

Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia

(The glass: a brief history, technical of characterization and technological applications)

Eudes Borges de Araujo

Universidade Federal de São Carlos

Caixa Postal 676, 13565-970 São Carlos, SP

e-mail: p-eudes@iris.ufscar.br

Trabalho recebido em 10 de junho de 1996

Esse trabalho apresenta aspectos gerais do chamado estado vítreo ou vidros. Algumas aplicações tecnológicas são discutidas como também a importância da temperatura de transição vítrea no processo de vitrificação. O estudo da estrutura vítrea geralmente requer o emprego de múltiplas técnicas, como raios-x, espectroscopia infravermelho e espectroscopia Mössbauer, dentre outras.

This work presents general aspects of the vitreous state or glasses. Technological applications are discussed and the importance of the vitreous transition temperature in vitrification process. The study of vitreous structure can be made by many investigative methods as x-ray, infrared and Mössbauer spectroscopy, and others.

I. Introdução

Nos últimos tempos o vidro tem despertado grande interesse nos pesquisadores pelas propriedades que esboçam. No período anterior a segunda guerra mundial o vidro ainda não tinha o papel que hoje tem, um material promissor sob o ponto de vista tecnológico. Os vidros contendo Nb_2O_5 possuem considerável interesse prático devido a influência favorável desse óxido em um grande número de propriedades químicas e físicas^[1]. Nos sistemas silicatos a participação do Nb_2O_5 contribui para o desenvolvimento de novos materiais com alto coeficiente ótico não linear^[2] e lasers de alto parâmetro de emissão estimulada^[3]. Em vidros teluretos há possibilidade de preparar materiais geradores de segundo harmônico^[4] ou mesmo construir uma matriz vítrea com cristais de LiNbO_3 , um cristal ferroelétrico com temperatura de Curie de 1210°C , um eficiente material ótico não linear para geração de segundo harmônico e amplamente utilizado em guias de onda^[5-8]. Alguns vidros apresentam propriedades de chaveamento elétrico (switching), que é um fenômeno apresentando pelo material quando está sujeito a um intenso campo elétrico

de tal forma que ao atingir determinado valor a condutividade aumenta abruptamente por várias ordens de grandeza e o material então passa de um estado de alta resistência para um estado de condução. Vidros fosfatos que apresentam tais propriedades^[9] tem sido estudados desde 1969 e mais recentemente vidros $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ também apresentam o fenômeno^[10].

II. A natureza do vidro

O vidro é um sólido amorfo, não-cristalino, por vezes referido como líquido *super resfriado*. Um material é classificado como amorfo quando não possui simetria de longo alcance. Por outro lado, entende-se como um sólido um material rígido que não *flui* quando sujeito a forças moderadas^[11].

Ao contrário do possa parecer, o vidro não é um material novo. Peças de vidro foram descobertas no antigo Egito que datam de 3000 AC. Não obstante, há indícios de que a descoberta e manufatura do vidro provém da Mesopotâmia a aproximadamente 4500 AC. Esses vidros eram basicamente constituídos de $\text{Na}_2\text{CaO-SiO}_2$,

composição que ainda hoje é usada nos vidros industriais. A aplicabilidade do vidro é a mais diversificada possível. No início foi usado como objeto de corte e armamento, pontas de flechas, passando por objetos ornamentais, utilitários domésticos, lentes, e finalmente chegando a tecnologia como matéria prima das modernas fibras óticas.

A definição rigorosa do vidro hoje enfrenta várias controvérsias; não há uma definição que seja unanimidade entre os cientistas. Muitos insistem no critério de que “um vidro ... é um material formado pelo resfriamento de um estado líquido ..., que torna-se relativamente rígido através do incremento progressivo da viscosidade”, ou mais sucintamente, “vidro é um produto inorgânico, proveniente de uma fusão, enrijecido pelo resfriamento, sem cristalização”^[11]. Na realidade existem duas definições, uma operacional e outra estrutural. A primeira trata o vidro como “... um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido sem cristalização” e a segunda que “o vidro é um sólido não-cristalino”^[12]. Essas definições, embora regularmente aceitas, não são completamente satisfatórias. A definição estrutural, embora simples, é de caráter geral. Assim sendo, deve ser lembrado que nem todo sólido não cristalino é necessariamente um vidro, como é o caso do gel. A definição operacional requer, por sua vez, um pequeno retoque no tocante a origem ou modo de preparação do material. Certos materiais não cristalinos não podem ser produzidos por um resfriamento rápido (*quenching*) de um líquido, o que é conseguido por outros métodos de preparação. Há ainda a dificuldade em diferenciar uma estrutura não cristalina pura de outra não cristalina permeada por microcristais, tendo em vista essa definição. Esses materiais também podem apresentar tipos diferentes de desordem, e isso não os exclui como materiais não cristalinos. Para contornar esse dilema é indispensável incluir na definição estrutural uma condição que determine a estabilidade interna do material. Os processos de obtenção dos sólidos não cristalinos acrescentam ao mesmo um excesso de energia, seja devido ao *quenching*, a ação mecânica ou a outro processo qualquer. Sólidos não cristalinos que apresentam o excesso de energia descrito correspondem a um estado da matéria classificado como metaestável ou estado de não equilíbrio. Tendo em vista essa discussão, a seguinte definição de vidro pode ser adotada: “um vidro é um

sólido não cristalino que exhibe o fenômeno da transição vítrea”^[12].

III. A transição vítrea

No processo de preparação do vidro, ou mesmo em um posterior trabalho de caracterização, um parâmetro importante a ser considerado é a temperatura de transição vítrea. Tomando o material no estado líquido e decrescendo gradativamente a temperatura chega-se a T_f (temperatura de fusão). Nesse ponto dois fenômenos podem ocorrer: o material cristaliza-se, passando por uma descontinuidade no volume específico que geralmente esta associada a uma contração, ou passa a um *estado líquido super-resfriado* sem ocorrer descontinuidade em T_f . Nesse caso o líquido super-resfriado mantém a mesma taxa de contração no volume do líquido inicial. A medida que a temperatura decresce há um aumento contínuo da viscosidade e a uma determinada temperatura T_g (o que corresponde a uma viscosidade de $\approx 10^{13}$ dPa s) ocorre uma mudança de fase. O líquido super-resfriado passa ao *estado vítreo* e em virtude disso T_g é definida como temperatura de transição vítrea. O processo descrito pode ser visto na Fig. 1(a).

Ao contrário do que ocorre com T_f a pressão constante, a posição de T_g varia com a taxa de resfriamento. Um rápido resfriamento desloca T_g para altas temperaturas enquanto um resfriamento mais lento desloca T_g para baixas temperaturas. Por essa razão em muitos casos é preferível substituir T_g por um intervalo de transição vítrea $[T_g]$ delimitado para valores de T_g a alta e baixa taxa de resfriamento, conforme a Fig. 1(b). O SiO_2 apresenta valores de T_g que variam de 1500-2000 K, o $\text{Na}_2\text{-CaO-SiO}_2$ (vidro de janela) de 800-820 K, o B_2O_3 de 460-530 K o Se de 302-308 K e o S de 244 K^[1].

A temperatura T_g pode ser obtida em laboratório por meio da técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA). A técnica fundamenta-se no registro da diferença de temperatura ΔT entre a amostra e um material inerte como referência, geralmente Al_2O_3 calcinada, quando ambos estão sujeitos a uma variação linear da temperatura com o tempo. Com o reaquecimento da amostra um efeito endotérmico é observado. A temperatura T_g corresponde então ao ponto de inflexão na curva $\Delta T = f(t)$ (Fig. 2).

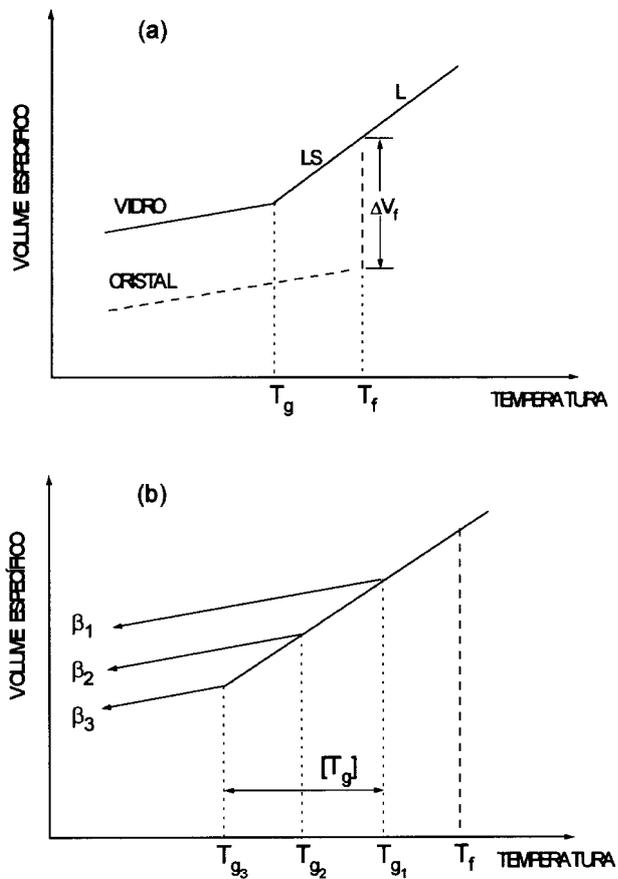


Figura 1. Variação do volume específico com a temperatura. (a) definição da temperatura de transição vítrea (L: líquido, LS: líquido super-resfriado) e (b) Intervalo da transição vítrea (β : taxa de resfriamento onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$).

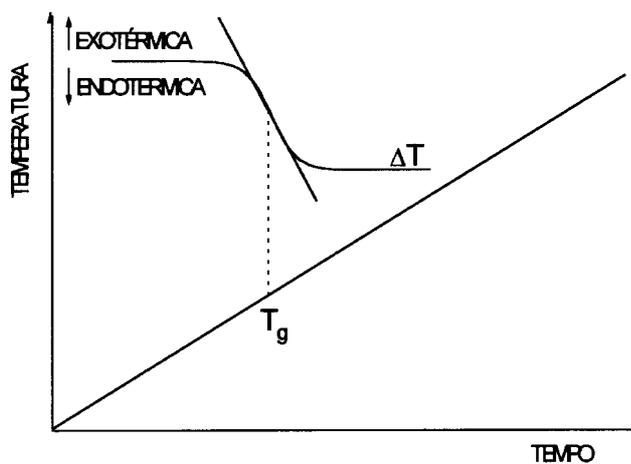


Figura 2. Determinação de T_g por meio da técnica DTA [2].

IV. Condições de vitrificação

O estudo sistemático de substâncias que formam vidros resultou em critérios que estabeleceram as

condições sob as quais a vitrificação ocorre. Essa sistematização provém de razões empíricas. Embora um estudo inicial estabeleça uma similaridade entre as ligações de uma estrutura vítrea com uma estrutura cristalina, o caráter difuso no espectro de raios-x, para o vidro, revela que a estrutura deste não exhibe ordem de longo alcance. Entretanto, é importante salientar que, embora o difratograma de raios-x indique a ausência de cristalização na matriz vítrea, essa técnica não oferece resolução quanto a presença de cristalitos com dimensões interatômicas menores. Tal fato pode ser comprovado por outras técnicas, como a espectroscopia Mössbauer. Todavia, sob tais considerações, para os fins a que se destinam, uma análise a luz da difração de raios-x é satisfatória ao referirmos a vidros e vitro-cerâmicas (matriz vítrea com cristais).

A análise detalhada de estruturas formadas por diferentes coordenações levou Zachariasen^[12] a estabelecer as seguintes regras para a formação de vidros:

1. Os átomos metálicos devem ter um número de oxidação reduzido.
2. Nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions.
3. Os poliedros devem ligar-se pelos vértices, não pelas arestas ou faces.
4. Pelo menos três vértices de cada poliedro deve ser compartilhado com outros poliedros.

As regras 2, 3 e 4 são satisfeitas para óxidos do tipo A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A, para os óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos AO_3 e A_2O_7 , onde os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica.

FORMADORES DE VIDRO	DEFORMADORES	INTERMEDIÁRIOS
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

Tabela 1. Clássicos óxidos formadores e deformadores de estrutura [12].

Depois de Zachariasen foram introduzidos os termos formadores de estrutura, para designar os óxidos que

participam da estrutura vítrea, e deformadores de estrutura para os óxidos que não participam diretamente da estrutura. Os clássicos óxidos formadores e deformadores de estrutura estão relacionados na tabela 1. Para melhor visualizar a ação do deformador reportamo-nos à atuação do Li_2O sobre o P_2O_5 , conforme a Fig. 3.

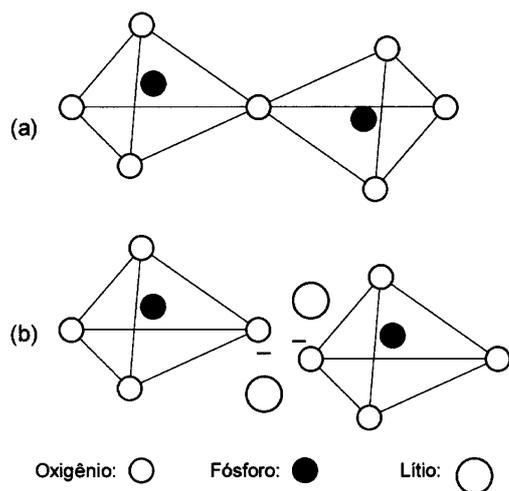


Figura 3. Quebra da ponte P-O-P devido ao deformador Li_2O . (a) cadeia intacta e (b) formação do par de oxigênio não ponteante P-O^- .

A ação do deformador na cadeia do sistema $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ (Fig. 3) causa uma ruptura nas ligações P-O-P, oxigênio ponteante, entre os tetraedros, formando com isso duas ligações não ponteantes P-O^- . As duas cargas negativas são compensadas pela presença do par de cátions Li^+ , que restabelece a neutralidade eletrostática requerida pelo conjunto. Zachariasen sugeriu que os cátions deformadores ocupam as vacâncias que se formam na estrutura vítrea e que os mesmos se distribuem ao acaso.

V. Análise da estrutura

No estudo da estrutura vítrea geralmente é necessário empregar mais de uma técnica. Os métodos espectroscópicos são amplamente utilizados porque dão boas informações das simetrias dos sítios. Os mais utilizados são espectroscopia infravermelho (IR), espectroscopia Raman, ressonância nuclear magnética (NMR), espectroscopia Mössbauer, absorção na estrutura fina de raios-x estendidos (EXAFS), dentre outros.

Um cristal é um arranjo regular de átomos dispostos em uma rede tal que a estrutura como um todo é

a repetição paulatina de um grupo de átomos denominado base. Por ser a estrutura organizada em um cristal é possível estabelecer certas operações de simetria, operações essas que reproduzem a rede cristalina nela própria. A regularidade na estrutura permite extrair informações a respeito do material em estudo por difração de raios-x. Porém, o vidro não possui periodicidade de longo alcance e em princípio a técnica de raios-x não poderia ser utilizada para um estudo direto da estrutura. Todavia, a difração de raios-x mostra-se extremamente útil na determinação da região de formação vítrea e na análise de cristalização induzida por tratamento térmico.

Nos vidros, assim como nos grupos moleculares, as estruturas tem um número determinado de modos de vibração. Modos normais de vibração que estão associados à mudança no dipolo elétrico aparecem na região do infravermelho (10000 a 100 cm^{-1}) e modos associados a mudança no tensor polarizabilidade, na região do visível (espectroscopia Raman)^[13]. O conjunto de regras, que determinam as possíveis transições, constituem as *regras de seleção*. Essas regras estão, por sua vez, relacionadas a complexos moleculares que respondem a determinadas *operações de simetria*. Nem todo modo ativo no infravermelho será necessariamente ativo no Raman e vice-versa. Por essa razão as duas técnicas são complementares. Além de ser possível identificar modos específicos de vibração a espectroscopia infravermelho permite ainda a determinação do número de coordenação nos grupos. A tabela 2 mostra a influência do número de coordenação n nas frequências características dos grupos XO_n deduzidos de estudos empíricos.

Outra técnica empregada no estudo dos vidros e a espectroscopia Mössbauer^[15]. O efeito Mössbauer é um fenômeno de ressonância nuclear sem recuo do átomo absorvedor que ocorre na região da radiação γ . A radiação proveniente de um material (fonte) incide sobre um segundo (absorvedor) tal que o número de fótons transmitidos é medido como função da energia dos raios- γ emitidos. A fonte é um sólido que contém um isótopo radioativo, em geral o ^{57}Co , enquanto o absorvedor (amostra) contém o correspondente isótopo estável. No caso da fonte ser ^{57}Co o vidro deve conter ^{57}Fe como impureza (o ^{57}Co decai para ^{57}Fe). O objetivo então é estudar o átomo absorvedor, conhecer

sua vizinhança e de uma forma indireta estimar a estrutura a qual pretende-se estudar. Detalhes da aplicação desse método no estudo de vidros pode ser encontrado na referência [16].

GRUPOS ISOLADOS			GRUPOS CONDENSADOS	
CATION X	XO ₄	XO ₆	XO ₄	XO ₆
Si	1050-800	?	1200-1000	950-900
Ge	850-680	< 500 ?	900 e menor	700 e menor
Ti	800-690	< 500 ?	?	600-600
Al	800-650	500-400	870-700	650 e menor
Fe ^{III}	650-550	400-300	700-550	550-400
Cr ^{III}		450-300		650 e menor
Ga	700-570	~ 400	750-600	600-500
Zn	500-450		600-400	
Mg	600-500			480 e menor
Fe ^{II}	~ 450			~ 320
Mn ^{II}	~ 450			~ 320
Li	500-400	300 ?	600-400	< 300 ?

Tabela 2. Freqüências características (cm⁻¹ de grupos de óxidos em vidros [14].

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica de grande resolução (1:10¹²) aplicada aos vidros que permite o estudo da mudança de valência, ligações químicas e estado de coordenação. A questão da dopagem para esse fim pode parecer um inconveniente mas os resultados são animadores e conforme for o sistema estudado e quais as finalidades a que se destinam, a impureza torna-se favorável.

As perspectivas para um futuro próximo são boas. Os estudos que hoje estão em fase de caracterização certamente encontrarão aplicabilidade de âmbito tecnológico e a partir disso os resultados práticos tornar-se-ão realidade fazendo parte do cotidiano das pessoas.

Referências

1. O. Mazurin, M. Strelcina and T. Shvaiko-Shvaikovskaja, ed. *Svoitra Stekol i Stekloobrazujustich Rasplavov (Properties of Glasses and*

Glass-forming Melts), vol 3 (Nauka, Leningrad, 1977).

2. E. Vogel, S. Kosinski, D. Krol, J. Jackel, S. Friberg, M. Oliver and J. Powers, *J. Non-Cryst. Solids* **107**, 244 (1989).
3. I. Atanov, I. Buginski, E. Koragina, U. Krasilov, U. Poljakov, A. Soloha, V. Cipkin and G. Allert, *Zh. Neorg. Mater.* **10**, 909 (1974).
4. K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito and H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids* **185**, 123 (1995).
5. H. G. Kim, T. Komatsu, R. Sato and K. Matusita, *J. Non-Cryst. Solids* **162**, 201 (1993).
6. E.M. Vogel; *J. Am. Ceramic Soc.* **72**, 719 (1989).
7. E. Borges de Araujo, J.A.C. de Paiva e A. Sergio B. Sombra, *J. Phys. Cond. Matter* **7**, 9723 (1995).
8. E. Borges de Araujo, J.A.C. de Paiva, M.A.B. de Araujo e A. Sergio B. Sombra, *Physica Scripta Vol.* **53**, 104 (1996).
9. C.F. Drake, I.F. Scanlan and A. Engel, *Phys. Stat. Sol.*, **32**, 193 (1969).
10. R.A. Montani, M. Levy and J.L. Souquet, *J. Non-Cryst. Solids* **149**, 249 (1992).
11. R.H. Doremus; *Glass Science*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1973.
12. J. Zarzycki; *Glasses and Vitreous State*, Cambridge University Press Cambridge, 1982.
13. G. Herzberg, *Molecular and Molecular Structure*, vol II, Krieger Publishing Company, 1991.
14. Prins, J.A., editor, *Physics of Non-Crystalline-Solids*, North Holland, Amsterdam, (1965).
15. U. Gonser; *Topics in Applied Physics, Mössbauer spectroscopy*, volume 5, Springer-Verlag, Berlin (1975).
16. Kurkjan, C. R., *J. Non-Cryst. Solids*, **3**, 157 (1970).