

RADIAÇÃO DE SINCROTRON EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

Edgar Dutra Zanotto

Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCAR

RESUMO

Vidros são soluções sólidas inorgânicas não metálicas cujo arranjo atômico não possui a simetria e periodicidade característica dos cristais. Há ordem somente a distâncias de primeiros/segundos vizinhos (3-8 Å). Sua vasta gama de propriedades leva a aplicações tecnológicas tão diversas como: cinescópios, fibras ópticas, vidros luminescentes para LASER, biovidros, supercondutores iônicos, semicondutores, etc.. As dificuldades teóricas e experimentais intrínsecas à determinação das características estruturais dos vidros contribuem ao desenvolvimento relativamente lento desses materiais, quando comparado ao de materiais cristalinos. Neste contexto, torna-se relevante a radiação policromática de alta intensidade de Síncrotron que, sem dúvida, pode fornecer informações importantes sobre as características estruturais dos vidros tais como: arranjo molecular (1-10 Å); microestrutura, que compreende flutuações composicionais ou de densidade em escalas de 10 a 500 Å, tais como separação de fases amorfas e nucleação cristalina; e camadas superficiais (0-5 µm). Além disso, os mecanismos de formação de cores e a luminescência também podem ser estudadas. Neste artigo, apresentamos uma breve revisão sobre as diversas técnicas experimentais (DRX, SAXS, EXAFS, IRRS, etc.) que, utilizando-se de radiação Síncrotron, podem ser aplicadas em estudos estruturais de vidros. A maioria das técnicas discutidas também podem ser utilizadas para estudos de outros materiais tais como polímeros, metais, cerâmicas, gemas, etc..

Palavras-Chave: Vidros; Materiais; Radiação Síncrotron; Estrutura; Microestrutura; Superfícies.

1. INTRODUÇÃO

1.a) A IMPORTÂNCIA DE PESQUISAS EM MATERIAIS

As civilizações têm sido rotuladas pelo principal material que estas utilizaram: A Idade da Pedra; A Idade do Bronze; A Idade do Ferro. Uma civilização é desenvolvida e limitada pelos materiais disponíveis na época. Hoje, o homem vive uma Era de Novos Materiais. Novos metais, cerâmicas, vidros e compósitos estão sendo utilizados cada dia mais. A taxa de inovação é tão alta que não se pode mais falar de uma "Era", entretanto, o termo ainda é amplamente utilizado e depende do ponto de vista do escritor: Era Atômica, Era Eletrônica, Era do Computador, etc..

De qualquer forma, não se pode negar que o desenvolvimento de novos materiais tem contribuído decisivamente às mudanças que caracterizam o século XX.

Esse desenvolvimento levou à criação da ciência dos materiais, que é uma integração de física, química, termodinâmica, cristalografia, metalurgia, cerâmica, tecnologia de vidros e outras disciplinas. O novo conceito é que o "consumidor" especificará as propriedades do material requerido ao invés de estipular que ele deve ser metálico, cerâmico ou polimérico. Desses materiais, os vidros e os polímeros amorfos são os menos conhecidos do ponto de vista estrutural devido as dificuldades teóricas e experimentais associadas à determinação de arranjos não periódicos.

Neste artigo, sugerimos algumas aplicações de radiação de Síncrotron para o estudo das características estruturais de vidros, tais como: arranjo molecular (atômico), superfícies, flutuações composicionais, defeitos, etc.. Os vidros são enfatizados devido a maior experiência do autor nessa área, entretanto, muitas das técnicas descritas podem ser aplicadas aos materiais cerâmicos cristalinos, polímeros e metais.

1.b) RADIAÇÃO DE SINCROTRON

Um anel de Síncrotron pode fornecer radiação polarizada de alta intensidade numa ampla faixa de espectro eletromagnético, desde o infra-vermelho até os raios-X. A interação dessa radiação de alta intensidade com diversos materiais pode fornecer informações sobre sua estrutura, com precisão e velocidade muito maiores que utilizando-se de fontes convencionais de radiação. Algumas possíveis aplicações da radiação Síncrotron serão sugeridas a seguir.

2. ESTUDOS DE VIDROS

Vidros são basicamente soluções sólidas inorgânicas, não metálicas, cujo arranjo atômico não possui simetria e periodicidade característica dos cristais. Há ordem somente a distâncias de primeiro/segundo vizinhos (3-8 Å). Essas propriedades incluem transparência à luz visível e fratura frágil, além de uma vastíssima faixa de valores de resistência mecânica, resistividade

de elétrica, durabilidade química e expansão térmica, entre outras. As aplicações de vidros incluem desde os produtos domésticos (recipientes, janelas, lâmpadas, copos, pratos, espelhos, etc.) até os sofisticados vidros semicondutores, fibras e lentes óticas, biovidros, vidros luminescentes, vidros para encapsulamento de resíduos radioativos, etc..

Os primeiros vidros sintéticos datam de IV milênio a.C. mas o avanço tecnológico somente se iniciou no final do século passado, sendo o desenvolvimento científico iniciado somente nos anos 20 deste século. Atualmente se publicam 200 artigos/mês sobre vidros [1].

No Brasil, a indústria vidreira emprega mais de 50.000 pessoas, mas ainda se importa US\$ 75 milhões/ano. Os pagamentos por tecnologia somaram US\$ 1,8 milhões entre 1976 e 1980. As pesquisas nessa área se resumem a alguns físicos interessados em propriedades fundamentais do estado vítreo, um pequeno grupo no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar e um pequeno grupo no IPT.

2.1. ESTRUTURA MOLECULAR DE VIDROS

Apesar dos inúmeros estudos teóricos e experimentais iniciados em 1932 por Zachariasen [2] e Warren [3], muitos detalhes estruturais dos vidros ainda são matéria de especulação. Além do interesse científico intrínseco, a determinação da estrutura dos materiais vítreos tem importantes implicações tecnológicas, tais como: desenvolvimento de vidros luminescentes para LASER, vidros coloridos, supercondutores iônicos, vidros semicondutores, etc..

Alguns métodos experimentais para estudos estruturais de vidros (e outros materiais amorfos ou cristalinos) que podem utilizar de radiação de Sincrotron são sumarizados a seguir:

Difração de Raios-X (XRD):- O primeiro método aplicado à determinação de características estruturais de vidros foi XRD [3]. Com essa técnica, pode-se obter a função de distribuição radial, a qual representa o número médio de átomos situados numa camada esférica de raio r e espessura d_r centrada num átomo qualquer da estrutura. Apesar das restrições teóricas e experimentais inerentes ao método, várias contribuições importantes ao desvendamento da estrutura dos vidros tem sido obtidas por XRD [4].

Espectroscopia: - As técnicas espectroscópicas (Infra-Vermelho, NMR, EPR, Mössbauer, etc.), podem fornecer diversas informações estruturais. Os diversos estudos espectroscópicos de vidros efetuados até 1974 foram sumarizados por Wong e Angell [5]. Com a radiação polarizada de alta intensidade de Síncrotron, pode-se utilizar de algumas dessas técnicas com maior precisão e velocidade. Por exemplo:

- Espectroscopia de Infra-Vermelho (IRS)

Os grupos moleculares constituintes dos vidros possuem um certo número de modos de vibração característicos que são determinados pelas massas dos átomos, pelas forças interatômicas e pela geometria dos arranjos, isto é, pela estrutura. Essas vibrações provocam a absorção de ondas eletromagnéticas na região de 10.000 a 100 cm^{-1} (1 a 100 μm). Então, o espectro infra-vermelho pode fornecer certas informações sobre a estrutura. Com IRS pode-se determinar o número de coordenação de certos átomos em vidros simples, por comparação com suas fases cristalinas correspondentes [5]. Pode-se também, determinar o teor de H_2O estrutural e as características de transmissão de calor que são importantes no processo de fusão dos vidros.

- Efeito Mössbauer

O efeito Mössbauer é um fenômeno de ressonância nuclear observado no domínio dos raios- γ . A experiência é efetuada em transmissão e se mede o número de fótons γ transmitidos em função do comprimento de onda (ou energia) dos raios γ . Dentre os elementos possíveis, ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{129}I , ^{151}Eu e ^{169}Tm foram estudadas em diversos vidros boratos, silicatos, calcogênicos, etc.. Com essa técnica, é possível se determinar mudanças de valência, ligação química e coordenação [5].

- Espectroscopia de Emissão de Raios-X (XRF)

Os espectros de fluorescência X podem fornecer tanto análises químicas como informações sobre a coordenação, estados de oxidação, distâncias e forças das ligações químicas. O método consiste em se estabelecer uma relação entre a posição do pico de emissão e a estrutura de compostos cristalizados conhecidos, que servem então para interpretar os resultados obtidos para os vidros [5].

- Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

EXAFS é o método mais recente para determinação de ca-

racterísticas estruturais de vidros. Esta técnica é extremamente útil pois permite sondar separadamente a estrutura na vizinhança de espécies atômicas distintas, pois a aresta de absorção de cada elemento químico se situa em um nível energético característico.

Os primeiros estudos de EXAFS das vizinhanças de íons Na^+ em vidros de óxidos, realizados em 1981 por Greaves e colaboradores [6], demonstraram conclusivamente que esses íons, e possivelmente outros íons "modificadores", tem: i) uma estrutura local bem definida; ii) a ordem local depende do tipo de vidro e reflete a situação das fases cristalinas correspondentes. Tais resultados contrariam a teoria clássica de Zachariasen [2] que prevê a ocupação pelos íons modificadores, de sítios ocasionais e buracos nas estruturas vítreas. Obviamente, pesquisas similares para outros íons modificadores e intermediários podem contribuir de maneira marcante para a elucidação da estrutura dos vidros.

Outros estudos recentes incluem a busca do chamado "núcleo cristalino", i.é., um conglomerado ordenado de algumas dezenas de átomos que se forma por flutuações térmicas no interior de certos vidros. A importância de EXAFS em estudos estruturais de vidros de óxidos, calcogênicos e metálicos pode ser avaliada pela Fig. 1.

2.2. SUBMICROESTRUTURA DE VIDROS

Numa escala de 20 a 500 Å, pode-se detectar a ocorrência de flutuações composicionais (ou de densidade) em diversos sistemas vítreos. Estas flutuações podem ser causadas pela separação de fases amorfas ou pela nucleação e crescimento de fases cristalinas.

A importância tecnológica de pesquisas sobre esses dois fenômenos termodinâmicos é patente quando se objetiva o desenvolvimento de: i) vidros microporosos para filtros moleculares, suporte de catalizadores desalinização de água marinha, encapsulamento de resíduos radioativas, etc.; ii) materiais vitrocerâmicos [7] para próteses ósseas, substratos eletrônicos, transmissão de micro-ondas, usos domésticos, etc..

A cinética de separação de fases amorfas em boratos e silicatos vítreos foi estudada por Craievich e colaboradores [8,9]. As inter-relações entre a separação de fases amorfas e a nucleação e crescimento de fases cristalinas foram estudadas recentemente

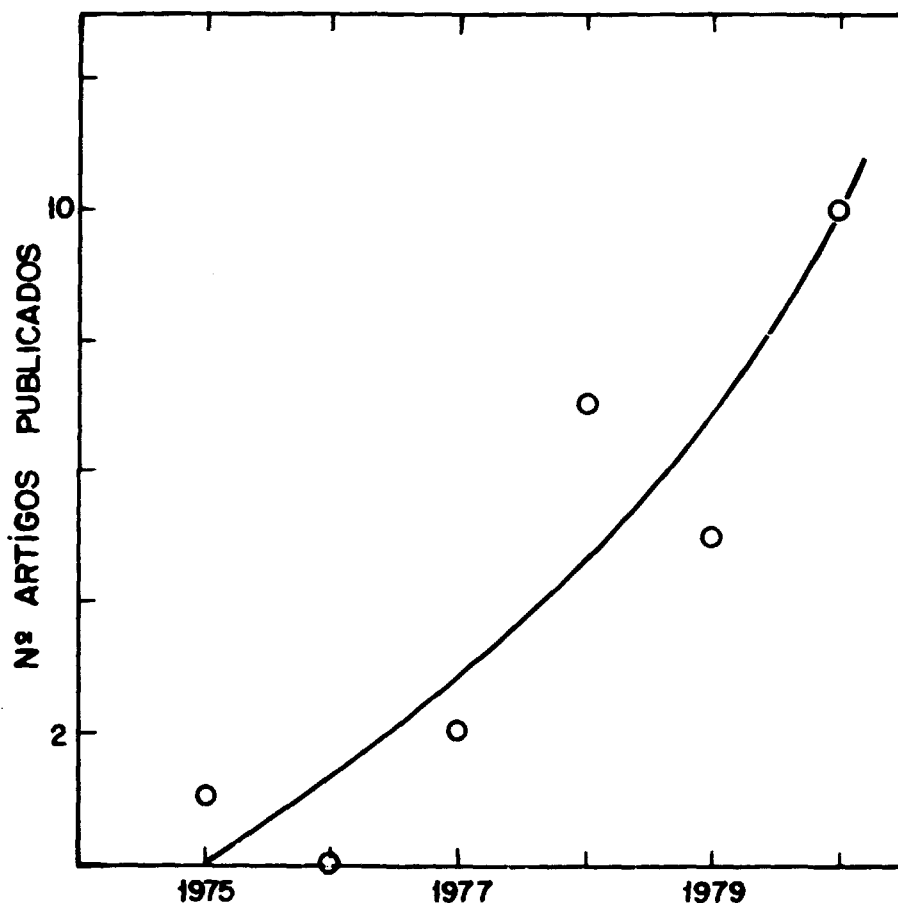


Fig. 1 - Número de artigos científicos publicados mundialmente sobre EXAFS em vidros [1].

te por Zanotto, Craievich e James [10,11,12]. Uma revisão crítica do estado atual da arte é mostrada em [12]. Nesses estudos utilizou-se de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) com fontes convencionais.

Com radiação de Síncrotron pode-se usufruir das seguintes vantagens: i) maior precisão e velocidade dos ensaios; ii) possibilidade de uso de feixes de raios-X pontuais, ao invés de feixes lineares das fontes convencionais que dificultam a interpretação de certos resultados. Tendo essas vantagens em mente, os estudos anteriores foram checados e estendidos para outros sistemas vítreos em 1982 no LURE.

As análises preliminares dos resultados são muito encorajadoras e indicam que: i) as teorias estatísticas de separação de fases amorfas descrevem quantitativamente o fenômeno nas re-

giões "espínodal" e de "nucleação e crescimento" [13]; ii) a Lei de Porod é realmente verificada para vidros nos estágios avançados de separação de fases.

2.3. SUPERFÍCIES DE VIDROS

A natureza da superfície de vidros depende do método de fabricação, da composição química e da interação com o meio ambiente. Obviamente, numa superfície de fratura fresca há ligações insaturadas que podem se modificar dinamicamente através da interação com os gases ambientais ou através de tratamentos superficiais.

A natureza da superfície é determinante das seguintes propriedades dos vidros: durabilidade química, resistência mecânica, devitrificabilidade e resistividade elétrica em baixas temperaturas. Depósitos de camadas superficiais (coatings) e a temperatura química também dependem do estado superficial. As implicações tecnológicas, portanto, são patentes.

O estudo sistemático de superfícies teve início nos anos 70 e algumas técnicas experimentais importantes são descritas abaixo. A disponibilidade de radiação de Síncrotron obviamente poderá levar a um desenvolvimento notável dessas técnicas.

- Espectroscopia de Elétrons Auger (AES)

Quando um material é excitado por elétrons ou raios-X suficientemente energéticos, há a emissão de elétrons secundários (elétrons Auger). A análise do espectro de emissão permite determinar a natureza dos elementos químicos nas camadas superficiais inferiores a 100 Å [4].

- Elipsometria

Com este método se estuda a mudança de polarização que a radiação polarizada sofre após uma reflexão numa superfície. A medida experimental da elipsidade da luz refletida é relativamente simples, mas o cálculo numérico das constantes óticas são difíceis para estruturas desordenadas. Assim mesmo, várias informações qualitativas sobre as superfícies dos vidros podem ser obtidas [4].

- Espectroscopia de Foto Elétrons (ESCA)

Fótons X suficientemente energéticos, $h\nu$, provocam a emissão de elétrons de energia cinética E_c , dada pela fórmula de Einstein:

$$E_c = h\nu - E_B$$

onde E_B é a energia de ligação no átomo emissor e os valores de E_B são conhecidos para todos os elementos. A energia cinética E_c é medida por um analisador eletrostático [4]. Portanto, a medida de E_B permite determinar os elementos presentes nas camadas superficiais inferiores a 100 \AA .

- Fluorescência de Raios-X (XRF)

Quando a amostra é excitada por um feixe policromático de raios-X, a radiação X de fluorescência emitida permite a determinação dos elementos químicos numa camada superficial de $10 \mu\text{m}$ [4].

- Espectroscopia de Reflexão de Infra-Vermelho (IRRS)

Esse método foi aplicado por Hench e colaboradores [14] para estudos de camadas superficiais ($0,5 \mu\text{m}$) de vidros. Através deste, é possível se detectar a natureza das ligações químicas superficiais.

2.4. CORES EM VIDROS

A determinação dos mecanismos de formação de cores em vidros tem inúmeros componentes científicos e tecnológicos e com a descoberta dos vidros luminescentes para LASER esse interesse aumentou significativamente [15]. Neste contexto, a utilização de radiação visível e ultravioleta, provenientes de Síncrotron (alta intensidade pulsada e polarizada) permitiria avanços sem precedentes nessa área.

REFERÊNCIAS

- [1] Zanotto, E.D. e Yoshimoto, A., "Quantificação do Desenvolvimento Científico e Tecnológico de Vidros no Séclo XX", a ser publicado em Cerâmica (1984).
- [2] Zachariasen, W.H., "The Atomic Arrangement in Glass", J. Am. Chem. Soc., 54, 3841 (1932)
- [3] Warren, B.E. e colaboradores, J. Am. Ceram. Soc., 17, 249 (1943), 18, 239 (1935); 19, 202 (1936); 21, 287 (1938).
- [4] Zarzycki, J., "Les Verres et l'Etat Vitreux", Masson, Paris (1982).
- [5] Wong, J. & Angell, C.A., "Glass Structure by Spectroscopy", M. Dekker, N.Y. (1976).
- [6] Greaves, G.N.; Fontaine, A.; Lagarde, P.; Raoux, D. & Gurman, S.J., "Local Structure of Silicate Glasses", Nature, v.293, 611 (1981).
- [7] McMillan, P.W., "Glass Ceramics", 2nd.ed., Academic Press, London (1980).
- [8] Craievich, A.F., "Spinodal Decomposition in Vitreous Systems with Relaxing Structure", Phys. Stat. Solidi A, 28, 609 (1975).
- [9] Craievich, A.F., "SAXS Study of Phase Separation in a B_2O_3 - PbO - Al_2O_3 Glass", Phys. Chem. Glasses, 16, 133 (1975).
- [10] Zanotto, E.D. & Craievich, A.F., "The Role Amorphous Phase Separation in Crystal Nucleation in Splat Cooled LiO_2 - SiO_2 Glasses", J. Mat. Science, 16, 973 (1981).
- [11] Zanotto, E.D.; Craievich, A.F. & James, P.F., "SAXS and TEM Studies of Phase Separated BaO - SiO_2 Glasses", J. Physique, 43, 107, C9 (1982).
- [12] Craievich, A.F.; Zanotto, E.D. & James, P.F., "Kinetics of Sub-liquids Phase Separation in Silicate and Borate Glasses. A Review", Bull. Soc. Franc. Miner. et Crist., 106, 169 (1983).
- [13] Bras, S.; Craievich, A.F.; Sanchez, J.M.; Williams, C. & Zanotto, E.D., "Small Angle X-Ray Scattering Study of Phase Separation in Glasses Using a New Position Sensitive Detector", Nuclear Instruments and Methods, 208, 489 (1983).
- [14] Hench, L.L., "Characterization of Glass Corrosion and Durability", J. Non-Cryst. Solids, 19, 27 (1975).
- [15] Barros, F.S., "Luminescência da Alquimia à Época Moderna", Ciência Hoje, nº 2, 50 (1982).