em geral a altas temperaturas, seguida do método de moldagem e resfriamento rápido do fundido. Contudo, à medida que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode trilhar diferentes caminhos, de acordo com a taxa de resfriamento utilizada.

A Figura 1 ilustra a diferença da variação de volume em função da temperatura entre um vidro e um material cristalino de mesma composição química.

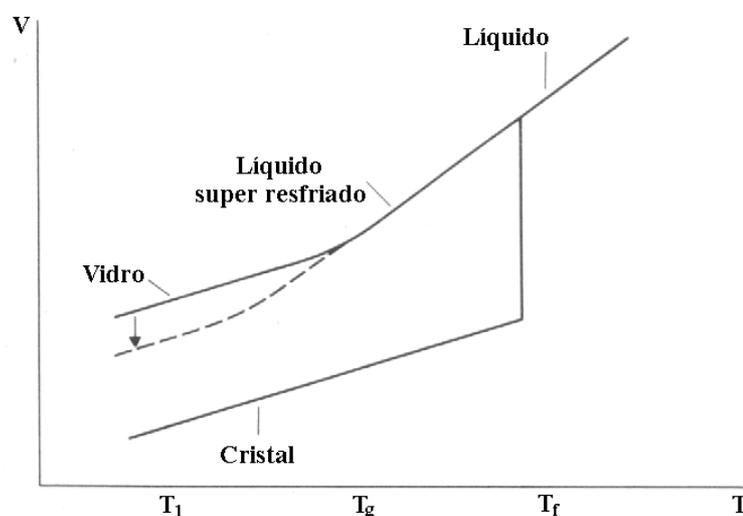


Figura 1.1 - Diagrama ilustrativo da variação do volume em função da temperatura entre um vidro e um material cristalino de mesma composição química. (10-11)

Partindo do material na forma de um líquido, duas transições podem ocorrer, ou uma transição líquido/cristal ou uma transição líquido/vidro. À medida que a temperatura diminui, o volume diminui. Se a taxa de resfriamento for lenta, a cristalização ocorre a partir da temperatura de fusão denominada T_f . Neste momento, o volume passa por uma variação abrupta e, conforme a temperatura diminui, observa-se um decréscimo linear do volume. Temos então, neste caso, uma transição líquido/cristal.

Entretanto, se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, a cristalização não ocorre em T_f , sendo o material classificado como um líquido super-resfriado. À medida que a temperatura diminui, observa-se um aumento contínuo da viscosidade e, em uma determinada temperatura, denominada de T_g , o líquido apresenta uma viscosidade de aproximadamente 10^{13} P (poise).

Neste momento, ocorre uma mudança de fase que é representada no esquema da Figura 1.1 por uma alteração significativa da inclinação da reta.

A partir deste ponto, ela passa a ser quase paralela à reta de contração do volume do material em sua forma cristalina.

O valor da temperatura de transição T_g varia com a taxa de resfriamento, sendo que um resfriamento rápido do material desloca T_g para altas temperaturas, enquanto que um resfriamento mais lento desloca T_g para valores de menor temperatura.

A linha pontilhada apresentada na Figura 1.1 ilustra a formação de um vidro com taxa de resfriamento menor que a taxa do vidro representado pela linha contínua, ilustrando a dependência de T_g com o processo térmico de obtenção do vidro. Por esse motivo, é apropriado falar em um intervalo de transição vítrea.

1.2.2 Processos de nucleação e cristalização

O material cristalino é caracterizado por um estado de equilíbrio termodinamicamente estável, enquanto que o vidro por sua vez é caracterizado por um estado metaestável, possuindo assim uma energia interna maior que a do material cristalino.

Como podemos observar na Figura 1.1, para uma mesma temperatura T_l observa-se que o volume do material cristalino é menor que o apresentado pelo vidro, ilustrando a metaestabilidade deste. (12)

A cristalização ou devitrificação é o resultado do processo de nucleação de cristais seguido de seu crescimento. Essa devitrificação ou cristalização é um fenômeno de transformação de fase que ocorre nos vidros e pode ser controlada quando estes são submetidos a temperaturas acima da T_g e abaixo que T_f .

Os núcleos podem ser formados a partir de fragmentos sólidos de impurezas gerando a nucleação denominada heterogênea. Quando não há influência de impurezas, a nucleação é denominada homogênea, ocorrendo aleatoriamente com igual probabilidade em todos os pontos do vidro, portanto a nucleação pode ocorrer tanto na superfície quanto no volume do vidro.

A cristalização superficial é mais eficiente quando não existem agentes nucleantes no volume. A cristalização superficial ocorre principalmente por nucleação heterogênea cujos núcleos são gerados no processo de preparação da superfície do vidro, como por exemplo, através de contaminação da superfície. (13-15)

O processo de devitrificação pode ser utilizado na obtenção de materiais contendo uma fase vítrea e uma ou mais fases cristalinas associadas. Quando os cristais estão dispersos no volume da matriz vítrea, o material é denominado uma **vitrocerâmica**. (16) Quando a cristalização ocorre apenas na superfície formando uma camada cristalizada, o material é denominado **vidro com a superfície cristalizada**. (17)

O estudo da cinética do processo de cristalização é uma importante etapa no processo de preparação controlada de vitrocerâmicas e vidros com a superfície cristalizada, exibindo propriedades com potencial para a aplicação tecnológica.

A distribuição espacial e o tamanho dos cristais nas vitrocerâmicas e nos vidros com a superfície cristalizada definem a morfologia, enquanto que as diferentes fases cristalinas presentes e a fase vítrea remanescente constituem a microestrutura.

O processo de cristalização depende da composição química do vidro e das condições térmicas da devitrificação como a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de tratamento térmico. Em relação à distribuição espacial, os cristais podem se orientar aleatoriamente ou se orientar segundo um ou mais planos cristalográficos.

A orientação dos cristais define a propriedade de textura que por sua vez determina a simetria do meio material. Por meio do difratograma de raios X de um material, é possível observar e acompanhar o processo de texturização em função da variação da intensidade dos picos de difração. O processo de texturização pode ser favorecido em certas fases cristalinas devido à anisotropia ou a alta densidade atômica em planos cristalográficos particulares. (18)

O processo de cristalização e, conseqüentemente, a existência de textura resultam em propriedades físicas e químicas diferentes do estado amorfo. Deste modo as propriedades térmicas, elétricas e ópticas podem ser exploradas fazendo com que estes materiais apresentem uma ampla gama de aplicações também de grande importância tecnológica. (19)

Em aplicações em óptica é importante que o material apresente transparência uma vez que, muitos dispositivos ópticos funcionam por transmissão da luz, deste modo é importante que a vitrocerâmica ou o vidro com superfície cristalizada seja transparente em uma dada região do espectro eletromagnético. (20)

Para que isso ocorra é necessário que sua composição química apresente uma baixa absorção óptica e o espalhamento por grãos cristalinos seja mínimo. A redução do espalhamento de luz é obtida quando o índice de refração da fase cristalina é muito próximo do índice de refração da fase vítrea e a fase cristalina apresente uma birrefringência reduzida. O espalhamento da luz também é reduzido quando o tamanho médio dos cristais é muito menor que comprimento de onda da luz visível. (21-24)

1.2.3 O Sistema BaO-B₂O₃

Na literatura, encontramos diversos estudos da cinética de cristalização do sistema BaO-B₂O₃ e, em um desses estudos feito por Levin e McMurdie, (25) foi observado que a cristalização deste sistema apresentava três fases cristalinas que foram denominadas de α -BBO, β -BBO e γ -BBO. (26,27)

Em temperaturas inferiores a 570°C, foi observado a formação da fase γ -BBO cujo a estrutura cristalina apresenta cadeias lineares de (B₃O₇)⁻⁵. Entre 570°C e 925°C apresentou-se a fase β -BBO e, em temperaturas superiores a 925°C, a fase α -BBO. Estas duas últimas fases apresentam planos contendo um grupo aniônico (B₃O₆)⁻³ intercalado por planos contendo apenas cátions Ba⁺² perpendiculares ao eixo *c* como mostra a Figura 1.2 (b). (28)

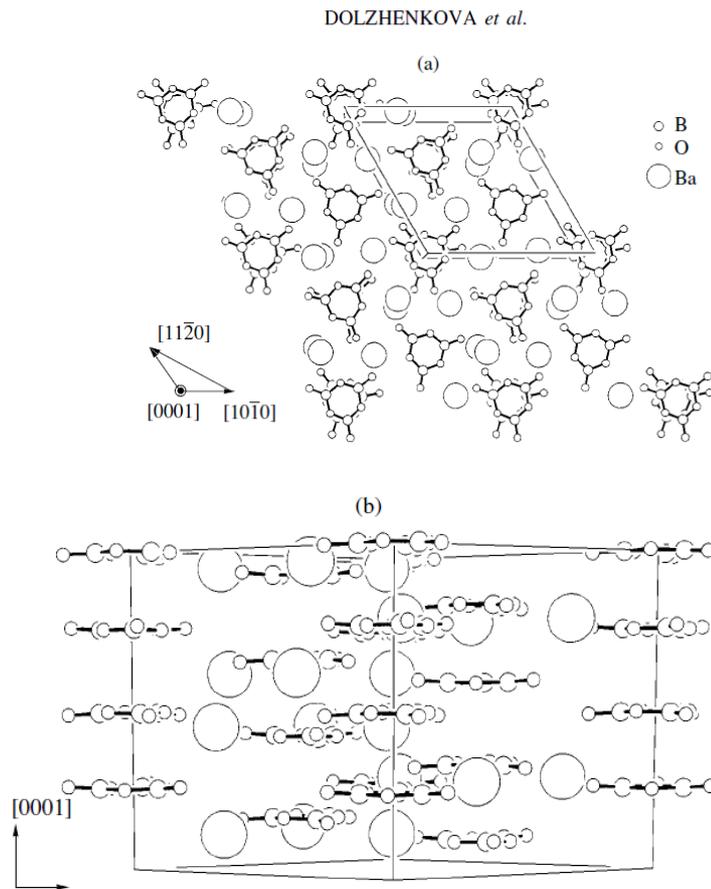


Figura 1.2 - (a) Estrutura da fase β -BBO plano basal, (b) Estrutura da fase β -BBO ao longo do eixo óptico c . (28)

A Tabela 1 apresenta as diferenças entre as propriedades cristalinas da fase β -BBO e α -BBO.

Tabela 1 - Propriedades estruturais e físicas das fases β -BBO e α -BBO. (28-31)

| <i>Propriedades</i> | β -BBO | α -BBO |
|----------------------|--|---|
| Estrutura cristalina | Romboédrico $C_{3v}(R3c)$ | Romboédrico $D_{3d}(r-3c)$ |
| Parâmetros de célula | $a = b = 12,532 \text{ \AA}$ $c = 12,717 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$ | $a = b = 7,235 \text{ \AA}$ $c = 39,192 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$ |
| Fórmula da célula | 6 | 18 |
| Densidade | $3,849 \text{ g/cm}^3$ | $3,751 \text{ g/cm}^3$ |

A principal diferença entre as duas fases é a ausência de simetria de inversão na estrutura da fase β -BBO.

De acordo com a literatura, (32,33) o sistema BaO-B₂O₃ apresenta um intervalo de imiscibilidade de 1,6 até 30,2% em mol de BaO no intervalo de temperatura de 860°C a 1100 °C e possibilita a obtenção de fases vítreas no intervalo de 17 a 44% em mol de BaO.

A fase β -BBO é considerada importante em aplicações de óptica não linear nas regiões do espectro visível ao ultra-violeta. Essas aplicações estão relacionadas à ausência de simetria de inversão e aos grupos aniônicos que estão conectados uns aos outros como mostra Figura 1.2 (a). (28)

1.2.4 Cristalização da fase β -BaB₂O₄ a partir de um sistema vítreo

Os trabalhos que foram publicados na literatura que tiveram o objetivo comum de estudar o processo de cristalização da fase β -BaB₂O₄ (chamada de β -BBO) durante a devitrificação de um composto vítreo serão descritos a seguir.

Materiais vitrocerâmicos contendo a fase β -BBO foram obtidos a partir da cristalização dos sistemas vítreos e BaO-B₂O₃-SiO₂ BaO-B₂O₃-TiO₂ (34). Segundo estes trabalhos, a dificuldade em se obter a fase β -BBO a partir da composição estequiométrica BaO-B₂O₃ foi superada pela introdução do composto SiO₂ ou TiO₂ (35,36).

Em um primeiro trabalho, Pernice e colaboradores, estudaram o efeito da adição de TiO₂ na estrutura e no processo de devitrificação do sistema BaO-B₂O₃. (36) Esses autores observaram que a adição do TiO₂ leva a um aumento dos grupos B₂O₃ na rede vítrea, o que contribuiria para uma maior estabilidade no processo de devitrificação. Para todas as composições vítreas, (50-x/2)BaO.(50-x/2)B₂O₃.xTiO₂ com x igual a 4, 8 ou 16, o mecanismo de nucleação superficial foi observado. Para as amostras com x igual a 4 e 8, foi somente observada a formação da fase β -BBO enquanto que para a amostra com x igual a 16, a formação das fases BaTi(BO₃)₂ e BaB₄O₇ foi observada em uma menor quantidade.(37)

Mais recentemente, Feitosa e colaboradores (37) estudaram em mais detalhe a cinética de cristalização deste mesmo sistema, variando a concentração de TiO₂ entre 4 e 16%. Estes autores observaram que para a amostras contendo 15% e 16% de TiO₂, em que o processo de cristalização inicia-se pela fase cristalina BaTi(BO₃)₂ e que somente após longos tempos de

tratamento térmico, a fase cristalina β -BBO se torna a fase dominante. Além disso, este estudo revelou que para todas as concentrações, prevaleceu o mecanismo de cristalização superficial.

Aronne e colaboradores (35) investigaram a estrutura e o comportamento frente a devitrificação dos vidros de composição $(50-x/2)\text{BaO} \cdot (50-x/2)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ com x igual a 4, 8 e 16. Foi observado que nos vidros estudados o progressivo aumento de SiO_2 nos vidros provoca uma grande distribuição na fração de unidades estruturais (BO_3), (BO_4) e (SiO_4), além de diminuir a tendência de devitrificação do sistema. Estes autores mostraram que o processo de devitrificação ocorre essencialmente na superfície da amostra contendo apenas microcristais da fase β -BBO e que o aumento da quantidade de SiO_2 , levava a um aumento da estabilidade com relação ao processo de devitrificação (35). Vale ressaltar, que no trabalho apresentado por estes autores é somente citado que a cristalização é do tipo superficial, porém nenhum resultado sobre a morfologia dos cristais e da cinética de cristalização foi apresentado.

Em um trabalho posterior, Pernice e colaboradores (37) investigam o sistema $(50-x/2)\text{BaO} \cdot (50-x/2)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, com x igual a 2, 4 e 8 visando avaliar o efeito da adição do composto Al_2O_3 nas propriedades estruturais e no processo de devitrificação. Os autores constataram que o composto Al_2O_3 age como formador aumentando a estabilidade vítrea e, como no caso dos sistemas contendo TiO_2 e SiO_2 , a cristalização é preferencialmente superficial. Em relação as fases cristalinas observadas, segundo esses autores, além da fase β -BBO, pequenas quantidades da fase BaB_4O_7 puderam ser observadas. Como nos casos anteriores, não foi apresentado qual seria a morfologia dos cristais crescidos na superfície em relação à quantidade de Al_2O_3 em comparação com os sistemas contendo TiO_2 e SiO_2 .

1.2.5 Vidros Fotossensíveis

Na última década, vidros fotossensíveis vem recebendo especial atenção por fornecer dispositivos fundamentais como fibras de vidro e guias de onda (linhas de transmissão) no campo optoeletrônico e fotônico principalmente pelas suas funções e propriedades, o que gerou um grande impacto na manufatura e na eficiência de dispositivos ópticos.(38)

Vidros fotossensíveis são uma classe de vidros que, quando expostos a uma radiação eletromagnética, apresentam uma modificação de suas propriedades físicas e químicas. A primeira patente deste material surgiu em 1947, resultado dos estudos de holografia volumétrica por Stookey nos laboratórios da Corning, EUA. (39)

Dentre os principais fenômenos induzidos pela luz em materiais, podemos destacar o fotoescurecimento (photodarkening), o fotobranqueamento (photobleaching), o fotocromismo (photochromism) e a fotocristalização (photocrystallization). Estes fenômenos podem ser causados por quebras ou formação de ligações químicas, geração e recombinação de cargas durante o processo de irradiação. (40,41)

No caso da fotocristalização, como o próprio nome indica, a irradiação de um material amorfo provoca o rearranjo dos átomos que constituem o material até a formação de uma estrutura cristalina. Este fenômeno pode ser atribuído a variações do estado de oxidação de um ou mais elementos que constituem o material que é geralmente observado em materiais contendo metais de transição. Embora, estes sejam os fenômenos fotossensíveis mais comuns, outros fenômenos tais como fotooxidação, fotodecomposição e fotodissolução também são conhecidos. (42)

Muitos esforços estão voltados, atualmente, para a preparação de novos materiais e, principalmente, no entendimento das mudanças provocadas pelo processo de irradiação. A compreensão dos mecanismos desencadeados pelo processo de irradiação nestes materiais pode ajudar na preparação de novas composições com potenciais aplicações em diversas áreas tecnológicas. (43)

Encontramos na literatura uma série de pesquisas direcionadas a elucidar o papel da precipitação da fase cristalina por foto-termo-indução das propriedades ópticas (absorção, dispersão e refração). Muitos desses vidros são similares e nomeados diferentemente dependendo do autor e aplicação, “photosensitive opal”, “polychromatic” e “photo-thermo-refractive glass” ou PTR. (44)

A descrição do mecanismo de cristalização foto-termo-induzida foi inicialmente descrita por Stookey e a evolução da nanoestrutura no material e das propriedades ópticas após a exposição à radiação seguida de tratamento térmico foram posteriormente descritas por diferentes pesquisadores, como Cardinal e colaboradores (45) e Glebov e colaboradores (46).

Glebov e colaboradores (47-50) estudaram as propriedades fotossensíveis dos vidros silicatos dopados com prata, cério, flúor e bromo. A partir deste trabalho os autores mostraram que o processo foto-termo-refrativo é baseado na precipitação de microcristais pela

exposição à irradiação ultra-violeta seguida de um posterior tratamento térmico em uma temperatura previamente determinada.

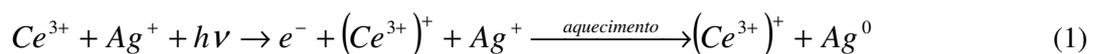
Os íons de ouro, prata ou cobre são homoganeamente dispersos em uma matriz de vidro, em concentrações muito baixas, juntamente com íons sensibilizadores, normalmente íons de cério. O vidro à temperatura ambiente tem uma estrutura rígida, não permitindo a mobilidade de íons ou átomos e restringindo a mobilidade eletrônica a uma distância que corresponde a alguns diâmetros atômicos.

O papel dos outros componentes do vidro são em geral pouco importantes, exceto os que influenciam o estado de oxidação do metal e do sensibilizador, ou competem com estes no processo de absorção da radiação.

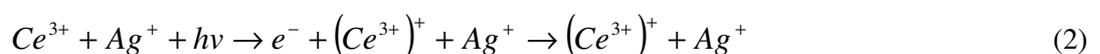
O processo de fotossensibilização do vidro consiste na emissão de fotoelétrons a partir de átomos sensíveis a radiação e sua posterior captura por íons metálicos formando, então, átomos neutros. Os centros de armadilhas destes elétrons podem ser íons metálicos ou algumas imperfeições da rede do vidro. Por causa da rigidez da estrutura do vidro em temperatura ambiente, a reação fotoquímica (redução de íons metálicos pelos elétrons) não pode ser concluída até que a viscosidade do vidro seja reduzida através do aumento da temperatura.

Quando os vidros contendo átomos de cério e prata são expostos a radiação eletromagnética, átomos de Ce^{3+} sofrem um processo de redução através da emissão de um elétron, fazendo com que alguns átomos de $(Ce^{3+})^+$ tornem-se (Ce^{4+}) . Diante disso, os átomos de prata (Ag^{2+}) podem capturar este elétron reduzindo prata para Ag^0 . Com o tratamento térmico, estes átomos de prata metálica podem se agrupar formando agregados ou *clusters* de átomos de prata.

No caso da utilização do átomo de prata e cério teríamos a seguinte modelo de reação: (51)



Ou;



sendo que $h\nu$ é a radiação emitida por uma fonte de luz que leva a oxidação do átomo de cério, e é o elétron liberado que pode ser capturado por um átomo de prata Ag^+ levando o mesmo ao estado reduzido Ag^0 . O aquecimento da amostra após o processo de irradiação pode levar a formação de agregados ou nanopartículas de prata.

Outra forma de produzir os mesmos efeitos em vidros fotossensíveis é através da radiação produzida por um laser de femtossegundo. Daí e colaboradores (52) estudaram o efeito da adição de óxido de cério na precipitação de nanopartículas de prata em vidros silicatos exposto a radiação de um laser de femtossegundo. O espectro de absorção mostrou que os íons de Ce^{3+} podem absorver parte da energia do laser via absorção multi-foton e liberar elétrons livres, resultando no aumento da concentração dos átomos de Ag^0 após o aquecimento.

1.3 Objetivo do Trabalho

Os objetivos deste trabalho são:

- 1- Estudar a cinética de cristalização nos sistemas vítreos $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ afim de verificar respectivamente o efeito da adição de SiO_2 e Al_2O_3 na cinética de cristalização da fase $\beta\text{-BBO}$.
- 2- Verificar o efeito da adição de óxido de cério e óxido de prata na composição $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, visando a avaliação da propriedade de fotossensibilidade deste sistema.

A apresentação da dissertação será feita da seguinte forma: no **Capítulo II** é apresentada a metodologia de preparação das amostras e das técnicas de caracterização empregadas durante a realização deste trabalho. No **Capítulo III** serão apresentados os resultados obtidos através da caracterização térmica, estrutural, espectroscópica e morfológica das amostras. No **Capítulo IV** será apresentada a conclusão e a sugestão de trabalhos futuros.

Capítulo II

2 Materiais e Métodos

Neste tópico apresentaremos o método de preparação das amostras bem como alguns detalhes das técnicas de caracterização utilizadas.

2.1 Preparação das amostras

As amostras vítreas preparadas e caracterizadas durante a realização deste trabalho foram obtidas a partir de compostos precursores com alto grau de pureza apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Compostos precursores utilizados no trabalho

| <i>Composto</i> | <i>Grau de pureza (%)</i> | <i>Fornecedor</i> |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| SiO ₂ | 99,99 | Morton Techikol Inc |
| BaCO ₃ | 99,99 | Alfa Aesar |
| B ₂ O ₃ | 99,98 | Suprapur Merk |
| Al ₂ O ₃ | 99,99 | Alfa Products |
| CeO ₂ | 99,99 | AlfaProducts Thiokol/Ventron Division |
| AgNO ₃ | 99,90 | Tek-lab Hexis |

As amostras vítreas foram preparadas através do método de fusão dos materiais precursores, seguida do processo de moldagem. A fusão dos materiais precursores foi realizada em um cadinho de platina utilizando um forno resistivo tipo elevador (EDG Instrumentos) em atmosfera aberta.

A Tabela 3 apresenta as composições vítreas preparadas e as denominações das amostras de acordo com sua composição.

Tabela 3 - Composições vítreas preparadas e a denominação de cada uma das amostras.

| <i>Fração molar</i> | <i>SiO₂</i> | <i>BaO</i> | <i>B₂O₃</i> | <i>Al₂O₃</i> | <i>CeO₂</i> | <i>Ag₂O</i> |
|---------------------|------------------------|------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|
| <i>Amostra</i> | | | | | | |
| BBS_15 | 15 | 42,5 | 42,5 | 0 | 0 | 0 |
| BBS_Al_2 | 13 | 42,5 | 42,5 | 2 | 0 | 0 |
| BBS_Al_4 | 11 | 42,5 | 42,5 | 4 | 0 | 0 |
| BBS_Al_8 | 7 | 42,5 | 42,5 | 8 | 0 | 0 |
| BBS_Ce0,1 | 15 | 42,5 | 42,5 | 0 | 0,1 | 0,05 |

Trabalhos anteriores realizados em nosso grupo de pesquisa mostraram que o composto B₂O₃ apresenta certa quantidade de água adsorvida no composto, podendo levar a um erro na composição nominal das amostras. Como pode ser observada na Figura 2.1, a perda de massa devido ao processo de remoção da água pode chegar a 40%. (15,53)

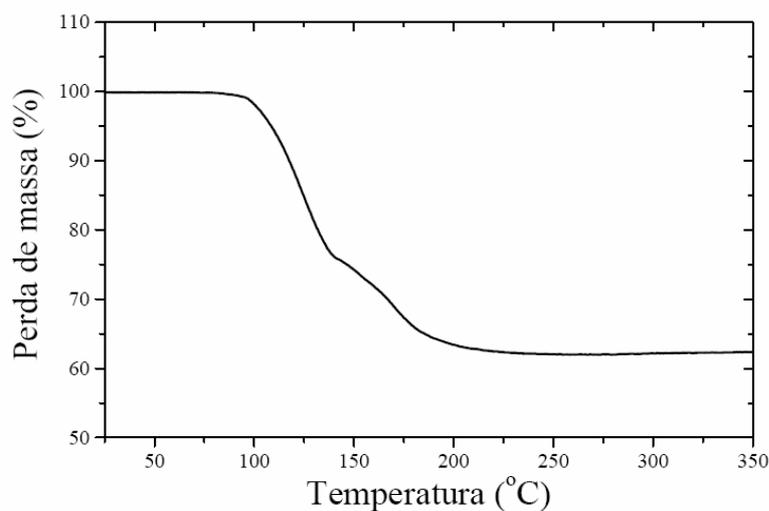


Figura 2.1 - Curva termogravimétrica do reagente comercial B₂O₃ (99,8%) cujo evento térmico observado está associado à perda de água. (15,53)

Uma forma de evitar este problema é a utilização do óxido de boro na sua forma vítrea. Deste modo, antes de ser utilizado na preparação dos vidros, o óxido de boro (B_2O_3) foi fundido em um cadinho de platina em um forno resistivo a temperatura de $1300^\circ C$ durante 3 horas. É importante salientar que o processo de fusão deve ser realizado de forma lenta, adicionando pequenas quantidades do óxido com a finalidade de evitar que ocorra um transbordamento do material no cadinho e conseqüentemente danificação do forno. A massa fundida foi vertida em molde de aço inoxidável para obtenção do vidro de B_2O_3 e armazenado em dissecador de modo que se evitasse a absorção de água, possibilitando a obtenção das composições desejadas.

Após a etapa de preparação do B_2O_3 vítreo seguimos com o procedimento da síntese utilizada em todas as amostras vítreas neste estudo.

Com a finalidade de homogeneizar a mistura dos compostos precusores, após a pesagem, a mistura foi acondicionada em um pote plástico de 125mL (Nalgene ®) e permaneceu em rotação em um moinho planetário por 3 horas.

Após esta etapa, a mistura dos materiais precusores foi inicialmente aquecida a partir da temperatura ambiente até $800^\circ C$, utilizando uma taxa de $7^\circ C/min$. A amostra foi mantida nesta temperatura durante 30 minutos a fim de garantir a eliminação do CO_2 do composto $BaCO_3$. Para obter a fusão do material, a temperatura da mistura foi elevada para $1200^\circ C$ a uma taxa de $20^\circ C/min$.

Uma vez fundida, com a finalidade de obter um vidro mais homogêneo, o material fundido foi vertido em uma placa de aço inoxidável. Esse procedimento foi realizado aproximadamente a cada 30 minutos por três vezes. Após este processo de homogeneização, realizamos o refinamento do material aumentando a temperatura para $1300^\circ C$ durante 30 minutos. Em seguida reduzimos então a temperatura para $1100^\circ C$ para que o material fundido fosse vertido em um molde de aço inoxidável pré-aquecido a $530^\circ C$ (temperatura menor que T_g)

Em seguida o mesmo foi colocado imediatamente para ser recozido à temperatura de $530^\circ C$ por 24 horas, de modo a eliminar possíveis tensões no bloco de vidro. Com esse procedimento foi possível obter peças de vidro pesando aproximadamente 25 gramas. A Figura 2.2 apresenta o fluxograma esquematizando a preparação das amostras vítreas.

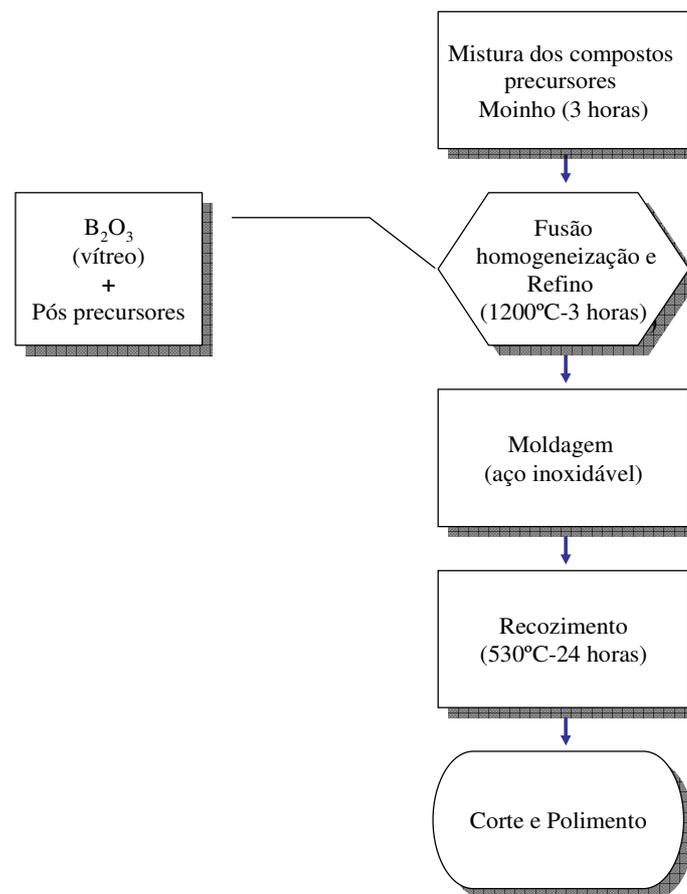


Figura 2.2 - Fluxograma do procedimento experimental na síntese das amostras vítreas.

Neste trabalho, foram caracterizadas amostras na forma de pó e monolíticas, podendo ser vítreas, cristalinas ou parcialmente cristalizadas. As amostras vítreas na forma de pó foram preparadas a partir da moagem de pedaços de vidro em um almofariz de ágatha. A amostra vítrea na forma de pó foi submetida ao processo de cristalização em um cadinho de platina.

Amostras vítreas monolíticas na forma de placas de aproximadamente 2cm² de área, com 1mm a 2mm de espessura, foram preparadas com a finalidade de realizar o estudo do processo de cristalização e morfologia e nas medidas das propriedades ópticas. Após o corte, as amostras foram submetidas a um processo de lapidação e polimento.

2.2 Procedimento de corte, lapidação e polimento

As peças de vidro foram cortadas em lâminas de aproximadamente 2cm^2 de área e 1mm de espessura, outras foram também cortadas com 2mm de espessura. Foi utilizada serra de lâmina circular da marca BUEHLER ® Diamond Wafering Blade series 15 HC diamond tamanho $\frac{1}{2}$ " (12.7 mm).

O polimento das amostras inicia-se com a fixação das laminas em base de vidro por cera de abelha por processo à quente, como podemos observar na Figura 2.3.



Figura 2.3 - (a) Diferentes etapas do processo de polimento: (a) carbetto de silício $400\mu\text{m}$, (b) alumina $9.5\mu\text{m}$, (c) polimento óptico alumina $0.3\mu\text{m}$.

Após a fixação das amostras, iniciamos o polimento com carbetto de silício (SiC, grão abrasivo de característico de $400\mu\text{m}$) como meio abrasivo e água destilada ou etileno glicol como meio solvente. Este procedimento foi feito em movimento alternado circular (símbolo de infinito ou lemniscata) em todos os estágios de polimento e lapidação, sempre lubrificado com água ou etileno glicol.

Em seguida passamos para o meio abrasivo óxido de alumínio e água destilada ou etileno glicol. Assim prosseguimos usando óxido de alumínio em várias granulometrias ($15\mu\text{m}$, $9.5\mu\text{m}$ e $0.3\mu\text{m}$) sucessivas e decrescentes até chegarmos no último estágio de polimento óptico com óxido de alumínio de $0.3\mu\text{m}$ em base de cera.

2.3 Instrumentação para cristalização isotérmica e não isotérmica

O tratamento térmico das amostras vítreas monolíticas, utilizadas no estudo do processo de cristalização isotérmica, foi realizado em um forno elétrico construído no Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos (GCCMC-IFSC).

O forno é do tipo tubular horizontal, possuindo um tubo de quartzo, um controlador universal CNT110 da Incon, um termopar tipo chromel-alumel de junção de medição (ou junta quente inserida dentro do tubo de quartzo) e uma junção de referencia a 0°C (ou junta fria inserida dentro de garrafa térmica com gelo). Para leitura da temperatura utiliza-se a tensão termoelétrica tabelada em milivolts. Este aparato experimental permite a realização de tratamentos térmicos em amostras de até 2cm de comprimento com temperatura controlada com variação menor que 1°C.

Antes de iniciar o tratamento das amostras, foi realizada uma varredura do forno para determinar a posição de menor gradiente de temperatura longo do tubo do forno, de modo a minimizar possíveis efeitos no tratamento térmico.

O controlador foi ajustado para 645°C, pois essa será temperatura de trabalho no processo de cristalização isotérmica. Essa temperatura foi escolhida segundo observação da análise térmica diferencial feita nas amostras estudadas.

Uma vez determinado o ponto de menor gradiente do forno, foi realizado o tratamento térmico das amostras vítreas monolíticas entre temperaturas de 645°C a 730°C durante períodos de tempo variando de 3 até 96 horas.

No procedimento de cristalização não isotérmica foi utilizado forno resistivo do tipo mufla, onde as amostras foram cristalizadas em cadinho de platina nas mesmas condições feitas para a análise térmica diferencial.

2.4 Técnicas de caracterização utilizadas

2.4.1 Análise química das composições vítreas

2.4.1.1 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma acoplado Indutivamente (ICP-AES)

O processo de preparação de vidros pode alterar sua composição em relação à composição determinada na pesagem dos compostos precursores. Diante disso utilizamos a técnica de espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) de modo a analisar quantitativamente a composição real dos vidros preparados. O equipamento utilizado foi o ICP-AES-simultâneo CCD-VISTA-MPX (Variam, Mulgrave, Austrália).

A emissão de luz por átomos ou íons produz linhas ou bandas no espectro, em comprimentos de onda que são característicos para cada elemento químico. Essas linhas de emissão podem ser usadas para identificar a presença de um elemento químico na composição de materiais, através da espectroscopia de emissão atômica. Para provocar a emissão, íons do elemento químico são introduzidos numa tocha. Essa tocha pode ser obtida pela aspensão de uma solução analítica contendo esses íons num plasma, mantido por uma bobina de rádio frequência, denominado de Plasma acoplado indutivamente, *Inductively Coupled Plasma (ICP)*, sendo denominada de tocha *ICP*.

A concentração de um íon numa solução pode ser determinada a partir da medida da intensidade da luz, emitida na linha característica desse íon numa tocha *ICP*. A relação entre a intensidade de luz emitida e a concentração da solução é determinada a partir da intensidade emitida por uma solução de calibração, contendo o íon a ser analisado e cuja concentração é conhecida. Logo, a partir da análise espectroscópica da luz emitida por uma tocha *ICP*, é possível identificar e quantificar os íons presentes numa solução analítica.

O nome dessa técnica é espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, *ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)*, sendo capaz de determinar concentrações de 10^{-1} até 10^{-4} mg/L.

O arranjo experimental que compõe a *ICP-AES* consiste de um sistema de introdução da amostra, tocha *ICP*, sistema de fornecimento de gás, gerador de rádio frequência, espectrômetro óptico, detectores, eletrônica e sistema de aquisição. (54)

Neste trabalho utilizamos seguintes passos para analisar a composição das amostras por *ICP-AES*. (15)

- Seleção dos elementos a serem detectados;
- Preparação da solução da amostra usando métodos de química quantitativa;
- Preparação das soluções de calibração;
- Medida das intensidades das linhas de emissão apropriadas para cada elemento, para as soluções de calibração e da amostra;
- Construção das curvas de calibração, contendo a razão entre intensidade e concentração para cada elemento selecionado;
- Determinação das concentrações da amostra para os elementos analisados, considerando a calibração e o fator de diluição da solução da amostra.

Neste trabalho, para eliminar possíveis impurezas superficiais oriundas da preparação e manuseio dos vidros, como o corte e polimento, foi adotado um rigoroso processo de limpeza. As amostras foram atacadas em HF (48%) por cinco minutos e imersas em água destilada. A camada superficial atacada pelo ácido foi removida com a aplicação de frequências de ultra-som. Esse processo foi aplicado três vezes para cada amostra. Após a limpeza superficial, os vidros foram masserados em almofariz de ágatha. Em seguida, aproximadamente 50 mg de cada uma das diferentes composições foram dissolvidos em 20mL de HF (48%) e 10mL HNO₃ (68%). Os parâmetros técnicos para a realização das medidas de ICP-AES são dados na Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Parâmetros operacionais para a análise de ICP-AES. (54)

| Parâmetros Operacionais da ICP-AES | |
|---|-------------------------|
| Frequência do gerador (MHz) | 40 |
| Potência RF (kW) | 1,0 |
| Gás de plasma – fluxo (L/min) | 15,0 |
| Gás auxiliar – fluxo (L/min) | 0,5 |
| Nebulizador de gás – fluxo (L/min) | 1,0 |
| Fluxo na amostra (mL/min) | 1,0 |
| Fluxo de ar (shear) (L/min) | 18,0 |
| Fluxo de água (L/min) | 1,0 |
| Tocha injetora de alumina | 2,0 mm diâmetro interno |
| Bomba | Peristáltica, 3-canais. |

Tabela 5 - Comprimento de onda dos elementos químicos utilizados na técnica de ICP-AES.(54)

| λ (nm) | Elemento químico |
|----------------|------------------|
| 251,609 | Si I |
| 249,676 | B I |
| 249,771 | B I |
| 455,399 | Ba II |
| 614,164 | Ba II |
| 418,661 | Ce II |
| 446,019 | Ce II |
| 237,312 | Al I |

2.4 2 Análise Térmica Diferencial

Os eventos térmicos de transição vítrea, cristalização e fusão nos vidros foram caracterizados através da técnica de análise térmica diferencial *differential Thermal Analysis* (DTA).

A técnica experimental de DTA consiste em comparar a temperatura de uma amostra e uma referência inerte por meio de aquecimento controlado em um forno elétrico.(55) Esta

técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento em que a amostra de análise e a do material de referencia são submetidos ao mesmo programa de aquecimento.

A diferença de temperatura entre a amostra e a referencia são detectadas e então é obtido um gráfico. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. As transições que envolvem as trocas de calor são detectadas como uma mudança de linha de base. Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base. (55)

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem. Transições de primeira ordem estão associadas aos picos exotérmicos e endotérmicos e as transições de segunda ordem estão associadas aos eventos de transição vítrea.(56) Os picos endotérmicos podem ser associados a reações de fusão, por outro lado picos exotérmicos são associados a mudanças de fase cristalina.

O equipamento utilizado foi um DSC 2910, Diferencial Scanning Calorimeter da (TA Instruments), operando no módulo DTA. As medidas foram realizadas em atmosfera de ar sintético (20% O₂ e 80% N₂) no intervalo de temperatura ambiente até 1100°C.

Foram utilizadas 40 mg de amostra vítrea na forma de pó em um cadinho de platina. A temperatura de transição vítrea, T_g, foi obtida a partir do ponto de inflexão da região de transição vítrea enquanto que, na determinação das temperaturas de cristalização T_c e fusão T_f, foram considerados os pontos máximos e mínimos de pico, respectivamente.

2.4.3 Microscopia Óptica

Técnicas de microscopia óptica (M.O.) têm como objetivo permitir a observação de estruturas menores que a resolução do olho humano ($\sim 100 \mu\text{m}$). Como o olho humano usa o espectro de luz visível, apenas a microscopia ótica pode ser comparada diretamente, onde a luz transmitida ou refletida por uma amostra interage com o olho após passar por uma coluna de magnificação (capacidade de representar um objeto tridimensionalmente). Todos os outros tipos de microscopia usam outro tipo de luz, isto é, feixes de elétrons para interagir com as amostras e gerar os contrastes que produzem as imagens.(57)

Neste trabalho trata do assunto sobre microscopia ótica como uma técnica para caracterização da morfologia e da microestruturas das amostras vítreas.

O estudo estereográfico das amostras vítreas monolíticas com superfície cristalizada foi realizado por microscopia ótica. O microscópio utilizado foi um Olympus BX51 trinocular acoplado a um sistema de aquisição de imagem. As imagens obtidas foram utilizadas para a avaliação cinética de cristalização heterogênea na superfície das amostras vítreas. As imagens foram analisadas utilizando o software Image-Pro Plus 4.5, (Media Cybernetics).

2.4.4 Difractometria de raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar a presença de possíveis fases cristalinas na forma de pó. Também se utilizou dessa técnica para a observação e análise das fases em amostra monolíticas com a superfície cristalizada. Esta técnica se baseia na interferência dos raios X incidentes sobre uma amostra. (58)

Em materiais cristalinos, cada plano cristalográfico *hkl* se comporta como um espelho semitransparente refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. A interferência construtiva entre os raios refletidos dá a origem aos picos no padrão de difração.

O processo de interferência construtiva da radiação espalhada pelos planos adjacentes de uma estrutura cristalina, cujos átomos são arranjados de forma organizada e periódica, é descrito conforme a lei de Bragg. (59)

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

em que d é a distância entre os planos atômicos dos cristais, θ é o ângulo entre a direção de incidência dos raios X e um plano atômico do cristal, n o número inteiro (corresponde a ordem), e λ é o comprimento de onda do Raio X incidente.

O equipamento utilizado foi um Dmax 2500PC da Rigaku em uma configuração θ - 2θ , anôdo giratório, radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406$ A) e monocromador de grafite. O intervalo de varredura foi de 10° a 70° , passo de $0,02^\circ$ com varredura contínua por minuto a temperatura ambiente. (59)

As fases cristalinas dos vidros foram identificadas pela indexação dos picos utilizando padrões difratométricos individuais de cada fase disponibilizados em fichas da coleção JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). (60)

2.5 Técnicas espectroscópicas para caracterização estrutural

2.5.1 Espectroscopia micro-Raman

A espectroscopia micro-Raman tem sido empregada de maneira sistemática no estudo e caracterização de materiais vítreos. Neste trabalho a espectroscopia micro-Raman foi utilizada para medir as bandas espectroscópicas características diretamente no cristal.

Na microscopia Raman ou espectroscopia micro-Raman, o espectrômetro Raman está acoplado a um microscópio óptico. (61)

Neste caso, o feixe de excitação é direcionado ao microscópio, que permite que a amostra seja examinada com base nas ampliações permitidas pela óptica do microscópio, propiciando que áreas específicas de até 1 μ m de diâmetro sejam analisadas seletivamente. (62,63) Os feixes refletidos e espalhados, elástica e inelasticamente, são coletados através da objetiva do microscópio e direcionados ao espectrômetro. A espectroscopia Raman é baseada na medida do deslocamento de energia do feixe de fótons incidente que é espalhado de um dado material.(64)

As medidas foram realizadas a temperatura ambiente em um microespectrômetro Raman Alpha 300S-CRM200 da WITec, operando com um laser de Argônio ($\lambda = 514.5\text{nm}$). O espectro micro-Raman foi coletado entre 100 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} apresentando uma resolução espectral em torno de 1 cm^{-1} . (65)

2.5.1 Espectroscopia na região do Ultra violeta e visível (UV/Vis)

A espectrofotometria visível e ultravioleta (UV/Vis) é um dos métodos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas. Este método analítico é aplicado para a identificação dos grupos funcionais em molécula.

A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm. As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 150 a 72 k.cal.mol⁻¹ na região ultravioleta, e 72 a 36 k.cal.mol⁻¹ para a região visível.(66) Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas.

A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.

Os espectros de absorção são de grande utilidade na observação de níveis de energia em um determinado sistema (67). A absorção da radiação nos comprimentos de onda no ultravioleta e no visível (UV/Vis) corresponde à excitação de elétrons na camada de valência. A transição eletrônica ocorre quando um fóton que possui uma diferença de energia entre um estado inicial de energia, E_1 , e um estado final de energia, E_2 é absorvido (68).

As medidas de espectroscopia de absorção óptica foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Hitachi U-2001, possuindo uma fonte de radiação com larga banda de emissão na faixa que vai do ultravioleta próximo ao infravermelho próximo (190 a 1100nm).

Neste trabalho as medidas nesta região do espectro ótico foram realizadas com a finalidade observar a borda de absorção dos vidros em função da composição.

2.5.2 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. (69) A frequência do fóton emitido pela amostra esta intimamente relacionado com o material que a compõe, pois é resultante de uma transição eletrônica.

A excitação do sistema é um pré-requisito para a emissão de luminescência. Assim, um material excitado apresenta elétrons ocupando um nível de energia elevado, acima das condições de equilíbrio. Como os elétrons excitados estão em uma posição instável, eles podem fazer uma transição para um nível de energia mais baixa afim de alcançarem o equilíbrio. Desta forma, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis pode ser eliminada na forma de radiação eletromagnética. O fenômeno de emissão envolve transições entre estados eletrônicos que são característicos de cada material radiante e é, em primeira aproximação, independente da excitação.(70)

Assim, fenômeno de fotoluminescência ocorre devido à absorção da recombinação de fótons dos portadores de carga com energia maior que o “gap”, ou seja, que produz portadores extras de carga (elétrons e buracos). (71)

A medida de fotoluminescência independente do tempo é possível quando uma fonte de luz contínua (CW) é utilizada para a foto-excitação do material. A excitação é feita, preferencialmente, na banda de absorção mais intensa do material. Para excitar as amostras vítreas utilizamos a luz de um laser de HeCd em 325nm (KIMMON – Mod IK 5652 R -G). A intensidade do laser foi ajustada para a potência em torno de 1mW.

A medida de luminescência foi realizada em um espectrofluorímetro modelo RF5301 PC da Shimadzu, que garante a população do estado excitado através de uma lâmpada de Xenônio.

Capítulo III

3 Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, assim como as discussões e comparações com os resultados encontrados na literatura. Os resultados aqui apresentados estão relacionados ao estudo do processo de cristalização das amostras vítreas, da morfologia dos cristais em função da composição vítrea e a caracterização estrutural e óptica de amostras vítreas, parcialmente ou totalmente cristalizadas.

3.1 Análise da composição e da estrutura a longa distância das amostras vítreas

3.1.1 Análise química da composição

Os elementos majoritários analisados foram boro, bário, silício e alumínio; e como elementos minoritários prata e cério.

Para cada amostra foram repetidas três medidas, tomando os valores médios de todas as quantidades medidas para cada composição do vidro.

Comparando os valores das composições nominais apresentados na Tabela 2 com os valores experimentais obtidos através da técnica de ICP-AES apresentados na Tabela 5, observa-se boa concordância, mostrando que o processo de preparação das amostras vítreas não levou a uma perda significativa dos elementos constituintes.

É importante ressaltar também que através desta técnica foi possível mostrar que houve a incorporação dos elementos dopantes óxido de cério e óxido de prata, que foram introduzidos na matriz vítrea com a finalidade de estudar as propriedades de fotossensibilidade das amostras vítreas. Para todas as amostras analisadas não foi possível observar presença significativa de impurezas.

Tabela 6 - Fração molar dos elementos químicos B, Si, Al, Ce e Ag obtidos através da técnica de ICP-AES em relação a composição nominal.

| <i>Amostras</i> | <i>Elemento Químico</i> | <i>Valor Experimental (%mol)</i> | <i>Valor Nominal (%mol)</i> |
|-----------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| BBS_15 | Si | 0,154±0,001 | 0,150 |
| | Ba | 0,423±0,002 | 0,425 |
| | B | 0,423±0,001 | 0,425 |
| BBSAI_2 | Si | 0,132 ± 0,001 | 0,130 |
| | Ba | 0,426±0,001 | 0,425 |
| | B | 0,422±0,003 | 0,425 |
| | Al | 0,019±0,001 | 0,02 |
| BBSAI_4 | Si | 0,115±0,001) | 0,110 |
| | Ba | 0,422±0,001 | 0,425 |
| | B | (0,421±0,001 | 0,425 |
| | Al | 0,047±0,001 | 0,04 |
| BBSAI_8 | Si | 0,071±0,001 | 0,070 |
| | Ba | 0,434±0,001 | 0,425 |
| | B | 0,398±0,001 | 0,425 |
| | Al | 0,083±0,001 | 0,080 |
| BBS_Ce01 | Si | 0,148±0,002 | 0,015 |
| | Ba | 0,422±0,003 | 0,425 |
| | B | 0,421,001 | 0,425 |
| | Ce | 0,0008±0,00002 | 0,001 |
| | Ag | 0,00049±0,00001 | 0,0005 |

3.1.2 Análise por difração de raios X das amostras vítreas

A Figura 3.1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras vítreas. Os difratogramas apresentam o aspecto típico de materiais amorfos (vítreos) com picos largos

(broad humps) centrados em aproximadamente 27° e 43°. (72) Deste modo, com este resultado, podemos validar a fase amorfa na síntese dos materiais vítreos.

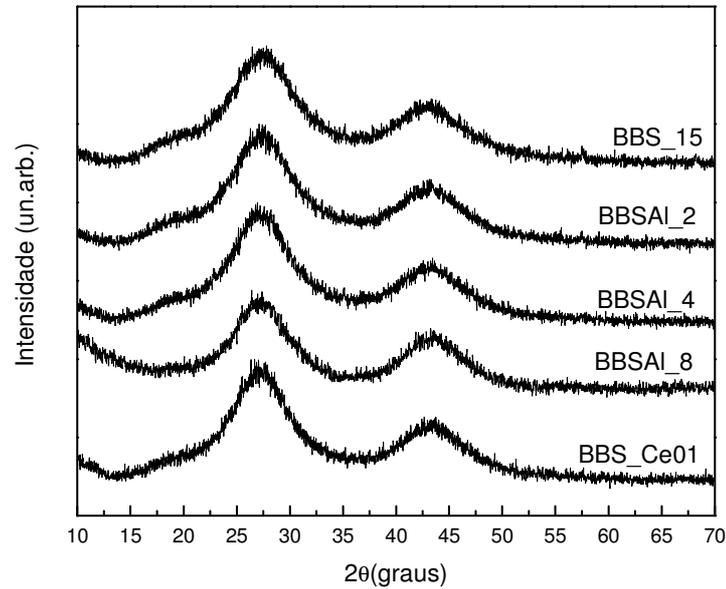


Figura 3.2 - Difratoograma de raios X das amostras vítreas, representando a fase amorfa das amostras.

3.2 Resultados obtidos com a amostra de composição BBS_8 e BBS_15

Os processos térmicos relativos às amostras de composição 46%BaO-46%B₂O₃-8%SiO₂, denominada BBS_8, e 42,5%BaO-42,5%B₂O₃-15%SiO₂, denominada BBS_15, podem ser visualizados através das curvas de DTA na Figura 3.2.

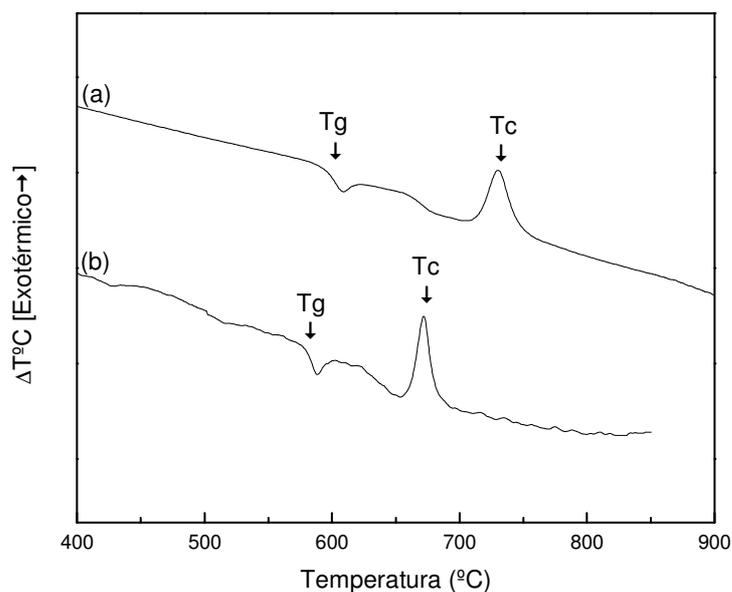


Figura 3.3 - Curvas de DTA para as amostras de composição (a)BBS_15 e (b) BBS_8.

A Tabela 7 apresenta os valores de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_c), assim como o parâmetro de tendência de devitrificação ($T_c - T_g$) obtidos através da análise das curvas da Figura 3.2.

Tabela 7 - Temperaturas dos eventos térmicos das amostras de composição BBS_15 e BBS_8 obtidos através das curvas de DTA da Figura 3.2.

| <i>Composição</i> | <i>Eventos Térmicos</i> | | |
|-------------------|-------------------------|------------|------------------|
| | T_g (°C) | T_c (°C) | $T_c - T_g$ (°C) |
| BBS_15 | 593 | 730 | 137 |
| BBS_8 | 577 | 671 | 94 |

As temperaturas relacionadas aos eventos térmicos apresentados na Figura 3.2 mostram o aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) e uma diminuição da tendência de devitrificação à medida que a quantidade de SiO_2 na amostra é aumentada. Ambos efeitos estão diretamente relacionados à inserção de SiO_2 na matriz vítrea $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$. O SiO_2 , que atua como elemento formador, aumenta a estabilidade frente ao processo de devitrificação e

aumenta a rigidez da matriz vítrea uma vez que possui um alto ponto de fusão, levando assim ao aumento do valor de T_g . Pernice e colaboradores também observaram comportamento similar através do aumento da quantidade de SiO_2 .(35)

3.2.1 Estudo do processo de cristalização isotérmico das amostras BBS_8 e BBS_15

Nas Figuras 3.3 e 3.4 são apresentados, respectivamente, os difratogramas de raios X da amostra vítrea BBS_8 tratada a uma temperatura entre T_g e T_c (645°C) por 5 horas e na temperatura do máximo de cristalização, T_c , 671°C por 44 horas. Após cristalização, a amostra foi macerada em um almofariz de agatha para a análise de DRX.

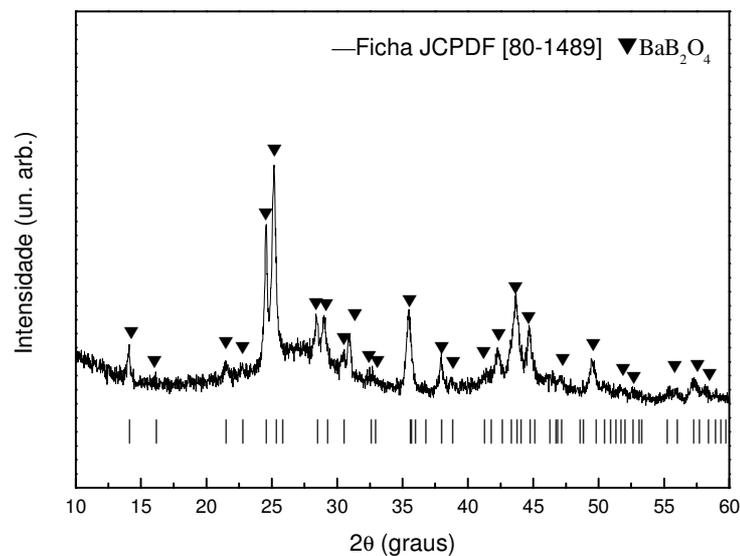


Figura 3.4 - Difratograma de raios X da amostra BBS_8 na forma de pó tratada a 645°C por 5 horas.

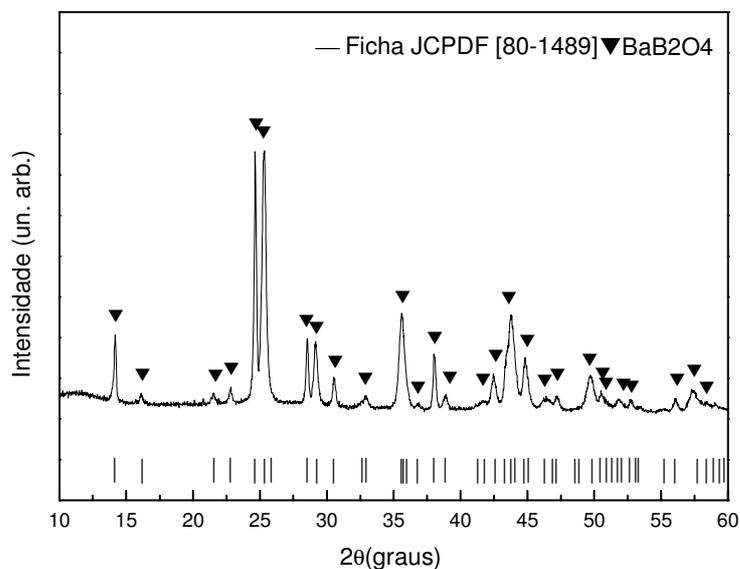


Figura 3.5 - Difratoograma de raios X da amostra BBS_8 na forma de pó, tratada a 671°C por 44 horas.

Para as amostra BBS_8 na forma de pó, cristalizada isotermicamente, através da análise dos difratogramas de raios X, apresentados nas Figuras 3.3 e 3.4 é possível observar a presença apenas da fase β -BaB₂O₄ (β -BBO) correspondente a ficha cristalográfica JCPDS n° 80-1489, grupo espacial romboédrico. Nenhum pico de difração relacionada a uma fase cristalina contendo silício foi observado nestas temperaturas de tratamento térmico.

Nas Figuras 3.5 e 3.6 são apresentados, respectivamente, os difratogramas de raios X da amostra vítrea BBS_15 tratada a uma temperatura entre T_g e T_c (645°C) por 96 horas e na temperatura do máximo de cristalização, T_c, 671 °C por 48 horas. Após cristalização, a amostra foi macerada para a análise de DRX.

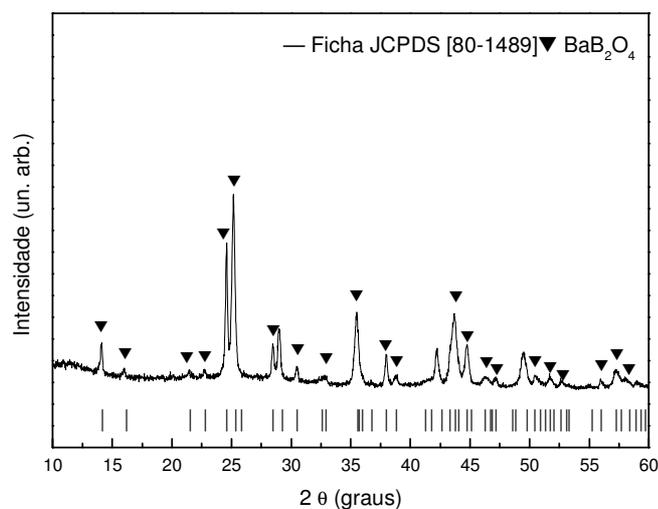


Figura 3.6 - Difratoograma de raios X da amostra BBS_15 na forma de pó tratada a 645°C por 96 horas.

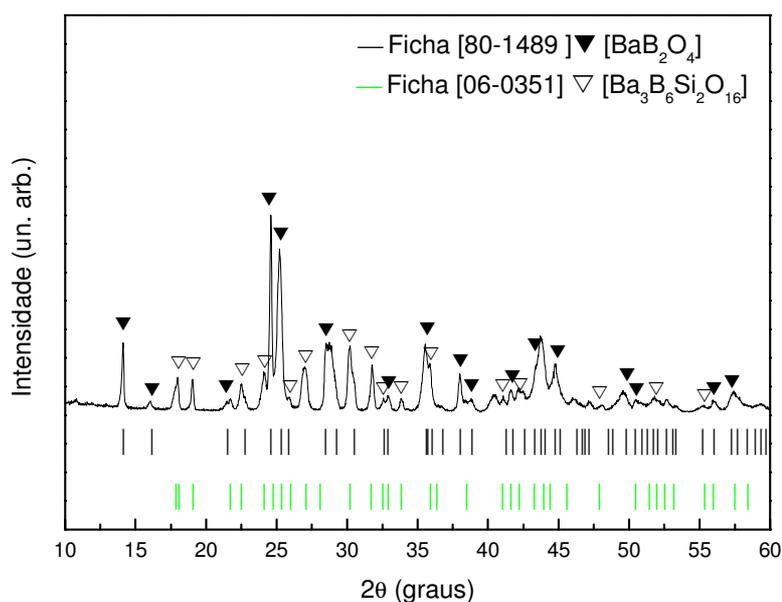


Figura 3.7 - Difratoograma de raios X da amostra BBS_15 na forma de pó tratada a 730°C por 48 horas.

Em relação ao processo de cristalização isotérmico da amostra BBS_15 realizado a 645°C, como mostra a Figura 3.5, todos os picos de difração também foram identificados como pertencentes β -BBO romboédrica (JCPDS 80-1489). Entretanto, para a amostra BBS_15, tratada na temperatura de cristalização (T_c), foram identificadas duas fases cristalinas, a fase β -BaB₂O₄ (β -BBO) grupo espacial romboédrico e a fase BaB₆Si₂O₁₆.

Assim, a uma temperatura acima de T_g e abaixo de T_c , onde o processo de cristalização pode ser controlado, em ambas as amostras, analisando as medidas de DRX, não foi possível observar a presença da fase cristalina contendo silício. Certamente os átomos de silício estão contidos na fase vítrea e na fase cristalina, entretanto, nesta temperatura não ocorre a formação da fase cristalina contendo silício, principalmente na amostra BBS_15. Por outro lado, quando a amostra foi tratada em T_c , somente a amostra BBS_15 cristalizada apresentou a fase contendo silício.

Comparando com o trabalho apresentado por Pernice e colaboradores (34,35), observamos que os valores de T_g e T_c são relativamente próximos e as fases cristalinas obtidas por estes autores onde, estes, também observaram a presença da mesma fase β -BBO.

A Figura 3.7 apresenta respectivamente os difratogramas de raios X referente ao processo de cristalização isotérmico das amostras BBS_8 e BBS_15 na forma monolítica tratadas a 645°C por 5 horas.

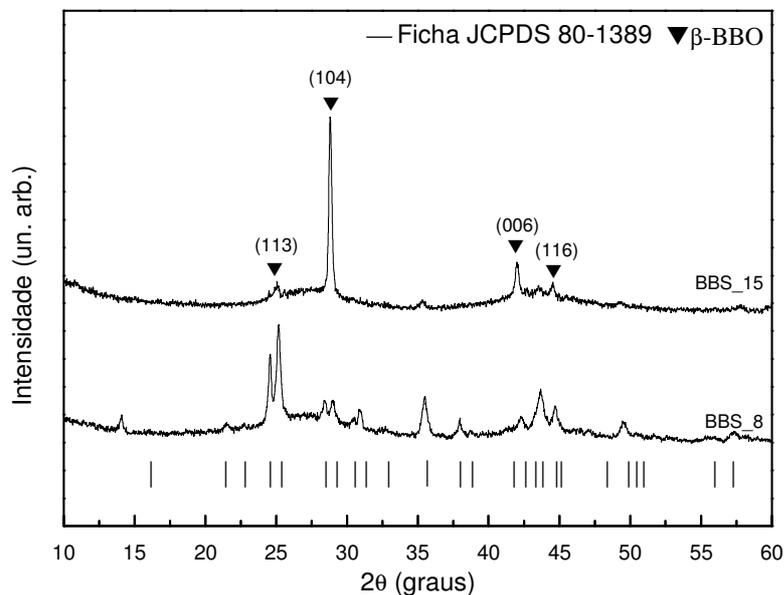


Figura 3.8 - Difratograma de raios X das amostras BBS_8 e BBS_15 cristalizadas superficialmente a 645°C por 5 horas.

Analisando os resultados da Figura 3.7 podemos observar que o difratograma de raios X da amostra BBS_8 é muito semelhante ao da amostra BBS_15 na forma de pó parcialmente cristalizada indicando a cristalização de uma grande quantidade de cristais na superfície da

amostra. Por outro lado, o difratograma da amostra BBS_15 apresenta um aspecto de orientação preferencial ou textura, principalmente na direção referente aos planos cristalinos (104) e (006). Resultado semelhante quanto ao efeito de textura e planos de orientação preferencial foi observado por Feitosa e colaboradores quando do estudo do mesmo sistema contendo 15% TiO₂ (36,72)

Através de uma análise a olho nu destas duas amostras verificou-se que a cristalização ocorreu somente na superfície das amostras e que a amostra BBS_8 apresenta sua superfície totalmente cristalizada enquanto a superfície da amostra BBS_15 apresenta-se parcialmente cristalizada, em bom acordo com as medidas de DTA, uma vez que a amostra BBS_15 apresentou menor tendência a devitrificação. Para verificar o tipo de cristalização que ocorre na amostra BBS_15 amostras vítreas monolíticas com a superfície submetida a um processo de polimento mecânico foram tratadas isotermicamente em diferentes temperaturas.

O estudo do processo de texturização na amostra BBS_8 em função do tempo de tratamento não foi realizado, pois foi observado que o processo de cristalização é muito rápido cobrindo toda a superfície da amostra durante um tempo relativamente curto de tratamento térmico na temperatura de trabalho. Essa rápida cristalização ocorre devido a maior tendência a cristalização da amostra BBS_8 em relação à amostra BBS_15.

A Figura 3.8 apresenta os difratogramas de raios X da amostra BBS_15 monolítica tratada a 645°C durante tempos variando de 3 a 17 horas. Podemos observar que nestes períodos de tratamento térmico não ocorreu mudança significativa em relação à fase cristalina e ao grau de textura. Para amostra sem ser submetida a um tratamento térmico, ou seja 0h, como esperado é possível observar apenas a presença de bandas, típicas de materiais amorfos. A variação observada na intensidade dos picos de difração está relacionada ao grau de cristalização que pode variar de uma amostra para outra uma vez que a cristalização superficial é heterogênea e o número de cristais presentes na superfície da amostra pode variar de uma amostra para outra.

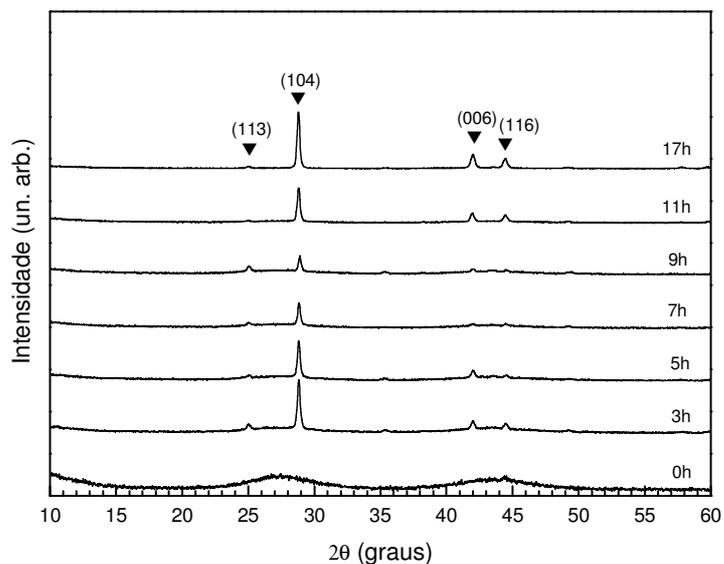


Figura 3.9 - Difractogramas de raios X da amostra BBS_15 tratada a 645°C em diferentes tempos de tratamento térmico.

A Figura 3.9 apresenta os espectros micro-Raman dos cristais observados na amostra BBS_15 tratada a 645°C entre 3 e 17 horas. A Espectroscopia Raman foi realizada nos cristais das mesmas amostras apresentadas na Figura 3.8.

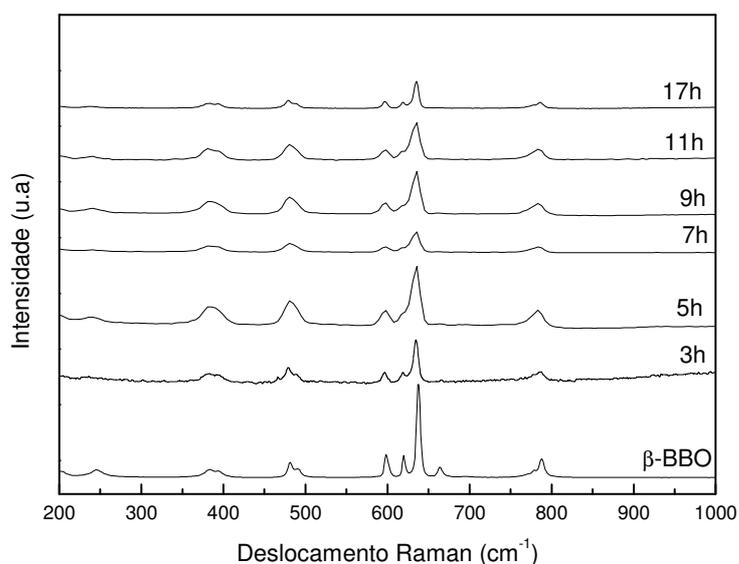


Figura 3.10 - Espectros micro-Raman da amostra BBS_15 tratada a 645°C durante diferentes tempos comparada com a fase cristalina β -BBO.

Conforme pode ser observado na Figura 3.9, em bom acordo com os dados de difração de raios X, somente a fase β -BBO é observada na amostra BBS_15 tratada a 645°C entre 3 e 17 horas.

3.2.2 Estudo da morfologia dos cristais nas amostras BBS_8 e BBS_15 cristalizadas

O estudo da morfologia dos cristais presentes nas amostras BBS_8 e BBS_15 que foram submetidas durante diferentes tempos de tratamento, em um processo de cristalização em temperaturas entre T_g e T_c , foi realizado através da técnica de microscopia ótica.

As Figuras 3.10 (a), (b), (c) e (d) apresentam a micrografia da superfície da amostra BBS_8 monolítica com superfície cristalizada. Inicialmente foi realizada a cristalização da amostra BBS_8 a 645°C por 5 horas onde foi observado um número elevado de cristais cobrindo toda a superfície impedindo uma melhor visualização de sua morfologia, como mostra a Figura 3.10 (a). Assim, a amostra foi submetida a uma cristalização a uma temperatura inferior, 620°C por 5 horas. Conforme mostra a Figura 3.10 (b), nesta temperatura de cristalização foi possível observar com mais clareza a morfologia dos cristais. A diminuição do tempo de cristalização para 2 horas possibilitou a observação de cristais isolados como mostram as Figuras 3.10 (c) e 3.10 (d). Comparando a morfologia destes cristais com a da amostra contendo 8 mol% de TiO_2 , observamos uma morfologia semelhante dos cristais. (59) Para esta composição, contendo 8 mol% de TiO_2 Feitosa e colaboradores observaram apenas a presença da fase β -BBO. Estes resultados estão em bom acordo com os resultados observados anteriormente, uma vez que para essas amostras da Figura 3.10, a fase cristalina observada através de DRX foi a fase β -BBO.

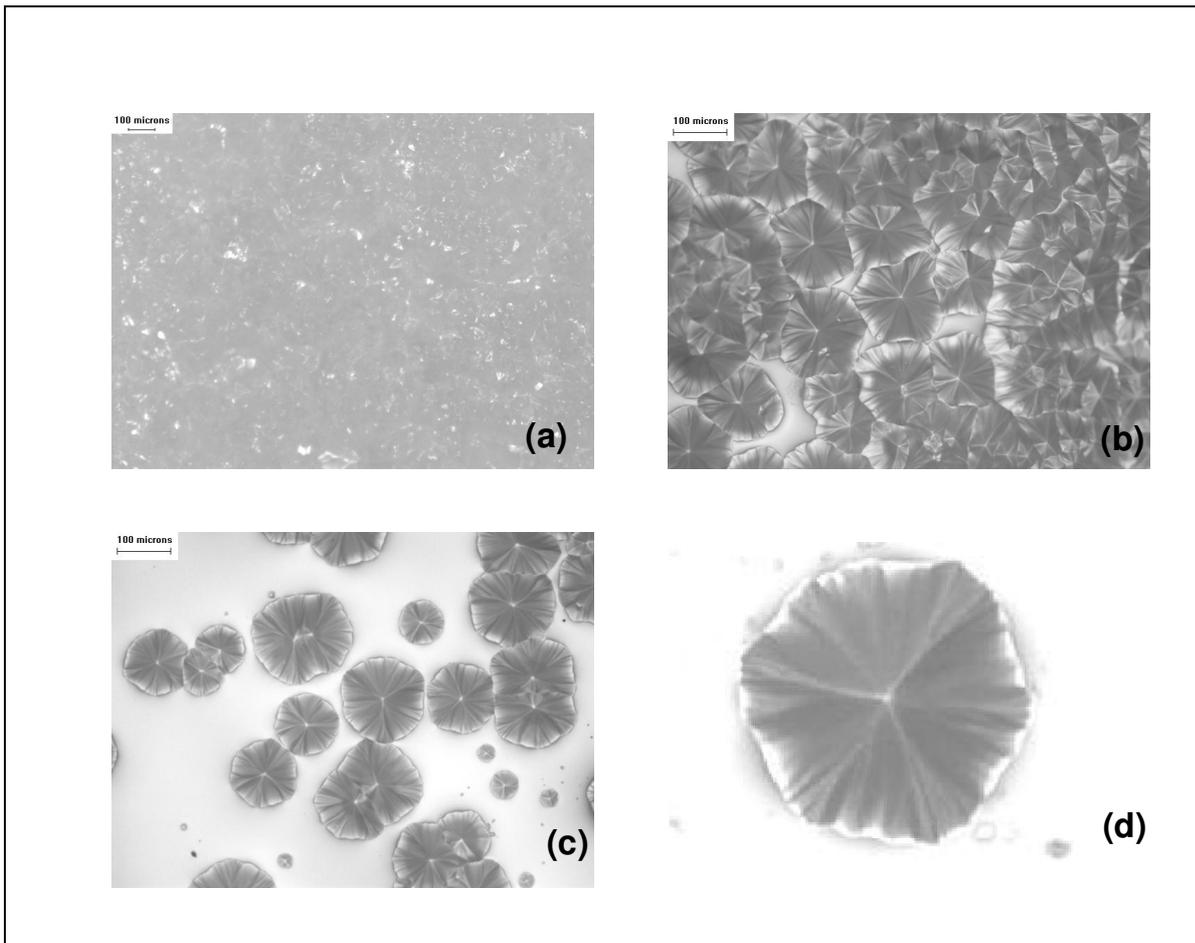


Figura 3.11 - Microscopia óptica da amostra BBS_8 submetida a um tratamento isotérmico (a) 645° por 5 horas, (b) 620°C por 5 horas, (c) 620°C por 2 horas. (d) detalhe da morfologia de um dos cristais em (c).

As Figuras 3.11 (a), (b), (c) e (d) apresentam respectivamente as micrografias óticas da amostra BBS_15 tratada a 645°C por períodos de 5, 7, 9 e 11 horas.

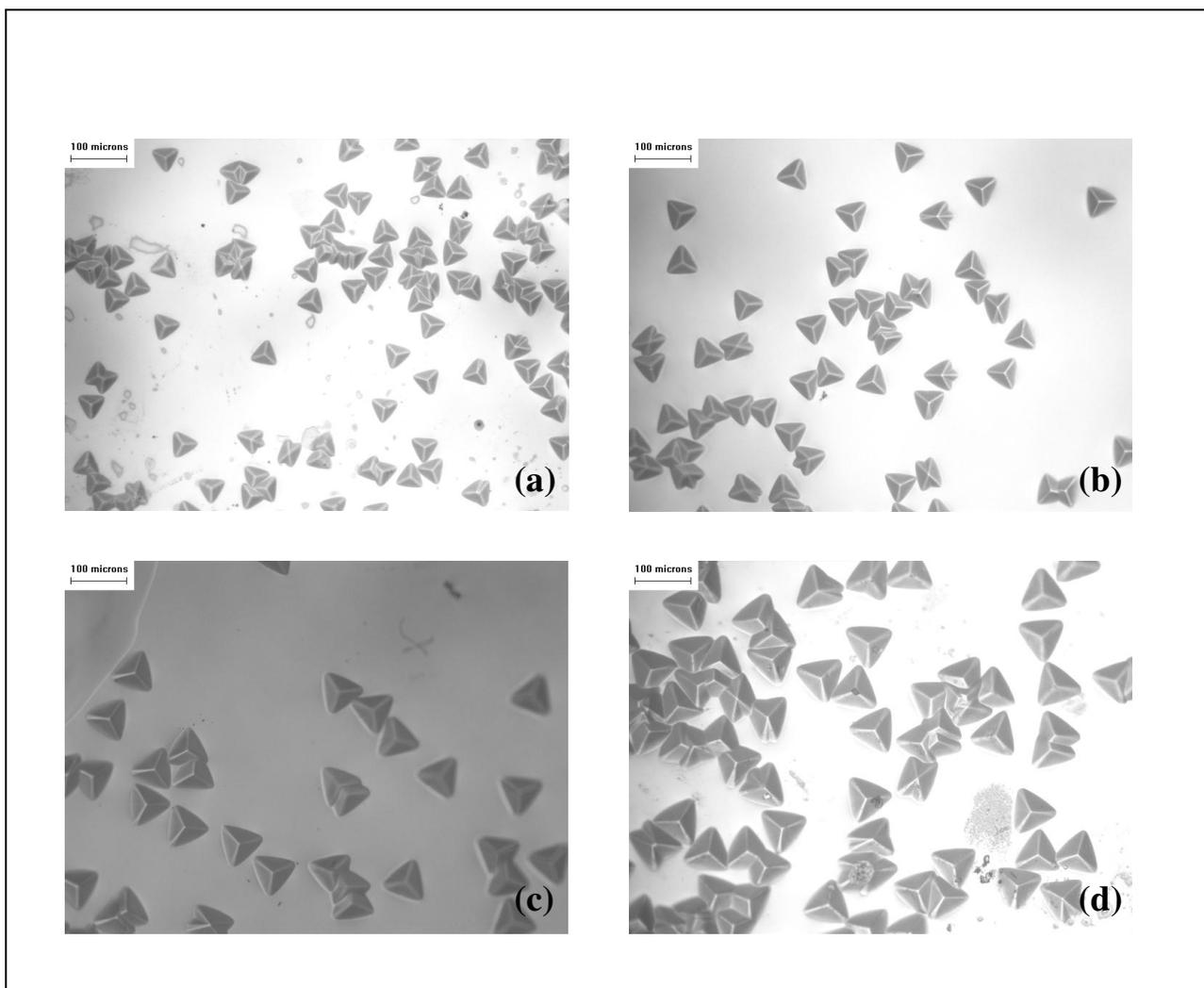


Figura 3.12 - Micrografia da amostra BBS_15 tratada a 645°C: (a) 5 horas, (b) 7 horas, (c) 9 horas e (d) 11 horas.

Podemos observar na Figura 3.11 que a morfologia dos cristais da amostra BBS_15 difere dos cristais observados na figura 3.10 para a amostra BBS_8. De acordo com os dados de DRX das amostras BBS_15 e BBS_8, apresentados na seção 3.1, nas temperaturas em que as respectivas amostras foram tratadas, a fase cristalina β -BBO tem o mesmo grupo espacial, ou seja, não é observado processo de transição de fase. O que difere uma amostra da outra é a quantidade de SiO_2 que pode estar incorporado na fase cristalina.

Como esperado também é possível observar um aumento do tamanho dos cristais à medida que o tempo de tratamento aumenta, como pode ser observado na Figura 3.12 e Figura 3.13, enquanto o número de cristais presentes na superfície apresenta uma variação devido ao processo de cristalização superficial.

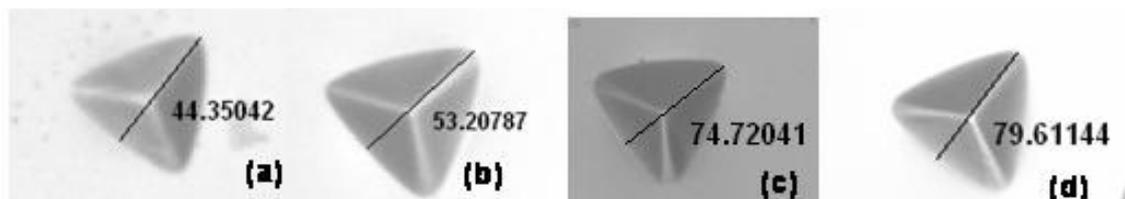


Figura 3.13 - Micrografia óptica dos cristais indicando o tamanho, em microns, referente aos tratamentos térmicos a 645°C por (a) 5 horas, (b) 7 horas, (c) 9 horas e (d) 11 horas.

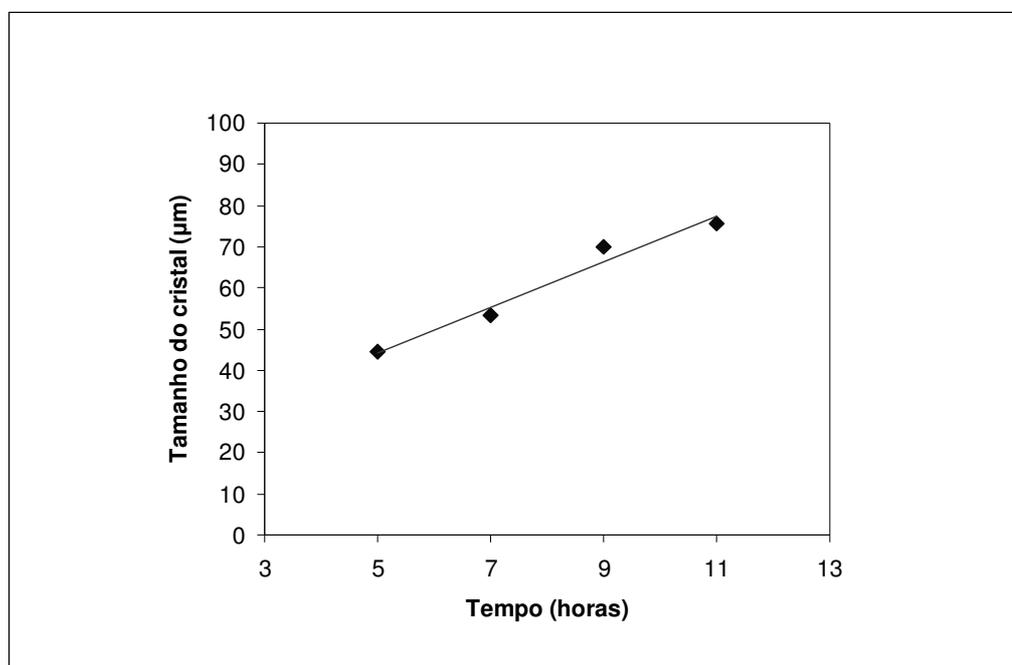


Figura 3.14 - Gráfico referente aos tamanhos dos cristais para a amostra BBS_15 tratada a 645°C por 5, 7, 8 e 11 horas.

3.2.3 Estudo da cinética de cristalização na amostra de composição 42,5% BaO-42,5% B₂O₃-15% SiO₂ (BBS_15)

Observamos experimentalmente que das duas amostras contendo silício estudadas, somente a amostra contendo 15% de SiO₂ apresenta um processo de cristalização relativamente lento, possibilitando o estudo sistemático da cinética de cristalização já observado, ocorrido somente na superfície da amostra.

Observamos experimentalmente que a temperatura adequada para realizar este estudo é de 645°C, pois nesta temperatura é possível submeter a amostra à tratamentos térmicos que levam de uma cristalização parcial à cristalização total da superfície da amostra, de forma controlada, permitindo a realização da contagem do número de cristais e de sua dimensão. O estudo estereográfico das amostras vítreas com superfície cristalizada foi realizado por microscopia óptica.

Os seguintes parâmetros foram medidos em função do tempo de tratamento térmico:

- a) Número de cristais por unidade de área (N_s).
- b) Largura dos cristais (L).
- c) Raio dos cristais (R).
- d) Fração da área cristalizada em relação a área observada (α)

As amostras analisadas no estudo da cinética de cristalização foram tratadas isotermicamente a 645°C por períodos de 5, 7, 9 e 11 horas. Para cada tempo, foram avaliadas 2 amostras e foram analisadas de 10 a 15 imagens para cada amostra. O número médio de cristais (N_s) e o tamanho médio do maior cristal (L) foram estimados utilizando o software para análise de imagens Image Pro Express 6.0 (Media Cybernetcs).

A Figura 3.14 apresenta a variação do número de cristais por unidade de área em função do tempo de tratamento térmico a 645°C. Observa-se uma grande dispersão no valor de N_s , comum no processo de nucleação heterogênea. (60-61) O número médio de cristais por unidade de área N_s , obtido a partir dos dados apresentados na Figura 3.14, foi determinado como sendo igual a $1,2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$. A ordem de grandeza deste valor está em bom acordo com resultados encontrados para a amostra 40%BaO–45%B₂O₃–15%TiO₂ com a superfície polida mecanicamente. (59)

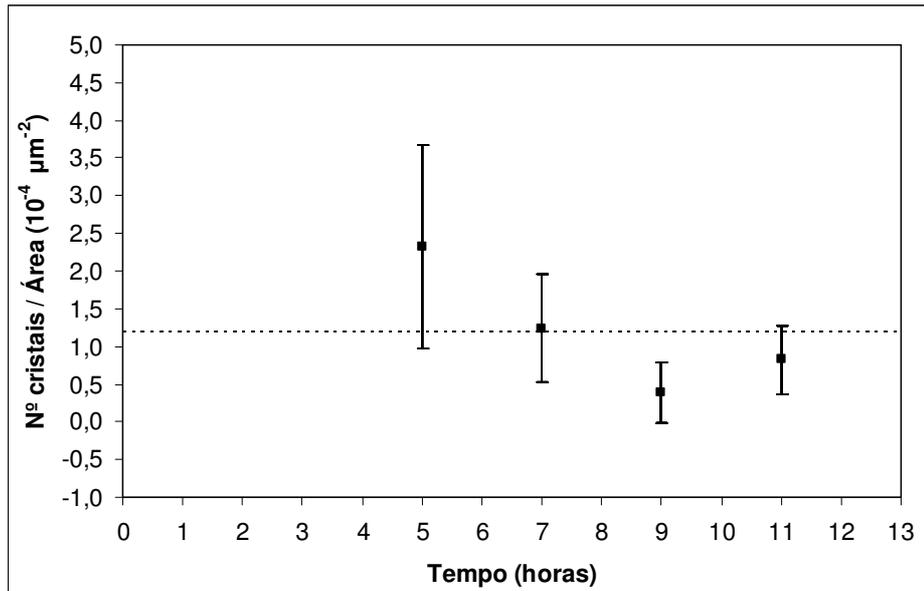


Figura 3.15 - Número de cristais de β -BBO por unidade de área em função do tempo de tratamento térmico para a amostra BBS_15.

No processo de crescimento de cristais na superfície de um vidro (nucleação heterogênea) a taxa de nucleação não depende do tempo, mas sim do número de sítios disponíveis (defeitos) na superfície para a nucleação dos cristais. O cálculo da fração cristalizada na superfície (α) neste caso é obtido segundo o modelo de Avrami (74), em que N_s é o número médio de cristais por unidade de área e R , o Raio dos cristais.

$$\alpha = 1 - \exp(-\pi N_s R^2) \quad (3)$$

A medida experimental da fração cristalizada também foi realizada utilizando o software Image Pro Express.

Em nosso caso, os cristais têm a forma geométrica semelhante a um triângulo como podemos observar no detalhe de Figura 3.15.

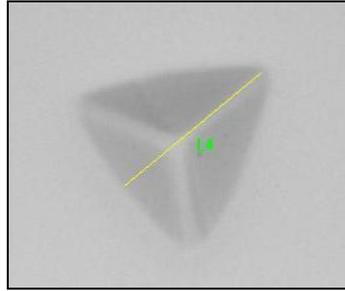


Figura 3.16 - Micrografia ótica de um cristal na superfície da amostra BBS_15.

A medida do Raio dos cristais foi obtida como mostra o esquema da Figura 3.14.

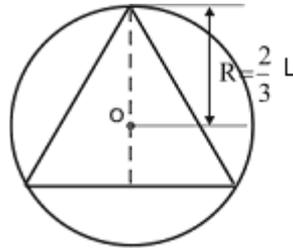


Figura 3.17 - Método de obtenção do Raio do cristal da amostra BBS_15.

A Figura 3.17 apresenta o valor experimental do Raio (**R**) *médio* dos cristais para os diferentes tempos de tratamento da amostra. A taxa de crescimento dos cristais que foi calculada através da inclinação da reta da Figura 3.18, foi determinada como sendo igual a $U=4,97\mu\text{m/h}$. Se a taxa de crescimento for independente do tempo, a dependência do tamanho médio dos cristais e o tempo de tratamento térmico pode ser descrita pela relação a seguir:

(74)

$$R(t) = U(t) \quad (4)$$

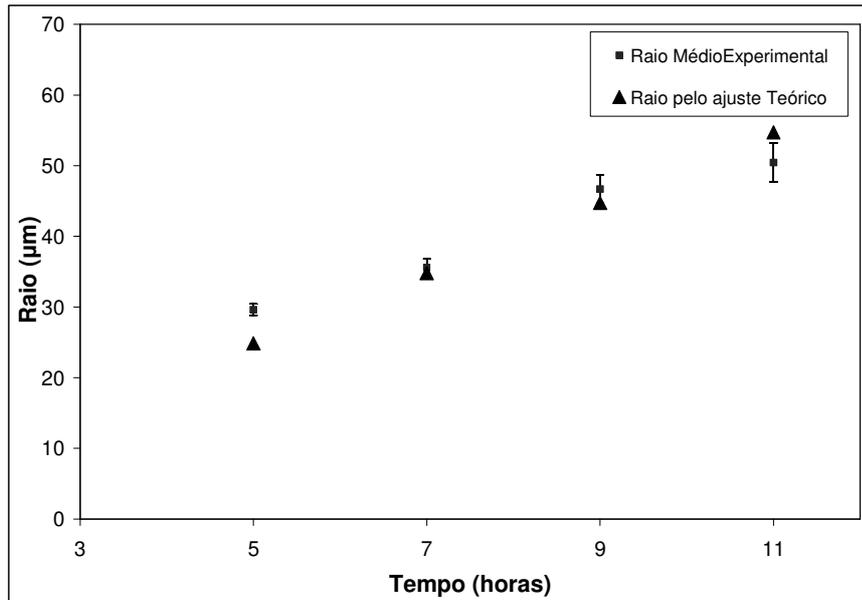


Figura 3.18 - Raio médio dos cristais da fase β -BBO em função do tempo de tratamento térmico da amostra BBS_15 comparado com o valor teórico obtido através da equação 3.

A fração cristalizada medida experimentalmente é comparada na Figura 3.18 com o valor teórico dado pela equação 2 (74,75), utilizando o valor médio de N_s e a taxa de crescimento dos cristais e o raio médio R determinados através das Figuras 3.14 e 3.17 respectivamente.

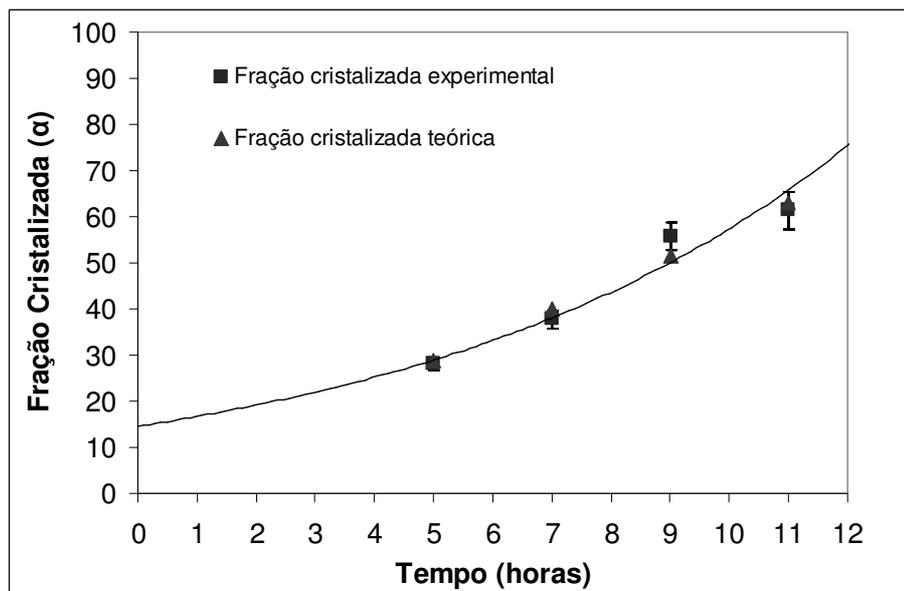


Figura 3.19 - Fração da área cristalizada, em função do tempo de tratamento térmico, comparada com os valores obtidos através do ajuste teórico.

Podemos observar que os valores experimentais estão em bom acordo com os resultados obtidos através da teoria de nucleação e crescimento de cristais e com resultados experimentais obtidos em outros sistemas vítreos que apresentam nucleação heterogênea. (76-79)

3.3 Resultados obtidos com as amostras vítreas de composição (BBSAI_2), (BBSAI_4) e (BBSAI_8)

Os processos térmicos relativos às amostras de composição 42,5%BaO-42,%B₂O₃-13%SiO₂-2%Al₂O₃ (BBSAI_2), 42,5%BaO-42,%B₂O₃-11%SiO₂-4%Al₂O₃ (BBSAI_4) 42,5%BaO-42,%B₂O₃-7%SiO₂-8%Al₂O₃ (BBSAI_8) são apresentadas na Figura 3.17.

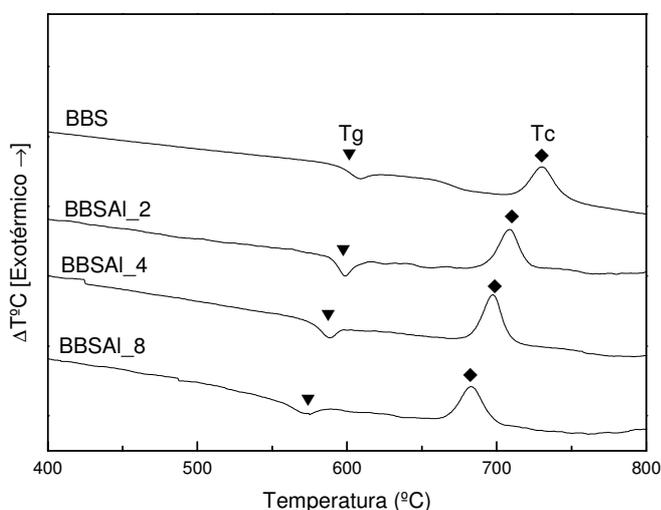


Figura 3.20 - Curvas de DTA das amostras do sistema SiO₂-BaO-B₂O₃-Al₂O₃ com composição: 2 mol% de Al₂O₃ (BBSAI_2), 4 mol% de Al₂O₃ (BBSAI_4) e 8 mol% de Al₂O₃ (BBSAI_8).

Os valores das temperaturas correspondentes à transição vítrea (T_g) e cristalização (T_c) são apresentados na Tabela 8, assim como a diferença entre os valores T_c e T_g.

A análise dos dados apresentados na Tabela 3.2 mostram que as temperaturas dependem da razão SiO₂/Al₂O₃. O aumento da quantidade de Al₂O₃ leva a uma diminuição no

valor de T_g , enquanto o parâmetro que mede a tendência a devitrificação diminui em relação a amostra contendo somente silício, mas cresce à medida que a quantidade de Al_2O_3 aumenta. (80)

Tabela 8 - Temperaturas características e parâmetro de análise da tendência a devitrificação para as diferentes amostras vítreas contendo alumina.

| <i>Composição</i> | <i>Eventos térmicos</i> | | |
|-------------------|-------------------------|------------|------------------|
| | T_g (°C) | T_c (°C) | $T_c - T_g$ (°C) |
| BBS15 | 593 | 730 | 137 |
| BBSAl_2 | 588 | 708 | 120 |
| BBSAl_4 | 573 | 697 | 124 |
| BBSAl_8 | 554 | 683 | 129 |

As Figuras 3.20 e 3.21 mostram de forma mais detalhada a diminuição do valor de T_g e o aumento no valor da diferença ($T_c - T_g$) em função da quantidade de Al_2O_3 . O aumento da diferença ($T_c - T_g$) mostra que a alumina está atuando como um elemento formador da fase vítrea.

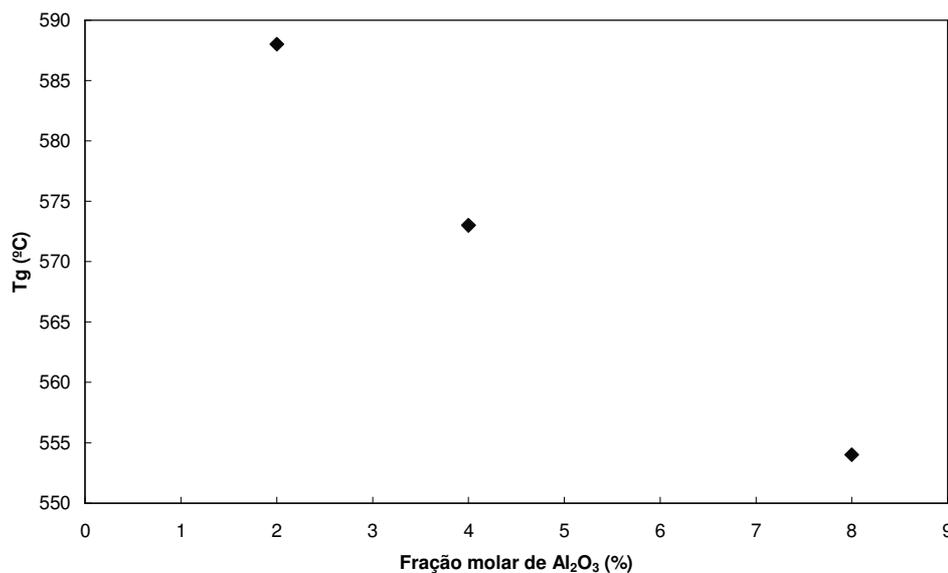


Figura 3.21 - Variação do valor de T_g em função da fração molar de Al_2O_3 .

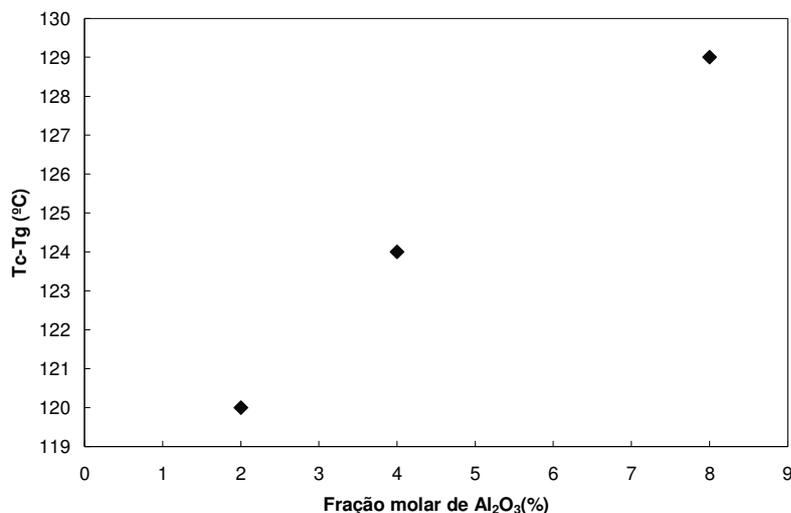


Figura 3.22 - Dependência do parâmetro de tendência á devitrificação em função da quantidade de Al₂O₃.

3.3.1 Cristalização não isotérmica das amostras BBSAI_2, BBSAI_4 e BBSAI_8 na forma de pó.

As fases cristalinas formadas na cristalização não isotérmica foram identificadas a partir da análise dos difratogramas de raios X das amostras na forma de pó, cristalizadas sob as mesmas condições utilizadas no estudo por DTA. As amostras foram tratadas a 730°C por 24 horas. A identificação das fases foi obtida através da consulta dos arquivos do JCPDS.

A Figura 3.22 mostra o difratograma de raios X da amostra BBSAI_2. Como pode ser observado, assim como no caso da amostra BBS_15, o difratograma de raios X da amostra BBSAI_2 foi indexado a fase β -BBO e a fase Ba₃B₆Si₂O₁₆.

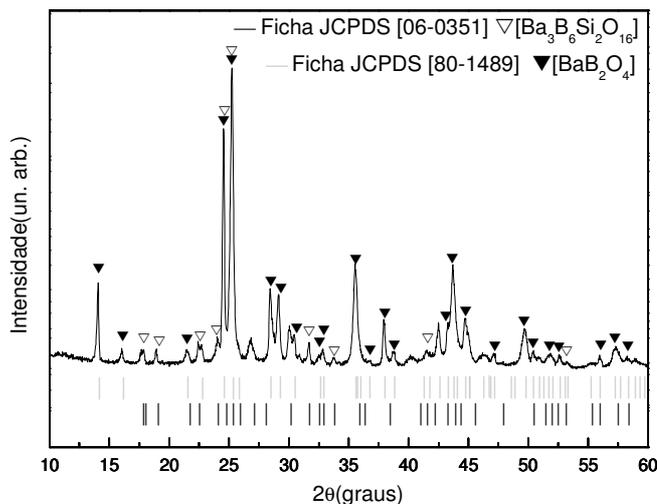


Figura 3.23 - Difratoograma de raios X da amostra BBSAl_2 na forma de pó cristalizado a 730°C por 24 horas.

Por outro lado, nas amostras contendo 4 e 8 mol% de Al_2O_3 , os difratogramas de raios X, apresentados respectivamente nas Figuras 3.21 e 3.22, foram indexados somente com as fichas relativas à fase $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. Entretanto, contrariamente ao que foi observado com a amostra BBS_8, para a amostra BBSAl_4 foi necessária a utilização de duas diferentes fichas para indexar o difratograma, a de número JCPDS 15-0086 e a de número JCPDS 80-1489, ambas pertencentes ao sistema romboédrico.

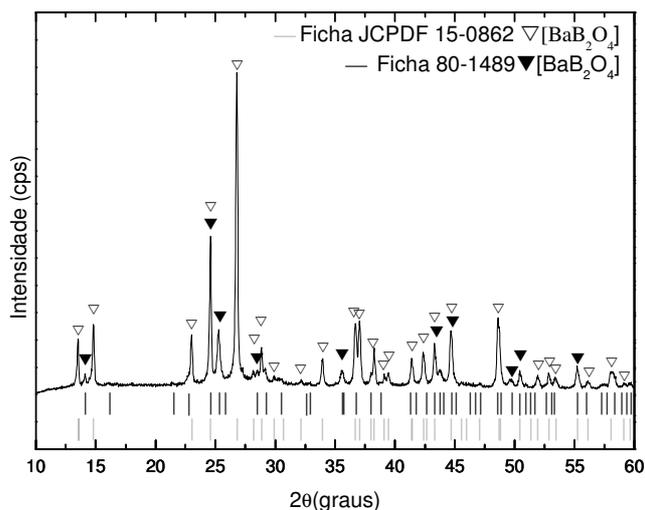


Figura 3.24 - Difratoograma de raios X da amostra BBSAl_4 na forma de pó cristalizado a 730°C por 24 horas.

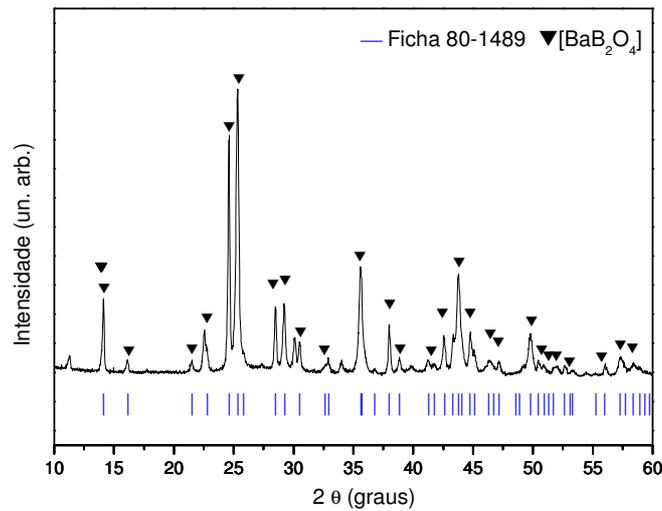


Figura 3. 25 - Difratoograma de raios X da amostra BBSAI_8 na forma de pó cristalizado a 730°C por 24 horas.

3.3.2 Cristalização isotérmica das amostras vítreas monolíticas BBSAI_2, BBSAI_4 e BBSAI_8.

As Figuras 3.25, 3.26 e 3.27 apresentam os difratogramas de raios X das amostras contendo Al_2O_3 na forma monolítica tratadas a 645 °C no período de 5, 7 e 11 horas a fim de garantir a cristalização superficial das mesmas. Amostras na forma de pó também foram tratadas isotermicamente a 645°C durante 44 horas com a finalidade de comparar os resultados aos das amostras monolíticas.

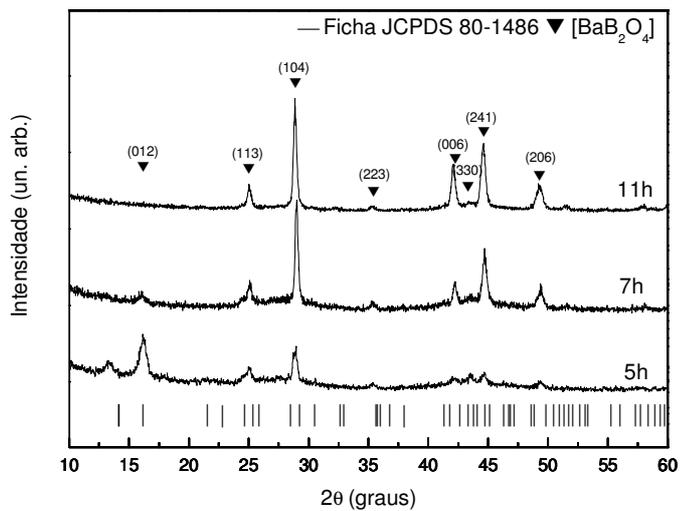


Figura 3.26 - Difratoograma de raios X para a amostra BBSA1_2 tratada isotermicamente a 645°C por períodos de (a) 5h, (b) 7h, (c) 11h e (d) 96h. As bandas de difração marcadas com (▼) correspondem a ficha JCPDS n° 80-1486

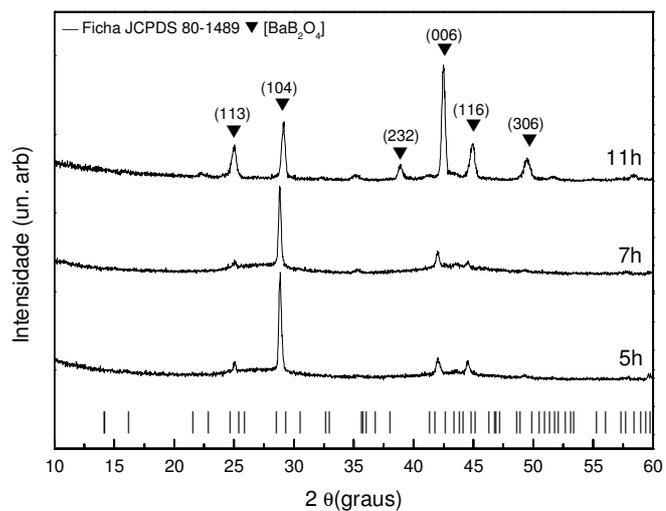


Figura 3.27 - Difratoograma de raios X para a amostra BBSA1_4 tratada isotermicamente a 645°C por períodos de (a) 5h, (b) 7h, (c) 11h e (d) 96 h.

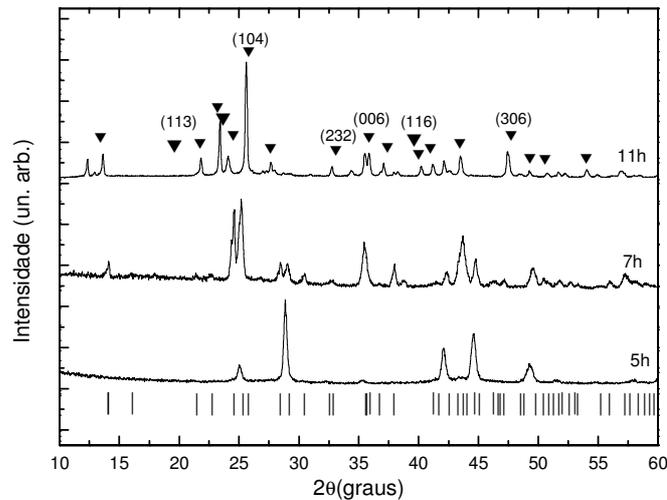


Figura 3.28 - DRX para a amostra BBSAl_8 tratada isotermicamente a 645°C por períodos de (a) 5h, (b) 7h, (c) 11h e (d) 96 h.

As amostras monolíticas cristalizadas a 645°C por 5, 7 e 11 horas apresentaram uma única fase cristalina, a fase β -BBO (JCPDS 80-1489), pertencente ao sistema romboédrico. Diferentemente da amostra tratada em Tc, amostra BBSAl_2, não foi observada a fase contendo SiO₂ para nenhuma das três amostras analisadas. Para a amostra BBSAl_4, que contém 11% de SiO₂, e BBSAl_8, que contém 7% de SiO₂, o tratamento térmico abaixo de Tc levou a formação da mesma fase cristalina quando realizado exatamente em Tc.

Um alto grau de texturização foi observado na amostra contendo 8 mol% de SiO₂ tratada a 645°C durante 5 e 7 horas.

A Figura 3.26 mostra os difratogramas de raios X das mesmas amostras na forma de pó tratadas a 645°C durante 44 horas. Conforme pode ser observado, mesmo após a cristalização total das amostras, não foi observado picos de difração referentes a outras fases cristalinas.

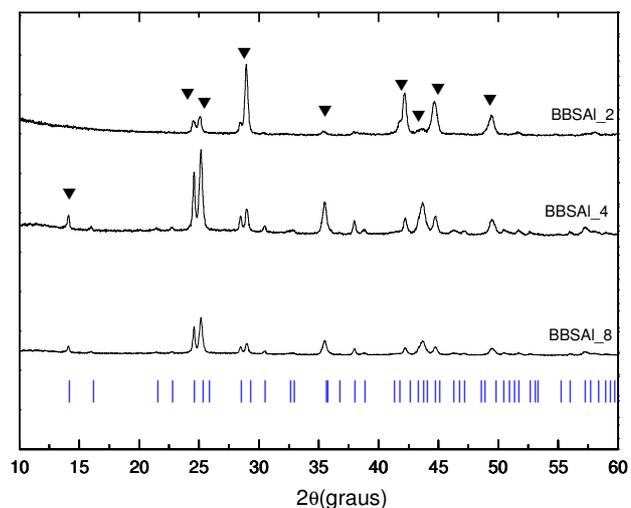


Figura 3.29 - DRX - para as amostras BBSAl_2, BBSAl_4, BBSAl_8 tratadas isotermicamente a 645°C na forma de pó por 44 horas.

3.5.3 Estudo da morfologia dos cristais das amostras BBSAl_2, BBSAl_4 e BBSAl_8 monolíticas

A Figura 3.27 apresenta as micrografias das amostras BBSAl_2, BBSAl_4 e BBSAl_8 tratadas a 645°C durante 7 horas. Conforme pode ser observado na Figura 3.27(a), a amostra BBSAl_2 apresenta uma morfologia muito semelhante a morfologia da amostra BBS_15. Quando a quantidade de Al_2O_3 aumenta para 4 mol%, observa-se uma mudança na morfologia dos cristais. O aumento para 8 mol% de Al_2O_3 leva somente ao aumento do tamanho dos cristais sem causar alterações em sua morfologia. De acordo com os resultados de DRX das amostras monolíticas tratadas a 645°C por 7 horas apresentam a fase cristalina β -BBO do sistema romboédrico.

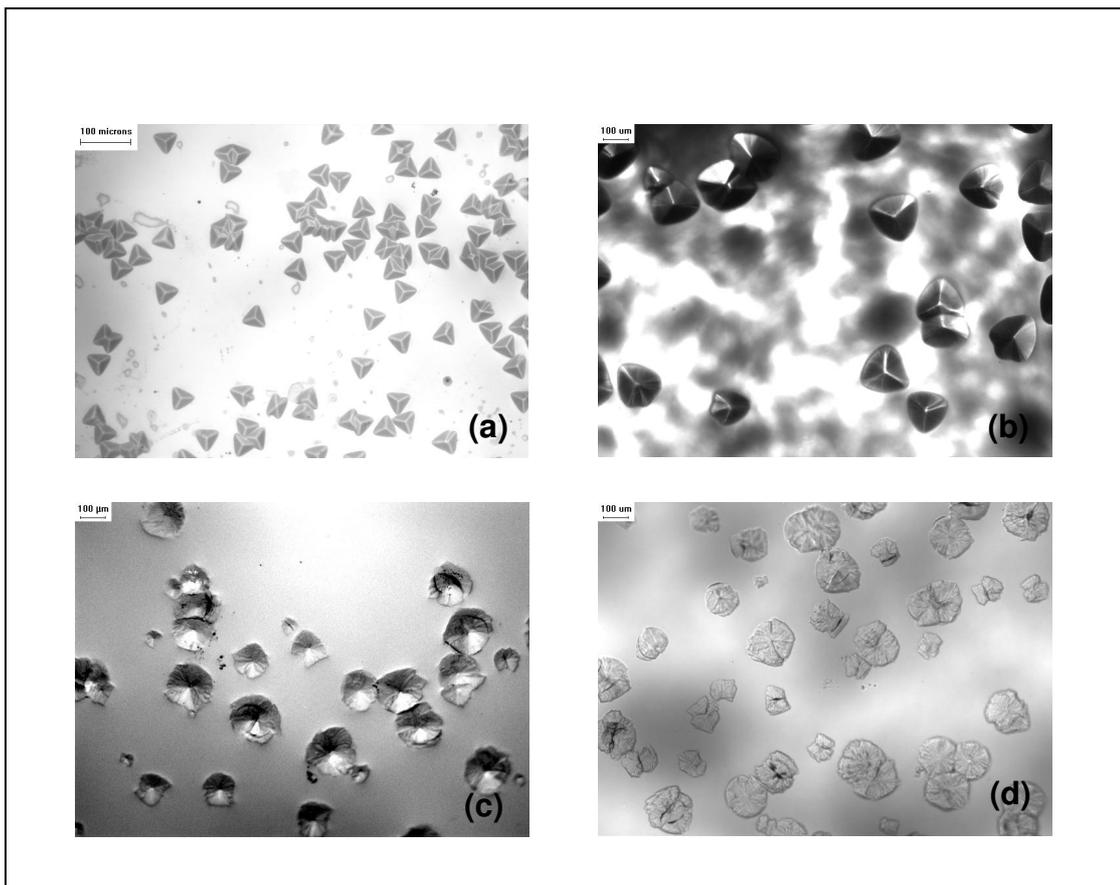


Figura 3.30 - Micrografias das amostra tratada isotermicamente a 645°C durante 7h: (a) BBS_15 (b) BBSA1_2, (c) BBSA1_4, (d) BBSA1_8.

Como foi observado na figura 3.27 (a), (b) e (c), a morfologia da amostra BBSA1_2 difere da morfologia apresentada pelas amostras BBSA1_4 e BBSA1_8. A Figura 3.28 apresenta a identificação do espectro micro-Raman feita sobre um dos cristais apresentados na Figura 3.27. Podemos observar que o espectro micro-Raman dos cristais de todas as amostras coincide com a fase β -BBO, em bom acordo com os dados de DRX, para as mesmas amostras tratadas nas mesmas condições.

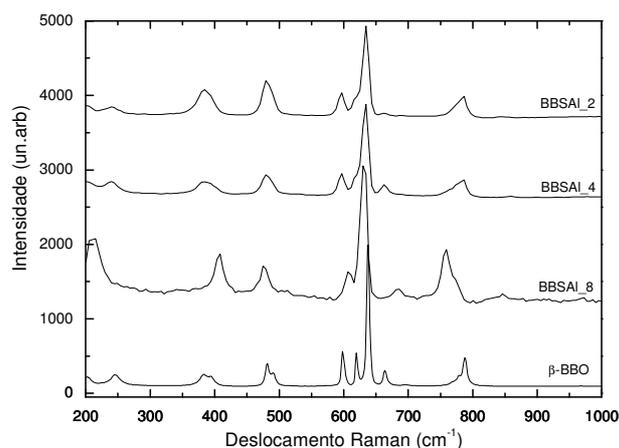


Figura 3.31 - Espectro micro-Raman das amostras BBSAI_2, BBSAI_4, BBSAI_8 e da fase β-BBO na forma de pó.

3.4 Resultados obtidos com a amostra 42,5% BaO-42,5% B₂O₃-15% SiO₂ dopada com CeO₂ e Ag₂O

Uma vez que a amostra BBS_15 apresentou uma menor tendência a cristalização, esta amostra foi a escolhida para se testar o efeito de fotossensibilidade neste sistema vítreo. Essa menor tendência a cristalização é importante, pois se deseja neste caso que ocorra a cristalização no volume da amostra vítrea a partir dos agregados ou nanopartículas de prata que devem se formar a partir do momento que a amostra dopada com cério e prata for submetida a radiação e a um posterior tratamento térmico.

A Figura 3.31 apresenta as curvas de DTA das amostras vítreas BBS_15 e da amostra BBS_Ce01. Como mostram os dados apresentados na Tabela 9, a prata praticamente não altera o valor de T_g, mas causa uma diminuição significativa no valor de T_c e por consequência, uma diminuição no valor do parâmetro de tendência a devitrificação das amostras.

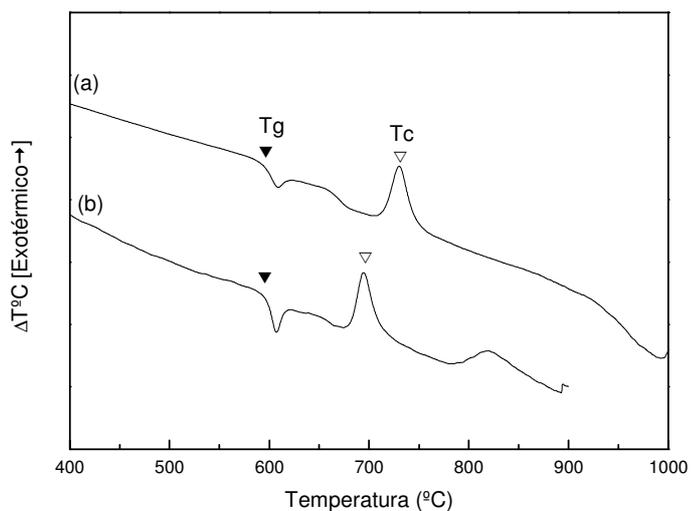


Figura 3.32 - Curvas de DTA das amostras (a) BBS_15, (b) BBS_Ce01.

Tabela 9 - Temperaturas características dos eventos térmicos das amostras BBS_15, BBS_Ce01

| <i>Composição</i> | <i>Eventos térmicos</i> | | |
|-------------------|-------------------------|------------|------------------|
| | T_g (°C) | T_c (°C) | $T_c - T_g$ (°C) |
| <i>BBS15</i> | 593 | 730 | 137 |
| <i>BBS_Ce01</i> | 597 | 694 | 97 |

As Figuras 3.29 e 3.30 apresentam respectivamente os difratogramas de raios X da amostra BBS_15 dopada (BBS_Ce01) tratada em diferentes temperaturas.

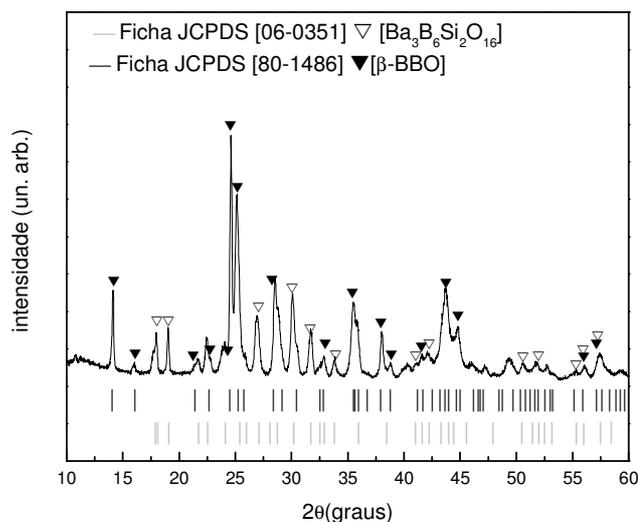


Figura 3.33 - DRX da amostra BBS_Ce01 tratada a 730°C por 24 horas.

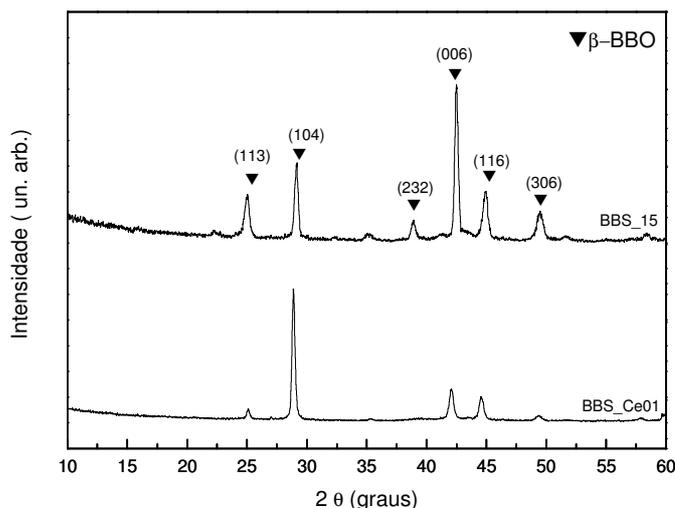


Figura 3. 34 - DRX da amostra BBS_Ce01 e BBS_15 tratada a 645°C por 24 horas.

Como esperado, a adição de Ce e Ag não levou a uma alteração significativa na fase cristalina obtida após a cristalização em T_c quando comparada a amostra BBS_15 não dopada e tratada na mesma temperatura. Entretanto, como mostra a Figura 3.30, a adição dos dopantes levou a um aumento no grau de texturização ou orientação preferênciada da fase β -BBO quando a amostra foi tratada a uma temperatura acima de T_g e abaixo de T_c .

A Figura 3.34 apresenta os difratogramas de raios X da amostra BBS_Ce01 monolítica tratada a 645°C durante o período de 0 a 17 horas. Podemos observar que neste período de tempo não são observadas mudanças significativas em relação à fase cristalina e ao grau de

textura. A amostra contendo dopantes tem como característica a mesma fase cristalina apresentada para a amostra BBS_15 indexada com a ficha JCPDS 80-1489 do sistema romboédrico.

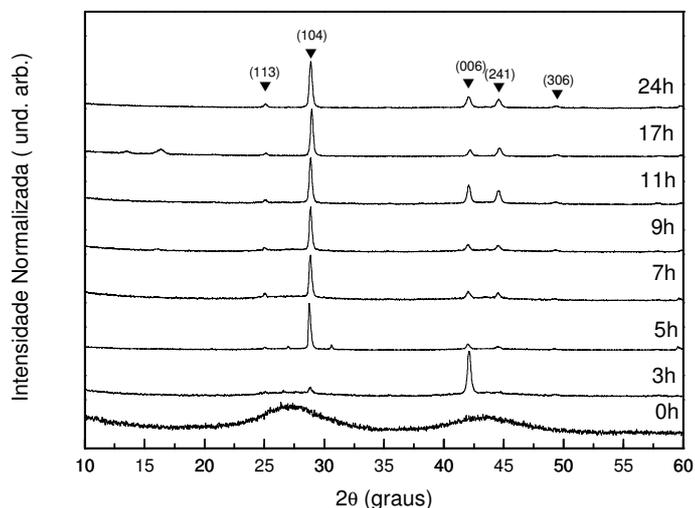


Figura 3.35 - DRX para amostra BBS_Ce01 cristalizada isotermicamente a 645°C de 0 a 24 horas.

A figura 3.35 apresenta os espectros micro-Raman dos cristais presentes na superfície das amostras. Podemos observar que para todos os tempos é apresentado os mesmos deslocamentos micro-Raman, coincidindo com a espectro da fase β -BBO.

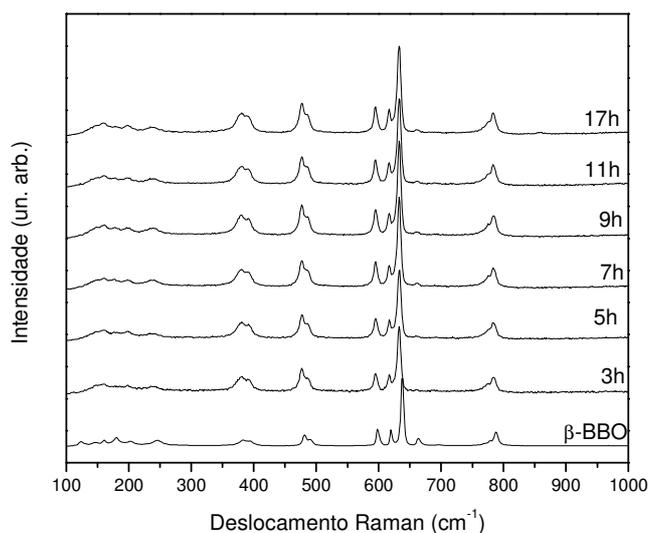


Figura 3.36 - Espectro micro-Raman dos cristais presentes na superfície da amostra BBS_Ce01 submetida a diferentes tempos de tratamento térmico a 645°C.

3.4.1 Estudo da morfologia dos cristais da amostra BBS_Ce01 submetida a cristalização isotérmica

A Figura 3.36 apresenta as micrografias da amostra BBS_Ce01 tratada a 645°C durante diferentes tempos. Conforme pode ser observado nesta Figura, a morfologia dos cristais não foi alterada pela adição de Ce e Ag. Entretanto, comparando com a amostra não dopada (BBS_15), observamos que a introdução da prata e do cério levou a um aumento no tamanho médio dos cristais quando comparamos amostras tratadas a mesma temperatura

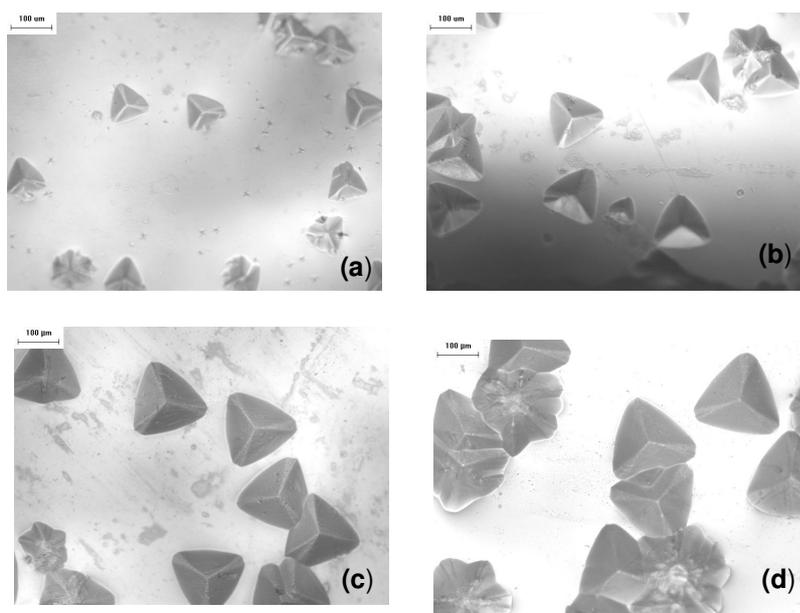


Figura 3.37 - Micrografia para as amostras BBS_Ce01 submetida a um tratamento isotérmico a 645°C durante 5, 7, 9 e 11 horas.

A Figura 3.37 apresenta a variação do tamanho médio dos cristais presentes na superfície em função do tempo de tratamento térmico para a amostra BBSCe_01, tratada a 645°C. Comparando com os resultados obtidos para a amostra BBS_15, tratadas na mesma temperatura, observamos que a adição dos dopantes levou a um aumento na taxa de crescimento dos cristais na amostra dopada.

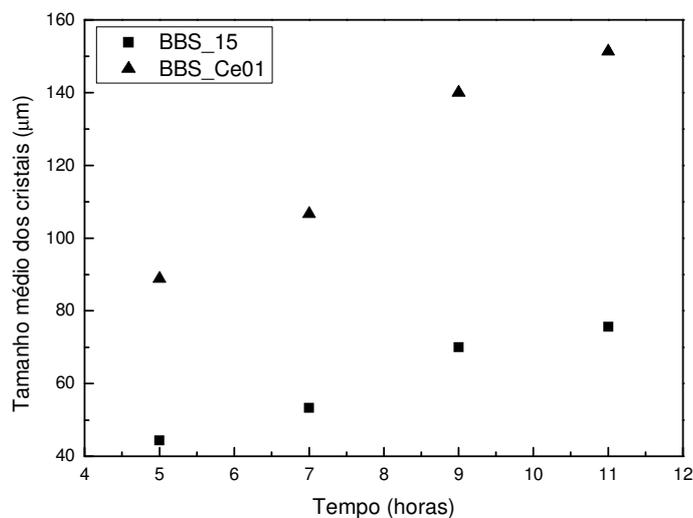


Figura 3. 38 - Tamanho médio dos cristais presentes na superfície da amostra BBSCe_01 tratada a 645 °C em função do tempo de tratamento térmico.

3.4.2 Estudo das propriedades ópticas da amostra BBSCe_01

A Figura 3.38 apresenta o espectro de absorção na região do ultra-violeta visível (UV-Vis) da amostra não dopada (BBS_15), da amostra dopada somente com prata (BBSAg_005) e da amostra dopada com prata e cério (BBS_Ce01). Podemos observar que a adição da prata levou a um pequeno deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda. Esse deslocamento é muito maior na amostra contendo prata e cério mostrando a influência do cério nas propriedades óticas da matriz vítrea. A banda de absorção devido à introdução dos átomos de cério, entre 270 e 370 nm, não foi observada na figura 3.38 provavelmente devido à relativa grande quantidade considerável de cério presente na amostra, que causa uma alta absorção da radiação nesta região do espectro.

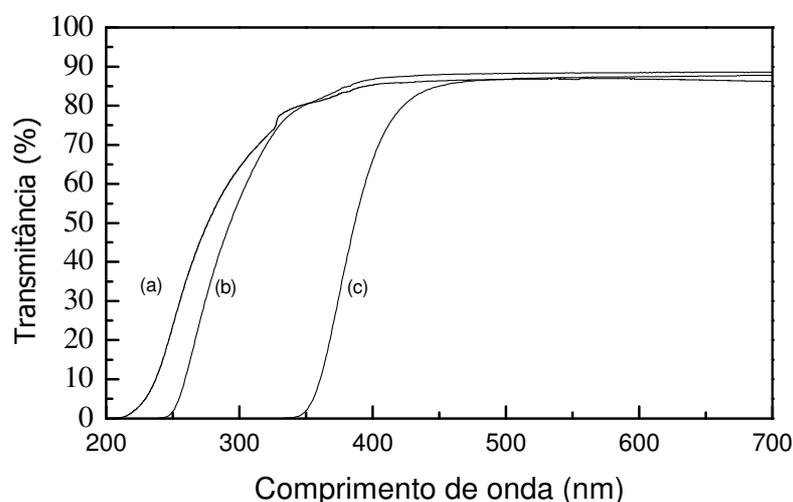


Figura 3.39 - Espectro de absorção na região do UV-Vis: (a) amostra não dopada BBS_15, (b) amostra dopada com prata (BBS_Ag005) e (c) amostra dopada com prata e cério (BBS_Ce01).

O cério pode ser incorporado à rede da amostra em dois estados de oxidação, Ce^{3+} e Ce^{4+} e seu equilíbrio iônico depende das condições da formação de vidro e do tipo do sistema de vidro envolvido. (81,82)

Para confirmar a presença dos íons cério e seu estado de oxidação na amostra BBS_Ce01, foram feitas medidas do espectro de excitação e da fotoluminescência da amostra. A Figura 3.39 apresenta os espectros de excitação e fotoluminescência da amostra contendo Ce e Ag na amostra BBS_Ce01. A curva de excitação da Figura 3.39 corresponde a excitação dos átomos de Ce^{3+} na amostra. De acordo com a literatura, um máximo de intensidade próximo a 250 nm corresponde ao Ce^{4+} enquanto a banda com máximo próximo a 350 nm corresponde ao Ce^{3+} . (83) Este resultado indica que os átomos de cério nesta amostra são predominantemente do tipo Ce^{3+} .

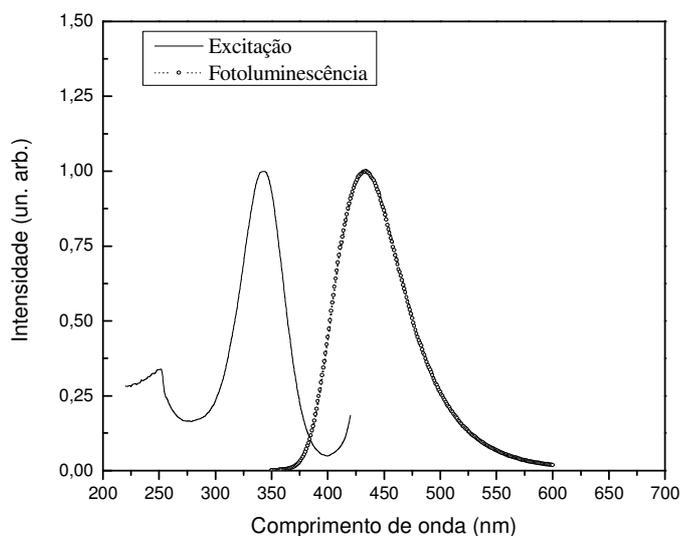


Figura 3.40 - Espectro de fotoluminescência e excitação da amostra BBS_Ce01.

Como comentado anteriormente, o processo de fotossensibilização do vidro ocorre quando este é submetido a uma radiação na região da banda de absorção do átomo Ce^{3+} . O elétron liberado devido a fotoionização do átomo de Ce, pela mudança do estado de oxidação de Ce^{3+} para Ce^{4+} , é capturado pelo átomo de Ag e, assim, ocorre a redução de Ag^+ para Ag^0 . Com o processo de aquecimento da amostra a uma temperatura inferior a T_g pode ocorrer a difusão destes átomos de prata metálica e a formação de agregados, ou nanopartículas, de prata metálica no volume do vidro. Estes agregados poderiam, assim, servir como centros de nucleação para uma determinada fase cristalina.

Para testar se a amostra vítrea contendo Ce e Ag apresentaria o efeito de fotossensibilidade, esta amostra foi submetida a irradiação durante 2 horas utilizando um laser de HeCd, que emite em $\lambda = 314\text{nm}$. Após a irradiação, a amostra foi submetida a um tratamento térmico da amostra a 400°C durante 30 minutos. A escolha desta temperatura baseou-se em trabalhos com outros sistemas vítreos encontrados na literatura. (84)

A Figura 3.40 apresenta os espectros de excitação e fotoluminescência da amostra antes e após ser submetida à irradiação e ao tratamento térmico. Podemos observar somente pequenas variações mostrando que devido à alta absorção dos íons Ce^{3+} , o processo ficou restrito a superfície da amostra.

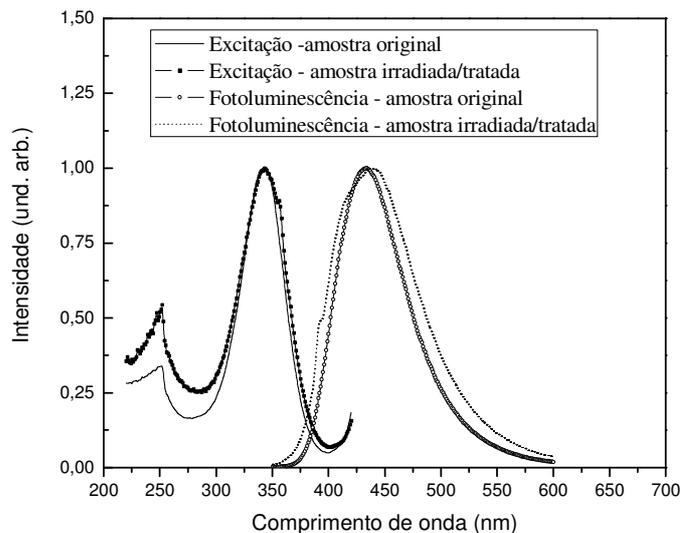


Figura 3.41 - Espectro de excitação e fotoluminescência da amostra BBS_Ce01 após ser submetida à radiação do laser de HeCd (314nm) seguida de um tratamento térmico a 400°C durante 30 minutos.

A Figura 3.41 apresenta o espectro de absorção na região do UV-VIS da amostra BBS_Ce01 como obtida e da amostra submetida à radiação do laser de HeCd e posteriormente a um tratamento térmico a 400°C por 30 minutos. De acordo com a literatura, a formação de partículas ou agregados de prata metálica daria origem, na região próxima a 450nm, a um “plasmon” relacionado aos agregados de prata metálica. (85) É possível observar um pequeno aumento da absorção nesta região do espectro na amostra submetida a fotossensibilização, mas muito inferior ao observado na literatura. (86-87)

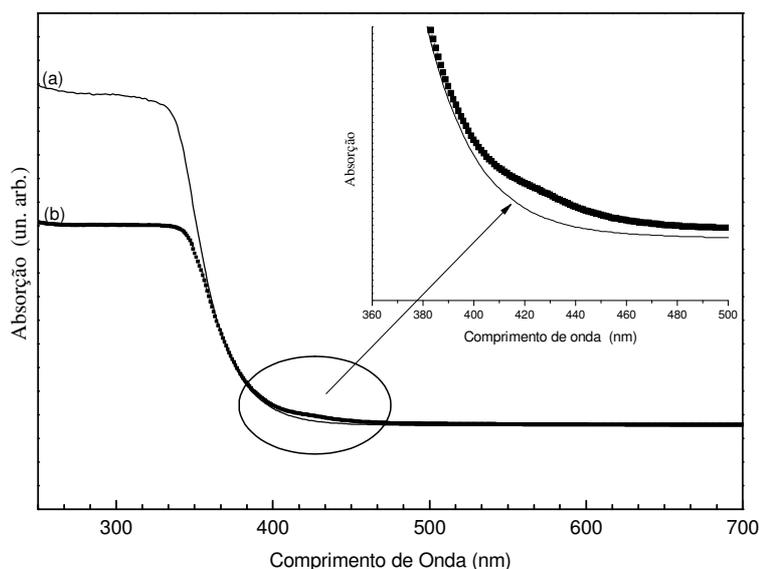


Figura 3.42 - Espectro de absorção da amostra BBS_Ce01 (a) antes da irradiação e (b) após irradiação com um laser HeCd ($\lambda = 314$ nm) e submetida a um tratamento térmico durante 30 minutos a 400°C .

A Figura 3.42 apresenta a micrografia óptica da superfície da amostra após irradiação e tratamento térmico. Podemos observar a formação de heterogeneidades presentes na superfície que não foram observadas na amostra antes do processo de irradiação. Para identificar a origem destas heterogeneidades, a amostra foi caracterizada por difração de raio X. O difratograma de raios X desta amostra, que está apresentado na Figura 3.43, mostra a presença de prata metálica na superfície. Este resultado reforça a observação feita anteriormente de que, devido à alta absorção da radiação do laser na presença do Ce^{3+} , o processo de fotoionização está ocorrendo próximo da superfície da amostra, levando a uma segregação de prata na superfície.

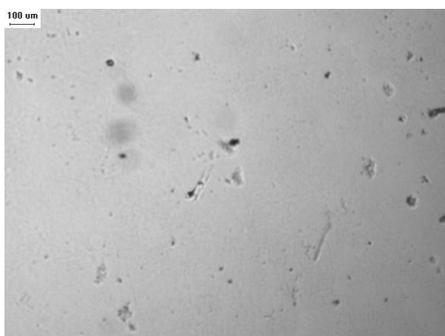


Figura 3.43 - Micrografia óptica por reflexão da amostra irradiada por laser HeCd e tratada a 400°C por 30 minutos.

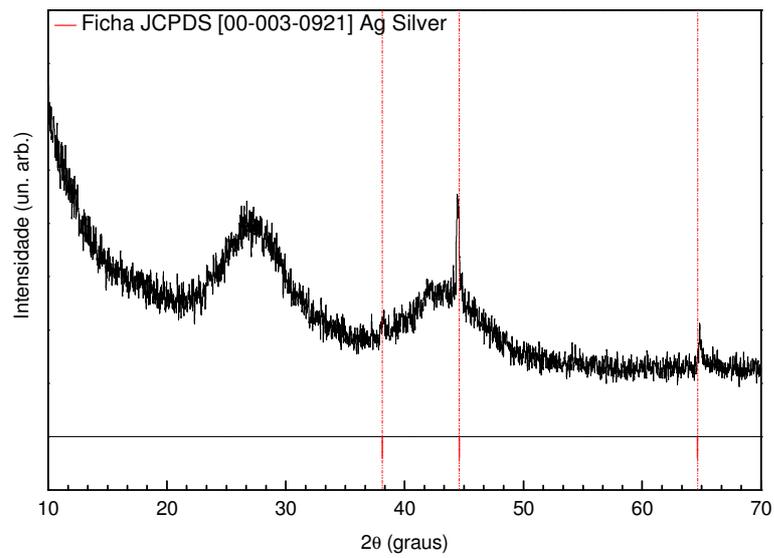


Figura 3.44 - DRX - da amostra BBS_Ce01 irradiada por 2 horas usando laser HeCd, operando a $\lambda=314\text{nm}$, seguida de um tratamento térmico durante 30 minutos a 400°C

Capítulo IV

4 Conclusões

No estudo do processo de cristalização isotérmica das amostras vítreas das amostras BBS_15 e BBS_8, observou-se que a tendência de devitrificação diminui à medida que a fração molar de SiO_2 aumenta. Através da cristalização de amostras monolíticas foi possível observar que a morfologia dos cristais muda de quase circular na amostra contendo 8 mol% de SiO_2 para uma forma triangular/piramidal para a amostra contendo 15 mol% de SiO_2 . A análise dos difratogramas de raios X e dos espectros micro-Raman mostrou que as amostras tratadas termicamente a 645°C apresentam a mesma fase cristalina. Assim, através dos resultados obtidos, não foi possível identificar a origem da mudança de morfologia dos cristais a medida que a quantidade de SiO_2 aumenta.

A cinética de cristalização da fase β -BBO da amostra BSS_15 apresentou resultados que estão em bom acordo com os obtidos através da teoria de nucleação e crescimento de cristais e com resultados experimentais obtidos em outros sistemas vítreos que apresentam nucleação heterogênea.

Para as amostras BBSAl_2, BBSAl_4 e BBSAl_8 foi observado que o aumento da quantidade de Al_2O_3 leva a uma diminuição de T_g e a um aumento na tendência de devitrificação. O processo de cristalização destas amostras a 645°C levou somente a formação da fase β -BBO não sendo observada a formação de fases cristalinas contendo átomos de silício. A morfologia dos cristais presentes na superfície da amostra contendo 2 mol% de SiO_2 é semelhante a amostra contendo 15 mol% de SiO_2 que não contem Al_2O_3 . O aumento da quantidade de SiO_2 para 4 e 8 mol% leva a formação de cristais apresentando uma morfologia circular, semelhante a amostra contendo 8 mol % de SiO_2 que não contem Al_2O_3 . Através destes resultados, não foi possível concluir sobre o efeito da Al_2O_3 no processo de mudança de morfologia dos cristais à medida que a quantidade de Al_2O_3 aumentava.

A análise dos resultados obtidos com a amostra BBSCe_01, em comparação com a amostra BBS_15, observou-se que o valor semelhante de T_g e uma significativa diminuição no valor de T_c e conseqüentemente, no parâmetro de tendência de devitrificação. A adição dos dopantes levou a um aumento na taxa de crescimento dos cristais da fase β -BBO.

Finalmente, em relação as propriedades óticas da amostra dopada com cério e prata (BBSCe_01), observou-se que a adição do cério levou a um deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda. A quantidade de cério adicionada a amostra

levou a um aumento significativo da absorção na região onde a amostra foi submetida a radiação proveniente de um laser de HeCd. Assim, o efeito de fotosensibilidade do vidro ficou restrito a superfície levando a formação de agregados de prata metálica na superfície da amostra, que de acordo com as medidas de difração de raios X, consiste de prata metálica. Esse resultado preliminar mostrou a necessidade de diminuir de maneira significativa a quantidade de cério na amostra a fim de poder verificar a existência de efeitos de fotosensibilidade no interior da amostra vítrea

Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- a) realizar a síntese e o estudo de cristalização em amostras contendo quantidades de SiO_2 intermediárias entre 8 e 15 mol% de SiO_2 a fim de verificar para qual composição tem início a mudança de morfologia dos cristais.
 - b) Realizar uma análise química pontual através da técnica de EDS a fim de verificar como a quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 variam a medida que a amostra é cristalizada.
 - c) Realizar a síntese e a caracterização ótica de amostras vítreas contendo uma quantidade menor de CeO_2 de Ag_2O .
 - d) Estudar o processo de modificação da amostra dopada com cério quando exposta a radiação proveniente de um laser de femtosegundo.
-

REFERÊNCIAS

- 1 CALLISTER JUNIOR, W.D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 266 p.
 - 2 KRANZBERG, M.; PURSELL JUNIOR, C.W. **Technology in western civilization**. New York: Oxford University Press, 1967. 256 p.
 - 3 KRANZBERG, M.; SMITH, S. C. S. **Materiais na história e na sociedade**. 2ª ed. New York: Oxford University Press, 1989. 245p.
 - 4 DOREMUS, R. H. **Glass science**. New York: John Wiley, 1994. 393p.
 - 5 PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**: microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus Livraria S./A., 2000. p.16.-18.
 - 6 HLAVAC, J. **The technology of glass and ceramics**: an introduction. New York: Elsevier Science Publishing Company, 1983. p.55-153. (Glass Science and Technology, v.4).
 - 7 SCHOTT A.G. **Glass history**. Disponível em:
<http://www.schott.com/english/company/experience_glass/history.html.>
Acesso em: fev. de 2009.
 - 8 ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZAL, I.O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova Escola**. maio 2001. . Edição especial.
Disponível em:<<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/vidros.pdf>>.
Acesso em: abr. 2009.
 - 9 SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. New York: The Royal Society of Chemistry, 2005. p.1-3.
 - 10 WARLIMONT, H. Amorphous metals: materials and applications. **Helvetica Physica Acta**, v.56, n. 3, p. 281-291, 1983.
 - 11 VOLFF, M. B. **Chemical approach to glass**. New York: Elsevier Science Publishing Company, 1984. p.18. (Glass Science and Technology, v.7).
-

- 12 GILMAN, J.J. Metallic glasses. **Physics Today**. v.28, n.5, p.46-53, 1975.
- 13 SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. New York: Cambridge The Royal Society of Chemistry, 2005. p.3-11.
- 14 VARSHENEYA, A.K. **Fundamentals of inorganic glasses**. New York: Academic Press, 1994. p.13-15.
- 15 FEITOSA, C.A.C. **Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema TiO₂-BaO-B₂O₃**. 2004. 187 p. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004.
- 16 NAVARRO, J. M. F., **El vidrio, constitución, fabricación y propiedades**. Madrid: Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, 2003.667 p.
- 17 DOREMUS, R. H. **Glass Science**. New York: John Wiley, 1994. p.73-98.
- 18 PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. 2^a ed. London: Chapman Hall. 1990. p.16.
- 19 PARTRIDGE, G. An overview of glass ceramics: development and principal bulk application Part 1. **Glass Technology**, v 34, n.3, p 116-127 1994.
- 20 RUSSEL, C. Oriented crystallization of glass: a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, n. 1, p.212 - 218, 1997.
- 21 DING, Y.; OSAKA, A.; MIURA, Y.; TORATANI, H.; MATSUOKA, Y. Second order optical nonlinearity of surface crystallized glass with lithium niobate. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 5, p. 2208–2210. 1995.
- 22 MIYAKE, S; YAMAMOTO, K; FUJIHARA, S.; KIMURA, T. (100) Orientation of pseudocubic preroviskite–tipe LaNiO₃ thin films on glass substrate via sol-gel process. **Journal of the American Ceramic Society**, v.85, n. 4, p.992-224, 2002.
- 23 BEALL, G.H.; DUKE, D.A. Transparent glass-ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 4, n. 4, p. 340-352, 1969 .
-

- 24 TICK, P.A.; BORRELLI, N.F.; REANEY, I.M. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials. **Optical Materials**, v. 15, n. 1 p 81-91, 2000.
- 25 LEVIN, E.M.; MCMURDIE, H.F. The system BaO-B₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v.32, n. 3 p.99-105, 1949.
- 26 PARTRIDGE, G; PHILLIPS, S.V. A review of transparency in glass ceramics. **Glass Technology**, v.32, n 3, p. 82-89, 1991.
- 27 CHEN, C.T.; WU, B.C.; JIANG, A.D.; YOU, G.M. A new type ultraviolet SHG Crystal-beta BBO. **Scientia Sinica B**, v. 28, n. 3, p. 235-243, 1985.
- 28 DOLZHENKOVA, E.F. Anisotropy of microhardness of β-BaB₂O₄ single crystal. **Crystallography Reports**, v. 48, n. 4, p. 652-656, 1998.
- 29 MIGHELL, A.D.; PERLOFF, A.; BLOCK, S. The crystal structure of the high-temperature form of barium borate BaO B₂O₃. **Acta Crystallographica**, v. 20, n.6, p. 819-823, 1966.
- 30 CHUNGTIAN, C. A new-type ultraviolet SHG crystal β -BBO. **Scientia Sinica B**, v.28, n. 8, p. 235-243, 1985.
- 31 EIMERL, D.; DAVIS, L.;VELSKO, S.; GRAHAM, E. K.; ZALKIN, A. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate. **Journal of Applied Physics**, v.62, n.5, p.1968-1983, 1987.
- 32 NIKOGOSYAN, D.N. Beta barium borate (BBO) A reviews of its properties and applications. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v.52, n.6 p.359-368, 1991.
- 33 XUE, D.F., ZHANG, S.Y. Structure and non-linear optical properties and applications. **Acta Crystallographica B**, v.54, n. 5, p.652-656, 1998.
- 34 AROME, A.; ESPOSITO, S.; PERNICE, P. FTIR and DTA study of structural transformation and crystallization in BaO.B₂O₃.TiO₂ glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 40, n.2, p. 63-68, 1999.
- 35 AROME, A; ESPOSITO, S; .PERNICE, P. Structure and noisothermal crystallization of glasses in the BaO-B₂O₃-SiO₂ system. **Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v.39, n.1, p. 4-8, 1998.
-

- 36 FEITOSA, C.A.C.; MASTELARO, V.R.; ZANATTA, A.R.; HERNANDES, A.C.; ZANOTTO, E.D. Crystallization, texture and second-harmonic generation in TiO₂-BaO-B₂O₃ glasses. **Optical Materials**, v.28, n. 8-9, p.935-943, 2006.
- 37 PERNICE, P.; ESPOSITO, S.; ARONNE, A.; SIGAEV, V.N. Structure and crystallization behavior of glasses in the BaO-B₂O₃-Al₂O₃ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 258, n. 1-3, p. 1-10, 1999.
- 38 HEIDEPRIEM, E.H.; RIZIOTI, C.; TAYLOR, E. **Novel photosensitive glasses**. Optoelectronic Research Centre. United Kingdom.
Disponível em: <<http://eprints.soton.ac.uk/17108/1/2360.pdf>>.
Acesso em: nov. de 2009.
- 39 STOOKEY, S.D. Photosensitive glass: a new photographic medium. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 41, n. 4, p. 856-861, 1949.
- 40 BROER, M. M.; KROL, D. M.; DIGIOVANNI, D. J. Highly nonlinear near-resonant photo darkening in a thulium-doped aluminosilicate glass fiber. **Optical Letters**, v.18, n.10, p.799, 1993.
- 41 MASAHIRO, I. Photochromism: memories and switchess introduction. **Chemical Review**, v. 100, n. 5, p. 1683-1684, 2000.
- 42 LEHNINGER, A.L. **Princípios de bioquímica**. 2. ed. São Paulo: Sarvier, 1995.v.1.p.39.
- 43 MANARA, D.; GRANDJEAN, A.; NEUVILE, D.R. Structure of borosilicate glasses and melts: a revision of yun, bray and dell model. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n.50-51, p. 2528-2531, 2009.
- 44 STOOKEY, S.D.; BEALL, G.H.; PIERSON J.E. Full-color photosensitive glass. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 10, p. 5114-5123, 1978.
- 45 CARDINAL, T.; FARGIN, E.; NAZABAL, V.; FLEM, G.; BOITEUX, S.; DUCASSE, L. Glass local structure and optical nonlinearities of oxide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 239, n. 1-3, p. 131-138. 1998.
-

- 46 GLEBOV, L.B.; GLEBOVA, L.; TSECHOMSKII, V.; GOLUBKOV, V. Study of structural transformations in photo-thermo-refractive glass by SAXS and XRD. School of Optics/CREOL, University of Central Florida, Florida, 2002. Disponível em: <<http://ppl.creol.ucf.edu/pub-220.pdf>>. Acesso em: abr. 2010
- 47 GLEBOV L.B; GLEBOVA, L Swelling of photo-thermo-refractive glass resulted from thermal development. **Glass Science and Technology - Glastechnische Berichte** v.75, n.C2, p. 294-297, 2002.
- 48 GLEBOV L.B Linear and nonlinear photoionization of silicate glasses. **Glass Science and Technology - Glastechnische Berichte** v.75, n.C3, p. 298-301, 2002.
- 49 UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA. Oleg Efimov, Leonid Glebov, Vadim I Smirnov. **High efficiency volume diffractive elements in photo-thermo-refractive glass**. US 6,673,497 B2. January 6, 2004.
Disponível em:< <http://ppl.creol.ucf.edu/pub-210.pdf>>. Acesso em: maio 2010.
- 50 GLEBOV, L.B. Photochromic and photo-thermo-refractive (PTR) glasses. In: SCHWARTZ, Mel. **Encyclopedia of smart materials**. New York: John Wiley & Sons, 2002. Disponível em: <<http://ppl.creol.ucf.edu/pub-199.pdf>>. Acesso em: maio 2010.
- 51 GLEBOV, L.B. Kinect modeling in photosensitive glass. **Optical Materials**, v.24, n.4, p. 413-418, 2004.
- 52 DAI, Y.; QIU, J.; HU, X.; YANG, L.; JIANG, X.; C. ZHU; YU, B. Effect of cerium oxide on the precipitation of silver nanoparticles in femtosecond laser irradiated silicate glass. **Applied Physics B**, v.84, n. 3, p.501–505. 2006.
- 53 ROJAS, S. S. **Propriedades térmicas e estruturais do sistema CaB4O7-CaB2O4 visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente**. 2005. 98p. Dissertação (Mestrado em física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 54 MPX and PRO ICP-OES spectrometers: operation manual. Victoria: VARIAN, 2001.p.1-8. (Vista Series ICP-OES Spectrometers).
- 55 GABBOT, P. **Principle and applications of the thermal analysis**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008. 464p.
- 56 ARAÚJO, E.B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n.3, p 359-362, 1998.
-

57 MANNHEIMER, W. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: Editora Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2002. 226p.

58 GUINIER A. **X-ray diffraction, in crystals imperfect crystal, and amorphous bodies**. San Francisco: Freeman and Company, 1963. 379p.

59 BASE de Dados de Estruturas Cristalinas: ICSD® e CrystMet. CAPES/CNPq. Disponível em:

<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites?cust=capes&perfil=bdec&style=capes&action=bdec&noip=1>. Acesso em: 2009-2010.

60 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Editora UNESP, 1996. 224p.

61 MAZALI, I.O.; ALVES, O.L.; GIMENEZ, I. F. Estudo por espectroscopia micro-Raman dos mecanismos de separação de fase em vidros fosfatos de metais de transição. **Química Nova**, v.32, n.7, p. 595-622, 2009.

62 TURRELL, G.; CORSET, J., **Raman Microscopy: developments and applications**. London: Academic Press 1996. 463p.

63 FREITAS JUNIOR, J. A. ; SANGHERA, J. S.; STROM, U.; PUREZA, P. C.; AGGARWAL, I. D. Raman scattering studies of microcrystalline inclusions in fluoride glasses and fibers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 140, p. 166-171, 1992. **Proceedings of the Seventh International Symposium on Halide Glasses**.

64 AVANSI JUNIOR, W. **Modificação e cristalização do sistema vítreo BaO-B2O3-RO2 (R=Ti,Si) utilizando a radiação de um laser de CO2**. 2006. 96 p. Dissertação (Mestrado em Física)- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

65 FAVARIM, H. R. **Estudos dos processos fotoquímicos em heteroestruturas orgânicas que utilizam chaveamento de luz por fotoalinhamento molecular**. 2006. 139p. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

66 BORGES, C.A.M., **Propriedades ópticas de polímeros conjugados: o efeito das interfaces**. 2005. 166p. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

- 67 BORGES, C.A.M.; RODRIGUES, C.A.; FARIA, R.M.; GUIMARÃES, F.E.G., Strong luminescence intensity modulation near a metal-organic interface. **Synthetic Metals**, v 154, n.1-3, p. 133-136, 2005.
- 68 MOTSUKE, P. **Apostila sobre fotoluminescência**. Campinas: IF/Unicamp/ Laboratório de Pesquisas em Dispositivos, 1988. 179 p.
- 69 DORIS, E. Photoluminescence in glasses and glass ceramics. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 2, 2009. International Seminar on Science and Technology of Glass Materials. DOI:10.1088/1757-899X/2/1/012001.
- 70 LEITE, R. C. **Fotoluminescência**. Curitiba: Editora Corpo Mente, 1999. 182p.
- 71 PERNICE, P.; ESPOSITO, S.; ARONNE, A.; SIGAEV, V.N. Structure and crystallization behavior of glasses in the BaO–B₂O₃–Al₂O₃ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 258, n. 1-3, p. 1-10, 1999.
- 72 FEITOSA, C. A. C.; MASTELARO V. R.; ZANATTA, A. R.; HERNANDES, A. C.; ZANOTTO, E. D. Crystallization: texture and second-harmonic generation in TiO₂–BaO–B₂O₃ glasses. **Optical Materials**, v.28, n. 8-9, p.935–943, 2006.
- 73 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I. general theory. **Journal of Chemical Physics**, v 7, n.21, p.1103-1112, 1939.
- 74 ZANOTTO, E. D. Surface nucleation in a diopside glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.130, n 2, p. 217-219, 1991.
- 75 ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M. Recent studies of internal and surface nucleation in silicate glasses. **Philosophical Transactions of Royal Society of London A.**, v.361, n.1804, p.591-613, 2003.
- 76 MULLER, R.; ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.274, n.1-3, p. 208-231, 2000.
- 77 SOUZA, L. A. **Problemas correntes na cristalização de vidros boratos, silicatos e teluritos**. 2004. 181p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
-

78 FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D. Surface and volume nucleation and growth in TiO₂-cordierite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.246, n 6, p.115-127, 1999.

79 HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. p.80-81.

80 BORGES, V.G. **Caracterização de sistemas vítreos baseados no formador B₂O₃ e P₂O₅ dopados com CeO₂** 2006. 167p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

81 YOUNG, S.L., WON, H.K. Effect of neodymium: yttrium aluminum garnet laser irradiation on glass crystallization in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass. **Journal American Ceramic Society**, v. 84, n. 10, p. 2433-2435, 2001.

82 LUMEAU, J.; GLEBOVA, L., GOLUBKOV, V.; ZANOTTO, E.D.; GLEBOV, L.B. Origin of crystallization-induced refractive index changes in photo-thermo-refractive glass. **Optical Materials**, v.32, n. 4, p. 139-146, 2009.

83 DAY, Y, QIU J.; HU, X.; YANG, L.; ZHU, C.; YU, B. Effect of cerium oxide on the precipitation of silver nanoparticles in femtosecond laser irradiated silicate glass. **Applied Physical B**, v. 84, n.5, p. 501-505, 2006.

84 GLEBOV, L.B. Photosensitive glass for phase hologram recording. **Glass Science and Technology - Glastechnische Berichte**, v.71, n.C 4, p. 85-90, 1998.

85 GLEBOV, L.B. Linear and nonlinear photoionization of silicate glasses. **Glass Science and Technology**, v.75, nC2, p. 1-6, 2002.

86 GLEBOV, L. B.; GLEBOVA, L. Swelling of photo-thermo-refractive glass resulted from thermal development. **Glass Science and Technology**, v.75, n C 2, p. 294-297, 2002.

87 LUMEAU, J.; GLEBOVA, L.; GUILHERME, P.S.; ZANOTTO, E.D.; GLEBOV, L.B. Effect of cooling on the optical properties and crystallization of UV-exposed photo-refractive glass. **Journal of non-Crystalline Solids**, v.345, n 6, p. 4730-4736, 2008.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)