

ANALISE TERMICA DIFERENCIAL EM VIDROS FLUOROGERMANATOS E FLUOROSILICATOS DE CHUMBO.

Sidney J.L. Ribeiro (Instituto de Química-UNESP- CP305-14800-Araraquara-SP), Gilberto F. de Sá (Depto. de Química Fundamental-CGEM-UFPE- Recife- PE) e Danuza L. Telles (Fundação Instituto Tecnológico de Pernambuco-ITEP- Recife- PE)

DIFERENTIAL THERMAL ANALYSIS IN LEAD FLUOROGERMANATES AND FLUOROSILICATES- Glasses with molar compositions  $1PbF_2 \cdot 1,5GeO_2$  and  $1PbF_2 \cdot 1,2SiO_2$  were studied by DTA technique. The effects on crystallization parameters due to substitution of  $PbF_2$  by  $PbO$  in the glass network and addition of 1% in weight of  $Eu_2O_3$  were described. This oxide favours crystallization for temperatures above  $T_c$ , and hinders this process for temperatures ranging from  $T_g$  to  $T_c$ , for the  $1PbF_2 \cdot 1,5GeO_2$ . The contrary is observed for the  $1PbF_2 \cdot 1,2SiO_2$  where  $Eu_2O_3$  favours crystallization for temperatures ranging from  $T_g$  to  $T_c$  and hinders it for temperatures above  $T_c$ .

Introdução

Vidros nos sistemas binários  $PbF_2-GeO_2$  e  $PbF_2-SiO_2$  possuem propriedades ópticas bastante interessantes<sup>1,2</sup>. Utilizando a técnica DTA procuramos como objetivos deste trabalho, principalmente a) caracterizar os vidros de composição  $1PbF_2 \cdot 1,5GeO_2$  e  $1PbF_2 \cdot 1,2SiO_2$  comparando seus parâmetros de cristalização com aqueles obtidos para os vidros  $1PbO \cdot 1,5GeO_2$  e  $1PbO \cdot 1,2SiO_2$ ; e b) avaliar o efeito da adição de 1% em peso de  $Eu_2O_3$  aos vidros, nestes parâmetros de cristalização.

Teoria

A cinética de cristalização para um processo isotérmico é descrita fenomenologicamente pela conhecida expressão de Johnson-Mehl-Avrami<sup>3</sup>:

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

onde x é a fração do material cristalizada após um tempo t; n é um expoente adimensional, com valores que dependem do mecanismo de cristalização e que variam de 1 a 4; e k é uma constante cinética descrita por uma expressão tipo Arrhenius, envolvendo então uma energia de ativação e um fator de frequência  $\nu$ .

Em condições não isotérmicas, k deve variar com o tempo e a equação (1) pode ser melhor descrita por:

$$x = 1 - \exp(-\int_0^t k(t) dt)^n \quad (2)$$

Assumindo-se que a taxa de cristalização é máxima na posição do pico exotérmico, vem:

$$\ln(T_c^2/\phi) = \ln(E/R\nu) + E/RT \quad (3)$$

Que relaciona então temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e velocidade de aquecimento ( $\phi$ ) à energia de ativação para o processo<sup>4</sup>. A equação (3) é análoga à equação de Kissinger para reações de decomposição<sup>5</sup>.

Experimental e Resultados

A síntese dos vidros é descrita com detalhes em<sup>2</sup>. As curvas DTA foram obtidas em equipamento Rigaku Termoflex utilizando-se  $Al_2O_3$  como referência. A Tabela I trás os resultados obtidos da utilização da equação (3) com os valores de  $T_c$  de três velocidades de aquecimento (5, 10 e 20 °C/min.).

TABELA I- Energias de Ativação Efetivas (E) e Fatores de Frequência ( $\nu$ ) obtidos da equação (3)

Amostra	E(kJ/mol)	$\nu(s^{-1})$
$1PbF_2 \cdot 1,5GeO_2$	324,7	$5,8 \cdot 10^{10}$
$(1PbF_2 \cdot 1,5GeO_2) + 1\%Eu_2O_3$	354,9	$4,9 \cdot 10^{10}$
$1PbO \cdot 1,5GeO_2$	207,6	$2,9 \cdot 10^{11}$
$(1PbO \cdot 1,5GeO_2) + 1\%Eu_2O_3$	267,4	$7,4 \cdot 10^{11}$
$1PbF_2 \cdot 1,2SiO_2$	242,4	$2,8 \cdot 10^{13}$
$(1PbF_2 \cdot 1,2SiO_2) + 1\%Eu_2O_3$	160,3	$5,3 \cdot 10^7$

Vidros  $1PbF_2 \cdot 1,5GeO_2$  (FG) e  $1PbO \cdot 1,5GeO_2$  (OG)

O vidro FG cristaliza a temperaturas menores que o vidro OG<sup>2</sup>. Dos resultados da Tabela I observam-se E e  $\nu$  maiores para o primeiro, fazendo com que para temperaturas próximas de  $T_c$ , k seja maior e portanto maior a taxa de cristalização. A adição de  $Eu_2O_3$  tem efeitos semelhantes para os dois vidros, embora tais efeitos pareçam ser mais acentuados para o vidro OG. Assim, observam-se aumentos tanto em E quanto em  $\nu$ . Para temperaturas intermediárias entre  $T_g$  e  $T_c$  o óxido impede a cristalização, enquanto que para temperaturas iguais ou superiores a  $T_c$  ele favorece este processo.

Vidros  $1PbF_2 \cdot 1,2SiO_2$  (FS) e  $1PbO \cdot 1,2SiO_2$  (OS)

O efeito da substituição de  $PbO$  por  $PbF_2$  aqui é bastante pronunciado pois não foi possível, dentro dos limites de detecção do equipamento utilizado, a observação de picos exotérmicos nas curvas DTA para o vidro OS. Para o vidro FS a cristalização é bem definida, com valores de E e  $\nu$  menores que aqueles observados para o vidro FG. Diferentemente do efeito observado no vidro FG, a adição de  $Eu_2O_3$  provoca diminuição em E. Entretanto há também uma diminuição acentuada em  $\nu$ , e assim, para temperaturas próximas de  $T_c$  a cristalização não é favorecida pela adição do óxido. Já para temperaturas intermediárias entre  $T_g$  e  $T_c$  o óxido parece favorecer o processo de cristalização.

S.J.L.Ribeiro agradece a CAPES e UNESP pelo apoio financeiro.

Referências

- 1- de Sá, G.F., Santa-Cruz, P.A., Ciência Hoje, (1988)Z, 34.
- 2- Ribeiro, S.J.L., Tese de Doutorado, IQ-UNESP (em fase final de redação)
- 3- Avrami, M., J.Chem.Phys. (1939)Z(12), 1103.
- 4- Ray, C.S., Huang, W., Day, D.E., J.Am.Ceram.Soc. (1991)Z(1), 60.
- 5- Kissinger, H.E., Anal.Chem. (1957)Z(2), 1702.