

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

MESTRADO EM FÍSICA

Carolina Pereira Aranha

Estudo das propriedades microestruturais e ópticas do  
vidros  $\text{BaO-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

São Luis

2011

Carolina Pereira Aranha

Estudo das propriedades microestruturais e ópticas do  
sistema BaO-BaF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Maranhão (UFMA), como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Regina Célia de Sousa.

Co-orientador: Carlos Alberto Carneiro Feitosa.

São Luis

2011

Carolina Pereira Aranha

# Estudo das propriedades microestruturais e ópticas do sistema BaO-BaF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Maranhão (UFMA) como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Regina Célia de Sousa.

Co-orientador: Carlos Alberto Carneiro Feitosa.

Aprovado em \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup> Doutora Regina Célia de Sousa – Universidade Federal do Maranhão

---

Prof<sup>o</sup> Doutor Jerias Alves Batista – Universidade Federal do Maranhão

---

Prof<sup>o</sup> Doutor Aluísio Alves Cabral Junior – Instituto Federal do Maranhão

## **Agradecimento**

A Deus, ao meu marido, a minha família, pela paciência e apoio a mim oferecidos.

Aos professores Regina Célia de Sousa e Carlos Alberto Carneiro Feitosa pela atenção, incentivo e orientação que me foram disponibilizadas durante este trabalho.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, por colocar a nossa disposição o difratômetro de raios – X, e nos auxiliar na utilização do mesmo, quando visitamos o Campus da UFMA, em Imperatriz.

Ao Prof. Dr. Alusísio Alves Cabral Junior, pelas medidas de DSC, e demais auxílios prestados.

Ao Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal, por disponibilizar equipamentos do laboratório de Espectroscopia e Impedância, da UFMA.

A Ornan Rodrigues e aos companheiros de Mestrado, pelo auxílio e atenção que me foram dados durante este trabalho.

## RESUMO

Este trabalho teve por objetivo o estudo do sistema vítreo BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> e das fases obtidas a partir do processo de cristalização controlada do mesmo, em busca da obtenção da fase β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Foram estudadas amostras contendo entre 0% e 40% de fluoreto de Bário. A avaliação das propriedades microestruturais e ópticas foram realizadas através das técnicas de Análise Térmica Diferencial (DSC), Difração de raios-X, Microscopia Óptica, Microdureza, e absorção no visível e no Ultravioleta (UV). O estudo da microdureza das amostras revelou o aumento da resistência à tensão, com o aumento do teor de fluoreto na amostra. O aumento do teor de fluoreto na amostra também está relacionado com uma diminuição na T<sub>g</sub>, verificada através da medida de DSC. O estudo dos difratogramas das amostras na forma de pó cristalizadas mostrou que a predominância da fase β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é reduzida à proporção em que o teor de fluoreto excede os 10% na amostra, e para a amostra contendo 40% de fluoreto, os difratogramas das amostras em pó cristalizadas não-isotermicamente. Revelaram a predominância da fase Ba<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F, e as amostras com 20% e 40% de fluoreto apresentaram menor absorção óptica no visível.

## ABSTRACT

The objective of this work is to study the system BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> glassy phases and phases obtained from the process of controlled crystallization of it in pursuit of obtaining the  $\beta$ -phase BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. We studied samples containing between 0% and 40% barium fluoride. The evaluation of the microstructural and optical properties were performed using the techniques of Differential Scanning Analysis (DSC), X-ray diffraction (XRD), optical microscopy, microhardness, and absorption in the visible and ultraviolet (UV). The study of microhardness of the samples revealed an increase in tensile strength with increasing fluoride content in the sample. Increasing the fluoride content in the sample is also related to a decrease in T<sub>g</sub>, as verified by DSC. The study of XRD patterns of crystallized samples showed that the prevalence of  $\beta$ -phase is BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reduced as the fluoride content exceeds 10% of the sample, and for the sample containing 40% fluoride, the XRD patterns revealed the predominance of phase Ba<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F, and samples with 20% and 40% of fluoride showed the lowest optical absorption in the visible.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> - Gráfico da temperatura em função do Volume de um fundido sendo resfriado...	14
<b>Figura 02</b> - Representação Bidimensional: (a) do arranjo cristalino periódico de um cristal de composição $A_2O_3$ ; (b) representação da rede de um vidro do mesmo composto, caracterizado pela ausência de simetria e periodicidade.....	16
<b>Figura 03</b> - Gráfico da temperatura em função do tempo do tratamento térmico em um processo de formação de uma vitrocerâmica.....	18
<b>Figura 04</b> - Representação sistemática de uma rede aleatória de boro-oxigênio no vidro óxido de boro .....	20
<b>Figura 05</b> - Representação sistemática de uma rede aleatória de boro oxigênio com uma alta proporção de anéis – boroxol .....	21
<b>Figura 06</b> - Unidades Superestruturais que ocorrem em uma rede aleatória de boro oxigênio (a) grupo boroxol, $B_3O_6$ ; (b) grupo triborato, $B_3O_7$ ; (c) grupo ditriborato, $B_3O_8$ ; (d) grupo metaborato, $B_3O_9$ ; (e) grupo diborato, $B_4O_9$ ; (f) grupo pentaborato, $B_5O_{10}$ ; (g) grupo dipentaborato, $B_5O_{11}$ ; (h) tripentaborato, $B_5O_{12}$ .....	21
<b>Figura 07</b> - Diagrama de equilíbrio de Fase do sistema $BaO-B_2O_3$ .....	23
<b>Figura 08</b> - Estrutura do monocristal $\beta$ - $BaB_2O_4$ (a) no eixo óptico; (b)na direção do plano basal.....	24
<b>Figura 09</b> - Diagrama da Composição das Amostras Vítreas fabricadas por Abdel (2005) ...	27
<b>Figura 10</b> - Composição das amostras produzidas .....	29
<b>Figura 11</b> – Molde de latão utilizado no processo de moldagem das amostras .....	30
<b>Figura 12</b> – Peça de 10g da amostra $F^{10\%}$ .....	31
<b>Figura 13</b> – Forno tubular utilizado nos processos isotérmicos .....	32
<b>Figura14</b> – Perda de massa percentual em função do teor de $BaF_2$ na composição da amostra (%) .....	40

<b>Figura 15</b> – Densidade média das amostras vítreas ( $\text{g/cm}^3$ ) em função do teor de $\text{BaF}_2$ na composição da amostra (%).	41
<b>Figura 16</b> – Microdureza média das amostras vítreas (HV) em função do teor de $\text{BaF}_2$ na composição da amostra (%).	42
<b>Figura 17</b> – Micrografia da amostra $\text{F}^{0\%}$ submetidas a tratamento térmico de 4 horas a $620^\circ\text{C}$ .	43
<b>Figura 18</b> – Micrografia da amostra $\text{F}^{10\%}$ submetidas a tratamento térmico de 4 horas a $620^\circ\text{C}$ .	43
<b>Figura 19</b> – Micrografia da amostra $\text{F}^{20\%}$ submetidas a tratamento térmico de 4 horas a $620^\circ\text{C}$ .	44
<b>Figura 20</b> – Micrografia da amostra $\text{F}^{30\%}$ submetidas a tratamento térmico de 4 horas a $620^\circ\text{C}$ .	44
<b>Figura 21</b> – Micrografia da amostra $\text{F}^{40\%}$ submetidas a tratamento térmico de 4 horas a $620^\circ\text{C}$ .	45
<b>Figura 22</b> – Curvas de DSC das amostras em forma de pó.	46
<b>Figura 23</b> – Temperaturas características das amostras em função do teor de $\text{BaF}_2(\%)$ em sua composição.	48
<b>Figura 24</b> – Estabilidade Térmica das amostras em função do teor de $\text{BaF}_2(\%)$ em sua composição.	49
<b>Figura 25</b> – Difratrograma dos pós cristalizados não isotermicamente da temperatura ambiente a $750^\circ\text{C}$ a $10^\circ\text{C}$ por minuto em forno resistivo.	49
<b>Figura 26</b> – Difratrograma das amostras na forma de pó tratadas isotermicamente a $620^\circ\text{C}$ por 4 horas em forno resistivo	50
<b>Figura 27</b> – Difratrograma das amostras monolíticas tratadas isotermicamente a $620^\circ\text{C}$ por 4 horas em forno resistivo	52
<b>Figura 28</b> – Difratrograma das amostras monolíticas tratadas isotermicamente a $620^\circ\text{C}$ por 2 horas em forno resistivo	53

<b>Figura 29</b> – Difratoograma das amostras monolíticas, com deposição de grafite em sua superfície, tratadas isotermicamente a 620°C por 2 horas em forno resistivo .....	53
<b>Figura 30</b> – Gráfico da Transmitância (%) em função do comprimento de onda (nm) das amostras de espessura $d_2$ .....	55
<b>Figura 31</b> – Gráfico do Coeficiente de Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) em função do comprimento de onda (nm). .....	56
<b>Figura 32</b> – Gráfico do Índice de refração em função do comprimento de onda (nm). .....	57
<b>Figura 33</b> – Curvas $(E\alpha)^2 \times E$ para amostras vítreas monolíticas. As retas são extrapolações lineares usadas para estimar a energia da borda de absorção óptica.. .....	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01</b> - Temperaturas dos eventos Térmicos obtidas a partir das curvas de DSC.....	47
<b>Tabela 02</b> - Espessura das amostras monolíticas utilizadas na medida de absorção óptica. ...	54
<b>Tabela 03</b> – Índice de Refração das amostras vítreas para 532 nm.....	56
<b>Tabela 04</b> - Energia de borda, comprimento de onda de corte no UV e ângulo da reta de ajuste da curva $(E\alpha)^2 \times E$ .....	58

## LISTA DE SIGLAS

BBO - Borato de Bário

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

IR – Infravermelho

NLO – Óptico Não Linear

F<sup>0%</sup> - composição de 40% BaO-60% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0% BaF<sub>2</sub>

F<sup>10%</sup> - composição de 30% BaO-60% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10% BaF<sub>2</sub>

F<sup>20%</sup> - composição de 20% BaO-60% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20% BaF<sub>2</sub>

F<sup>30%</sup> - composição de 10% BaO-60% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30% BaF<sub>2</sub>

F<sup>40%</sup> - composição de 0% BaO-60% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40% BaF<sub>2</sub>

T<sub>C</sub> – Temperatura de Início de Cristalização

T<sub>F</sub> – Temperatura de Fusão

T<sub>G</sub> – Temperatura de Transição Vítrea

T<sub>P</sub> – Temperatura de Pico de Cristalização

JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards

SHG – Geração de Segundo Harmônico

UV - Ultravioleta

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
2.1	Vidros: Formação e Características.....	14
2.2	Materiais Texturizados e Vitrocerâmicas.....	17
2.3	Compostos Boratos .....	20
2.4	O Sistema $\text{BAO-B}_2\text{O}_3$ .....	22
2.5	Compostos Fluoretos e Oxifluoretos .....	25
2.6	O Sistema $\text{BaO-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1	Preparação das Amostras .....	29
3.2	Procedimento de Corte, Lapidação e Polimento.....	31
3.3	Procedimento de Cristalização Isotérmica e Não Isotérmica .....	32
3.4	Preparação de Fases Relacionadas.....	33
3.5	Técnicas de Caracterização Utilizadas .....	35
3.5.1	Medida de Densidade.....	35
3.5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	35
3.5.3	Medida de Microdureza .....	36
3.5.4	Microscopia Óptica.....	36
3.5.5	Difratometria de Raios-X.....	37
3.5.6	Espectroscopia Óptica por Absorção .....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
4.1	Densidade.....	40
4.2	Microdureza .....	42
4.3	Cristalização <u>Não</u> Isotérmica das Amostras Vítreas na Forma de Pó .....	44
4.4	Cristalização Isotérmica das Amostras Vítreas na Forma de Pó.....	50
4.5	Cristalização Isotérmica das Amostras Vítreas Monolíticas .....	51
4.6	Caracterização Óptica das Amostras Monolíticas.....	54
4.6.1	Absorção Óptica das Amostras Vítreas Monolíticas .....	54
5	CONCLUSÃO.....	59
6	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
	APÊNDICE I .....	67

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente os vidros fazem parte do cotidiano dos seres humanos, estando presente em todas as esferas de atividades realizadas por estes. Parte do grande interesse nessa classe de materiais vem do fato de que quando comparados com os materiais cristalinos os vidros apresentam características notáveis, que vão desde a facilidade no processo de preparação até o baixo custo de produção. Quando se fala de vidros e suas aplicações, merece destaque especial os vidros de segurança, as vitrocerâmicas e as fibras ópticas, todos desenvolvidos nos últimos 30 anos [4]. Devido à vasta faixa de composição química dos vidros, onde a maioria dos elementos da tabela periódica pode ser incorporada, estes apresentam uma ampla variação de propriedades mecânicas, físicas e químicas.

Como exemplo de vidros com propriedades ópticas e mecânicas relevantes têm-se os vidros boratos de composição  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$  e  $\text{BaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  que são utilizados na preparação de camadas cristalizadas contendo a fase não centro-simétrica (sem simetria de inversão)  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , conhecida como  $\beta\text{-BBO}$  [40]. O  $\beta\text{-BBO}$  é um cristal borato muito utilizado devido suas propriedades ópticas não lineares. Uma das principais aplicações desse material é na geração de segundo harmônico (SHG), fenômeno óptico não linear que ocorre apenas em cristais não-centro-simétricos [58]. Na geração do segundo harmônico um feixe de luz fundamental, ao passar por um cristal gera outro feixe com o dobro da frequência ou metade do comprimento de onda do fundamental. Este fenômeno consiste em um dos mais importantes processos ópticos não lineares, largamente usado para a produção de luz visível e ultravioleta (UV) próximo coerente a partir de radiação infravermelha [47]. Por causa da contínua demanda por novos sistemas lasers com um único comprimento de onda e alta potência, a busca por novos materiais conversores de frequência específicos continua [10]. Lasers UV são de grande importância, pois a energia de fótons na região UV é suficiente para induzir processos de quebras de ligações em muitos materiais. No entanto, UV de alta potência de saída está disponível somente em lasers “excimer” haletos de gás-raro, como por exemplo,  $\text{XeCl}$ ,  $\text{KrF}$  e  $\text{ArF}$ , que usam gases corrosivos, possuem efluentes gasosos de alta voltagem, requerem manutenção regular, e possuem dimensões volumosas.

No sistema vítreo 40%BaO-60%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as camadas cristalizadas possuem a fase beta-BBO, entretanto são formadas outras fases de boratos mais ricas em oxigênio que reduzem as propriedades micro-estruturais e ópticas desejadas, como textura e transparência [1]. Em busca de outras soluções para eliminar a formação de fases indesejáveis, neste trabalho é proposto a substituição parcial do óxido BaO pelo fluoreto BaF<sub>2</sub>. Em 2005, Abdel-Hameed e colaboradores analisaram o sistema BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> chegando à conclusão de que este sistema produz vitrocerâmicas transparentes e que a substituição parcial de O<sup>-</sup> por F<sup>-</sup> facilita a formação da rede vítrea.

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar a estrutura e transparência óptica do sistema vítreo BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> e de suas camadas cristalizadas, contendo ou não a fase não centro simétrica *beta*-BBO, obtidas por devitrificação superficial das amostras vítreas, disponibilizando assim dados sistemáticos e mais detalhados de tal sistema vítreo. Para tanto se buscou analisar uma gama de composições mais abrangentes do que as até agora investigadas. Trabalhou-se ainda com a deposição de pó de carbono sobre a superfície dos vidros submetidos à devitrificação, no intuito de diminuir o espalhamento da luz ao impor à superfície do sistema vítreo em questão a uniformidade e a diminuição da rugosidade desejada.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Vidros: formação e características

Vidro, segundo Zarzycki [64], é um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea, cujo estado físico correspondente é denominado de *estado vítreo*. O fenômeno reflexivo de *Transição Vítrea* é a passagem do estado de líquido super-resfriado para o estado vítreo. Quando um material líquido ou fundido é resfriado (Figura 01), este sofre inicialmente uma contração, e ao alcançar a temperatura de fusão ( $T_F$ ) podem ocorrer dois fenômenos: (1) o fundido pode cristalizar-se (curva A da Figura 01) ou, (2) se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, impedindo assim a ordenação do material, o fundido passa para o estado de líquido super-resfriado (curvas B e C da Figura 01) até alcançar a região ou temperatura de transição vítrea,  $T_G$ , onde o material apresentará uma viscosidade de aproximadamente  $10^{13}$  poise. Ocorre assim, nesta região, uma redução significativa na mobilidade em nível atômico do líquido, não havendo mais possibilidades de rearranjos atômicos e apenas a contração resultante de pequenas vibrações térmicas subsiste [60], originando um material rígido no estado vítreo caracterizado pela ausência de periodicidade e de ordenação de longo alcance.

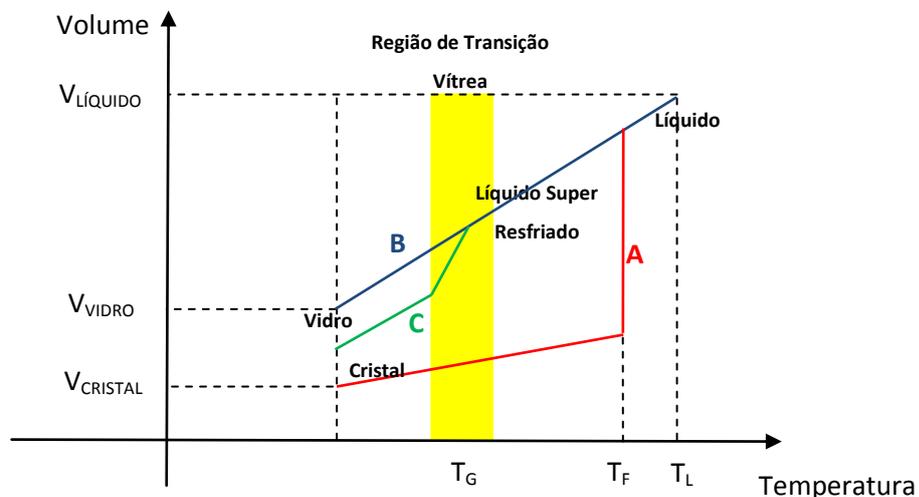


Figura 01 - Gráfico da temperatura em função do volume de um fundido sendo resfriado.

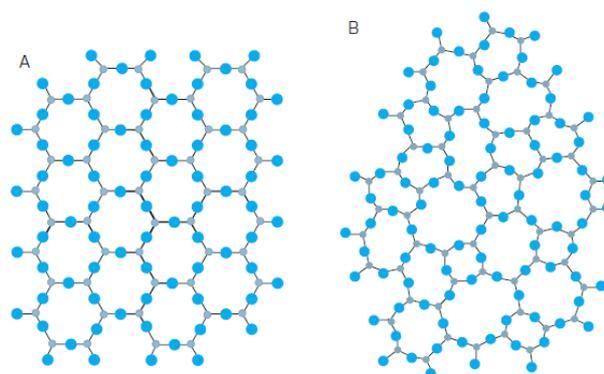
O processo descrito anteriormente onde um líquido é resfriado rapidamente abaixo da temperatura de fusão sem que haja cristalização, é denominado de *vitrificação*, tal fenômeno não corresponde a uma mudança de estrutura atômica, já que do ponto de vista estrutural não existem diferenças significativas entre um sólido amorfo e um líquido [48]. O que se modifica é a natureza dos movimentos moleculares, ou seja, a resposta às variáveis externas. Também não há liberação de calor latente de transformação. Sendo assim pode-se classificar o fenômeno de vitrificação como uma *transformação de fase de segunda ordem*; embora alguns autores não o considerem desta forma. A temperatura ou região de transição vítrea ( $T_G$ ) é característica do material. Esta depende da taxa de resfriamento e dos processos cinéticos de nucleação e crescimento que ocorrem no sistema. A dependência da temperatura de transição vítrea em relação à taxa de resfriamento pode ser observada na Figura 01, a partir das curvas B e C. A curva B apresenta uma taxa de resfriamento mais rápida do que a curva C, o que ocasiona uma  $T_G$  mais elevada, mostrando assim que um resfriamento mais rápido desloca a  $T_G$  para valores maiores, enquanto que um resfriamento mais lento desloca  $T_G$  para valores menores [22]. Ainda de acordo com a Figura 01, tem-se que tanto quando o líquido se transforma em cristal quanto em vidro, o volume do material diminui; no entanto, o volume final do material vítreo é maior do que o do material cristalino, isto ocorre devido à ausência de ordenação de longo alcance do vidro, o que impõe ao mesmo um volume e uma energia livre interna maiores. Esta última propriedade caracteriza o vidro como um material metaestável, diferente dos materiais cristalinos. Vidros não representam estados de equilíbrio termodinâmico [64], ou seja, eles se encontram em um estado de não-equilíbrio com respeito a sua configuração molecular, um estado metaestável. No entanto, quando se trata de sua energia vibracional, pode-se afirmar que o vidro encontra-se em equilíbrio, a temperatura é uniforme e a condução térmica garante o equilíbrio da distribuição local de energia. Na região de transição vítrea é possível ainda notar a variação brusca do calor específico e do coeficiente de expansão térmica.

Segundo Rojas [55] todas as técnicas existentes de produção de vidro têm em comum o aspecto da conformação a temperatura ambiente para evitar cristalização. Dentre elas estão a deposição por vapor (condensação de vapor em substrato frio), sol-gel (preparação de um gel a partir de uma solução química e posterior densificação para o estado vítreo), e irradiação e bombardeamento iônico (desordenamento de um material inicialmente cristalino, formando um vidro).

Embora existam diferentes técnicas de produção de vidro, até hoje a formação deste não é um fenômeno completamente compreendido pelos cientistas. Em seu livro

Chemistry of Glasses, Paul [51] trata de duas abordagens diferentes que tentam explicar tal fenômeno: a abordagem atomística ou estrutural e a abordagem cinética. A abordagem atomística teve início em 1926 com as colocações de Goldschmidt, o qual propôs que para que óxidos simples de fórmula estequiométrica  $A_mO_n$  formassem vidro era necessário que a razão entre o raio iônico do cátion A e o raio iônico do Oxigênio, ou seja,  $R_A/R_O$ , estivesse entre 0,2 e 0,4. No entanto, esta proposta não foi confirmada experimentalmente, sendo assim rejeitada. Em 1932 Zachariasen [63] expôs suas idéias sobre a natureza do vidro e a formação de vidros óxidos. Ele afirmou primeiramente que, diferente dos sólidos cristalinos, a rede tridimensional extensa dos vidros é desprovida de simetria e periodicidade (Fig. 02), depois formulou três regras básicas para a formação de vidros óxidos, listadas abaixo:

- (1) A amostra precisa conter uma alta porcentagem de cátions cercados de tetraedros ou triângulos de Oxigênio;
- (2) Esses tetraedros são interligados pelas extremidades;
- (3) Os Oxigênios são ligados a somente dois cátions.



**Figura 02 – Representação Bidimensional: (a) do arranjo cristalino periódico de um cristal de composição  $Al_2O_3$ ; (b) representação da rede de um vidro do mesmo composto, caracterizado pela ausência de simetria e periodicidade.**

Ainda segundo Zachariasen os cátions conhecidos obtiveram a seguinte classificação: “*formadores de vidro*” ou “*formadores de rede*”, aqueles que possuem a habilidade de formar vidro ( $B^{+3}$ ;  $Si^{+4}$ ;  $P^{+3}$ ;  $P^{+5}$ ;  $As^{+3}$ ;  $As^{+5}$  e  $Ge^{+4}$ ), “*modificadores de rede*” ( $Na^{+}$ ;  $K^{+}$ ;  $Ca^{+2}$ ;  $Ba^{+2}$ ;  $Pb^{+2}$ ), cujo o principal efeito é abaixar a temperatura de fusão e de trabalho diminuindo a viscosidade [30], e “*intermediários*”, que podem exercer tanto o papel de formadores quanto o papel de modificadores. A teoria de Zachariasen ainda é bem aceita

para a formação de vidros óxidos, mas a abordagem atomística tem ainda colaboradores como Sun (1947), Smekal (1951), entre outros [51; 64].

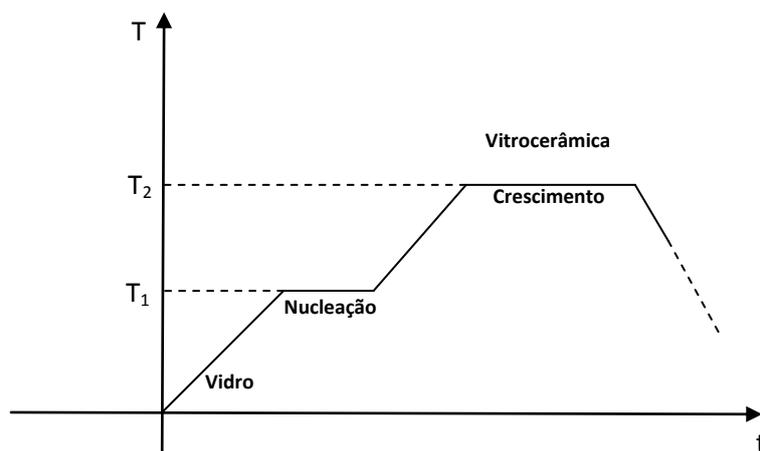
Os principais autores da abordagem cinética são Turbunbull (1952), com as idéias iniciais, e Ullmann, com o desenvolvimento destas. Segundo Paul [51], a partir da abordagem cinética, foi possível um aumento do número de substâncias formadoras de vidro conhecidas, através da manipulação da taxa de resfriamento variável. A abordagem cinética sobre formação de vidro trabalha baseada na idéia de não-cristalização, ou seja, tenta responder o que é necessário fazer para que não haja cristalização significativa, já que a não-cristalização total em vidros é uma situação hipotética ideal. O processo de cristalização é assim dividido em duas etapas, a nucleação e o crescimento. Na realidade, ambas ocorrem simultaneamente, ainda que sem a primeira etapa a segunda não se concretize. A *nucleação* consiste no estágio de aglomeração, onde embriões surgem e desaparecem, alcançando um tamanho crítico onde a partir do qual funcionará como ponto inicial de crescimento. Há dois tipos de nucleação, a *homogênea*, que ocorre de modo aleatório por todo o sistema, ou seja, os elementos de volume da fase inicial devem ser estruturalmente, quimicamente e energeticamente idênticos, e a *nucleação heterogênea*, que devido a impurezas presentes no sistema, ocorre de modo aleatório em pontos específicos do sistema. Já no estágio de *crescimento* o núcleo ou embrião do estágio anterior irá desenvolver-se e formar uma partícula cristalina que cresce a uma determinada velocidade.

## 2.2 Materiais texturizados e vitrocerâmicas

Alguns materiais policristalinos podem ser denominados de materiais texturizados. A *textura cristalográfica* é definida como a organização relativa dos grãos em um sólido anisotrópico [57]. Os materiais que apresentam tal organização são denominados assim de materiais texturizados. A textura do material pode modificar suas propriedades físicas de forma vantajosa ou não, dependendo da utilização e das propriedades desejadas. Como exemplo de tal influência tem-se o fato de que materiais policristalinos texturizados, com propriedades físicas relacionadas àquelas dos monocristais, são encontrados em um

número crescente de aplicações em dispositivos nos quais a força mecânica e magnética, e outras propriedades físicas, são desejadas.

Um exemplo de material policristalino é encontrado nas *vitrocerâmicas*. Estes materiais são produzidos por cristalização controlada de vidros adequados [35], ou seja, por *devitrificação* (Figura 03). A nucleação destes cristais pode ocorrer tanto na superfície, quanto no volume do vidro, sendo que quando esta ocorre apenas na superfície, o material é denominado de *vidro com superfície cristalizada* [23]. A maior fração do volume destes materiais consiste de cristais com tamanho de 0,1 a 1 micron, e uma pequena quantia consiste de fase vítrea residual, o que resulta em um material sem porosidade. Além da ausência de poros os materiais vitrocerâmicos apresentam economia e precisão das operações de formação, o que os torna mais vantajosos do que as cerâmicas convencionais. Com relação ao vidro de origem as vitrocerâmicas mostram-se mais vantajosas devido a sua alta resistência, expansão térmica extremamente baixa e estabilidade térmica. A orientação dos cristais define a propriedade de textura que por sua vez define as simetrias do material (com ou sem simetria de inversão). É possível observar e acompanhar o processo de texturização em função da variação da intensidade dos picos de difração de um difratograma de raios X do material. O processo de texturização pode ser favorecido em certas fases cristalinas devido à anisotropia ou a alta densidade atômica em planos cristalográficos particulares, ou pela aplicação de campos externos durante o tratamento térmico [23].



**Figura 03 - Gráfico da temperatura x tempo do tratamento térmico em um processo de formação de uma vitrocerâmica.**

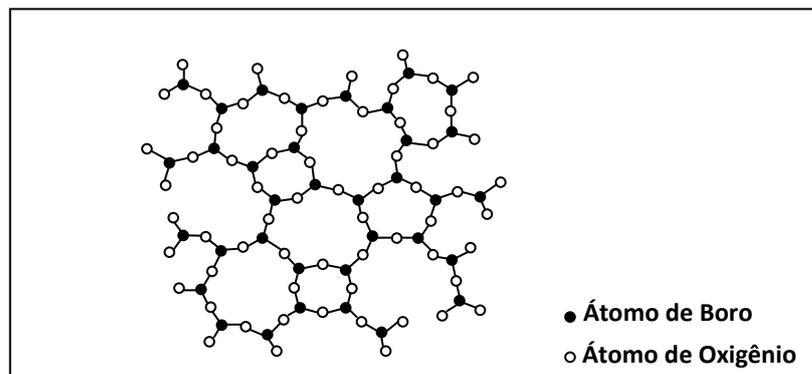
A maioria das aplicações das vitrocerâmicas usa a boa estabilidade mecânica e térmica destes materiais, mas as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas também são

interessantes [48]. Para que materiais vitrocerâmicos e vidros com superfície cristalizada sejam utilizados em aplicações ópticas é necessário que estes sejam transparentes. Para tanto os cristalitos de todas as espécies devem ser muito menores do que o comprimento de onda da luz incidente, ou os índices de refração das partículas dispersas (cristalitos) e do meio que as circundam (matriz vítrea) devem chegar à igualdade [51], além de possuírem absorção óptica e birrefringência reduzidas. Para diminuir o espalhamento de luz pelas camadas, estas precisam ser uniformes e pouco rugosas. Para isso, a nucleação superficial deve ocorrer no maior número possível de pontos da superfície vítrea e os cristais devem crescer simultaneamente. Isto pode ser obtido, no caso das vitrocerâmicas, por indução de textura em sua superfície, através da deposição de partículas sobre a superfície do vidro que será submetido ao processo de devitrificação. Fluoretos com terra rara vitrocerâmicos, opticamente transparentes, combinam a baixa energia de fônon dos fluoretos com a estabilidade química dos óxidos, e mostram uma larga região no infravermelho de “upconversion” para o visível mais eficiente do que os vidros de origem, por isso os íons de terra rara são preferencialmente incorporados em cristais fluoretos. [48]. Outro exemplo de vitrocerâmicas transparentes é encontrado em vitrocerâmicas de  $\beta$  - borato de Bário, as quais apresentam geração de segundo harmônico eficiente, e por isso são denominadas de materiais ópticos não lineares (NLO) [48; 41; 23;19;]

Materiais ópticos não lineares são materiais usados para gerar novas fontes de laser de frequências que não podem ser obtidas diretamente de lasers disponíveis. Para uma conversão eficiente de frequência as condições básicas além da não-centro-simetria (ausência de simetria de inversão) do material são: 1) coeficientes  $d_{ijk}$  relativamente grandes; 2) birrefringência moderada; 3) ampla região de transparência (ou no infravermelho (IR) ou no UV); 4) ampla região de phase – matching; 5) alto limiar de dano; 6) boa estabilidade química e mecânica e 7) facilidade de crescimento de cristais [10]. Para vitrocerâmicas opticamente não lineares é desejado que a cristalização se dê na superfície do material, onde é possível induzir textura para obter camadas cristalinas mais uniformes.

## 2.3 Compostos Boratos

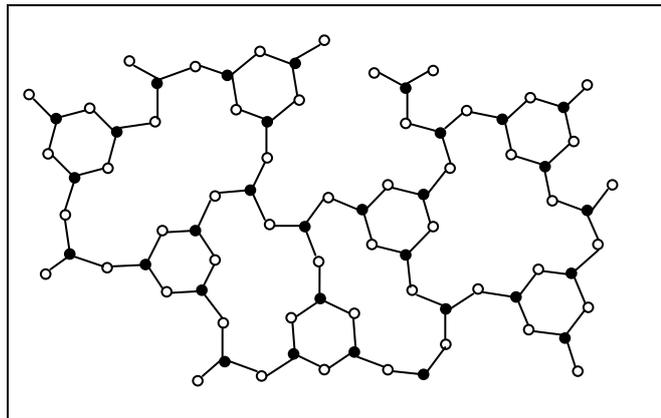
O elemento Boro (B) foi descoberto em 1808 por Gay-Lussac e Thénard. Ele compõe a família III A da tabela periódica. Mesmo assim, suas características especiais de ligação o assemelham ao Silício (Si). O Boro possui estrutura cristalina tetragonal, é um sólido não magnético, com configuração eletrônica  $2s^2 2p^1$ , estabilizando-se assim com seis ou oito elétrons na última camada. Apesar de não ser encontrado sozinho na natureza, é de grande importância devido suas diversas aplicações. Possui grande afinidade com os halogênios e em altas temperaturas decompõe a água, ligando-se ao Oxigênio, formando assim o trióxido de diboro,  $B_2O_3$ , que compõe essencialmente os *vidros e cristais boratos*. O primeiro modelo proposto para explicar a estrutura do vidro borato foi dado por Zachariassen [66], em 1934. Neste modelo o Boro encontra-se centrado em um triângulo equilátero cujas extremidades correspondem aos átomos de Oxigênio. Como vemos na Figura 04, estes triângulos encontram-se dispostos de forma aleatória na rede vítrea ligados pelas extremidades, resultando em um sistema de anéis, onde o menor anel é composto por oito membros.



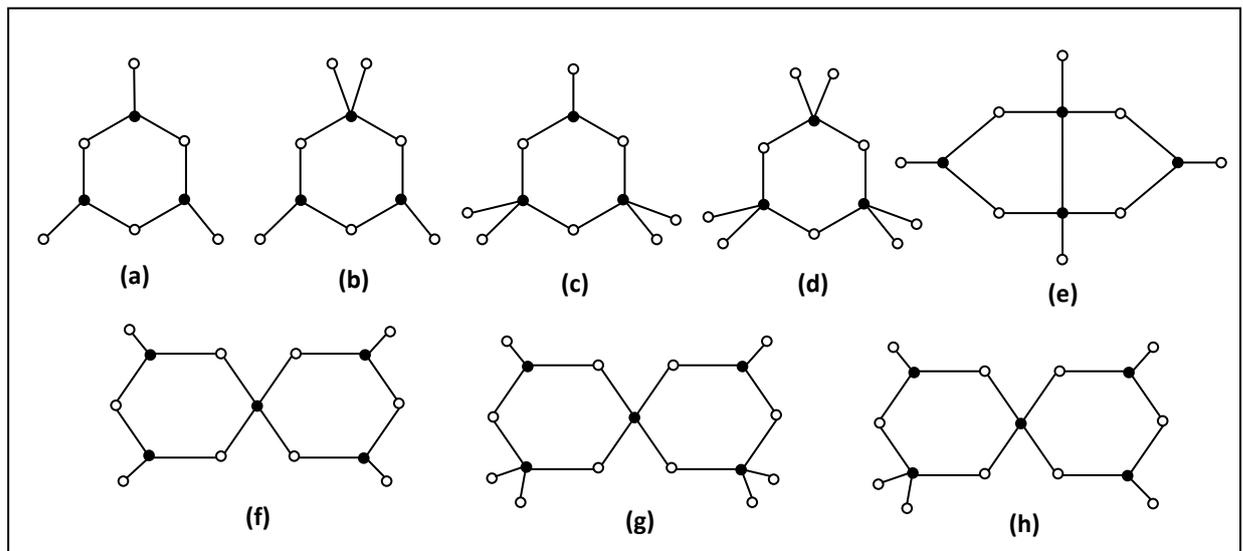
**Figura 04 – Representação sistemática de uma rede aleatória de Boro-Oxigênio no vidro óxido de Boro.**

Em 1953 Goubeau e Keller propuseram que a rede aleatória do vidro óxido de Boro constitui-se de anéis boroxol (três triângulos  $[BO_3]$  ligados por um átomo de Oxigênio em comum) como mostra a Figura 05, e Krogh-Moe (1969) [43] afirmaram que há uma preponderância estatística destes anéis na rede. Outros modelos de menor relevância também foram propostos [43]. Hoje se sustentando em dados obtidos de espectroscopia Ramam, e

infravermelho, e análises de raios – X, se considera que vidros boratos possuem uma rede aleatória composta por unidades super-estruturais (Figura 06), que consistem em grupos distintos de anéis boroxol. Todos os átomos em um anel boroxol estão localizados em um plano e por esta razão, os poliedros  $BO_3$  não possuem uma estrutura piramidal [11]. Estes planos de anéis boroxol se conectam através de forças intermoleculares fracas, enquanto dentro dos anéis, entre os átomos de Boro e Oxigênio, a ligação é covalente. Devido à presença dessas ligações fracas entre as redes planares e de estrutura complexa, os vidros óxidos de Boro tem um temperatura de fusão muito baixa [11].



**Figura 05 - Representação sistemática de uma rede aleatória de Boro Oxigênio com uma alta proporção de anéis – boroxol.**



**Figura 06 – Unidades Superestruturais que ocorrem em uma rede aleatória de Boro oxigênio (a) grupo boroxol,  $B_3O_6$ ; (b) grupo triborato,  $B_3O_7$ ; (c) grupo ditriborato,  $B_3O_8$ ; (d) grupo metaborato,  $B_3O_9$ ; (e) grupo diborato,  $B_4O_9$ ; (f) grupo pentaborato,  $B_5O_{10}$ ; (g) grupo dipentaborato,  $B_5O_{11}$ ; (h) tripentaborato,  $B_5O_{12}$ .**

O vidro  $B_2O_3$  por si mesmo é um material fascinante, mas extremamente controverso [67]. Quando adiciona-se um modificador em um vidro de  $B_2O_3$ , inicialmente há um aumento no número de coordenação dos átomos de Boro de 3 para 4. Se adicionarmos uma quantidade de modificador, a quantidade de átomos com número de coordenação 4, aumenta, chegando a um valor máximo, e depois diminui. Quando óxidos alcalinos são adicionados a estrutura de vidros boratos, somente ligações entre os anéis podem quebrar e não há ligações internas, e a adição de cátions alcalinos reduzirá o volume livre pela ocupação parcial do vazio [11]. Há um aumento do comprimento da cadeia e conseqüentemente um aumento da temperatura de fusão da substância.

Comparado com o espectro Raman dos vidros  $B_2O_3$ , o espectro Raman do  $B_2O_3$  cristalino é totalmente diferente e mostra que este consiste de uma cadeia de triângulos  $BO_3$  e não de anéis boroxol [42]. Os cristais boratos têm sido extensivamente estudados com relação a suas propriedades ópticas lineares e não-lineares, e a origem destas.

O primeiro cristal não-linear descoberto foi o  $KB_5O_8H_2O$  em 1975, o  $\beta$ - $BaB_2O_4$  (beta borato de bário ou beta BBO) em 1983, e o  $LiB_5O_5$  em 1989, onde estes dois últimos são até hoje utilizados. Esforços intensivos foram despendidos no estudo destes materiais, e principalmente na relação estrutura-propriedades ópticas, buscando-se diretrizes para o desenvolvimento de novos materiais ópticos não lineares (NLO) mais eficientes. O modelo mais aceito é o da teoria dos grupos aniônicos, proposta por Chen e colaboradores em 1976. Esta teoria tem como idéia principal o fato de que grupos aniônicos presentes nas estruturas dos cristais são os principais responsáveis por suas características NLO e por seu tensor susceptibilidade NLO.

### 2.3.1. O Sistema BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O primeiro estudo sistemático do BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalino foi feito por W.Z. Guetler [?] em 1904 [38]. Em 1949 Levin [38] e colaboradores construíram o diagrama de equilíbrio de fase do sistema BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 07) a partir do qual identificou-se quatro compostos no sistema BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: BaO·4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; BaO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 3BaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e a existência de duas formas polifórmicas reversíveis do metaborato de Bário (BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). O sistema BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, de temperatura de fusão correspondente a 1095°C[46], possui duas fases, α e β, com temperatura de transição de 925±5C. A fase α é centro-simétrica, enquanto a fase β é não centro-simétrica. Por esta razão a fase β é até hoje utilizada para geração de segundo harmônico a partir de compostos boratos.

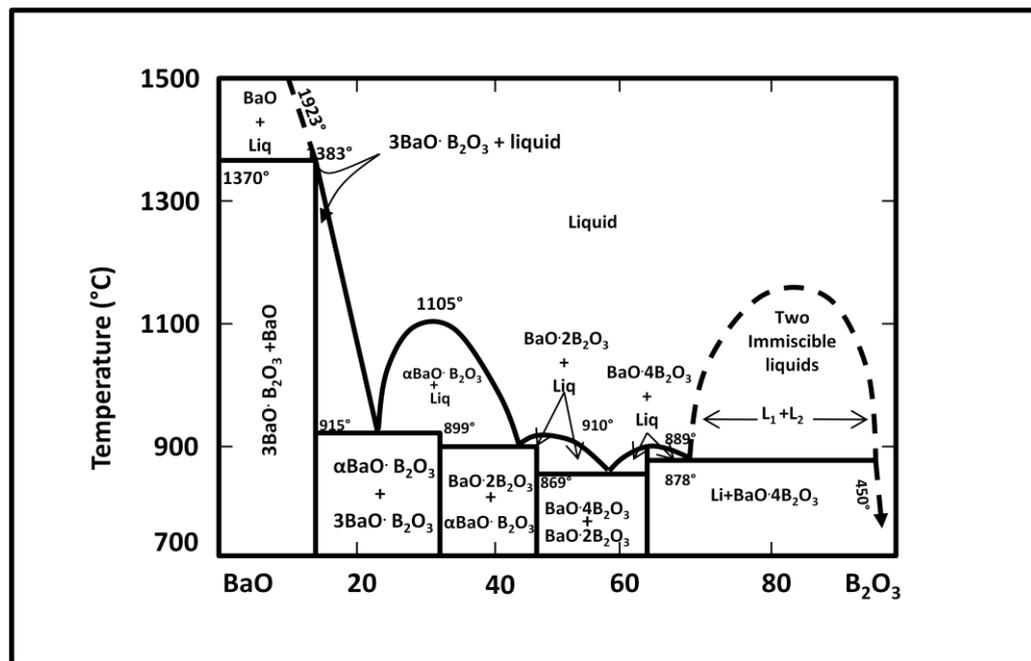
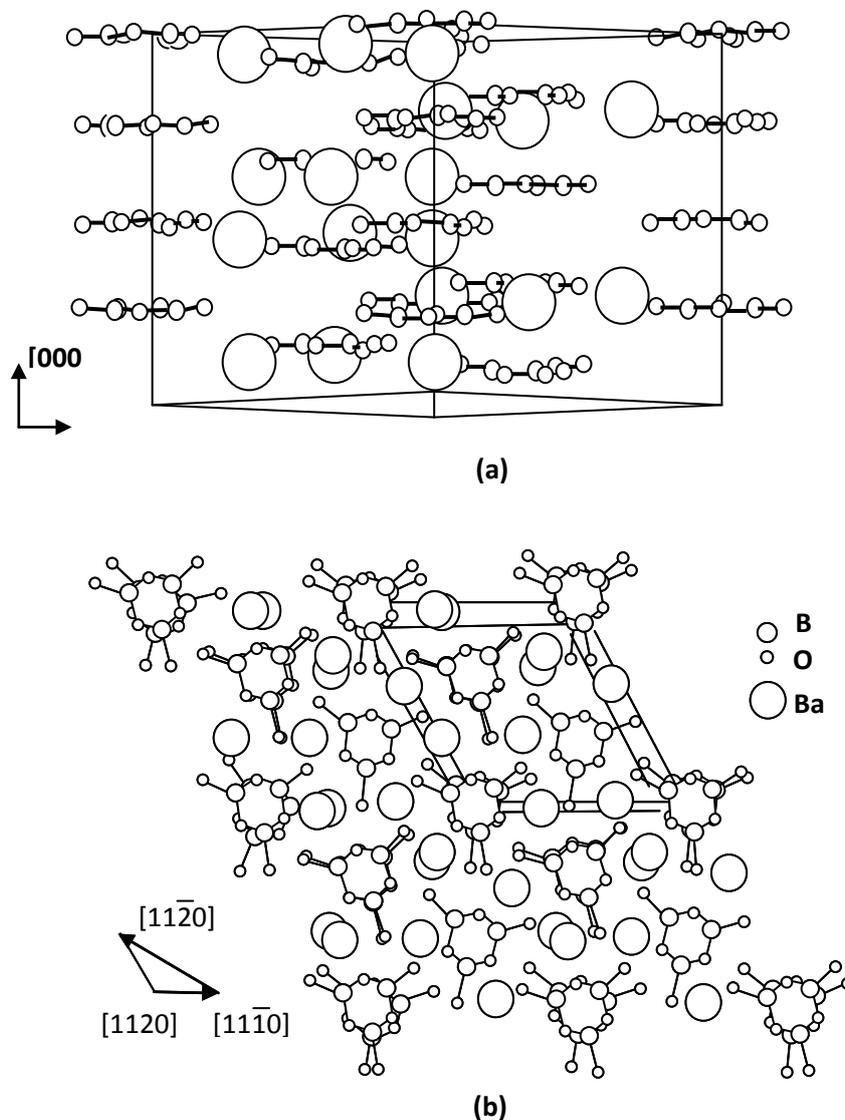


Figura 07 – Diagrama de equilíbrio de Fase do sistema BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A fase β - BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*beta borato de bário*) ou β-BBO (*beta-BBO*) surgiu como cristal inorgânico óptico não-linear em 1983, descoberto por Chen e colaboradores [16]. O grupo espacial do sistema β - BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é o R $\bar{3}c$ , com os parâmetros da célula unitária em um conjunto hexagonal a=b=12,547 Å, c=12736 Å [8], o ânion de sua estrutura é o grupo [B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, quase plano, constituído de três triângulos BO<sub>3</sub> cada um dos quais compartilha duas

das três extremidades [14]. A Figura 08 (a) mostra sua estrutura ao longo do eixo óptico (proporção de 2 anéis para cada 3 cátions  $Ba^{2+}$ ) e 2 (b) na direção do plano basal.



**Figura 08 – Estrutura do monocristal  $\beta$ -  $BaB_2O_4$  (a) no eixo óptico; (b) na direção do plano basal.**

O cristal  $\beta$  -  $BaB_2O_4$  é constituído por um modelo de semi-camadas. Na célula hexagonal, há seis camadas cada uma constituindo de três subcamadas: duas compostas por anéis  $(B^3O_6)^{3-}$  e a outra tendo um cátion  $Ba^{2+}$ . As ligações entre as subcamadas são iônicas, enquanto as ligações entre as camadas são do tipo de Van der Waals [44]. Os cátions  $Ba^{2+}$  ocupam dois sítios distintos, sendo que em um deles o átomo de Bário encontra-se coordenado por 6 átomos de Oxigênio e no outro por 9 átomos de Oxigênio. Esta estrutura de

subcamadas é responsável pela anisotropia de microdureza apresentada por cristais BBO, que é determinada pela direção das ligações covalentes B-O[8].

O monocristal  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou  $\beta$ -BBO é um cristal uniaxial negativo com larga birrefringência e uma dispersão relativamente pequena. Apresenta uma vasta região de transmissão 189-3500 nm, um coeficiente de absorção de  $\approx 0,01 \text{ cm}^{-1}$  a  $\lambda = 532 \text{ nm}$  e  $\approx 0,05 \text{ cm}^{-1}$  a  $\lambda = 255 \text{ nm}$  [46], alta transmitância de 2.2 (infravermelho próximo) a 0,196  $\mu\text{m}$  (ultravioleta), e um alto limiar de dano (13,5 J/cm<sup>2</sup> a  $\lambda=1,064 \text{ nm}$ ) [44], apresenta ainda dureza igual a 4 e uma tenacidade à fratura bastante elevada (1,5MPa •m<sup>1/2</sup>) [ 8]. Devido a estas características exibe uma geração de segundo harmônico intensa [5], o que lhe caracteriza como um ótimo cristal óptico não linear. Xue e outros [62], em 1983, tentaram explicar a relação entre microestrutura e as propriedades ópticas do  $\beta$ -BBO, chegando à conclusão que as ligações B-O apresentam contribuições muito mais significativas do que as ligações Ba-O quanto à birrefringência do material, mas apresentam contribuições comparáveis quanto aos índices de refração, sendo assim, as contribuições das ligações Ba-O não podem ser negligenciadas.

A cristalização e atividade SHG de vidros BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo cristalitos submicrometros de BBO tem sido investigada assim como os sistemas vítreos BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>[5] e BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>[5, 19,23 ]. Estes sistemas apresentaram-se transparentes e exibiram SHG eficiente, apesar de sua cristalização ocorrer principalmente próximo à superfície, salvo um caso específico do vidro BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.

## 2.4. Compostos Fluoretos e Oxifluoretos

O Flúor é o elemento mais reativo conhecido [Lee, 1999], formando compostos iônicos com os metais, e covalentes com não metais, absorve luz no visível e no UV próximo [45]. Sua alta eletronegatividade possibilita aos vidros fluoretos, principalmente fluoretos de metais pesados, propriedades ópticas como transmissão no infravermelho acima de 8  $\mu\text{m}$  na forma granel e 4,5  $\mu\text{m}$  para fibras ópticas[2], e baixa atenuação óptica. Durabilidade química baixa, expansão térmica alta, e estabilidade relativamente baixa com respeito à devitrificação, também são características relevantes dos vidros fluoretos. A adição em uma composição

vítrea simples, de pequenas quantidades de diferentes espécies de fluoretos aumenta a desordem da rede vítrea e a resistência à devitrificação durante o resfriamento [47]. A temperatura de transição vítrea,  $T_G$ , de vidros fluoretos está na região de 300 °C, e a fusão ocorre a temperatura  $T_F$  entre 450 °C e 600 °C, dependendo da composição do vidro [45]. Fluoretos metálicos como  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{HfF}_4$ ,  $\text{ThF}_4$ , e  $\text{UF}_4$  agem como formadores de rede em compostos vítreos, enquanto compostos como  $\text{BaF}_2$  e  $\text{NaF}$ , mais iônicos desempenham o papel de modificadores de rede, levando à formação de ânions terminais na estrutura.

A síntese e processamento dos vidros fluoretos requer alguns cuidados, o ambiente de processamento é crítico para alcançar um vidro de qualidade ideal [2]. Como exemplos destes cuidados têm-se que os óxidos devem ser preferencialmente aquecidos a 1000 °C antes do uso, e que impurezas aniônicas, tais como nitratos, carbonatos e sulfatos devem ser evitadas, pois são fontes de oxigênios aniônicos, que reduz levemente a habilidade de formar vidros. Vidros fluoretos devem ainda ser tratados em uma atmosfera seca [1], e fundidos em cadinhos de fusão hermeticamente fechados[49]. Este último fator deve-se ao fato de que em um sistema aberto sub-produtos voláteis são carregados com o excesso do agente de fluoração ou por um gás inerte que serve para diluir o agente. Obviamente é impossível completar tal reação com quantidades estequiométricas das matérias-primas[45]. Em 1959, Banerjee [7] afirmou, respaldando-se em trabalhos anteriores de Callow(1949) e Calow e Lawson (1952), que há uma concentração de equilíbrio de Flúor no fundido, adequada e dependente da temperatura bem como da natureza e composição do vidro base. Segundo Banerjee[7], uma vez que o lote é fundido, o Flúor continua a ser perdido até o teor de equilíbrio correto do Flúor ser atingido, o resultado líquido é que o teor de Flúor determinado experimentalmente é menor do que o valor teórico da composição do lote.

Monocristais fluoretos também apresentam vantagens como materiais ópticos, tais como lentes ópticas no infravermelho ( $\text{CaF}_2$ ), laser hosts ( $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ), rápidos condutores iônicos( $\beta\text{PbF}_2$ ), e eletrodos sensíveis de íons fluoreto ( $\text{LaF}_3$ ) [50], mas são de produção dispendiosa, assim como vidros fluoretos, devido sua instabilidade, não podem ser usados para elementos óticos [18]. Vidros fluoretos também apresentam-se como desvantagens o fato de serem expansíveis, tóxicos, corrosivos e instáveis. Como alternativa apresenta-se as vitrocerâmicas oxifluoretos, que combinam as propriedades ópticas de um cristal fluoreto e as propriedades físicas de um vidro óxido para que ela possa oferecer o melhor de ambos: a baixa energia de fônon de um fluoreto e a durabilidade e propriedades mecânicas de um vidro óxido [1], além de permitirem um processamento mais fácil e econômico, tendo em vista que

estes materiais podem ser fundidos em ambiente atmosférico e processados por métodos de formação de vidro convencional [18].

## 2.5. O Sistema BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub>

Sistemas vítreos e vitrocerâmicos baseados no sistema BAO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tem sido estudados intensivamente, como já citado. Em 2005 Abdel [1] e colaboradores estudaram o sistema vitrocerâmico BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> quanto ao seu comportamento de cristalização e transparência óptica, nas composições dispostas na Figura 09, reduzindo as porcentagens de BaO e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e introduzindo BaF<sub>2</sub>.

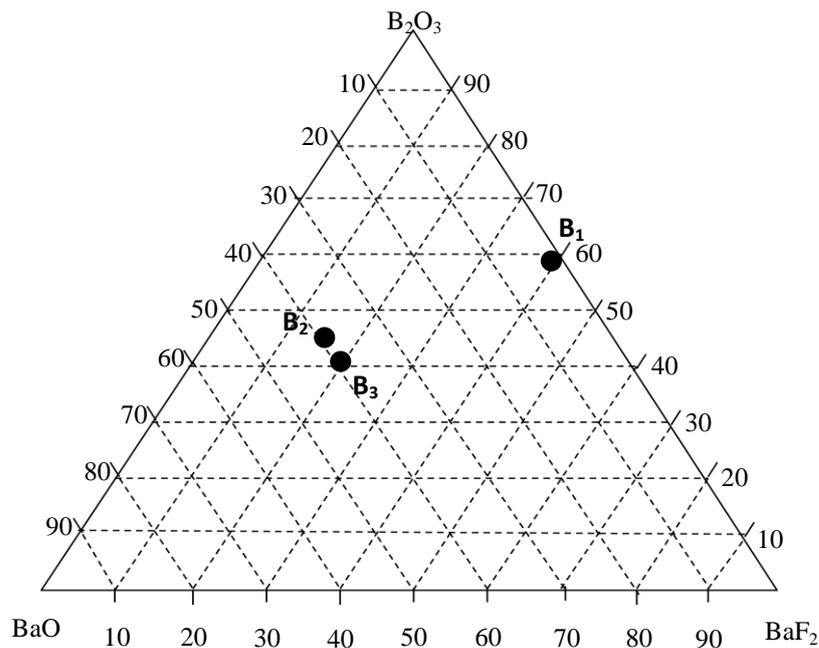


Figura 09 - Diagrama da Composição das Amostras Vítreas fabricadas por Abdel em 2005.

Em seu trabalho, Abdel mostrou que o aumento da concentração de Bário (Ba) nas amostras leva a um decréscimo da  $T_G$  e da  $T_C$  ( temperatura de início de cristalização), fato o qual Abdel atribui à modificação e enfraquecimento da rede ocasionada pela presença de íons  $Ba^{2+}$ . A incorporação de diferentes quantidades do íon  $F^-$  na forma de  $BaF_2$  reduz a viscosidade do fundido ocasionando também uma redução nos valores de  $T_G$  e  $T_C$ . A amostra sem Flúor ( $B_1$ ), de acordo com os resultados da difração de raios x, apresentou as fases  $\beta$ - $BaB_2O_4$  e  $Ba_4B_2O_7$ , as amostras  $B_2$  e  $B_3$  apresentaram respectivamente, mais  $\gamma$ - $BaB_2O_4$  e

menos BaF<sub>2</sub>, mais Ba<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e menos BaF<sub>2</sub>. Quanto à transparência óptica, Abdel estudou as amostras da seguinte forma: primeiro as que foram submetidas somente à temperatura de nucleação por tempo suficiente para que não houvesse cristalização, demonstrando que a transparência óptica neste estágio é mantida com relação ao vidro de origem; segundo, estudou as amostras submetidas à temperatura de cristalização, correspondente a 550 °C por 30 h, observando que apesar da amostra B<sub>3</sub> apresentar-se visualmente translúcida, ambas apresentaram as curvas de transmitância deslocadas para comprimentos de ondas ligeiramente maiores do que o vidro de origem. No entanto, a frequência de corte no ultravioleta mantiveram-se inalteradas com relação ao vidro de origem, correspondente a 240 nm, exceto da amostra B<sub>1</sub> que foi deslocado para 206 nm.

### 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Preparação das amostras

Os vidros boratos,  $\text{BaO-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , estudados no presente trabalho foram preparados pelo método de resfriamento rápido “*melt quenching*”, em face dos vidros boratos possuírem baixos pontos de fusão tornando viável sua fabricação em fornos resistivos de alcance máximo de 1300 °C. Os compostos precursores utilizados foram: Carbonato de Bário ( $\text{BaCO}_3$ ) e Ácido Bórico Granular ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) da J.T. Barker, e o Fluoreto de Bário ( $\text{BaF}_2$ ) da Merc. Foram preparadas cinco amostras de vidro, variando-se a composição de Óxido de Bário e do Fluoreto de Bário, e mantendo-se fixa a porcentagem do óxido de Boro, de acordo com o triângulo de Gibbs, ilustrado na Figura 10.

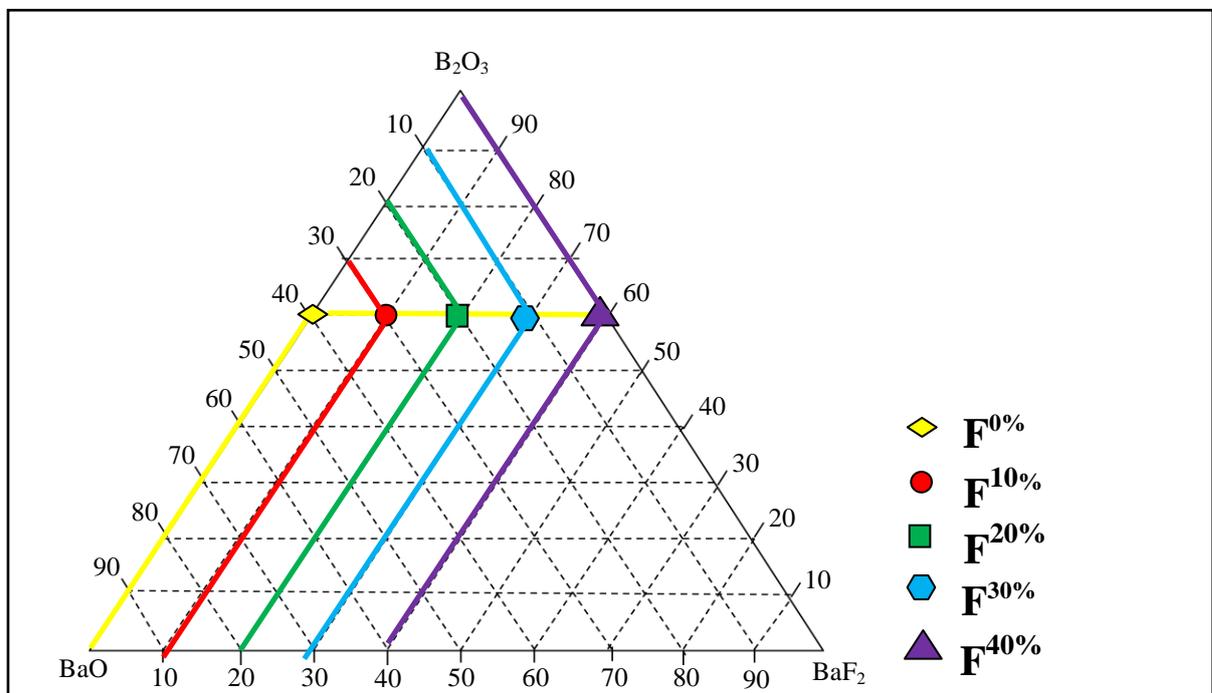


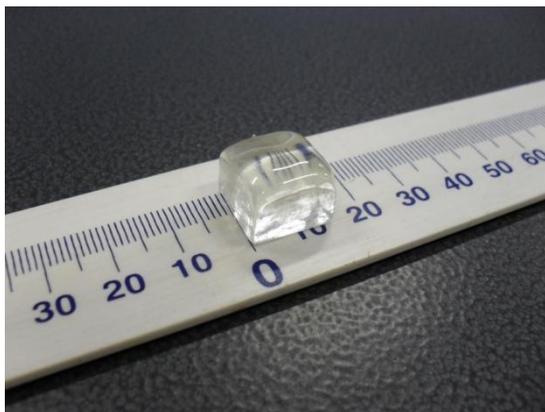
Figura 10 – Composição das Amostras Produzidas (%).

Os reagentes em pó foram pesados em balança analítica eletrônica modelo AY da Shimadzu, de acordo com os cálculos estequiométricos (APÊNDICE I) para obtenção de 10 g de vidro. Devido ao tamanho reduzido do cadinho, a pesagem e o processo de fusão foram realizados em três etapas,. Por duas vezes pesou-se um terço da massa necessária de cada um dos reagentes,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , e  $\text{BaF}_2$  respectivamente, diretamente no cadinho de platina; levou-se o cadinho ao forno resistivo (forno 3000 da EDG, com controlador EDG 10P-S), aquecido à taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  da temperatura ambiente até a temperatura de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Nesta temperatura o cadinho foi retirado do forno e colocado para que resfriar ao ar livre. Em seguida foi acrescentado mais um terço de cada um dos reagentes ao cadinho, que foi levado novamente ao forno resistivo, o qual foi aquecido à taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , desta vez até a temperatura de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Quando o forno alcançou a temperatura de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  verificou-se se a fusão dos reagentes estava completa, e levou-se novamente o cadinho ao forno a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , com permanência nesta temperatura pelo tempo de 30 minutos, para a realização da homogeneização. Ao término da homogeneização a mistura de óxidos fundidos foi vertida em um molde de latão, Figura 11, previamente aquecido à temperatura de recozimento correspondente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  em forno resistivo. O molde foi então imediatamente recolocado no forno a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  para o processo de recozimento, durante 1 h, para aliviar possíveis tensões provocadas pelo processo de resfriamento. Após todas as amostras terem sido produzidas, foram novamente recozidas por mais 4 h a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 11 – Molde de latão utilizado no processo de moldagem das amostras**

Este processo foi realizado duas vezes para a produção de 20 g de material vítreo por composição, obtendo-se no final duas peças vítreas de aproximadamente 10g de cada uma das composições estudadas (Figura 12).



(Figura 12) – Peça vítrea de 10g da composição 10%F.

Neste trabalho foram caracterizadas amostras na forma de pó e monolíticas: vítreas, cristalizadas e parcialmente cristalizadas, através de processos isotérmicos e não isotérmicos. As *amostras vítreas na forma de pó (AVP)* foram preparadas por moagem de pedaços de vidro em um gral com o auxílio do pistilo de ágata. As amostras vítreas na forma de pó foram utilizadas para caracterização térmica. Também foram produzidas pastilhas a partir das AVP, as quais foram submetidas a processos de cristalização isotérmicos e não isotérmicos em forno tubular resistivo e em forno mufla para a caracterização estrutural.

*Amostras vítreas monolíticas (AVM)* foram preparadas com a finalidade de realizar o estudo do processo de cristalização, das propriedades mecânicas e ópticas. Após o corte as amostras monolíticas foram submetidas aos processos de lapidação e polimento. Algumas das amostras monolíticas após passarem pelos processos de desbaste e polimento tiveram sua face polida submetida à deposição mecânica de carbono por atrito em papel alcalino, para a análise da influência da deposição de carbono na superfície das amostras no processo de cristalização isotérmica.

### **3.2 Procedimento de Corte, lapidação e polimento**

As peças de vidro foram cortadas em lâminas de espessuras de 1mm e 2mm, com área variando entre 1,5 a 3,6 cm<sup>2</sup>. As peças foram cortadas com serra de disco diamantada (SYJ – 150 Precision Low Speed Diamond Saw). Após o corte a limpeza foi realizada em

duas etapas. A primeira etapa foi manual, realizada com o auxílio da acetona, e a segunda com o auxílio de uma lavadora ultrassônica MaxiClean, modelo 1400, da Unique.

Para a lapidação utilizou-se três placas planas de vidro de *soda lime* contendo em sua superfície pó de alumina de granulamento 15, 9 e 3  $\mu\text{m}$ , respectivamente, nas quais as amostras passaram pelo processo de desbaste, durante 4 minutos em cada uma das placas, e depois as amostras foram polidas mecanicamente na politriz com pó de alumina com granulação de 0,2  $\mu\text{m}$ , por 4 minutos; sendo que as amostras que foram utilizadas nas medidas ópticas tiveram suas duas faces polidas pelo processo descrito.

### 3.3 Procedimento de Cristalização Isotérmica e Não Isotérmica

O tratamento isotérmico foi realizado em dois tipos de amostras: amostras vítreas monolíticas, e em pó, com o objetivo de gerar cristais nas amostras em questão. O tratamento isotérmico das amostras monolíticas, polidas em uma de suas faces, com e sem deposição de carbono, foi realizado em um forno elétrico do tipo tubular horizontal (Figura 13), com um controlador universal de processos Modelo N1100, que utiliza a tensão termoelétrica, tabelada em milivolts, para a leitura da temperatura. A amostra foi introduzida no forno com o auxílio de um termopar externo que controla a temperatura sob a amostra. Este termopar externo foi utilizado no aparato, para se obter uma leitura real da temperatura da amostra, permitindo assim a realização de tratamentos térmicos em temperatura controlada com variação de  $\pm 1$   $^{\circ}\text{C}$ .



Figura 13 - Forno tubular utilizado nos processos isotérmicos.

Antes de iniciar o tratamento das amostras foi realizado um mapeamento do forno para determinar a posição de menor gradiente de temperatura ao longo deste, de modo a minimizar possíveis danos do tratamento térmico. O controlador foi ajustado para a temperatura de 615°C, para que o termopar que continha a amostra medisse a temperatura de 620 °C, que foi a escolhida para o tratamento térmico, de acordo com os dados obtidos na calorimetria térmica diferencial (DSC).

O tratamento isotérmico das amostras monolíticas vítreas deu-se por dois períodos de tempo distintos, para amostras diferentes de cada composição, por: 2 h e 4 h a 620 °C.

Para o tratamento isotérmico das amostras vítreas em pó utilizou-se o forno mufla com controlador EDG10P-S, e cadinho de alumina. Neste processo, pastilhas foram preparadas a partir do pó obtido das amostras vítreas de cada uma das composições. Estas pastilhas foram tratadas isotermicamente a 620 °C por 2 h e depois do tratamento térmico as pastilhas foram moídas em um gral com o auxílio do pistilo de ágata até atingirem novamente a forma de pó.

O tratamento não isotérmico também foi realizado em forno mufla 3000 da EDG com controlador EDG10P-S, e cadinho de alumina. Foram preparadas pastilhas a partir do pó obtido das amostras vítreas de cada uma das composições, as quais foram tratadas não isotermicamente da temperatura ambiente a 750 °C, a 10 °C por minuto, e depois do tratamento térmico as pastilhas foram moídas em um gral com o auxílio do pistilo, de ágata, até atingirem a forma de pó.

### **3.4 Preparação de Fases Cristalinas Relacionadas**

Algumas fases foram preparadas para auxiliar no estudo dos resultados obtidos a partir das medidas de difração de raios-x das amostras cristalizadas. Estas foram: BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, e Ba<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F. As fases BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> foram preparadas pois já eram esperadas, já a fase Ba<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F foi preparada pois nos difratogramas obtidos através do processo descrito no item 3.5.5 observou-se a presença de uma fase significativa na composição F<sup>40%</sup>, mas que não era compatível com as fases prováveis encontradas nas fichas da coleção JCPDS (Joint

Committee of Powder Diffraction Standards). Desta forma buscou-se fases que possuísem o bário, boro, oxigênio e cloro, que é um composto com propriedades similares ao flúor, encontrou-se assim a fase  $Ba_2B_5O_9Cl$ , então se substituiu o cloro por flúor para verificar a compatibilidade com os difratogramas obtidos.

A fase beta-BBO, ou  $BaB_2O_4$ , foi preparada a partir de uma mistura de 50% de carbonato de bário ( $BaCO_3$ ) e 50% de ácido bórico granular ( $H_3BO_3$ ) da J.T. Barker, fundida em cadinho de platina a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, vertida em molde de latão a temperatura ambiente, gerando um cristal de coloração branca. Depois a peça obtida foi moída em gral com auxílio de pistilo de ágata até alcançar a granulométrica desejada para as medidas de Raios -X.

A fase  $BaB_4O_7$ , foi preparada a partir de uma mistura de 33,33% de carbonato de bário ( $BaCO_3$ ) e 66,66% de ácido bórico granular ( $H_3BO_3$ ) da J.T. Barker fundida em cadinho de platina a 1200 C, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, vertida em molde de latão a temperatura ambiente, gerando um material vítreo transparente. Depois a peça obtida foi moída em gral com auxílio de pistilo de ágata. O pó resultante deste processo foi transformado em pastilha, a qual foi submetida a um processo não isotérmico em forno resistivo 3000 da EDG, em cadinho de alumina, a 750 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Após sair do forno a pastilha foi moída em gral com auxílio de pistilo de ágata até alcançar a granulométrica desejada para as medidas de Raio -X.

A fase  $Ba_2B_5O_9F$  foi preparada a partir de uma mistura de 33,33% de carbonato de bário ( $BaCO_3$ ) e 55,55% de ácido bórico granular ( $H_3BO_3$ ) da J.T. Barker e 11,11% de Fluoreto de Bário ( $BaF_2$ ) da Merc. Esta mistura foi fundida em cadinho de platina a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, vertida em molde de latão a temperatura de 450 °C, que logo depois foi submetido a um recozimento a 450 °C por 4 h. Nesta fase realizou-se o recozimento porque não havia certeza quanto à natureza do material que seria gerado, que no final consistiu em um cristal de coloração esbranquiçada. Depois a peça foi moída em gral com auxílio de pistilo, de ágata. O pó resultante deste processo foi transformado em pastilha, a qual foi submetida a um processo não isotérmico em forno resistivo 3000 da EDG, em cadinho de alumina, a 750 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Após sair do forno a pastilha foi moída em gral com auxílio de pistilo, de ágata, até alcançar a granulométrica desejada para as medidas de Raios -X.

### **3.5 Técnicas de caracterização Utilizadas**

#### **3.5.1 Medidas de Densidade**

A densidade das amostras vítreas monolíticas foi medida para obtenção do grau de homogeneidade das amostras vítreas pelo método de Arquimedes. Usou-se uma balança analítica eletrônica modelo AY da Shimadzu, e água destilada como líquido de imersão. Para validar o aparato foi utilizado um cilindro de vidro soda lime, de 0,5 cm de raio e 0,93 cm de altura, cuja densidade calculada é de  $2,51 \text{ g/cm}^3$  e a partir do aparato descrito foi obtida uma densidade de  $2,37 \text{ g/cm}^3$ . Foram realizadas seis (6) medidas em amostras monolíticas vítreas para cada composição, com temperatura ambiente de  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **3.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial**

A análise térmica realizada a partir da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) buscou determinar eventos térmicos como o de transição vítrea, de cristalização e fusão nos vidros, eventos estes que são característicos de cada material, e portanto relevantes no estudo das amostras em questão. O equipamento utilizado foi um DSC Netzch 449-C, modelo júpiter. As medidas foram realizadas em atmosfera (sintética de nitrogênio ( $\text{N}_2$ )) no intervalo da temperatura ambiente a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ . Foram utilizadas em média 35 mg dos pós vítreos em cadinho de platina, tendo como referência o cadinho de platina vazio.

### **3.5.3 Medida de Microdureza**

A dureza é definida pela resistência da superfície do material à penetração. Em análise microestrutural há uma preferência em trabalhar-se com microdureza, ao invés de dureza. Isto ocorre porque as escalas de microdureza cobrem toda a faixa das escalas de dureza e permitem medir a dureza de micro regiões dos materiais, como no caso de pequenos cristais. Neste trabalho realizamos ensaios de microdureza Vickers, que se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada, sendo definida pelo quociente da força exercida pela área de impressão deixada na amostra, a fim de determinar qual composição vítrea, dentre as estudadas aqui, possui maior resistência ao início da produção de trincas, e à riscos em sua superfície.

Amostras monolíticas vítreas foram preparadas de acordo com o item **3.2.(3)** e depois submetidas ao Microdurômetro da Shimadzu , utilizando-se o indentador Vicker. Foram realizadas cinco medidas de microdureza em cada uma das amostras vítreas e cristalizadas sem deposição e carbono, tratadas por 2 e 4 horas a 620 °C, com uma força de 490 mN (0,05 Kgf) por 10 s em locais distintos da mesma amostra.

### **3.5.4 Microscopia Ótica**

A análise da microscopia ótica foi utilizada para o estudo estereográfico das amostras vítreas monolíticas com as superfícies cristalizadas. O Microscópio Ótico utilizado foi um Olympus modelo BX51, acoplado a um sistema de aquisição de imagens. As imagens obtidas foram utilizadas para a avaliação da cinética de cristalização heterogênea na superfície de amostras vítreas. As imagens foram analisadas utilizando-se o software Image-Pro Plus 4.5, Media Cybernetics.

### 3.5.5 Difractometria de Raios – X (DRX)

Para identificação das fases nas amostras vítreas monolíticas e na forma de pó, ambas cristalizadas, foi utilizada a técnica de difração de raios-X. O equipamento utilizado foi o Mini Flex II da Rigaku, que opera com o comprimento de onda correspondente a 1,540598 nm (radiação  $K\alpha$ Cu), e monocromador de grafite, em uma configuração  $\theta - 2\theta$ , com o intervalo de varredura de 0 a 60, passo de 0,002 e varredura contínua de 2 por minuto à temperatura ambiente.

As fases cristalinas obtidas por devitrificação controlada das amostras vítreas monolíticas e vítreas na forma de pó 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), e a partir dos gráficos obtidos das fases produzidas na forma de pó.

### 3.5.6 Espectroscopia Óptica por Absorção

A absorção óptica foi medida em amostras vítreas monolíticas para a determinação do coeficiente de absorção, da energia de borda de absorção óptica,  $E_b$ , e do comprimento de onda de corte no ultravioleta,  $\lambda_c$ . As medidas foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV 2550 da Shimadzu. O intervalo de comprimento de onda foi de 190 a 800 nm com passo de 1nm.

O feixe de luz que incide sobre a amostra apresenta uma intensidade  $I$ , e perde energia por reflexões nas interfaces ar/amostra, amostra/ar, o que gera a propriedade de Reflectância ( $R$ ). A parcela de energia que entra na amostra interage com esta e parte é absorvida, ocorrendo assim a Absorbância ( $A$ ). O restante da energia que deixa a amostra ( $I_0$ ) corresponde à propriedade de Transmitância ( $T'$ ). Esta última é relacionada com a transmitância interna  $T$  (feixe transmitido na interface ar/amostra) através da equação (1):

$$T' = (1 - R)^2 T \quad (1)$$

E a transmitância interna possui relação direta com a absorbância, apresentada na equação:

$$A = -\text{Log}_{10}T \quad (2)$$

ou seja,

$$T = 10^{-A} \quad (3)$$

assim a equação (1) fica:

$$T' = (1-R)^2 10^{-A} \quad (4)$$

O coeficiente de absorção é calculado a partir da transmitância:

$$\begin{aligned} T' &= \exp(-d\alpha) \\ -d\alpha &= \ln T' \end{aligned} \quad (5)$$

Para eliminar as contribuições das reflexões para cada amostra foram feitas duas medidas  $T_1'$  e  $T_2'$ , em amostras de espessura  $d_1$  e  $d_2$ , sendo  $d_2 > d_1$ . Assim a equação (5) gera novas duas equações:

$$-d_1\alpha = \ln T_1' \quad (6)$$

$$-d_2\alpha = \ln T_2' \quad (7)$$

Substituindo a equação (4) nas equações (6) e (7), e subtraindo estas duas equações obtemos o coeficiente de absorção em função das espessuras das amostras e das medidas de absorbância:

$$\begin{aligned} \alpha(d_2 - d_1) &= \ln(r10^{-A_1}) - \ln(r10^{-A_2}), \text{ onde } r = (1-R)^2 \\ \alpha(d_2 - d_1) &= \cancel{\ln r} + \ln(10^{-A_1}) - \cancel{\ln r} - \ln(10^{-A_2}) \\ \alpha(d_2 - d_1) &= \ln(10^{-A_1}) - \ln(10^{-A_2}) \\ \alpha(d_2 - d_1) &= A_2 \ln(10) - A_1 \ln(10) \\ \alpha(d_2 - d_1) &= \ln 10 (A_2 - A_1) \\ \alpha &= \frac{\ln 10}{(d_2 - d_1)} (A_2 - A_1) \end{aligned} \quad (8)$$

Uma estimativa do índice de refração foi feita a partir da equação:

$$n = \frac{1 + \sqrt{\left(1 - \sqrt{T/T_0}\right)}}{1 + \sqrt{\left(1 + \sqrt{T/T_0}\right)}} \quad (9)$$

Considerando-se que  $R = \left[ \frac{(n-1)}{(n+1)} \right]^2$ , e fazendo-se as devidas substituições de acordo com as equações 1 e 5.

Um valor aproximado da energia da borda de absorção óptica,  $E_b$ , foi obtido utilizando a equação:

$$(E\alpha)^2 = A(E - E_b) \quad (10)$$

na qual  $A$  é uma constante de proporcionalidade, sendo  $E = hc/\lambda$ , onde  $h$  é constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz. Esse modelo considera que a dependência de  $(E\alpha)^2$  para energias maiores do que  $E_b$  é linear com  $E$ . A estimativa do valor de  $E_b$  foi feita por regressão linear dos valores de  $(E\alpha)^2$  na região linear e em seguida extrapolação para  $E = 0$  [23].

O comprimento de onda de corte na região do ultravioleta,  $\lambda_c$ , foi obtido a partir da equação  $\lambda = hc/E_b$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Densidade

Durante o processo de fusão ocorrem reações químicas que influenciam na massa e na densidade da peça obtida ao final do processo de fabricação. No presente trabalho utilizou-se ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) para a obtenção de óxido de boro ( $B_2O_3$ ). Esta transformação ocorre de acordo com a reação química:  $2H_3BO_3 + 190,5 \text{ KJ} \rightarrow B_2O_3 + H_2O$ . O óxido de Boro pode reagir ainda na fase líquida com vapor d' água e volatilizar de acordo com a equação  $B_2O_3 (l) + H_2O(g) \rightarrow 2HBO_2 (g)$ . A fabricação das amostras contendo  $BaF_2$ , possivelmente, também sofrem, durante o processo de fundição, com a volatilização de Flúor. A volatilização de  $HBO_2$  e  $F^-$  podem explicar a perda de massa verificada nas amostras produzidas (Figura 14). A perda de massa durante o processo de fundição apresentou um padrão crescente com o aumento do teor de  $BaF_2$  na composição das amostras, ressaltando o valor significativo da volatilização de  $BF_3$  durante este processo.

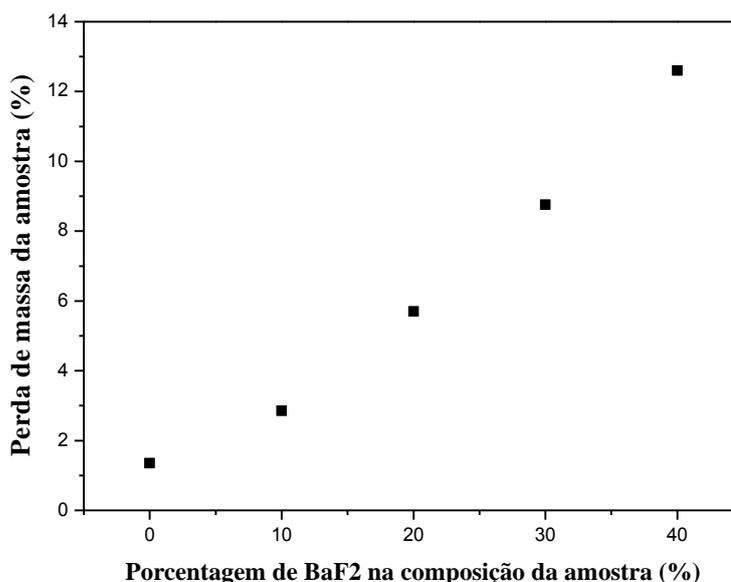


Figura 14 – Perda de massa percentual em função do teor de  $BaF_2$  na composição da amostra (%).

Quanto à densidade, as amostras apresentaram valores muito próximos (Figura 15). Isto se deve à proximidade das massas atômicas os átomos de flúor e de oxigênio, respectivamente 18,9984 u.a. e 15,9994 u.a., e das massas moleculares do óxido de bário (de 153,326 moles) e do fluoreto de bário (175.324 moles). O desvio padrão das medidas de densidade, que pode ser observado na Figura 15, diz que as amostras aqui produzidas são homogêneas, o que implica em um índice de refração uniforme.

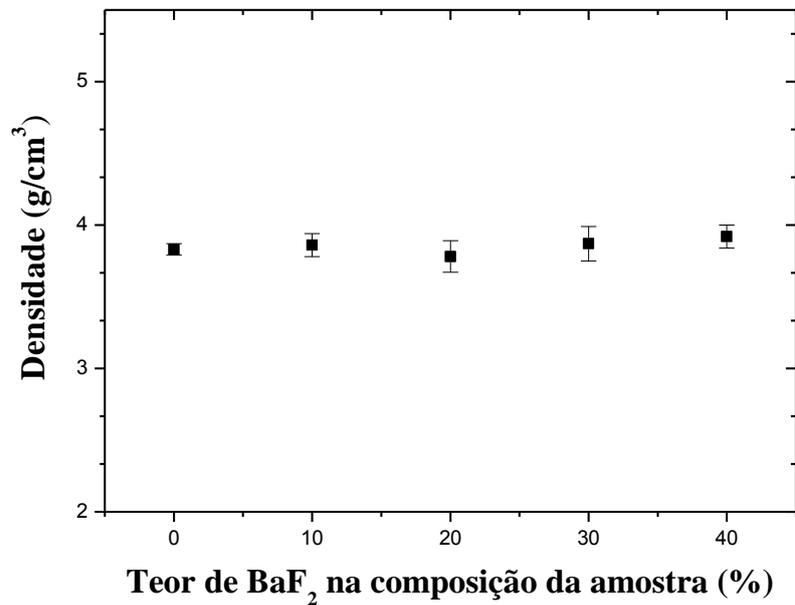


Figura 15 – Densidade média das amostras vítreas (g/cm<sup>3</sup>) em função do teor de BaF<sub>2</sub> na composição da amostra (%).

## 4.2 Microdureza

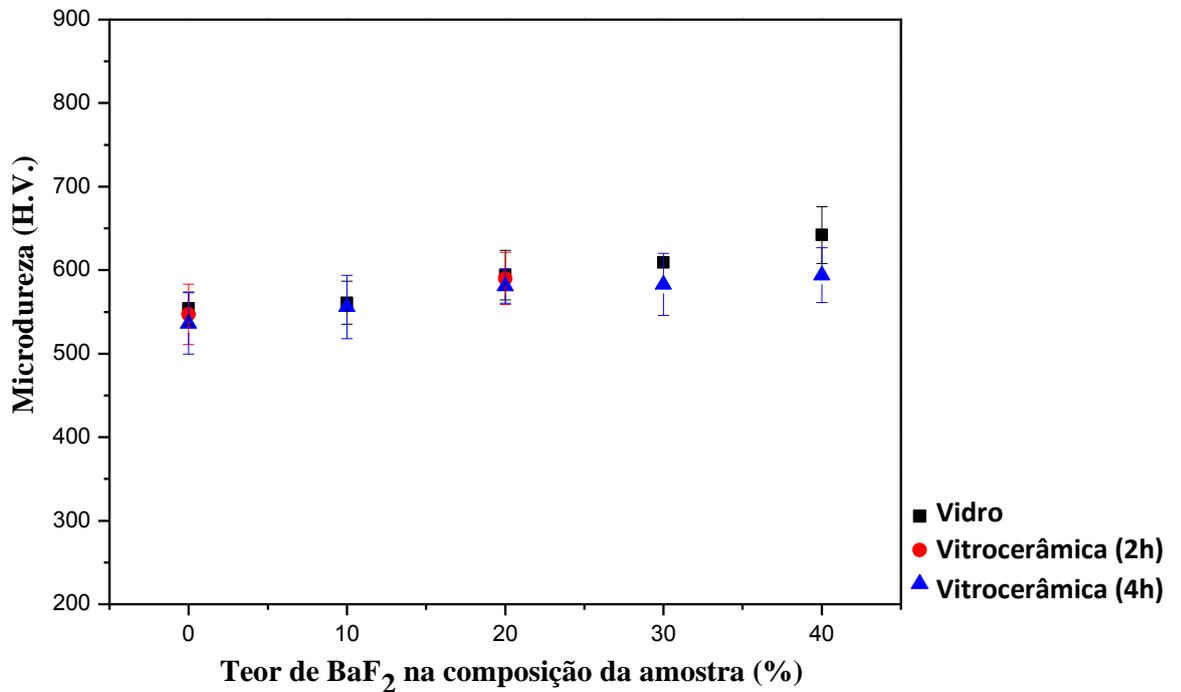


Figura 16 – Microdureza média das amostras vítreas (HV) x teor de BaF<sub>2</sub> na composição da amostra (%).

A partir da Figura 16, é possível afirmar que a substituição de BaO por BaF<sub>2</sub>, no composto B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO, aumenta a microdureza das amostras vítreas e vitrocerâmicas, independente do tempo de tratamento térmico destas últimas, sem apresentar diferença significativa entre as amostras vítreas e vitrocerâmicas, tratadas por 2 e 4 h a 620 °C. Esta diferença apresenta-se menor nas três primeiras composições (F<sup>0%</sup>, F<sup>10%</sup> e F<sup>30%</sup>) devido ao fato das amostras vítreas cristalizadas destas composições possuírem maior fração vítrea do que as demais, como pode ser visualizado na microscopia das amostras monolíticas vítreas tratadas isotermicamente por 2h em forno resistivo a 620 °C apresentadas nas Figuras 17- 21.

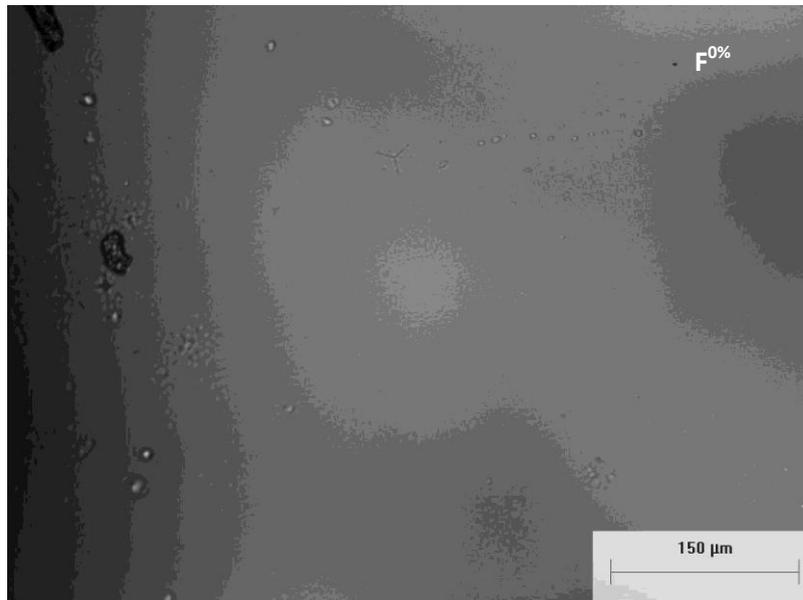


Figura 17 – Micrografia da amostra F<sup>0%</sup> submetidas a tratamento térmico de 2 horas a 620 ° C.

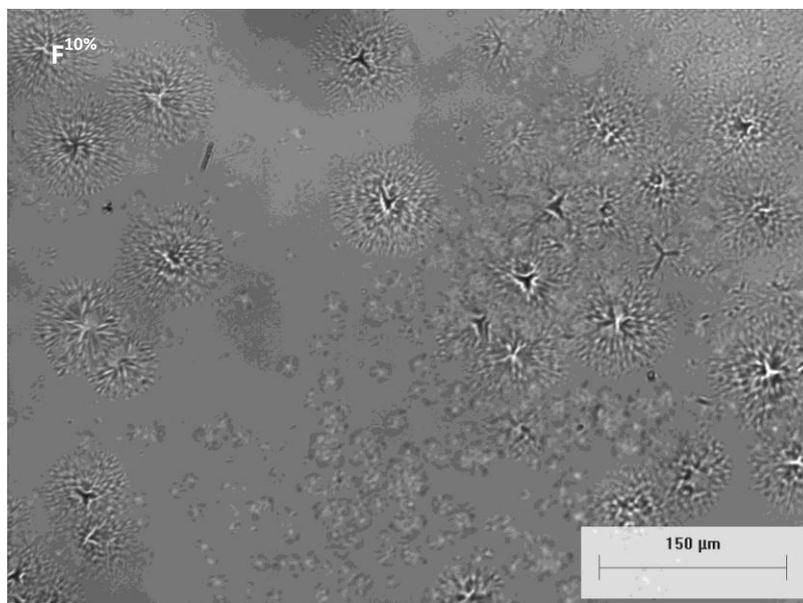


Figura 18 – Micrografia da amostra F<sup>10%</sup> submetidas a tratamento térmico de 2 horas a 620 ° C.

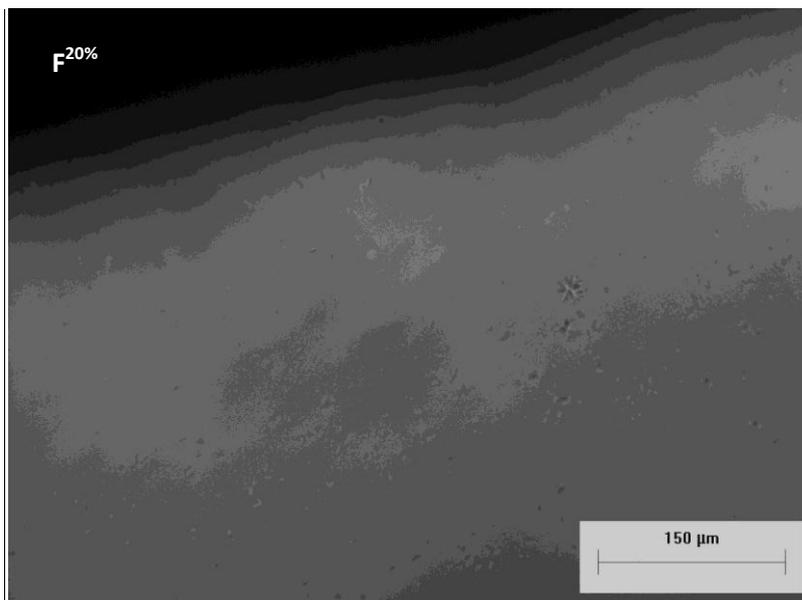


Figura 19 – Micrografia da amostra F<sup>20%</sup> submetidas a tratamento térmico de 2 horas a 620 ° C.

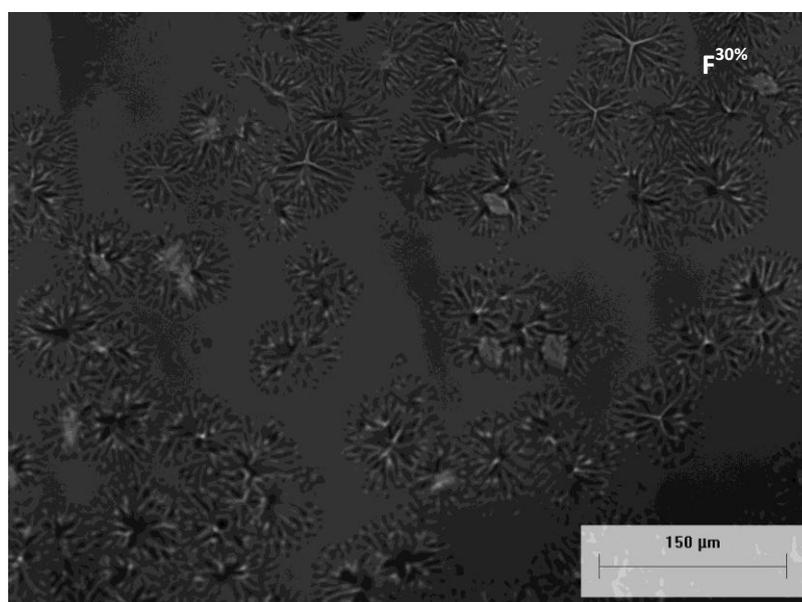
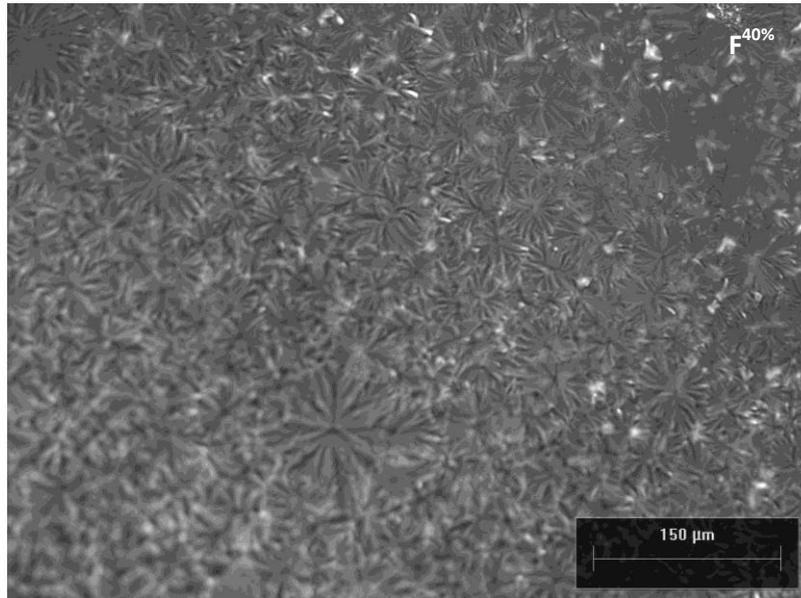


Figura 20 – Micrografia da amostra F<sup>30%</sup> submetidas a tratamento térmico de 2 horas a 620 ° C.



**Figura 21 – Micrografia da amostra F<sup>40%</sup> submetidas a tratamento térmico de 2 horas a 620 ° C.**

Ainda de acordo com a Figura 16, os valores maiores de microdureza apresentados pelas amostras contendo fluoreto de bário caracterizam estas como amostras mais resistentes a riscos e trincas, que são propriedades relevantes para aplicações ópticas. Segundo Shelby [59] a microdureza em vidros é uma função das forças de ligação individuais e da densidade de empacotamento atômico, sendo assim a inserção de íons de flúor nos sistema vítreo  $B_2O_3$ -BaO deve originar ligações mais fortes do que as ligações existentes no sistema vítreo  $B_2O_3$ -BaO, no entanto, para a comprovação desta hipótese faz-se necessário a realização de medidas de espectroscopia Raman e infravermelho.

### 4.3 Cristalização não isotérmica das amostras vítreas na forma de pó

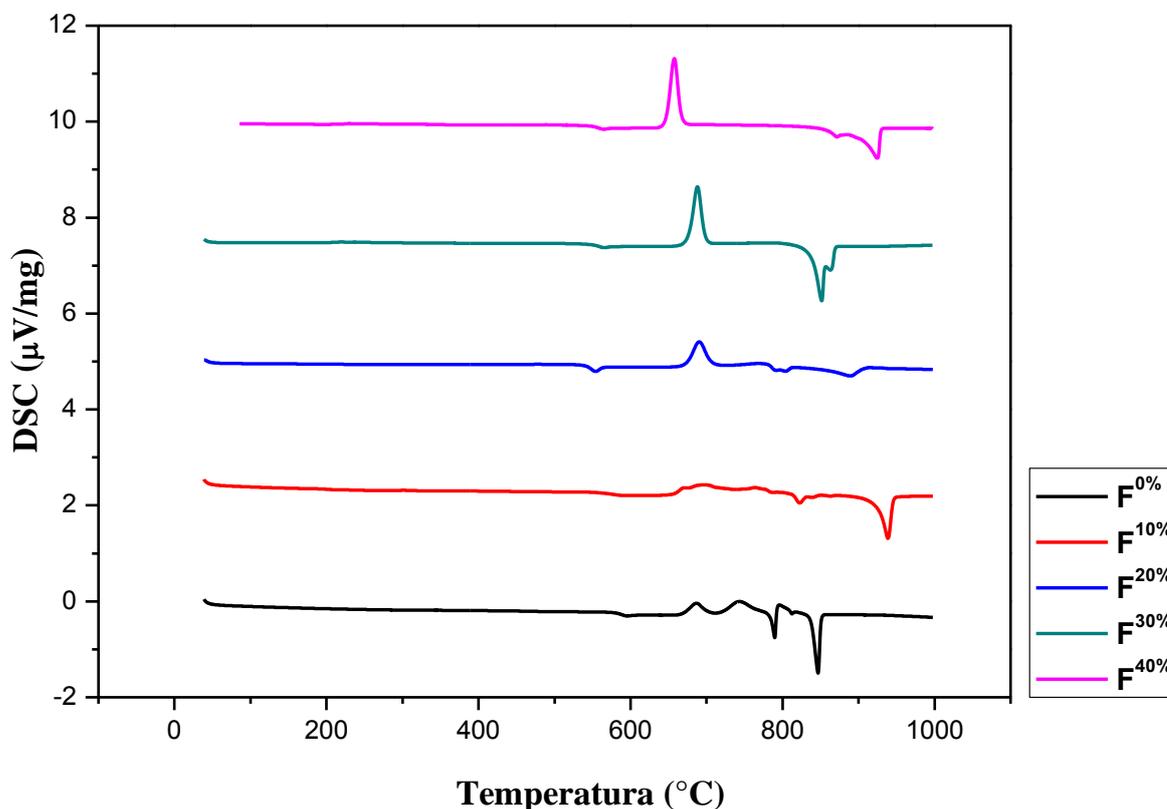


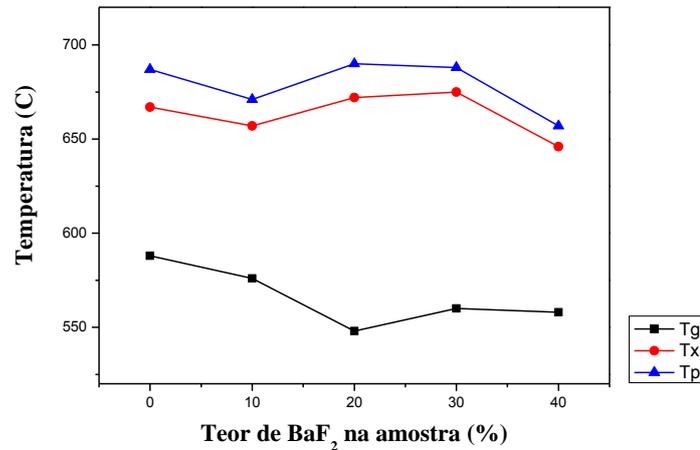
Figura 22 – Curvas de DSC das amostras em forma de pó.

A cristalização não isotérmica das amostras na forma de pó foi estudada através da medida de DSC, e as fases decorrentes deste processo foram identificadas a partir da medida de difração de raios-X das amostras em pó cristalizadas não isotermicamente a partir da temperatura ambiente até 750 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, em forno resistivo. A partir dos dados obtidos no DSC (Figura 22) foi possível identificar e caracterizar os eventos térmicos que ocorreram durante o aquecimento das amostras na forma de pó. Os valores das temperaturas correspondentes a cada evento térmico observado, transição vítrea ( $T_G$ ), início de cristalização ( $T_C$ ), pico de cristalização ( $T_p$ ), e fusão ( $T_F$ ) são apresentadas na Tabela 01. Sendo que a  $T_G$  foi calculada a partir do ponto de inflexão da curva de transição vítrea.

**Tabela 01 – Temperaturas dos eventos térmicos obtidas a partir das curvas de DSC.**

Composição	Eventos Térmicos (°C)							
	$T_G$	$T_C$	$T_p$	$T_p$	$\Delta T = T_C - T_G$	$T_F$	$T_F$	$T_F$
<b>F<sup>0%</sup></b>	588	667	687	744	79	789	845	----
<b>F<sup>10%</sup></b>	576	657	671	696	81	832	938	----
<b>F<sup>20%</sup></b>	548	672	690	----	124	791	803	889
<b>F<sup>30%</sup></b>	560	675	688	----	115	852	864	
<b>F<sup>40%</sup></b>	558	646	657	----	88	871	924	----

O “princípio da confusão” relaciona a estabilidade vítrea com o número de componentes vítreos, ou seja, quando um sistema vítreo binário A-B é conhecido, espera-se que o ternário A-B-C apresente uma maior região vítrea e amostras mais estáveis. Ao analisar-se os dados da Tabela 01, verifica-se que a introdução de quantidades distintas de BaF<sub>2</sub>, na composição vítrea simples BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocasiona uma diminuição da temperatura de transição vítrea das amostras (Figura 23), há assim um aumento da desordem da rede vítrea e da resistência à devitrificação durante o resfriamento, o que, segundo Noguehi [47] é esperado com a introdução de fluoretos em uma composição vítrea. Segundo Abdel [1] o aumento da concentração de íons Ba<sup>2+</sup> na composição modifica e enfraquece a rede também causando a diminuição da  $T_G$ .



**Figura 23– Temperaturas características das amostras em função do teor de BaF<sub>2</sub>(%) em sua composição.**

O parâmetro de estabilidade térmica  $\Delta T$ , que define o intervalo de temperatura na qual o vidro pode ser aquecido sem que ocorra cristalização perceptível, apresentados para cada uma das amostras na Tabela 01, estão todos acima de 70 °C, o que demonstra que as composições vítreas estudadas aqui possuem boa estabilidade térmica.

Segundo Hubry [32] a estabilidade térmica ( $K_{gf}$ ) é diretamente proporcional ao parâmetro de estabilidade térmica  $\Delta T$  e inversamente proporcional à  $(T_f - T_c)$  ou seja:

$$K_{gf} = \frac{T_c - T_g}{T_f - T_c}$$

De acordo com a Figura 24 a maior estabilidade térmica e, conseqüentemente, a maior resistência à devitrificação são apresentadas pela amostra **F<sup>20%</sup>**, seguida da amostra **F<sup>0%</sup>**. Já a menos estável é a amostra **F<sup>40%</sup>**, seguida da **F<sup>10%</sup>**.

A relação entre as composições e a estabilidade térmica visualizada na Figura 24 mostra-se evidente na microscopia das amostras tratadas isotermicamente por 2 h a 620 °C (Figuras 17-21). A composição **F<sup>20%</sup>**, juntamente com a composição **F<sup>0%</sup>**, possuem os maiores parâmetros de estabilidade térmica, ou seja, menor tendência à devitrificação. Estas são as composições que apresentam a menor quantidade de cristais na superfície das amostras vítreas, monolíticas tratadas isotermicamente a 620 °C em forno tubular por 2 h e por 4 h, assim como seus cristais apresentam os menores diâmetros em relação às amostras vítreas monolíticas, submetidas ao mesmo tratamento térmico.

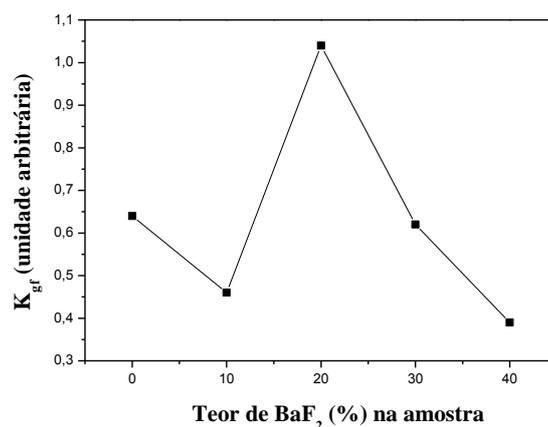


Figura 24 – Estabilidade Térmica das amostras em função do teor de BaF<sub>2</sub>(%) em sua composição.

Das fases cristalinas obtidas na cristalização não isotérmica das amostras vítreas em forma de pó, tratadas de 0 a 750 °C a 10 °C por minuto, algumas foram identificadas a partir da análise dos difratogramas de raios – X (Figura 25), estas foram β-BBO, BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ba<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F, sendo que a fase Ba<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F, não possui ficha no JCPD, esta foi produzida como descrito no item 3.4, e depois submetida à medida de difração de raios –X.

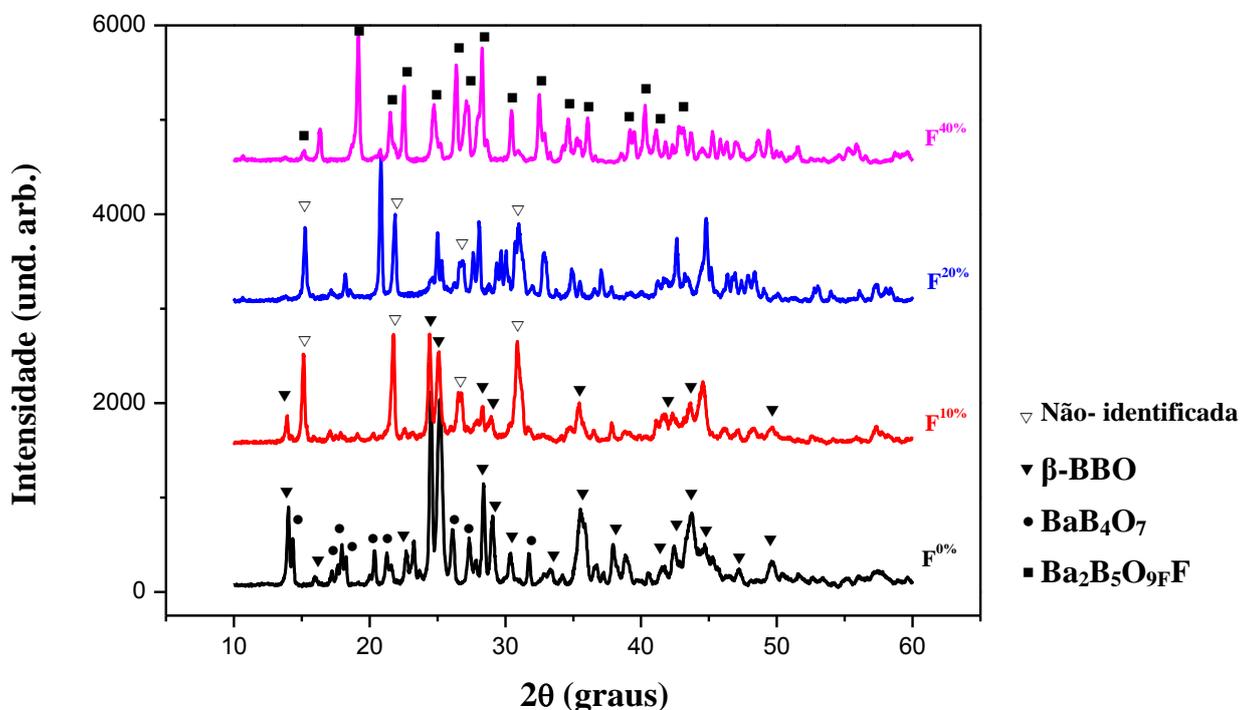


Figura 25 – Difratograma dos pós cristalizados não isotermicamente da temperatura ambiente a 750°C a 10°C por minuto em forno resistivo.

O estudo da cristalização não isotérmica das amostras na forma de pó mostrou que as amostras contendo  $\text{BaF}_2$  não apresentaram a fase  $\text{BaB}_4\text{O}_7$ , como o desejado, e amostras com fração molar de  $\text{BaF}_2$  superior a 10% não apresentaram a fase  $\beta\text{-BBO}$ , o que não é interessante para o proposto no trabalho. E somente a amostra  $\text{F}^{40\%}$  apresentou a fase  $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{F}$ , da qual ainda não se encontrou referenciais teóricos. Sendo ainda que as amostras  $\text{F}^{20\%}$  e  $\text{F}^{30\%}$  mostraram uma fase em comum, a qual não foi possível identificar.

#### 4.4 Cristalização isotérmica das amostras vítreas na forma de pó

Os difratogramas das amostras vítreas na forma de pó tratadas isotermicamente a  $620\text{ }^\circ\text{C}$ , por 4 horas, em forno resistivo são apresentados na Figura 26.

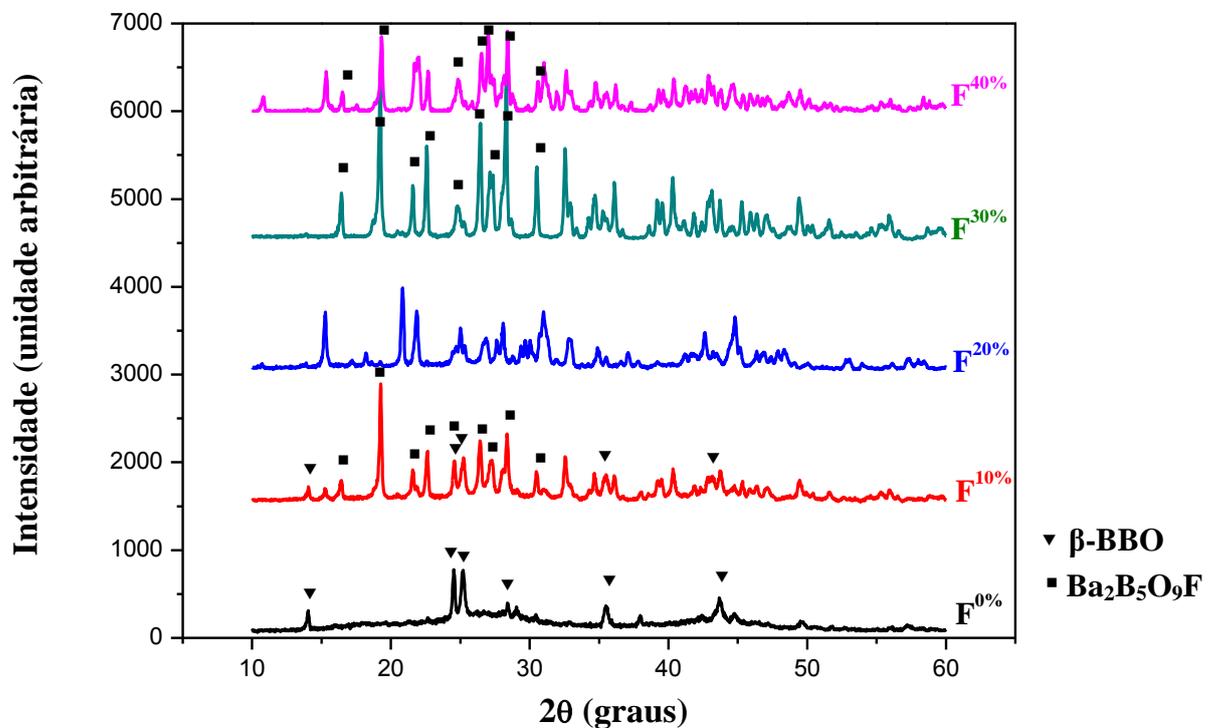


Figura 26 – Difratograma das amostras na forma de pó tratadas isotermicamente a  $620\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas em forno resistivo.

Os difratogramas apresentados na Figura 26 mostram que, a amostra  $F^{0\%}$  apresenta somente a fase  $\beta$ -BBO, já a amostra  $F^{10\%}$  apresenta a fase  $\beta$ -BBO e a  $Ba_2B_5O_9F$ . As amostras  $F^{30\%}$  e a amostra  $F^{40\%}$  apresentam a fase  $Ba_2B_5O_9F$ . Estes dados, juntamente com os difratogramas apresentados na Figura 25 mostram que com a inserção de  $BaF_2$  acima de 10% no vidro base  $BaO-B_2O_3$ , não é possível verificar a presença significativa da fase  $\beta$ -BBO nas amostras em pó cristalizadas isotermicamente e não-isotermicamente, o que indica que o  $BaF_2$  deve preferencialmente ser introduzido como dopante no vidro base  $BaO-B_2O_3$ , quando o objetivo for a obtenção da fase  $\beta$ -BBO.

Quanto à amostra de composição  $F^{20\%}$  não foi possível identificar as fases cristalinas apresentadas por esta, pois não são compatíveis com as fases analisadas através de fichas do JCPD. Para tanto faz-se necessário a realização de medidas de espectroscopia Raman e infravermelho, como complemento às medidas já realizadas.

#### 4.5 Cristalização isotérmica das amostras vítreas monolíticas

Os difratogramas das amostras vítreas monolíticas tratadas isotermicamente a 620 °C, por 4 horas, em forno resistivo são apresentados na Figura 27.

De acordo com a Figura 27 as amostras vitrocerâmicas monolíticas  $F^{0\%}$  e  $F^{10\%}$  apresentam somente a fase  $\beta$ -BBO, sendo que esta fase apresenta picos mais intensos nas amostras de composição  $F^{10\%}$ , mostrando que a inserção de até 10% de  $BaF_2$  no vidro base  $BaO-B_2O_3$  favorece o crescimento da fase  $\beta$ -BBO.

Já a amostra  $F^{30\%}$  apresenta a fase  $\beta$ -BBO, de forma menos significativa do que a amostra  $F^{10\%}$ , e a fase  $Ba_2B_5O_9F$ . A amostra  $F^{40\%}$  apresenta somente a fase  $Ba_2B_5O_9F$ . Na amostra  $F^{20\%}$  não foi possível verificar cristalização significativa através dos difratogramas obtidos.

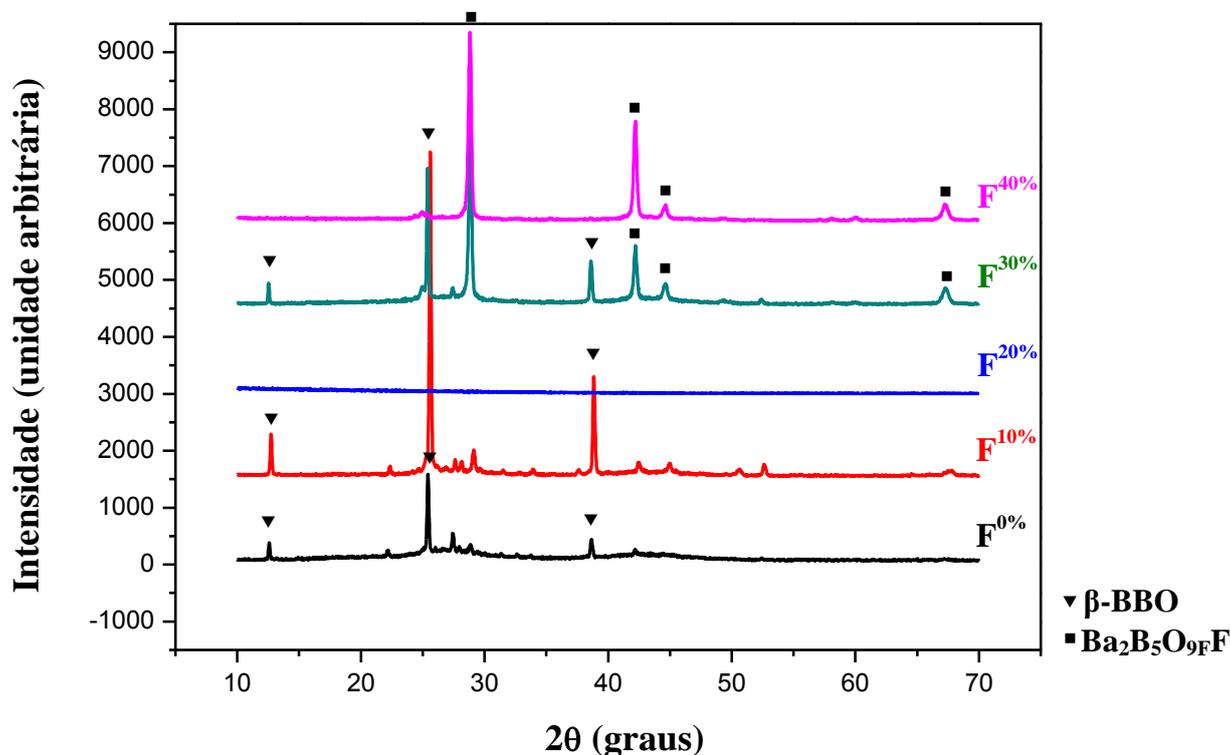


Figura 27 – Difratoograma das amostras monolíticas tratadas isotermicamente a 620 °C por 4 horas em forno resistivo.

A Figura 28 mostra que das amostras monolíticas vítreas tratadas isotermicamente a 620 °C por 2h, somente as amostras F<sup>30%</sup> e F<sup>40%</sup> apresentaram cristalização significativa. Os difratogramas das amostras monolíticas, com deposição de grafite em sua superfície, tratadas isotermicamente a 620°C por 2 horas (Figura 29) mostraram que a deposição de grafite em sua superfície, favorece a cristalização da fase Ba<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F, na amostra F<sup>40%</sup>, apresentando um número maior de picos e com maior intensidade.

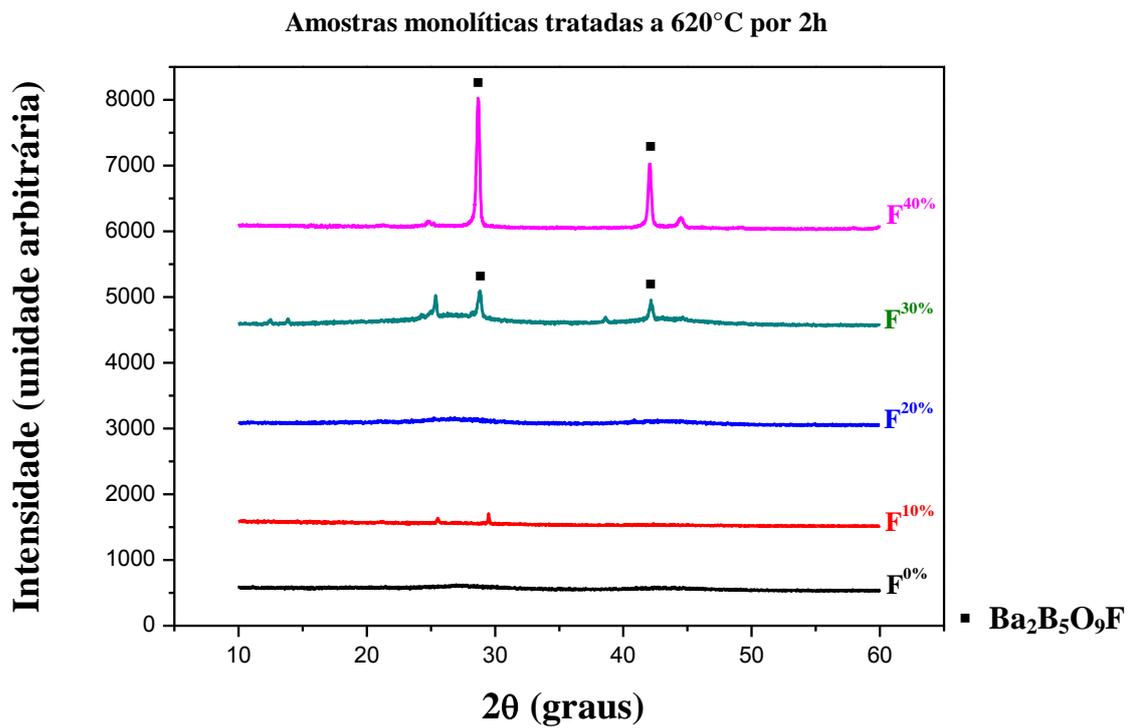


Figura 28 – Difratrograma das amostras monolíticas tratadas isotermicamente a 620 °C por 2 horas em forno resistivo.

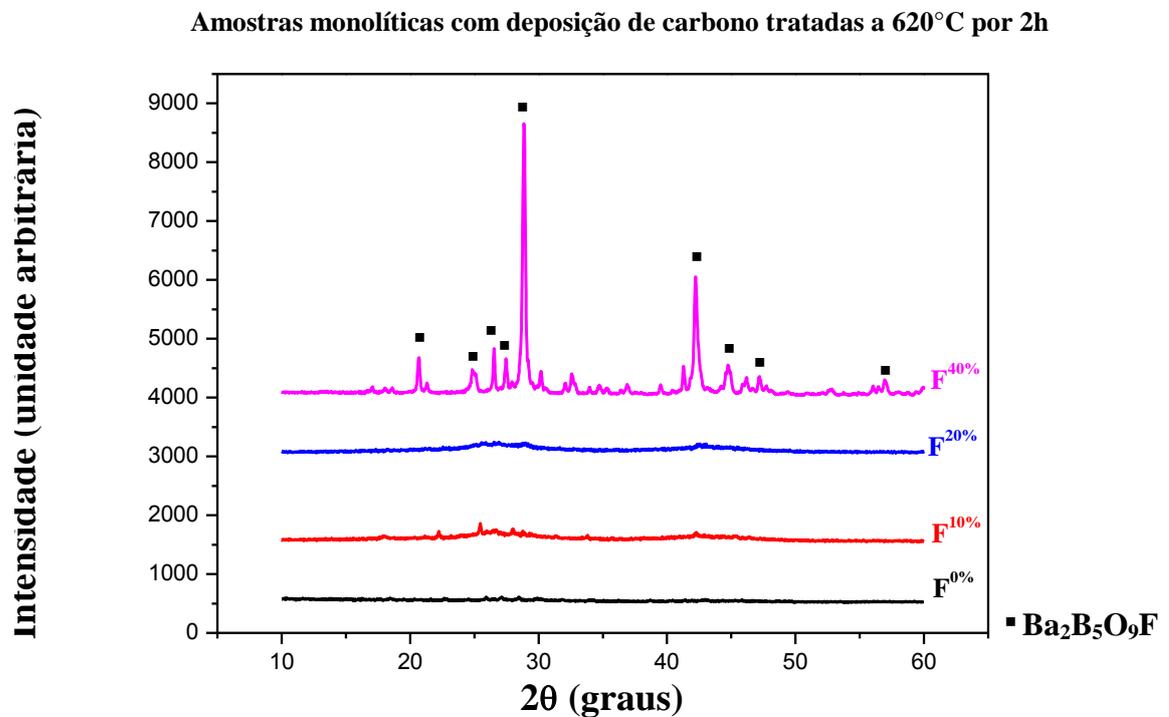


Figura 29 – Difratrograma das amostras monolíticas, com deposição de grafite em sua superfície, tratadas isotermicamente a 620 °C por 2 horas em forno resistivo.

## 4.6 Caracterização Óptica das amostras monolíticas

### 4.6.1 Absorção óptica das amostras vítreas monolíticas

A absorção óptica foi medida em amostras vítreas monolíticas para a determinação do coeficiente de absorção, da energia de borda de absorção óptica,  $E_g$ , e do comprimento de onda de corte no ultravioleta,  $\lambda_c$ . Para tanto se utilizou duas peças de cada uma das amostras estudadas, com diferentes espessuras,  $d_1$  e  $d_2$ , apresentadas na Tabela 02.

**Tabela 02: Espessura das amostras monolíticas utilizadas na medida de absorção óptica.**

Amostra	$d_1$	$d_2$
$F^{0\%}$	1,0 mm	1,69 mm
$F^{10\%}$	0,8 mm	1,30 mm
$F^{20\%}$	1,11 mm	1,85 mm
$F^{30\%}$	0,34 mm	1,21 mm
$F^{40\%}$	0,64 mm	1,74 mm

A transmitância das amostras foi obtida a partir da **equação 3**, do **item 3.5.6.1** deste trabalho. O gráfico gerado pelos dados obtidos para as amostra de espessura  $d_2$  é apresentado na Figura 30. As amostras  $F^{20\%}$  e  $F^{40\%}$ , na região de 450 a 800 nm, mostraram-se próximas, de média respectivamente 96,33% e 99,54%, seguidas da amostra  $F^{10\%}$ , com 84,41%, amostra  $F^{0\%}$ , com 83,99%, e amostra  $F^{30\%}$ , com 74%. A perda de até 15% na transmitância no visível apresentada pelas amostras aqui investigadas deve-se principalmente a reflexões nas faces da amostra e ao processo de absorção óptica.

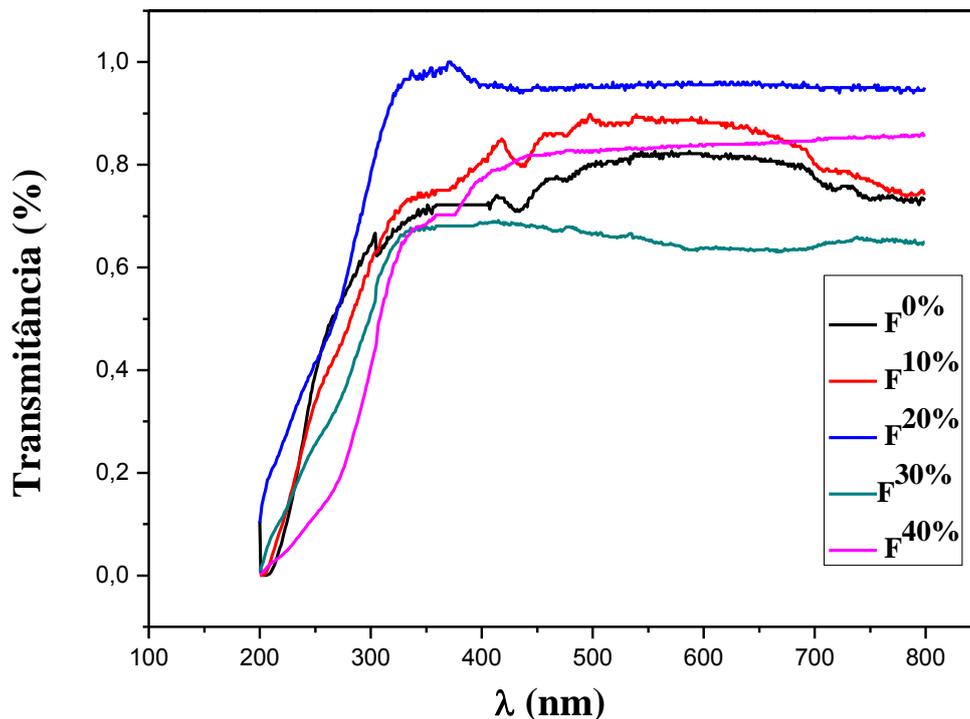


Figura 30 – Gráfico da Transmitância (%) em função do comprimento de onda (nm) das amostras de espessura  $d_2$ .

Podemos observar, ainda de acordo com a Figura 30, que a adição de fluoreto de bário na composição levou a um pequeno deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda, deslocamento este que é maior para a amostra F<sup>20%</sup>.

O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) foi obtido a partir do método descrito no item 3.5.6.1, e é apresentado na Figura 31. O valor do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) mostrado na Figura 29 diminui significativamente entre 250 e 300 nm. Na região de 300 a 800 nm, o valor de  $\alpha$  atinge valores da ordem de  $10^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para todas as amostras, mostrando que a absorção no visível é baixa, ou seja, as composições aqui estudadas possuem boa transparência óptica no visível (300 a 800 nm).

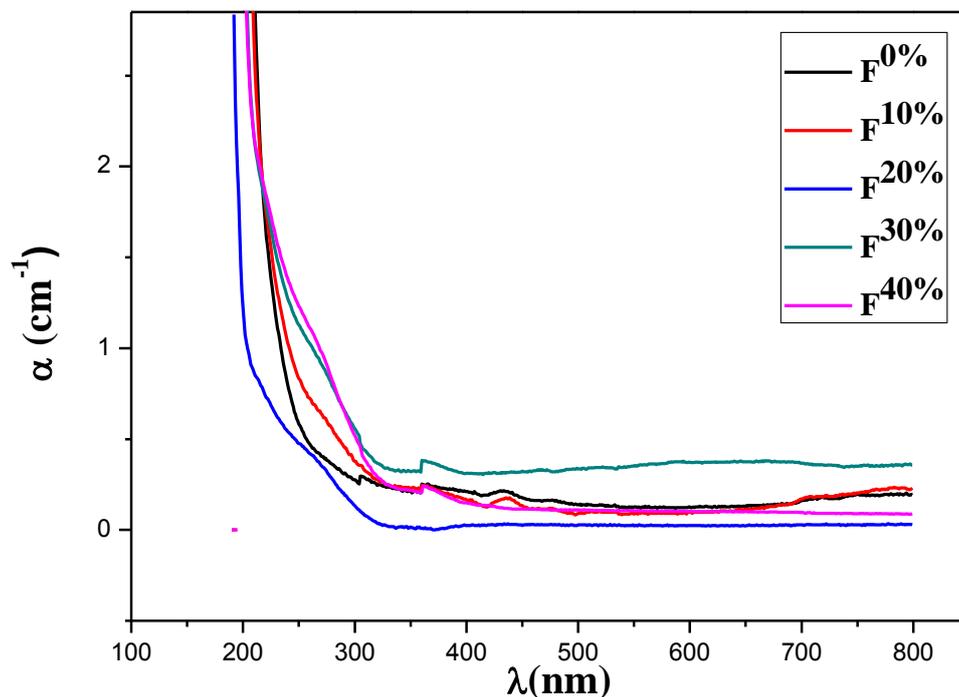


Figura 31 – Gráfico do Coeficiente de Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) em função do comprimento de onda (nm).

O valor do índice de refração no visível pode ser também estimado a partir das medidas de absorbância de acordo com o procedimento descrito no item 3.5.6.1. A Figura 32 apresenta a estimativa para os valores de índice de refração das amostras vítreas monolíticas de espessura  $d_2$ . Os índices de refração das composições estudadas aqui para 532 nm encontram-se dispostas na Tabela 03.

Tabela 03: Índice de Refração das composições vítreas monolíticas para 532nm.

$(\lambda)$	F <sup>0%</sup>	F <sup>10%</sup>	F <sup>20%</sup>	F <sup>30%</sup>	F <sup>40%</sup>
532 nm	2,5	2,1	1,6	3,7	2,4

A composição F<sup>20%</sup> também é a composição que apresenta menor flutuação do valor do índice de refração em relação ao comprimento de onda. Nas composições F<sup>0%</sup> e F<sup>10%</sup>, onde a fase  $\beta$ -BBO apresentou-se de forma significativa em amostras cristalizadas isotermicamente e não isotermicamente, de acordo com os dados da Tabela 03, deve-se esperar um maior espalhamento de luz, o que não é interessante para aplicações ópticas. O

índice de refração alto apresentado pela composição F<sup>30%</sup> na Tabela 03 deve-se principalmente a alta reflectância apresentada por esta.

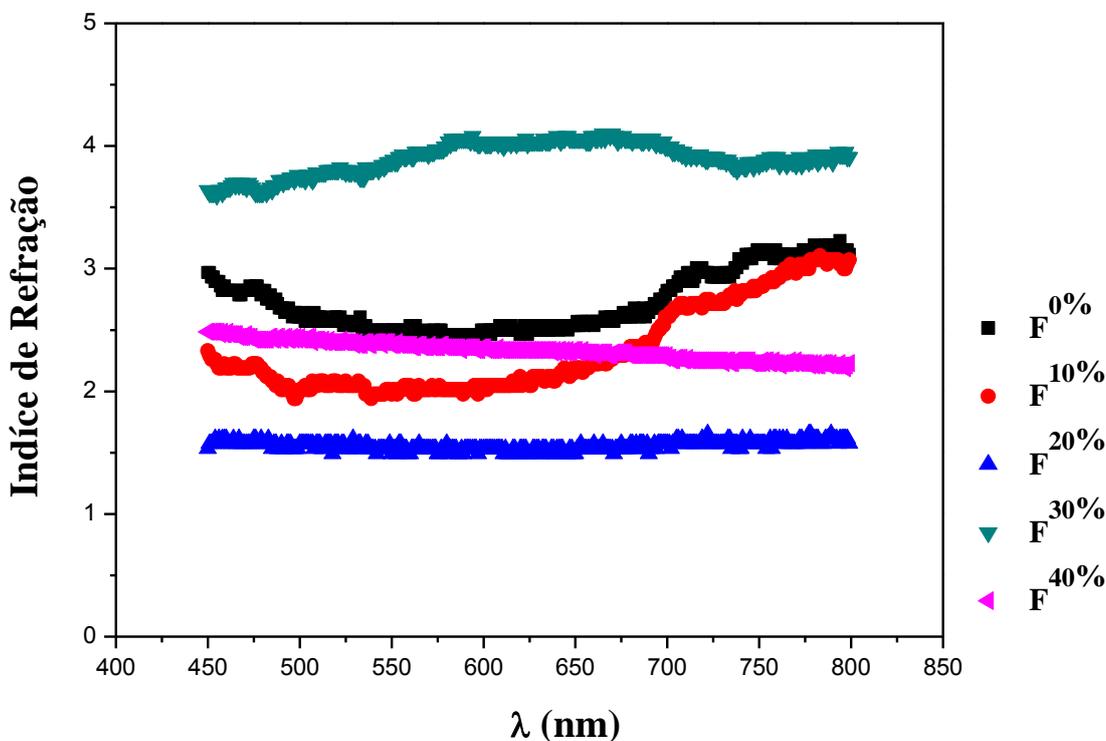


Figura 32 – Gráfico do índice de refração em função do comprimento de onda λ (nm).

A energia de borda de absorção no ultravioleta ( $E_b$ ) para as diferentes amostras foi estimada a partir do procedimento descrito na 3.5.8., e o comprimento de onda de corte no ultravioleta ( $\lambda_c$ ) foi obtido através da relação  $\lambda = hc/E_b$ . A Figura 33 apresenta o comportamento de  $(E\alpha)^2 \times E$ , onde  $E = hc/\lambda$ . O valor de  $E_b$  foi obtido por extrapolação linear das curvas  $(E\alpha)^2 \times E$  para valores de  $E$  próximos de  $E_b$ . A Tabela 04 apresenta os valores de  $E_b$ , de  $\lambda_c$ , e de  $\gamma$ , o ângulo da reta obtida por extrapolação linear das curvas  $(E\alpha)^2 \times E$  para valores de  $E$  próximos de  $E_b$ . Os dados apresentados na Tabela 04 mostram que enquanto a energia de borda aumenta com o aumento do teor de flúor na composição, há uma diminuição no comprimento de onda de corte.

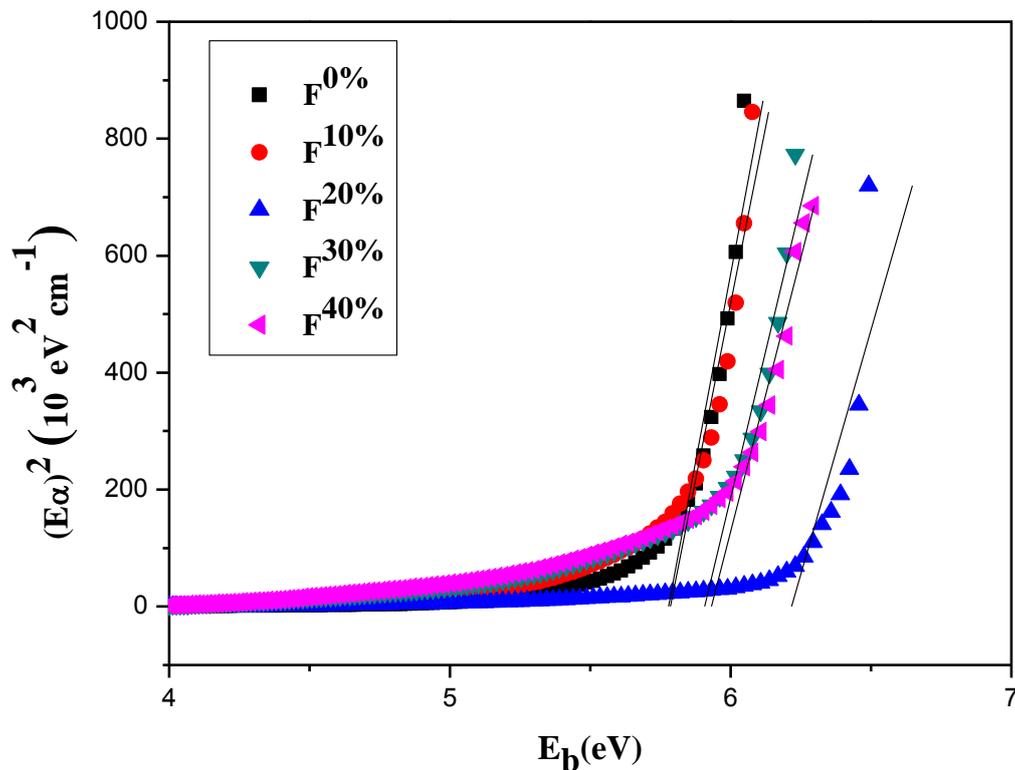


Figura 33 – Curvas  $(E\alpha)^2 \times E$  para as amostras vítreas monolíticas. As retas são extrapolações lineares usadas para estimar a energia da borda de absorção óptica.

Tabela 04: Energia de banda, comprimento de onda de corte no UV e o ângulo da reta de ajuste da curva  $(E\alpha)^2 \times E$ .

Amostra	$E_b$ (eV)	$\lambda_c$ (nm)	$\gamma$ (graus)
$F^{0\%}$	5,778	214,571	89,98
$F^{10\%}$	5,785	214,305	89,97
$F^{20\%}$	6,216	199,443	89,96
$F^{30\%}$	5,907	209,887	89,97
$F^{40\%}$	5,931	209,027	89,97

## 5 CONCLUSÃO

No estudo do sistema BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> observou-se que as medidas de densidade aqui realizadas mostraram que as composições vítreas analisadas possuem boa homogeneidade, e que a inserção de fluoreto na composição vítrea BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não provoca modificações significativas na densidade destes vidros. Entretanto, a inserção de fluoreto na composição relaciona-se de forma evidente à microdureza das composições vítreas, aqui estudadas, sendo que o aumento da concentração de fluoreto de bário (BaF<sub>2</sub>) na composição induz um aumento da microdureza do material vítreo, possivelmente devido à formação de ligações atômicas mais fortes do que as encontradas no sistema vítreo BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O processo de cristalização não isotérmica de amostras em pó mostrou que a inserção de até 10% de fluoreto de bário na composição vítrea BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permite o crescimento da fase β-BBO, e inibe o crescimento da fase indesejada BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Há no entanto o crescimento de uma fase ainda desconhecida, mesmo assim a amostra F<sup>10%</sup> apresenta-se homogênea, com uma boa resistência a riscos e trincas e um índice de refração relativamente pequeno. Acima de 10% de fluoreto de bário na composição vítrea BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foi possível detectar o crescimento da fase β-BBO, o que nos permite afirmar que a inserção de fluoreto de bário na composição vítrea BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com o objetivo de obtenção da fase não centro-simétrica β-BBO, só é viável se este for inserido na mesma como dopante.

No processo de cristalização não isotérmica e isotérmico de amostras vítreas em pó e monolíticas da composição F<sup>40%</sup>, foi possível identificar o crescimento da fase Ba<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F, da qual não foram encontrados referenciais teóricos, mesmo assim a amostra é a que possui maior microdureza e melhor transmitância no visível (450 a 800 nm). Com relação à composição F<sup>10%</sup>, a fase Ba<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F apresentou-se somente no processo de cristalização isotérmica de amostras pó, não tendo sido identificado nas amostras monolíticas tratadas isotermicamente. O fato de ser observado um comportamento diferente no processo de cristalização das amostras na forma de pó e nas amostras monolíticas indicou que a formação da fase Ba<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F depende da relação área/volume da amostra.

A cristalização de amostras monolíticas com deposição de carbono tratadas isotermicamente por 2 h a 620 °C mostraram que a deposição de carbono sobre a superfície dos vidros que contêm fluoreto **não** favorece o crescimento de camadas β-BBO, dentro do

tempo e da temperatura utilizados, tendo no caso da amostra F<sup>40%</sup>, a deposição de carbono favorecido o crescimento da fase Ba<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F.

As medidas de transmitância do UV ao visível confirmaram uma boa transparência óptica dos vidros oxifluoretos aqui investigados. Observou-se ainda que os valores de índice de refração não mostram uma relação direta com a concentração de fluoreto de bário, diferente do comprimento de onda de corte que diminui ligeiramente com o aumento da concentração de fluoreto de bário na composição da amostra vítrea. O ângulo da reta de aproximação da energia de borda, de aproximadamente 90°, aponta ainda uma possível aplicação dos vidros aqui estudados para janela óptica no UV, que vai de 199 a 214 nm.

De uma maneira geral, os resultados aqui resumidos mostram que a inserção de fluoreto de bário na composição vítrea BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> traz benefícios quanto à microdureza e transparência óptica. No entanto, acima de 10% não favorece o crescimento da fase β-BBO, modificando de forma relevante as fases originadas dos processos de cristalização isotérmica e não-isotérmico de amostras vítreas em pó e vítreas monolíticas.

## **6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

É necessário a realização de medidas de espectroscopia infravermelho e Raman, assim como medidas de durabilidade química para complementar os estudos aqui realizados quanto a inserção de fluoreto de bário na composição vítrea BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Faz-se necessário ainda um estudo mais detalhado da fase Ba<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F, da qual ainda não foram encontrados referenciais teóricos, assim como o estudo detalhado da composição F<sup>20%</sup>, que apresentou o menor índice de refração, e o estudo da transparência óptica das camadas cristalizadas das amostras monolíticas das composições aqui investigadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDEL, Hameed S. A. M. **Effect of fluoride ions on the preparation of transparent glass ceramics based on crystallization of barium borates.** *Ceramics International*, v. 31, pg. 499-505. 2005.
2. AEGERTER, M.A., MESSADDEQ, Y.; POULAIN, M.; SOUFIANE, A.; **Fluoride glasses: Syntesis and Properties.** *Brazilian Journal of Physics*, vol. 22, n°3, stembro de 1992. Pp. 205-217.
3. AIDONG, Jiang; BOCHANG, Wu; CHUANGTIAN, Chen; GUIMING, You. **A new-type ultraviolet shg crystal –  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** *Scientia Sinica (Series B)*. Volume XXVIII, N° 03, 1983. pp.235-243.
4. ALVES, Oswaldo Luiz; GIMENEZ, Iara de Fátima; MAZALI, Italo Odone. **Vidros.** *Cadernos temáticos de Química Nova Escola. Edição especial, maio de 2001.* pp.13-24.
5. ARONNE, A.; CLAYDNEN, N. J. ESPOSITO, S.; PERNICE, P. **Study of Glasses near the barium Metaborate, Stoichiometry.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, v 249, 1999. pp.99-105.
6. ATALAR, T. **Structural and Molecular Orbital Properties of Some Boroxine Derivatives-A Theoretical Study.** *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, Vol. 30, No. 10
7. BANERJEE, Bhrpati Kumar. **Structure of Fluoride containing oxide glass in relation to the possible role of fluoride ion in the vitreous matrix.** *Pro. Nat. Inst. Sci. India*, vol. 25, A. n°03, 1959. Pp.155-163.
8. BAUMER, V.N.; DOLZHENKOVA, E.F.; KPSMYNA, M.B.; NAZARENKO, B.P.. **Anisotropy of Microhardness of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals.** *Crystallograph Reports*, vol 48, N° 4, 2003. pp.682-685.
9. BEALL, G.H. DUKE, D.A.. **Transparent Glass-Ceramics.** *Journal of Materials Science*. Volume 4, 1969. pp.340-352.
10. BECKER, Petra. **Borate Materials in Nonlinear Optics.** *Advnaced Materials*, Volume 10, N° 13, 1998. pp.979-992.

11. BELYI, YA. I.; MINAKOVA, N.A.; ZAICHUK, A.V.. **The Structure of Borate Glass.** Glass and Ceramics. Volume 65, N° 3-4, 2008. pp.70-73.

12. BETZLER, K.; HESSE, H.; LAMMERS, D.; XUE, D.. **Nonlinear optical properties of borate crystals.** Solid State Communications, 2000. pp. 21-25.

13. BORRELLI, N.F.; REANEY, I.M.; TICK, P.A.. **The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials.** Optical Materials. N° 15, 2000. pp. 81-91.

14. BLOCK, S.; MIGHELL, A.D.; PERLOFF A.. **The Crystal Structure of High Temperature Form of Barium Borate,  $BaO \cdot B_2O_3$ .** Acta Crystallographica. Volume 20, issue 6, 1966. pp.819-823.

15. CALLISTER, William D. **Materials Science and Engineering. An Introduction.** 7a edição. Estados Unidos, Nova York: John Wiley & Sons, Inc, 1940.

16. CHEN, Chuangtian; LEE, Ming – Hsien; LIN, Jiao; LIN, Zhi-Ping. **Mechanism for linear and nonlinear effects in  $\beta$ - $BaB_2O_4$  crystals.** Physical Review B, Volume 60, N° 19, 1999. pp. 380-389.

17. DAVIS, L.; EIMERL, D.; GRAHAM, E.K.; VELSKO, S.; ZALKIN, A.. **Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate.** Journal of Applied Physics, Volume 62, issue 5, 1987. pp.1968-1983.

DEJNEKA, Matthew J. **The Luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass- ceramics.** Journal of Non – Crystalline Solids, vol. 239, 1998. p.149-155.

18. DING, Yong; MIURA, Yoshinari; OSAKA, Akiyoshi. **Enhanced Surface Crystallization of Barium Borate on Glass Due to Ultrasonic Treatment.** Journal Am. Ceram. Soc.. Vol. 77, Issue 3, 1994. pp.749-752.

19. DING, Yong; MIURA, Yoshinari; OSAKA, Akiyoshi. **Stimulated surface crystallization of  $\beta$  - barium borate on glass due to ultrasonic treatment and second harmonic generation.** Journal of Materials Research. Vol. 11, N° 2, Fevereiro de 1996.

20. DUGAUTIER, C.; FARHI, R.; GODARD, J.; ROUSSIGNE, Y.. **A Raman Study of both phases of  $\beta$  - barium metaborate (BBO).** Solids states Communications, Vol. 82, N° 04, 1992. pp.287-293.

21. FALEIROS, A.C.; RABELO, T.N.; THIM, G.P. and OLIVEIRA, M.A.S.. **Kinetics of phase change**. *Mat. Res.* [online]. 2000, vol.3, n.3, pp. 51-60. ISSN 1516-1439.
22. FEITOSA, C.A.C. **Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema  $\text{TiO}_2 - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$** . Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da universidade de São Paulo, em 2004.
23. FEITOSA, C.A.C.; MASTELARO, V.R.; ZANATTA, A.R.; HERNANDES, A.C.; ZANOTTO, E.D.. **Crystallization, texture and second-harmonic generation in  $\text{TiO}_2 - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$  glasses**. *Optical Materials*, volume 28, 2006. pp. 935-943.
24. FELLER, S.A.. **A Summary of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystal and Melts**. *Physics and Chemics Glasses*, 2000, Volume 41, N°05, pp. 211-215.
25. FONTANA, M.D.; MAILLARD, A.; NEY, P.; POLGAR, K.. **Assignment of the raman lines in single crystal barium metaborate ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ )**. *Journal Phy. Condes. Matter*, Volume 10, 1998. pp.673-681.
26. FOX, Mark. **Optical Properties of solids**. Grã Bretanha: Oxford University Press, 2008.
27. GÁRCIA, R. Edwin; VAUDIN, Mark D. **Correlations between the crystallographic texture and grain boundary character in polycrystalline materials**. *Act Materials*. Vol.55, 2007. pp.5725-5735.
28. GUPTA, P.K. **Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids**. *J. Non- Cryst. Solids*, v. 195, p. 158-164, 1996.
29. GUY, A.G. **Ciência dos Materiais**. Tradução de José Roberto G. da silva. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, São Paulo: Ed. Da Universidade de São Paulo, 1980. pp.64-74.
30. GUTZOW, I; SCHMELZER, J. **The vitreous state – Tehermodinamics, Structure, Rheology, and Crystallization**. Springer, 1995.
31. HOHNE, G.W.H.; ET all. **Differential Scanning Calorimetry**. 2ª Ed. Berlim: Springer, 2003.
32. HRUBY, A; HOUSEROVA, J. **Glass-forming region in the Cd-Ge-As ternary system**. *Czech J.Phys.* v. 22, p. 1187-1192, 1972.

33.KATAN,C.; et al. **DFT study of NLO properties of boroxine based octupolar molecules.** Journal of Molecular Structure – Theochem, vol. 866, n 1-3, 2003. p.58-62.

34.KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLHANN, D.R.. **Phase Transformations, Glass Formation and Glass-Ceramics\_In: Introduction to ceramics.** 2<sup>a</sup> edição. John Wiley & Sons, 1976. p.320.

35.KOCKS, U.F.; TOMÉ, C.N.; WENK, H.R. **Texture and Anisotropy\_ Preferred Orientations in Polycrystals and theirs Effect on Materials Properties.** Cambridge University Press, 2000. P.77-78.

36.LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão concisa.** 5<sup>a</sup> edição. São Paulo: Blucher, 1999.

37.LEVIN, Ernest M.; Mc MURDIE, Howard F. . **The System BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Journal of Research of the National Bureau of Standards. Volume 42, Fevereiro de 1949. pp.131-138.

38.LIN, Xiang; XIE, Jianling; ZHANG, Yangfen; WANG, Guofu; WU, Shaofan; WU, Xiquan. **Growth of large birefringent  $\alpha$  – BBO crystal.** Journal of Crystal Growth, vol. 245, 2002.pp.84-86.

39.MARTINEZ, André Luiz. **Vidros Oxifluoretos e borato de bário para preparação de vidro - cerâmicas com propriedades ópticas não-lineares.** 2001. Dissertação (Mestrado), na área de ---- do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

40.Martinez AL, Lebullenger R, Feitosa CAC, Hernandez AC. **Semi-transparent barium borate surface crystallization for second harmonic generation.** Journal of Non- Crystalline Solids, volume: 351, n 16-17. Junho de 2005. Pgs: 1372-1376.

41.MEERA, B.N.; RAMAKRISHNA, J.. **Raman Spectral studies of Borates Glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, 1993. pp. 1-21.

42.MOE, J. KROGH. **The Structure of Vitreous and Liquid Boron Oxide.** Journal of Non-Crystalline Solids, 1969.

43.MORCY, U.; PTAK, W.S..**Infrared spectra of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>; new nonlinear optical materials.** Journal of Molecular Structure, Issue 511-512, 1999.pp.241-249.

44.NAKAJIMA, Tsuyoshi; TRESSAUD, Alain; ZEMVA, Boris. **Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis; Characterization and Applications**. Editora Elsevier Science S.A.: USA, 2000.

45.NIKOGOSYAN, D.N. **Beta Barium Borate-A review of its Properties and Applications**. Applied Physics A solids and Surfaces. Volume 52, 1991.pp;359-368.

46.NOGUCHI, Yuri Yasuo. **Métodos de Preparação e Prpriedades de Vidros Fluoretos**. Dissertação de Mestrado apresentado à Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.

47.OPREA, Isabella Iona. **Optical Properties of Borate Glass-Ceramics**. Dissertação para obtenção do grau de doutor. Universidade Osnabrück, Osnabrück: Alemanha, 2005.

48.PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades**. São Paulo:Hemus, 2009.

49.PARKER, J.M. **Fluoride Glasses**. Annu. Rev. Matter. Sci. Volume 19, 1989. P.21-41.

50.PARTRIGDE, G. ; PHILLIPS, S.V. . **A review of transparency in glass ceramics**. **Glass Technology**. Vol. 32, N° 3, junho de 1991. pp. 82-89.

51.PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. 2ª edição. Springer, 1990, ISBN 0-412-27820-0.

52.PETCH, N.J. J. Iron and Steel Institute, pp. 25-28, May 1953.

53.PISARSKI, W.A.. **Praseodymium in heavy metal oxyfluoride glass systems**. Journal of Optoelectronics and advanced materials. Vol. 8, No. 3, June 2006, pp. 1206 – 1210.

54.RAABE, Dierk. **A texture-component Avrami model for predicting recrystallization textures, kinetics and grain size**. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. Volume 15, 2007. pp. 39-63.

55.ROJAS, Seila Silva. **Propriedades Térmicas e Estruturais do Sistema CaB4O7-CaB2O4 visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente**. Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, em 2005.

56. RICON, J.Ma. ; ROMERO, M. **Characterization Techniques of Glasses and Ceramics. Capítulo 9-Texture Determination by Using X ray Diffraction.** Madrid, Spain: Springer, 1999.

57. RÜSSEL, Christian. **Oriented crystallization of glass. A review.** Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 219, Outubro de 1997. pp. 212-218.

58. SASAKI, T. et al. **Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light.** Mat. SC. and Eng. , v. R30, n1-2, 2000.

59. SHELBY, J. E. **Introduction to glasses science and technology.** RSC, Cambridge, 1997 .

60. VAN VLACK, Lawrence Hall. **Princípios de Ciência e tecnologia dos materiais.** Tradutor: Edson Monteiro. 4 ed. Rio de Janeiro: Campus, 1984. P.144 – 148.

61. VARSHNEYA, A.K..**Fundamentals of inorganic glasses.**Boston: Academic Press, c.1994.

62. XUE, D.F.; ZHANG, S.Y.; **Structure and Nonlinear Optical Properties of  $\beta$ - Barium Borate.** Acta Cryst.B54, 1998. pp.652-656.

63. ZACHARIASEN, W.H. **The atomic arrangement in glass.** *J. Am. Chem. Soc.* v. 54, pp. 841- 851, 932.

64. ZARZYCKI, J.. **Glasses and the vitreous state.** New York:Cambridge University Press, 1991.

65. YAMANE , Masayuki,; ASAHARA, Yoshiyuki. Glass Properties .In: **Glasses for Photonics.** USA, NY: Cambridge, 2000.

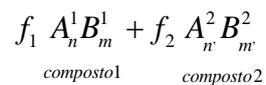
66. WACLAWSKA, I. **Glass Transition Effect of Amorphous Borates.** Thermochemica acta, Issue 296/270; 1995. pp. 457- 464.

67. WRIGHT, A.C.; SINCLAIR, R.N.; et. Al. **Borate Glasses Superstructural Units and the Random Network Theory.** Glass Physics and Chemistry. Volume 22, N° 04, 1996. pp. 268-278.

## APÊNDICE I

**Determinação da masa necessária de cada composto integrante da substância desejada:**

Supondo uma substância com a composição abaixo:



onde, **A** representa o cátion e **B** o ânion. Para obter-se a massa de cada composto são necessários:

**Valores conhecidos:**

- $f_1$  = fração na escala de 0 a 1 do composto (1);
- $f_2$  = fração na escala de 0 a 1 do composto (2);
- $m_o$  = massa total desejada da substância em questão.

e

**Valores a serem calculados:**

- $M_m^{(1)}$  = massa molar do composto (1);
- $M_m^{(2)}$  = massa molar do composto (2);
- $M^e$  = massa molar equivalente;
- $N_0$  = número total de moles;
- $N_1$  = número de moles do composto 1
- $N_2$  = número de moles do composto 2;

Para o cálculo de tais valores segue as equações abaixo:

### Massa Molar dos compostos:

$$M_m^{(1)} = nM_a^{A^1} + mM_a^{B^1} \quad (1)$$

$$M_m^{(2)} = n'M_a^{A^2} + m'M_a^{B^2} \quad (2)$$

onde, o índice inferior “a” indica massa atômica.

### Massa Molar equivalente:

$$M^e = f_1M_m^{(1)} + f_2M_m^{(2)} \quad (3)$$

### Número de moles do composto

$$N_1 = \frac{m_1}{M_m^{(1)}} \quad (4)$$

$$N_2 = \frac{m_2}{M_m^{(2)}} \quad (5)$$

### Número de moles total

$$N_0 = \frac{m_0}{M^e} \quad (6)$$

O número de moles dos compostos também pode ser colocado em função do número total de moles da seguinte forma:

$$N_1 = f_1N_0 = f_1 \frac{m_0}{M^e} \quad (7)$$

$$N_2 = f_2N_0 = f_2 \frac{m_0}{M^e} \quad (8)$$

Isolando-se as massas  $m_1$  e  $m_2$  nas equações (4) e (5), obtém-se respectivamente que:

$$m_1 = N_1M_m^{(1)} \quad (9)$$

$$m_2 = N_2M_m^{(2)} \quad (10)$$

Substituindo-se os valores de  $N_1$  e  $N_2$  dados pelas equações (7) e (8), nas equações acima, encontram-se os valores desejados das massas de cada composto.

$$m_1 = f_1 \frac{m_0}{M^e} M_m^{(1)} \quad (11)$$

$$m_2 = f_2 \frac{m_0}{M^e} M_m^{(2)} \quad (12)$$

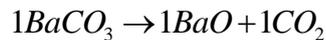
De modo geral tem-se que a massa de cada composto é dada por:

$$m_i = f_i \frac{m_0}{M^e} M_m^{(i)} \quad (13)$$

ou

$$m_i = \frac{f_i M_m^{(i)}}{\sum_i f_i M_m^{(i)}} \quad (14)$$

Caso haja compostos precursores após calcular as massas  $m_1$  e  $m_2$ , calcula-se a massa do composto precursor,  $m_p$ , necessária para obter-se a massa  $m_1$  ou  $m_2$  requerida. É necessário conhecer a reação de decomposição do composto precursor no composto desejado. Como exemplo tem-se, o carbonato de bário sendo decomposto em óxido de bário e dióxido de carbono:



A partir da reação de decomposição verifica-se a proporção de mols de composto precursor em relação aos mols do composto desejado, neste caso 1 mol de  $BaCO_3$  irá gerar 1 mol de  $BaO$  e 1 mol de  $CO_2$ . Utiliza-se uma regra de três simples e obtêm-se a massa necessária do composto precursor:

$$\begin{aligned} f_{p_1} M_m^{(p_1)} &\rightarrow M_m^{(1)} \\ m_{p_1} &\rightarrow m_1 \\ m_{p_1} &= f_{p_1} \frac{m_0}{M_m^{(1)}} M_m^{(p_1)} \quad (15) \end{aligned}$$

onde  $f_{p_1}$  é o número de moles necessários para reproduzir um mol do composto desejado.