

Estabilidade térmica de vidros niobotungstenofosfato visando a obtenção de vitrocerâmicas funcionais

Deleon Nascimento Correa (IC), Italo Odone Mazali* (PQ) e Oswaldo Luiz Alves (PQ)

LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – UNICAMP
C. P. 6154, CEP 13081-970, Campinas, SP, Brasil, *mazali@iqm.unicamp.br; http://lqes.

Palavras Chave: vidros fosfatos, nióbio, tungstênio, cristalização, cerâmica funcional.

Introdução

O estudo da transformação de fase em vidros visa a estabilização da fase vítrea ou a obtenção de vitrocerâmicas com composição e morfologia específicas. O comportamento de um vidro frente à separação de fases pode ser estudado via métodos cinéticos, baseados no formalismo desenvolvido por Avrami, empregando medidas de análise térmica diferencial (DTA). O objetivo deste trabalho foi avaliar o papel dos metais de transição Nb e W na estabilidade térmica do sistema vítreo $6\text{Li}_2\text{O}-43\text{CaO}-(18-x)\text{NbO}_{5/2}-x\text{WO}_3-33\text{P}_2\text{O}_5$ (vLCNWP), $0 = x = 18$ mol%. Este sistema tem sido empregado para a obtenção de matizes porosas funcionais, para a construção de sistemas químicos integrados.

Resultados e Discussão

Diferentes composições vLCNWP foram obtidas pelo método de fusão-resfriamento (fusão: $1200^\circ\text{C}/1\text{h}$; recozimento: $T_g-50^\circ\text{C}/1\text{h}$). O DTA da amostra $x = 18$ apresentou um único pico de cristalização T_C^1 , enquanto com $x < 18$ foram observados dois eventos de devitrificação, caracterizado pelo surgimento de um segundo exotérmico T_C^2 em temperatura superior a T_C^1 (Tabela 1).

Tabela 1. Temperaturas T_g , T_C , intervalo $(T_x - T_g)$ e E_a :

Parâmetro/Sistema	$x = 18$	$x = 12$	$x = 06$	$x = 0$
T_g ($^\circ\text{C}$)	542	554	568	580
T_C^1 ($^\circ\text{C}$)	622	650	669	709
T_C^2 ($^\circ\text{C}$)	---	732	735	742
$(T_x^1 - T_g)$ ($^\circ\text{C}$)	80	96	101	129
$(T_x^2 - T_g)$ ($^\circ\text{C}$)	---	178	167	162
$E_a^{1^\circ}$ média	444	361	381	396
$E_a^{2^\circ}$ média	---	418	305	315

A complementaridade entre as técnicas XRD, Raman e FTIR evidencia que os picos T_C^1 nas curvas DTA estão associados unicamente à separação da fase cristalina $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. A adição de Nb promove a separação de outras fases cristalinas associadas ao pico T_C^2 . Pela Tabela 1 observa-se que a adição de Nb é acompanhada pelo aumento do intervalo $(T_x^1 - T_g)$,

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

caracterizando o aumento da estabilidade da rede vítrea frente à primeira separação de fase cristalina. A diferença $(T_x^2 - T_g)$ demonstra que a separação da segunda fase cristalina encontra resistência para $x = 18$ tornando-se mais susceptível com a adição de Nb. Tanto o Nb como o W são reportados na literatura como formadores/intermediários de rede. Como o Nb apresenta menor eletronegatividade do que o W, suas ligações Nb-O-P exibem maior caráter iônico em relação às ligações W-O-P, com caráter fortemente covalente. Em uma rede vítrea, ligações com caráter fortemente iônico são mais propícias a uma ruptura da rede, conduzindo ao processo de devitrificação. Tal fato pode explicar o aumento na temperatura inicial de devitrificação (separação da fase pirofosfato de cálcio) com o aumento de Nb porém, assim como um segundo evento de devitrificação caracterizado pela obtenção de fases cristalinas de Nb. Considerando a tendência do W em formar bronzes e sua ligação fortemente covalente, este permanece em rede, sem rompimento da cadeia P-O-W, formando uma fase não-cristalina. As energias de ativação de cristalização (E_a) foram obtidas pelo método de Kissinger e Kissinger-Augis-Bennet, considerando o deslocamento do máximo do pico T_C em diversas taxas de aquecimento. A $E_a^{1^\circ}$ demonstra que a separação de fase no sistema $x = 18$ demanda maior energia, pois temos separação exclusiva da fase $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Com a adição de Nb, a $E_a^{1^\circ}$ diminui em relação a $x = 18$, porém, aumenta com o teor de Nb. A $E_a^{2^\circ}$ evidencia que o Nb é mais favorável que o W para separação de fases cristalinas, pois $E_a^{2^\circ}$ também diminui com o Nb, corroborando com os dados de $(T_x^2 - T_g)$. O gráfico de Ozawa para o T_C^1 no sistema $x = 18$, indicou o índice de Avrami, nas diferentes temperaturas de truncamento, entre 3,1 e 4,6 sugerindo um crescimento controlado por interface.

Conclusões

Em vidros niobotungstenofosfato, o W favorece a separação exclusiva da fase $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ na frente de devitrificação, permanecendo em uma fase vítrea enquanto o Nb conduz a uma devitrificação total do sistema vítreo.

Agradecimentos

À Fapesp (Proc. nº 05/56426-0) e IM²C.