

ESPECTROSCOPIA    MOSSBAUER    EM    VIDROS    E    VITRO-CERAMICOS  
FERRO-ALCALINO-SILICIOSOS

TESE DE MESTRADO

por

Antônio Jeferson de Deus Moreno

FORTALEZA - CEARA

1 9 9 1

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

M842e Moreno, Antônio Jeferson de Deus.

Espectroscopia Mossbauer em vidros e vitro-cerâmicos ferro-alcaninos -silenciosos /  
Antônio Jeferson de Deus Moreno. – 1991.  
80 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa  
de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1991.

Orientação: Prof. Dr. Miguel Antônio Borges de Araújo.

1. Mossbauer, Espectroscopia de. 2. Magnetismo. I. Título.

CDD 530

---

ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER EM VIDROS E VITRO-CERAMICOS  
FERRO-ALCALINO-SILICIOSOS

Antonio Jeferson de Deus Moreno

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Comissão Julgadora:

Miguel Antônio Borges de Araújo (UFC)

Orientador

Tereza Verônica Vieira Costa (UFC)

Carlos Larica (UFES)

Aprovada em 16 de outubro de 1991.

Aos meus familiares  
Darimar, Michelle, Clícia e Wesley.

Este trabalho foi financiado  
pelo Conselho Nacional de  
Pesquisa - CNPq. e FINEP.

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Miguel Borges de Araújo, pela orientação neste trabalho, pelo apoio, incentivo e amizade.

Ao prof. Dr. Vicente Walmick A. Vieira, pelo apoio, sugestões e discussões sobre os resultados.

Ao prof. Cleuton Freire pela ajuda nas medidas de raios-X.

Ao prof. Dr. José Evangelista C. Moreira, pela indicação para o 2º Curso Nacional de Verão de Novos Materiais - USP-São Carlos.

Aos demais profs. que contribuíram para a minha formação.

Ao Dr. Ervino Carlos Ziemath, pela orientação na produção de amostras.

Ao colega José Ramos Gonçalves pela ajuda na computação.

Aos colegas Alfred, Ana Emília, Carla, Eraldo, Guilherme, Jacinto, Kleber, Marcos, Pádua, Paulo de Tarso, Raimundo, Regina Célia, Regina Márcia, Sanclayton e Simone, pela amizade.

Aos demais colegas do curso de Pós-Graduação pelo companheirismo.

Ao bolsista Marcos pelas medidas de raios-X.

Ao pessoal da oficina mecânica e criogenia nas pessoas de Sales, Ismael, Ronaldo, Vezamar, Batata e Adauto, pelos serviços a mim prestados.

Ao pessoal da eletrônica nas pessoas de Benedita, Carla,

Edna, Edmar, Elias e Everton, pelos serviços de eletrônica prestados ao Laboratório Mössbauer.

Ao pessoal da biblioteca nas pessoas de João, Mariluse e Vera, pelos trabalhos de biblioteca.

Ao pessoal da secretaria nas pessoas de Ana Cleide, Creuza, Fátima e Lindoura pela ajuda no decorrer dos trabalhos.

Aos demais docentes, funcionários e serventes deste departamento, cuja dedicação permite o bom andamento dos trabalhos.

## SUMÁRIO

Lista de figuras .....	I
Lista de tabelas .....	V
Resumo .....	VI
Abstract .....	VII
Introdução .....	VIII
Capítulo 1 - Espectroscopia Mössbauer .....	1
1.1 Fluorescência nuclear .....	1
1.2 Efeito Mössbauer .....	3
1.2.1 - Propriedades nucleares do $^{57}\text{Fe}$ .....	4
1.2.2 - Deslocamento isomérico .....	5
1.2.3 - Desdobramento quadrupolar .....	9
1.2.4 - Estrutura magnética hiperfina .....	13
1.2.5 - Interações magnéticas e quadrupolares combinadas ....	16
1.3 Superparamagnetismo .....	17
Capítulo 2 - A técnica experimental.....	19
2.1 Instrumentação .....	19
2.2 Ajuste dos espectros .....	22
Capítulo 3 - Vidros: Introdução teórica .....	23
3.1 Definição de vidro .....	23
3.2 Transição vítrea .....	24
3.3 Cristalização .....	25
3.4 Nucleação homogênea .....	27
3.5 Taxa de nucleação .....	30
3.6 Nucleação heterogênea .....	33
3.7 Regime não estacionário .....	33

3.8	Crescimento de núcleos cristalinos .....	34
Capítulo 4	Espectroscopia Mössbauer em vidros e vitro-cerâmicos quarternários formados à base de silício, sódio, cálcio e ferro	37
4.1	Introdução	37
4.2.1	- Preparação das amostras .....	39
4.2.2	- Tratamentos térmicos .....	40
4.3	Vidros quaternários - resultados e discussão .....	41
4.4	Vidro-cerâmicos quaternários resultados e discussão	48
Capítulo 5	- Espectroscopia Mössbauer em vidros e vitro-cerâmicos ternários formados à base de silício, cálcio e ferro .....	62
5.1	Introdução	62
5.2.1	- Preparação das amostras .....	63
5.2.2	- Tratamentos térmicos .....	64
5.3	Vidros ternários - resultados e discussão .....	65
5.4	- Vitro-cerâmicos ternários - resultados e discussão ..	72
Referências	.....	79

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1	Curvas de emissão e absorção para núcleos livres.....	2
Fig. 1.2 -	Esquema do decaimento do $^{57}\text{Co}$ radioativo	5
Fig. 1.3	Deslocamentos dos níveis de energia nucleares devido a vizinhança eletrônica	6
Fig. 1.4 -	Deslocamento isomérico em relação ao canal de velocidade zero .....	8
Fig. 1.5 -	(a) Desdobramento quadrupolar e (b) seu espectro Mössbauer correspondente .....	10
Fig. 1.6 -	(a) Desdobramento magnético do $^{57}\text{Fe}$ e seu (b) espectro Mössbauer correspondente	14
Fig. 1.7 -	Sub-níveis nucleares para interações elétricas e magnéticas combinadas	16
Fig. 2.1 -	Diagrama de blocos do equipamento Mössbauer .....	21
Fig. 2.2 -	Sincronização entre o movimento da fonte e o avanço de endereço do multicanal .....	22
Fig. 3.1 -	Variação do volume específico de um material vítreo em função da temperatura .....	26
Fig. 3.2 -	Variação do potencial químico em função do tamanho	
Fig. 3.3 -	Soma das energias de volume e superfície de um embrião ( $\Delta G$ )	30
Fig. 3.4 -	Variações da taxa de nucleação, $I$ , e da velocidade de crescimento dos núcleos, $u$ , em função da temperatura.....	33
Fig. 3.5 -	Duplo poço de potencial representando o mecanismo	

	de crescimento de cristais .....	36
Fig. 4.1 -	Espectros Mössbauer para amostras quaternárias com diferentes frações molares de ferro .....	43
Fig. 4.2 -	Espectros Mössbauer para amostras quaternárias com fração molar de ferro de 0,47 .....	44
Fig. 4.3 -	Difratogramas de raios-X ( $K\alpha$ -Cu 40kV,20mA) para amostras quaternárias com diferentes frações molares de ferro .....	44
Fig. 4.4 -	Diagrama de equilíbrio de fases de metasilicatos de sódio e cálcio .....	45
Fig. 4.5 -	Difratogramas de raios-X ( $K\alpha$ -Cu 40kV,20mA) de amostra quaternária com $x = 0,47$ e hematita queimada a $1160^{\circ}\text{C}$ .....	46
Fig. 4.6 -	Espectro Mössbauer de vidro quaternário tipo A com $x = 0,16$ e tratamentos térmicos de (a) 5h e (b) 15h a $750^{\circ}\text{C}$ .....	51
Fig. 4.7 -	Espectro Mössbauer de vidro quaternário tipo A com $x = 0,16$ e tratamentos térmicos de 20h a (a) $750^{\circ}\text{C}$ . (b) $650^{\circ}\text{C}$ e (c) $550^{\circ}\text{C}$ .....	54
Fig. 4.8 -	Espectro Mössbauer de vidro quaternário tipo B, com $x = 0,16$ e tratamentos térmicos de 5h, 10h, 15h e 20h a $750^{\circ}\text{C}$ .....	55
Fig. 4.9 -	Espectro Mössbauer a 14K, de amostra quaternária tipo B, com $x = 0,16$ e tratamento térmico de 10h a $750^{\circ}\text{C}$ .....	57
Fig. 4.10 -	Difratogramas de raios-X ( $K\alpha$ -Cu 40kV,20mA) para amostra quaternária tipo B, com $x = 0,16$ tratada	

	termicamente por 10h e 20h à temperatura de 750°C .	58
Fig. 4.11	- Espectro Mössbauer a 300K, de amostra quaternária tipo B, com $x = 0,10$ e tratamento térmico de 3h a 750°C .....	59
Fig. 4.12	- Espectro Mössbauer a 14K, de amostra quaternária tipo B, com $x = 0,10$ e tratamento térmico de 3h a 750°C .....	59
Fig. 4.13	- Espectro Mössbauer de amostra quaternária tipo B com $x = 0,10$ e tratamento térmico de 40h a 750°C, obtidos a (a) 300K, (b) 150K e (c) 14K .....	60
Fig. 4.14	- Espectro Mössbauer de amostra quaternária tipo B com $x = 0,04$ e tratamento térmico de 3h a 750°C, obtidos a 14K .....	61
Fig. 5.1	- Espectro Mössbauer obtido a 300K, de amostra ternária com $x = 0,084$ e razões $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ iguais a (a) 2/3 e (b) 1 .....	68
Fig. 5.2	- Espectro Mössbauer obtido a 300K, de amostra ternária com $x = 0,084$ e razões $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ igual a 3/2. Note-se a presença de ferro metálico, evidenciada pelo sexteto .....	68
Fig. 5.3	- Espectro Mössbauer obtido a 300K, em amostra ternária com $x = 0,154$ e razão $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ igual a 1 .	72
Fig. 5.4	- Espectro Mössbauer obtido a 300K em amostra tipo C.	75
Fig. 5.5	- Difratoóramas de raios-X ( $K\alpha$ -Cu 40kV, 20mA) para amostra ternária tipo C .....	75
Fig. 5.6	- Espectro Mössbauer obtido a 300K em amostra tipo D.	76
Fig. 5.7	- Espectro Mössbauer obtido a 14K, em amostra	

	ternária tipo D .....	77
Fig. 5.8 -	Difratogramas de raios-X ( $K\alpha$ -Cu 40kV, 20mA) para amostra ternária tipo D .....	78

## LISTA DE TABELAS

Tab. 1.3.1 -	Probabilidades relativas para transições dipolares $3/2, 1/2$ .....	15
Tab. 4.1	Parâmetros Mössbauer para amostras quaternárias, tomados à temperatura ambiente. Os valores de $\delta$ são medidos em relação ao ferro metálico	47
Tab. 4.2	Parâmetros Mössbauer para amostras A com $x = 0,16$ , com tratamento térmico à temperatura de $750^{\circ}\text{C}$ . $\delta$ é medido em relação ao ferro metálico .....	52
Tab. 4.3 -	Parâmetros Mössbauer para amostras quaternárias com $x = 0,16$ . Os valores de $\delta$ são medidos em relação ao ferro metálico .....	56
Tab. 5.1	Composição e razão $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ das amostras ternárias	65
Tab. 5.2	Parâmetros Mössbauer dos vidros ternários .....	67
Tab. 5.3	Valores dos deslocamentos isoméricos para $\text{Fe}^{3+}$ em função da concentração de silício .....	70
Tab. 5.4	Composição, razão $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ e área relativa do $\text{Fe}^{3+}$ .....	71
Tab. 5.5	Parâmetros Mössbauer das amostras C, obtidos a $300\text{K}$ , $\delta$ é medido em relação ao ferro metálico ....	74
Tab. 5.6	Parâmetros Mössbauer das amostras D, $\delta$ é medido em relação ao ferro metálico .....	7

## RESUMO

A espectroscopia Mössbauer é usada como técnica básica no estudo de dois tipos de vidros siliciosos: a) quaternários com composição dada por  $(1 - x)(0,50\text{SiO}_2, 0,45\text{Na}_2\text{O}, 0,05\text{CaO})x\text{Fe}_2\text{O}_3$  com  $0,01 < x < 0,47$ , b) ternários com composição dada por  $(1 - x)[(1 - y)\text{SiO}_2, y\text{CaO}]x\text{Fe}_2\text{O}_3$  onde  $x$  assume os valores 0,084 e 0,154 e  $y$  valores tais que a razão  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  seja igual a 2/3, 1, 4/3, 3/2 e 2. Nos vidros quaternários, o ferro apresenta-se unicamente como  $\text{Fe}^{3+}$  em ambos sítios octaédricos e tetraédricos da matriz vítrea. Para amostras com  $x \geq 0,28$ , o ferro ocorre também na forma de um óxido identificado como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Nos vidros ternários, o ferro ocorre como  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em sítios octaédricos e tetraédricos e ainda como ferro metálico ( $\alpha\text{-Fe}$ ) ou magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Para os vidros ternários, discutem-se com algum detalhe as reações de oxi-redução envolvidas. Os Processos de cristalização para ambos os tipos de vidro, quaternários e ternários, tratados termicamente, são observados e qualitativamente analisados com base na teoria clássica de nucleação cristalina em vidros...

## ABSTRACT

Mössbauer spectroscopy is used to study two types of silicate glasses: a) quaternary glasses with compositions  $(1-x)(0,50\text{SiO}_2, 0,45\text{Na}_2\text{O}, 0,05\text{CaO})x\text{Fe}_2\text{O}_3$  where  $0.01 < x < 0.47$ , (b) ternary glasses with composition  $(1-x)[(1-y)\text{SiO}_2, y\text{CaO}]x\text{Fe}_2\text{O}_3$  where  $x$  takes values of 0,084 and 0,154 e  $y$  values such that the ratio  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  is equal to  $2/3$ ,  $1$ ,  $4/3$ ,  $3/2$  and  $2$ .

For quaternary glasses, the Mössbauer spectra reveal the presence of only  $\text{Fe}^{3+}$  in both octahedral and tetrahedral coordinations. For glasses with  $x \geq 0,28$  the Mössbauer spectra reveal the presence of an iron oxide, identified as haematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). For ternary glasses, the iron occurs as  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  at octahedral and tetrahedral sites and also as metallic iron ( $\alpha\text{-Fe}$ ) and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Reduction processes in these glass-forming melts are discussed. Crystallization processes, for annealed samples, glass-ceramics, are observed and qualitatively analyzed based on classical volume nucleation theory in glasses.

## INTRODUCAO

O estudo de materiais amorfos tais como vidros e vitro-cerâmicos que possuem uma combinação única de propriedades, tem sido de suma importância em ciência dos materiais nos últimos anos. O vitro-cerâmico é um material contendo microcristais sustentados pela matriz vítrea residual. A aplicação tecnológica e o desafio na formulação de modelos físicos para os materiais amorfos, isto é, desenvolver física do estado sólido sem periodicidade de rede, requer um enorme esforço experimental no sentido de obter o máximo de informações sobre o sistema. O elemento chave no entendimento da relação entre as propriedades físicas macroscópicas destes materiais e sua microestrutura, é o conhecimento do arranjo atômico, da simetria média dos sítios, do caráter das ligações químicas, da mobilidade dos cátions, dos estados de oxidação e dos processos de nucleação cristalina.

Várias técnicas espectroscópicas tem sido usadas para investigação de materiais amorfos, no entanto, nenhuma delas isoladamente mostrou-se suficiente para a determinação da microestrutura de tais materiais. Neste trabalho usam-se conjuntamente a espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X com a finalidade de caracterizar vidros e vitro-cerâmicos alcalino-siliciosos contendo ferro. Trabalhos anteriores (Levy(1976), Iwamoto(1972), Veal(1982), Lipinska-Kalita(1988) realizados em vidros siliciosos contendo ferro, analisaram a variação das propriedades físicas com a composição. Na interpretação do efeito da composição no comportamento dos vidros,

foram usados vários modelos. Nestes modelos, foi geralmente considerado que cátions ácidos tais como  $\text{Si}^{4+}$  são formadores de estruturas ocupando sítios tetraédricos numa rede de ânions de oxigênios. Cátions tais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Fe}^{2+}$  foram considerados modificadores de estrutura ocupando somente sítios octaédricos. Foi atribuído aos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , ocupação tanto das posições octaédricas como das tetraédricas, isto é, o  $\text{Fe}^{3+}$  seria tanto um formador como um modificador de estrutura, portanto de comportamento anfotérico. As modificações nas propriedades físicas destes materiais também podem ser atribuídas a variações na distribuição de cátions ferrosos e férricos entre os sítios octaédricos e tetraédricos. No caso dos materiais vitro-cerâmicos (vidros tratados termicamente) estima-se que variações nas propriedades físicas podem em parte, ser ditadas pelo grau de nucleação dentro da matriz vítrea. Apesar de já ter sido realizado um razoável número de trabalhos em vidros contendo ferro, usando o último como prova, os resultados mostram um certo grau de divergência, notadamente no que diz respeito ao número de coordenação para íons ferrosos e aos processos de nucleação cristalina. Baseados nos resultados experimentais e em considerações teóricas, principalmente termodinâmicas, inferimos sobre os processos de separação de fases e nucleação cristalina nos vitro-cerâmicos. Também, a partir dos nossos resultados, fazemos considerações a respeito das reações de redução e oxidação que são de extrema importância na descrição e entendimento da microestrutura dos vidros e vitro-cerâmicos.

No capítulo 1 deste trabalho apresentamos uma revisão da

absorção ressonante nuclear e o efeito Mössbauer. No capítulo 2 é descrita a instrumentação Mössbauer e os demais aspectos experimentais deste trabalho. Apresentamos no capítulo 3 um resumo da teoria clássica de nucleação cristalina homogênea e de crescimento de núcleos cristalinos. No capítulo 4 fazemos a apresentação e discussão dos dados obtidos em vidros e vitro-cerâmicos quaternários preparados pela fusão dos óxidos de silício, cálcio, sódio e ferro. Os resultados de raios-X e espectroscopia Mössbauer permitem-nos inferir sobre o estado de oxidação do ferro na matriz vítrea, a coordenação de seus sítios e a caracterização dos óxidos de ferro presentes nos vitro-cerâmicos, quer tais óxidos surjam por saturação ou por nucleação. No capítulo 5, tratamos com amostras ternárias, formadas à base dos óxidos de silício, cálcio e ferro e onde fazemos as mesmas inferências supracitadas.

# CAPITULO 1

## ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

### 1.1 FLUORESCÊNCIA NUCLEAR RESSONANTE

Fluorescência nuclear ressonante de raios gama é o processo no qual os raios gama emitidos durante o decaimento de núcleos radioativos são absorvidos e espalhados por núcleos semelhantes chamados absorvedores que são excitados para o mesmo estado de excitação do núcleo emissor.

Pelo princípio da incerteza de Heisenberg, o espectro de energia dos raios gama emitidos ou absorvidos pelos núcleos do  $^{57}\text{Fe}$  possui largura de linha dada por

$$\Gamma = \frac{0,693\hbar}{\tau_{1/2}} = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ eV} \quad 1.1$$

onde  $\tau_{1/2}$  é a meia-vida do  $^{57}\text{Fe}$  no estado excitado correspondente a 14,4 keV. Assim, o que se tem é uma distribuição de energia em torno da energia  $E_\gamma$  do raio gama. Essa distribuição, tanto no processo de emissão quanto no de absorção, é dada pela fórmula de Breit-Wigner (Wertheim, 1964)

$$I(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad 1.2$$

cuja representação tem a forma de uma Lorentziana. Usando a lei da conservação do momento, conclui-se que ocorrerá recuo do núcleo com energia  $E_r$  dada por

$$\Gamma = \frac{h}{2m\lambda} = 0,002 \text{ eV} \quad 1.3$$

sempre que houver emissão ou absorção de fótons. Vê-se então que deve existir uma diferença de  $2E$  entre as energias do estado excitado do núcleo emissor(fonte) e do núcleo absorvedor (fig 1.1).

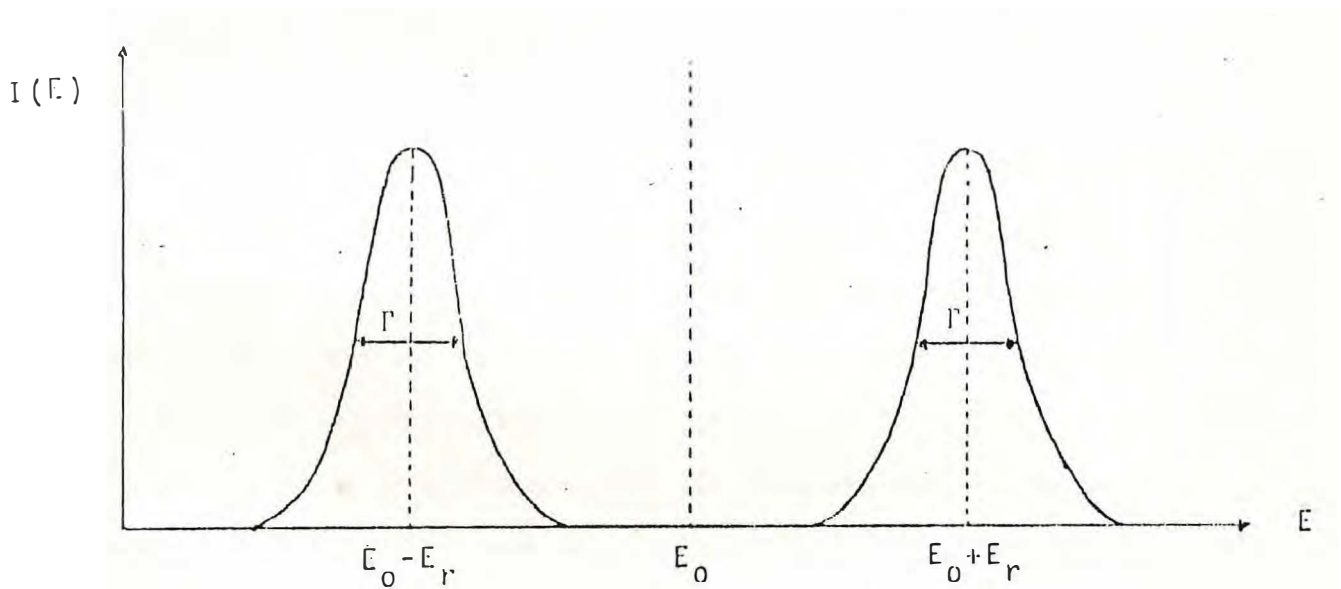


Fig. 1.1 - Curvas de emissão e absorção para núcleos livres.

Comparando as equações 1.1 e 1.3, vemos que para os núcleos de  $^{57}\text{Fe}$ ,  $2E \gg \Gamma$  e por conseguinte é necessário compensar a diferença de energia para que haja interssecção entre os espectros de emissão e absorção ou seja, para que ocorra a absorção ressonante. As compensações de energia são frequentemente feitas através do efeito Doppler linear de 1<sup>ª</sup> ordem ou do aumento das larguras de linha usando energia térmica. No primeiro caso, o acréscimo de energia é calculado por

$$E = \frac{v}{c} E_{\gamma} \quad 1.4$$

## 1.2 EFEITO MÖSSBAUER

Em 1957, Rudolf L. Mössbauer trabalhava em sua tese de doutorado quando observou que o pico no espectro de intensidade de absorção ressonante em experiências de fluorescência nuclear em átomos de irídio ocorria quando a velocidade da fonte era zero e que a diminuição da temperatura do conjunto fonte-absorvedor produzia um aumento na absorção ressonante. Em sua interpretação, Mössbauer afirmou haver conseguido obter fluorescência nuclear sem compensação de energia e interpretou seus resultados admitindo que tanto os núcleos da fonte quanto os do absorvedor estavam ligados a uma rede cristalina de massa infinita. O aumento da fluorescência com a diminuição da temperatura pode ser entendido quando consideramos que os núcleos não são rigidamente ligados à rede pois são livres para vibrar; contudo, a vibração da rede é um fenômeno quântico, existindo uma probabilidade de ocorrência de emissão e absorção sem recuo. Esta probabilidade, chamada fração de recuo livre, é calculada pela expressão. (Whertheim,1964)

$$f = \exp \left\{ - \frac{(4\pi^2 \langle x^2 \rangle)}{\lambda^2} \right\} \quad 1.5$$

onde  $\langle x^2 \rangle$ , que é a amplitude média quadrada de vibração na direção do raio gama, é calculada no intervalo de tempo igual à vida média do nível nuclear envolvido no processo de emissão dos raios gama e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio gama. Para um sólido de Debye, escreve-se (Kurkjian,1970)

$$f = \exp \left\{ - \frac{3E_r}{2k_B \theta_D} \left[ 1 + 4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{\exp x} \right] \right\} \quad 1.6$$

onde  $\theta_D$  é a temperatura de Debye,  $T$  é a temperatura absoluta e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Para baixas temperaturas, teremos

$$\int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{\exp(x) - 1} \approx \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \quad 1.7$$

logo

$$f = \exp \left\{ - \frac{E_r}{k_B \theta_D} \left[ \frac{3}{2} - \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right] \right\} \quad T \ll \theta_D \quad 1.8$$

e no zero absoluto, teremos

$$f = \exp \left\{ - \frac{3E_r}{2k_B \theta_D} \right\} \quad 1.9$$

Para altas temperaturas,  $T \gg \theta_D$ , escreve-se

$$f = \exp \left\{ - \frac{6E_r T}{k_B \theta_D} \right\} \quad 1.10$$

Observa-se que a fração de recuo livre tende a um valor constante para baixas temperaturas e que decai exponencialmente com  $T$  em altas temperaturas.

### 1.2.1 PROPRIEDADES NUCLEARES DO $^{57}\text{Fe}$

O  $^{57}\text{Co}$  decai por captura de elétrons para o  $^{57}\text{Fe}$  excitado com energia de excitação igual a 136KeV que por sua vez decai para o estado fundamental com 91% de probabilidade de emitir gamas com energia de 14,4KeV que produzem energia de recuo em

núcleos de ferro livres de apenas 0,002eV e portanto convenientes para experiências com fluorescência nuclear(fig. 1.2). Sua meia-vida relativamente longa produz largura de linha da ordem de  $10^{-9}$ eV, tornando possível detectar variações energéticas muito pequenas.

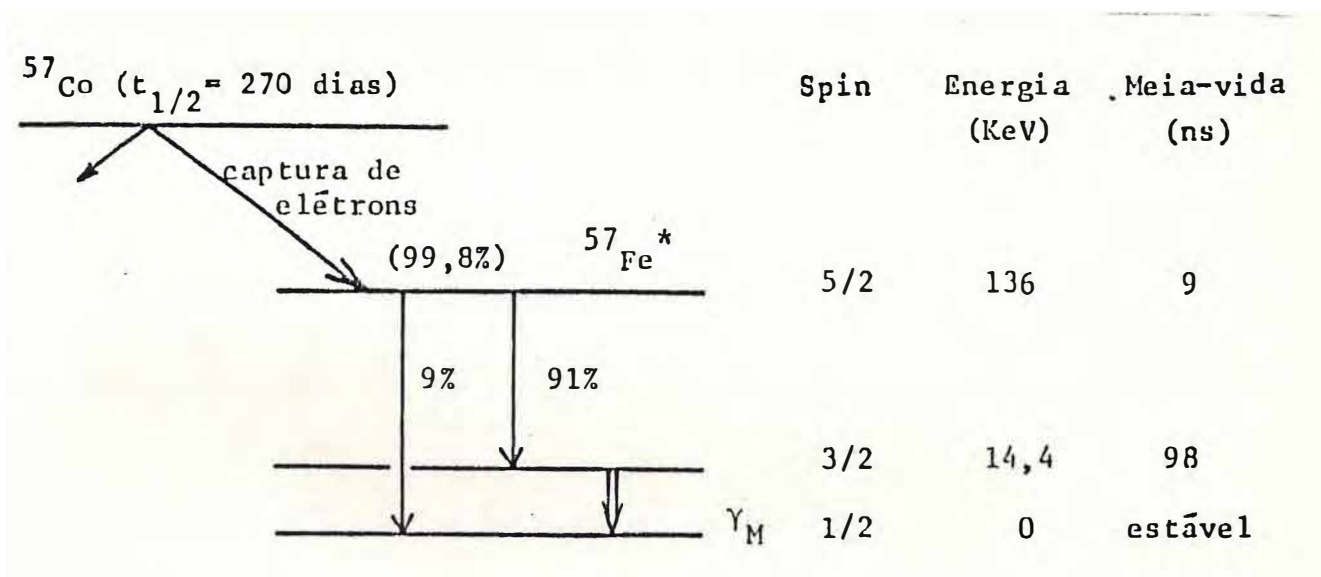


Fig. 1.2 - Esquema de decaimento do  $^{57}\text{Co}$  radioativo

### 1.2.2 DESLOCAMENTO ISOMERICO( $\delta$ )

Mössbauer observou que a absorção ressonante máxima ocorria com velocidade relativa entre absorvedor e fonte igual a zero. Entretanto, foi observado posteriormente que a posição de máxima absorção no espectro de velocidade para uma dada fonte de raios gama depende da fórmula química do absorvedor ou seja, depende da vizinhança do átomo ressonante.

A carga elétrica nuclear interage eletrostaticamente com a carga eletrônica, que por sua vez depende de sua vizinhança

sólida, resultando numa alteração  $\Delta E$  no nível de energia nuclear, com valores diferentes para os estados fundamental e excitado. Isto significa que a energia de transição é diferente da que teria o núcleo isolado. Observa-se assim que um mesmo núcleo deve ter energias de transição diferentes quando situado em materiais diferentes, devido a diferenças nas estruturas eletrônicas. Desta forma a energia de transição do núcleo emissor poderá ser diferente da energia de transição do núcleo absorvedor (Fig. 1.3).

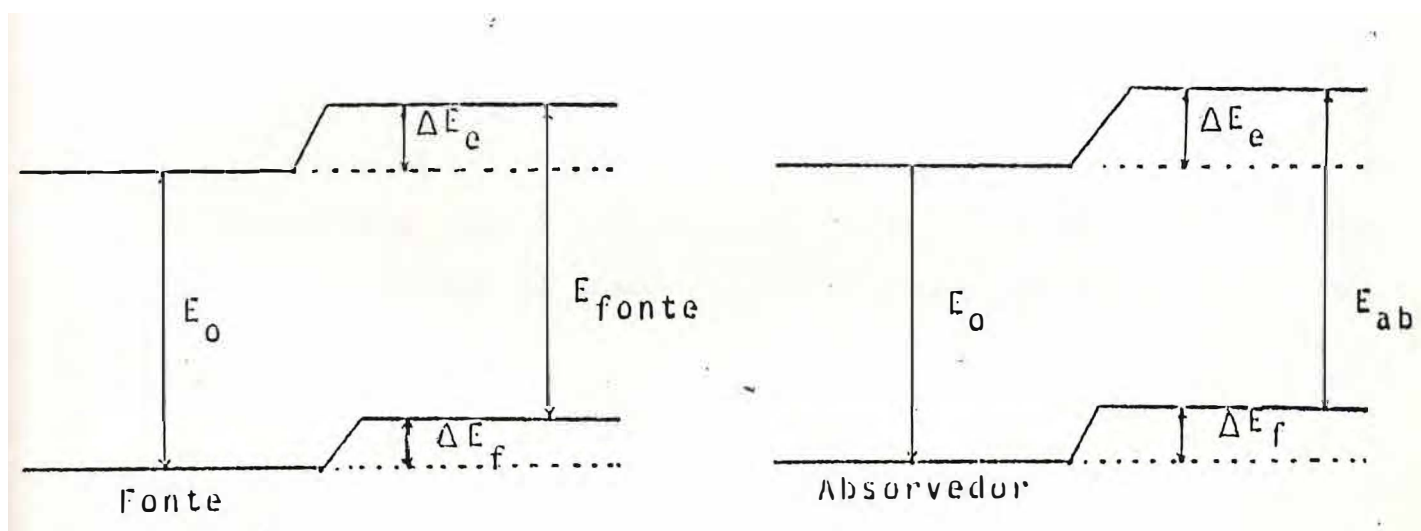


Fig 1.3 - Deslocamento dos níveis de energia nucleares devido a vizinhança eletrônica.

O deslocamento isomérico pode ser determinado classicamente, calculando-se a diferença de energia entre as interações eletrostáticas da carga eletrônica presente no núcleo de raio  $R$  nos estados excitado e fundamental. Considerando uma distribuição esférica de carga, pode-se calcular a variação na energia do núcleo pela teoria da perturbação

$$\Delta E = \int P_{(r)} [V_{e(r)} - V_{f(r)}] dr \quad 1.11$$

onde  $V_{e(r)}$  e  $V_{f(r)}$  são os potenciais eletrostáticos nos estados excitado e fundamental e  $P_{(r)}$  é a densidade eletrônica de carga no núcleo. Portanto esta energia pode ser expressa como

$$2\pi Ze^2 |\psi_{s(0)}|^2 R^2 \quad 1.12$$

A variação acima é diferente para cada nível de energia do núcleo e portanto a mudança de energia do gama emitido por um núcleo excitado será

$$\delta E = \Delta E - \Delta E_f, \quad 1.13$$

logo,

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi_{s(0)}|^2 \left( R_e^2 - R_f^2 \right). \quad 1.14$$

Esta quantidade não é mensurável; mas, a diferença entre as variações de energia do absorvedor e da fonte que é calculada pela expressão

$$\delta = \delta E_a - \delta E_f = \frac{2\pi}{5} Ze^2 \left( R_e^2 - R_f^2 \right) \left( |\psi_{s(0)}|_a^2 - |\psi_{s(0)}|_f^2 \right) \quad 1.15$$

ou ainda por

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Ze^2 \left( |\psi_{s(0)}|_a^2 - |\psi_{s(0)}|_f^2 \right) \frac{R^2 \delta R}{R} \quad 1.16$$

que é chamada deslocamento isomérico, é facilmente medida em relação ao centro do espectro de um absorvedor padrão ao qual é atribuído o valor zero de velocidade (Fig. 1.4).

O raio do núcleo do  $^{57}\text{Fe}$ , no estado fundamental é maior que o raio do núcleo no estado excitado. Desta forma, o

deslocamento isomérico no  $^{57}\text{Fe}$  diminui com o aumento da densidade eletrônica no núcleo. A expressão do deslocamento isomérico possui dois fatores, o primeiro é estritamente nuclear e o segundo, que contém as densidades eletrônicas no núcleo, é basicamente um parâmetro químico. A sua sensibilidade às variações da densidade eletrônica no núcleo torna a espectroscopia Mössbauer uma técnica muito poderosa para a caracterização dos estados de oxidação dos átomos Mössbauer, porque o acréscimo de elétrons na camada d (para o caso do ferro) produz um decréscimo na densidade eletrônica no núcleo devido à blindagem dos elétrons 3s e vice-versa. Neste caso, a variação negativa de  $\delta R$  implica no aumento do deslocamento isomérico sempre que houver diminuição na densidade eletrônica no núcleo. Assim, o  $\text{Fe}^{2+}$  possui deslocamento isomérico bem maior que o  $\text{Fe}^{3+}$

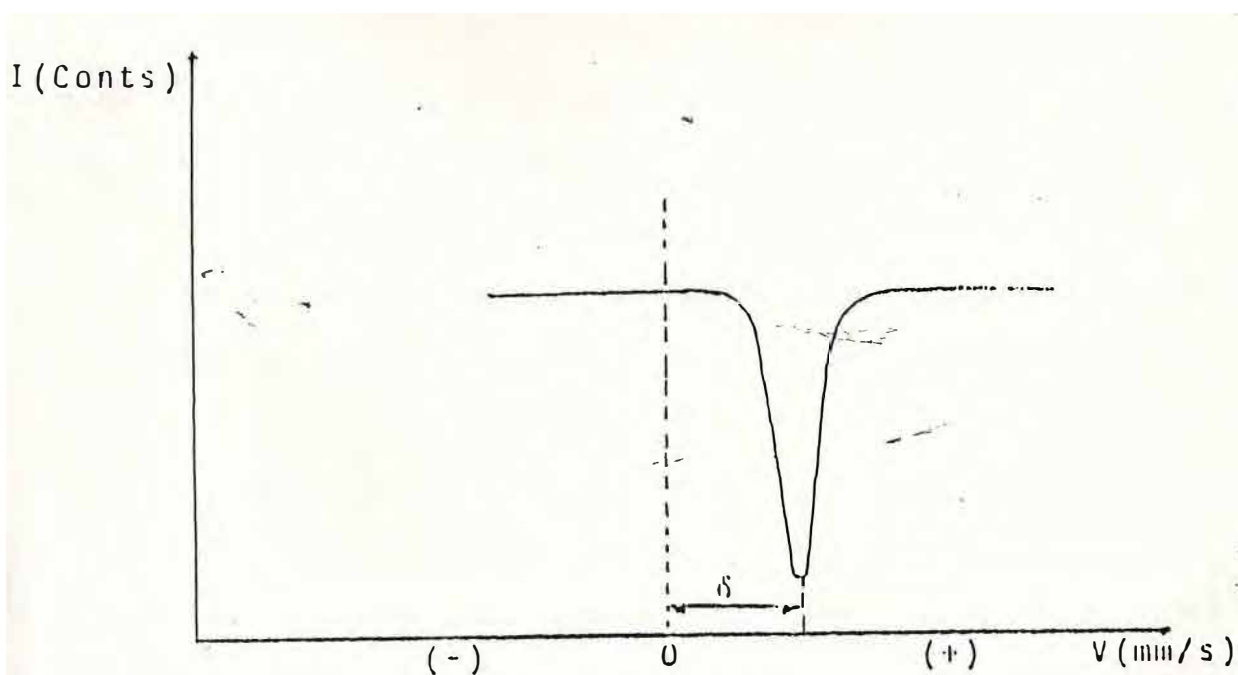


Fig 1.4 - Deslocamento isomérico em relação ao canal de velocidade zero.

### 1.2.3 DESDOBRAMENTO QUADRUPOLAR ( $\Delta E_Q$ )

No cálculo do deslocamento isomérico foi suposta uma distribuição esférica de carga ao núcleo que é verdadeira apenas para estados com spin 1/2. Para estados excitados, a distribuição de carga do núcleo torna-se assimétrica (alongada ou achatada) e introduz ao hamiltoniano um termo referente à interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e o gradiente de campo elétrico produzido pelas cargas extranucleares com simetria diferente da cúbica. Esta interação levanta parcialmente a degenerescência do estado excitado (fig 1.5a) dando origem ao desdobramento quadrupolar (fig 1.5b).

A parcela do hamiltoniano referente à interação quadrupolar é escrita na forma

$$H = \vec{Q} \cdot \vec{\nabla E} \quad 1.16$$

onde  $\vec{Q}$  é o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e suas componentes são calculadas por

$$Q_{ij} = \int \rho_{(r)} x_i x_j d^3x \quad 1.17$$

e o tensor  $\vec{\nabla E}$ , que é calculado pela expressão abaixo, é o gradiente de campo elétrico

$$\nabla E = \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix} \quad 1.18$$

e pode ser diagonalizado produzindo três componentes dependentes pois obedecem a equação de Laplace ou seja

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad 1.19$$

em pontos onde a distribuição de carga é nula. Usualmente toma-se

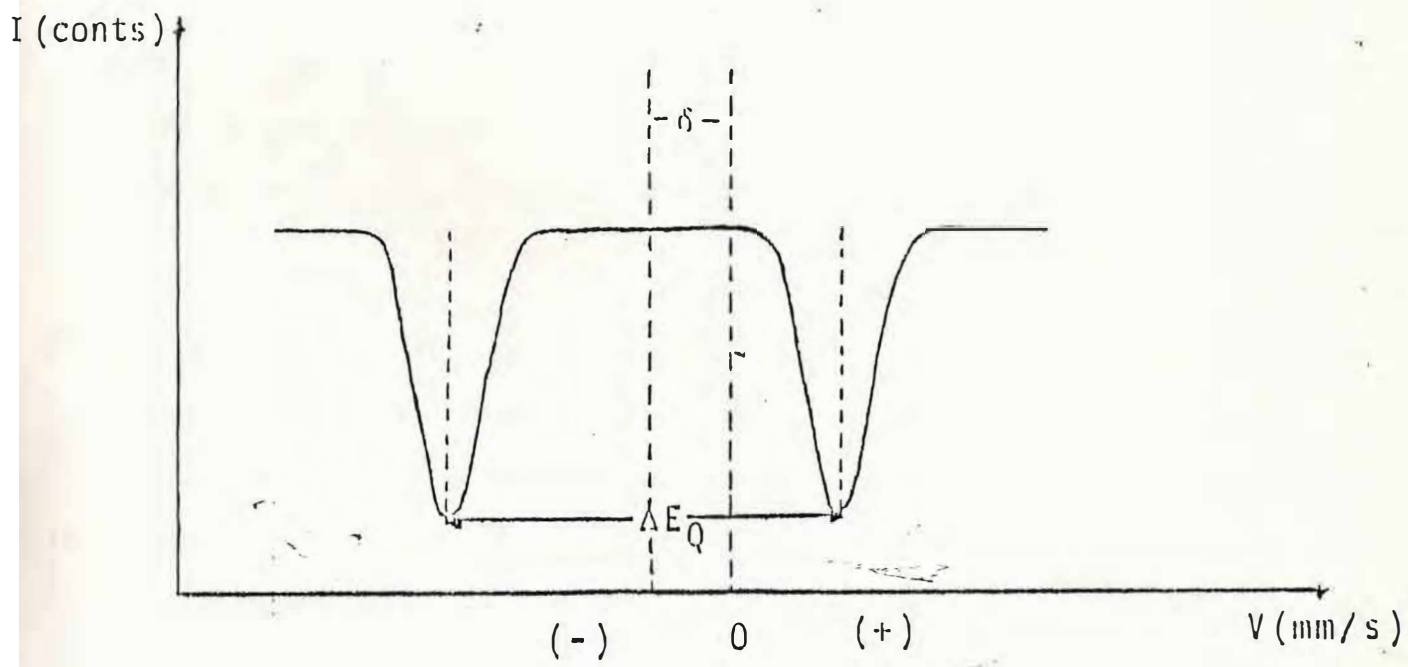
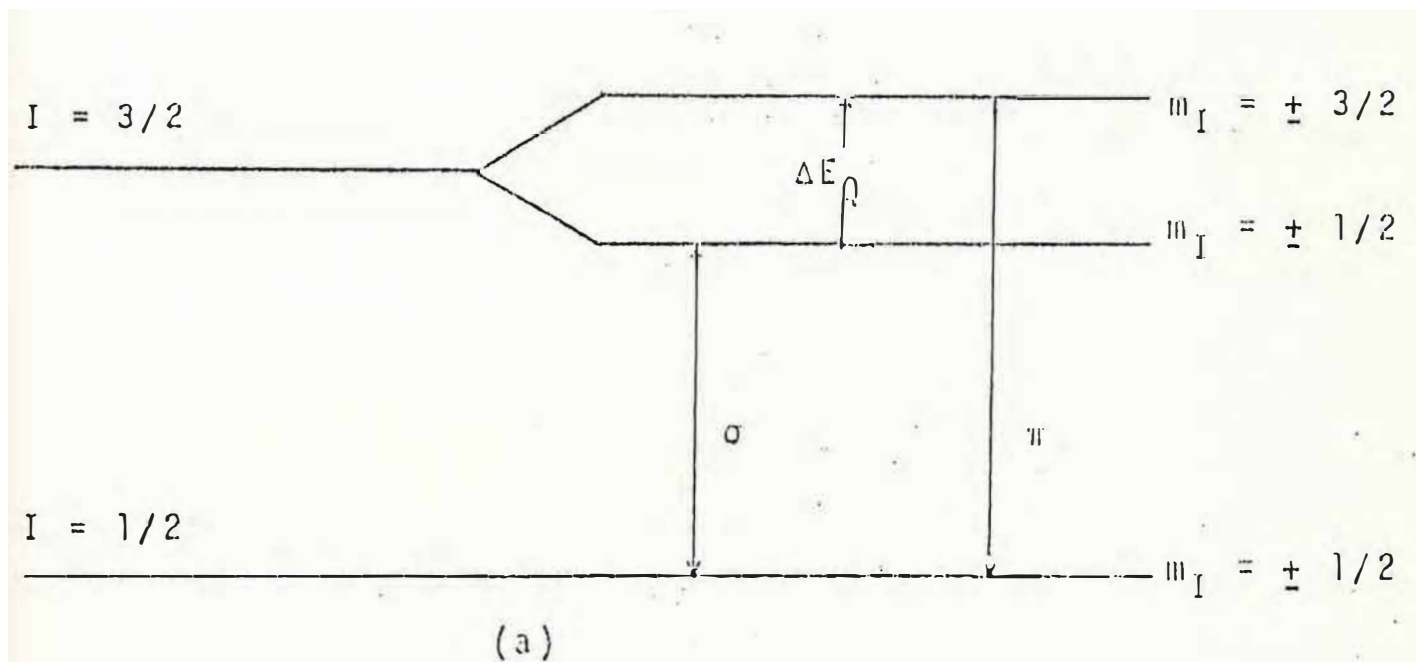


Fig 1.5 - (a) Desdobramento quadrupolar do  $^{57}\text{Fe}$  e (b) seu espectro Mössbauer correspondente.

$V_{zz} = eq$  e  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ , (parâmetro de assimetria), como componentes independentes que são escolhidas de modo que  $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$ , assim  $0 \leq \eta \leq 1$ .

O gradiente de campo elétrico pode ser produzido tanto por elétrons da camada incompleta quanto pelas cargas dos ligantes. Para o ferro trivalente com spin alto, os elétrons externos apresentam distribuição esférica e não contribuem com o gradiente de campo elétrico no núcleo. Assim, seu desdobramento quadrupolar é consequência apenas das distorções produzidas na rede cristalina. A introdução de um elétron no íon de ferro, fazendo-o passar de  $Fe^{3+}$  spin alto para  $Fe^{2+}$  spin alto, quebra a simetria dos elétrons externos e o gradiente de campo elétrico passa a ter contribuições tanto da rede quanto dos elétrons de valência e sua expressão pode ser colocada na forma (Bancroft, 1973)

$$V_{zz} = eq = (1 - R)q_{val} + (1 - \gamma_{\infty})q_{red} \quad 1.20$$

onde  $\gamma_{\infty}$  e R são conhecidos como "fator de antiblindagem" e "fator de blindagem" de Sternheimer respectivamente e não alteram os sinais das parcelas pois o fator de blindagem é aproximadamente igual a 0,2 enquanto que o fator de antiblindagem é negativo, sendo comum encontrar situações onde este fator assuma valores da ordem de -10.

As contribuições de valência dos átomos de ferro podem ser calculadas por (Bancroft, 1973)

$$q_{val} = \frac{4}{7} \langle r_d^{-3} \rangle \left\{ \begin{array}{l} N_{d_{z^2}} + N_{d_{x^2-y^2}} + N_{d_{xy}} \\ \frac{1}{2} \left( N_{d_{xz}} + N_{d_{yz}} \right) \end{array} \right\} \quad 1.21$$

onde  $\langle r \rangle_d$  é uma média dos raios dos orbitais d, N é a população

orbital. O  $q_{v_{a1}}$  advem tanto do campo cristalino ( $q_c$ ) quanto dos orbitais moleculares ( $q_{om}$ ) e, para o  $Fe^{2+}$ , o termo  $q_{cc}$  é preponderante sobre  $q_{om}$ . Se o  $Fe^{2+}$  estiver em sítio perfeitamente octaédrico teremos  $N_{d_2} = 1$ ,  $N_d = N_{d_{xz}} = N_{d_{yz}} = 1,3$ , e conseqüentemente sua contribuição de valência será zero. Entretanto, para sítios sem simetria octaédrica perfeita, os compostos de  $Fe^{2+}$  sofrem distorção Jahn-Teller que levanta a degenerescência dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  dos elétrons 3d, modificando a população dos orbitais que por sua vez produzirão gradiente de campo cristalino dado por

$$q_{cc} = \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle \left\{ \frac{1 - \exp(-\Delta/k_B T)}{1 + 2 \exp(-\Delta/k_B T)} \right\} \quad 1.22$$

onde  $\Delta$  é a energia de separação entre  $d_{xy}$  e  $d_{xz}, d_{yz}$ . Nota-se que à medida que o sítio é distorcido,  $\Delta$  é aumentado e portanto ocorre redução no desdobramento quadrupolar que torna-se menos dependente da temperatura. Os termos  $q_{red}$  e  $q_{om}$  são normalmente menores que  $q_{cc}$ , mas na maioria dos casos possuem sinais contrários a  $q_{cc}$ , implicando em redução do desdobramento quadrupolar em relação ao produzido pelas cargas do campo cristalino.

O hamiltoniano representando a interação de um núcleo com spin  $I$  e momento de quadrupolo  $Q$  interagindo com um gradiente de campo elétrico pode ser escrito como (Greenwood, 1971)

$$H = \frac{1}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad 1.23$$

onde  $I_{\pm} = I_x \pm I_y$  e  $I_x$  e  $I_y$  são componentes do operador spin

nuclear. Em situações onde o parâmetro de assimetria é igual a zero, os autovalores são dados por

$$E_a = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3m_z^2 - I(I + 1)] \quad 1.24$$

onde  $m = I, I - 1, \dots, -I$ , portanto o desdobramento quadrupolar poderá ser calculado como

$$E_a(3/2, \pm 3/2) - E_a(3/2, \pm 1/2) = \frac{e^2 q Q}{2} \quad 1.25$$

onde  $E_a(3/2, \pm 3/2)$  e  $E_a(3/2, \pm 1/2)$  são as energias do núcleo absorvedor no estado excitado.

#### 1.2.4 ESTRUTURA MAGNETICA HIPERFINA.

O caráter ferromagnético do  $^{19}\text{F}$  possibilita a observação da estrutura fina tanto no estado fundamental quanto no estado excitado isto é, a interação entre o campo magnético e o momento de dipolo magnético do núcleo provoca o levantamento da degenerescência dos níveis energéticos nucleares.

O hamiltoniano que descreve a interação entre o momento magnético nuclear e o campo magnético no núcleo é

$$H_m = -\mu \cdot H = -g\mu_n I \cdot H \quad 1.26$$

onde  $g$  é o fator de Landé nuclear,  $\mu_n$  é o magneton nuclear e os níveis de energia obtidos são dados por

$$E_m = -\mu H m_I / I = -g\mu_n H m_I, \quad 1.27$$

com  $m_I$  podendo assumir os valores

$$m_I = I, I - 1, \dots, -I. \quad 1.28$$

Assim, observa-se que a degenerescência do estado nuclear de spin

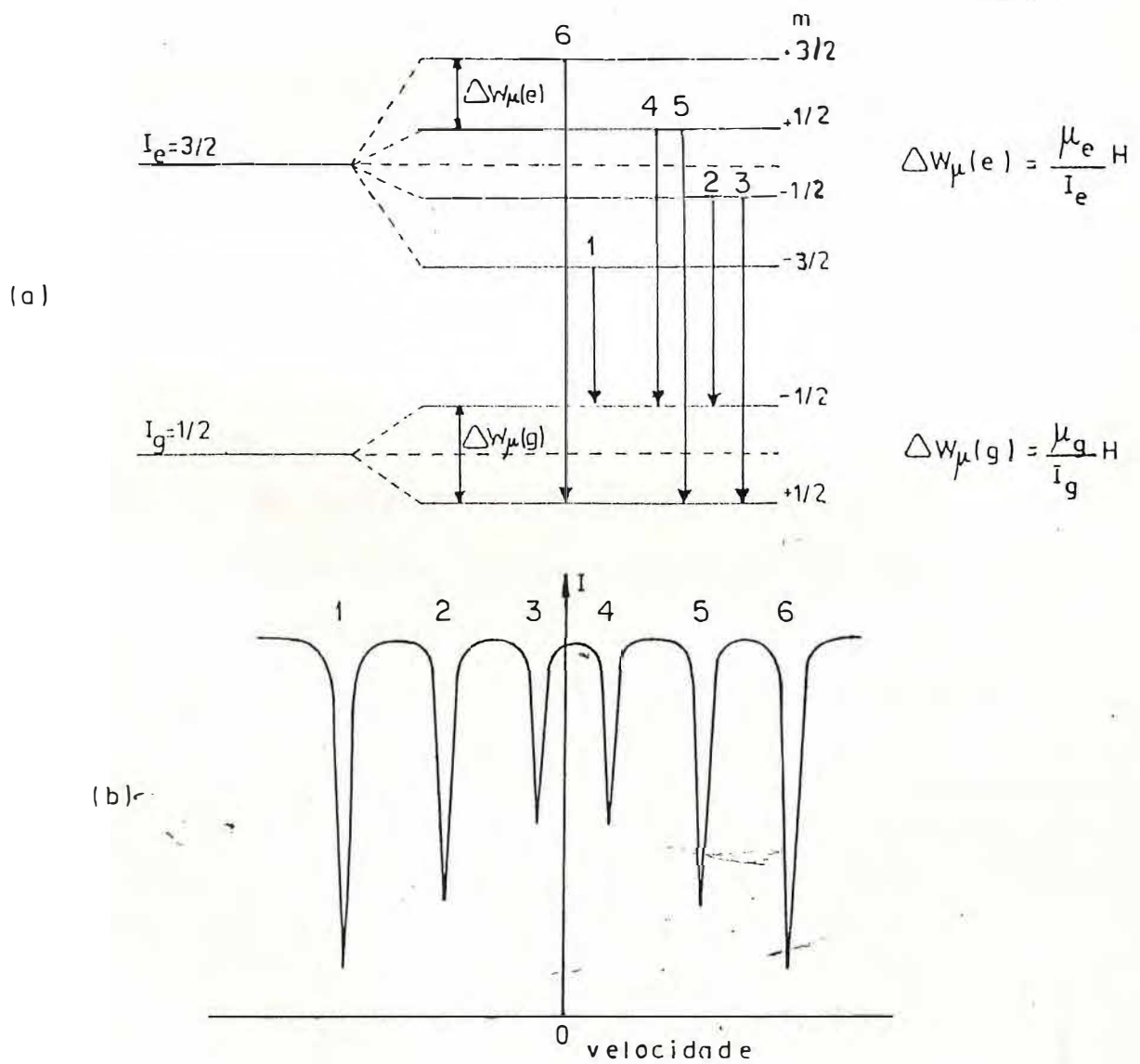


Fig 1.6 - (a) Desdobramento magnético do  $^{57}\text{Fe}$  e (b) seu espectro Mössbauer correspondente.

I é levantada, aparecendo  $2I + 1$  sub-estados igualmente espaçados.

Os diagramas energéticos e as transições possíveis para o  $^{57}\text{Fe}$  estão mostrados na fig. 1.6. As transições são determinadas pela regra de seleção  $\Delta m = 0, \pm 1$ , que reflete a conservação da paridade e do momento angular.

As intensidades das linhas dependem do ângulo entre a direção do raio gama e o vetor campo magnético efetivo no núcleo. A probabilidade de ocorrência de cada transição entre um sub-estado excitado e um sub-estado fundamental é dada por

$$P_{(I_e \rightarrow I_f, m_e \rightarrow m_f)} = [C_{(m_e, m_f)}]^2 F(\theta) \quad 1.29$$

onde

$$F(\theta) = 1 + (1/4)[3\Delta m^2 - 2][3\cos^2\theta - 1] \quad 1.30$$

e  $C_{(m_e, m_f)}$  são os coeficientes de Clebsh-Gordon.

Para amostras policristalinas em meio isotrópico encontra-se a tabela abaixo.

Tabela 1.3.1 - Probabilidades relativas para transições dipolares 3/2, 1/2.

$m_e$	$m_f$	$\Delta m$	$C_{(m_e, m_f)}$	$F(\theta)$	Intensidade relativa para policristais
+3/2	+1/2	+1	1	$(3/4)(1 + \cos^2\theta)$	3
+1/2	+1/2	0	2/3	$(3/2)\text{sen}^2\theta$	2
-1/2	+1/2	-1	1/3	$(3/4)(1 + \cos^2\theta)$	1
+1/2	-1/2	+1	1/3	$(3/4)(1 + \cos^2\theta)$	1
-1/2	-1/2	0	2/3	$(3/2)\text{sen}^2\theta$	2
-3/2	-1/2	-1	1	$(3/4)(1 + \cos^2\theta)$	3

### 1.2.5 INTERAÇÕES MAGNÉTICAS E QUADROPOLARES COMBINADAS

Quando as interações quadrupolares e magnéticas agirem simultaneamente e  $e^2qQ \ll H$ , poderemos tratar as interações quadrupolares como uma perturbação de primeira ordem das interações magnéticas e os autovalores da energia de cada sub-estado serão dados por (Greenwood,1971)

$$E = -g\mu_N H_m + (-1)^{|m_I|+1/2} (e^2qQ/4) [(3\cos^2\theta-1)/2] \quad 1.31$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o vetor campo magnético e o eixo principal do tensor gradiente de campo elétrico. O espectro magnético resultante ainda possui seis linhas, mas agora, seus espaçamentos serão alterados de acordo com a fig. 1.7.

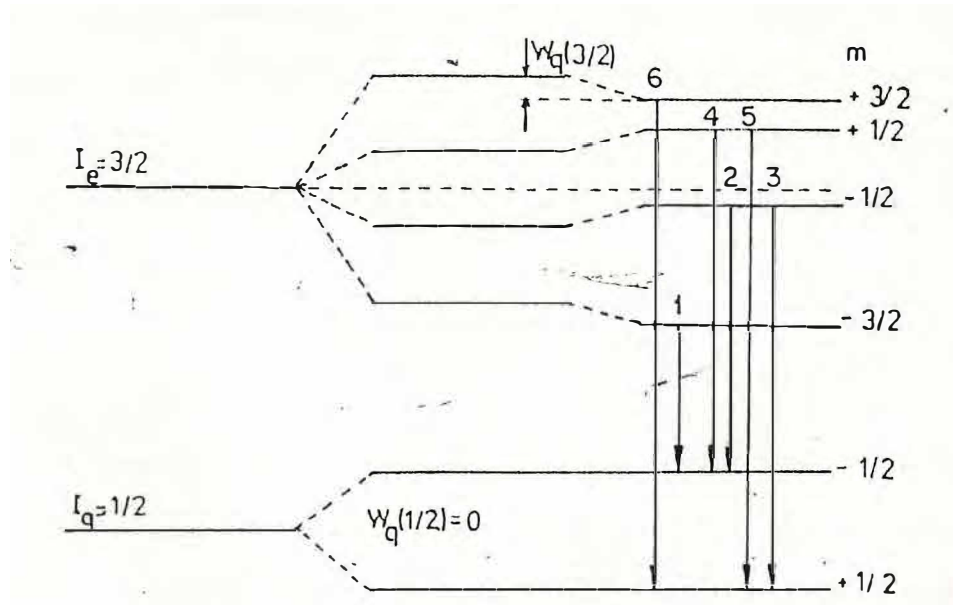


Fig. 1.7 Sub-níveis nucleares para interações elétricas e magnéticas combinadas.

O centro dos espectros magnéticos em átomos de ferro em sítios perfeitamente simétricos coincidem com o centro de gravidade, entretanto, quando os átomos de ferro estão em sítios com simetria diferente da cúbica, ocorrerá deslocamento do centro do espectro. Este desvio vale

$$\Delta E_Q = (1/2) [(L_6 - L_5) - (L_2 - L_1)] \quad 1.32$$

nos casos em que  $\eta = 0$  e o campo magnético é paralelo à componente z do gradiente de campo elétrico.  $L_i$  representa a i-ésima linha no espectro Mössbauer.

### 1.3 SUPERPARAMAGNETISMO

Em muitos casos os compostos de ferro apresentam magnetização em direção preferencial chamada direção de fácil magnetização. Fisicamente existe uma competição entre a ordem e a desordem magnética refletida pela razão entre as energias de anisotropia e térmica. O cálculo das energias térmica e de anisotropia é feito respectivamente pelas equações (Cohen, 1980)

$$E_{(T)} = k_B T \quad 1.33$$

e

$$E_{(\theta)} = KV \text{sen}^2 \theta \quad 1.34$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, K é a constante de anisotropia, V é o volume das partículas e  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização e o eixo de fácil magnetização.

De acordo com a equação da energia de anisotropia, os pontos de energia mínima correspondem a  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ , e são

separados por uma barreira de energia igual a  $KV$ .

Quando o material magnético apresenta simetria uniaxial, a probabilidade do vetor de magnetização das partículas formar um ângulo entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  com a direção de fácil magnetização é calculada pela expressão (Mørup, 1980)

$$f(\theta)d\theta = \frac{\exp[-E(\theta)/k_B T] \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp[-E(\theta)/k_B T] \sin\theta d\theta} \quad 1.35$$

Quando  $E(\theta)$  for muito maior do que  $k_B T$ ,  $f(\theta)$  será diferente de zero apenas quando  $\theta$  assume valores próximos aos ângulos que definem os eixos de fácil magnetização. Esta é a situação em que os cristais estão magneticamente ordenados. Para valores menores de  $E(\theta)$  em relação a  $k_B T$ , ocorre flutuação do vetor magnetização em torno dos eixos correspondentes ao mínimo (excitação coletiva). Finalmente, quando  $E(\theta)/k_B T \approx 1$ , o vetor magnetização possui uma probabilidade significativa de vencer a barreira que separa os dois mínimos (relaxação superparamagnética).

O período de relaxação superparamagnética em um microcristal ferromagnético é dado pela expressão (Néel, 1949)

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad 1.36$$

onde  $\tau$  assume valores entre  $10^{-9}$  s e  $10^{-11}$  s, que é menor que o tempo de observação do espectrômetro Mössbauer ( $10^{-8}$  s).

## CAPITULO 2

### A TECNICA EXPERIMENTAL

#### 2.1 INSTRUMENTAÇÃO

A coleta dos dados foi efetuada com espectrômetro Mössbauer de aceleração constante na geometria de transmissão composto dos seguintes elementos (veja diagrama de bloco na fig 2.1):

1. Uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de ródio
2. Um transdutor-MWE, modelo MR250
3. Um gerador de funções MWE, modelo FG2
4. Um multicanal - TRACOR NORTHERN, modelo TN 1705
5. Um analisador-ELSCINT, modelo SCA-N-3
6. Um amplificador - ELSCINT, modelo CAV-N-1
7. Um pré-amplificador - ELSCINT, modelo CAN-1
8. Uma fonte de alta tensão - ELSCINT, modelo HV-N-1A
9. Um contador proporcional com uma mistura gasosa de Kriptônio e dióxido de carbono - REUTER - STOKES.
10. Um microcomputador PC 286 acoplado com interface de comunicação paralela e uma impressora
11. Um refrigerador de circuito fechado, com hélio gasoso, capaz de atingir temperaturas de 14K.

Vimos anteriormente que a fonte de raios gama de um espectrômetro Mössbauer necessita movimentar-se para compensar a diferença de energia entre o gama emitido pela fonte e a energia

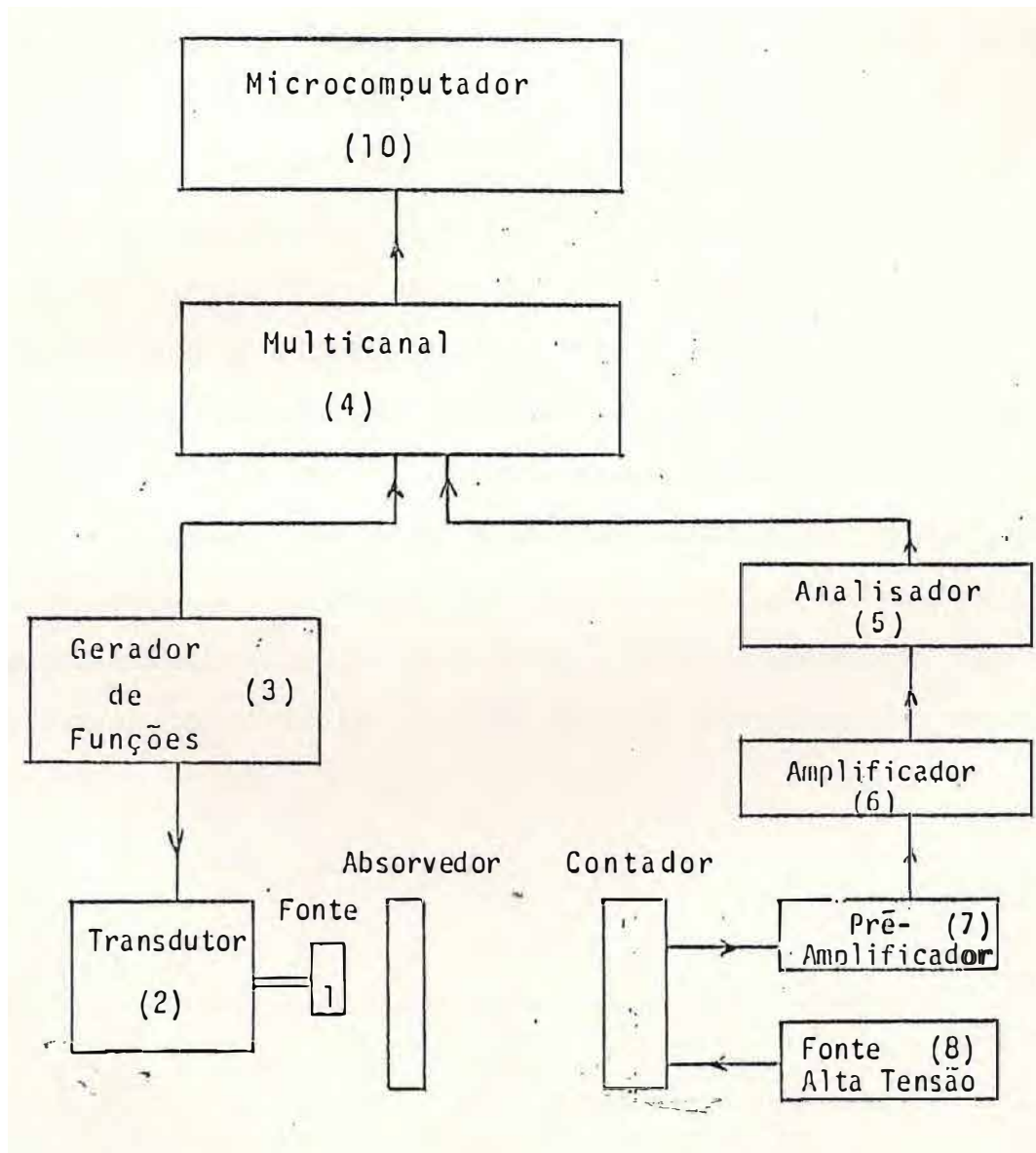


fig. 2.1 Diagrama de blocos do equipamento Mössbauer

necessária para excitar os átomos de ferro da amostra, que encontram-se inseridos em matriz diferente. Este movimento vibratório é feito por um transdutor eletromecânico acoplado à fonte e comandado por um gerador de funções operando no modo triangular. O multicanal opera com 512 canais no modo "multi-channel-scaling" com avanço de canais sincronizado com o movimento da fonte (fig. 2.2). Os raios gama não absorvidos pela amostra, atingem o contador proporcional, gerando pulsos que são duplamente amplificados e enviados ao analisador monocanal. O analisador é munido de um discriminador cuja janela e linha de base são ajustadas, de modo a deixar passar de preferência os gamas de energia 14,4KeV, que são enviados a um multicanal devidamente sincronizado com a fonte. O transporte dos dados para o microcomputador é feito através de uma interface de comunicação paralela.

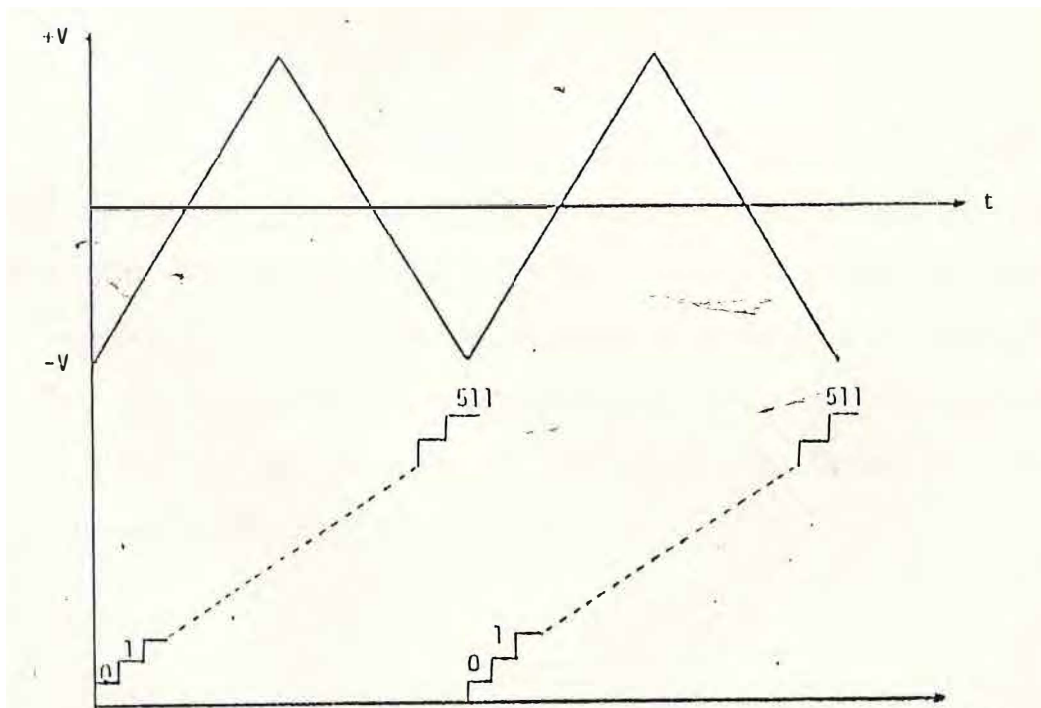


Fig. 2.2 sincronização entre o movimento da fonte e o avanço de endereço do multicanal.

## 2.2 - AJUSTE DOS ESPECTROS

Os espectros Mössbauer foram ajustados em um computador PC - 286, utilizando-se uma versão do programa MOSPEC de A. J. Stone, H. J. Aagaard e J. Finger adaptado no Laboratório Mössbauer da UFC.

Os dados experimentais são processados fazendo-se um "folding", isto é, a superposição das partes espectro e imagem correspondente às velocidades positivas e negativas da fonte. A curva teórica é obtida através de uma soma de Lorentzianas, onde os parâmetros iniciais, intensidade, largura e posição das linhas, são fornecidos. O ajuste é feito utilizando-se o método iterativo dos mínimos quadrados entre a curva experimental e a teórica. O critério de ajuste é a função  $\chi^2$  definida por

$$\frac{\sum (y_i - y_i^0)^2}{Y_i^0} \quad 2.1$$

onde  $y_i$  e  $y_i^0$  são os pontos teóricos e experimentais respectivamente. Processando o programa, todos os parâmetros de entrada são impressos já ajustados e apresentando os respectivos erros teóricos, assim como os espectros teóricos e experimentais.

O espectrômetro foi calibrado usando-se como absorvedor padrão, uma folha de ferro metálico de 25 $\mu$ m de espessura, fornecida pela New England Nuclear.

## CAPITULO 3

### 3. VIDROS: INTRODUÇÃO TEORICA

#### 3.1 DEFINIÇÃO DE VIDRO

A definição de vidros dada pela maioria das pessoas é de uma substância sólida, dura e frágil, obtida pela fusão de uma mistura de óxidos e a consequente solidificação por resfriamento rápido de maneira a não permitir a cristalização. Em 1945, a American Society for Testing Material, propôs a seguinte definição para vidro: "produto inorgânico obtido pela fusão de óxidos que foi resfriado até atingir a condição de rigidez, sem sofrer cristalização". Todavia, esta definição é atualmente inaceitável pois é possível obter vidros orgânicos, assim como produzir material vítreo utilizando métodos diferentes tais como deposição eletroquímica, evaporação a vácuo e outros (Ziemath, 1990)

Para produzir vidros pelo método tradicional, necessita-se fundir deformadores de estrutura, tais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , etc... que são responsáveis pela amorfização da estrutura do vidro, com óxidos formadores de estrutura dentre os quais os mais comuns são  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . A produção de vidros está condicionada à obediência das seguintes regras, conhecidas por regras de Zachariasen (Vlack, 1920):

Regra 1: cada átomo de oxigênio não pode coordenar-se com mais de dois átomos metálicos;

Regra 2: os átomos metálicos devem possuir baixo número de coordenação;

Regra 3: os poliedros de oxigênio ligam-se somente através dos vértices e não pelas faces ou arestas;

Regra 4: três ou mais vértices de cada coordenação poliédrica precisam ser compartilhados.

Atualmente, a definição de vidro mais aceita entre os físicos é: "Vidro é um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea" (Doremus, 1973).

### 3.2. A TRANSIÇÃO VÍTREA

Durante o resfriamento de um amorfo fundido que se encontra na forma de líquido super-resfriado, suas propriedades termodinâmicas derivativas tais como calor específico, coeficiente de dilatação, densidade, etc... podem sofrer alterações bruscas em determinado valor da temperatura chamada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que é considerado o ponto em que o material amorfo transforma-se de um líquido super-resfriado em um sólido vítreo, isto é, com estrutura que não apresenta ordem a longa distância.

Para exemplificarmos a transição vítrea, consideraremos a variação de volume específico de um líquido super-resfriado com o decréscimo de temperatura (fig-3.1). À medida que a temperatura é reduzida, os átomos tendem a se rearranjar em estruturas mais compactas, produzindo diminuições no volume específico. Esta diminuição poderá ocorrer bruscamente na temperatura de fusão ( $T_f$ ) se houver cristalização, ou posteriormente numa temperatura mais baixa, chamada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), cujo valor é

função da taxa de resfriamento  $q_1$ . Portanto, é errôneo apresentar um valor absoluto para  $T_g$ . Na região em que  $T_g < T < T_f$ , o material encontra-se no estado de líquido super-resfriado. Para temperaturas abaixo da transição vítrea, as reduções de volume dos cristais e dos vidros são exclusivamente devidas às diminuições das amplitudes de vibração dos átomos em torno de posições de equilíbrio. Por isso, as inclinações das retas devidas às fases cristalinas e às fases vítreas são aproximadamente iguais.

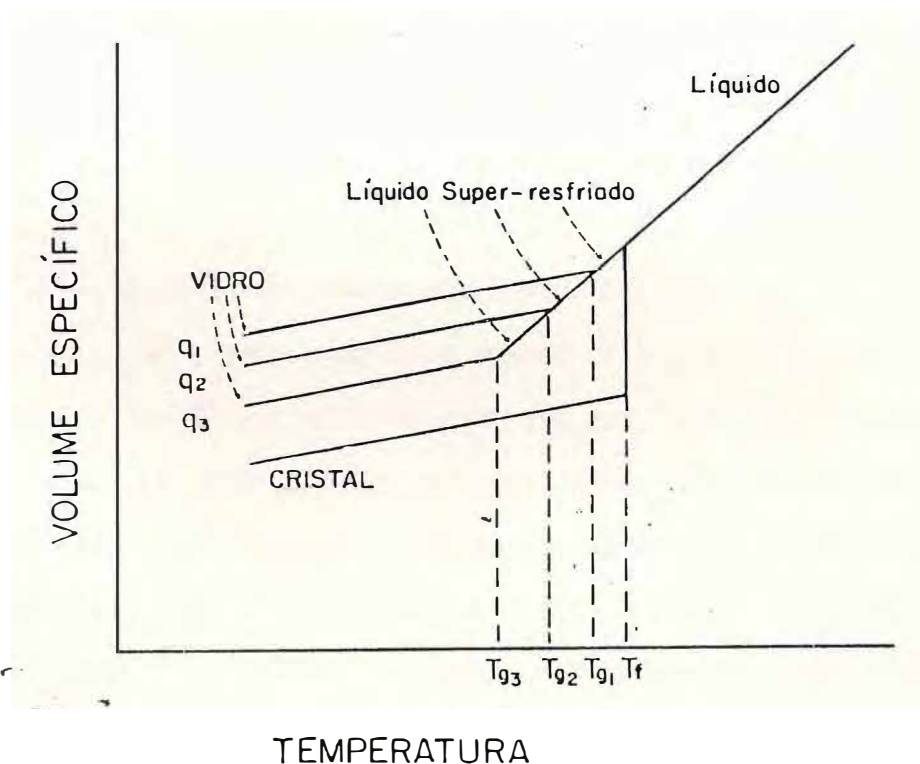


Fig. 3.1 - Variação do volume específico de um material vítreo em função da temperatura.

### 3.3. CRISTALIZAÇÃO

O caráter metaestável dos vidros em relação à fase

cristalina permite o surgimento e crescimento de microcristais em seu interior, gerando materiais possuidores de propriedades físicas e químicas interessantes, por suas possibilidades de aplicação tecnológica. Estes materiais parcialmente cristalizados são chamados vitro-cerâmicos.

O número e o tamanho dos microcristais estão diretamente relacionados à taxa de nucleação cristalina( $I$ ), à velocidade de crescimento dos microcristais( $u$ ), à mobilidade atômica e molecular e ao tempo de duração do tratamento térmico. Quando os vidros estão sujeitos a temperaturas no intervalo correspondente à transição vítrea, cresce a probabilidade de ocorrer ruptura das ligações da rede possibilitando o aumento da mobilidade atômica e conseqüentemente da velocidade de crescimento dos cristais, pois o vidro torna-se menos viscoso e permite a formação de estruturas de menor estado energético, isto é, cristais. Quando os microcristais são produzidos de modo descontrolado, afirma-se haver ocorrido uma devitrificação, enquanto que se a nucleação e o crescimento dos microcristais ocorrerem de maneira controlada dizer-se-á que o vidro sofreu um processo de cristalização. A cristalização pode ocorrer tanto durante o resfriamento do material fundido como através de tratamentos térmicos adequados, enquanto que a devitrificação ocorre apenas no processo de resfriamento. Evidentemente, para evitar o surgimento de microcristais na preparação dos vidros, deve-se adotar taxas de resfriamento tanto maiores quanto forem os valores da taxa de nucleação e da velocidade de crescimento dos microcristais.

### 3.4. NUCLEACÃO HOMOGÊNEA

Os vidros na temperatura de transição vítrea apresentam-se no estado de líquido super-resfriado e possuem viscosidade da ordem de  $10^{13}$  poises que permite difusão atômica e molecular, assim como reorientação molecular, permitindo ocorrer fases pobres e ricas em determinados elementos químicos.

Para os vidros siliciosos, pode-se afirmar que a ocorrência de fases pobres e ricas em silício influenciam na mobilidade dos gases que por sua vez são importantes nos processos de oxi-redução.

As difusões atômica e molecular são as grandes responsáveis pelo surgimento dos embriões cristalinos no interior dos vidros. As taxas de nucleação e as velocidades de crescimento dos microcristais variam com a temperatura e sua ocorrência pode acontecer tanto durante o resfriamento do material fundido quanto durante os tratamentos térmicos, visto que são processos fisicamente equivalentes. Os vidros podem ser considerados um meio isotrópico, e por isso os aglomerados de microcristais podem possuir forma esférica e são instáveis enquanto não atingem um tamanho crítico. Esta instabilidade é facilmente entendida se analisarmos o gráfico do potencial químico versus raio do embrião (fig. 3.2). Os embriões com raios pequenos possuem potencial químico maior que o do vidro e as flutuações térmicas tendem a dissolvê-los, enquanto que os de raios maiores que o raio crítico possuem potencial químico menor que o do vidro e então o embrião torna-se um núcleo cristalino crescente (Doremus, 1973).

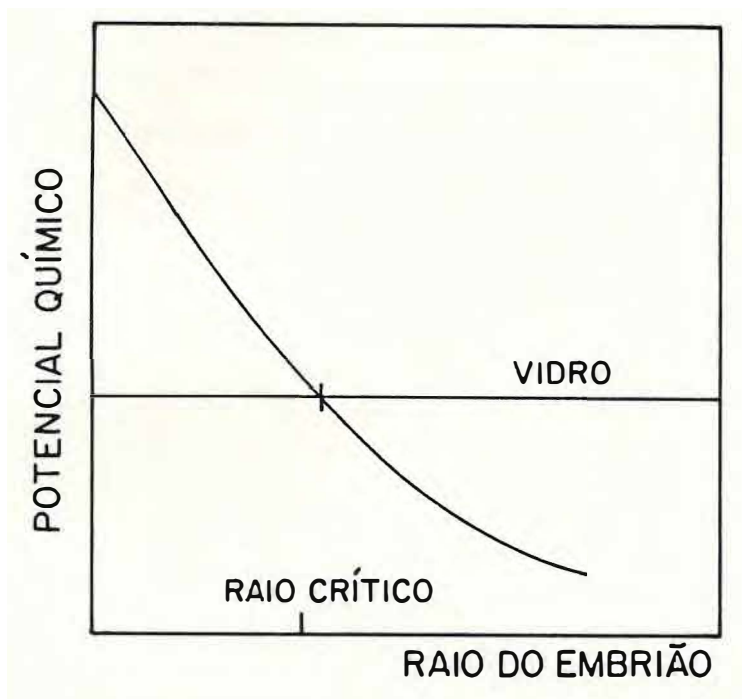


Fig 3.2 - Variação do potencial químico em função do tamanho do embrião cristalino.

O valor do raio crítico pode ser calculado a partir da energia livre que é a força motriz do processo de cristalização. A energia livre necessária para a formação de um embrião de raio  $r$  é calculada pela expressão

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \Delta g_s \quad 3.1$$

onde  $\Delta g$  é a energia livre por unidade de volume liberada no processo e  $\Delta g_s$  é a energia por unidade de área armazenada na formação do embrião (Doremus, 1973). A figura 3.3 mostra o comportamento das energias volumétricas, superficiais e sua soma, em função do raio  $r$  do embrião. O valor do raio crítico coincide com o ponto de máximo da variação da energia livre. Assim,

$$r_c = -2 (\Delta g_s / \Delta g_v) \quad 3.2$$

e a variação de energia livre correspondente, chamada energia crítica de ativação para a formação de um núcleo, é dada por

$$\Delta G = \frac{16\pi}{3} (\Delta g_s)^3 / (\Delta g_v)^2. \quad 3.3$$

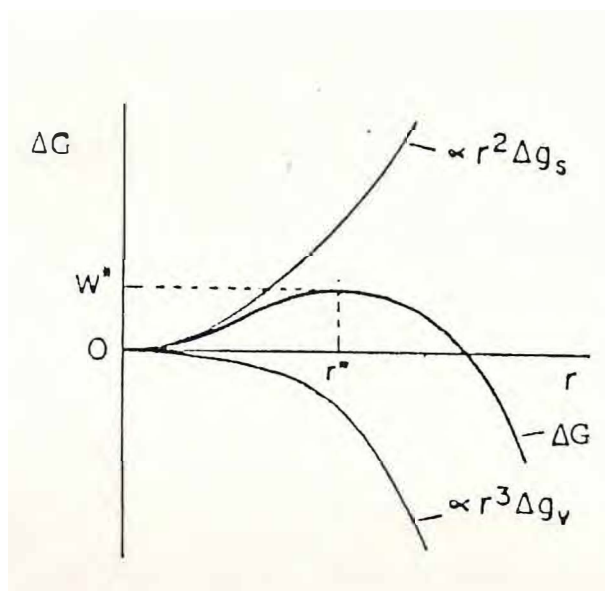


Fig 3.3 - Somas das energias de volume e de superfície de um embrião ( $\Delta G$ )

Usando a definição de energia livre, podemos escrever

$$\Delta \tilde{G} = \Delta H - T\Delta S \quad 3.4$$

onde  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são as diferenças de entalpia e entropia molares entre o sólido e o líquido super-resfriado. Supondo  $\Delta H$  e  $\Delta S$  independentes da temperatura nas proximidades de  $T_f$ , e usando o fato de as energias livres do sólido e do líquido super-resfriado serem iguais na temperatura de fusão, encontramos

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H}{T_f} \quad 3.5$$

Para temperaturas próximas da temperatura de fusão, podemos escrever a equação 3.4 na forma

$$\Delta G = \Delta H_f \left(1 - \frac{T}{T_f}\right) = \Delta H_f \frac{\Delta T}{T_f} \quad 3.6$$

e, tomando  $\Delta g_v = \frac{\Delta G}{V_m}$ , onde  $V_m$  é o volume molar da nova fase, escreve-se a equação 3.6 na forma

$$\Delta g_v = \frac{\Delta H_f}{V_m} \frac{\Delta T}{T_f} \quad 3.7$$

### 3.5. TAXA DE NUCLEACÃO

Vimos anteriormente que quando o vidro está abaixo de sua temperatura de fusão, existe a probabilidade de ocorrer a formação de embriões. Contudo, os átomos ou íons que são adicionados aos cristais devem vencer uma barreira de energia denominada barreira termodinâmica para a nucleação, que é dada pela equação 3.3. Portanto, a taxa de nucleação que é definida como sendo o número de núcleos que são formados por unidade de tempo e por unidade de volume é proporcional a  $\exp(-\Delta G/k_B T)$

A energia livre por unidade de volume de núcleos formados com a mesma composição do líquido é aproximadamente igual a (Doremus, 1973)

$$\Delta g = \frac{L}{V_m} \left(T_f - T\right) \quad 3.8$$

onde  $L$  é o calor latente de fusão e  $V_m$  o volume molar do líquido. A equação 3.3 é válida somente para nucleações homogêneas. Na

prática, a nucleação nem sempre é homogênea pois podem ocorrer defeitos motivados pela presença de impurezas tais como as paredes do cadinho ou até mesmo impurezas postas propositadamente para funcionarem como agentes nucleadores. Neste caso, estes defeitos diminuem as tensões superficiais ( $\Delta g_s$ ) por um fator  $f < 1$ , e a barreira de energia interfacial passa a ser calculada por (Doremus, 1973)

$$\overline{(T_f - T)^2} \tag{3.9}$$

onde  $K_1$  é um coeficiente que varia muito pouco com a temperatura.

Durante o crescimento dos embriões, os átomos são levados aos núcleos cristalinos por meio de um mecanismo de difusão e têm que vencer uma segunda barreira existente principalmente por causa da alta viscosidade dos vidros. Assim, para que os átomos transitem da fase líquida para a cristalina, é necessário que haja uma energia de transporte adicional  $\Delta G_D$  e portanto, a taxa de nucleação será dada por

$$I = K_2 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \tag{3.10}$$

onde o valor pré-exponencial pode ser aproximado por

$$K_2 \approx nk_B T/h, \tag{3.11}$$

sendo que  $k_B T/h$  representa a frequência de saltos dos átomos através da interface líquido-embrião,  $h$  é a constante de Planck e  $n$  é o número de átomos por unidade de volume do líquido (Doremus, 1973).

Analisando a curva da taxa de nucleação versus temperatura (fig. 3.4) a partir das equações 3.10 e 3.9 e, de informações sobre a energia de ativação adicional ( $\Delta G_D$ ), observa-se que para um líquido super-resfriado em baixas temperaturas (elevados valores de  $\Delta T$ ), a barreira termodinâmica é pequena, facilitando a formação de núcleos estáveis. Entretanto, a energia de ativação adicional é grande o suficiente para diminuir a mobilidade atômica a ponto de produzir baixas taxas de nucleação. Aumentando a temperatura verifica-se um aumento em  $\Delta G$  e uma diminuição em  $\Delta G_D$ , de forma que ocorre uma variação gradual na taxa de nucleação, que passa por um máximo e tende a zero para altas temperaturas devido ao elevado valor da barreira termodinâmica para a nucleação.

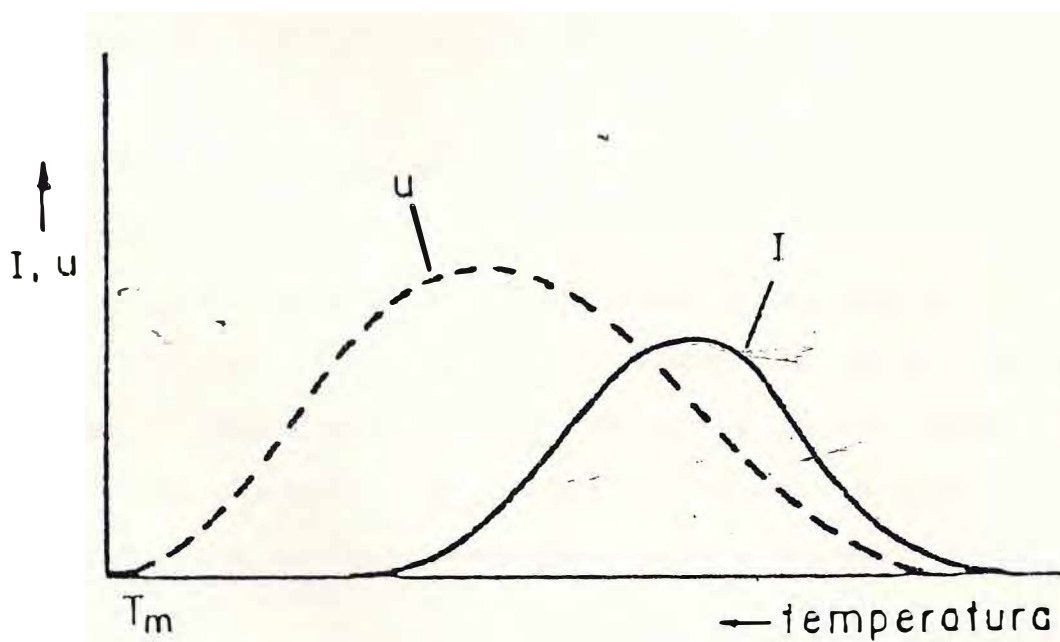


Fig. 3.4 - Variações da taxa de nucleação,  $I$ , e da velocidade de crescimento dos núcleos,  $u$ , em função da temperatura.

### 3.6. NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

A presença de elementos estranhos à estrutura dos vidros como as paredes dos cadinhos ou agentes nucleadores provoca diminuição na barreira termodinâmica para a nucleação. Esta redução pode ser expressa pela relação (Hinz, 1977)

$$\Delta G_{\text{het}} = \Delta G \cdot f, \text{ com } 0 \leq f \leq 1, \quad 3.$$

onde  $\Delta G_{\text{het}}$  é a barreira termodinâmica de nucleação para o caso heterogêneo.

A taxa de nucleação nestas condições é escrita na forma

$$I_{\text{het}} = K_3 \exp \left( - \frac{\Delta G_{\text{het}} + \Delta G_D}{K_B T} \right) \quad 3.12$$

e  $K_3$  contém parâmetros tais como frequência de vibração e número de moléculas por unidade de volume.

### 3.7 REGIME NÃO ESTACIONÁRIO

As expressões anteriores consideram as taxas de nucleação como estacionárias. Entretanto esta condição só é alcançada após transcorrido um determinado tempo, denominado período de indução,  $t_{\text{ind}}$ . Durante este período, a taxa de nucleação deve ser calculada pela expressão (Lewis, 1989)

$$I(t) = I_0 \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{\exp \left( -mt^2 / T_{\text{ind}} \right)}{m^2} \right] \quad 3.13$$

O número de núcleos formados,  $N(t)$ , é obtido por

$$N(t) = \int^t I(t') dt$$

ou seja

$$N(t) = I_0 \left[ t - \frac{\pi^2 T_{ind}^2}{6} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m} \exp\left(-\frac{m^2 t}{T_{ind}}\right) \right] \quad 3.14$$

Para tempos suficientemente grandes ( $t \gg T_{ind}$ ), o somatório anula-se e a equação anterior reduz-se à forma simplificada (Lewis, 1989)

$$N(t) = I_0 \left( t - \frac{\pi^2 T_{ind}^2}{6} \right) \quad 3.15$$

### 3.8. CRESCIMENTO DE NUCLEOS CRISTALINOS

Durante o tempo em que o vidro está à temperatura dentro da faixa de transição vítrea, pode ocorrer nucleação e crescimento dos embriões, assim como pode haver regressão de seus tamanhos. A taxa de crescimento ou regressão dos embriões está diretamente ligada aos valores da frequência de saltos dos átomos para a superfície dos núcleos,  $\nu_{1,c}$  e da frequência de saltos em sentido oposto,  $\nu_{c1}$ . Este fenômeno é característico de situações com presença de poço de potencial duplo (fig. 3.5), onde um dos poços refere-se aos átomos na fase líquida e o outro, com menor ponto de mínimo, refere-se à fase cristalina.

Vê-se então que tanto no processo de crescimento quanto no processo de dissolução dos microcristais, é necessário que os átomos vençam uma barreira de potencial que é maior para o processo cristal-líquido do que para o processo inverso.

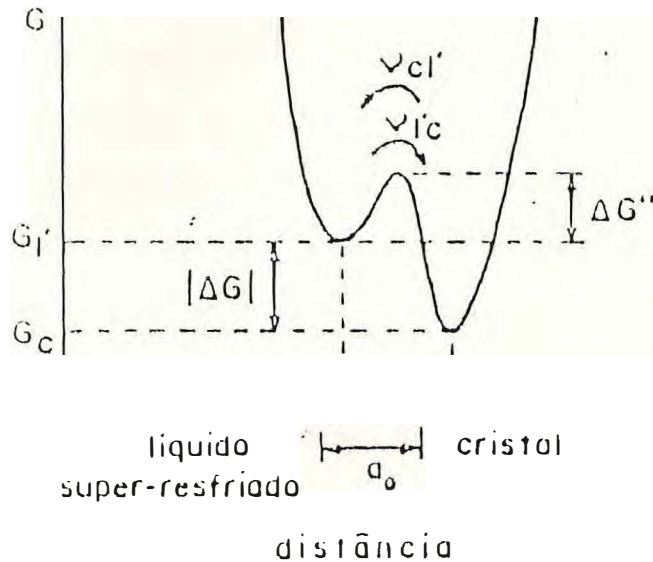


Fig. 3.5 - Duplo poço de potencial representando o mecanismo de crescimento de cristais.

A frequência de saltos do líquido para o cristal e a frequência de saltos no sentido oposto são dadas respectivamente pelas expressões (Rawson, 1967).

$$\nu_{l',c} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G''}{RT}\right) \quad 3.16$$

e

$$\nu_{c,l'} = \nu \exp\left(-\frac{|\Delta G| + \Delta G''}{RT}\right) \quad 3.17$$

onde R é a constante dos gases.

A velocidade de crescimento dos cristais é calculada pela expressão

$$u = a_0 (\nu_{l',c} - \nu_{c,l'}) \quad 3.18$$

logo,

$$u = a_0 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G''}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right] \quad 3.19$$

onde  $a_0$  é o tamanho da interface líquido-cristal. Vimos

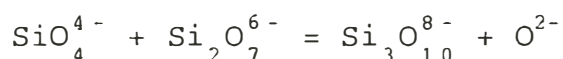
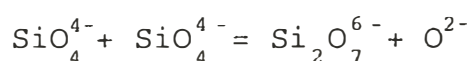
anteriormente, eq. 3.6, que  $\Delta G = 0$  se  $T = T_f$ , de modo que o fator  $[1 - \exp(|\Delta G|/RT)]$  da equação anterior tenderá a zero para altos valores de temperatura, resultando em  $u = 0$ . Com a diminuição da temperatura,  $\Delta G$  variará e o valor supracitado sofrerá acréscimo e determinará a evolução da velocidade de crescimento dos cristais até que o fator cinético,  $\exp(-\Delta G''/RT)$  predomine sobre o primeiro fator e observa-se que após um máximo, a velocidade de crescimento dos microcristais diminui, indo para zero com elevados graus de resfriamento(fig.3.4)

## CAPÍTULO 4

### ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM VIDROS E VITRO-CERÂMICOS QUATERNÁRIOS FORMADOS À BASE DE SILÍCIO, SÓDIO, CÁLCIO E FERRO.

#### 4.1 INTRODUÇÃO

Nos silicatos, os íons mais simples são os íons dos ortosilicatos  $\text{SiO}_4^{4-}$  que podem se condensar, sucessivamente, formando íons maiores com liberação de íons de oxigênio. A teoria mais simples sobre a polimerização de silicatos amorfos, pressupõe que os íons dos ortosilicatos polimerizam-se em cadeias lineares que podem ser representadas pela fórmula geral  $\text{Si}_x\text{O}_{3x+1}^{(2x+2)-}$  (Masson, 1977) e, como já foi dito, são obtidos por uma sequência de reações de condensação que podem ser colocadas na forma:

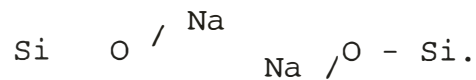


e assim sucessivamente. As cadeias assim formadas podem ser cíclicas ou lineares (Baes, 1970).

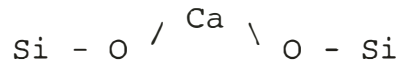
Íons positivos alheios à estrutura cristalina da sílica podem formar ligações covalentes ou iônicas com a rede silicática, produzindo nela distorções que podem dar origem a compostos amorfos. Sempre que uma molécula de  $\text{Na}_2\text{O}$  entra na estrutura cristalina da sílica, ocorre a ruptura de uma ligação envolvendo um oxigênio ponteante da forma



e surgem ligações com oxigênios não ponteantes do tipo



A introdução do óxido de cálcio também produz quebra de ligações envolvendo oxigênios ponteantes, porém, diferentemente do sódio, o caráter divalente do cálcio implica que para cada ligação quebrada, teremos um átomo de cálcio ligando dois oxigênios não ponteantes



A presença dos íons de sódio, cálcio e ferro em sítios octaédricos, denominados deformadores de estrutura, aumenta consideravelmente os graus de liberdade da rede, diminui o grau de polimerização e permite rearranjos na estrutura vítrea, tornando-a menos estável. O ferro, por possuir caráter anfotérico, pode constituir-se como formador ou deformador de estrutura, de tal forma que sua introdução na rede silicática pode ocorrer nas seguintes situações (Belystin, 1965):

- a. pode substituir grupos do tipo  $(\text{SiO}_{3/2})\text{OM}$ , formando unidades estruturais como  $(\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2})^{-}\text{M}^{+}$  ou  $(\text{Fe}^{2+}\text{O}_{4/2})^{2-}2\text{M}^{+}$ , onde os oxigênios estão ligados covalentemente com o ferro e  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{etc.}$ ... Nestas condições, o ferro encontra-se em sítio tetraédrico e pode ser considerado um formador de estrutura;
- b. pode apresentar-se com número de coordenação 6 (octaédrica), podendo portanto ser considerado um deformador de estrutura. Existe ainda a possibilidade de que o ferro constitua aglomerados de óxidos em fases cristalinas alheias à estrutura vítrea.;

Após haver sido mostrado a possibilidade de fazer espectroscopia ressonante em materiais amorfos, a espectroscopia

Mössbauer tem sido usada para obtenção de informações sobre o estado de valência de seus íons ressonantes, seus números de coordenação e a simetria média de sua vizinhança (Pollak et al,1962). Para o caso de espectroscopia Mössbauer de nos compostos amorfos, às vezes é difícil diferenciar um  $\text{Fe}^{2+}(\text{VI})$  (ferro dois octaédrico) de um  $\text{Fe}^{2+}(\text{IV})$  (ferro dois tetraédrico), por isso alguns pesquisadores afirmam não haver  $\text{Fe}^{2+}(\text{IV})$  em vidros siliciosos, contudo existe uma controvérsia sobre o assunto.

#### 4.2.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Os vidros utilizados para as amostras foram obtidos pela fusão dos óxidos de silício, sódio, cálcio e ferro, com purezas nominais acima de 98%. As massas do material, calculadas e pesadas para a obtenção de 5g de vidro, foram homogeneizadas em grau de porcelana para evitar o surgimento de aglomerados dos óxidos utilizados. A seguir, o material foi colocado em forno aberto, resistivo, com controlador de temperatura de valor nominal máximo de  $1200^{\circ}\text{C}$  e termopar NiCr-Ni auxiliar.

Inicialmente, o material foi aquecido até  $300^{\circ}\text{C}$  para que a liberação de gás carbônico, através das reações de combustão



e



ocorresse antes do processo de formação dos vidros. O forno foi mantido a esta temperatura por uma hora, sendo então elevada vagarosamente até a temperatura de fusão do material, no caso,  $1160^{\circ}\text{C}$  (veja seção 4.3). O aquecimento lento até  $1160^{\circ}\text{C}$  evita a

evaporação do óxido de sódio, isto é, permite a formação de outros compostos de sódio cujas temperaturas de ebulição ou sublimação é maior que 1160°C. Após atingida a temperatura desejada, 1160°C, o material foi deixado no interior do forno por 3h, quando então foi retirado e submetido a choque térmico através da imersão do cadinho em nitrogênio líquido. Os choques térmicos aplicados foram suficientemente grandes para evitar a cristalização das amostras. Contudo, o choque térmico dava origem a tensões internas causando fissuras que deixavam as amostras completamente fragmentadas. Foi usado nitrogênio líquido porque tínhamos ciência de que a questão fundamental para a obtenção de vidros não era apenas a escolha dos componentes, mas também a velocidade de resfriamento do líquido vítreo, principalmente se o vidro sofresse processo de cristalização com facilidade. Finalmente, o material foi pulverizado em porções suficientes para a obtenção de amostras para difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer.

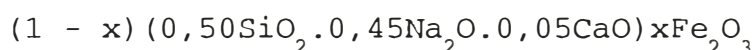
#### **4.2.2 TRATAMENTOS TERMICOS**

Os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera oxidante, no mesmo forno usado para a fusão do material. As amostras pulverizadas permaneceram no forno por tempos e temperaturas pré-determinados, quando então foram retiradas e resfriadas bruscamente no ar, ou foram resfriadas lentamente no próprio forno que era desligado e programado para reativar o sistema de aquecimento quando o mesmo atingisse a temperatura de 300°C. Os tempos gastos nestes processos foram de 4h.

Classificaremos as amostras tratadas termicamente em dois tipos: amostras A - sofreram resfriamento brusco no ar, após tratamento térmico por tempo e temperatura pré-determinados; amostras B sofreram resfriamento lento após permanecerem no forno por tempo e temperatura pré-determinados.

### 4.3 VIDROS QUATERNARIOS - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, apresentados nas fig. 4.1 e 4.2, mostram a evolução do comportamento dos átomos de ferro em vidros siliciosos com composições molares dadas pela fórmula



com  $0,01 < x < 0,47$  e onde todos os coeficientes representam frações molares. A relação escolhida entre as frações molares dos óxidos de silício, sódio e cálcio foi 10:9:1, por formar vidro ternário com temperatura de fusão relativamente baixa, próxima de  $1100^\circ\text{C}$  (fig 4.4)

As amostras com baixa concentração de ferro ( $x < 0,05$ ), apresentam difratogramas de raios-X característicos de material amorfo (fig. 4.3), refletindo a ausência de ordem estrutural a longa distância, assim como fornecem espectros Mössbauer muito difusos (fig. 4,1) em decorrência do elevado número de sítios não equivalentes, tornando impossível a obtenção de ajustes matemática e fisicamente aceitáveis, eliminando assim qualquer possibilidade de grangear informações estruturais via espectroscopia Mössbauer.

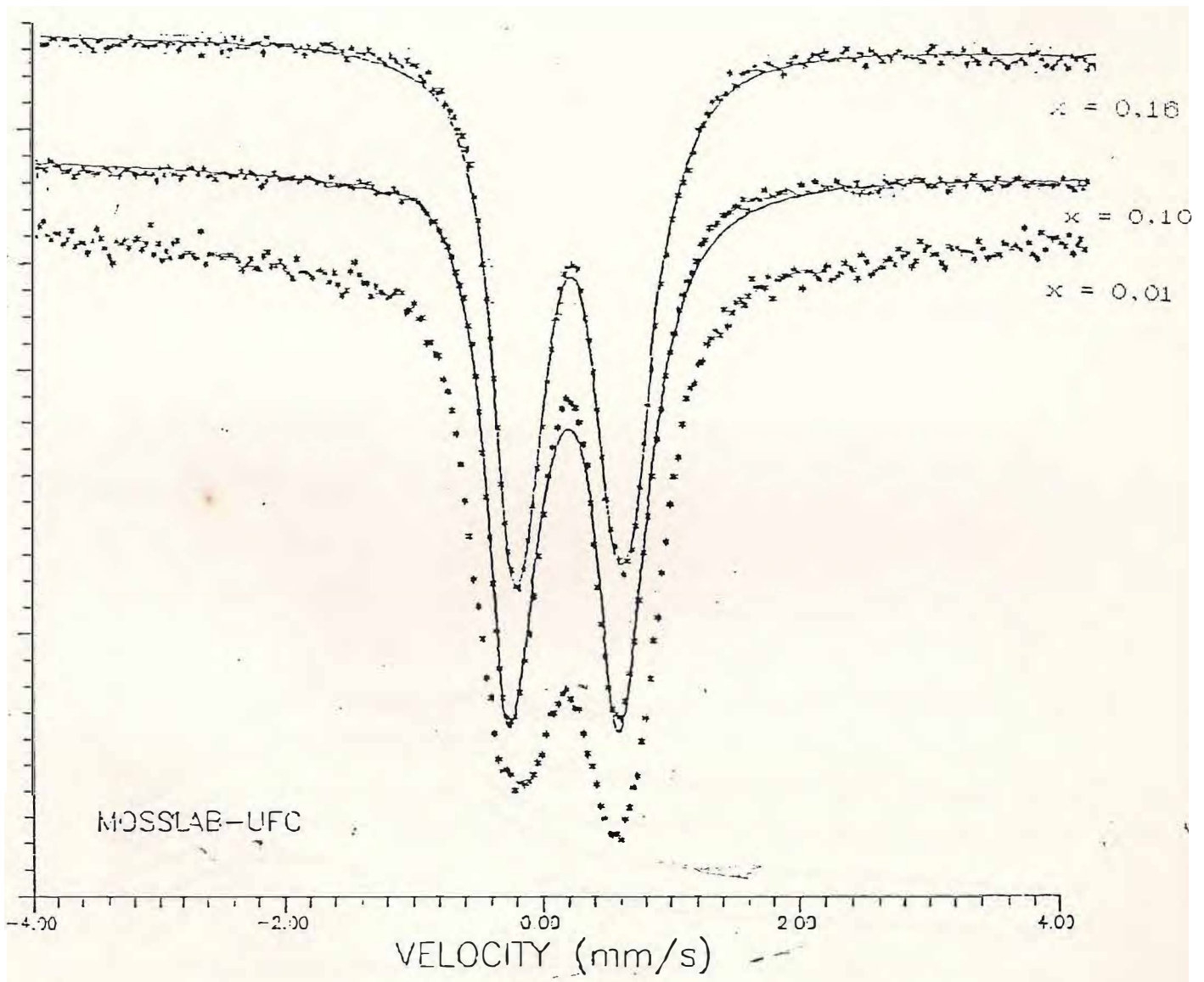


fig. 4.1 Espectros Mössbauer para amostras quaternárias com diferentes frações molares de ferro.

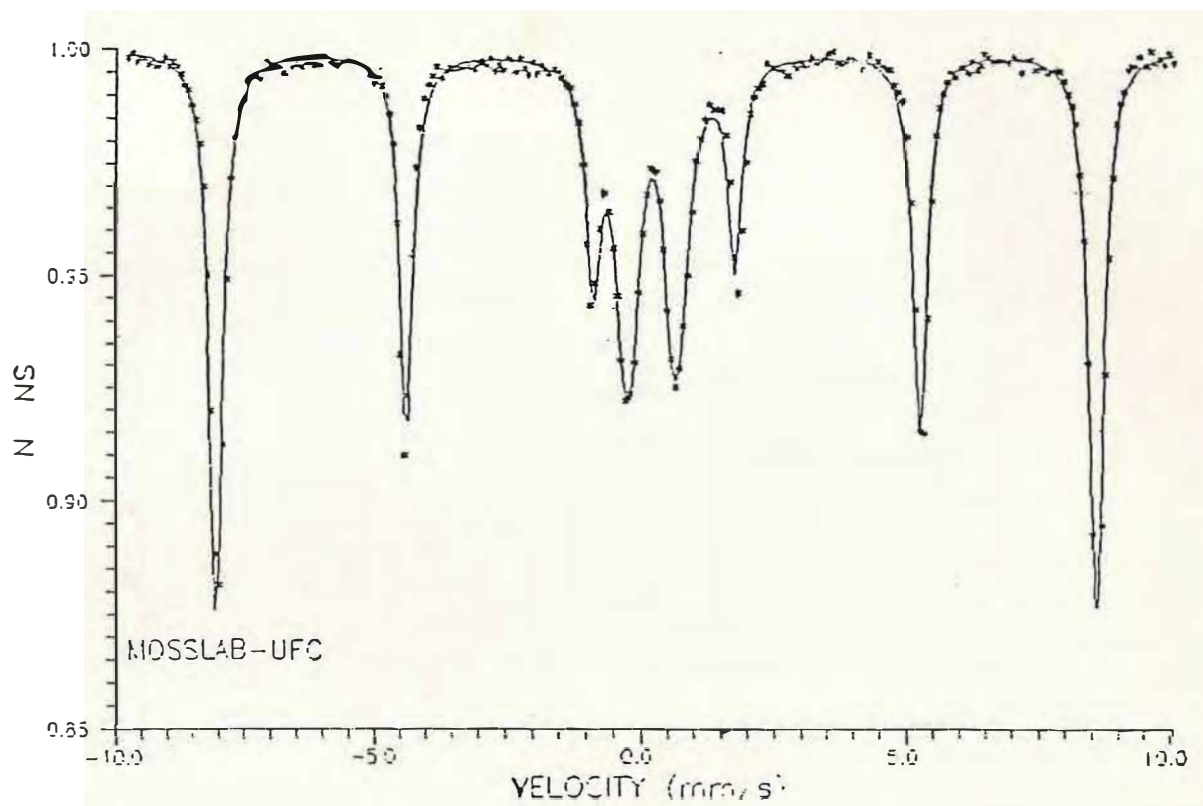


Fig. 4.2 - Espectro Mössbauer para amostra quaternária com fração molar de ferro de 0,47.

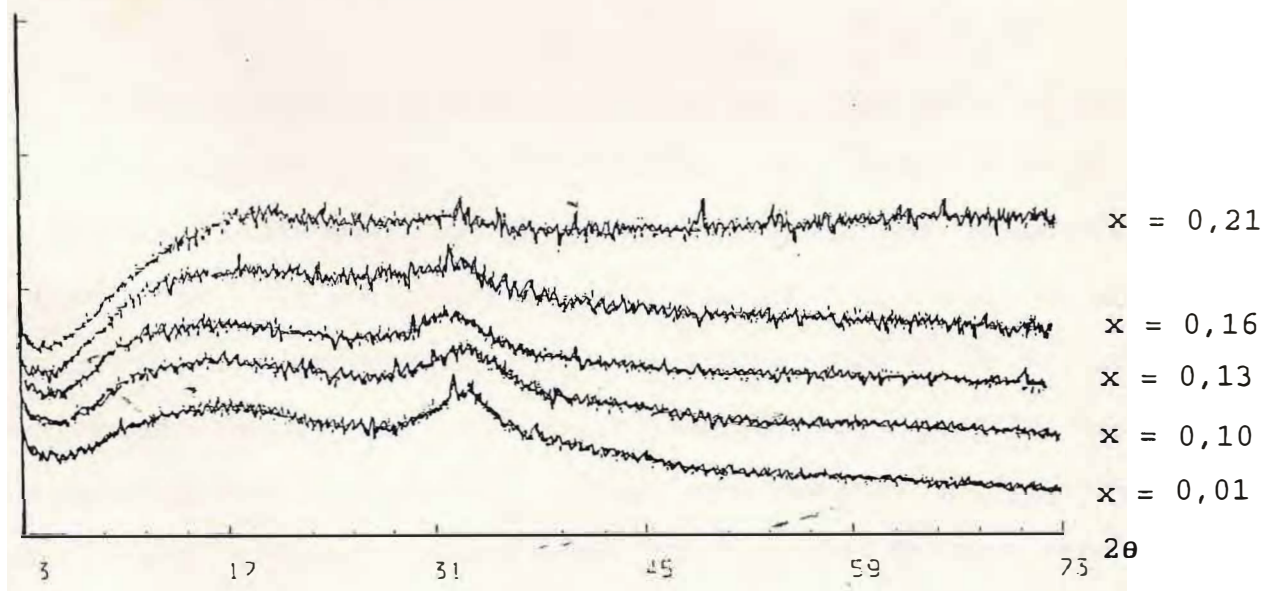


Fig. 4.3 Difratomogramas de raios-X ( $K\alpha$ -Cu 40kV,20mA) para amostras quaternárias com diferentes frações molares de ferro.

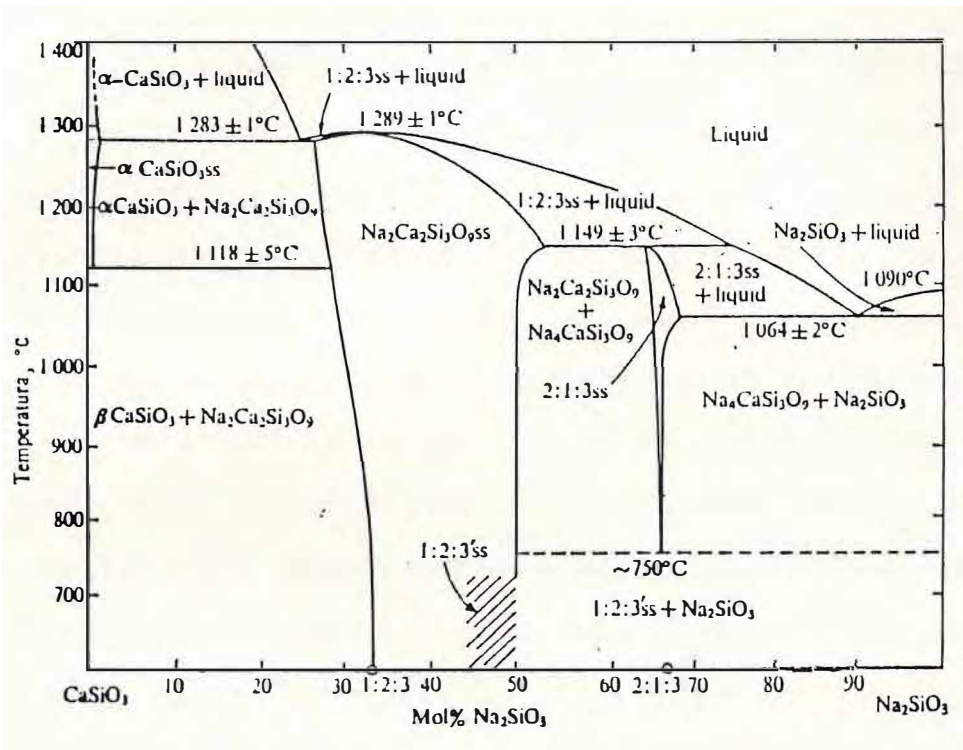


Fig. 4.4 - Diagrama de equilíbrio de fases de metasilicatos de sódio e cálcio (reproduzido de Moir e Glasser, 1974).

Aumentando a concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x \geq 0,05$ ), observa-se uma pequena mudança nos difratogramas de raios-X (fig. 4.3) que contudo ainda confirma o caráter amorfo das amostras. Os espectros Mössbauer apresentaram larguras de linha maiores que as dos cristais, indicando que existe um grande número de sítios não equivalentes. Embora uma das características dos amorfos seja os altos valores das larguras de linha, não devemos associar estas últimas única e exclusivamente ao caráter amorfo das amostras, pois a cristalização pode estar associada ao surgimento de novos sítios, inclusive à formação de partículas com uma correspondente distribuição de tamanhos.

Há um valor para a concentração molar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entre

23% e 28%, acima do qual ocorre a precipitação de um óxido de ferro em tamanho suficientemente grande para permitir sua caracterização tanto por difração de raios-X quanto por espectroscopia Mössbauer (fig. 4.5 e tab. 4.1). Na caracterização deste precipitado, utilizamos uma amostra de hematita que havia passado pelas mesmas etapas do processo de preparação das amostras vítreas e observamos que os difratogramas de raios-X desta hematita e do vidro saturado apresentavam picos coincidentes. No que se refere à espectroscopia Mössbauer, obtivemos para o óxido precipitado um espectro magnético com campo hiperfino de 516kG que é característico da hematita (fig. 4.2).

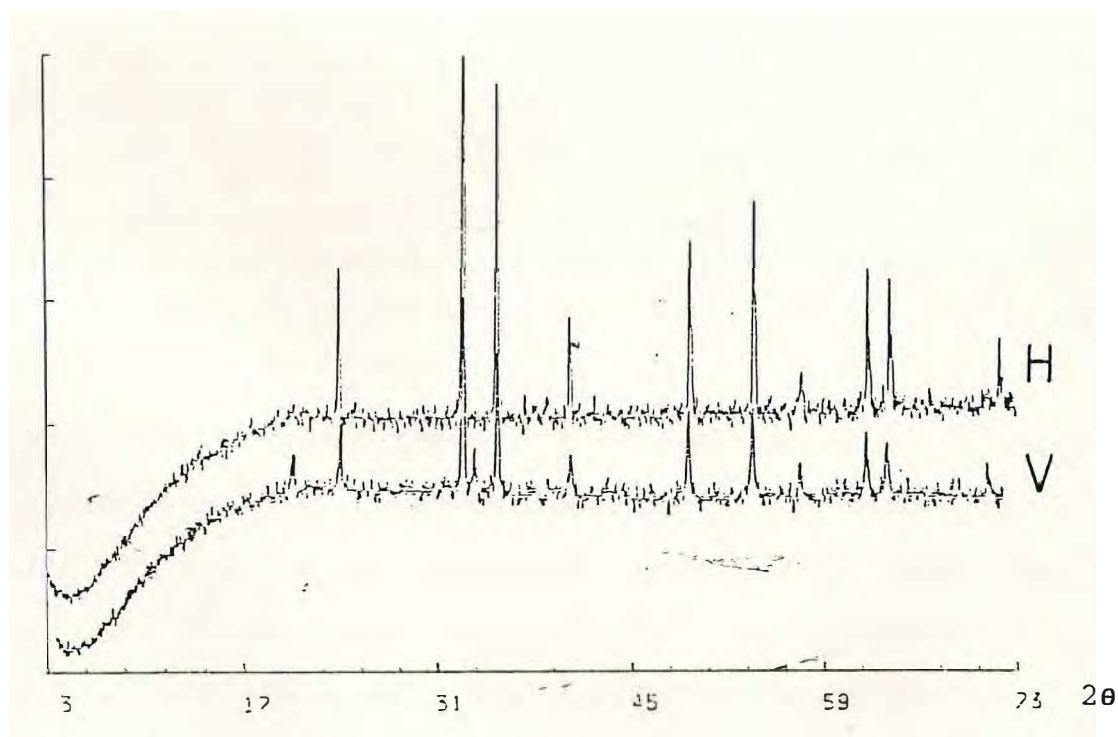


Fig. 4.5 - Difratogramas de raios-X ( $K\alpha$ -Cu 40kV, 20mA) de amostra quaternária com  $x = 0,47$  (V) e de hematita queimada a  $1160^{\circ}\text{C}$  (H). V e H significam respectivamente vidro e hematita queimada.

x	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_q$ (mm/s)	$H_{hf}$ (kG)	$\Gamma$ (mm/s)	class.	Área (%)
0,10	0,21(1)	0,67(1)	-	0,38(1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,53(3)
	0,21(1)	1,04(1)	-	0,38(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,47(3)
0,16	0,21(1)	0,70(1)	-	0,39(1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,54(2)
	0,21(1)	1,21(1)	-	0,39(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,46(2)
0,23	0,18(1)	0,72(1)	-	0,34(1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,57(2)
	0,19(1)	1,14(1)	-	0,34(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,43(2)
0,28	0,29(1)	0,76(1)	-	0,38(1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,35(2)
	0,30(1)	1,18(1)	-	0,38(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,42(2)
	0,38(1)	0,18(1)	523,8(2)	0,38(1)	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23(2)
	0,22(3)	0,76(2)	-	0,38(1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,16(1)
0,47	0,23(3)	1,13(2)	-	0,38(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,13(1)
	0,29(1)	0,17(1)	516,2(1)	0,32(1)	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,71(1)

Tab. 4.1 - Parâmetros Mössbauer das amostras vítreas quaternárias, tomados à temperatura ambiente. Os valores de  $\delta$  são tomados em relação ao ferro metálico.

Para o comportamento dos deslocamentos isoméricos ( $\delta$ ), dos desdobramentos quadrupolares ( $\Delta E_q$ ) e das larguras de linha ( $\Gamma$ ) dos espectros Mössbauer dos vidros quaternários em função da concentração (tab. 4.1), encontramos resultados semelhantes aos encontrados por outros pesquisadores (Wong, 1976). Analisando os dados apresentados na referida tabela, concluímos que:

a. o ferro da matriz vítrea de todas as amostras quaternárias, invariavelmente possui estado de oxidação +3 e ocupa sítios

tetraédricos e octaédricos;

b. não há variação significativa nos valores dos desdobramentos quadrupolares, dos deslocamentos isoméricos, das larguras de linha nem na ocupação relativa dos sítios com a variação da concentração de ferro, até que ocorra a precipitação da hematita.

Os valores dos deslocamentos isoméricos concordam razoavelmente com os resultados relatados por Mysen (Mysen, 1987), que afirma existir uma relação entre os valores dos deslocamentos isoméricos e a razão  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Em seu artigo, Mysen mostra graficamente que os deslocamentos isoméricos assumem valores no intervalo de 0,2 a 0,4 quando a razão  $Fe^{3+}/\Sigma Fe > 0,5$ . Entretanto, a constatação da existência de dois sítios de  $Fe^{3+}$  com coordenações tetraédrica e octaédrica, não concorda com a afirmação de Mysen, feita no mesmo artigo, de que nestas condições ( $Fe^{3+}/\Sigma Fe > 0,5$ ), o  $Fe^{3+}$  apresenta-se unicamente com coordenação tetraédrica. É interessante observar o aumento do valor do deslocamento isomérico para os íons de ferro que ocupam sítios octaédricos e tetraédricos da matriz vítrea, quando ocorre a precipitação da hematita. Tal aumento, significa uma diminuição da densidade eletrônica s no núcleo de Fe, que pode ser atribuída a um alongamento das ligações covalentes envolvendo os orbitais de valência do Fe. A teoria dos orbitais moleculares prevê que a densidade eletrônica s no núcleo do Fe é diretamente proporcional aos mecanismos  $\sigma$ -doação do ligante para o Fe envolvendo o orbital 4s e  $\pi$ -retrodoação do Fe para o ligante envolvendo os orbitais 3d.

Desta forma, um alongamento das ligações Fe-O, provave e e causadas por mudanças na segunda coordenação, isto é, um a e na concentração de íons positivos, resultaria num acrésci deslocamento isomérico.

#### 4.3 VITRO-CERÂMICOS QUATERNÁRIOS - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A espectroscopia Mössbauer tem se revelado um método efetivo para a investigação dos estágios iniciais de separação e fases e cristalização dos amorfos, porque seus parâmetros são extremamente sensíveis às variações das ligações dos átomos próximos aos núcleos ressonantes. Frequentemente, usa-se a difração de raios-X como técnica complementar, principalmente porque diferentemente da espectroscopia Mössbauer, esta técnica dá informações sobre todas as fases cristalinas. É conveniente ressaltar que o poder de resolução da difração de raios-X é limitado pois tipicamente, apenas microcristais maiores que  $100\text{Å}$  apresentam difratogramas com picos definidos.

Os processos de cristalização proporcionados pelas difusões iônicas e moleculares que ocorrem durante o tratamento térmico, possuem velocidades proporcionais às mobilidades dos íons que constituem o vidro. Os coeficientes de difusão aumentam com a diminuição de suas valências (Tremus, 1973). Assim, o  $\text{Na}^+$  difunde-se com maior facilidade que o  $\text{Fe}^{3+}$ , enquanto que o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{Fe}^{2+}$  possuem coeficientes de difusão intermediários.

Os vidros siliciosos com fração molar de ferro igual a 0,16, correspondentes às amostras A, apresentaram espectros Mössbauer medidos a 300K (tab. 4.2 e figs. 4.6a e 4.6b) com as seguintes características:

- a. houve redução nas larguras de linha das amostras com tratamento térmico de 5h, 10h e 15h a 750°C, enquanto que a amostra com 20h de tratamento térmico voltou a apresentar na componente paramagnética do espectro a mesma largura de linha da amostra original;
- b. ocorreu redução na área efetiva dos sítios de  $\text{Fe}^{3+}(\text{VI})$  com conseqüente aumento no número de sítios de  $\text{Fe}^{3+}(\text{IV})$  para as amostras tratadas termicamente por 5 e 10h;
- c. ocorreu formação de hematita nas amostras com 15 e 20h de tratamento térmico.

As alterações observadas nos espectros Mössbauer são justificadas por processos contínuos de difusão iônica e a conseqüente separação de fases que a princípio parece envolver somente sítios onde o ferro presente permanece inserto na matriz vítrea mas, posteriormente há a constatação do surgimento de uma fase cristalina magnética ( $H_{\text{hf}}=518\text{kG}$ ) identificada como hematita. É conhecido na literatura (Doremus, 1973) que os embriões cristalinos nucleiam com maior frequência na interface entre fases amorfas, junto a elementos nucleadores ou nas paredes do cadinho, pois nestas regiões ocorre redução nas barreiras termodinâmicas para a nucleação. Portanto, é razoável afirmar que o desenvolvimento de fases amorfas distintas favorece o crescimento de embriões de hematita, de tamanho suficiente para evitar

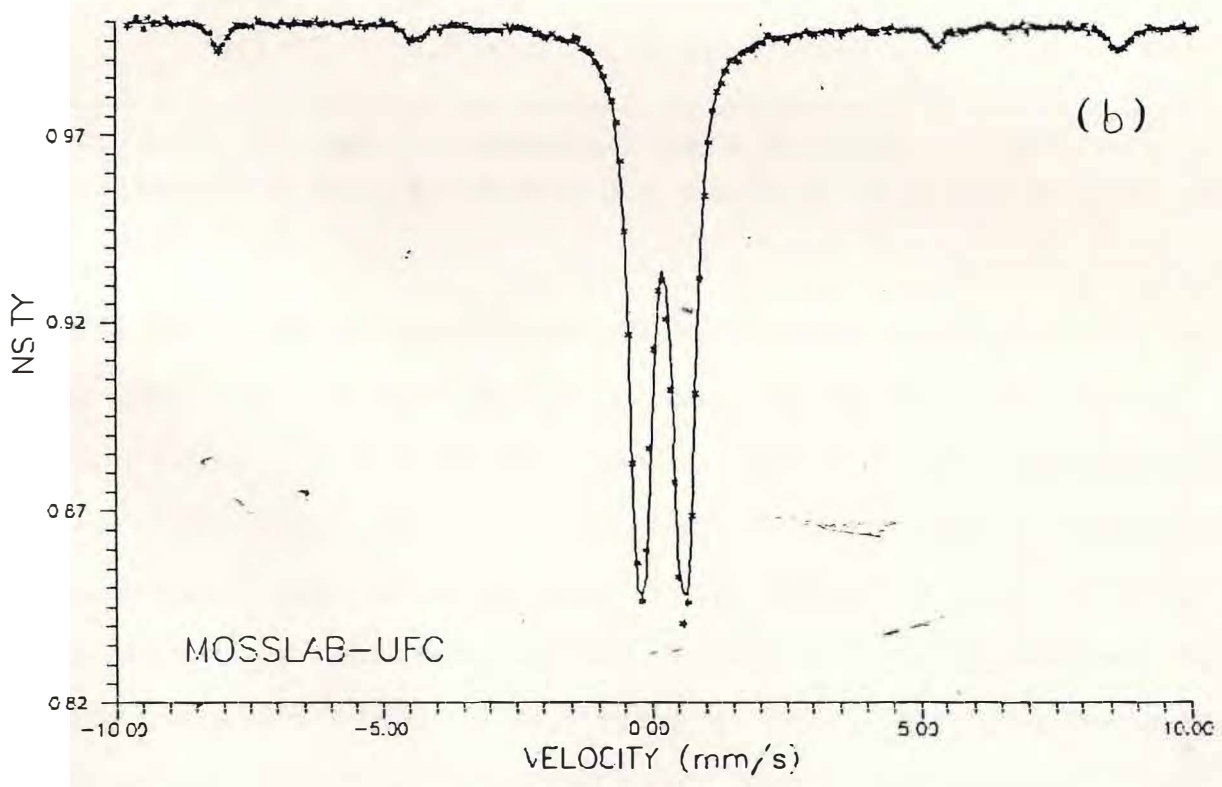
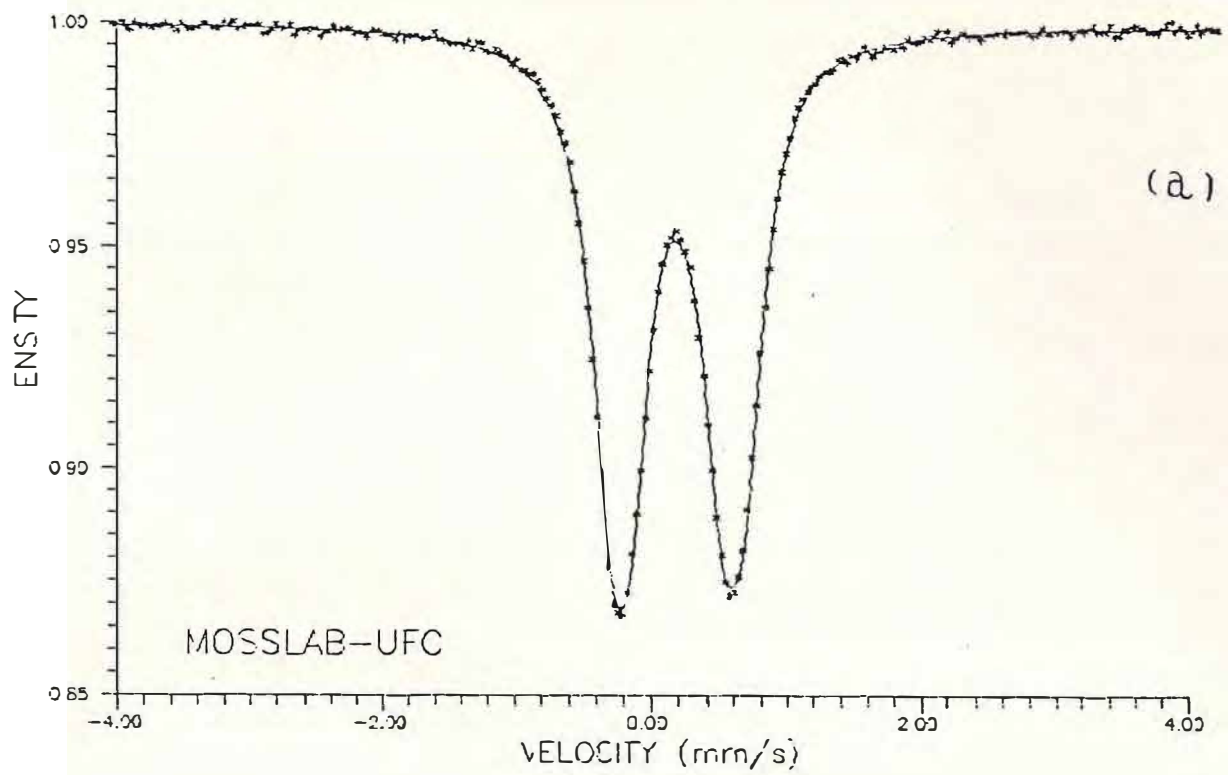


Fig. 4.6 - Espectro Mössbauer de vidro quaternário tipo A com  $x = 0,16$  e tratamentos térmicos de (a) 5h e (b) 15h a  $750^{\circ}\text{C}$ .

T.T. (h)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_q$ (mm/s)	$H_{hf}$ (kG)	$\Gamma$ (mm/s)	class.	Área (%)
0	0,21(1)	0,70(1)	-	0,39(1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,56(2)
	0,21(1)	1,11(1)	-	0,39(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,44(2)
5	0,18(1)	0,67(1)	-	0,36(1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,53(1)
	0,19(1)	0,99(1)	-	0,36(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,47(1)
10	0,18(1)	0,66(1)	-	0,34(1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,50(1)
	0,18(1)	0,99(1)	-	0,34(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,50(1)
15	0,20(1)	0,60(1)	-	0,34(1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,44(1)
	0,20(1)	0,98(1)	-	0,34(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,50(2)
	0,31(3)	0,14(2)	518,2(9)	0,34(1)	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06(1)
20	0,21(1)	0,69(1)	-	0,39(1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,45(1)
	0,22(1)	0,98(1)	-	0,39(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,46(3)
	0,33(2)	0,09(2)	518,0(2)	0,39(1)	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09(1)

Tab. 4.2 - Parâmetros Mössbauer para amostras A com  $x = 0,16$ , com tratamento térmico à temperatura de 750°C.  $\delta$  é medido com relação ao ferro metálico.

relaxação superparamagnética. O surgimento repentino da hematita nas amostras com tratamento térmico acima de 10h, indica que a temperatura do tratamento térmico foi tal que possibilitava a interseção entre as curvas da taxa de nucleação e velocidade de crescimento dos microcristais (veja seção 3.4.1). É importante ressaltar que uma redução na temperatura de tratamento térmico (20h) para 650°C (fig. 3.4), resultou numa distribuição de campos magnéticos com área relativa maior que a anterior (20h) a 750°C. Reduzindo ainda mais a temperatura para 550°C, observou-se que o espectro Mössbauer mostrou quase que exclusivamente componentes

paramagnéticas. Estes resultados (fig. 4.7) podem ser explicados com base nas curvas de nucleação e crescimento de embriões em função da temperatura (fig. 3.4). Podemos constatar pelas curvas de nucleação e crescimento de microcristais, que uma pequena redução na temperatura de tratamento térmico pode provocar uma diminuição na velocidade de crescimento dos embriões e num aumento na taxa de nucleação. Desta forma temos que tal redução na temperatura de tratamento térmico resulta na formação de um número elevado de embriões cristalinos superparamagnéticos.

A fig. 4.8 mostra o evoluer dos espectros das amostras B com  $x = 0,16$ . Observa-se que somente a amostra com tratamento térmico de 10h apresentou espectro Mössbauer com caráter exclusivamente paramagnético à temperatura ambiente, enquanto que todas as outras produziram espectros com características de distribuição de tamanho de partículas. Os espectros Mössbauer das amostras tratadas termicamente por de 5h, 15h e 20h mostram que as mesmas sofreram, como era de se esperar, processos de difusão iônica, separação de fases e nucleação e crescimento de embriões de algum óxido de ferro. O espectro para a amostra tratada termicamente por 10h pode ser justificado, novamente, pelos mesmos processos acima mencionados, porém com alguma diferença no processo de nucleação. A comparação dos resultados para a amostra tratada termicamente por 10h com aqueles das amostras sem tratamento térmico (tab. 4.3), mostra que ocorreu aumento considerável nas larguras de linha.

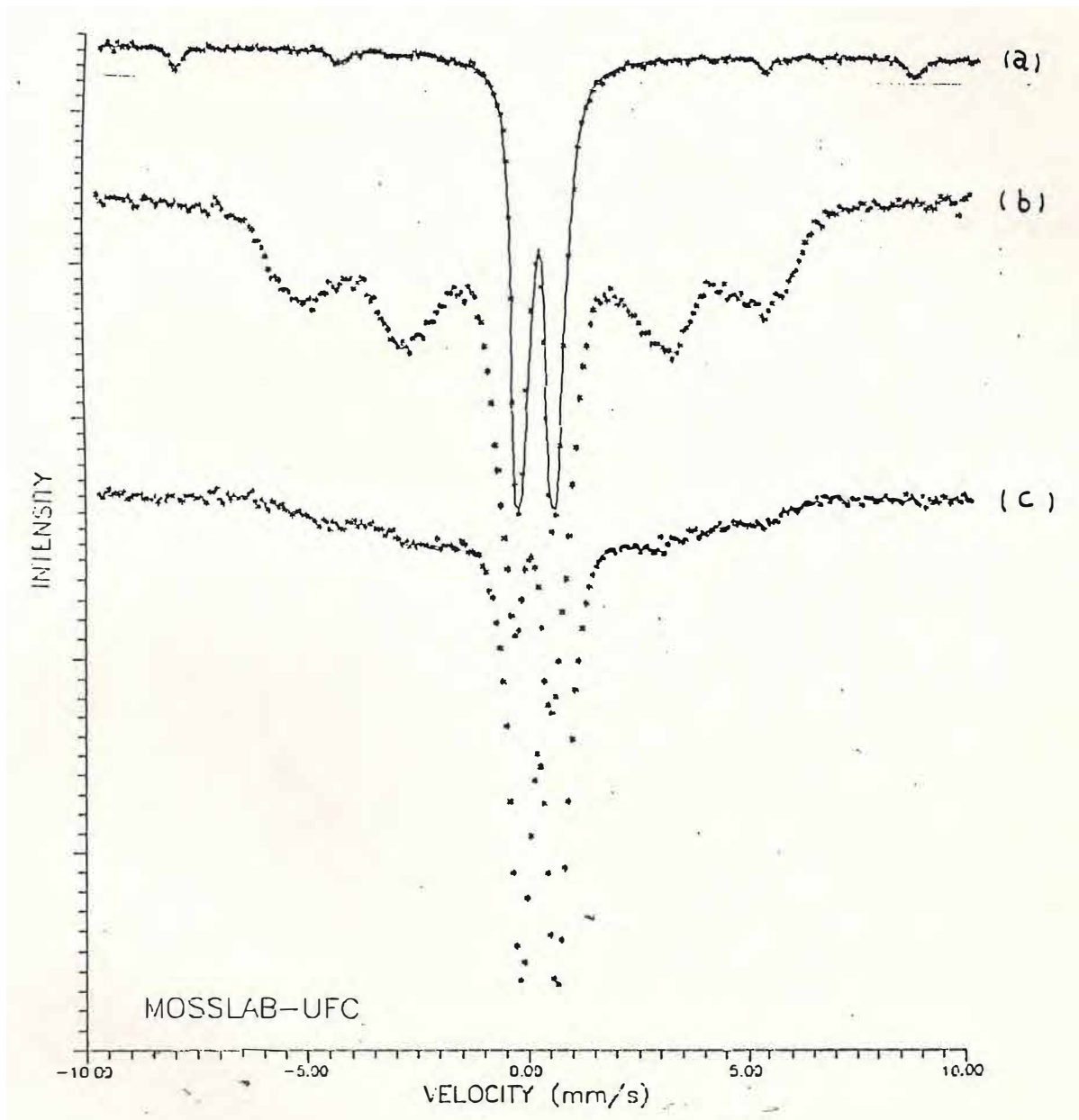


Fig. 4.7 - Espectros Mössbauer de vidros quaternários tipo A com  $x=0,16$  e tratamento térmico de 20h a (a)  $750^{\circ}\text{C}$ , (b)  $650^{\circ}\text{C}$  e (c)  $550^{\circ}\text{C}$ .

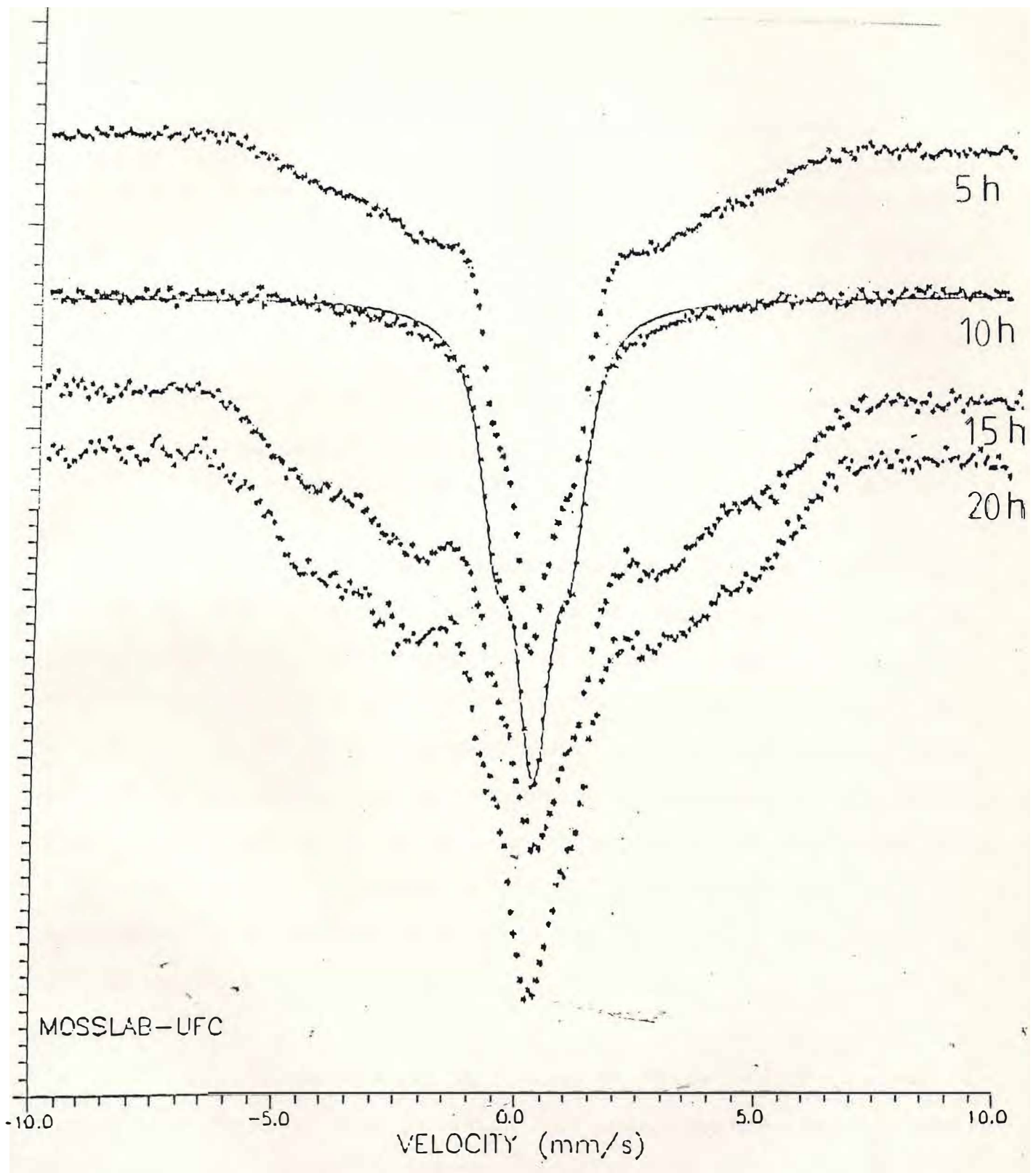


Fig. 4.8 - Espectros Mössbauer de vidros quaternários tipo B, com  $x = 0,16$  e tratamentos térmicos de 5h, 10h, 15h e 20h a  $750^{\circ}\text{C}$ .

T.T. (h)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_q$ (mm/s)	$H_{hf}$ (kG)	$\Gamma$ (mm/s)	class.	Área (%)
0	0,21(1)	0,70(1)	-	0,39(1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,54(2)
	0,21(1)	1,21(1)	-	0,39(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,46(2)
10	0,22(1)	0,48(1)	-	0,52(1)	?	0,56(2)
	0,19(1)	1,05(1)	-	0,52(1)	?	0,44(2)

Tab. 4.3 Parâmetros Mössbauer de amostras quaternárias com  $x = 0,16$ . Os valores de  $\delta$  são tomados em relação ao ferro metálico

O alargamento das linhas pode outra vez ser justificado supondo-se que o ferro ocorre sob a forma de um composto superparamagnético. O espectro da mesma amostra obtido à temperatura de 14K (fig. 4.9), parece reforçar tal suposição. O espectro estritamente paramagnético a 300K, apresentado pela amostra em discussão pode ser atribuído ao processo de dissolução parcial dos embriões cristalinos instáveis pelas flutuações térmicas. Isto é, o resultado para a amostra tratada por 10h, comparado com o da amostra tratada por 5h, sugere que em alguns instantes ocorreu taxa de dissolução maior que a taxa de nucleação.

Os difratogramas de raios-X (fig. 4.10) acusam a existência de uma fase cristalina, supostamente de  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  em todas as amostras desta bateria. Os difratogramas da fig. 4.10 não excluem a possibilidade de haver nas amostras, microcristais com tamanho abaixo do limite detetável por difração de raios-X.

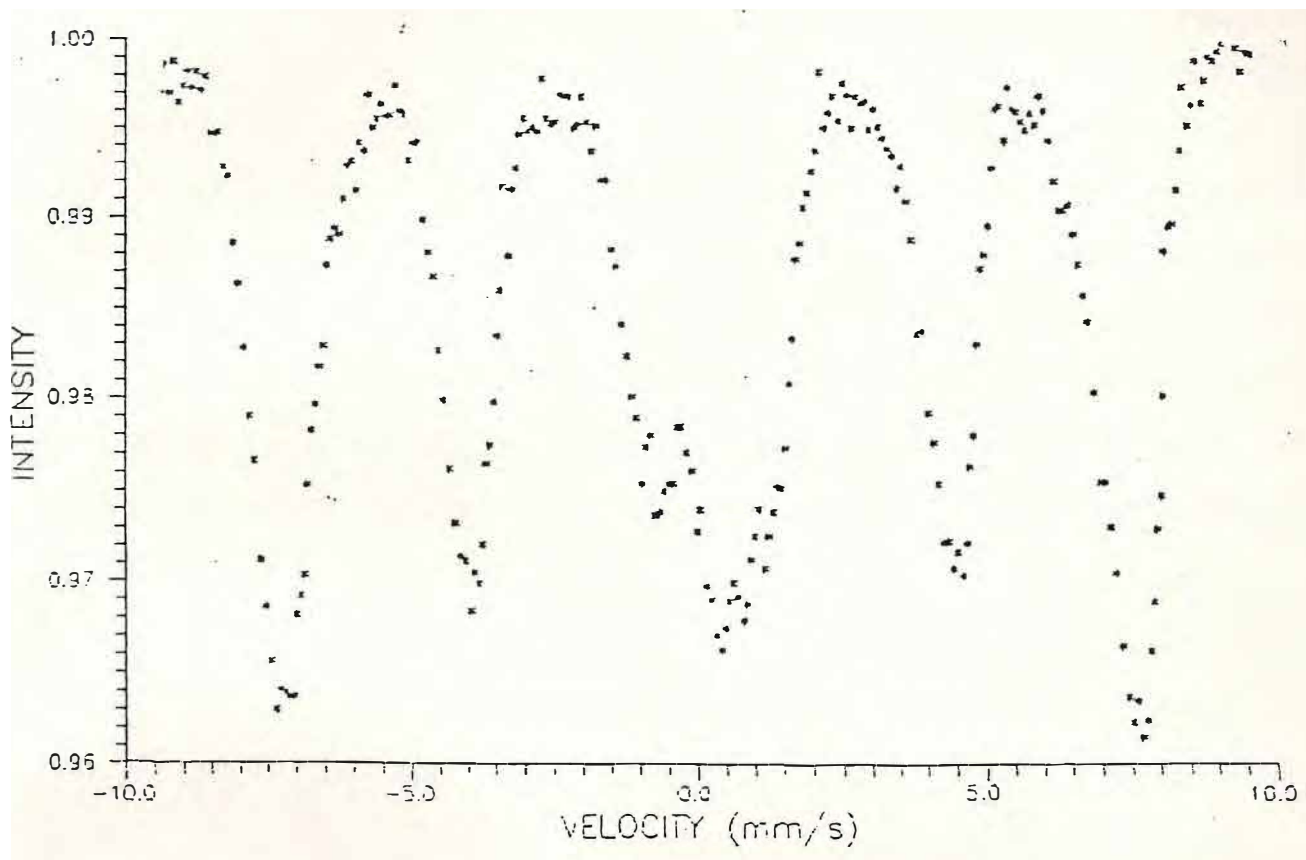


Fig. 4.9 - Espectro Mössbauer a 14K, de amostra quaternária tipo B, com  $x = 0,16$  e tratamento térmico de 10h a  $750^{\circ}\text{C}$ .

As fig. 4.11 e 4.12 mostram os espectros Mössbauer obtidos a 300K e 14K, respectivamente, para as amostras B com  $x = 0,10$  e tratadas termicamente por 3h à temperatura de  $750^{\circ}\text{C}$ . É evidente, a partir destes espectros, a ocorrência de partículas de óxidos de ferro superparamagnéticas. A fig. 4.13 mostra os espectros Mössbauer obtidos nas temperaturas de 300K, 150K e 14K para amostras B, com mesma composição da citada acima, porém com tratamento térmico de 40h. Observa-se que o espectro tomado a 300K já exhibe fenômeno de relaxação superparamagnética, mostrando claramente que o tamanho do embrião

é função do tempo do tratamento térmico. Para os espectros obtidos a 150K e 14K, observamos uma definição gradual da componente magnética com um campo hiperfino tendendo ao campo da hematita. A fig. 4.14 mostra o espectro Mössbauer obtido na temperatura de 14K, porém, para uma amostra B com baixa concentração de ferro ( $x = 0,04$ ), tratada termicamente por 3h à mesma temperatura das anteriores. Nota-se a completa ausência de componente magnética e de qualquer efeito de relaxação superparamagnética, sugerindo que a taxa de nucleação para essa amostra possui valor bastante baixo.

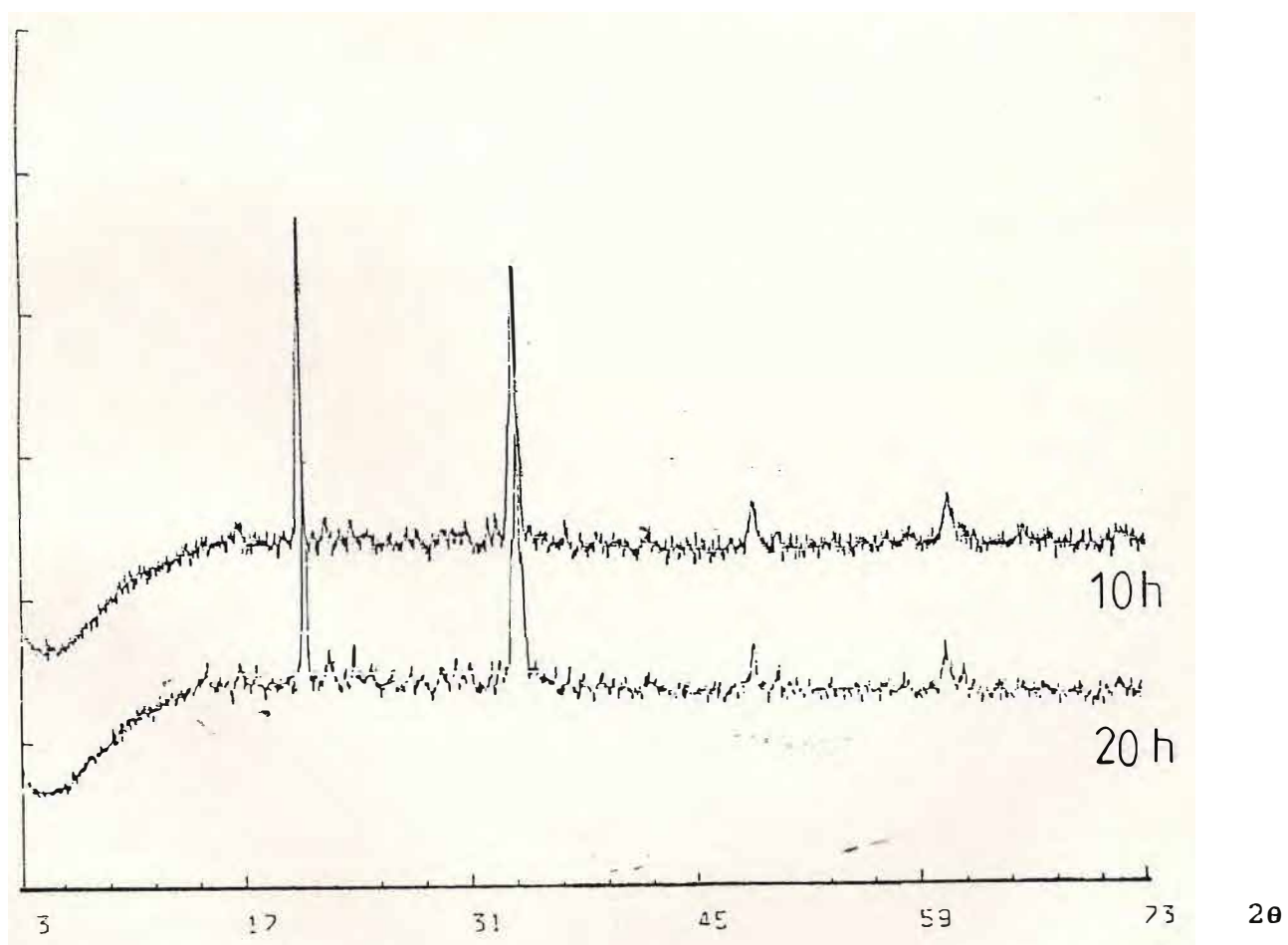


Fig. 4.10 Difratomogramas de raios-X ( $K\alpha$ -Cu 40kV, 20mA) para amostras quaternárias tipo B, com  $x = 0,16$  e tratadas termicamente por 10h e 20h à temperatura de 750°C.

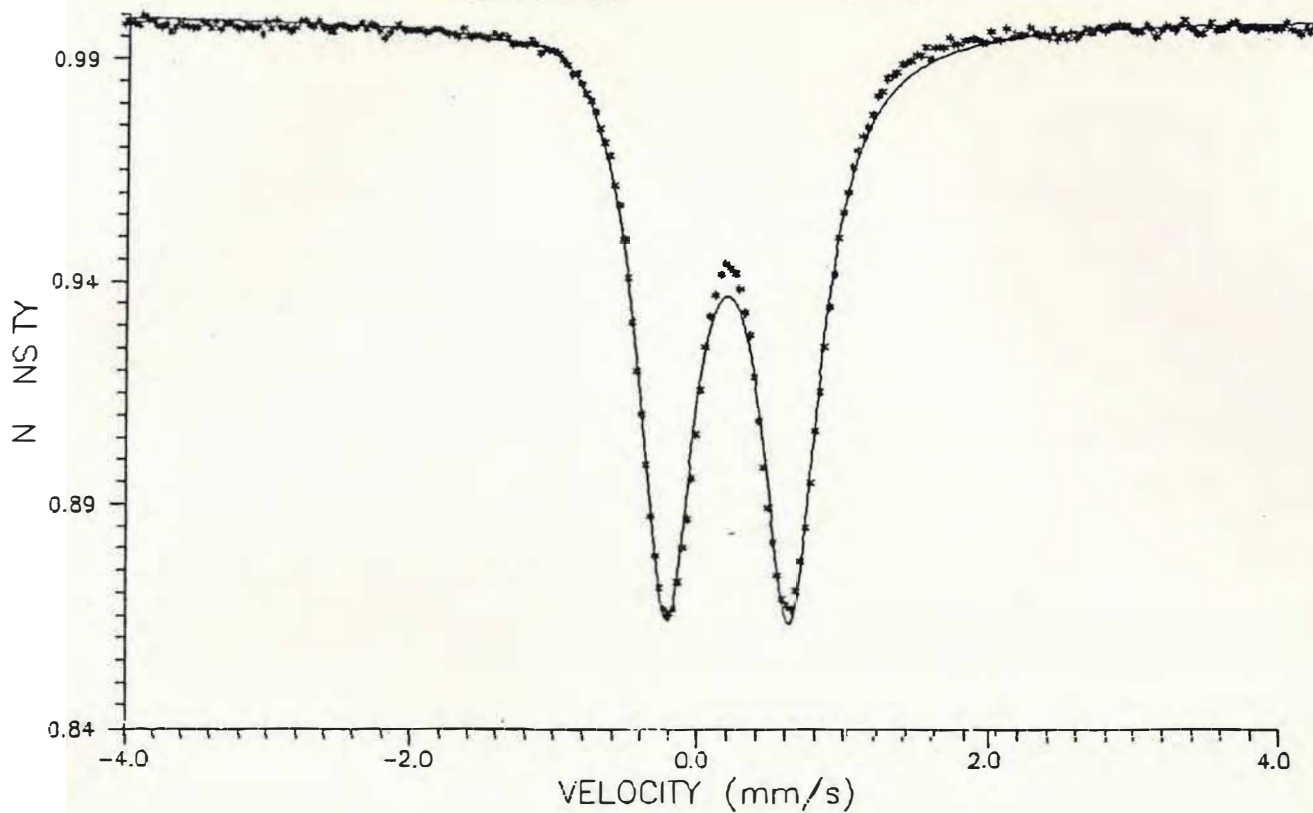


Fig 4.11 - Espectro Mössbauer a 300K, de amostra quaternária tipo B com  $x = 0,10$  e tratamento térmico de 3h a  $750^{\circ}\text{C}$ .

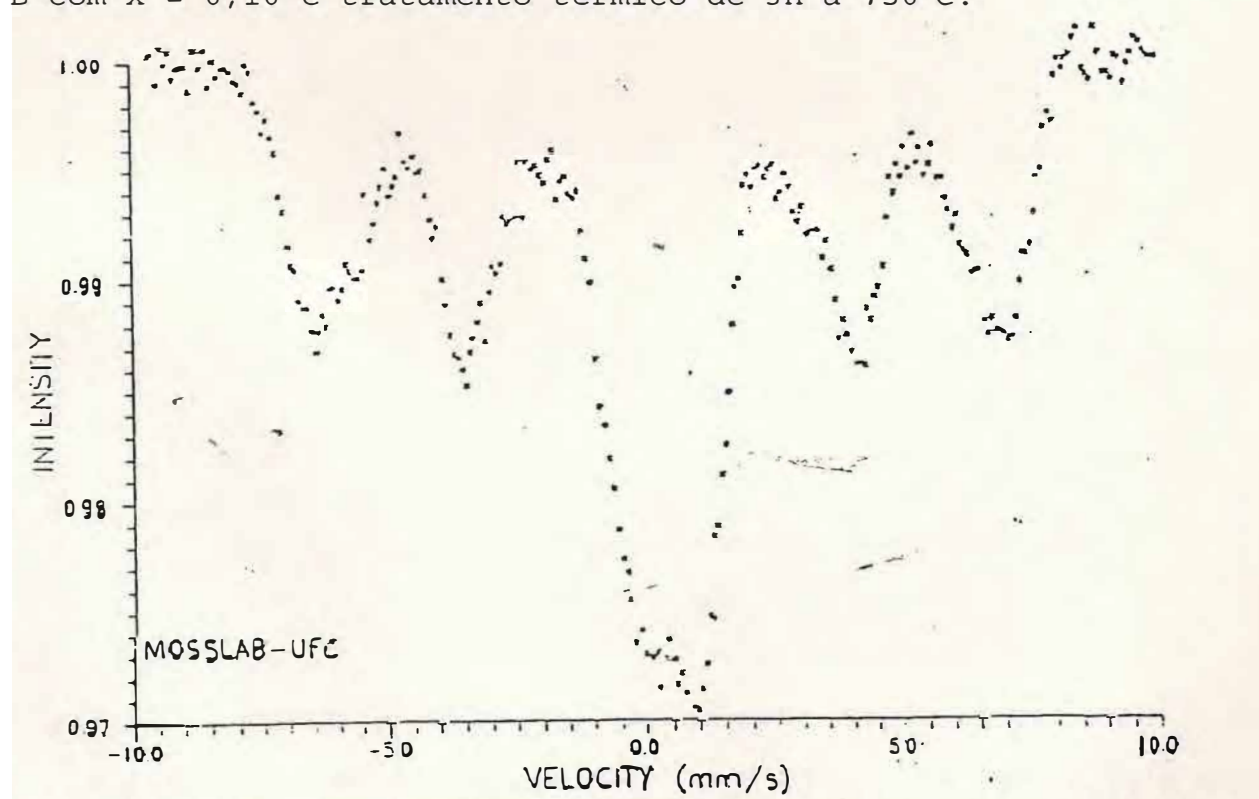


Fig 4.12 - Espectro Mössbauer a 14K, de amostra quaternária tipo B com  $x = 0,10$  e tratamento térmico de 3h a  $750^{\circ}\text{C}$ .

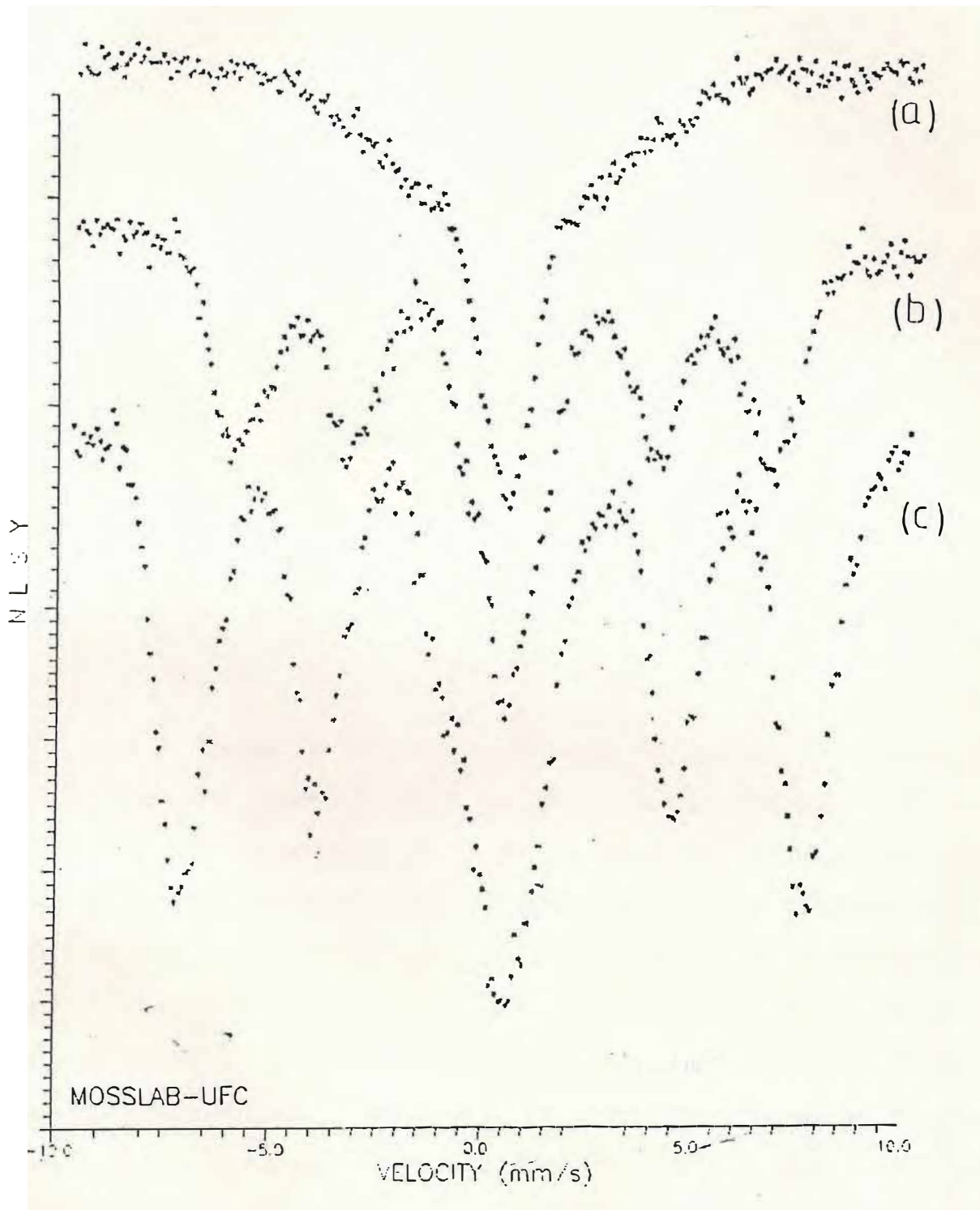


Fig 4.13 Espectro Mössbauer de amostra quaternária tipo B com  $x = 0,10$  e tratamento térmico de 20h a  $750^{\circ}\text{C}$ , obtidos a (a) 300K, (b) 150K e (c) 14K.

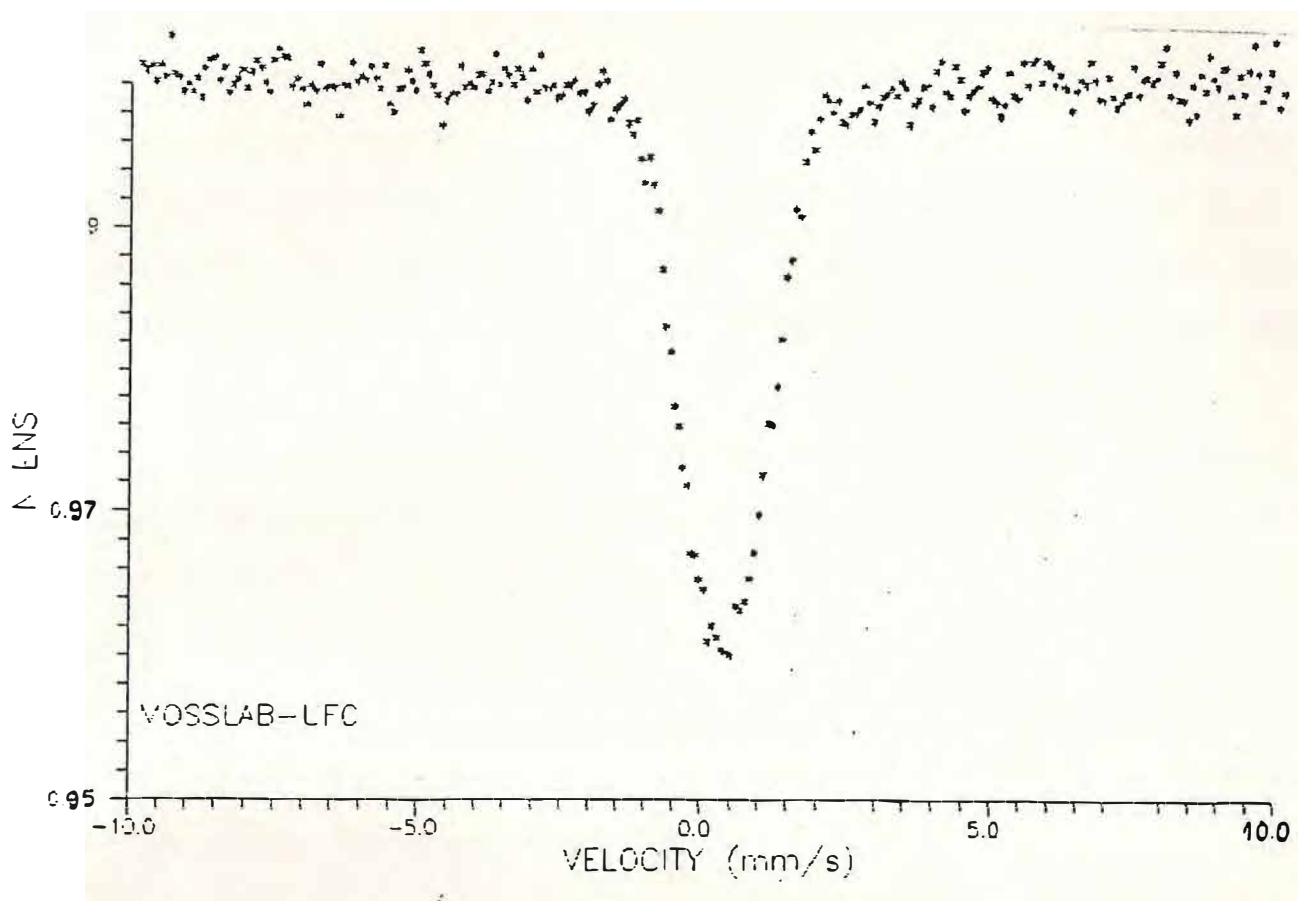


Fig 4.14 - Espectro Mössbauer de amostra quaternária tipo B com  $x = 0,04$  e tratamento térmico de 3h a  $750^{\circ}\text{C}$ , obtidos a 14K.

A constatação da presença de partículas superparamagnéticas precisa de corroboração de técnica auxiliar que normalmente é a difração de raios-X ou curva de magnetização. Neste trabalho, usamos somente a difração de raios-X e a espectroscopia Mössbauer para constatação do fenômeno do superparamagnetismo. Nenhuma de nossas amostras tratadas termicamente apresentou difratograma de raios-X que confirmasse a presença de óxidos de ferro, embora quase todas hajam apresentado espectro magnético à baixa temperatura e, inclusive, algumas amostras apresentaram sextetos com características de distribuição de campo mesmo à temperatura ambiente. Portanto, podemos afirmar

que existem partículas superparamagnéticas diluídas na matriz vítrea dessas amostras e que os tratamentos térmicos transcorreram pelo menos parcialmente no intervalo de temperatura em que a nucleação de embriões cristalinos é possível. Fazendo-se a análise dos espectros Mössbauer a 300K e a baixas temperaturas, podemos concluir que:

a o número e o tamanho dos microcristais são função da composição do vidro utilizado, do tempo e do tipo de tratamento térmico usado;

b - o valor do campo magnético hiperfino das amostras (A) tratadas termicamente por 20h e a evolução dos espectros obtidos a baixas temperaturas nos permite afirmar que durante o tratamento térmico ocorre cristalização de hematita.

## CAPITULO 5

### ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM VIDROS E VITRO-CERÂMICOS TERNÁRIOS FORMADOS À BASE DE SILÍCIO, CÁLCIO E FERRO

#### 5.1 INTRODUÇÃO

Diferentemente das amostras anteriores, nossos vidros ternários sempre apresentaram ferro no estado de oxidação +2 e, dependendo da composição do material vítreo e certamente da temperatura utilizada, apresentaram inclusive ferro metálico. A grande redução sofrida pelo ferro nas amostras ternárias é atribuída a reações de redução que por serem endotérmicas, necessitam de altas temperaturas para serem realizadas. Estes processos, definidos como reações que envolvem transferência de elétrons de uma espécie para outra, são de capital importância para a produção de vidros tanto em escala laboratorial quanto industrial. As condições de redução são estabelecidas pelos valores da temperatura, da pressão dos gases e do tipo de atmosfera e são fundamentais na determinação de propriedades tais como: solubilidade gasosa, difusão iônica e molecular, propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Portanto, as condições de redução podem ser responsáveis por muitas propriedades diretamente mensuráveis como também por propriedades mensuráveis apenas indiretamente.

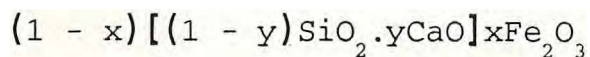
O equilíbrio termodinâmico dos vidros sujeitos a processos de redução é atingido somente após decorrido algum tempo

de cozimento à temperatura adequada. Este tempo é função da viscosidade e da difusão iônica e molecular. Johnston obteve condições de equilíbrio em vidros siliciosos contendo ferro somente após 20h de cozimento à temperatura constante (Johnston,1964) A população dos estados de oxidação do ferro nos vidros é função da temperatura atingida pelo líquido vítreo, do tipo e pressão da atmosfera e da composição do material, mas também pode sofrer alterações durante o resfriamento ou tratamento térmico. Para obtenção de vidros com população dos estados de oxidação iguais àsquelas do líquido vítreo é necessário usar taxas de resfriamento de no mínimo 7K/min (Brücker,1985). O valor desta taxa, chamada taxa de resfriamento crítica, é evidentemente função da viscosidade e, mesmo para baixos valores de viscosidade, é difícil evitar a oxidação.

### 5.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras ternárias foram obtidas pela fusão dos óxidos de silício, cálcio e ferro com pureza nominal acima de 98% em cadinho de platina e usando-se um maçarico de oxi-acetileno como fonte de calor. Estima-se que a temperatura atingida na preparação destas amostras oscilou entre 1400 e 1600°C. As homogeneizações foram feitas de modo análogo às homogeneizações das amostras quaternárias e os resfriamentos bruscos foram realizados em água ou nitrogênio líquido, assim que o material era fundido. As amostras assim obtidas também apresentavam-se fragmentadas. Estas amostras possuíam composições dadas pela

expressão



onde x assume os valores 0,084 ou 0,154 e y valores de forma que a razão  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  tomasse os valores 2/3, 1, 4/3, 3/2 e 2 para as amostras com  $x = 0,084$  e os valores 1 e 3/2 para as amostras com  $x = 0,154$  (tab 5.1).

Composição	razão $\text{SiO}_2/\text{CaO}$	x
0,366 $\text{SiO}_2$ .0,550 $\text{CaO}$ .0,084 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	2/3	0,084
0,458 $\text{SiO}_2$ .0,458 $\text{CaO}$ .0,084 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	1/1	0,084
0,523 $\text{SiO}_2$ .0,393 $\text{CaO}$ .0,084 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	4/3	0,084
0,550 $\text{SiO}_2$ .0,366 $\text{CaO}$ .0,084 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	3/2	0,084
0,610 $\text{SiO}_2$ .0,306 $\text{CaO}$ .0,084 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	2/1	0,084
0,423 $\text{SiO}_2$ .0,423 $\text{CaO}$ .0,154 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	1/1	0,154
0,507 $\text{SiO}_2$ .0,339 $\text{CaO}$ .0,154 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	3/2	0,154

tab. 5.1 - Composição e razão  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  das amostras ternárias

### 5.2.2 TRATAMENTOS TERMICOS

Os tratamentos térmicos foram realizados em vidros com  $x=0,154$  e razão  $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 3/2$  e produziram as seguintes amostras:

AMOSTRAS C: Estas amostras sofreram tratamentos térmicos em atmosfera oxidante por 2,5h, 5,0h, 7,5h e 10,0h à temperatura de 800°C e foram imediatamente retiradas para resfriamento brusco no ar.

AMOSTRA D - O tratamento térmico desta amostra foi realizado por

2,5h nas mesmas condições que os tratamentos das amostras C, contudo foi acrescentado 50% do peso da amostra em  $\text{Na}_2\text{O}$ , com nova homogeneização precedendo o tratamento térmico. É importante observar que todos os tratamentos térmicos foram realizados em material pulverizado.

### 5.3 VIDROS TERNARIOS - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já vimos, nossas amostras de vidro ternário foram preparadas usando um maçarico de oxi-acetileno como fonte de calor, portanto, sem controle preciso da temperatura, o que nos forçou a estar atentos às possíveis variações de resultados provenientes de alterações indesejáveis de temperatura.

Para o primeiro lote de amostras, produzido com  $x = 0,084$ , constatou-se grande quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  e inclusive, duas amostras apresentaram ferro metálico (figs. 5.1, 5.2 e tab. 5.2). A amostra com razão  $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 2/3$  apresentou espectro Mössbauer com três dubletos, um de  $\text{Fe}^{3+}(\text{IV})$  com baixa área relativa (20%) e dois de  $\text{Fe}^{2+}$ . O primeiro sítio de  $\text{Fe}^{2+}$  possui desdobramento quadrupolar menor que dois e foi classificado como tetraédrico, enquanto o outro, que possuía desdobramento quadrupolar maior que 2mm/s, foi classificado como octaédrico. Conforme teoria relatada no capítulo 1, o afastamento da simetria cúbica nos sítios de  $\text{Fe}^{2+}$  produz distorções de Jahn-Teller, que mudam a ocupação dos orbitais 3d e produzem alterações no gradiente de campo elétrico cristalino, resultando em diminuição no desdobramento quadrupolar. Este resultado, para o  $\text{Fe}^{3+}$ , mais uma

x	SiO <sub>2</sub> /CaO	δ (mm/s)	ΔE <sub>q</sub> (mm/s)	H <sub>hf</sub> (kG)	Γ (mm/s)	Class.	Área(5%)
0,084	2/3	0,36(1)	1,18(1)	-	0,70(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,20(2)
		0,98(2)	1,64(1)	-	0,55(1)	Fe <sup>2+</sup> (IV)	0,35(2)
		1,07(3)	2,17(2)	-	0,41(2)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,45(1)
0,084	1/1	0,90(2)	1,28(1)	-	0,44(1)	Fe <sup>2+</sup> (IV)	0,14(4)
		1,00(2)	1,81(1)	-	0,44(1)	Fe <sup>2+</sup> (IV)	0,43(4)
		1,06(4)	2,28(2)	-	0,44(1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,43(2)
0,084	4/3	0,90(2)	1,23(1)	-	0,51(1)	Fe <sup>2+</sup> (IV)	0,13(4)
		1,00(2)	1,85(1)	-	0,51(1)	Fe <sup>2+</sup> (IV)	0,45(4)
		1,05(1)	2,28(2)	-	0,51(1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,42(2)
0,084	3/2	1,07(1)	1,63(1)	-	0,47(1)	Fe <sup>2+</sup> (IV)	0,53(4)
		1,12(2)	2,17(1)	-	0,47(1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,39(3)
		0,06(5)	0,02(3)	329,7(9)	0,30(1)	αFe	0,08(1)
0,084	2/1	1,03(1)	1,57(1)	-	0,47(1)	Fe <sup>2+</sup> (IV)	0,36(3)
		1,08(1)	2,15(1)	-	0,47(1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,57(3)
		0,05(5)	-0,01(3)	328,5(9)	0,30(1)	αFe	0,07(1)
0,154	1/1	0,42(1)	1,14(1)	-	0,67(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,53(1)
		1,12(1)	1,96(1)	-	0,67(1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,28(1)
		0,24(1)	0,26(9)	473(1)	0,92(1)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,11(1)
		0,82(1)	-0,14(4)	456(1)	0,42(1)		0,08(1)
0,154	3/2	0,53(6)	0,58(2)	-	0,58(1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,12(1)
		0,98(4)	1,64(1)	-	0,52(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,24(4)
		1,03(2)	2,21(1)	-	0,52(1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,46(4)
		1,15(2)	2,91(1)	-	0,36(1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,18(1)

Tab. 5.2 - Parâmetros Mössbauer dos vidros ternários. Os valores de δ são tomados em relação ao ferro metálico.

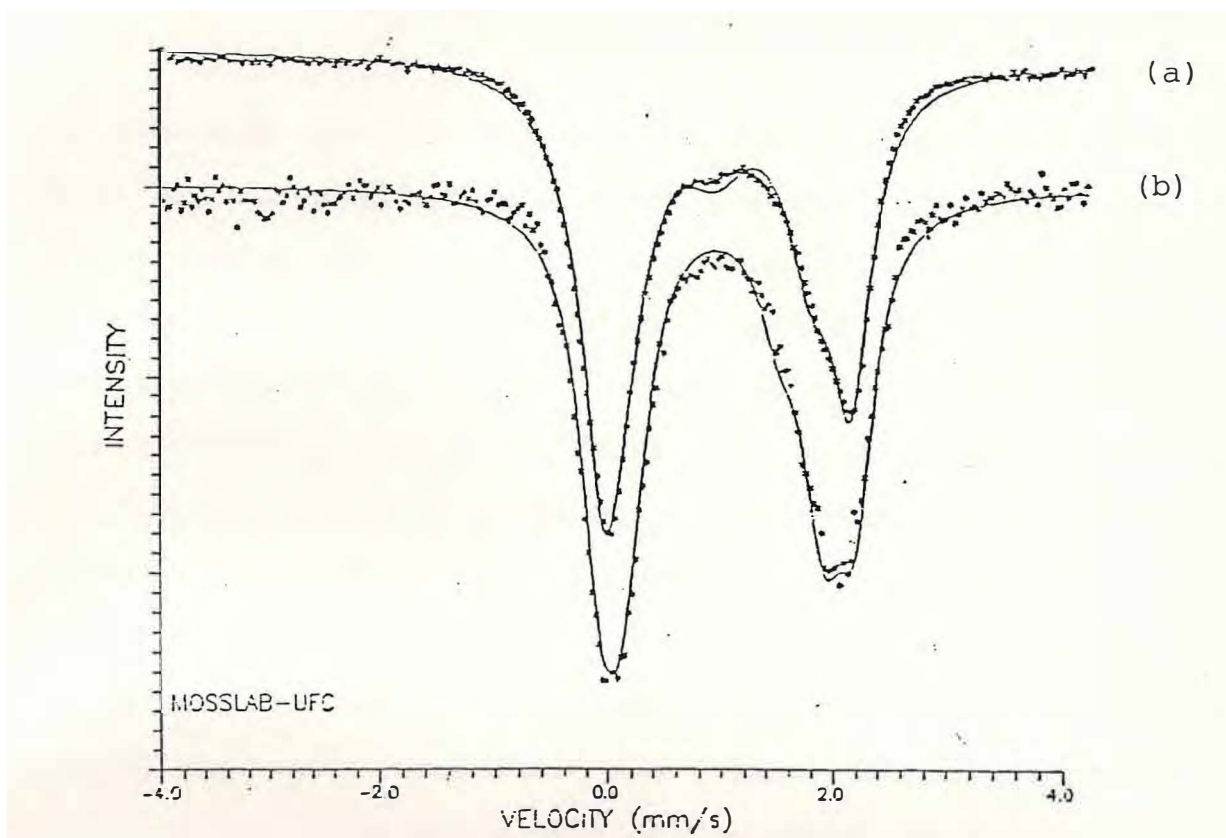


Fig. 5.1 - Espectros Mössbauer obtidos a 300K de amostras ternárias com  $x=0,084$  e razões  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  iguais a (a)  $2/3$  e (b)  $1$ .

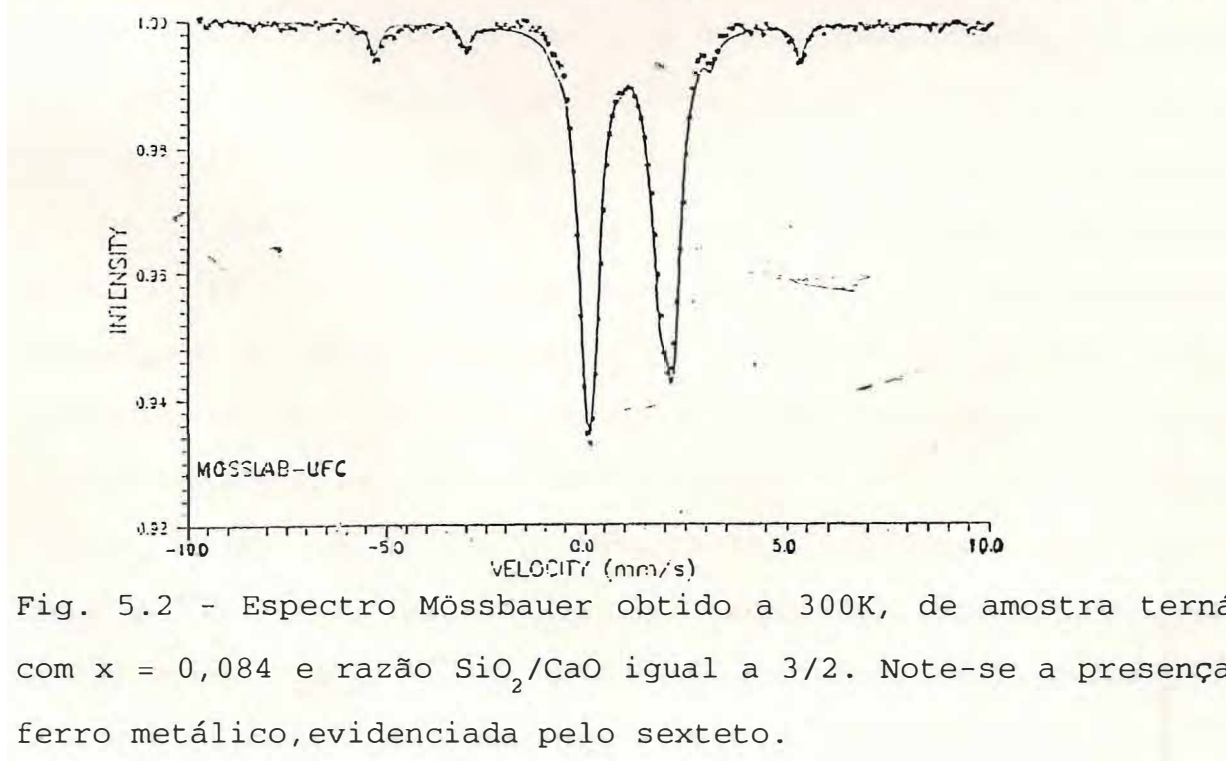


Fig. 5.2 - Espectro Mössbauer obtido a 300K, de amostra ternária com  $x = 0,084$  e razão  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  igual a  $3/2$ . Note-se a presença de ferro metálico, evidenciada pelo sexteto.

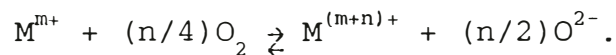
vez discorda dos obtidos por Lipinska-Kalita (Lipinska-Kalita, 1988) em vidros aluminossiliciosos e Mysen (Mysen, 1987) em outros vidros, cujos resultados traduzem uma transformação de  $\text{Fe}^{3+}(\text{IV})$  para  $\text{Fe}^{3+}(\text{VI})$  quando a razão de ocupação do  $\text{Fe}^{3+}$  for menor que 50%. Esperava-se que nossos resultados fossem semelhantes aos de Lipinska-Kalita, porque o alumínio e o ferro possuem comportamento semelhantes, visto que ambos podem ter estado de oxidação +2 ou +3 e são anfotéricos ou seja, podem ocupar tanto sítios octaédricos quanto tetraédricos. Embora os valores dos deslocamentos isoméricos do  $\text{Fe}^{3+}$  das amostras ternárias sejam relativamente grandes quando comparados aos dados obtidos nas amostras quaternárias, eles são previsíveis e estão de acordo com outros pesquisadores que afirmam ocorrer aumento no deslocamento isomérico do  $\text{Fe}^{3+}$  quando sua área relativa for menor do que 50% (Mysen, 1987). A variação positiva destes deslocamentos isoméricos pode estar diretamente relacionada ao aumento da porcentagem molar de silício (tab. 5.3). O enriquecimento da segunda coordenação dos sítios de  $\text{Fe}^{3+}$  em silício pode produzir um aumento na distância entre o e o oxigênio não ponteante, e conseqüentemente, diminuindo a interseção entre os orbitais 4s do  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\pi$  do oxigênio, o que resulta em aumento do deslocamento isomérico. Considerando-se as outras amostras (tab. 5.2) com fração molar de ferro igual a 0,084, observa-se que os desdobramentos quadrupolares dos sítios de  $\text{Fe}^{2+}$  aumentam ligeiramente com o acréscimo da fração molar de sílica, indicando menor distorção nos sítios de ferro. Pode-se afirmar que a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  na primeira amostra foi propiciada por reações de oxidação durante o

resfriamento, visto que este foi realizado em água à temperatura ambiente enquanto que as outras amostras foram resfriadas em nitrogênio líquido.

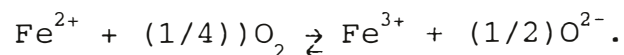
composição	$\delta$ (mm/s)	class.
0,366SiO <sub>2</sub> .0,550CaO.0,084Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)
	0,98(1)	Fe <sup>2+</sup> (IV)
	1,07(3)	Fe <sup>2+</sup> (VI)
0,423SiO <sub>2</sub> .0,423CaO.0,154Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42(1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)
	1,12(1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)
0,507SiO <sub>2</sub> .0,339CaO.0,154Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53(6)	Fe <sup>3+</sup> (VI)
	0,98(4)	Fe <sup>2+</sup> (IV)
	1,03(2)	Fe <sup>2+</sup> (VI)
	1,15(2)	Fe <sup>2+</sup> (VI)

tab. 5.3 - Valores dos deslocamentos isoméricos para Fe<sup>3+</sup> em função da concentração de silício.

Quando um elemento multivalente como o ferro é diluído em líquido vítreo, ocorrem reações de oxi-redução até o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico dos seus estados de valência no solvente. Podemos explicar as reduções sofridas por elementos que existem em mais de um estado de valência, usando equações do tipo (Brückner,1985)

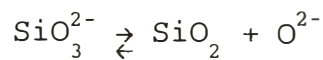


Tomando M = Fe, m = 2 e n = 1, temos



A reação da esquerda para a direita é exotérmica e pode ocorrer com extrema facilidade, enquanto que a reação da direita para a

esquerda é endotérmica e torna-se frequente à medida que a temperatura aumenta. A participação do solvente nas reações de oxi-redução está representada pelos íons de oxigênio que encontram-se diluídos no líquido vítreo e são provenientes de reações do tipo



ou de reações de polimerização (seção 4.1). Evidentemente, quanto maior a concentração molar de silício, maior deverá ser a redução sofrida ou seja, a ocupação dos sítios de  $\text{Fe}^{2+}$  deverá ser proporcional à quantidade de silício na amostra. Esta afirmação é constatada experimentalmente pelos dados da tabela 5.2, onde o aumento da concentração de silício chega a propiciar a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para ferro metálico (fig 5.2 e tab. 5.2). O caráter redutor do silício é também constatado pela análise da relação entre a razão  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  e a área relativa de  $\text{Fe}^{3+}$  (tab. 5.4) que mostra claramente existir uma relação direta entre a redução e a fração molar de silício.

composição	$\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Área rel. de $\text{Fe}^{3+}$
$0,507\text{SiO}_2.0,339\text{CaO}.0,154\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,27	0,12
$0,423\text{SiO}_2.0,423\text{CaO}.0,154\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,75	0,53 + 0,19 de magnetita

tab. 5.4 - Composição, razão  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  e área relativa do  $\text{Fe}^{3+}$

A última amostra da tabela acima, também presente na tabela 5.2, além de apresentar ferro nos dois estados de oxidação, mostra uma fase apresentando espectro magnético à temperatura ambiente com campos de 456kG e 473kG que foi identificada como magnetita(fig. 5.3), a qual é uma ferrita espinélica escrita na forma  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$  (Greenwood,Gibs,1971), onde o maior campo é produzido pelo sítio tetraédrico de  $\text{Fe}^{3+}$  e o outro, é relativo ao sítio octaédrico com ferro nos dois estados de oxidação.

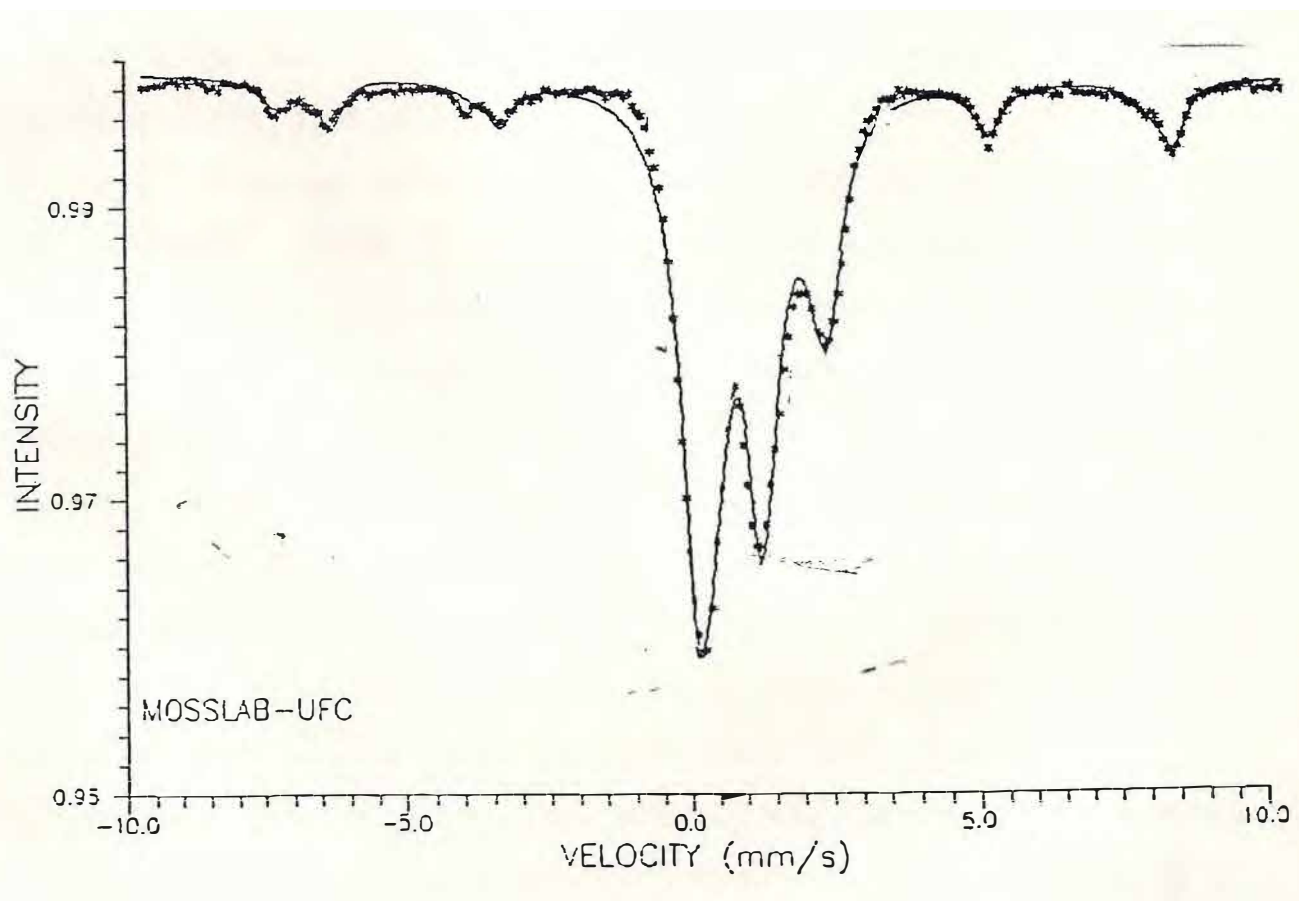


Fig. 5.3 - Espectro Mössbauer obtido a 300K, em amostra ternária com  $x = 0,154$  e razão  $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1$ .

## 5.4 VITRO-CERÂMICOS TERNÁRIOS - RESULTADO E DISCUSSÃO

As amostras C, tratadas termicamente à temperatura de 800°C por tempos variando de 2,5h a 10,0h, apresentaram espectros Mössbauer à temperatura ambiente com dubletos de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  atribuídos a sítios tetraédricos e octaédricos, um sexteto com campo característico da hematita e outro sexteto com campo magnético menor e largura de linha maior que a da hematita cuja origem não foi identificada (tab. 5.5 e fig. 5.4). Todas as amostras desta série apresentaram difratogramas de raios-X característicos de material com presença de núcleos cristalinos (fig. 5.5)

Podemos separar o tratamento térmico em dois estágios. No primeiro, entre 0h e 5h, ocorre o enriquecimento da área relativa do  $\text{Fe}^{3+}$ (VI), surgimento de  $\text{Fe}^{3+}$ (IV), formação de óxidos de ferro, decréscimo na área relativa do  $\text{Fe}^{2+}$ (VI) e desaparecimento do sítio de  $\text{Fe}^{2+}$ (IV). No segundo, as áreas relativas dos sextetos mantiveram-se constantes enquanto que as dos sítios de  $\text{Fe}^{3+}$  sofreram aumento. Evidentemente, estes acréscimos ocorreram às custas da diminuição das áreas relativas dos sítios de  $\text{Fe}^{2+}$ . Enfatizamos que durante todo o processo de separação de fases, não há variação nas larguras de linha, sugerindo que o número de sítios não equivalentes permanece constante. Admite-se ter havido grande aumento na viscosidade da amostra com o tempo de tratamento térmico pois este evento é comum em vitro-cerâmicos metassilicatos e justifica a cessação dos processos de nucleação e crescimento dos microcristais.

T.T. (h)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_q$ (mm/s)	$H_{hf}$ (kG)	$\Gamma$ (mm/s)	Class.	Área (%)
0	0,53 (6)	0,58 (2)	-	0,58 (1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,12 (1)
	0,98 (4)	1,64 (1)	-	0,52 (1)	Fe <sup>2+</sup> (IV)	0,24 (4)
	1,03 (2)	2,21 (1)	-	0,52 (1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,46 (4)
	1,15 (2)	2,91 (1)	-	0,36 (1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,18 (1)
2,5	0,47 (2)	0,60 (1)	-	0,45 (1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,21 (1)
	0,47 (2)	1,20 (1)	-	0,45 (1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,17 (1)
	0,97 (2)	2,52 (1)	-	0,45 (1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,19 (2)
	1,12 (2)	3,11 (1)	-	0,42 (1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,17 (2)
	0,28 (2)	0,17 (1)	518,8 (2)	0,41 (1)	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19 (2)
	0,64 (8)	-0,02 (4)	460,1 (9)	0,47 (1)	?	0,07 (4)
5,0	0,52 (2)	0,55 (1)	-	0,42 (1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,18 (1)
	0,36 (2)	1,12 (1)	-	0,44 (1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,17 (1)
	0,99 (2)	2,49 (1)	-	0,44 (1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,16 (2)
	1,14 (2)	3,10 (1)	-	0,44 (1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,17 (2)
	0,30 (2)	0,18 (1)	516,8 (8)	0,39 (1)	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24 (2)
	0,63 (1)	-0,17 (4)	426,6 (9)	0,53 (10)	?	0,08 (4)
7,5	0,46 (1)	0,68 (1)	-	0,45 (1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,23 (1)
	0,44 (2)	1,24 (1)	-	0,45 (1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,19 (2)
	0,95 (3)	2,51 (1)	-	0,45 (1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,11 (1)
	1,12 (2)	3,21 (1)	-	0,42 (1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,12 (1)
	0,29 (1)	0,18 (1)	517,6 (9)	0,41 (1)	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25 (2)
	0,72 (9)	-0,37 (4)	449,0 (9)	0,55 (1)	?	0,10 (4)
10,0	0,46 (2)	0,68 (1)	-	0,43 (1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,24 (1)
	0,45 (2)	1,27 (1)	-	0,43 (1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,19 (1)
	0,95 (2)	2,56 (1)	-	0,43 (1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,12 (2)
	1,10 (1)	3,22 (1)	-	0,43 (1)	Fe <sup>2+</sup> (VI)	0,13 (2)
	0,13 (2)	0,19 (1)	516,8 (8)	0,37 (1)	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25 (2)
	0,68 (8)	-0,11 (4)	454,8 (9)	0,59 (1)	?	0,08 (4)

Tab. 5.5 - Parâmetros Mössbauer das amostras C obtidos a 300K

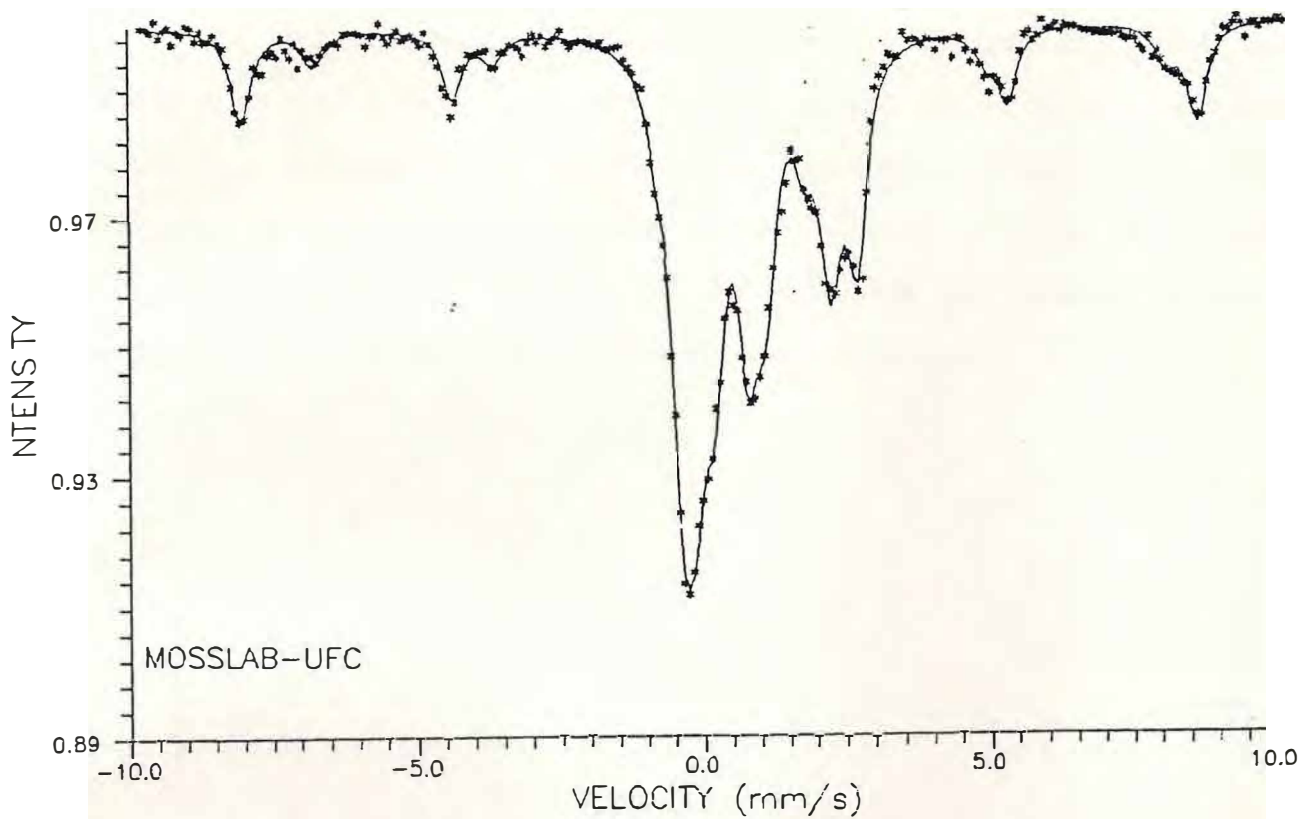


Fig. 5.4 - Espectro Mössbauer obtido a 300K em amostra tipo C.

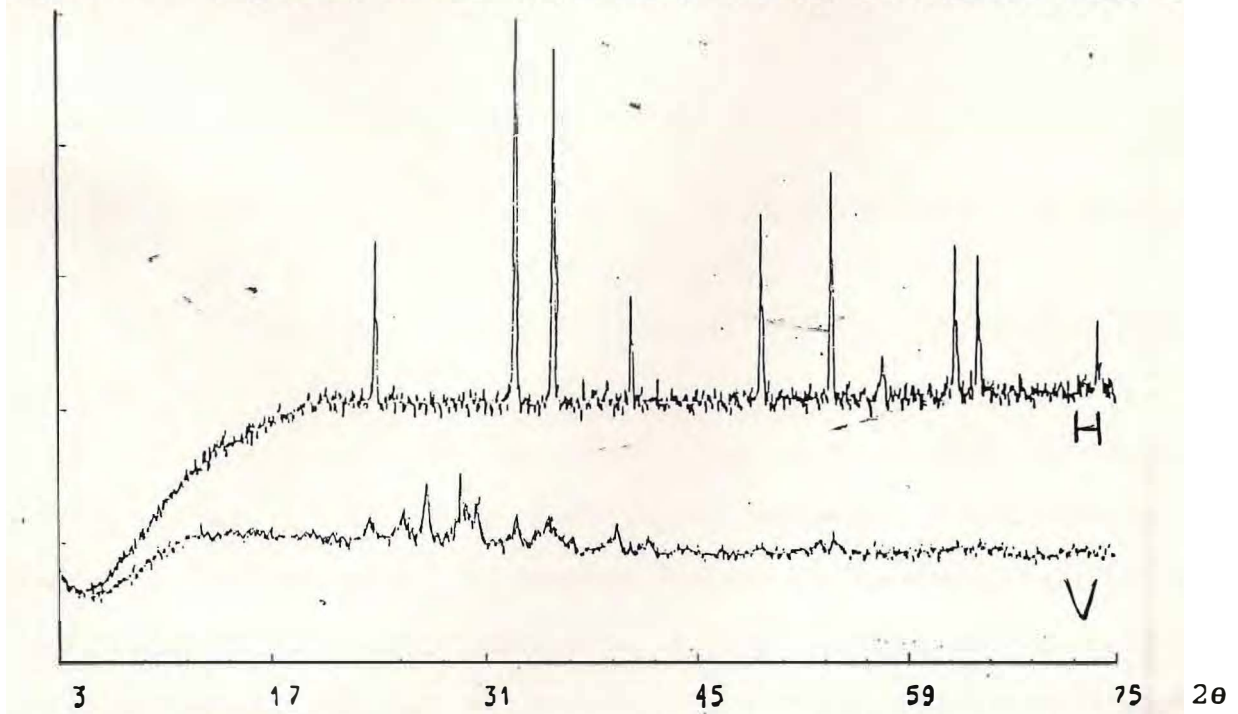


Fig 5.5 - Difratoograma de raios-X ( $K\alpha$ -Cu 40kV, 20mA) para amostra ternária tipo C. H significa hematita queimada e V significa vidro.

O tratamento térmico da amostra D, que é a anterior com acréscimo de 50% do peso em NaO ao vidro pulverizado, apresentou espectro Mössbauer à temperatura ambiente (fig. 5.6) com um dubleto de  $\text{Fe}^{3+}(\text{VI})$ , um dubleto de  $\text{Fe}^{3+}(\text{IV})$  e tres sextetos, dos quais, dois apresentam baixa intensidade e linhas largas e o terceiro claramente identificado como hematita.

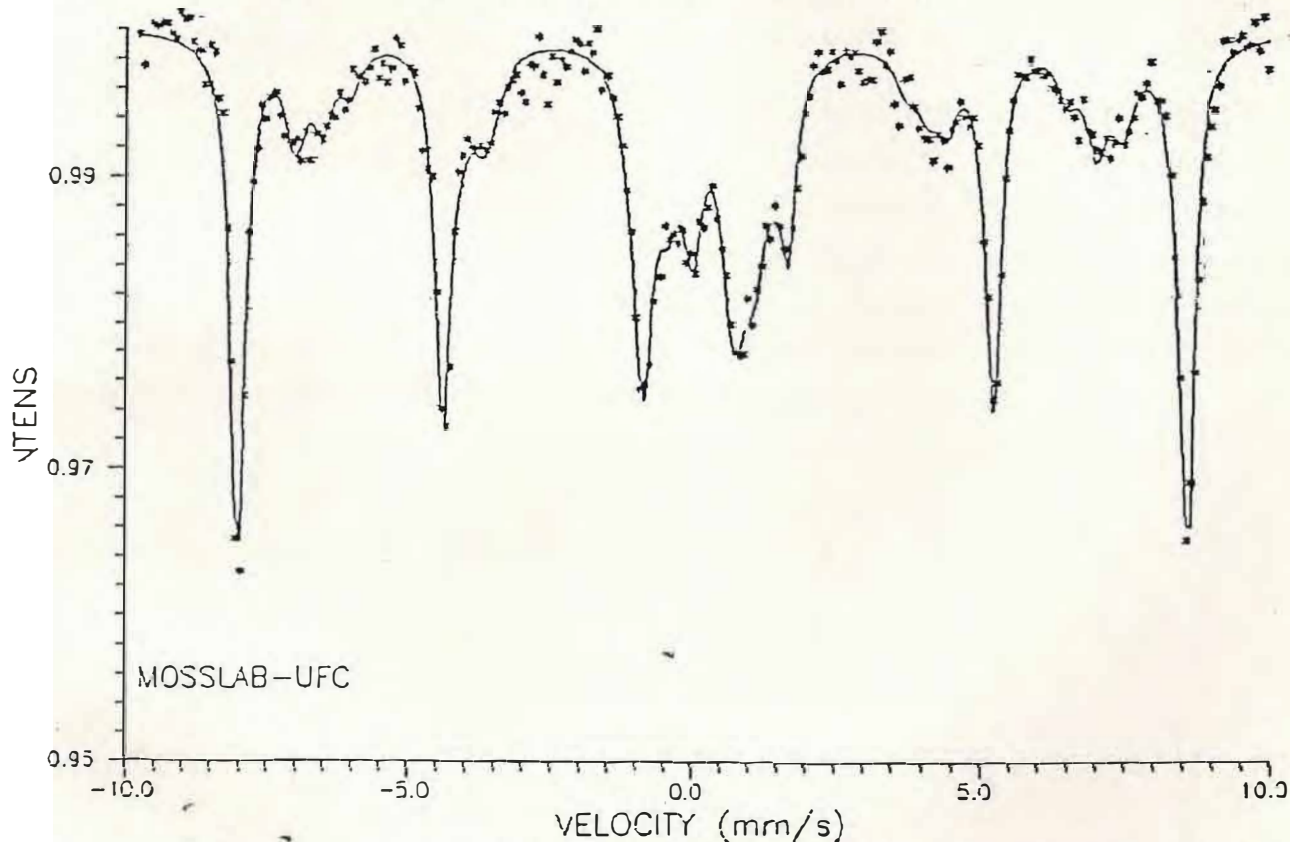


Fig. 5.6 - Espectro Mössbauer obtido a 300K em amostra ternária tipo D.

O espectro obtido a 14K (fig. 5.7) quando comparado com aquele obtido a 300K (fig. 5.6) deixa evidente a existência de um fenômeno de relaxação magnética, para os sextetos cujos campos magnéticos são a 300K, 448kG e 410kG. Analisando a tabela 5.6 observa-se uma redução de 21% para 6% da componente paramagnética representando  $\text{Fe}^{3+}$  na matriz vítrea, enquanto que a componente

Temp. (K)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_q$ (mm/s)	$H_{hf}$ (kG)	$\Gamma$ (mm/s)	Class.	Área (%)
300	0,42 (7)	0,73 (3)	-	0,50 (1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,12 (4)
	0,24 (3)	1,50 (2)	-	0,50 (1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,09 (3)
	0,32 (1)	0,14 (1)	517,8 (1)	0,32 (1)	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47 (1)
	0,21 (5)	0,02 (3)	448,0 (6)	0,50 (1)	?	0,17 (3)
	0,19 (6)	0,04 (2)	410,3 (9)	0,50 (1)	?	0,15 (3)
14	0,46 (9)	0,44 (5)	-	0,47 (1)	Fe <sup>3+</sup> (VI)	0,04 (2)
	0,49 (5)	1,35 (3)	-	0,47 (1)	Fe <sup>3+</sup> (IV)	0,02 (2)
	0,46 (2)	-0,34 (1)	535,2 (2)	0,44 (1)	$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44 (1)
	0,45 (7)	-0,09 (3)	507,5 (9)	0,48 (1)	?	0,14 (3)
	0,34 (7)	0,06 (2)	477,3 (8)	1,09 (1)	?	0,36 (2)

Tab. 5.6 - Parâmetros Mössbauer da amostra D

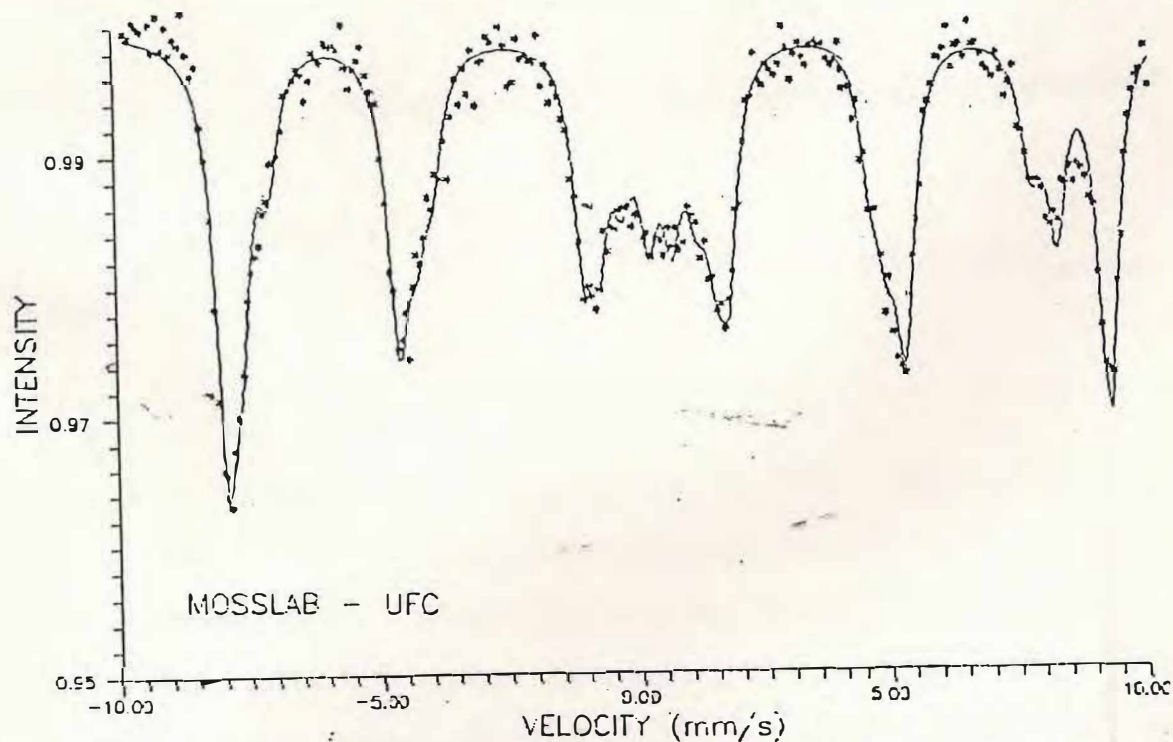


Fig. 5.7 - Espectro Mössbauer obtido a 14K em amostra ternária tipo D.

magnética relativa aos sextetos acima mencionados aumenta de 32% para 50%, quando a temperatura é variada de 300K para 14K. Analisando o difratograma de raios-X para esta amostra (fig. 5.8) foi possível somente identificar os picos relativos a hematita, atribuindo-se os demais picos a outras fases cristalinas formadas durante o tratamento térmico.

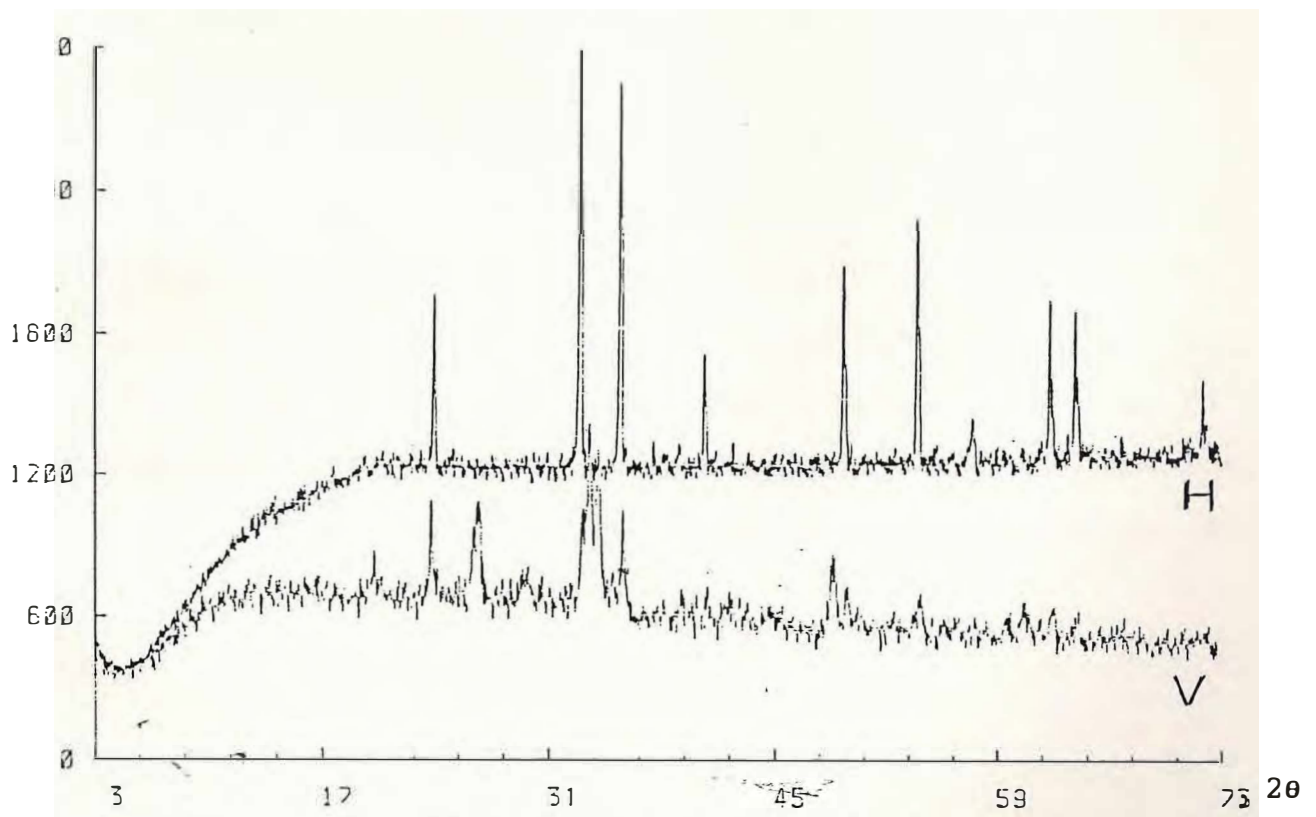


Fig 5.8 - Difratograma de raios-X ( $K\alpha$ -Cu 40kV, 20mA) para amostra ternária tipo D. H significa hematita queimada e V significa vidro.

Baseados na comparação dos espectros das fig. 5.4 e 5.6 e ainda nos resultados acima descritos pode-se dizer que:

a - o sódio, que possui alta mobilidade também atua como agente nucleador;

b o fenômeno da relaxação magnética observado, pode perfeitamente ser devido à formação de partículas

superparamagnéticas de algum composto de ferro que não pudemos identificar. Por outro lado, a redução na componente paramagnética do espectro e o aumento da área do sexteto com menor campo (fato que nos permitiu admitir ser possível que todo ferro da amostra teria migrado da matriz vítrea para formar hematita e alguns outros compostos de ferro), leva-nos também a supor que a relaxação magnética possa ser atribuída ao  $\text{Fe}^{3+}$  na matriz vítrea. Para que existisse uma interação magnética entre os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  na matriz vítrea seria necessário uma alta concentração, isto é, alguma fase rica em  $\text{Fe}^{3+}$ , de tal forma que as relaxações spin-spin e spin-rêde não fossem capazes de produzir um campo magnético médio nulo durante o tempo de medida Mössbauer. Neste caso o Na teria favorecido a formação de fases amorfas ricas em  $\text{Fe}^{3+}$ . Medidas Mössbauer em temperaturas ainda mais baixas em amostras com e sem Na, seriam de suma importância para elucidar tal fenômeno.

## REFERENCIAS

- Bancroft, G. M., McGRAW-HILL Book Company Limited, London, 1973.  
Belyustin, A. A., Ostanevich, Yu. M., Pisarevskii, A. M., Tomilov, S. B., Bai-Shi, U. e Cher, L., Soviet Phys. Solid State 7 (1965) 1163-1169.
- Brückner, R., J., Non-Cryst. Solids 71 (1985) 49-57.
- Bukrey, R. R., Kenealy, P. F., Beard, G. B., Hooper, H. O., Phys. Rev. B, 9 (1974) 1052-1061.
- Cohen, R. L., Application of Mössbauer Spectroscopy, Volume 2, Academic Press, New York, 1980.
- Doremus, R. H., Glass Science, John Willey & Sons, New York, 1973.
- Greenwood, N. N., Gibb, T. C., Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltda., London, 1971.
- Hinz, W., J. Non-Cryst. Solids 25 (1977) 215-260.
- Iwamoto, N., Tsunawaki, Y., Nakagawa, H., J. Non-Cryst. Solids 29 (1978) 347-356.
- Johnston, W. D., J. Am. Ceram. Soc., 47-(1964) 198
- Kurkjian, C. R., J. Non-Cryst. Solids 3 (1970) 157-193.
- Levy, R. A., C. H. P. Lupis & Flinn, Phys. Chem. Glasses 17 (1976) 94-103.  
Lewis, M. H., Glasses and Glass-Ceramics, Chapman and Hall, (1989).
- Lipinska-Kalita, K. E., Görlich, E., J. Non-Cryst. Solids 107 (1988) 73-80.
- Masson, C. R., J. Non-Cryst. Solids 25 (1977) 1-41.

- Mysen, B. O., J. Non-Cryst. Solids 95 & 96 (1987) 247-254.
- Moir, G. K., Glasser, F. P., Phys. Chem. Glasses 15 (1974) 6-11.
- Mørup, S., Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena studied by Mössbauer Spectroscopy, Polyteknisk Forlag, Lyngby, 1980.
- Néel, L. Ann. Geophys. 5 (1949) 99.
- O'Horo, M. P., Levy, R. A., J. Appl. Phys. 49 (1978) 1635-1637.
- Pollak, H., DeCoster, M., Amelinex, S., Proc. 2nd Int. Conf. on the Mössbauer Effect.
- Rawson, H., Inorganic Glass-forming system, London, Academic Press, 1967.
- Schreiber, H. D., J. Non-Cryst. Solids 84 (1986) 129-141.
- Schreiber, H. D., Balazs, G. B., J. Non-Cryst. Solids 71 (1985) 59-67.
- Veal, B. W., Lam, D. J., Paulikas, A. P., Ching, W. Y. J. Non-Cryst. Solids 49 (1982) 309-320.
- Vlack, L. H. Propiedades dos Materiais Cerâmicos, Hall, 1920 - Edgar Blücher e Ed. USP, São Paulo, 1973.
- Werthèim, G. K., Mössbauer Effect: Principles and Applications, Academic Press, New York, 1964.
- Wong, J., Angel, C. A., Glass Structure by Spectroscopy, Marcel Dekker Inc., New York, 1976.
- Ziemath, E. C., Caracterização de Vidros e Vitro-Cerâmicos com composição  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.1\text{CaO} \cdot 0.3\text{SiO}_2$ , Tese de Doutouramento, USP - São Carlos, 1990.