

## CRISTALIZAÇÃO DE VIDROS $\text{InF}_3\text{-SrF}_2$ e $\text{InF}_3\text{-BaF}_2$

R. E. O. Diniz\*, S. J. L. Ribeiro\*, Y. Messaddeq e M. A. Aegerter  
Departamento de Física e Ciência dos Materiais  
Instituto de Física e Química de São Carlos  
Universidade de São Paulo  
C. P. 369 - 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

\* Instituto de Química, UNESP  
C. P. 355 - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil

### Resumo

O processo de cristalização de vidros de fluoretos binários  $\text{InF}_3\text{-SrF}_2$  e  $\text{InF}_3\text{-BaF}_2$  é estudado usando-se as técnicas de D.S.C. (Calorimetria Exploratória Diferencial) e difração de Raio X. As temperaturas características e os parâmetros da cinética da cristalização E (energia de ativação) e n (expoente de Avrami) foram determinados. A estabilidade frente à cristalização é discutida. As fases cristalinas obtidas foram identificadas usando-se a difração de Raio X.

## CRYSTALLIZATION OF $\text{InF}_3\text{-SrF}_2$ AND $\text{InF}_3\text{-BaF}_2$ GLASSES

### Abstract

Crystallization process of binary fluoride glasses  $\text{InF}_3\text{-SrF}_2$  and  $\text{InF}_3\text{-BaF}_2$  has been studied. From DSC scans we obtained the characteristic temperatures and the kinetics parameters E (activation energy) and n (Avrami exponent). Stability against devitrification is discussed in terms of structural modification with different compositions. Crystalline phases obtained from heat treatments have been studied by x-ray diffraction.

## 1. INTRODUÇÃO

Os vidros de fluoretos de metais pesados apresentam uma alta transparência na região infravermelha média (1). A aplicação desses vidros inclui sensores óticos, fibra laser, amplificadores óticos e fibras óticas. Infelizmente, o maior problema é a sua tendência à cristalização. Recentemente uma nova família de vidros a base de  $\text{InF}_3$  (2) tem apresentado boas propriedades físico-químicas em comparação aos vidros de fluorozirconatos que têm sido mais estudados. Uma das características mais desejada é a alta estabilidade térmica frente à cristalização. Para poder entender o fenômeno de cristalização, neste trabalho estudamos o processo de nucleação e a cinética de cristalização nos vidros binários  $\text{InF}_3$ - $\text{BaF}_2$  e  $\text{InF}_3$ - $\text{SrF}_2$ .

## 2. EXPERIMENTAL

O fluoreto de índio é preparado por fluoração do óxido  $\text{In}_2\text{O}_3$ , com excesso de  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{HF}$  em cadinho de Pt a  $400^\circ\text{C}$  por uma hora e meia. Em seguida a temperatura é elevada a  $500^\circ\text{C}$  por meia hora para eliminar o excesso de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Depois a quantidade calculada de  $\text{InF}_3$  e  $\text{SrF}_2$  ou  $\text{BaF}_2$  é levada à fusão a  $800^\circ\text{C}$  em câmara seca, seguida de um choque térmico. Os vidros obtidos apresentam espessura de 1 a 2 mm.

O processo de cristalização é estudado usando-se a técnica de calorimetria exploratória diferencial (TA 2900). Uma amostra de 10 mg em forma de pós ou pedaços é elevada a  $500^\circ\text{C}$  com a taxa de aquecimento Q constante em panela de alumínio hermeticamente fechada em atmosfera de argônio.

A cristalização é um processo exotérmico. A fração cristalina x a uma temperatura T é determinada como a razão da área parcial ( $S_o$ ) da curva de cristalização sobre a área total (S).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta duas curvas DSC típicas para um vidro  $0,60\text{InF}_3$ - $0,40\text{BaF}_2$  e um vidro  $0,52\text{InF}_3$ - $0,68\text{SrF}_2$  (mole%). São indicadas na figura as temperaturas características do sistema vítreo: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), início de cristalização ( $T_x$ ) e máximo do pico exotérmico de cristalização ( $T_c$ ). O valor de ( $T_x - T_g$ ) é maior para o sistema  $\text{InF}_3$ - $\text{BaF}_2$ . Este valor é associado à estabilidade termodinâmica do sistema vítreo (3) e, portanto, sugere-se que os vidros In-Ba são mais estáveis que os vidros In-Sr. O perfil dos picos exotérmicos de cristalização também sugerem esta maior estabilidade para os vidros In-Ba. De fato a entalpia associada ao processo (tabela I) e a largura a meia altura do pico são maiores para o vidro In-Ba.

Dois parâmetros obtidos das temperaturas características têm sido utilizados na avaliação da estabilidade de sistemas vítreos. O parâmetro de Hruby  $H = (T_x - T_g)/T_g$  (4) e o parâmetro  $S = (T_c - T_x) (T_x - T_g)/T_g$  que leva em conta a forma do pico (5).

A tabela I traz os valores obtidos para  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_c$ , S e H com amostras pulverizadas e taxa de aquecimento  $Q = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ . No sistema  $\text{InF}_3$ - $\text{BaF}_2$  observa-se que a composição  $0,62\text{InF}_3$ - $0,38\text{BaF}_2$  deve ser a mais estável devido aos valores mais elevados de ( $T_x - T_g$ ). O fator H de Hruby é praticamente constante para as composições analisadas enquanto o fator S indica que a composição  $0,60\text{InF}_3$ ,  $0,40\text{BaF}_2$  é a mais estável.

No sistema  $\text{InF}_3$ - $\text{SrF}_2$  os parâmetros H e S indicam que a composição  $0,52\text{InF}_3$ - $0,48\text{SrF}_2$  é a mais estável, o que também é confirmado pela experiência. A cinética de cristalização, por outro lado, pode, em princípio, ser descrita pela expressão de Avrami (6):

$$x = 1 - \exp(-kt)^n$$

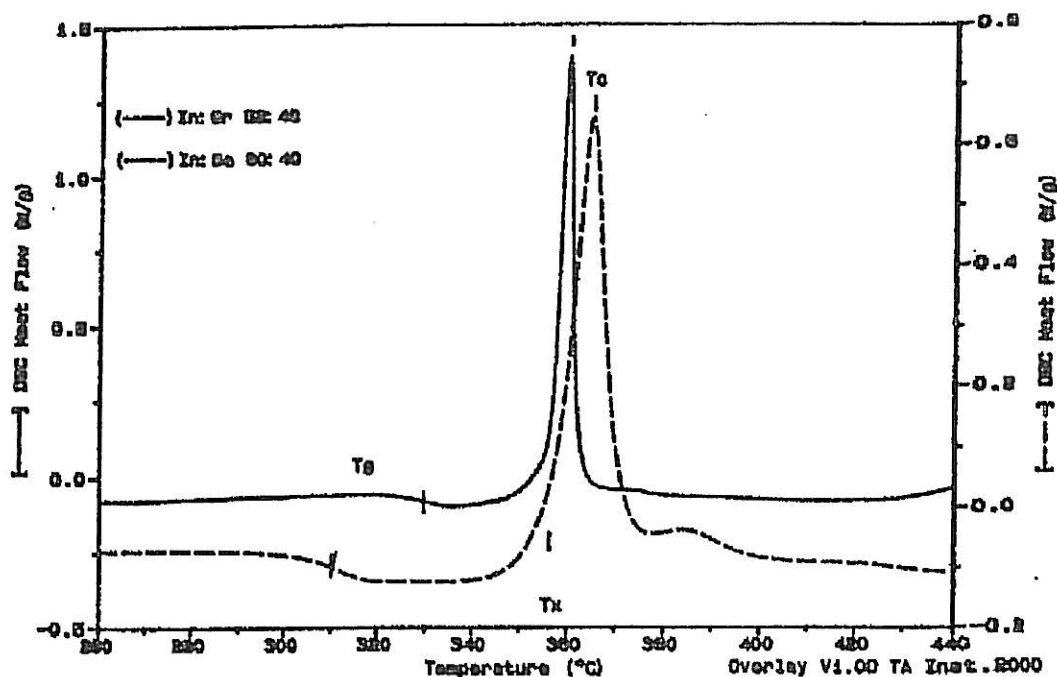


Figura 1 - Curvas DSC para os vidros  $0,60\text{InF}_3-0,40\text{BaF}_2$  e  $0,52\text{InF}_3-0,48\text{SrF}_2$  (mole%) em forma de pó;  $Q = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Tabela I: Temperaturas características e parâmetros de estabilidade H e S (amostras em pó)

Composição (mole%)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_c$ (°C)	S (°C)	H	Entalpia (J/g)
$53\text{InF}_3:47\text{BaF}_2$	314.0	361.2	366.8	0.84	0.15	43.4
$58\text{InF}_3:42\text{BaF}_2$	321.9	366.1	370.9	1.03	0.14	42.6
$60\text{InF}_3:40\text{BaF}_2$	312.5	357.5	365.0	1.59	0.14	36.4
$62\text{InF}_3:38\text{BaF}_2$	312.8	362.8	368.5	0.90	0.16	48.1
$49\text{InF}_3:51\text{SrF}_2$	335.8	350.7	353.9	0.14	0.04	21.6
$52\text{InF}_3:48\text{SrF}_2$	330.9	356.6	360.1	0.27	0.08	30.8
$54\text{InF}_3:46\text{SrF}_2$	336.6	364.1	366.6	0.16	0.08	37.0

onde  $x$  é a fração cristalizada no tempo  $t$ ,  $n$  é a ordem de reação cujo valor está relacionado ao mecanismo de cristalização (7) e  $k$  uma constante cinética descrita por uma expressão do tipo Arrhenius  $k = k_0 \exp(-E/RT)$  onde  $E$  representa a energia de ativação efetiva para o processo envolvendo nucleação e crescimento de uma fase cristalina.

Várias expressões têm sido utilizadas na literatura das quais pode-se obter os valores  $E$  e  $n$  das curvas DSC (8-11). A tabela II traz os resultados e as expressões das quais eles

são obtidos usando-se quatro métodos Kissinger (8), Chen (9), Ozawa (10) e Sestak (11). Os valores de E são dentro de uma margem de erro todos concordantes e E diminui com o aumento na concentração relativa de  $\text{InF}_3$  para o sistema  $\text{InF}_3\text{-BaF}_2$ . Para o sistema  $\text{In-Sr}$  observa-se o menor valor de E para a composição  $0,52\text{InF}_3,0,48\text{SrF}_2$ .

Tabela II: Parâmetros da cinética de cristalização.(amostras pulverizadas)

Método	Ozawa (10)	Sestak (11)	Kissinger (8)	Chen (9)
Tipo de gráfico	$\ln [-\ln(1-x)]$ vs. $\ln Q$	$n^{-1} \ln [-\ln(1-x)]$ vs. $1/T$	$\ln Q/Tp^2$ vs. $1/T$	$\ln Q$ vs. $1/T$
Composição	n	E (KJ/mol)	E(KJ/mol)	E (KJ/mol)
In:Ba(53:47)	2.19	519	580	590
In:Ba(58:42)	4.07	343	334	342
In:Ba(60:40)	2.51	350	333	344
In:Ba(62:38)	2.30	252	247	258
In:Sr(49:51)	5.61	366	373	351
In:Sr(52:48)	5.24	341	330	340
In:Sr(54:46)	5.96	397	391	403

Os valores de E para a cristalização de vidros têm sido relacionados à energia de ativação para o fluxo viscoso (12) e admite-se que menores valores de E se relacionam a uma maior estabilidade frente à cristalização. De fato, menores valores de E estão relacionados a maiores valores de  $(T_x - T_g)$  como pode ser observado nas tabelas I e II, sugerindo assim que os valores de energia de ativação possam também ser utilizados como um parâmetro de avaliação de estabilidade.

Quanto aos valores de n pode-se observar uma variação acentuada na faixa de composição estudada com valores sempre maiores para os vidros In-Sr. Este valor se relaciona ao mecanismo de cristalização e dentre os valores possíveis (7) sugere-se um mecanismo de crescimento controlado pela interface. Isto é de fato confirmado na análise das curvas DSC obtidas com amostras com diferentes granulometrias (figura 2). A variação da posição do pico de cristalização com a granulometria coloca em evidência que a cristalização é dependente da superfície.

Foram realizados alguns ensaios preliminares para a caracterização dos produtos da cristalização dos vidros, envolvendo tratamentos térmicos de 1 hora nas temperaturas  $T_c$  (Tabela I). As figuras 3 e 4 mostram dois difratogramas obtidos após o tratamento térmico. Não foram observadas diferenças significativas nos difratogramas com a variação nas composições em cada sistema binário. De uma maneira geral o número elevado de reflexões indica que a cristalização destes vidros deve produzir uma mistura de fases. Uma primeira tentativa de atribuição das linhas pode ser encontrada na própria figura. Mais estudos envolvendo principalmente tratamentos térmicos em atmosfera inerte e espectroscopia vibracional estão sendo realizados para a caracterização completa destas fases.

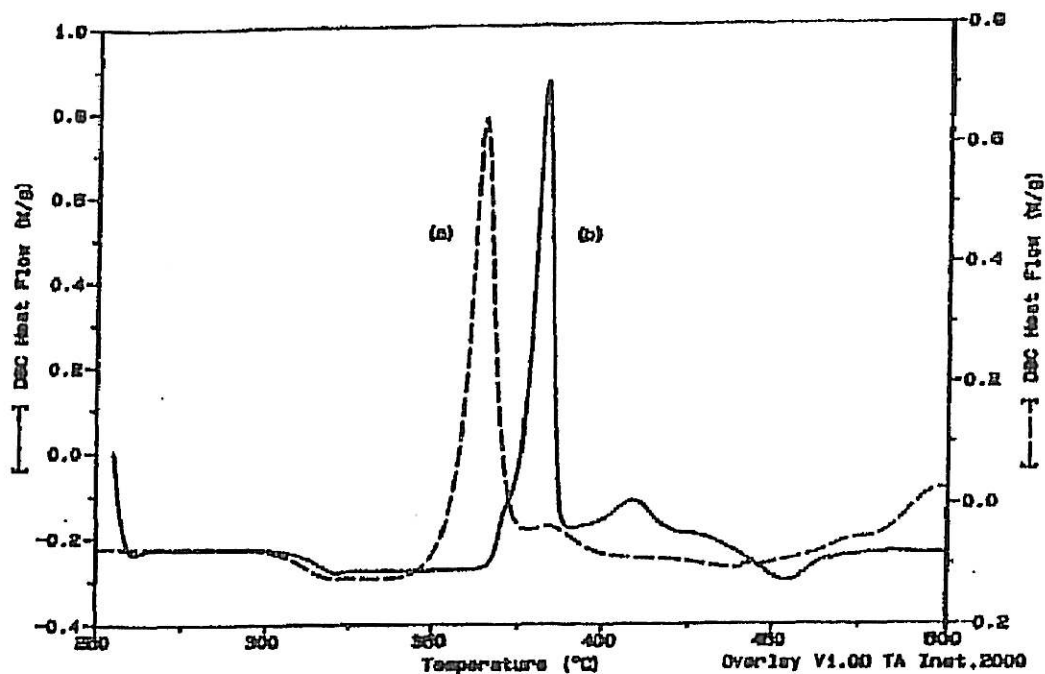


Figura 2 - Curvas DSC para o vidro  $0,60\text{InF}_3$   $0,40\text{BaF}_2$ . (a) amostra pulverizada; (b) pedaço inteiro. Taxa de aquecimento  $Q = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

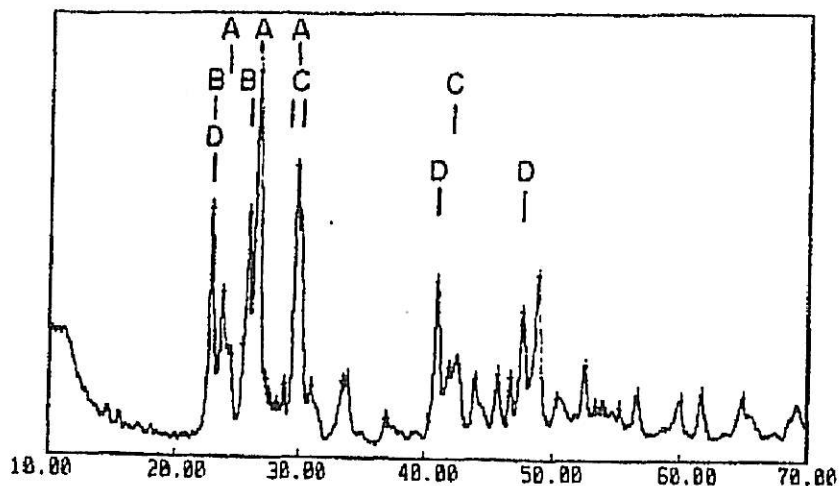


Figura 3 - Difratoograma de raios x para os produtos da cristalização do vidro  $0,60\text{InF}_3$   $0,40\text{BaF}_2$ : A- $\alpha\text{-Ba}_3\text{InF}_{12}$ ; B- $\gamma\text{-InF}_3$ ; C- $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ; D- $\text{BaF}_2$ .

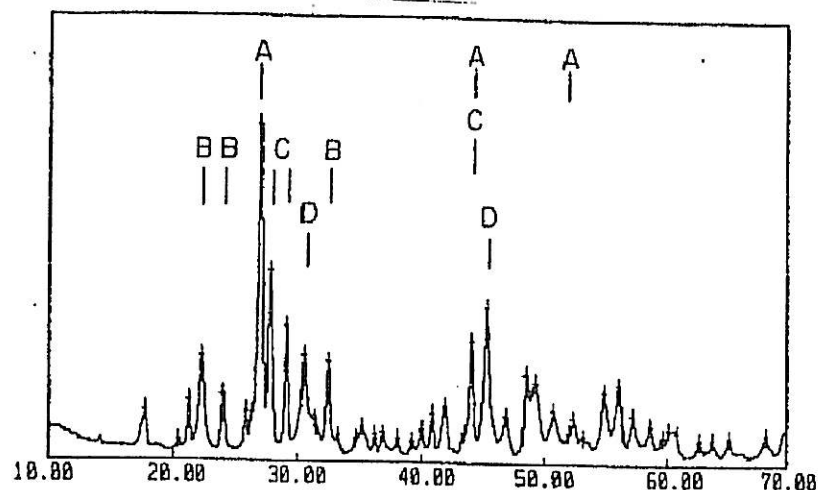


Figura 4 - Difratoograma de raios X para os produtos da cristalização do vidro 0,52 InF<sub>3</sub>-0,48 SrF<sub>2</sub>.

### CONCLUSÃO

Os parâmetros de cinética de cristalização  $E$  e  $n$  são determinados para várias composições nos vidros binários InF<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> e InF<sub>3</sub>-SrF<sub>2</sub>. A energia de ativação  $E$  é determinada usando o método não isotérmico e os valores calculados usando os modelos de Sestak (11), Kissinger (8) e Chen (9) apresentam uma boa concordância entre si e depende da granulometria de amostra. Estes valores foram determinados com amostras em forma de pó fino conforme as recomendações de Day (13) que indicou recentemente que para esta determinação o tamanho das partículas deveria ser menor que 50  $\mu\text{m}$ .

Mostramos também que a energia de ativação pode ser usada como parâmetro de estabilização na mesma família de vidro.

Quanto aos valores de  $n$ , eles variam muito de uma família para outra; nos binários In-Sr,  $n \approx 5$  indicando uma nucleação controlada pela interface com velocidade crescente, mostrando a instabilidade desses vidros em comparação com os binários InF<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub>.

**Agradecimentos:** à FAPESP, FINEP, CNPq e TELEBRÁS pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

1. M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas e P. Brun, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 243(1975).
2. Y. Messaddeq, Tese de Doutorado, Universidade de Rennes, França (1990).
3. J. Zarzycki, *Le Verre et l'État Vitreux*, ed. Masson (1982).
4. A. Hruby, *Czech. J. Phys.*, **B32**, 1187 (1972).
5. M. Saad e M. Poulain, *Mat. Sci. Forum*, **19-20**, 11 (1987).
6. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
7. J. W. Christian, *The theory of transformation in metals and alloys*, 2<sup>nd</sup> Ed. (1975).
8. H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **57** [4], 217 (1956).
9. M. S. Chen, *J. Non-Cryst. Solids*, **27**, 257 (1978).
10. T. Ozawa, *Polymer*, **12**, 150 (1971).
11. J. Sestak, *Thermochemica Acta*, **110**, 113 (1987).
12. M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, **142**, 1 (1992).
13. C.S. Ray e D.E. Day, In *Ceramic Transaction, Nucleation and Crystallization in Liquids and Glasses*, p 207, vol 30, M.C. Weinberg ed., The American Ceramic Society 1993.

# 38<sup>o</sup>

## CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

### 2<sup>o</sup> ENCONTRO DE MINERADORES E CONSUMIDORES

VOL. III

TOC

# ANAIIS

UB/TIB Hannover

89

115 961 054

