

Estudo da cristalização de vidros de fosfato de tungstênio.

Jesiel Vieira Lino (IC), Gaël Yves Poirier* (PQ) e Fábía Castro Cassanjes (PQ).

gael@unifal-mg.edu.br

Departamento de Ciências Exatas, Universidade Federal de Alfenas-MG, Alfenas-MG, Brasil.

Palavras Chave: vidro, fosfato, tungstênio, cristalização

Introdução

Vidros fosfatos contendo tungstênio apresentam propriedades ópticas específicas oriundas da presença do metal de transição na rede vítrea como fotocromismo ou propriedades ópticas não lineares. Estas propriedades estão relacionadas à alta concentração de WO_3 nos vidros e a formação de clusters altamente polarizáveis de WO_6 . Portanto, a obtenção de nanocristais de WO_3 nesses vidros é de grande interesse para otimizar essas propriedades ópticas. A obtenção de tais vitrocerâmicas transparentes requer um mecanismo de cristalização de volume dominante em relação à cristalização de superfície. Nesse trabalho, amostras vítreas foram preparadas no sistema $(99,5-x)NaPO_3-xWO_3-0,5CeO_2$ com $x=40, 50$ e 60 e os processos de cristalização estudados por análise térmica e difração de raios X.

Resultados e Discussão

Amostras vítreas de composição $(99,5-x)NaPO_3-xWO_3-0,5CeO_2$ com $x=40, 50$ e 60 foram preparadas pela técnica de fusão-choque térmico: os componentes de partida foram triturados e fundidos em cadinhos de platina à $1000^\circ C$ durante 30min, vertidos num molde de aço e deixados em recozimento durante 4 horas. A figura 1 apresenta as curvas DTA e a tabela 1 as temperaturas características das amostras obtidas.

Como já descrito anteriormente, o valor de T_g aumenta com a concentração de WO_3 devido ao aumento da conectividade da rede vítrea. As amostras vítreas aparentemente apresentam 2 picos de cristalização. A posição do primeiro pico pouco intenso varia com a concentração enquanto o segundo pico é encontrado em torno de $710^\circ C$. Medidas de difração de raios X mostraram que o primeiro pico é referente à cristalização de CeO_2 e o segundo pico referente à cristalização de WO_3 . Trabalhos anteriores mostraram que composições vítreas similares sem CeO_2 não apresentam fenômenos de cristalização. Esse resultado sugere que o óxido de cério favorece a precipitação da fase principal WO_3 . Como a fase CeO_2 precipita antes da fase principal, pode-se sugerir que os cristais de CeO_2 agem como núcleos de cristalização para precipitação de WO_3 .

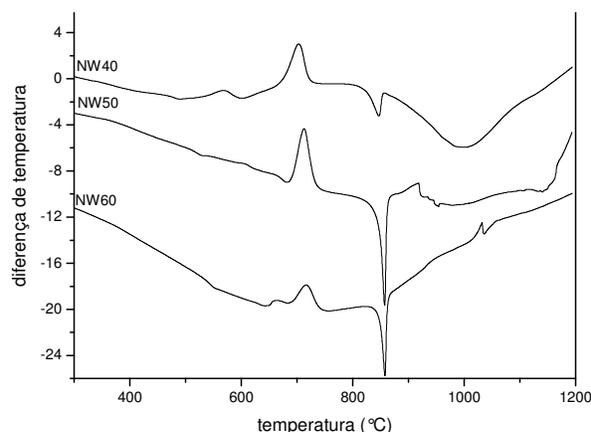


Figura 1. Curvas DTA das amostras vítreas preparadas.

Amostra	T_g	T_{x_1}	T_{x_2}	T_f
NW40	473	568	702	827
NW50	514	605	713	833
NW60	537	662	716	841

Tabela 1. Temperaturas características das amostras vítreas preparadas.

Medidas de microscopia eletrônica e Micro-Raman serão realizadas para confirmar esse mecanismo e identificar a presença de micro ou nanocristais de cada fase cristalina.

Conclusões

Vidros foram preparados no sistema $(99,5-x)NaPO_3-xWO_3-0,5CeO_2$ com $x=40, 50$ e 60 e analisados por DTA e difração de raios X. Os resultados indicam que ocorre precipitação de CeO_2 seguido de WO_3 com aumento da temperatura. Esse comportamento sugere que CeO_2 favorece a precipitação de WO_3 e pode ser útil na preparação de vitrocerâmicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPEMIG e o CNPq pelo apoio financeiro e as bolsas de Iniciação Científica concedidas.