

## L1- DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO

Vidro, de um modo geral, é um dos materiais mais utilizados pelo homem e também um dos mais antigos, sendo que algumas referências datam de 6000 ou 5000 a.C. (1). Até hoje a ciência dos vidros ainda é dominada praticamente pelos vidros óxidos, principalmente a base de sílica. Suas aplicações são inúmeras: vão desde a simples fabricação de vidros planos, utensílios domésticos, vidraria de laboratório, até aplicações mais nobres como a fabricação de fibras ópticas, que compõem complexos sistemas de telecomunicações ou sua utilização em lasers.

Embora antigo, do ponto de vista científico, foi somente a partir da década de 60 que ocorreu maior interação entre pesquisa científica e aplicação tecnológica dos vidros, envolvendo vários profissionais, tais como químicos, físicos e engenheiros.

Tais pesquisas permitiram encontrar também novas classes de vidros, dentre as quais destacamos a dos haletos. Contrastando com os vidros óxidos, em particular os silicatos, que também podem se formar naturalmente, vidros a base de haletos inorgânicos são totalmente sintéticos e seu desenvolvimento deu-se somente na metade da década de 70. Antes, porém, já se conheciam alguns haletos que quando fundidos tornavam-se altamente viscosos e formavam vidros facilmente quando resfriados (3). Estes haletos eram  $\text{BeF}_2$  e  $\text{ZnCl}_2$ , resultando em vidros de estrutura semelhante a dos vidros de sílica.

O interesse nos vidros de berílio ( $\text{BeF}_2$ ) como componentes para lasers deveu-se às boas propriedades ópticas que este vidro apresentava, como baixos índice de refração e dispersão (4), e também a alta estabilidade frente a devitrificação. No entanto, devido a alta toxicidade e higroscopia, o desenvolvimento destes materiais foi muito limitado.

A higroscopia foi também um fator limitante no desenvolvimento tecnológico dos vidros de  $\text{ZnCl}_2$ , embora apresentassem extensa janela de transmissão desde o ultravioleta até aproximadamente  $12 \mu\text{m}$ , na região do infravermelho.

O grande impulso no desenvolvimento de pesquisas sobre vidros haletos, principalmente os fluoretos, deve-se a Poulain et al. (5) que estudavam o sistema binário cristalino  $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2$  e observaram que este sistema vitrificava com a adição de determinadas quantidades de  $\text{NaF}$ . A partir desta descoberta várias composições têm sido estudadas por diferentes grupos, devido a extensa janela de transmissão no infravermelho que estes materiais

apresentam, chegando até 7  $\mu\text{m}$  em algumas composições, enquanto para os vidros de sílica esta transparência atinge apenas 2,5 - 3,0  $\mu\text{m}$ . Esta alta transparência na região do IV permite uma série de aplicações, por exemplo, em sistemas de telecomunicações no qual o principal objetivo é obter-se fibras com baixa atenuação óptica. Com fibras de sílica isto não é mais possível pois já atingiu-se a atenuação mínima, que é de 0,2 dB/Km em 1,55  $\mu\text{m}$ . Neste sentido, os vidros fluoretos vêm se apresentando como fortes candidatos, por apresentarem uma atenuação teórica entre  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  dB/Km em 2,5  $\mu\text{m}$ . A grande estabilidade frente a cristalização também foi um ponto determinante no rápido crescimento desta família de vidros.

Entretanto, a adição de vários componentes nestes vidros com o objetivo de melhorar suas propriedades físicas e químicas fez surgir, a partir do começo da década de 80, uma nova classe de vidros de fluoretos: os vidros a base de fluoreto de índio ( $\text{InF}_3$ ) ou fluoroindatos. Estes vidros apresentam propriedades ainda mais interessantes do que os vidros fluorozirconatos, embora não estejam completamente caracterizados. Até o momento sua estrutura é praticamente desconhecida. A figura I.1.1 compara a transmissão no I.V. para um vidro a base de fluoreto de índio de composição  $\text{InF}_3$  -  $\text{ZnF}_2$  -  $\text{BaF}_2$  -  $\text{SrF}_2$  -  $\text{CaF}_2$  (IZBSC) juntamente com outros vidros. O vidro fluoroindato apresenta-se mais transparente na região do IV, quando comparado com o vidro fluorozirconato ZBLAN ( $\text{ZrF}_4$  -  $\text{BaF}_2$  -  $\text{LaF}_3$  -  $\text{AlF}_3$  -  $\text{NaF}$ ) e de mesma transparência que o vidro BIZYbT ( $\text{BaF}_2$  -  $\text{InF}_3$  -  $\text{ZnF}_2$  -  $\text{YbF}_3$  -  $\text{ThF}_4$ ).

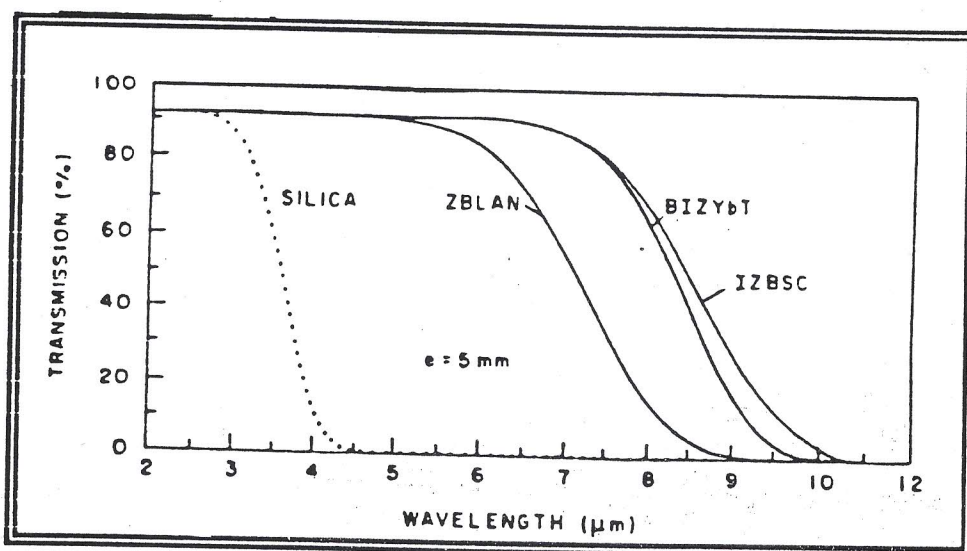


Figura I.1.1 - Transmissão dos vidros sílica, ZBLAN, BIZYbT e IZBSC (6)



## I.2 - DEFINIÇÃO

Várias tentativas foram feitas para definir o que é um vidro. Alguns o definem como sendo um “sólido não-cristalino”, outros como sendo um “sólido inorgânico obtido do resfriamento de um líquido de modo a evitar-se a cristalização (A.S.T.M.)”. Entretanto, estas definições não são plenamente satisfatórias, uma vez que restringem o tipo de material que pode formar um vidro bem como o modo de obtê-lo.

ZARZYCKI (7) apresenta uma definição tratando o vidro como um “sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea”. Esta definição não impõem qualquer restrição quanto ao modo de se obter um vidro, nem ao tipo de material que pode formá-lo.

Afinal o vidro é ou não um sólido? Se observarmos um vidro neste exato momento afirmaremos com certeza que trata-se de um sólido, que é definido como tendo forma e volume fixos. No entanto, se o mesmo vidro for observado decorrido um longo intervalo de tempo (talvez centenas de anos), notar-se-á que houve um escoamento de material da parte superior para a base, propriedade esta característica de líquidos.

Será que podemos dizer que o vidro encontra-se em um estado intermediário entre um sólido e um líquido, porque apresenta propriedades de ambos?

Para melhor compreensão da definição de Zarzycki, detalharemos a seguir os termos “sólido não-cristalino” e “transição vítrea”.

### I.2.1 - Sólido não-cristalino

Por “sólido não-cristalino” entende-se aquele que não apresenta linhas de difração de raios X, ou seja, não há ordem a longo alcance, embora possa haver ordem a curto alcance. A função de distribuição radial é uma ferramenta importante nos estudos estruturais de materiais amorfos. Ela define o número médio de átomos a uma distância  $r + dr$  de um átomo qualquer tomado como referência. Esta função é dada por

$$4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (1)$$

sendo que  $\rho(r)$  é a densidade radial. A figura I.2.1.1 mostra, esquematicamente, a relação da função  $\rho(r)$  com uma representação bidimensional da estrutura amorfa. Picos em  $\rho(r)$  correspondem a diferentes esferas de coordenação. A definição de picos para somente algumas esferas de coordenação caracteriza a ordem a curta distância presente nos vidros. A figura I.2.1.2 apresenta curvas de distribuição radial para diferentes estados de agregação. Para um cristal, o arranjo continua indefinidamente para  $r \rightarrow \infty$ , que corresponde a ordem a longa distância do arranjo cristalino. Observa-se também a semelhança das curvas entre os vidros e os líquidos.

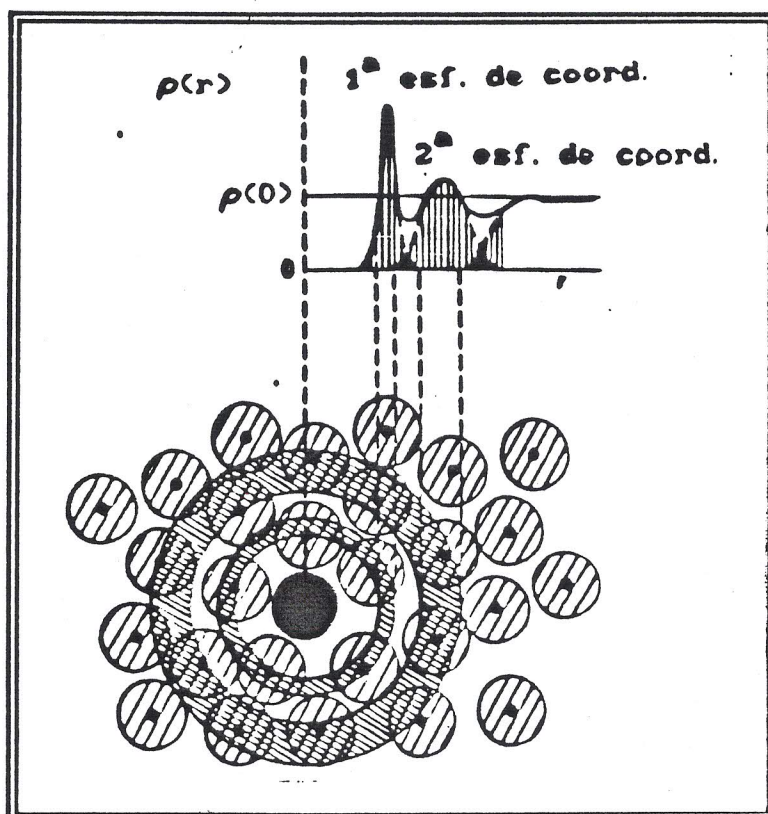


Figura I.2.1.1 - Representação esquemática da relação de picos da função densidade  $\rho(r)$  com a estrutura, em um sólido amorfo (7A)



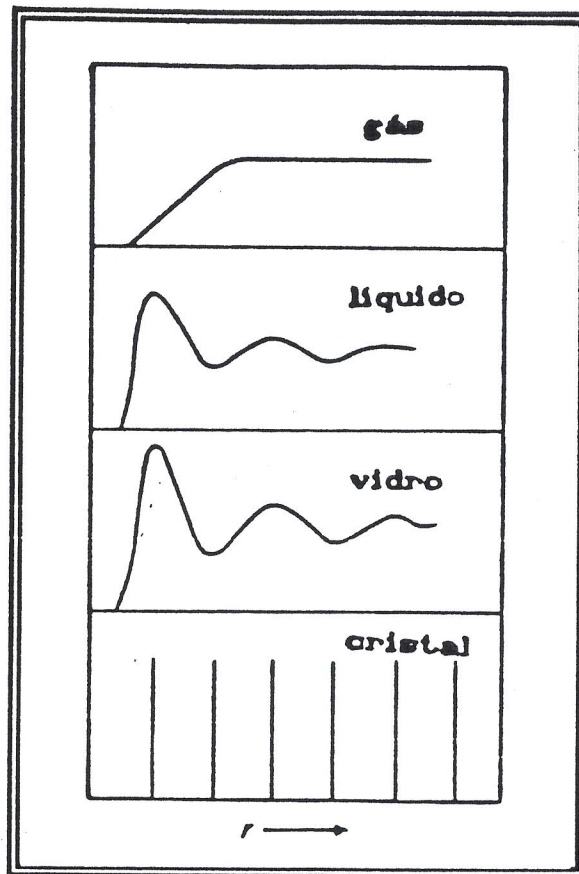


Figura I.2.1.2 - Curvas de distribuição radial para diferentes estados de agregação (7B)

### I.2.2 - Transição vítrea

A transição vítrea é um fenômeno característico de materiais vítreos. É ela que diferencia o comportamento entre os vidros e outros materiais também amorfos. Para entender melhor a transição vítrea seria melhor acompanhar a evolução de alguma variável termodinâmica, como o volume específico  $V$ , ou a entalpia  $H$ , em função da temperatura. No entanto, fatores cinéticos também precisam ser considerados para compreensão do fenômeno.

## - Considerações termodinâmicas

Partindo-se de um líquido a altas temperaturas, o abaixamento da temperatura provoca uma rápida contração de volume (figura I.2.2.1). Quando atinge-se o ponto de fusão  $T_f$ , dois fenômenos podem ocorrer: a formação de um cristal ou de um vidro.

Quando o líquido cristaliza observamos uma descontinuidade no volume, no ponto de fusão. Ao final da cristalização, a temperatura e o volume continuam a diminuir, mas a inclinação da curva torna-se inferior àquela do líquido inicial.

Quando o líquido resulta em um vidro, ao contrário do cristal, não notamos nenhuma descontinuidade em torno de  $T_f$ . Neste ponto ocorre um prolongamento da curva do líquido, ou seja, a extrapolação se faz sem descontinuidade à passagem pela temperatura  $T_f$ . Tudo se passa como se o sistema "ignorasse" o ponto de fusão e o líquido inicial torna-se um líquido super-resfriado. Imaginemos que devido a um resfriamento extremamente lento, possamos manter este estado metaestável até o zero absoluto. A inclinação da curva característica do líquido super-resfriado é maior que a do cristal, e haverá um momento em que estas duas curvas irão se cruzar. Após este ponto, nos deparamos com uma situação paradoxal na qual o volume (ou entalpia) do vidro será inferior ao cristal, o que é contrário aos princípios da termodinâmica. Por consequência, esta situação de líquido super-resfriado não pode, termodinamicamente, se prolongar após certa temperatura  $T_0$ , a partir da qual ele torna-se um sólido. Esta transição de líquido super-resfriado para um estado sólido, a uma determinada temperatura, é própria dos vidros e é chamada de "transição vítrea ( $T_g$ )".

No entanto, esta temperatura não apresenta um valor fixo para uma determinada composição vítrea, como ocorre com  $T_f$  (à pressão constante), mas varia ligeiramente com a velocidade na qual o líquido é resfriado. A figura I.2.2.2 mostra a influência da velocidade de resfriamento na determinação de  $T_g$ . Um resfriamento rápido tem como efeito deslocar  $T_g$  para temperaturas mais elevadas, enquanto um resfriamento lento desloca  $T_g$  para temperaturas mais baixas. Assim  $T_g$  pode ser definida mais precisamente como um intervalo de transição vítrea.



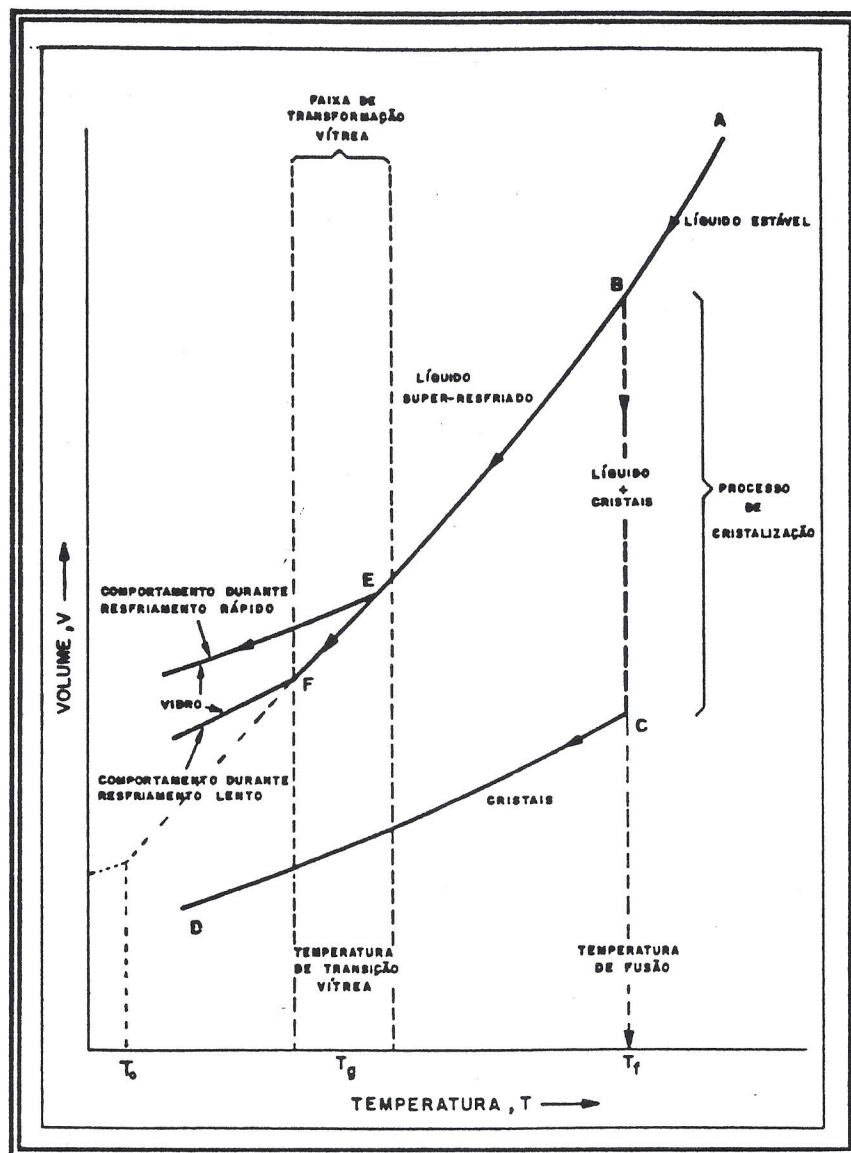


Figura I.2.2.1 - Variação do volume específico em função da temperatura durante o super-resfriamento de um líquido (7C)

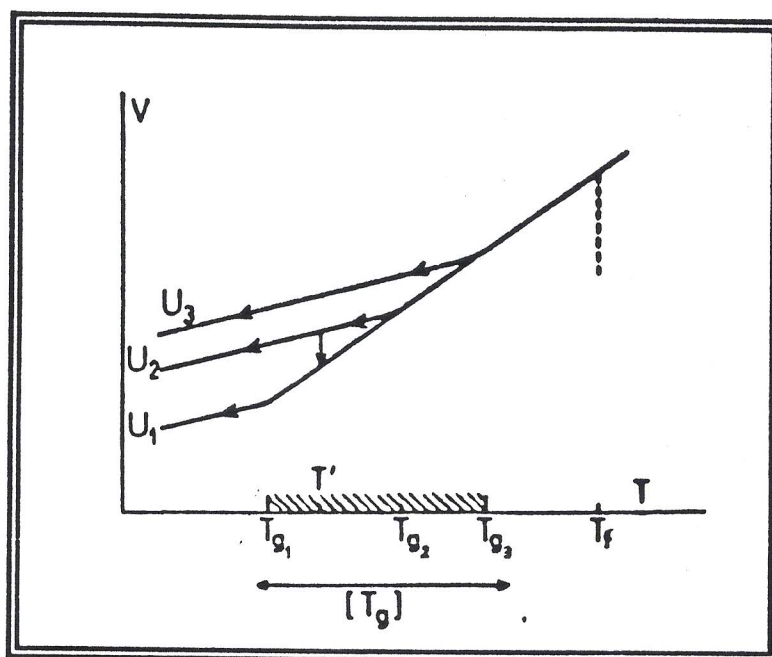


Figura I.2.2.2 - Influência da velocidade de resfriamento na posição de  $T_g$ . Velocidades de resfriamento  $U_1 < U_2 < U_3$ . Região destacada: intervalo de transição vítrea ( $T_g$ ) (7D)

#### - Considerações cinéticas

Considerações termodinâmicas mostraram que na  $T_g$  certas grandezas variam tais como volume, calor específico, enquanto outras, não mostram nenhuma descontinuidade. É o caso da viscosidade. É curioso notar que independentemente da natureza do vidro (silicato, polímero, vidro orgânico, metal vítreo), a transição vítrea se produz sempre quando a viscosidade ultrapassa um valor de  $10^{13}$  poises. Parece então que a transição vítrea está ligada a um fenômeno cinético de difusão e não somente a uma necessidade termodinâmica.

Durante o resfriamento de um líquido, os movimentos moleculares ou atômicos se tornam mais e mais lentos a medida que a temperatura diminui e a viscosidade aumenta. No momento da transição vítrea, podemos imaginar que os movimentos macroscópicos já estão congelados, assistimos, então, a imobilização rápida e cooperativa de movimentos locais.

Notamos que nas vizinhanças de  $T_g$ , aparece um movimento microscópico local fixo. Consequentemente, as grandezas ligadas a estes movimentos (calor específico, coeficiente de dilatação) vão bruscamente passar de um valor característico de líquido a um valor carac-



terístico de um sólido. As grandezas ligadas aos movimentos macroscópicos (como a viscosidade), ao contrário, não apresentarão nenhuma descontinuidade.

A transição vítrea apresenta um interesse prático evidente. É próximo a esta temperatura que efetuamos o recozimento de um vidro. A temperatura será suficiente para permitir uma organização local, mas será muito baixa para conduzir a um estado viscoso que deforme o vidro ou que favoreça o aparecimento de núcleos de cristalização.

### **-Determinação da transição vítrea**

#### Análise térmica

A calorimetria exploratória diferencial (DSC), constitui um meio prático e rápido de medir a  $T_g$ . A figura I.2.2.3 (A) representa a variação de entalpia H com a temperatura. Observarmos que a capacidade calorífica dada por

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (2)$$

sendo que a curva  $C_p = f(T)$ , figura I.2.2.3 (B), é a curva derivada da variação de  $H \times T$ . Acima de  $T_g$ , o valor de  $C_p$  é aquele do líquido, e abaixo é o do vidro. Existe então uma separação na curva, que é mais acentuada quando há diferença entre a  $C_p$  do vidro e do líquido.

Na região da transição vítrea, a evolução de  $C_p$  é mais complexa, pois a variação da entalpia com a temperatura apresenta uma singularidade: quando aquecemos o vidro, a entalpia aumenta ( $\Delta H = C_p \Delta T$ ), e na região de transição vítrea a entalpia do vidro torna-se inferior a do líquido fundido. Como este último constitui um estado de equilíbrio termodinâmico, o valor da entalpia do vidro deve então aumentar mais rapidamente para "alcançar" a curva do líquido. Isto se traduz sobre a curva derivada por uma separação toma a forma de um pico endotérmico.

A teoria da calorimetria exploratória diferencial mostra que a curva resposta deste dispositivo é aquela da evolução do fluxo de calor ( $C_p$ ) em função da temperatura. O valor

de  $T_g$  é obtido traçando-se a tangente à curva e a tangente ao ponto de inflexão, sendo que a intersecção destas duas curvas permite a determinação de  $T_g$ , que é ilustrada na figura I.2.2.4.  $T_x$  corresponde à temperatura de início da cristalização.

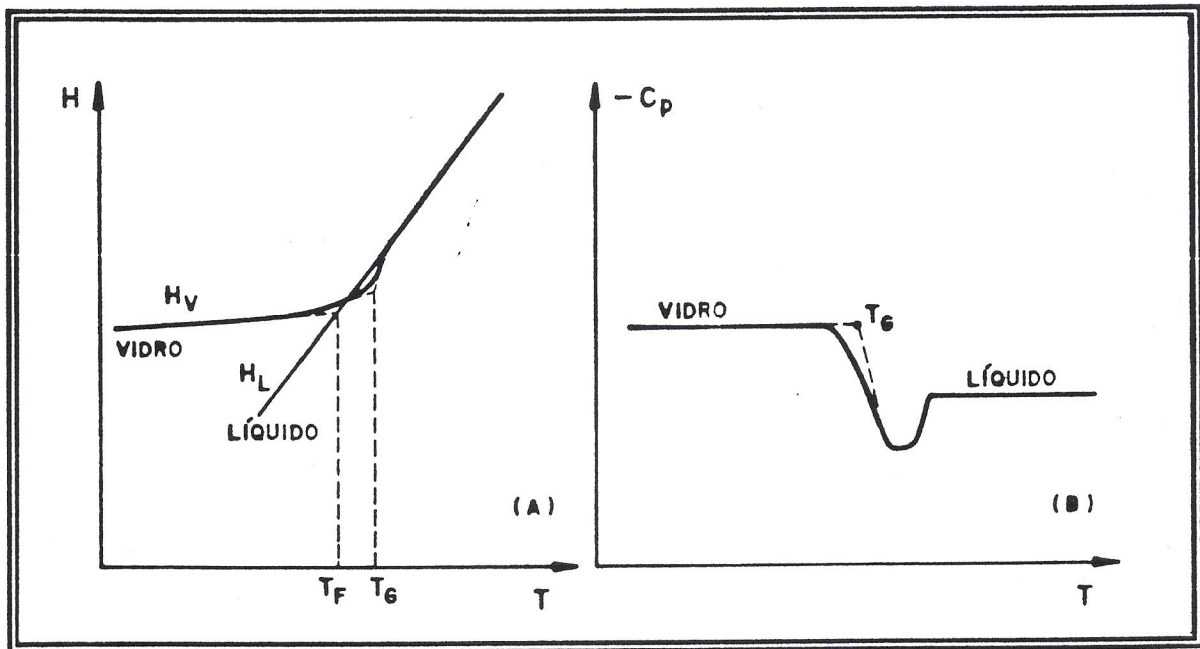


Figura I.2.2.3 - Variação da entalpia H (A) e do calor específico  $C_p$  (B) em função da temperatura na formação de um vidro (7-E)



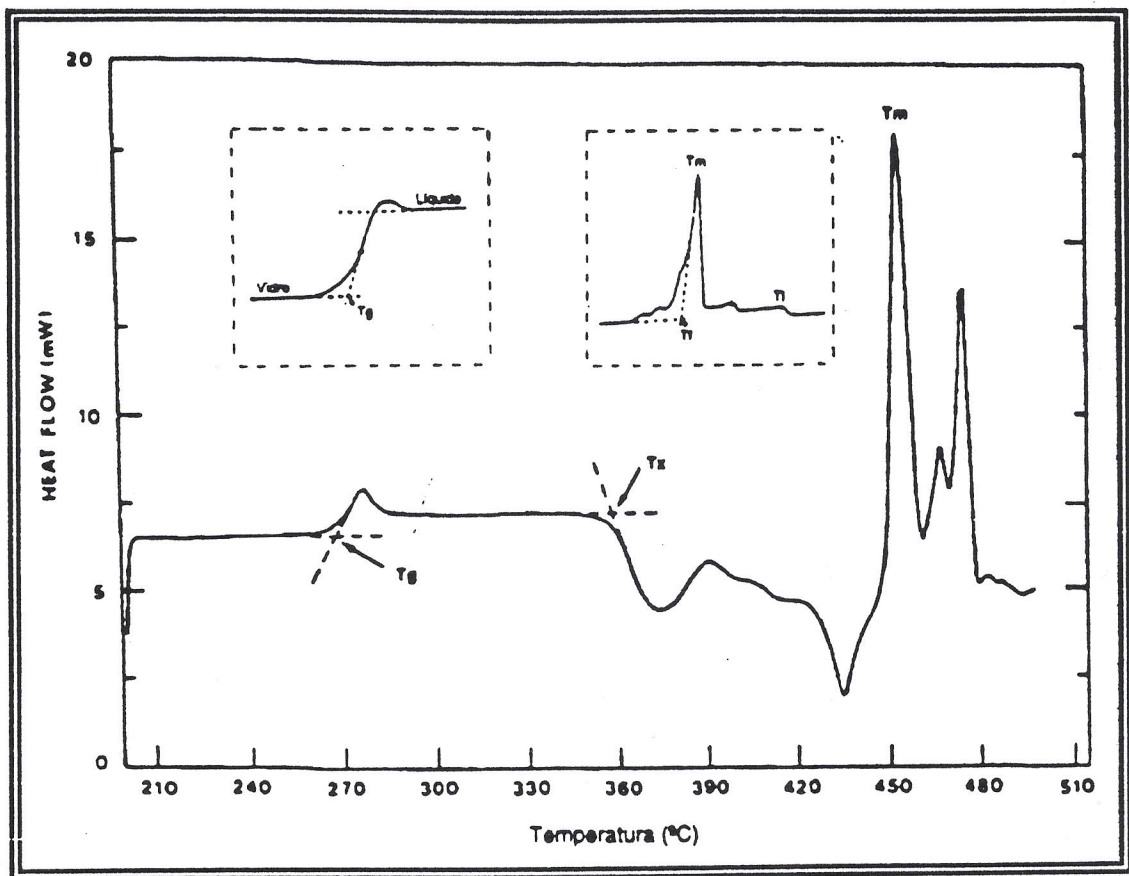


Figura I.2.2.4 - Curva DSC de um vidro ZBLAN ilustrando a determinação de  $T_g$  e  $T_x$  (7F)

### I.3 - CONDIÇÕES PARA A FORMAÇÃO DE VIDROS

Numerosas tentativas foram feitas para explicar a formação ou não dos vidros. Podemos classificá-las em duas: (1) umas partem de considerações estruturais, geometria dos componentes dos vidros, força de ligação, etc; (2) e outras são fundadas em condições termodinâmicas e cinéticas, que desconsideram a estrutura.

### I.3.1 - Condições Estruturais

As primeiras pesquisas sobre as condições de formação dos vidros são baseadas essencialmente nos aspectos estruturais, tais como as forças de ligação, os agrupamentos dos elementos, diferença de eletronegatividade, etc.

GOLDSCHMIDT (8) tentou relacionar facilidade de formação de vidro com a razão  $r_M/r_O$ , sendo  $r_M$  o raio do íon M e  $r_O$  o raio do oxigênio, para óxidos do tipo  $M_mO_n$ . Ele encontrou que alguns óxidos, cuja razão esteja entre 0.2-0.4, podem formar vidro. Esta região, em geral, corresponde a arranjos tetraédricos de átomos de oxigênio ao redor do átomo M. Goldschmidt acreditava que configurações tetraédricas eram necessárias para a formação do vidro. Entretanto, foi demonstrado posteriormente que, nem todos os óxidos cujas razões estejam dentro deste limite formam vidro. Por exemplo, BeO apresenta uma razão muito próxima do valor encontrado para SiO<sub>2</sub>, e no entanto nunca foi preparado na forma vítrea. As condições para a formação de um vidro parecem ser mais complexas.

ZACHARIASEN (9) propôs alguns critérios para a formação de vidro a partir de óxidos do tipo  $M_mO_n$ , que são apresentados abaixo:

1. o número de ligantes ao redor do átomo M deve ser pequeno;
2. nenhum oxigênio deve estar ligado a mais de dois cátions M;
3. os poliedros podem ter vértices comuns mas não arestas nem faces comuns;
4. no mínimo três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Zachariasen distinguiu, logo em seguida, três categorias de cátions que intervêm nos vidros:

- cátions formadores de rede, no qual os óxidos podem formar um vidro
- cátions modificadores de rede, no qual os óxidos não podem por si só formar vidros, mas podem se incorporar à rede formadora
- cátions intermediários, no qual os óxidos são tanto formadores como modificadores, dependendo do caso

Não se pode esquecer, no entanto, que o modelo de Zachariasen foi desenvolvido especificamente para os vidros óxidos e deve ser aplicado com cautela a outros tipos de vidros. Foi provado que o modelo de Zachariasen sofre numerosas exceções. Contrariamente às suas idéias, óxidos de coordenação octaédrica podem formar vidro. No modelo de Zachariasen falta generalização. No entanto é o modelo mais aceito até hoje para a formação de vidros.

Outros pesquisadores tentaram unir vitrificação com ligações interatômicas na estrutura. Segundo SUM (10), a tendência de um líquido  $MO_n$  à vitrificação depende da força de ligação M - O. O valor desta força de ligação se obtém dividindo-se a energia de dissociação  $E_d$  pelo número de coordenação do metal M no estado de vapor.

### **L3.2 - Condições Termodinâmicas e Cinéticas**

O vidro corresponde a um estado metaestável. Condenado pela termodinâmica (10.A), ele deve sua existência à cinética que impede sua transformação em direção a um estado cristalino mais estável devido à barreira imposta pelo aumento da viscosidade do meio com a diminuição da temperatura.

Para descrever a aproximação termodinâmica e cinética, vamos examinar o que ocorre no momento da solidificação de uma fonte, quando o líquido pode resultar em um sólido cristalino ou em um vidro. Quais são os fatores que orientam em uma direção e não em outra. Veremos que a cinética tem uma importante participação.

A cristalização de um líquido coloca em jogo dois processos elementares: germinação (ou nucleação) e crescimento.

#### **- Germinação ou Nucleação**

Consideremos um líquido próximo da temperatura de fusão  $T_f$ . As flutuações térmicas conduzem, em um certo momento, a um conjunto de átomos em posições correspondentes àquelas que eles terão em um cristal. Essas quantidades podem evoluir em duas direções:



uma dispersão que resultará em um líquido desordenado, ou ao contrário, uma aglomeração que conduz a um núcleo cristalino. Vejamos em quais condições este último processo será favorecido.

Suponhamos, para simplificar, que temos uma nucleação homogênea e que o núcleo tenha a forma de uma esfera de raio  $r$ . A formação desta quantidade necessita de uma variação de energia livre  $\Delta G$  em relação ao líquido, dada por:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s \quad (3)$$

O primeiro termo corresponde à formação de um núcleo de volume  $4/3\pi r^3 \Delta G_v$ , mostrado como a diferença de energia livre entre um volume unitário de líquido e do sólido correspondente,  $\Delta G_v$  é negativo para  $T < T_f$ . O segundo termo, positivo, corresponde à formação de uma interface sólido/líquido. Quando  $r$  é pequeno, o termo em  $r^2$  predomina sobre  $r^3$ ,  $\Delta G$  é positivo e o núcleo se dissocia. Quando  $r$  é grande, o termo  $r^3$  é que predomina,  $\Delta G$  torna-se negativo e o núcleo aumenta podendo resultar em um cristal.

Vemos que existe um raio crítico  $r_c$  abaixo do qual o núcleo não pode aumentar. Este valor se obtém no máximo de  $\Delta G$ , quando a derivada de  $\Delta G$  em relação a  $r$  é zero. Temos,

$$r_c = -\frac{2\Delta G_s}{\Delta G_v} \quad (4)$$

A barreira termodinâmica corresponde a  $\Delta G_{max} = W$  é dada por:

$$W = \frac{16\pi(\Delta G_s)^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (5)$$

A formação de núcleos intervém também nos fenômenos de difusão através da região interfacial.

A velocidade de nucleação  $I$  é proporcional à:

$$I \propto \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G'}{RT}\right) \quad (6)$$

na qual  $\Delta G'$  é a energia de ativação da difusão (barreira cinética da nucleação). A velocidade de nucleação  $I$  depende de dois fatores (termodinâmico  $W$  e cinético  $\Delta G'$ ) que variam em sentidos opostos:  $W$  diminui e a viscosidade aumenta, quando  $T$  diminui. A curva  $I$  passa então por um máximo (figura I.3.2.1).

**- Crescimento**

Durante o crescimento do núcleo, observamos dois movimentos de difusão:

- do líquido em direção ao sólido:

$$V_{ls} \propto \exp\left(-\frac{\Delta g'}{RT}\right) \quad (7)$$

- do sólido em direção ao líquido:

$$V_{sl} \propto \exp\left\{-\frac{(\Delta g + \Delta g')}{RT}\right\} \quad (8)$$

A velocidade de crescimento  $U$  do núcleo levará em conta esses dois processos. Ela será proporcional a :

$$U \propto \exp\left(-\frac{\Delta g'}{RT}\right) \left(1 - \exp\frac{\Delta g}{RT}\right) \quad (9)$$

sendo  $\Delta g$  e  $\Delta g'$  a barreira de energia relacionada à transferência sólido-líquido e líquido-sólido, respectivamente.

Novamente encontramos dois termos:

- um termo termodinâmico  $\Delta g$  que corresponde a diferença de energia livre entre o líquido e o sólido
- um termo cinético que corresponde a barreira de energia que um átomo deve atravessar para fixar-se ao núcleo na posição que ele ocupará no cristal.

A curva dando a velocidade de crescimento  $U$  passará também por um máximo, na qual a posição será evidentemente diferente daquela de  $I$ .

A análise da figura I.3.2.1 mostra que a cristalização de uma fonte ao resfriamento é possível somente na região de encontro das curvas  $I$  e  $U$ . Na verdade é necessário que tenhamos simultaneamente velocidades de nucleação e crescimento não nulas. Se as curvas não se cruzam, podemos facilmente obter um vidro, mesmo com as velocidades relativamente lentas. É o caso dos sistemas a base de  $\text{SiO}_2$  utilizados na indústria do vidro.

Uma primeira possibilidade de obter-se um vidro consiste em variar a composição do material de maneira a afastar as curvas  $I$  e  $U$ . Podemos ainda diminuir a cristalização atravessando rapidamente a região crítica, a qual não possibilita ao núcleo tempo suficiente para se formar. Esse é o princípio que utilizam as técnicas de "hiper



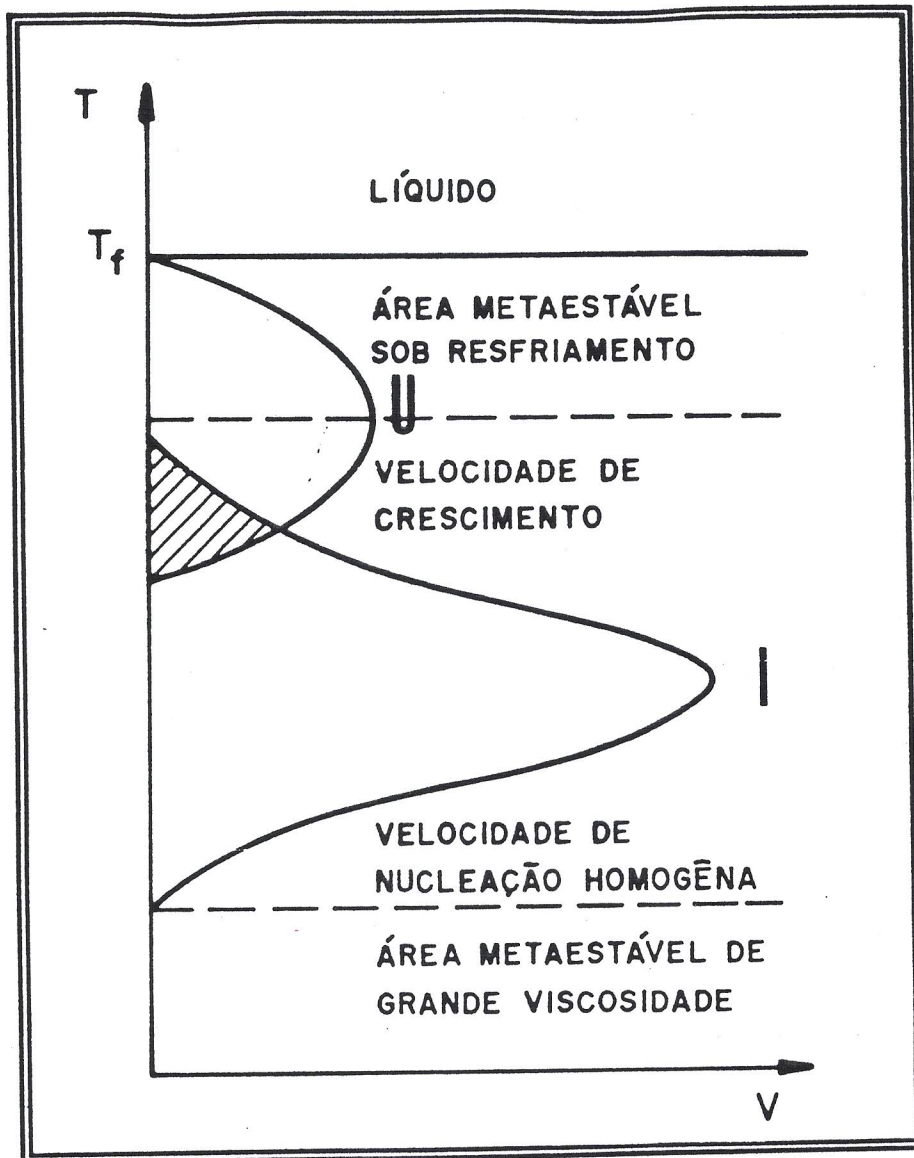


Figura I.3.2.1 - Velocidades de crescimento U e nucleação I

resfriamento” nas quais realizam-se resfriamento à velocidades por volta de  $10^6$  °C/seg.

Um outro fator importante, no mesmo sentido, está ligado à presença de defeitos no interior do material. A partir de uma fonte contendo numerosos defeitos, um cristal se formará mais facilmente do que um que não apresente defeitos. É assim que  $\text{SiO}_2$  (cristal que apresenta poucos defeitos) vitrificará mais facilmente que  $\text{TiO}_2$  (cristal susceptível a apresentar muitos defeitos) que cristalizará sempre.

Um último fator está ligado a viscosidade do líquido no ponto de fusão. Uma fonte muito viscosa vitrificará mais facilmente, pois os movimentos de difusão atômica necessários à nucleação e crescimento serão muito lentos.