



CURITIBA
37º CONGRESSO
BRASILEIRO
DE CERÂMICA

ANAI S

VOLUME II

CORROSÃO DOS VIDROS FLUORINDATOS

S.J.L.Ribeiro¹, C.Carvalho², Y.Messaddeq² e M.A.Aegerter²

1. Instituto de Química - UNESP, CP 355, 14800-900, Araraquara, SP

2. Dept^a de Física e Ciências dos Materiais, Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, CP 369, 13560-970, São Carlos, SP

Neste trabalho estudamos o efeito da água nos vidros de fluoretos. O vidro de composição molar $40 \text{InF}_3 \cdot 20 \text{ZnF}_2 \cdot 20 \text{SrF}_2 \cdot 16 \text{BaF}_2 \cdot 2 \text{GdF}_3 \cdot 2 \text{NaF}$ foi exposto a água a $\sim 80^\circ\text{C}$ em aparelho Soxhlet por 72 horas. Observa-se que o ataque é bem menos intenso que o observado para vidros fluorzirconatos. A espectroscopia vibracional, a microscopia eletrônica e a difração de raios X foram utilizados na tentativa de caracterização de superfície atacada.

CORROSION IN FLUOROINDATE GLASSES

Water effects in fluoroindate glasses have been investigated. Glasses with base composition $40 \text{InF}_3 \cdot 20 \text{ZnF}_2 \cdot 20 \text{SnF}_2 \cdot 16 \text{BaF}_2 \cdot 2 \text{GdF}_2 \cdot 2 \text{NaF}$ were exposed in a Soxhlet apparatus to water at 80°C . Corrosion was less intense than the one observed for fluorzirconate glasses. Vibrational spectroscopy, scanning electron microscopy and X-rays diffraction were applied in order to characterize the glass surface.

1 - INTRODUÇÃO

O estudo de vidros à base de fluoretos de metais pesados tem recebido enorme atenção nos últimos anos devido aos aspectos tanto acadêmicos quanto tecnológicos envolvidos¹.

Tecnologicamente talvez a aplicação mais promissora destes materiais se situe atualmente no campo das fibras ópticas, uma vez que a janela óptica observada se estende no infravermelho à cerca de 6-8 μm .

Do ponto de vista acadêmico é interessante observar-se que as regras de natureza topológica para a formação do estado vítreo não são definitivamente obedecidas por alguns fluoretos como por exemplo ZrF_4 , HfF_4 ou InF_3 . Pode-se entretanto, obter vidros de boa qualidade óptica e mecânica a partir destes materiais.

Paralelamente aos aspectos positivos talvez o grande obstáculo no estudo dos vidros à base de fluoretos seja a sua baixa resistência ao ataque por água. Vidros de fluoreto de zircônio sofrem ataque intenso em meio aquoso comprometendo a sua aplicação. O mecanismo de ataque da superfície parece bastante complexo envolvendo várias etapas com muitas variáveis difíceis de se monitorar em um estudo experimental².

A descoberta de vidros à base de fluoreto de índio trouxe nova motivação para a área. Os vidros podem ser obtidos facilmente e suas características ópticas são ainda mais interessantes que aquelas apresentadas pelo fluoreto de zircônio^{3,4}.

Este trabalho trata de medidas preliminares realizadas em nossos laboratórios envolvendo a corrosão por água, de vidros de fluoreto de índio. Apesar de conhecidas as suas características de maior resistência química, quando comparados a outros fluoretos, pouco se conhece a respeito dos mecanismos de ataque e identificação dos produtos da corrosão.

2 - EXPERIMENTAL

Preparação dos vidros - Vidros de boa qualidade óptica com cerca de 5mm de espessura foram preparados a partir de fluoretos de alta pureza (ZnF_2 , SrF_2 , BaF_2 , NaF). Os fluoretos de índio e de gadolínio foram preparados por fluoração dos óxidos, utilizando-se excesso do sal $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ em cadinho de Pt a 400°C por 2 horas e posteriormente a 500°C por mais uma hora. O vidro foi

obtido em câmara seca apropriada, contruída no IFQSC-USP-São Carlos, por fusão da mistura dos fluoretos em cadinho de Pt a 800°C por 2 horas, seguida de choque térmico e recozimento em molde de latão por 24 horas a 290°C. A composição (em %mol) investigada foi: 40 InF₃.20ZnF₃.20SrF₃.16BaF₂.2GdF₃.2NaF.

Os ensaios de corrosão - Foram realizados em aparelhagem tipo Soxhlet, com a amostra devidamente polida mergulhada em água a 80°C por 72 horas. Também foram realizados alguns experimentos preliminares em recipientes de Teflon, à temperatura ambiente, em pH's diferentes (ácido, básico e neutro). Após o ataque as amostras foram submetidas à microscopia eletrônica (Microscópio de varredura JEOL-JSM-T330A), espectroscopia de transmissão no IV (FTIR-Nicolet 730) e difração de raios x.

3 - Resultados e Discussões

Em ensaios semelhantes com vidros de fluoretos de zircônio, observa-se que o ataque pela água é intenso, opacificando completamente a amostra em poucas horas. A composição estudada neste trabalho apresentou-se mais resistente ao meio aquoso. Ao final de 72 horas no Soxhlet a 80 °C, pode-se observar a olho nú o ataque localizado em algumas regiões da superfície, com a amostra ainda apresentando alguma transparência. O pH da água deionizada antes do ataque era igual a 6,5 caindo ao final do experimento para 5,5. A perda de massa foi de apenas cerca de 0,12% do total ($m_{inicial} = 3,6223g$; $m_{final} = 3,6179g$). Em trabalho relativamente recente da literatura, envolvendo vidros fluor-zirconatos, observa-se a queda acentuada do pH ($pH_{final} \sim 3,5$) e maior perda de massa, devido principalmente a hidrólise do ZrF₄.

A figura 1 apresenta 2 fotos da superfície atacada. Apesar de como citado anteriormente, a amostra ainda apresentar um certo grau de transparência, o ataque à superfície foi generalizado, com a morfologia do produto representada na figura 1a. Na figura 1b pode-se observar cristais bem formados que aparecem em algumas regiões. São cristais com habito hexagonal parecendo não haver crescimento preferencial em nenhuma direção. Da difração de raios X da superfície, pode-se observar reflexões correspondendo às seguintes distancias interplanares (em Å); 3,97(100%), 1,99(30%), 1,78(20%) e 2,81(10%).

A figura 2 apresenta os espectros de transmissão no I.V. para amostra antes e após o ataque. São evidentes após o ataque as bandas referentes aos movimentos de estiramento e deformação das ligações da molécula de água em ~ 3270 e $\sim 1640\text{cm}^{-1}$. As bandas em ~ 2250 e 1265cm^{-1} e o ombro em $\sim 1150\text{cm}^{-1}$ não têm atribuição segura até o momento.

Na literatura existem dados cristalográficos para o cristal $\text{In}(\text{OH})_3$ (ficha JPCDS 16-161; $d_{hkl}=3,99_x, 2,82_g, 1,78_g$). Entretanto, este cristal pertence ao sistema cúbico e além disso a hidrólise completa do InF_3 certamente provocaria uma redução acentuada do pH da solução. Os cristais podem ainda ser de InF_3 -romboédrico (ficha JPCDS 17-766; $d_{hkl}=3,90_x, 2,84_3, 1,79_3$), e neste caso as bandas de água observadas no espectro I.V. seriam provenientes de adsorção pela superfície. Existem ainda dados referentes aos compostos $\text{In}_2\text{F}_5(\text{OH})$ (ficha JPCDS 20-485; $d_{hkl}=3,87_x, 2,88_8, 1,80_8$), In_2O_3 -hexagonal (Ficha JPCDS 21-406; $d_{hkl}=2,89_x, 2,75_g, 1,99_7$), InOF -hexagonal (ficha JPCDS 19-584; $d_{hkl}=3,92_x, 4,68_6, 3,53_6$).

Certamente um maior número de experimentos, envolvendo diferentes técnicas de caracterização, se faz necessário para a elucidação da composição química da superfície do vidro após o ataque por água.

A figura 3 apresenta os espectros de transmissão no I.V. para as amostras submetidas à soluções aquosas por 24 horas à temperatura ambiente, em pH's 2,0 e 10,6. Observa-se a maior intensidade do ataque para o pH ácido. As bandas relativas a moléculas de água aparecem nos dois espectros. Para o meio ácido porém, observa-se o deslocamento da banda mais intensa para frequências menores. Em geral a formação de hidróxidos ou mesmo pontes de hidrogênio podem provocar tais deslocamentos⁵ o que denota mecanismos e produtos diferentes dependendo do pH do meio.

4 - CONCLUSÃO

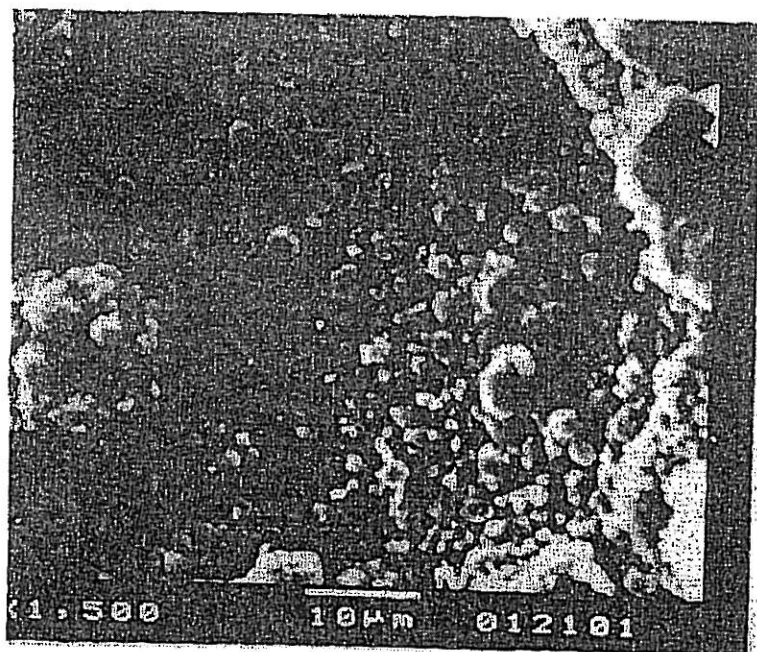
Vidros à base de fluoreto de índio são bastante resistentes ao ataque por água. As bandas relativas a moléculas de água adsorvidas e/ou hidróxidos são evidentes nos espectros de transmissão no I.V. Ainda não é possível a identificação segura dos produtos da corrosão. Mais medidas envolvendo difração de raios-X, espectroscopia vibracional e microscopia eletrônica estão sendo realizadas para este fim.

5 - Agradecimentos

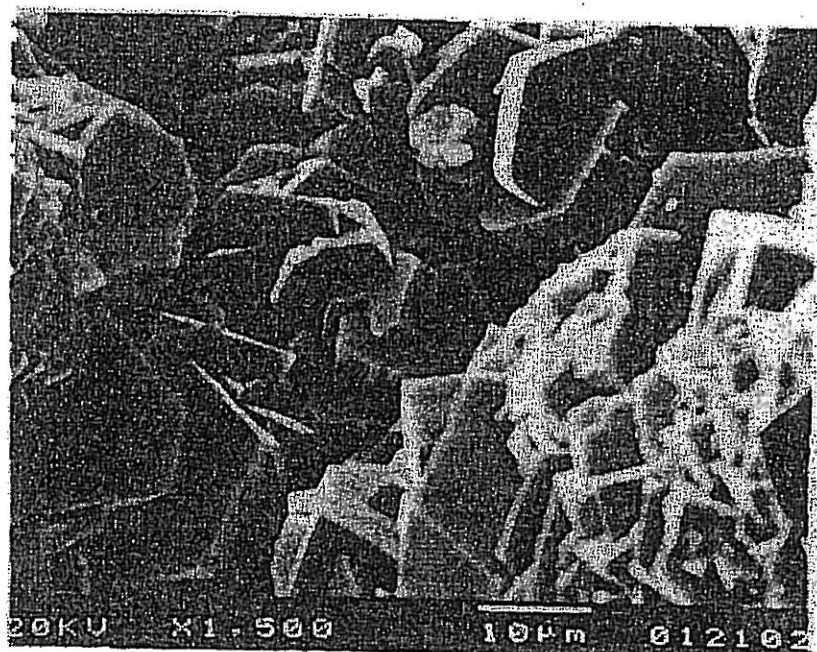
Os autores agradecem a Telebrás pelo apoio financeiro.

6 - Referências

1. A.E.Comyrs(Ed.) - "Fluoride Glasses" - Critical Reports on Applied Chemistry. Vol. 27 John Wiley & Sons,(1989).
2. C.J.Simmons and J.H.Simmons, J.Am.Ceram.Soc. 69(9)661-69 (1986).
3. Y.Messaddeq. These - Universite de Rennes I, França(1991).
4. A. Soufiane . These - Universite de Rennes I, França, (1992).
5. H.D.Lutz - "Bonding and Structure of Water Molecules in Solid Hydrates:Correlation of Spectroscopic and Structural Data". Struct and Bonding 69, 97(1988).



(a)



(b)

Figura 1- Microscopia Eletrônica da superfície do vidro atacado. (a) Morfologia observada em toda a superfície; (b) cristais observados em algumas regiões.

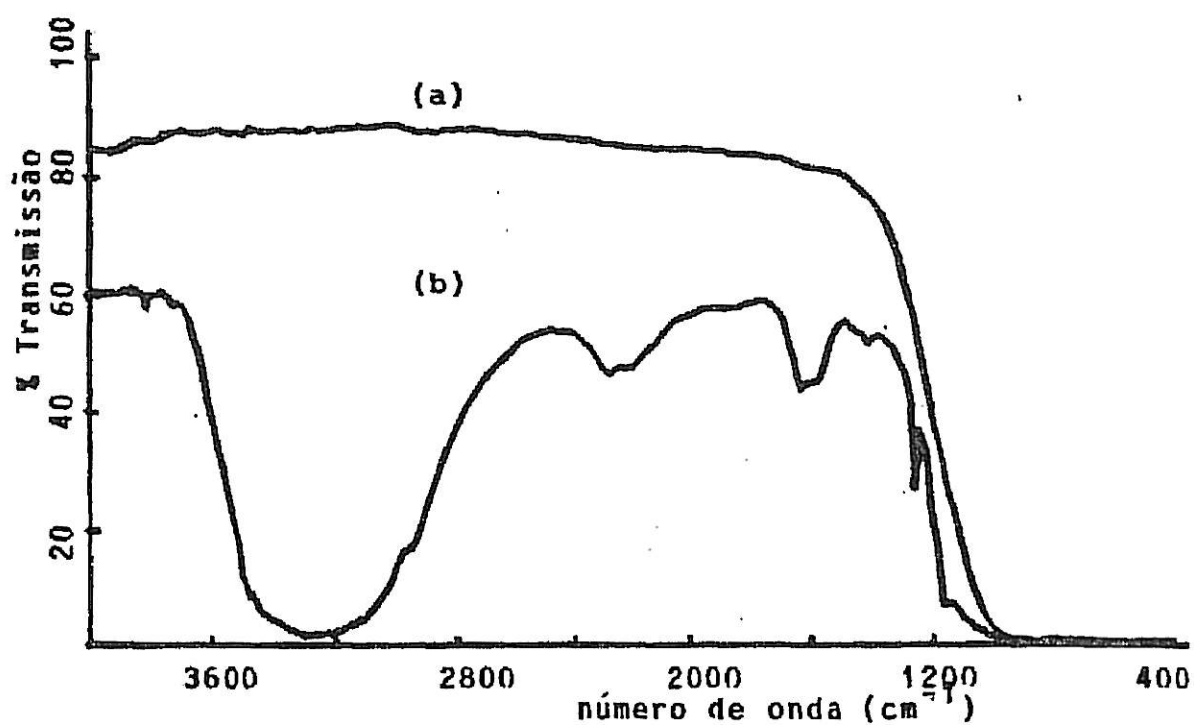


Figura 2- Espectros de transmissão no IV para o vidro fluorinado antes (a) e após (b) o ataque por água no Soxhlet

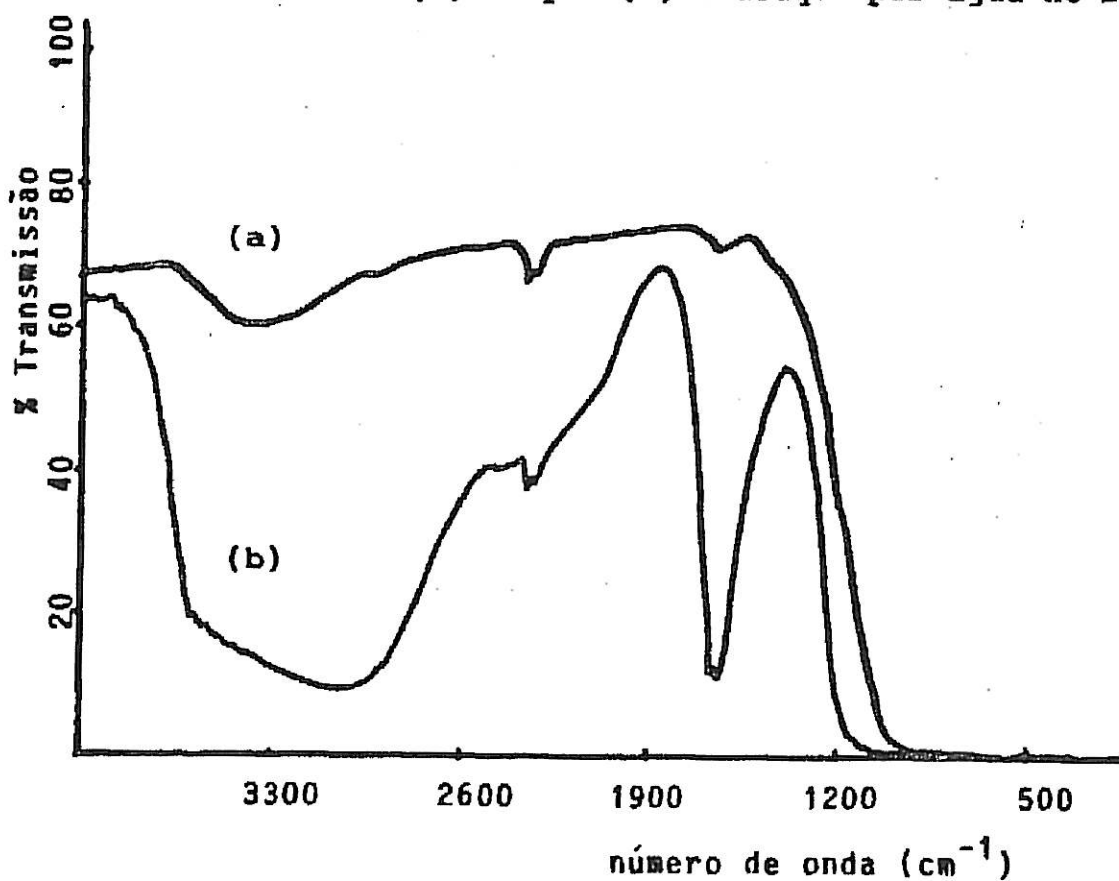


Figura 3- Espectros de transmissão no IV para o vidro fluorinado após ataque de 24 h. em meio básico (a) e ácido (b)