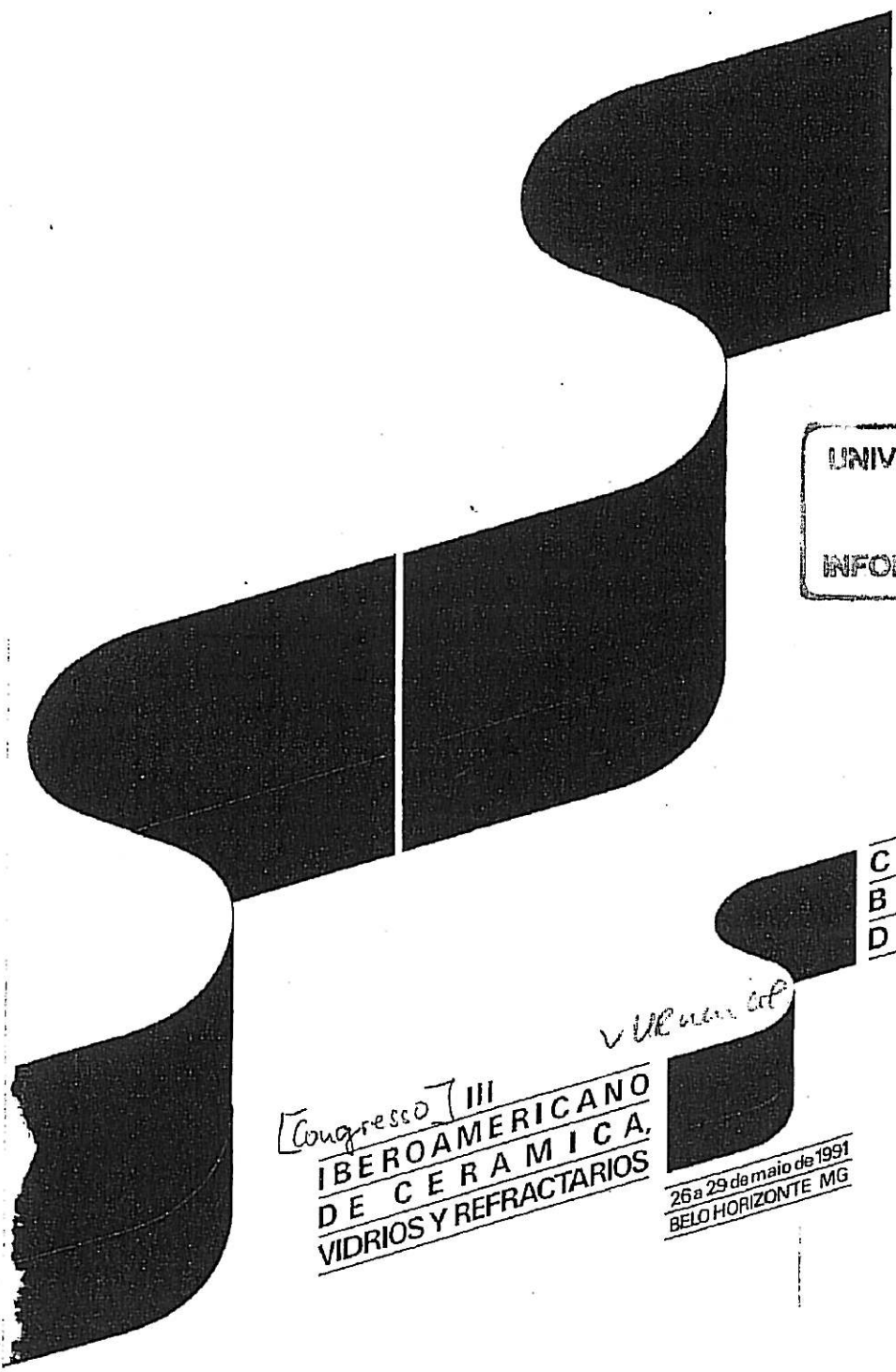


ANNAIS



UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
HANNOVER
TECHNISCHE
INFORMATIONSBIBLIOTHEK

XXXV
CONGRESSO
BRASILEIRO
DE CERÂMICA

Congresso III
IBEROAMERICANO
DE CERÂMICA,
VIDRIOS Y REFRACTARIOS

26 a 29 de maio de 1991
BELO HORIZONTE MG

TOC

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS DE FLUORETOS ZBLAN

A.A.S.T.DELBEN^{#1}, M.A.AEGERTER[#], J.A.EIRAS[#], M.C.GONÇALVES⁺, R.M.ALMEIDA⁺

* Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo
caixa postal 369 - 13560 - São Carlos, SP, Brasil

#1 End. permanente : DFI, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
caixa postal 549 - 79069 - Campo Grande, MS, Brasil

Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos
caixa postal 676 - 13560 - São Carlos, SP, Brasil

+ Centro de Física Molecular / INESC, Instituto Superior Técnico
Av. Rovisco Pais - 1000 - Lisboa, Portugal

RESUMO

Muito do atual interesse em vidros de fluoretos de metais pesados se deve a suas propriedades de transmissão no infravermelho que possibilitam suas aplicações em fibras para telecomunicações, lentes, janelas e lasers. Estudamos algumas propriedades físicas de vidros ZBLAN. Medidas de microdureza Vickers foram feitas sob diversas cargas e determinou-se a região onde a microdureza é independente da carga. As constantes elásticas de amostras termicamente tratadas e não tratadas foram determinadas por técnicas de ultrassom e não se observaram variações significativas após o tratamento.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZBLAN FLUORIDE GLASSES

ABSTRACT

Most of current interest in Heavy Metal Fluoride Glasses is due to their transmission properties in the infrared, which make them good candidates for long haul fiberoptics, lenses, windows and lasers. Some physical properties of ZBLAN glasses were studied. Vickers microhardness tests were performed with different loads and the region where microhardness was independent on the load was determined. The elastic constants of glasses heat treated or not were determined by ultrasonic method and no substancial change was observed after treatment.

I - INTRODUÇÃO

O termo " vidros de halogenetos" refere-se a vidros cujos anions são elementos do grupo VII da tabela periódica (fluor, cloro, bromo e iodo). Ao contrário dos vidros de óxidos, particularmente de silício, que existem como minerais naturais e ocupam posição dominante na ciência dos vidros, materiais vítreos baseados inteiramente em halogenetos inorgânicos são puramente sintéticos e seu desenvolvimento começou apenas na década de 70.

Era fato conhecido antes de 1975 que apenas BeF_2 e ZnCl_2 eram capazes de formar vidros, numa fusão de um único componente, ambos resultando em vidros de estrutura similar ao de SiO_2 . Em virtude de seus baixos índices de refração linear e não linear e baixa dispersão [1], os vidros de BeF_2 são de interesse como componentes passivos para lasers de alta energia. Entretanto, o desenvolvimento de tais vidros é limitado pelas extremas toxicidade e higroscopia dos materiais baseados no BeF_2 , embora tenham notável estabilidade frente à devitrificação. Também a alta higroscopia impediu o desenvolvimento dos vidros ZnCl_2 , embora de grande interesse pelo seu amplo domínio de transmissão desde o Ultravioleta até em torno de $12 \mu\text{m}$ no Infravermelho.

O grande incentivo à retomada de pesquisas em vidros de halogenetos, foi a descoberta das propriedades vitrificantes do ZrF_4 , em mistura com outros fluoretos, em 1974 por Poulain [2]

Subsequentemente novas composições de vidros multicomponentes de fluoretos surgiram, dando origem à chamada classe dos vidros de fluoretos de metais pesados (HMF, das iniciais em inglês), nos quais o BeF_2 estava ausente, reduzindo com isto o problema da toxicidade .

Dentre os vidros HMF uma das composições mais estáveis quanto à nucleação é a chamada ZBLAN, onde o ZrF_4 é o formador, e os demais componentes BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 e NaF são os modificadores.

O grande interesse pelos vidros de fluoretos se deve a suas propriedades de transmissão no infravermelho.

Quando a luz atravessa um material, ocorrem dois mecanismos intrínsecos de perdas por absorção:

- a) o espalhamento Rayleigh, que é proporcional a λ^{-4} , e
- b) as perdas por multifonons, devidas aos modos vibracionais e que aumentam com λ .

A combinação destes dois mecanismos resulta numa curva em forma de V, como as representadas na fig.1, para um vidro de SiO_2 e dois de fluoretos [3].

A absorção por excitação dos elétrons ligados dos átomos ocorre de maneira semelhante para os dois tipos de vidro na região do ultravioleta. Entretanto, os vidros de fluoretos se mantêm transparentes para maiores comprimentos de onda no infravermelho e conseqüentemente o valor teórico mínimo das perdas ópticas dos vidros de fluoretos está bem abaixo do mínimo das perdas dos vidros de óxido; (figura 1).

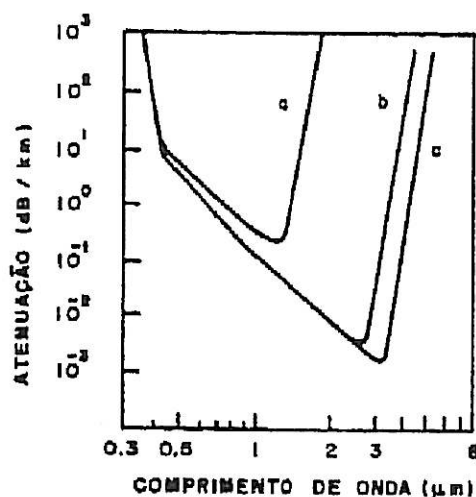


Fig.1- Perdas ópticas para vidros: a) SiO₂, b) ZBLA, c) BIZYT

O mínimo de perdas ópticas para vidros de silício de 0,2 dB/km em 1,55 μm já foi atingido experimentalmente preparando-se materiais ultrapuros usando técnicas de deposição química a partir de vapor (CVD). Para vidros de fluoretos, o mínimo atingido foi de 0,7 dB/km, em 2,5μm, numa fibra de 30m produzida pelos laboratórios NTT do Japão, muito superior (35 vezes) ao previsto. Portanto, muitas pesquisas estão direcionadas para a purificação dos materiais de partida, otimização dos processos de preparação das pré-formas e de puxamento de fibras, visando reduzir as perdas.

Destacamos a seguir algumas aplicações para vidros de fluoretos

a) Fibras para Telecomunicações

Uma das grandes metas no uso de vidros de fluoretos seria a produção de fibras ópticas para ligações submarinas. Um repetidor e sua manutenção sob o mar são bastante onerosos, assim uma fibra de baixas perdas, que possibilitasse um aumento no espaçamento entre repetidores é extremamente vantajosa.

b) Fibra Laser

Já se obtiveram vidros opticamente ativos em 1,05 μm e 1,35 μm, cujo elemento responsável é o Nd⁺³ [4-6], em 1,56 μm, com Er⁺³ [7-9] e em 2,08 μm com Ho⁺³ [10].

c) Transporte de Potência de Laser

Muitas fontes de laser emitem na região transparente dos vidros de fluoretos, como os lasers de Er-YAG (2,9 μm), Ho(2,0 μm), HF (2,8 μm), DF (3,8 μm) e He/Ne (3,39 μm) [11].

Atualmente o emprego de fibras de vidros de fluoretos vem sendo investigado com lasers de DF, Er-YAG e HF, os dois últimos de grande interesse em medicina pois a água nos tecidos absorve fortemente nos comprimentos de onda destas fontes.

d) Termometria Remota

Medidas de temperatura de uma superfície podem ser feitas a temperatura tão baixas quanto 200 $^{\circ}\text{C}$ com fibra de sílica associada a um fotodetector de germânio resfriado em nitrogênio líquido, mas já se conseguiu medir temperaturas até 50 $^{\circ}\text{C}$, usando fibra de vidro de fluoreto com um detetor de selenio resfriado a -10 $^{\circ}\text{C}$ [11].

c) Janelas para Lasers

Os vidros de fluoretos são úteis como janelas para lasers de He/Ne e poderiam ser utilizados para os lasers de alta potência de deutério.

d) Aplicação Química

A resistência química dos vidros de fluoreto ao flúor vem sendo utilizada pelos produtores de flúor puro e produtos fluorados, para revestir recipientes, tubos e reatores, inclusive peças metálicas [11].

Os vidros HMF são materiais de baixo ponto de fusão, na tabela I mostramos temperaturas típicas destes vidros, sendo T_1 a temperatura líquidus, T_x a temperatura que marca o início da cristalização e T_g , a temperatura de transição vítrea, obtidas sob taxa de aquecimento de 10 K/min.

Tabela I - Temperaturas típicas de alguns vidros [12]

vidro	composição mol (%)	T_g	T_x	T_1
ZBLAN	53ZrF ₄ -20BaF ₂ -4LaF ₃ -3AlF ₃ -20NaF	263	376	603
IYbT	30BaF ₂ -20ZnF ₂ -30InF ₃ 10YbF ₃ -10ThF ₄	324	447	650
AlF ₃ /ZrF ₄	30AlF ₃ -10ZrF ₄ -8YF ₃ -4MgF ₂ -20CaF ₂ -13SrF ₂ -11BaF ₂ -4NaF	392	499	710

A diferença $T_x - T_g$ é tomada como indicio da estabilidade de um vidro frente à nucleação. Uma composição boa formadora de vidro deve ter $(T_x - T_g) > 100^\circ\text{C}$. Portanto, nota-se que a produção destes vidros é crítica.

Acima de T_1 não há mais crescimento de cristais, por isto os vidros de HMF são fundidos entre 700°C e 1000°C em cadinhos de platina ou carbono vítreo, usando fluoretos metálicos puros como material de partida, e eventualmente adicionando-se NH_4FHF antes de iniciar a fusão, para reduzir a contaminação por óxidos. Deve-se resfriar rapidamente o fundido desde as temperaturas superiores a T_1 , onde se processa a fusão, até abaixo de T_g , para se evitar a cristalização.

Como a presença de óxidos e de OH podem provocar cristalização durante o resfriamento do fundido, ou promover absorção indesejável no infravermelho, a fusão deve se processar em atmosfera limpa e seca.

Eventualmente usa-se, durante a fusão, atmosferas reativas como CCl_4 , NF_3 ou SF_6 para reduzir o conteúdo de OH e óxidos nos vidros fundidos.

II - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS ZBLAN

Os vidros foram preparados em cadinhos de platina, em câmaras de luvas com atmosfera inerte e umidade controlada.

MICRODUREZA

Estudamos o comportamento da microdureza Vickers (H_v) em função da carga aplicada numa amostra ZBLAN num microscópio Carl Zeiss - 160 Microhardness Tester. Foram feitas 20 identações por carga, e medida cada uma das diagonais. Os resultados são mostrados na fig. 2.

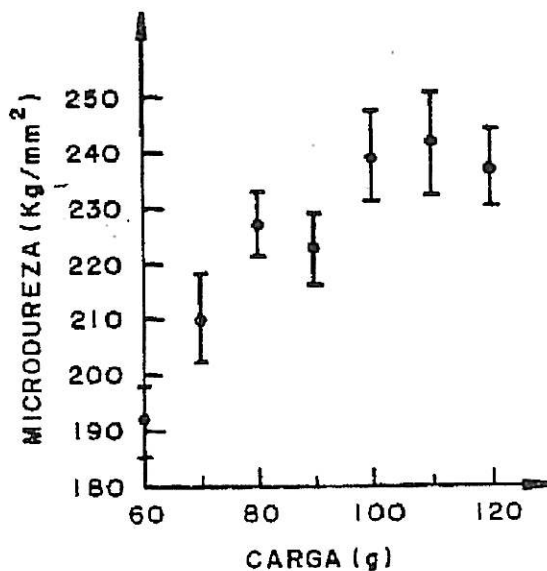


Fig.2 Microdureza Vickers em função da carga

É fato conhecido a diversidade dos valores da microdureza obtidos por diversas técnicas, ou laboratórios para uma mesma composição de vidro. Mas ainda que usando-se a mesma técnica, mesmo equipamento e sendo o mesmo pesquisador a efetuar as medidas podem-se obter resultados diferentes se as cargas empregadas estiverem abaixo da região onde H_v se torna constante. No caso dos vidros ZBLAN verificamos que isto ocorre em torno de 80g (fig.2). Abaixo destas cargas efeitos de superfície alteram os resultados.

MEDIDAS ULTRASÔNICAS

Medidas das velocidades ultrasônicas foram realizadas pelo método do pulso-eco, num gerador de pulsos MATEC 6600, com transdutores de quartzo. Uma descrição detalhada da técnica e deste equipamento foi feita por Ziemath [13].

Através das velocidades transversal (v_t) e longitudinal (v_l) pode-se calcular os módulos de Young (E), de cisalhamento (G), de compressibilidade (K), o coeficiente de Poisson (ν) e a velocidade média (v_m), usando-se as seguintes relações:

$$E = \rho v_t^2 \frac{3v_l^2 - 4v_t^2}{v_l^2 - v_t^2}$$

$$G = \rho v_t^2$$

$$K = \rho \frac{3v_l^2 - 4v_t^2}{3}$$

$$\nu = \frac{v_l^2 - 2v_t^2}{2(v_l^2 - v_t^2)}$$

$$v_m = \left\{ \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right\} \right\}^{-\frac{1}{3}}$$

Após medirmos v_t e v_l de algumas amostras, estas foram submetidas a tratamentos térmicos em temperatura onde ocorre nucleação e posteriormente novas medidas de velocidades ultrasônicas realizadas. A exemplo do que ocorre em outros sistemas vítreos [13], esperávamos observar variações das constantes elásticas com o tratamento térmico. Entretanto, até o presente estágio, as variações não foram

significativas, tabela II.

Tabela II - Constantes Elásticas de Vidros ZBLAN

Amostra	Tratamento temperatura/tempo	G (GPa)	E (GPa)	K (GPa)	ν	v_m (m/s)
16 A	sem	20,1	52,2	42,6	0,30	2368,5
16 A*	290°C/3	19,5	50,8	43,3	0,30	2330,0
II	sem	20,5	53,5	45,9	0,30	2373,9
II*	290°C/30 min	19,9	51,9	43,9	0,30	2421,3
7 A	sem	19,7	50,7	43,1	0,30	2184,1
7 A*	290°C/30 min	19,3	50,4	44,1	0,31	2308,6

III - CONCLUSÕES

Efeitos de superfície afetam as medidas de microdureza Vickers do vidro ZBLAN para cargas pequenas, observando-se um aumento de H_v com a carga até valores próximos de 80 g, tornando-se praticamente constante para cargas maiores. Portanto, cargas superiores a 80 g devem ser usadas nos testes de microdureza neste tipo de vidro.

As constantes elásticas dos vidros ZBLAN mantêm-se praticamente inalteradas após tratamento térmico.

Agradecimentos - Agradecemos o apoio financeiro da FAPESP, TELEBRAS, CNPq e JNICT.

REFERÊNCIAS

- 1 - M.J.Weber "Critical Materials Problems in Energy Production", ed. by C.Stein, Academic, New York (1976) 276
- 2 - M.Poulain e J.Lucas, Verres Réfract., 32 (1978) 505
- 3 - J.Lucas, J. Mat. Science 24 (1989) 1
- 4 - M.C.Brierley e P.W.France, Eletron. Lett., 23 (1987) 815
- 5 - W.J.Miniscalco et al. Eletron. Lett., 24 (1988) 28
- 6 - M.C.Brierley e C.A.Millar, Eletron. Lett., 24(1988) 436
- 7 - M.C.Brierley et al. Proc. Conf. on Lasers and Eletro-Optics (Anahein, Calif.

April 1988)

- 8 - S.A.Pollack e M.Robinson, *Electron. Lett.*, 24 (1988) 320
- 9 - M.C.Brierley e P.W.France, *Electron. Lett.* 24 (1988) 935
- 10 - M.C.Brierley, P.W.France e C.A.Millar, *Electron. Lett.*, 24 (1988) 539
- 11 - G.Mazé, "Critical Reports on Applied Chemistry - Fluoride Glasses" - vol. 27
ed. by A.E. Comyns, J.Wiley Et Sons (1989)
- 12 - C.T.Moynihan, *MRS Bull.* June 16/ August 15, (1987) 40
- 13 - E.C.Ziemath, M.A.Aegerter, J.A.Eiras- Anais 34^o Congresso Bras. de Cerâmica,
Blumenau / SC, (1990) 555