

ISABEL MARGARIDA MIRANDA SALVADO

**PREPARAÇÃO PELO PROCESSO "SOL-GEL" E
CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DOS SISTE-
MAS SiO_2 - ZrO_2 , SiO_2 - TiO_2 e SiO_2 - Al_2O_3 .
APLICAÇÃO COMO REVESTIMENTOS
PROTECTORES.**

**Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro
Universidade de Aveiro**

1990

ISABEL MARGARIDA MIRANDA SALVADO

OFERTA



UNIVERSIDADE DE AVEIRO
SERVIÇOS DE DOCUMENTAÇÃO

PREPARAÇÃO PELO PROCESSO "SOL-GEL" E CARACTERIZAÇÃO DE
MATERIAIS DOS SISTEMAS $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.
APLICAÇÃO COMO REVESTIMENTOS PROTECTORES.

Tese apresentada para prestação de provas de doutoramento em
Ciência e Engenharia dos Materiais.

Projecto 1F do Centro de Cerâmica e do Vidro do Instituto
Nacional de Investigação Científica.

Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro
Universidade de Aveiro
Setembro de 1990

A meus Pais e à Ana Sofia
minha sobrinha e afilhada.
Ao meu tio J. C. Salvado.

AGRADECIMENTO

Em primeiro lugar desejo expressar o meu reconhecimento ao Prof. Dr. J. M. Fernandez Navarro por ter proposto o presente estudo e pelo apoio prestado durante a realização do mesmo.

Ao Prof. Dr. J. Lopes Batista desejo agradecer o apoio prestado por diversas ocasiões e o ter possibilitado a realização do presente trabalho ao convidar o Prof. Dr. J. M. Fernandez Navarro.

"En el Instituto de Cerámica y Vidrio (C. S. I. C.) a todos los que me han facultado el empleo de tecnicas indispensables a la execución deste estudio. En particular a Paco Capel, Alicia Dúran. A Joaquin Requena por la execución de los diagramas de análisis térmico."

Na Universidade de Aveiro e no Depº de Engª Cerâmica e do Vidro ao Prof. Dr. J. Frade e ao Prof. Dr. Rui N. Correia pelo auxílio prestado no esclarecimento de alguns pontos do presente estudo. Ao Prof. Dr. J. Vieira que viabilizou a medição da espessura dos filmes. Ao Sr. Costa, à D. Manuela, D. Fátima e D. Conceição pela colaboração prestada e que foi indispensável para a realização do presente trabalho.

Ao Depº de Química na pessoa da Profª Drª Ana Cavaleiro pelas facilidades de utilização do espectrofotómetro de infra-vermelho.

A outras instituições:

Ao Instituto Nacional de Investigação Científica que financiou este trabalho viabilizando, desta forma a sua execução.

Ao CATIM (Centro de Apoio à Indústria Metalomecânica-Porto) na pessoa do Engº Paulo Couto que efectuou as medidas de espessura e ao seu Director que prontamente colocou à minha disposição a utilização do rugosímetro.

Desejo ainda agradecer à Engª Ana Maria da FEUP, Depº de Metalurgia, as facilidades concedidas na utilização da Máquina Universal de Ensaios.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS UTILIZADOS.

CAPITULOS I A V -

TMOS - tetra-metilortosilicato
TEOS - tetra-etilortosilicato
TBOS - tetra-butilortosilicato
AcAcZr - acetilacetato de zircônio (IV)
AcAc - acetilacetona
PrZr - n-propóxido de zircônio
i-PrTi - tetraisopropóxido de zircônio
Alc. - alcóxido
EtOH - etanol
mul. - mulite
ZrO₂(t) - zircônia tetragonal
ZrO₂(m) - zircônia monoclinica
ZrO₂(c) - zircônia cúbica
Trid. - tridimite
α-crist. - α-cristobalite
MEV - microscopia electrónica de varrimento
MET - microscopia electrónica de transmissão
M - molar
ATD - análise térmica diferencial
ATG, TG - análise termogravimétrica
TGD - análise termogravimétrica diferencial
EXO - exotérmico
ENDO - endotérmico
SAXS - difracção de raios X de pequeno ângulo
NMR - ressonância magnética nuclear
EPR - ressonância paramagnética electrónica
min. - minuto
mg - miligrama
μv - microvolts
Pt - platina
Rh - ródio
MN - mega Newton
GN - giga Newton
m - metro
MPa - mega Pascal
nm - nanómetro
mm - milímetro
H_v - dureza Vickers
K_{1c} - tenacidade à fractura
Kg - quilograma
G - gauss
GHz - giga Hertz
√ - frequência de ressonância (EPR)
ΔH - amplitude de ressonância
g - nº puro (EPR)
l - prolongamento radial das diagonais de indentação
P - carga aplicada na medição da dureza
a - diagonal média de indentação
n - índice de Meyer
C_p - coeficiente de dispersão (= s/X)
s, σ_{p-1} - desvio padrão
X - média aritmética
Δd_r - densificação em %
d_r - densidade obtida para uma dada temperatura
d₀ - densidade inicial da amostra (a 120°C)

$\alpha_{25-600}^{\circ C}$ - coeficiente de expansão térmica medido entre 25 e 600°C

$\alpha_{25-700}^{\circ C}$ - coef. de expansão térmica medido entre 25 e 700°C

CAPITULO VI -

d - espessura do filme

η - viscosidade do filme

v - velocidade de extracção

J - termo de fluxo

ρ - densidade da solução

ρ_p - densidade do filme densificado

ρ_s - densidade do solvente

g - aceleração da gravidade

N_{ca} - número capilar

Ω - tensão superficial da solução

λ - comprimento de onda

L - distância entre linhas de interferência

ΔL - deslocamento entre linhas de interferência

σ_r - tensão total existente num filme

σ_{ext} - componente das tensões externas

$\sigma_{term.}$ - componente das tensões térmicas

$\sigma_{intr.}$ - componente das tensões intrínsecas ao filme

σ_m - resistência teórica à fractura

E - módulo de Young

γ - energia interfacial de fractura

a_0 - distância interatómica

σ_{yy} - tensão no extremo duma fissura

σ_a - tensão aplicada

r_m - raio de curvatura da fissura

c - profundidade da fissura

σ_u - tensão máxima à qual a probabilidade de ruptura é ainda igual a zero

σ - tensão de ruptura ou módulo de ruptura (MOR)

σ_0 - parâmetro de escala

m - módulo de Weibull

P_f - probabilidade cumulativa de falha

θ_n e θ_{n-1} - desvio padrão para um tamanho de amostra ≥ 30 e < 30 , respectivamente

SUMÁRIO:

Estudou-se a possibilidade de preparação de blocos monolíticos de materiais vítreos nos sistemas $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, a partir do processo "sol-gel".

- Para isso efectuaram-se numerosos ensaios de gelificação para estabelecer as condições de preparação das soluções que permitiam obter geles transparentes e homogêneos.

- Na preparação de materiais do sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ estudou-se a influência dos compostos utilizados, AcAcZr, e PrZr, na qualidade do produto final obtido.

- Para este sistema e no caso de materiais preparados com AcAcZr estudou-se a influência do teor em água e do pH na evolução térmica dos geles.

- Para os sistemas $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudou-se a influência do teor em água na microestrutura dos geles.

- No caso do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ estudou-se ainda a influência do teor em etanol e para o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudou-se o efeito do pH na microestrutura dos produtos obtidos.

- Para amostras dos três sistemas estudou-se a variação de propriedades como a densidade, a dureza Vickers e a tenacidade à fractura com as condições de preparação e com o tratamento térmico. Observou-se a microestrutura de amostras preparadas em diferentes condições e tratadas termicamente a diferentes temperaturas.

- Como complemento estudou-se a possibilidade de deposição pelo método de imersão de filmes finos vítreos com composições semelhantes às composições dos blocos monolíticos.

- Estudaram-se as condições de preparação de soluções que permitiam obter filmes transparentes e aderentes.

- Estudou-se a influência do teor em etanol, do tempo de envelhecimento das soluções e da velocidade de extracção na espessura dos filmes obtidos.

- A influência da deposição de filmes na resistência mecânica de substractos vítreos foi estudada em função da espessura dos filmes, da sua composição e em função do tratamento prévio do substracto.

INDICE

	Pág.
CAPITULO I - OBJECTIVO DO PRESENTE TRABALHO.	1
CAPITULO II - O PROCESSO SOL-GEL. BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A IMPORTÂNCIA ACTUAL NA CIÊNCIA DOS MATERIAIS E SUA UTILIDADE.	2
II-1 - O PROCESSO "SOL-GEL". BREVE INTRODUÇÃO.	2
II-2 - PREPARAÇÃO DE GELES. NOÇÕES GERAIS.	5
II-2.1 - Formação de geles por via coloidal.	5
II-2.2 - Formação de geles a partir de alcóxidos metálicos.	6
II-2.2.1 - Influência dos alcóxidos e reagentes utilizados.	9
II-2.2.1.1 - Formas de estabilização de alcóxidos.	10
II-2.2.1.2 - Associação molecular entre alcóxidos.	12
II-2.2.2 - Influência do pH na microestrutura dos materiais.	13
II-2.2.3 - Influência da razão molar H ₂ O/Alcóxidos.	14
II-2.2.4 - Influência da separação molecular ou concentração da solução.	16
II-2.2.5 - Influência da temperatura de gelificação.	17
II-2.2.6 - Influência do envelhecimento dos geles.	18
II-3 - SECAGEM DOS GELES.	19
II-3.1 - O processo de secagem.	19
II-3.2 - Obtenção de geles monolíticos.	22
II-4 - TRANSFORMAÇÃO GEL→VIDRO. DENSIFICAÇÃO.	25
II-5 - CRISTALIZAÇÃO DE GELES.	27
II-6 - PREPARAÇÃO E ESTUDO DE GELES POR DIFERENTES AUTORES.	29
II-6.1 - Blocos monolíticos.	29
II-6.2 - Fibras.	32
II-6.3 - Filmes.	33
II-7 - "ORMOSILS".	33
CAPITULO III - SISTEMA SiO ₂ -ZrO ₂ .	34
III-1 - BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE A VIDROS E MATERIAIS CERÂMICOS CONTENDO ÓXIDO DE ZIRCÓNIO. PROPRIEDADES DESTES MATERIAIS E PREPARAÇÃO PELO PROCESSO "SOL-GEL".	34
III-1.1 - O óxido de zircónio.	34
III-1.2 - Influência do óxido de zircónio na tenacificação de materiais cerâmicos.	35
III-1.3 - Preparação pelo processo "sol-gel" e caracterização de vidros e materiais do sistema SiO ₂ -ZrO ₂ . Estudos efectuados por diversos autores.	36

III-1.3.1 - Condições de hidrólise, secagem e densificação.	36
III-1.3.2 - Evolução térmica de geles.	40
III-1.3.3 - Cristalização de geles.	41
III-1.3.4 - Espectros de infra-vermelho.	44
III-1.3.5 - Propriedades.	47
III-2 - COMPOSIÇÕES ESCOLHIDAS E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO UTILIZADOS NO PRESENTE ESTUDO PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ PELO PROCESSO "SOL-GEL".	50
III-2.1 - Composições estudadas e condições experimentais.	50
III-2.2 - Método de preparação.	50
III-2.3 - Tratamentos térmicos.	55
III-2.4 - Observações.	57
III-2.4.1 - Materiais preparados com AcAcZr.	57
III-2.4.2 - Materiais preparados com PrZr.	57
III-3 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ PREPARADOS NESTE ESTUDO.	59
III-3.1 - Diagramas de análise térmica.	59
III-3.1.1 - Amostras preparadas com AcAcZr.	59
III-3.1.2 - Amostras preparadas com PrZr.	68
III-3.2 - Difraccção de raios X.	71
III-3.2.1 - Amostras preparadas com AcAcZr.	71
III-3.2.2 - Amostras preparadas com PrZr.	76
III-3.3 - Espectroscopia de infra-vermelho.	79
III-3.3.1 - Amostras preparadas com AcAcZr.	79
III-3.3.2 - Amostras preparadas com PrZr.	90
III-3.4 - Determinação da densidade aparente.	95
III-3.5 - Determinação da dureza Vickers e da tenacidade à fractura.	100
III-3.5.1 - Dureza Vickers. Resultados obtidos.	103
III-3.5.2 - Tenacidade à fractura. Resultados obtidos.	106
III-3.6 - Microestrutura das amostras.	108
III-3.6.1 - Amostras preparadas com AcAcZr.	108
III-3.6.2 - Amostras preparadas com PrZr.	108
III-3.7 - Ressonância paramagnética electrónica ("EPR").	125
CAPITULO IV - SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.	127
IV-1 - BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE A VIDROS CONTENDO ÓXIDO DE TITÂNIO. PROPRIEDADES DESTES MATERIAIS E PREPARAÇÃO PELO PROCESSO "SOL-GEL".	127
IV-1.1 - Influência do óxido de titânio nas propriedades de vidros de silicato.	127

IV-1.2 - Preparação pelo processo "sol-gel" e caracterização de vidros e materiais do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Análise de trabalhos efectuados por diversos autores.	129
IV-1.2.1 - Condições de hidrólise, secagem e densificação.	129
IV-1.2.2 - Evolução térmica de geles.	134
IV-1.2.3 - Cristalização de geles.	136
IV-1.2.4 - Espectros de infra-vermelho.	137
IV-1.2.5 - Propriedades.	140
IV-1.2.6 - Microestrutura.	143
IV-2 - COMPOSIÇÕES ESCOLHIDAS E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO UTILIZADOS NO PRESENTE ESTUDO PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ PELO PROCESSO "SOL-GEL".	145
IV-2.1 - Composições estudadas e condições experimentais.	145
IV-2.2 - Método de preparação.	145
IV-2.3 - Tratamento térmicos.	147
IV-2.4 - Observações.	148
IV-3 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ PREPARADOS NESTE ESTUDO.	152
IV-3.1 - Diagramas de análise térmica.	152
IV-3.1.1 - Análise dos resultados.	152
IV-3.1.2 - Curvas de perda em peso.	158
IV-3.2 - Difracção de raios X.	162
IV-3.2.1 - Análise dos resultados.	162
IV-3.3 - Espectroscopia de infra-vermelho.	167
IV-3.3.1 - Análise dos espectros.	167
IV-3.4 - Determinação da densidade aparente.	176
IV-3.5 - Determinação da dureza Vickers e da tenacidade à fractura.	183
IV-3.5.1 - Dureza Vickers. Resultados obtidos.	183
IV-3.5.2 - Tenacidade à fractura. Resultados obtidos.	187
IV-3.5.3 - Relação entre a dureza Vickers e a carga de indentação aplicada.	188
IV-3.6 - Microestrutura.	190
CAPITULO V - SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.	210
V-1 - BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE A VIDROS CONTENDO ÓXIDO DE ALUMÍNIO. PROPRIEDADES E PREPARAÇÃO PELO PROCESSO "SOL-GEL".	210
V-1.1 - Influência do óxido de alumínio nas propriedades de vidros de silicato.	210
V-1.2 - Preparação pelo processo "sol-gel" e caracterização de vidros e materiais do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estudos efectuados por diversos autores.	212

V-1.2.1 - Condições de hidrólise, secagem e densificação.	212
V-1.2.2 - Evolução térmica de geles.	215
V-1.2.3 - Cristalização de geles.	218
V-1.2.4 - Espectros de infra-vermelho.	219
V-1.2.5 - Propriedades.	222
V-1.2.6 - Microestrutura.	223
V-2 - COMPOSIÇÕES ESCOLHIDAS E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO UTILIZADOS NO PRESENTE ESTUDO PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ PELO PROCESSO "SOL-GEL".	224
V-2.1 - Composições estudadas e condições experimentais.	224
V-2.2 - Método de preparação.	224
V-2.3 - Tratamentos térmicos.	226
V-2.4 - Observações.	226
V-3 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ PREPARADOS NESTE ESTUDO.	229
V-3.1 - Diagramas de análise térmica.	229
V-3.1.1 - Análise dos resultados.	229
V-3.1.2 - Curvas de perda em peso.	236
V-3.2 - Difraccção de raios X.	240
V-3.2.1 - Análise dos resultados.	240
V-3.3 - Espectroscopia de infra-vermelho.	242
V-3.3.1 - Análise dos espectros.	242
V-3.4 - Determinação da densidade aparente.	250
V-3.5 - Determinação de dureza Vickers.	251
V-3.5.1 - Resultados e discussão.	251
V-3.6 - Microestrutura das amostras.	254
CAPITULO VI - DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS SOBRE VIDRO.	261
VI-1 - NOÇÕES GERAIS. INTERESSE E APLICAÇÕES.	261
VI-2 - DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS VÍTREOS POR IMERSÃO EM SOLUÇÕES DE ALCÓXIDOS.	262
VI-2.1 - Factores que influenciam a espessura dos filmes.	263
VI-2.1.1 - Efeito da velocidade de extracção na espessura dos filmes.	264
VI-2.1.2 - Medição da espessura.	265
VI-2.2 - Adesão entre o substracto e o filme.	267
VI-3 - PROPRIEDADES DE FILMES FINOS VÍTREOS DEPOSITADOS SOBRE VIDRO.	269
VI-4 - COMPORTAMENTO MECÂNICO DE PROVETES REVESTIDOS POR FILMES FINOS.	272

VI-4.1 - Resistência mecânica do vidro. Noções gerais.	272
VI-4.2 - Efeito da deposição de filmes finos na resistência mecânica do substrato.	274
VI-4.2.1 - Condições de deposição e tratamento térmico.	274
VI-4.2.2 - Espessura dos filmes. Valores obtidos.	276
VI-4.2.3 - Comportamento mecânico de materiais vítreos revestidos por filmes depositados a partir de soluções de alcóxidos.	277
VI-5 - PARTE EXPERIMENTAL.	287
VI-5.1 - SELECÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES.	287
VI-5.1.1 - SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$.	289
VI-5.1.1.1 - Ensaio efectuado com o AcAcZr. Parâmetros que influenciam a espessura.	289
VI-5.1.1.2 - Ensaio efectuado com o PrZr.	292
VI-5.1.2 - SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.	294
VI-5.1.3 - Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.	296
VI-5.1.4 - Sistema SiO_2 .	297
VI-5.2 - EFEITO DOS FILMES NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DO SUBSTRATO.	297
VI-5.2.1 - ENSAIOS I.	297
VI-5.2.1.1 - Condições de deposição e de realização dos ensaios mecânicos.	297
VI-5.2.1.2 - Resultados e discussão.	299
VI-5.2.1.3 - Distribuição de Weibull.	305
VI-5.2.2 - ENSAIOS II.	310
VI-5.2.2.1 - Condições de deposição e de realização dos ensaios mecânicos.	310
VI-5.2.2.2 - Resultados e discussão.	312
VI-5.2.2.3 - Distribuição de Weibull.	319
VI-5.3 - Influência do tratamento prévio do substrato na resistência mecânica de provetes revestidos pelo método das alcóxidos.	327
CAPITULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO.	331
VII-1 - CONCLUSÕES.	331
VII-1.1 - SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$.	331
VII-1.2 - SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.	332
VII-1.3 - Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.	334
VII-1.4 - DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS VÍTREOS.	334
VII-2 - SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO.	335
BIBLIOGRAFIA.	337
APÊNDICE I.	

CAPÍTULO I

CAPITULO I - OBJECTIVO DO PRESENTE TRABALHO

A importância tecnológica de materiais vítreos e vitro-cerâmicos dos sistemas $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ é sobejamente conhecida devido às suas propriedades de refractariedade, estabilidade química, resistência mecânica e, no caso do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, às propriedades ópticas e ao baixo coeficiente de dilatação térmica.

A preparação destes materiais pelo processo convencional de fusão é extremamente difícil, uma vez que requiere temperaturas muito elevadas de fusão. Desta forma o processo "sol-gel" constitui uma alternativa com grande interesse para a preparação destes materiais a temperaturas relativamente baixas.

O objectivo do presente estudo era o de verificar a possibilidade de preparação de blocos monolíticos vítreos nos sistemas de composição anteriormente referidos, pelo processo "sol-gel".

Em primeiro lugar pretendia-se determinar as condições óptimas de preparação das soluções para obter geles transparentes e homogéneos; seguir a evolução estrutural com a temperatura dos materiais obtidos e caracterizar algumas das suas propriedades, densidade, dureza Vickers e tenacidade à fractura.

Outro objectivo era o estudo da deposição de filmes finos, com algumas das composições dos sistemas anteriormente referidos, sobre substratos vítreos para melhorar o seu comportamento mecânico.

CAPÍTULO II

CAPITULO II - O PROCESSO "SOL-GEL". BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A IMPORTÂNCIA ACTUAL NA CIÊNCIA DOS MATERIAIS E SUA UTILIDADE.

II-1 - O PROCESSO "SOL-GEL". BREVE INTRODUÇÃO.

Nos últimos anos a preparação de vidros e materiais cerâmicos pelo processo "sol-gel" tem vindo a despertar um interesse crescente. Este processo tem sido utilizado igualmente na obtenção de fibras, de pós cerâmicos de elevada pureza, na deposição de filmes finos e mais recentemente na preparação de uma nova "família" de materiais designados genericamente por "Ormosils" ("organically modified silicates").

A designação "processo sol-gel" engloba dois métodos de preparação de materiais a partir de soluções. Um dos métodos consiste na preparação de suspensões de finas partículas coloidais. O outro método, que foi o utilizado neste estudo, baseia-se na hidrólise, polimerização e desidratação de soluções de alcóxidos metálicos e designa-se correntemente por "método dos alcóxidos".

No método dos alcóxidos as temperaturas necessárias para a conversão gel-vidro são da ordem de grandeza da temperatura de transicção vítrea, $\approx 500-600^{\circ}\text{C}$, figura II-1 (Dislich, 1971 e 1984; Yoldas, 1977 e Mackenzie, 1982 e 1988), o que permite evitar o aparecimento de separação de fases (Hayashi e Saito, 1980) e cristalização que ocorrem frequentemente a temperaturas elevadas (Suzuki et al., 1984), além de apresentar a possibilidade de preparar materiais com teores elevados em óxidos altamente refractários que seriam impossíveis de preparar por fusão convencional, devido a problemas de volatilidade de componentes do fundido e de corrosão dos materiais onde se realiza a fusão (Dislich, 1971; Sakka, 1985 e Konijnendik et al., 1973). O processo coloidal, pelo contrário, necessita de temperaturas da ordem de $1200-1500^{\circ}\text{C}$ o que pode limitar o interesse da sua utilização pelas razões anteriormente referidas.

Uma vantagem comum aos dois métodos é a possibilidade de preparar materiais mais homogéneos e com maior grau de pureza, uma vez que a mistura dos componentes se processa ao nível

molecular numa solução com baixa viscosidade e se utilizam matérias-primas de elevado grau de pureza (Yoldas, 1977 e Mukherjee e Mohr, 1984). Isto tem especial interesse na preparação de vidros para aplicações ópticas (Konijnendik et al., 1973).

Por outro lado a utilização do método dos alcóxidos permite a introdução de variações estruturais num sistema sem a necessidade de alterar a sua composição, ao contrário do que sucede com o processo de fusão convencional em que a única forma de alterar a estrutura é através da adição de óxidos modificadores. Isto deve-se ao facto de essas variações estruturais serem introduzidas através do contróle das reacções de hidrólise e polimerização que afectam a coesão reticular global do polímero (Yoldas, 1982a). Desta forma podem modificar-se as propriedades relacionadas com a estrutura.

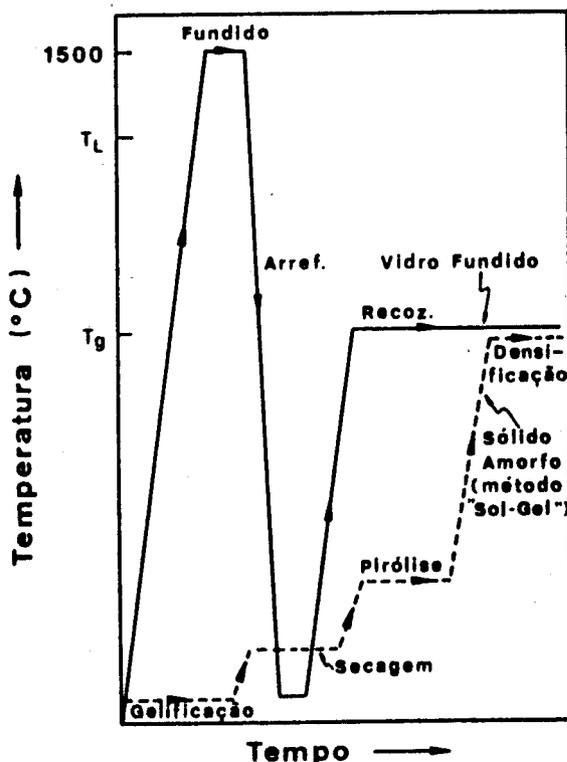


Figura II-1 - Comparação do processo de fusão convencional e do processo "sol-gel" na preparação de materiais vítreos (Mackenzie, 1988). O autor refere-se ao método dos alcóxidos.

Mackenzie (1982) estudou comparativamente os custos de produção de vidro plano comum obtido por fusão convencional e a partir do processo "sol-gel". O processo "sol-gel" revelou ser totalmente inadequado à obtenção de vidro comum residindo o seu interesse na preparação de composições extremamente difíceis,

ou impossíveis, de preparar por fusão convencional, devido às razões anteriormente referidas. Nestes casos os custos de produção por via "sol-gel" não são excessivos. Segundo este autor a estrutura e as propriedades de vidros obtidos por "sol-gel" eram idênticas às de vidros com a mesma composição obtidos por fusão convencional. No entanto verificou-se que existe discordância sobre este aspecto. Yoldas (1982a) preparou vidros de composição $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ a partir de alcóxidos e por fusão convencional e verificou que a viscosidade de fundidos obtidos pelo primeiro processo era inferior, o que entre outras razões se pode atribuir fundamentalmente à presença de grupos OH^- . Anteriormente Yamane et al. (1979) prepararam vidros de sílica a partir de TMOS e obtiveram valores de densidade, dureza Vickers, coeficiente de expansão térmica e módulo de Young da mesma ordem de grandeza dos obtidos para o vidro de sílica preparado por fusão convencional de óxidos.

Tohge et al. (1984), Yoldas (1984) e Brinker et al. (1985a), referiram a existência de diferenças na estrutura e nas propriedades de vidros com a mesma composição obtidos pelos dois processos. Nomeadamente diferenças no teor em grupos hidróxilo que é mais elevado nos vidros obtidos a partir de geles, o que influencia, por exemplo, os valores de viscosidade, de densidade aparente e o comportamento durante a desvitrificação destes vidros.

Um dos campos com maiores perspectivas para a utilização do método "sol-gel" é a deposição de filmes finos sobre diversos substractos (Tohge e Minami, 1989; Yoldas e O'Keefe, 1979 e Salvado et al., 1986, entre outros). Este método pode ter também grande aplicação na preparação de pós cerâmicos de elevada pureza e com determinada granulometria (Yoldas, 1977), na preparação de suportes para catalisadores (Fricke, 1988), na obtenção de fibras (Kamiya et al, 1980; Kokubo et al., 1983 e Matsuzaki et al., 1989) e na preparação de materiais compósitos (Mehrotra, 1988). Do ponto de vista científico também tem importância o estudo e comparação da estrutura de vidros preparados por "sol-gel" e por fusão (Sakka et al., 1985).

II-2 - PREPARAÇÃO DE GELES. NOÇÕES GERAIS.

Tal como foi referido anteriormente a preparação de geles pode efectuar-se por via coloidal ou pelo método dos alcóxidos. Em seguida explica-se em que consiste cada um destes métodos. No entanto como a preparação de geles por via coloidal não foi utilizada neste estudo faz-se-lhe apenas uma breve referência.

II-2.1 - Formação de geles por via coloidal.

Um sistema coloidal é formado por dispersão num meio líquido, normalmente água, de partículas com diâmetros inferiores a 1000Å (Partlow e Yoldas, 1981).

Para que se forme uma suspensão coloidal é necessário que as cargas superficiais das partículas sejam do mesmo sinal para que a repulsão mútua as mantenha dispersas. Para conseguir este efeito de repulsão adicionam-se electrólitos à solução: HNO_3 , HCl , NH_4OH , entre outros. Ainda que as partículas não tenham carga os iões dos electrólitos adsorvem-se na superfície das partículas e assim cada uma das partículas apresenta um campo eléctrico que exerce uma acção até uma dada distância da partícula.

A gelificação tem início com a formação de ligações de hidrogénio entre o meio dispersor (água) e os grupos OH^- que se encontram na superfície das partículas. A seguir à formação destas ligações forma-se um "colo" entre as partículas junto do ponto de contacto, figura II-2.

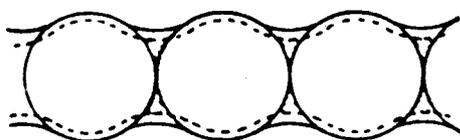


Figura II-2 - Reforço das cadeias de partículas por deposição de material nos "colos".

Quando se ligam outras partículas inicia-se a formação de estruturas tridimensionais que levam à gelificação do sol. Este processo é reversível e pode restabelecer-se o sol inicial por acção mecânica, designando-se este fenómeno por tixotropia ou transformação "sol-gel" isotérmica (Kruyt, 1974).

O gel que se obtém apresenta poros de dimensões

relativamente elevadas, superiores a 10nm, o que facilita a eliminação da água e reduz as possibilidades de ocorrência de fractura durante a secagem e sinterização. O maior tamanho de poros obtido por este processo, comparativamente ao obtido pelo método dos alcóxidos, deve-se segundo Shafer et al. (1987) ao empilhamento de partículas esféricas de sílica. Para a mesma geometria de empilhamento o tamanho de poros diminui com o diâmetro das partículas, excepto para amostras preparadas com baixo valor de pH devido ao facto de as partículas não apresentarem um tamanho uniforme.

Neste método, para evitar a ocorrência de fragmentação pode utilizar-se um processamento em dois passos. Depois de secagem do sol, de forma a obter pedaços de gel relativamente densos, procede-se à preparação dum novo sol por dispersão dos pedaços de gel obtidos no primeiro passo. Após gelificação o gel obtido pode secar-se facilmente sem a ocorrência de fractura.

Rabinovich (1985a) obteve por este processo tubos porosos de sílica com 40cm de comprimento e 3,8cm de diâmetro a partir duma suspensão coloidal de SiO_2 preparada por dispersão de "Cab-O-Sil" em água acidificada até $\text{pH}=2,7$. O mesmo autor refere a preparação de vidro de sílica a temperaturas da ordem de 1200-1500°C (Rabinovich, 1985b).

Clasen (1987 e 1988) preparou vidros de sílica com elevado grau de pureza para aplicação no fabrico de fibras ópticas a partir de geles coloidais. Orgaz (1988) preparou geles de sílica coloidal dopados com P_2O_5 a fim de diminuir a temperatura de densificação e eliminar um efeito de expansão ("bloating") observado a temperaturas superiores a 1280°C nos geles não dopados. Kamiyama et al. (1988) prepararam a partir de soluções coloidais geles de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para aplicação em electrónica e óptica.

II-2.2 - Formação de geles a partir de alcóxidos metálicos

Apesar de a designação de "alcóxido" ser aplicável apenas a produtos obtidos a partir de álcoois, por substituição de hidrogénios dos grupos hidróxido por um metal, a sua utilização generalizou-se a todos os compostos do tipo $\text{M}(\text{OR})_n$, independentemente do seu processo de obtenção (Guglielmi e Carturan, 1988).

O método dos alcóxidos foi utilizado neste estudo para a preparação dos materiais e baseia-se na elevada reactividade destes compostos que se traduz na sua rápida hidrólise e policondensação após adição de água. Segundo resultados de Khaskin (1952), citado por Brinker (1988), obtidos para soluções preparadas com água marcada isotopicamente, a reacção de hidrólise em meio ácido ou básico ocorre por ataque nucleofílico do O_2 da água ao átomo de silício, processando-se a substituição parcial ou total dos grupos OR por grupos OH^- . As espécies polimerizáveis formadas durante a hidrólise devem ser solúveis para que possam ocorrer os processos de polimerização e gelificação. No caso contrário obtém-se a precipitação de pós (Yoldas, 1977, 1979 e 1982a).

Posteriormente, devido a reacções de condensação, formam-se redes poliméricas tridimensionais. Policondensação posterior leva à formação de uma rede de óxido. Estes passos reaccionais processam-se simultaneamente e a sua extensão depende de factores como a quantidade de água, temperatura, tipo de grupos OR e de solvente, pH do meio, entre outros.

O processo reaccional total para um sistema com um componente pode esquematizar-se do seguinte modo, sendo R um grupo alquilo e M um metal:



Estas reacções ocorrem simultaneamente. A reacção de polimerização rearranja as várias espécies hidrolizadas, $M(OR)_{n-1}(OH)$, $M(OR)_{n-2}(OH)_2$, por ex^o, numa rede polimérica, figura II-3.

No caso dos alcóxidos de silício a reacção de hidrólise é relativamente lenta e os grupos OH^- e OR coexistem inicialmente dependendo a concentração relativa destes grupos das condições de reacção (Yoldas, 1982a).

Variáveis como o teor em água e o tempo decorrido após preparação do sol podem reduzir o número de grupos OR, obtendo-se um polímero inorgânico constituído por uma rede de óxidos rodeada por grupos hidróxilo. A formação a temperatura ambiente, ou a temperaturas próximas da ambiente, de uma

verdadeira estrutura de rede por polimerização química num líquido a partir do método dos alcóxidos foi referida por Yoldas (1977 e 1979) e Dislich (1984). Rabinovich (1985b) propôs para estes geles uma estrutura semelhante à estrutura dum vidro de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ em que os iões Na^+ foram substituídos por iões OH^- , figura II-4.

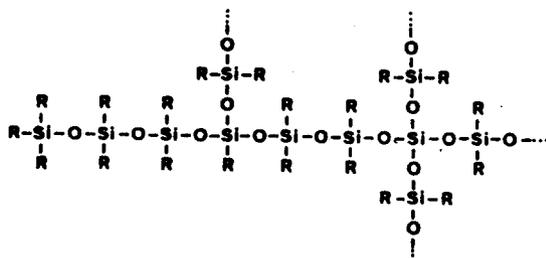


Figura II-3 - Unidades estruturais dum polímero em crescimento segundo Kelts et al. (1986) para o caso de hidrólise e condensação dum alcóxido de silício, $\text{R}=\text{-OH}$ ou $\text{R}=\text{-OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n \geq 1$).

LEGENDA:

- Si
- O
- ⊙ OH
- ▨ Superfície dos poros

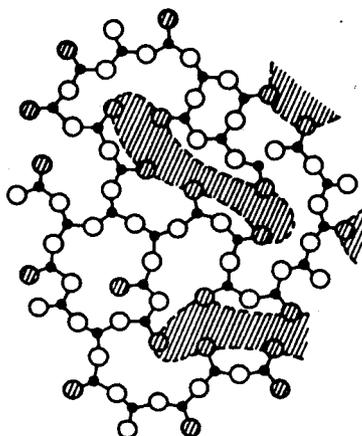


Figura II-4 - Estrutura proposta por Rabinovich (1985b) para geles de sílica.

A estrutura de rede que se forma durante o processo de gelificação é influenciada:

- pela cinética das reacções de hidrólise e de polimerização,
- pela ordem das reacções em sistemas multicomponentes e
- pelos efeitos após mistura (Yoldas, 1982a e 1984 e Brinker et al., 1985a).

A cinética das reacções de hidrólise e polimerização é influenciada pelo tipo de alcóxido e tipo de solvente, pela

razão H₂O/Alcóxido(s), pela separação molecular, pelo tipo e quantidade de catalisador e pela temperatura de reacção. A ordem de adição dos compostos é também importante (Schmidt, 1988).

Os efeitos após mistura dependem das condições em que foi efectuado o envelhecimento e o tratamento térmico, nomeadamente do tempo, da temperatura e da atmosfera a que foram realizados.

A influência de cada um dos parâmetros referidos na preparação e evolução térmica de geles é discutida nos parágrafos seguintes. No entanto, a química envolvida nestes processos é muito complexa sendo extremamente difícil caracterizar os mecanismos de reacção. Além de as reacções de hidrólise e condensação ocorrerem simultaneamente, uma vez iniciadas não se podem interromper. Isto dificulta o estudo da evolução estrutural dos geles.

Schmidt (1988) referiu alguns dos métodos mais utilizados no estudo dos processos de hidrólise e condensação: espectroscopia de infra-vermelho, ressonância magnética nuclear, cromatografia em fase gasosa, espectroscopia Raman, difracção de raios X de pequeno ângulo, microscopia electrónica de varrimento e transmissão.

II-2.2.1 - Influência dos alcóxidos e reagentes utilizados.

Quando se pretende preparar um gel com determinada composição a escolha dos alcóxidos vai influenciar a forma de preparação e o tipo de polímero que se forma.

O efeito de propriedades físicas dos alcóxidos tais como a volatilidade e viscosidade é evidente. A volatilidade pode conduzir a alterações de composição durante o processo de preparação e a viscosidade vai influenciar as características reológicas da solução o que é extremamente importante para a obtenção de fibras e filmes (Schmidt, 1988 e Guglielmi e Carturan, 1988).

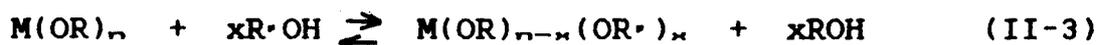
A velocidade de hidrólise destes compostos é também muito importante. Se um alcóxido for extremamente difícil de hidrolizar o material obtido pode apresentar um baixo teor no óxido originado por esse alcóxido, além de permanecer no gel um elevado número de grupos orgânicos que vão contribuir para a sua fragmentação durante secagem e tratamento térmico. Se, pelo

contrário, o alcóxido apresenta uma velocidade de hidrólise muito elevada pode ocorrer precipitação. Assim é importante saber como se podem estabilizar estes compostos.

Um dos processos pode ser através da sua modificação química, o que vai alterar os processos de hidrólise e condensação do alcóxido devido à formação de novos ligandos, ao aparecimento de uma diferente distribuição de cargas e de uma coordenação diferente do átomo metálico (Sanchez et al., 1988). Este processo pode efectuar-se por reacção com álcoois ou outras substâncias.

II-2.2.1.1 - Formas de estabilização de alcóxidos

As reacções com álcoois podem ser de dois tipos consoante o álcool tem o mesmo grupo alquilo que o alcóxido ou outro diferente. No caso de o grupo alquilo ser diferente a reacção designa-se por reacção de alcoólise. Estas reacções permitem alterar a reactividade dum alcóxido através da substituição do grupo OR do alcóxido por outro grupo OR' e podem representar-se da seguinte forma (Mehrotra, 1988):



Estudos de $^{29}\text{SiNMR}$ realizados por Artaki et al. (1985), Kelts et al. (1986) e Pouxviel et al. (1987) demonstraram que estas reacções podiam ocorrer a temperatura ambiente.

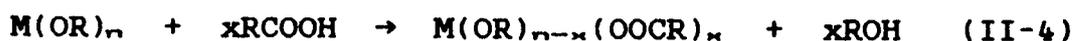
De acordo com resultados obtidos por Chen et al. (1986) é possível ajustar a velocidade de hidrólise dum alcóxido através de reacções deste tipo, uma vez que esta velocidade está directamente relacionada com o comprimento da cadeia de alquilo. Estes autores verificaram que o tipo de alcóxido (TMOS, TEOS ou TBOS) e o tipo de solvente (metanol, etanol ou propanol) influenciam as propriedades físicas e a microestrutura de geles de sílica, nomeadamente os valores de % de porosidade e de área superficial específica.

Diversos autores referiram outro procedimento para estabilizar estes compostos que consiste na adição de glicóis, ácidos orgânicos ou cetonas.

A acção dos glicóis traduz-se na formação de glicolatos que são mais difíceis de hidrolizar. Scherer e Pantano (1986)

referem a adição de etileno glicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) a isopropóxido de titânio para evitar a precipitação deste alcóxido. Guizard et al. (1986) controlaram as reacções de hidrólise e polimerização do propóxido de zircónio através da formação de glicóxidos de zircónio por reacção com o etileno glicol. Luo e Tian (1988) verificaram que a substituição de etanol por glicol na preparação de geles de sílica aumentava o tempo de gelificação.

Outra forma de actuar sobre a velocidade de hidrólise dos alcóxidos é através da utilização de ácidos orgânicos que reagem com estes compostos de acordo com o seguinte esquema reaccional (Guglielmi e Carturan, 1988):



Sanchez et al. (1988) demonstraram por espectroscopia de infra-vermelho e por ^{13}C NMR e ^1H NMR que era possível substituir um grupo OR do alcóxido por um acetato.

Doeuff et al. (1987b) utilizaram ácido acético para estabilizar o butóxido de titânio. Segundo resultados de infra-vermelho obtidos pelos autores os grupos OR deste alcóxido são substituídos por acetatos formando-se espécies do tipo $\text{Ti(OR)}_x(\text{Ac})_y$ que são mais difíceis de hidrolizar, reduzindo-se desta forma as possibilidades de precipitação. Guizard et al. (1986) referem a estabilização de alcóxidos de silício, alumínio e sódio (respectivamente, $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)$, NaOC_2H_5 e $\text{Al[OCH(CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_3$) por adição de ácido acético.

A adição de acetilacetona tem sido referida igualmente como forma de estabilizar alcóxidos com elevadas velocidades de hidrólise. Debsikdar (1985) estabilizou o butóxido secundário de alumínio através da adição de acetilacetona que conduziu à formação dum quelato de alumínio solúvel com menor velocidade de hidrólise. O mesmo autor (Debsikdar, 1986) utilizou acetilacetona para estabilizar o n-propóxido de zircónio. Outros autores referem a utilização de acetilacetona para estabilizar o hexaetóxido de tungsténio em butanol (Unuma et al., 1986) e o n-butóxido de titânio (Emili et al., 1985).

Vários autores utilizaram formamida para controlar a hidrólise do TMOS (Artaki et al., 1985; Orcel e Hench, 1986 e Sanchez et al., 1988). Os autores atribuíram o efeito

estabilizador deste composto à formação de espécie intermediárias por reacção com o TMOS. Outros autores (Adachi e Sakka, 1988) utilizaram N,N-dimetilformamida na preparação de geles de sílica. No entanto não puderam tirar conclusões porque variaram ao mesmo tempo o tipo de catalisador e a razão molar $H_2O/TMOS$.

A estabilização dum alcóxido é muito importante quando se utilizam alcóxidos com velocidades de hidrólise muito diferentes na preparação de materiais multicomponentes. Com este procedimento procura-se evitar a precipitação preferencial do alcóxido com maior velocidade de hidrólise. Outra forma de resolver este problema seria através da utilização de alcóxidos com velocidades de hidrólise próximas.

II-2.2.1.2 - Associação molecular entre alcóxidos

Quando se preparam sistemas multicomponentes, se a adição dos diferentes alcóxidos for simultânea, o primeiro passo reaccional que ocorre é uma reacção entre estes compostos que se designa por associação molecular entre alcóxidos (Mukherjee, 1980 e Dislich e Hinz, 1982).

Segundo alguns autores estas reacções conduzem à formação duma pré-rede mista de óxidos de M e M' (Zarzycki, 1986 e Guglielmi e Carturan, 1988).

Na literatura a ocorrência deste tipo de reacções é raramente referida, possivelmente devido ao facto de a maioria dos autores na preparação de sistemas multicomponentes preferir efectuar primeiro a hidrólise parcial do alcóxido mais estável, seguida da adição dos alcóxidos que reagem mais rapidamente.

Este é o caso da preparação de silicatos. Como os alcóxidos de silício hidrolizam lentamente em comparação com a maioria dos outros alcóxidos, para evitar a ocorrência de precipitação procede-se em primeiro lugar à hidrólise parcial do alcóxido de silício. Formam-se assim grupos silanol, $Si(OH)(OR)_2$, solúveis em etanol e que reagem rapidamente com outros alcóxidos para formar novos grupos de fórmula geral: $Si-(OR)_2-O-M(OR)_n$. Se estes grupos forem solúveis não há precipitação e a adição posterior de água permite a continuação das reacções de hidrólise e polimerização (Yoldas, 1977).

II-2.2.2. - Influência do pH na microestrutura dos materiais.

A maioria dos artigos publicados sobre preparação de geles refere a adição de um ácido ou de uma base à solução de alcóxidos no papel de catalisador. De uma certa forma esta adição pode ser encarada igualmente como uma modificação química do alcóxido e, frequentemente, a adição de um ácido pode contribuir para a estabilização destes compostos. No entanto, no presente parágrafo, refere-se apenas a influência do pH na microestrutura do produto final.

Para teores elevados em amónia o tempo de gelificação diminui notoriamente, o que indica que o processo de polimerização é acelerado não permitindo a eliminação completa do solvente que vai permanecer no interior dos geles. Além disso permanece no gel um grande número de grupos OR sem hidrolizar. A formação de agregados altamente ramificados que se comportam como espécies discretas até ocorrer a gelificação que se processa por interligação destes agregados foi referida por Brinker e Scherer (1985) em soluções de TEOS preparadas em condições básicas e/ou com elevados teores em água. Segundo diversos autores a microestrutura dos geles preparados em meio básico é constituída por partículas esféricas (Brinker et al., 1982; Sakka e Kamiya, 1982; Sakka et al., 1983; Brinker et al., 1984 e Zerda et al., 1986).

Para valores de pH muito elevados ocorre despolimerização devido à solubilização da sílica e o crescimento de partículas processa-se através da dissolução de outras partículas de menores dimensões. Este mecanismo designa-se por "engrossamento de Ostwald" (Iler, 1979).

Em condições ácidas e com baixos teores em água formam-se polímeros lineares ou ramificados aleatoriamente que se entrelaçam e formam ramificações adicionais provocando a gelificação (Sakka e Kamiya, 1982 e Brinker et al., 1982). Estas diferenças na polimerização em meio ácido e básico vão influenciar a microestrutura dos geles.

Yamane et al. (1978 e 1979) observaram que geles de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ preparados com teor mais elevado em amónia apresentavam maior volume após gelificação, maior área específica, maior porosidade, menor dureza e menor densidade

aparente que os geles preparados com menor quantidade de amónia. Yuan et al. (1982) obtiveram geles com maior densidade aparente e com poros de menores dimensões no caso de utilização de ácido. Uma consequência do menor tamanho de poros é que a conversão dum gel em vidro sem ocorrência de fragmentação é mais difícil. No entanto as propriedades físicas destes geles são aparentemente superiores às dos geles obtidos em condições básicas. Valores de densidade aparente e de dureza Vickers mais elevados para geles preparados em condições ácidas e com baixos teores em água foram referidos por diversos autores (Guglielmi et al., 1988; Sakka e Kamiya, 1982; Brinker et al., 1982).

Yamane et al. (1984) observaram que um gel formado em meio ácido além de apresentar baixa porosidade não apresenta compostos orgânicos sem hidrolizar, ao contrário dum gel preparado em meio básico que é altamente poroso e contém grupos orgânicos que não reagiram. De acordo com estes autores a hidrólise é favorecida em meio ácido e a polimerização em meio básico, o que foi confirmado posteriormente por outros autores (van Lierop et al., 1986; Zerda et al., 1986; Mulder et al., 1986). Para valores de pH elevado Kelts et al. (1986) referem que $\approx 70\%$ do material permanece sem hidrolizar próximo do ponto de gelificação. No entanto o grau de polimerização era maior para valores elevados de pH.

Desta forma, alguns autores referem a utilização de ácido e base simultaneamente para otimizar as reacções de hidrólise e polimerização (Brinker et al., 1982; Yamane et al., 1984; Mulder et al., 1986 e Boonstra e Baken, 1988). Em todas as publicações é comum a utilização prévia de ácido para promover a hidrólise, adicionando-se a base em seguida para promover a polimerização das espécies hidrolizadas.

II-2.2.3. - Influência da razão molar $H_2O/Alcóxido(s)$

A razão molar $H_2O/Alcóxido(s)$ influencia a natureza das espécies poliméricas formadas no início da hidrólise além de influenciar a extensão da reacção de hidrólise (Schmidt, 1988).

Para hidrolizar completamente uma mole de $M(OR)_4$ a água estequiometricamente necessária está entre 2 e 4 moles, Yoldas(1986c). Se a quantidade de água adicionada for inferior à estequiométrica permanecem no gel radicais R sem reagir e

obtém-se um produto final que se pode representar por $(MO)_x(OH)_y(OR)_z$.

A utilização de elevados teores em água tem um efeito semelhante ao da utilização de um catalisador básico, observando-se a formação de agregados e a diminuição da densidade aparente dos geles (Sakka e Kamiya, 1982; Brinker et al., 1982; Brinker et al. 1984 e Strawbridge et al. 1985). Vega e Scherer (1989) confirmaram por 1H e ^{29}Si NMR que teores elevados em água favorecem a ocorrência do processo de condensação mas não diminuem o tempo de gelificação.

De acordo com um estudo realizado por Yoldas (1982a), um excesso de água permite obter maiores tamanhos moleculares o que conduz a produtos de hidrólise com maiores teores em óxido e à existência de uma maior interligação ou coesão reticular.

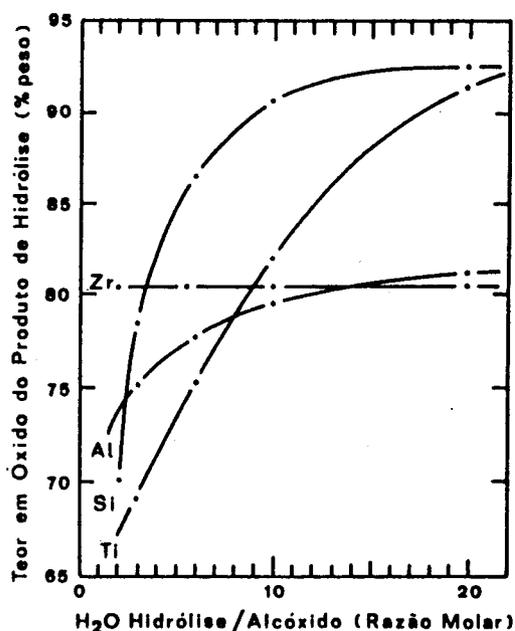


Figura II-5 - Variação do teor em óxido (% peso) do produto de hidrólise em função da razão molar H₂O/Alc., para alcóxidos de alumínio, silício, titânio e zircônio.

Na figura II-5 pode observar-se que o teor em óxidos aumenta com a razão molar H₂O/Alcóxido, excepto no caso do alcóxido de zircônio, o que se poderá dever à rápida hidrólise deste composto na presença de água. Segundo Yoldas (1982a) a tendência que os geles preparados com elevados teores em água apresentam para permanecer monolíticos deve-se à maior coesão reticular da rede de óxido. No entanto o mais provável é que está de acordo com a discussão anterior é que ao favorecer-se a polimerização obtém-se uma estrutura de rede mais aberta, com

poros de maiores dimensões que permitem a saída dos gases antes do fecho dos poros. Outra consequência do elevado teor em água é a redução da temperatura liquidus do sistema e a existência de uma maior tendência para a cristalização (Yoldas, 1982a e 1982b e Uhlmann et al., 1988).

Experimentalmente o efeito do teor em água pode ser avaliado por medição de propriedades físicas que dependem da microestrutura dos geles, como a densidade aparente e a dureza Vickers. Guglielmi et al. (1988) obtiveram valores elevados de densidade aparente e de dureza Vickers para geles preparados com baixos teores em água. No entanto esta conclusão deve ser encarada com alguma reserva uma vez que não referem se a razão molar EtOH/TEOS permaneceu constante.

A influência do teor em água na ocorrência de um efeito de expansão foi referida por Strawbridge et al. (1985). Segundo estes autores os geles preparados com teores em água muito elevados apresentam uma menor tendência para o aparecimento deste efeito devido à existência de poros de maiores dimensões que se fecham a temperaturas mais elevadas que os poros de menores dimensões. Desta forma facilitava-se a saída dos produtos de condensação que podia ocorrer antes do fecho dos poros. A ocorrência deste efeito de expansão foi atribuída à existência de ar e vapor de água residuais no interior de microporos por Orgaz e Corral (1986) e Kawaguchi et al. (1984). Chou (1989) referiu a existência do efeito de expansão em geles de borofosfosilicato tratados a temperaturas superiores a 930°C.

II-2.2.4 - Influência da separação molecular ou concentração da solução

A separação das espécies moleculares influencia as velocidades de reacção e pode variar-se através do aumento do teor em álcool.

Num sistema diluído é mais fácil controlar a hidrólise (Yoldas 1982a e 1982b) o que tem especial interesse quando se usam alcóxidos com velocidades de reacção muito elevadas. Se a solução estiver muito diluída são menores as probabilidades de interacção química entre as espécies e obtêm-se moléculas poliméricas de menor tamanho. Neste caso as velocidades de

difusão das espécies vão determinar o tamanho e a forma das moléculas de polímero. Duma forma geral as soluções mais concentradas conduzem a um maior grau de polimerização (Yoldas, 1986c; Schmidt, 1988) e a um maior teor em óxidos existente no gel (Partlow e Yoldas, 1981).

Lambilly e Klein (1989) observaram que para teores elevados em metanol o tempo de gelificação e a percentagem de contracção aumentavam, ao mesmo tempo que diminuía a área superficial específica. Os autores referem ainda que o teor em álcool pode influenciar o comportamento de cristalização.

Não existe limite para a separação molecular. No entanto, devido à necessidade de adicionar um teor mínimo de álcool para garantir a miscibilidade entre o alcóxido e a água, a concentração máxima da solução está limitada e depende da razão $H_2O/Alc.$ existente em cada caso.

A preparação de geles de sílica sem adição de álcool foi referida por Esquivias e Zarzycki (1986) e Avnir e Kaufman (1987). Esquivias e Zarzycki (1986) utilizaram ultra-sons e adição de HCl até pH=2, para promover a miscibilidade entre a água e o TEOS. Avnir e Kaufman (1987) prepararam geles de sílica a partir de TMOS e água. A relação água/alcóxido era igual a 4:1. Segundo os autores, depois de agitação durante um curto período de tempo, libertava-se uma quantidade suficiente de CH_3OH para actuar como interface e permitir a formação duma solução homogénea. Estes autores não estudaram a influência deste procedimento na estrutura final dos materiais obtidos.

Na literatura este procedimento de eliminação total do álcool quase nunca é referido. Embora pudesse ter interesse um estudo mais aprofundado do efeito de eliminação completa do álcool para sistemas com um componente, no caso de sistemas multicomponentes a presença de álcool contribui muitas vezes para estabilizar os alcóxidos mais facilmente hidrolizáveis.

II-2.2.5. - Influência da temperatura de gelificação

A temperatura de gelificação tem um efeito semelhante ao da adição de teores elevados em amónia. Além de influenciar o tempo de gelificação afecta as propriedades físicas e a microestrutura do material obtido (Colby et al., 1988). Nomeadamente, Yamane e Okano (1979) observaram que a porosidade

de geles de sílica aumentava com a temperatura de gelificação. Yoldas (1986c) refere igualmente que a utilização de temperaturas de gelificação mais elevadas permite obter maiores valores de tamanho molecular.

II-2.2.6. - Influência do envelhecimento dos geles

O intervalo de tempo durante o qual se mantém um gel à temperatura de gelificação antes de se efectuar a sua secagem designa-se por "tempo de envelhecimento".

O efeito do tempo de envelhecimento é semelhante ao da adição de amónia. Durante o envelhecimento dos geles, se existir um teor suficiente em água, as reacções de hidrólise podem prosseguir (Scherer, 1988b) desde que o teor em água seja suficiente para impedir a ocorrência de esterificação (reacção inversa da hidrólise). Ao mesmo tempo o prosseguimento das reacções de condensação durante o envelhecimento foi demonstrado por espectroscopia Raman (Kelts et al., 1986) e por ressonância magnética nuclear (Zerda et al., 1986) e deve-se à presença de grupos silanol em elevado número. O prosseguimento das reacções de condensação acompanhado de expulsão do líquido dos poros (Yoldas, 1986c), durante o envelhecimento vai promover a formação de ligações que provocam a acentuada redução de volume observada nos geles durante o seu envelhecimento.

Desta forma o aumento do tempo de envelhecimento a temperatura constante vai conduzir a um maior grau de polimerização e simultâneamente ao aumento da rigidez da estrutura à medida que se eliminam grupos hidróxilo. Isto significa que a gelificação não afecta a evolução do sistema podendo ocorrer modificações no seu grau de polimerização.

Obviamente isto vai influenciar as propriedades e estrutura do produto final obtido. Dumas et al. (1986) observaram o aumento do módulo elástico de corte de geles de TEOS com o tempo de envelhecimento e Scherer (1988b) verificou que maiores tempos de envelhecimento reduzem a fragmentação dos geles. Desta forma o tempo de envelhecimento é muito importante para a reproducibilidade das propriedades do material e deve ser controlado cuidadosamente.

Podem ainda ocorrer modificações devidas a segregação.

Salvado et al. (1988) verificaram a ocorrência de segregação de ZrO_2 em geles do sistema SiO_2-ZrO_2 e Prassas et al. (1982) observaram a segregação de cristais de carbonato de sódio por reacção de geles contendo sódio na sua composição com o ar ambiente.

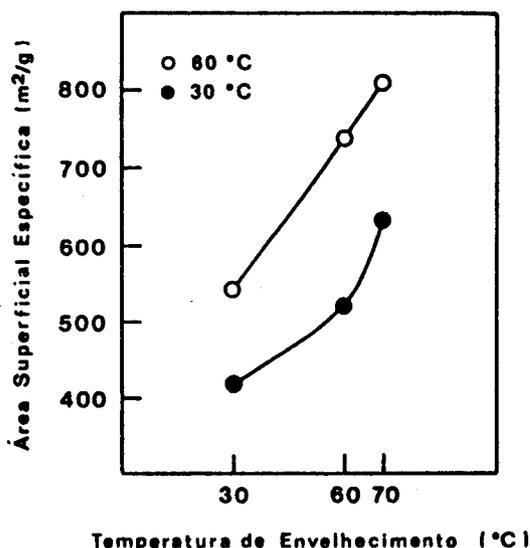


Figura II-6 - Efeito da temperatura de envelhecimento na área superficial específica de xerogeles envelhecidos a 30°C e a 60°C, segundo resultados obtidos por Yasumori et al. (1988).

A temperatura de envelhecimento dos geles é também importante e exerce uma grande influência na sua evolução estrutural. Yasumori et al. (1988) verificaram que a área específica de xerogeles envelhecidos a 60°C era cerca de 50% superior à de xerogeles envelhecidos a 30°C, figura II-6. Isto era de esperar uma vez que a maior temperatura favorece a ocorrência dos processos de hidrólise e condensação.

II-3 - SECAGEM DE GELES

II-3.1 - O processo de secagem

Após a gelificação permanecem nos geles misturas de alcoóis e água e se a hidrólise foi incompleta orgânicos residuais. Para eliminar estas fases líquidas os geles são tratados termicamente a temperaturas elevadas. Este tratamento é precedido de um processo de secagem.

Durante o processo de secagem ocorre uma diminuição apreciável do volume do gel acompanhada de endurecimento e de remoção do líquido existente no interior dos poros. Este

processo conduz normalmente à ocorrência de fragmentação devido ao facto de a rigidez da rede não permitir a relaxação da estrutura, o que provoca a contracção não uniforme do bloco de gel. Este é o principal problema que surge na preparação de materiais monolíticos pelo método dos alcóxidos. A secagem de filmes finos de gel depositados sobre substratos sólidos e a secagem de fibras não apresenta grandes dificuldades o que se pode atribuir aos escassos valores de espessura e às elevadas áreas de evaporação apresentadas. Contudo, no caso dos filmes, se as tensões que se desenvolvem no filme durante a secagem forem muito elevadas ocorre a fragmentação e destacação do filme do substrato.

Nos casos em que se pretendem preparar blocos monolíticos directamente a partir da secagem e tratamento térmico de um gel é particularmente importante controlar e evitar a ocorrência de fragmentação.

Este problema tem sido amplamente referido na literatura. Uma conclusão geral, comum a muitos dos trabalhos apresentados é a necessidade de utilização de elevados tempos de secagem e de baixas velocidades de aumento da temperatura para evitar a fragmentação (Yoldas, 1977; Zarzycki, 1984 e Scherer, 1988).

A facilidade de remoção do líquido existente nos poros depende da sua interacção química ou física com as paredes do poro. Esta interacção deve-se à presença de grupos OH^- nas paredes dos poros que se ligam por pontes de hidrogénio com o líquido e depende do tamanho e forma dos poros, da forma de interligação entre os poros, do número de grupos OH^- ou outros grupos hidrofílicos e da temperatura (Schmidt, 1988). Quanto maior for esta interacção maiores serão as tensões que se vão desenvolver quando se processa a saída do líquido.

Assim, o problema da secagem dos geles pode ser encarado de forma a relacionar as tensões que se criam no interior do gel durante a secagem com a textura e estrutura do gel. Zarzycki et al. (1982), relacionam as tensões que se criam no interior dos geles com a existência de forças capilares que surgem quando se criam interfaces líquido-vapor nos poros devido ao volume de líquido perdido ser superior à contracção do gel. Devido à formação de inúmeros meniscos nos poros as forças de atracção capilar vão pressionar as partículas, figura II-7.

Devido à acção destas forças o gel apresenta deformação

elástica e, se existir rigidez suficiente, ocorre a sua fragmentação.

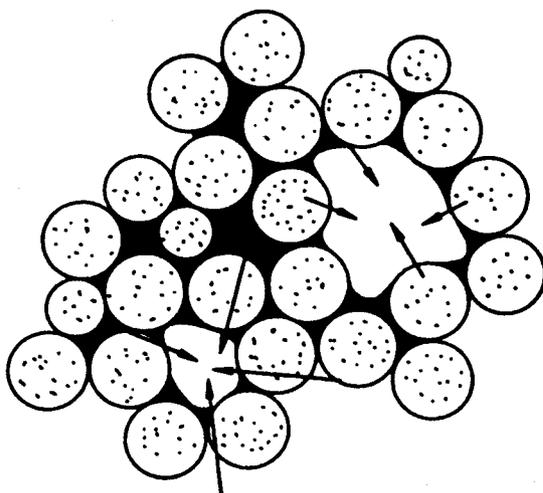


Figura II-7 - Acção das forças capilares durante a secagem dum gel (Zarzycki et al., 1982).

Scherer (1986) (1987a) (1987b) (1987c) (1987d) (1987e) apresentou uma série de estudos sobre secagem de geles. Segundo este autor e admitindo um tamanho de poros uniforme, nos geles formados a partir de alcóxidos as forças capilares produzem deformações elásticas que são devidas essencialmente a alongamento das ligações e a reorientação dos polímeros ou agregados. Segundo este autor a fragmentação depende das tensões que surgem nos geles devido à ocorrência dos seguintes processos independentes: evaporação, deformação visco-elástica do sólido e fluxo de líquido nos poros do gel. Quando a velocidade de evaporação é muito elevada a redistribuição do fluido nas zonas húmidas do gel é dificultada e as regiões do gel que estão mais secas contraem e ficam em tracção. Se estas tensões forem superiores à resistência do gel à tracção este fragmenta-se. Assim, de forma análoga à anterior explicação de Zarzycki (1984), Scherer relaciona o aparecimento de tensões e a fragmentação com o aparecimento de interface líquido-vapor no interior dos poros do gel. A probabilidade de obtenção de blocos monolíticos é maior nos casos em que a evaporação de líquido do gel é suficientemente lenta e permite a ocorrência de contracção sem o aparecimento de interface líquido-vapor nos poros até que o gel seja suficientemente denso para suportar o

desenvolvimento de tensões.

Scherer (1987b e 1987c) analisou as tensões produzidas na secagem de geles com diferentes formas: cilindro, esfera e placa rectangular. As tensões que se desenvolvem na secagem de uma esfera ou cilindro são inferiores às que se desenvolvem na secagem numa placa rectangular devido à facilidade de transporte de líquido do interior do gel com a forma de esfera ou cilindro. Isto impede a formação de interface líquido-vapor nos poros do gel antes de a sua densidade ser suficientemente elevada para resistir às tensões.

No parágrafo seguinte referem-se algumas formas de actuação para controlar as forças capilares e as tensões diferenciais e favorecer a obtenção de materiais monolíticos.

II-3.2 - Obtenção de geles monolíticos

Além dos elevados tempos de secagem e baixas velocidades de aumento de temperatura, outras formas de procedimento têm sido empregues para reduzir a fragmentação dos geles durante a secagem sendo as mais comuns a utilização de condições hiper-críticas de secagem onde não existe interface líquido-vapor, o aumento do tamanho dos poros e a redução das forças capilares que pode ser conseguida pela diminuição da interacção entre o líquido e as paredes do poro.

Para reduzir a interacção entre o líquido e as paredes dos poros Iler (1979) e Schmidt (1988) referem a utilização de surfactantes das paredes dos poros ou a introdução de grupos orgânicos hidrófobos ligados directamente aos átomos de silício.

Yamane et al. (1979) referem a preparação de blocos monolíticos de sílica a partir de geles de TMOS através de um tratamento térmico controlado. No entanto não referem em pormenor as condições de realização desse tratamento térmico.

Recentemente Mizuno et al. (1988) propuseram uma alternativa para evitar a fragmentação que consiste em aumentar o teor dos grupos hidróxilo nos geles. Para isso os autores imergiam os geles numa solução com elevado teor em água. No entanto no seu estudo os autores não ultrapassaram a temperatura de 100°C, o que é insuficiente para tirar quaisquer conclusões, nomeadamente em relação ao efeito de expansão que é

fortemente influenciado pelo teor em água existente nos geles.

No entanto o procedimento que é mais referenciado é a utilização de condições hiper-críticas (Iler, 1979; Zarzycki, 1982 e 1984; Prassas et al., 1984 e Fricke, 1988). Neste processo a secagem efectua-se numa autoclave e consoante o tipo de solvente utilizam-se diferentes temperaturas e pressões críticas (Schmidt, 1988).

Os geles obtidos por esta forma designam-se por aerogeles, são hidrófobos e apresentam uma resistência mecânica suficiente para que a eliminação dos radicais orgânicos adsorvidos não provoque a sua fragmentação. Enquanto um xerogel (gel seco por eliminação gradual do meio líquido por tratamento térmico à pressão atmosférica) apresenta uma estrutura distorcida e completamente diferente da do gel inicial um aerogel apresenta uma estrutura muito semelhante à estrutura do gel antes de secar com valores de porosidade até 98% (Fricke, 1988).

Aerogeles de sílica foram preparados a partir de TMOS por diversos autores que estudaram as suas propriedades dieléctricas (Silva et al., 1987), propriedades de condutividade térmica e transmissão da luz (Fricke et al., 1987), propriedades de resistência mecânica (Woignier et al., 1987 e Woignier e Phalippou, 1987 e 1988). A evolução estrutural de aerogeles de sílica foi estudada por Lours et al. (1987) e Fricke e Reichenauer (1987). Fricke (1988) apresentou uma revisão bibliográfica sobre propriedades e aplicações de aerogeles e salientou a aplicação destes materiais no desenvolvimento de substractos para catalisadores e como isolantes térmicos devido à sua elevada área específica.

De acordo com Iura et al. (1988) a principal diferença no comportamento de densificação de xerogeles e aerogeles reside na eliminação dos poros de diâmetro inferior a 100Å. Enquanto nos xerogeles todos os poros se eliminam desde o início do aquecimento, independentemente do seu tamanho, nos aerogeles os poros de diâmetro inferior a 100Å só desaparecem a partir de temperaturas acima de 1100°C. Os autores observaram ainda que nos aerogeles a interligação entre partículas se inicia a 1150°C enquanto nos xerogeles se observa já a 800°C. Isto pode atribuir-se ao facto de a estrutura de rede dos aerogeles ser mais aberta. Relativamente à microestrutura observaram diferenças no tamanho de poros, sendo os aerogeles

caracterizados por poros de tamanho uniforme enquanto os xerogeles apresentam uma larga distribuição de tamanhos de poros.

Além da utilização de condições hiper-críticas de secagem alguns autores referem a utilização dum processo misto de preparação de geles baseado na adição de soluções coloidais a soluções de alcóxidos. Este método permite obter uma estrutura com poros de maiores dimensões o que facilita a saída dos gases antes do fecho dos poros. Toki et al. (1988) referem a preparação de blocos monolíticos de sílica a partir da dispersão de sílica coloidal numa solução de TEOS previamente hidrolizado. Esta adição é complementada pelo ajuste do valor do pH da solução resultante a valores entre 4 e 6. Segundo os resultados obtidos pelos autores a quantidade de sílica coloidal a adicionar deve estar entre 50 a 60 % em peso. Com este método os autores obtiveram placas de vidro de sílica com dimensões de $(420 \times 290) \text{mm}^2$, com um valor de densidade igual 2,2 e de dureza Vickers, H_v , igual a $8,3 \text{GN.m}^{-2}$; valores que são idênticos aos obtidos para o vidro de sílica obtido por fusão.

Este método foi utilizado também por Mori et al. (1988) que referem a preparação de tubos ocos de sílica com as seguintes dimensões: diâmetro externo igual a 26mm, diâmetro interno igual a 13mm e comprimento igual a 1000mm.

Huling e Messing (1989) prepararam mulite por este método misturando geles coloidais com geles obtidos a partir da hidrólise de alcóxidos.

A utilização de determinadas substâncias designadas normalmente na literatura como "DCCA" ("drying control chemical additives") foi referida, por exemplo, por Scherer (1988 e 1990). Exemplos destas substâncias são a formamida, o glicerol e o ácido oxálico. A acção destas substâncias não é ainda bem conhecida, mas aparentemente aumentam a permeabilidade dos geles, promovendo a interdifusão dos líquidos e permitindo que o solvente seja removido do interior do gel a uma velocidade quase igual à de evaporação.

II-4 - TRANSFORMAÇÃO GEL → VIDRO. DENSIFICAÇÃO.

Para obter um material vítreo a partir de um gel é necessário elevar a temperatura para facilitar a densificação do sistema através da eliminação progressiva de poros e de grupos OH⁻ e OR.

O processo de densificação de geles tem sido amplamente estudado e pode descrever-se como sendo um processo de sinterização cuja ocorrência se deve à diminuição da energia superficial do gel poroso. O tipo de porosidade existente no gel seco exerce uma grande influência na densificação do material. Se existirem poros fechados a saída de produtos orgânicos residuais é dificultada e depois de tratado a temperaturas elevadas o gel apresenta-se negro e fragmentado.

Brinker e Scherer (1985) e Brinker et al. (1985b) referem a existência de três zonas de temperatura nas quais predomina um dos mecanismos de densificação que se referem a seguir.

A temperaturas inferiores a 150°C predomina a contracção capilar que é igual a cerca de 3% da diminuição total de volume. A polimerização de condensação e a relaxação estrutural vão provocar a densificação da rede e influenciar a diminuição de volume entre 150 e 525°C. Correspondem a cerca de 33% da contracção total e não alteram significativamente o número de coordenação original das unidades que formam a matriz. Acima de 525°C predomina o mecanismo de sinterização viscosa que corresponde a cerca de 63% da contracção total. No entanto, as temperaturas às quais predomina um destes mecanismos dependem do tamanho dos poros e da densidade dos geles, além de dependerem da velocidade de aquecimento e da história térmica anterior. Scherer et al. (1985) estudaram o mecanismo de sinterização viscosa dum gel e atribuíram o aumento da viscosidade à condensação de grupos hidróxilo e à relaxação estrutural que ocorrem concorrentemente.

Krol e van Lierop (1984a) estudaram a densificação de geles monolíticos nos sistemas SiO₂ e SiO₂-Al₂O₃ numa gama de temperaturas entre 120°C e 1200°C, por espectroscopia Raman acompanhada de medidas de densidade e de área superficial. Estes autores confirmaram a diminuição da concentração dos grupos Si-OH existentes na superfície e no interior dos geles secos a 120°C com o aumento da temperatura de tratamento

térmico. Consideram ainda que durante a densificação ocorrem dois processos que estão parcialmente relacionados entre si: colapso dos poros, desaparecendo os poros mais pequenos a menores temperaturas, e condensação dos grupos Si-OH da superfície para formar ligações Si-O-Si.

Satoh et al. (1983) estudaram a sinterização de geles de sílica preparados a partir de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ em atmosfera de O_2 e de He e concluíram que em geles porosos tratados termicamente formam-se inicialmente poros fechados. Quando o gel é tratado numa atmosfera de gás com uma elevada difusividade, caso do Hélio, estes poros desaparecem a temperaturas mais elevadas, formando-se um vidro não poroso. A influência da atmosfera na densificação foi referida também por Krol e van Lierop (1984b). A importância de realização do tratamento térmico em atmosfera controlada está relacionada com a presença de água e de grupos OH^- nos poros fechados que pode provocar o aparecimento de um efeito de expansão a temperaturas elevadas. Designa-se por efeito de expansão ("bloating") o aumento exagerado de volume sofrido pelo material após tratamento a temperatura elevada (Vieira, 1981). Vários autores referem que a realização do tratamento térmico em atmosfera controlada pode auxiliar a eliminação dos grupos OH^- e evitar o aparecimento do efeito de expansão a temperaturas elevadas.

Mori et al. (1988) para a eliminação dos grupos OH^- a 1000°C e evitar o aparecimento do efeito de expansão efectuaram o tratamento em atmosfera de Cl_2 . No entanto após este tratamento permanece nos geles Cl^- que eliminaram por tratamento térmico em atmosfera de O_2 a 1100°C . Finalmente efectuaram a sinterização em atmosfera de He a 1260°C .

A eliminação de cloro de vidros de sílica tratados em atmosfera de Cl_2 foi referida igualmente por Susa et al. (1986) que efectuaram o tratamento de "desclorinização" em atmosfera de O_2 a $1000-1100^\circ\text{C}$. A retenção de cloro na estrutura deve-se à substituição de grupos OH^- por Cl^- na superfície dos poros, formando-se ligações Si-Cl.

Outra forma de eliminar este efeito de expansão pode ser através da utilização de aditivos durante a preparação das soluções. Nassau et al. (1986) verificaram que a adição de flúor na forma de HF, em substituição do HCl, a soluções de TEOS modificava a temperatura de aparecimento do efeito de

expansão e a extensão deste efeito nos geles obtidos. A utilização de outros ácidos (HCl, HNO₃, HBr, H₂SO₄, CH₃COOH) ou de amónia não produz qualquer efeito. A influência da substituição de grupos OH⁻ por iões F⁻ na eliminação do efeito de expansão foi referida igualmente por Rabinovich et al. (1986 e 1988) e segundo estes autores a acção do F⁻ é semelhante à acção do cloro sobre os grupos OH⁻: o flúor substitui os grupos OH⁻ e forma ligações Si-F. Seria então lícito esperar que a maiores temperaturas a presença de flúor na estrutura vá provocar um efeito de expansão. Outra consequência da adição de flúor é a alteração da estrutura dos geles, tal como foi confirmado por Krol et al. (1989) que observaram a diminuição da área superficial do gel provocada pela introdução de iões F⁻ na estrutura.

II-5 - CRISTALIZAÇÃO DE GELES

Uma das questões que surge na utilização deste método para a preparação de vidros e que foi referida no início deste capítulo é a de saber se a estrutura destes vidros é idêntica à de vidros da mesma composição preparados por fusão convencional de óxidos. Brinker et al. (1985a) baseando-se em estudos de espectroscopia Raman concluem que apenas acima de T_g é provável que a estrutura de vidros preparados a partir de alcóxidos seja semelhante à de vidros preparados por fusão. Abaixo desta temperatura as estruturas são diferentes. Normalmente um vidro obtido a partir de geles apresenta maior porosidade e menor viscosidade (maior mobilidade atómica).

Além das diferenças entre as propriedades dum vidro obtido por fusão e de um vidro obtido a partir da hidrólise e condensação de alcóxidos pode haver diferenças no comportamento de cristalização.

Como é do conhecimento geral a velocidade global de cristalização depende das velocidades de nucleação e crescimento cristalino, podendo a nucleação ser homogénea ou heterogénea (Paul, 1982).

Durante o processo de arrefecimento dum vidro obtido por fusão convencional, se a velocidade de arrefecimento for suficientemente lenta, pode ocorrer desvitrificação. Se este processo for controlado é possível obter vidros cerâmicos com

propriedades especiais.

No caso dos vidros obtidos por fusão de óxidos o processo de cristalização é controlado pela viscosidade da massa vítrea, que varia com a temperatura, e da qual dependem os valores das velocidades de nucleação homogénea e heterogénea e da velocidade de crescimento cristalino.

Estudos realizados por Eagan e Bergeron (1971) relacionaram a velocidade de crescimento cristalino em vidros obtidos por fusão com o teor em água desses vidros. Nomeadamente o aumento deste teor traduz-se numa diminuição da viscosidade, facilitando o processo de difusão do qual depende o crescimento de cristais. Um estudo semelhante foi realizado por Gonzalez-Oliver et al. (1979) para vidros de composição $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.2\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2\text{CaO} \cdot 0.3\text{SiO}_2$ obtidos por fusão convencional de óxidos. Estes autores confirmaram o efeito da presença dos grupos OH^- no aumento das velocidades de nucleação e crescimento cristalino, devido à diminuição da viscosidade provocada por estes grupos.

No caso de vidros obtidos por "sol-gel" a viscosidade é igualmente importante e os grupos OH^- são frequentemente os responsáveis pela diminuição das temperaturas de cristalização uma vez que diminuem o ponto de fusão e a viscosidade.

Por outro lado a elevada porosidade dos materiais obtidos a partir de geles torna possível a ocorrência de reacções entre constituintes do gel e outras impurezas, formando-se heterogeneidades que se distribuem por toda a amostra e favorecem a ocorrência de nucleação heterogénea (Uhlmann et al., 1988).

Mukherjee et al. (1976a, 1976b) verificaram que as características de separação de fases eram muito diferentes para materiais dos sistemas $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ preparados a partir de geles e por fusão. Os valores obtidos para as velocidades de nucleação e cristalização eram maiores no caso de materiais obtidos a partir de geles, o que atribuíram à redução da viscosidade devido à presença de um maior número de grupos OH^- .

Branda et al. (1987) referem que as fases cristalinas formadas em vidros com composição $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.2\text{SiO}_2$ obtidos por fusão e a partir da hidrólise de alcóxidos de silício e lítio eram as mesmas para os dois processos de preparação mas que, no caso dos vidros obtidos a partir dos alcóxidos a temperatura de

desvitrificação era menor e maior a velocidade de nucleação.

Lambilly e Klein (1988 e 1989) estudaram a influência das condições de preparação na cristalização de geles de aluminossilicato de lítio e verificaram que para teores elevados em metanol se obtinham menores temperaturas de cristalização. Para baixos teores em metanol a gelificação é mais rápida e o gel apresenta maior área superficial, o que explica a necessidade de elevar a temperatura para promover o colapso dos poros e favorecer a interação entre os constituintes para que ocorra a formação de cristais.

II-6 - SISTEMAS ESTUDADOS POR DIVERSOS AUTORES

Em 1971 Dislich referiu a preparação pelo método dos alcóxidos de vidros de borossilicato, de vidros cerâmicos e de uma espinela de magnésio-alumínio (Dislich, 1971). Este trabalho, apesar de não ter sido o primeiro publicado é considerado como sendo o que renovou o interesse pela utilização do processo sol-gel na preparação de materiais. Anteriormente, Geffcken e Berger (1943), Roy (1952) e Roy et al. (1953), citados por Zarzycki (1984), prepararam filmes de sílica amorfa e vidros de sílica. Fuji e Ishido (1965) prepararam um vidro de sílica a partir de TEOS.

Desde a altura de publicação do trabalho de Dislich inúmeros autores têm realizado estudos de preparação de geles e materiais pelo método dos alcóxidos. A seguir referem-se alguns desses estudos.

II-6.1 - Blocos monolíticos

Brinker et al. (1982) prepararam geles de sílica e estudaram a influência da quantidade de água e do pH do meio na estrutura dos materiais obtidos. Klein e Garvey (1982) e Klein et al. (1984) estudaram a densificação de geles de sílica e obtiveram materiais vítreos com valores de densidade aproximadamente iguais a 1,0. Estudos de densificação em vidros de sílica foram realizados igualmente por Kawaguchi et al. (1984) que obtiveram valores de densidade entre 0,60 e 1,35, dependendo das condições de preparação. Materiais vítreos de sílica foram preparados igualmente por outros autores que

estudaram as condições de secagem (Van Lierop et al., 1986) e as condições de preparação dos geles (Hench e Orcel, 1986; Yoldas, 1986a). Pré-formas para fibras ópticas de vidro de sílica dopado com flúor foram preparadas pelo método dos alcóxidos por Shibata et al. (1988) e por Tsukada et al. (1988).

Phalippou et al. (1982) prepararam geles nos sistemas $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ por via coloidal e por hidrólise e policondensação de alcóxidos. Nogami e Moriya (1982) prepararam vidros no sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e obtiveram valores de densidade e de dureza Vickers próximos dos valores obtidos para vidros preparados por fusão convencional. Schimdt et al. (1982) estudaram a cinética de formação de vidro no sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Microesferas ocas de vidro para alvos de fusão laser foram preparadas neste sistema por Nogami et al. (1982). Prassas et al. (1982) prepararam geles no sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Vidros de composição $80\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Na}_2\text{O}$ foram preparados por Tohge e Mackenzie (1984). Aerogeles foram preparados por Woignier et al. (1984) nos sistemas $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ e $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Vidros com as mesmas composições foram preparados por Chou (1989). Vidros de borossilicato de sódio foram preparados por Osaka et al. (1988) e Villegas e Navarro (1988) estudaram a resistência hidrolítica de geles do mesmo sistema. Geles monolíticos para aplicação como condutores iônicos em baterias de estado sólido e sensores com composição $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ foram preparados por Hayri et al. (1989). Provetes de vidro com gradiente de índice de refração (vidro "GRIN") com composição $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-PbO}$ foram preparados por Yamane et al. (1988). Orcel et al. (1986) prepararam geles com composição $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ e Covino et al. (1986) prepararam vidros cerâmicos no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$.

Makishima e Nagata (1988) estudaram a aplicação do método dos alcóxidos na preparação de vidrados de composição $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CaO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ e verificaram um abaixamento da temperatura de fusão entre 50 a 200°C dependendo do grau de substituição da mistura de óxidos convencional pela mistura de alcóxidos. Kwon e Chung (1987) prepararam vidros transparentes no sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Schwartz et al. (1986) prepararam materiais de composição $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ com teores em Li_2O até 15 moles por cento. Wies et

al. (1990) prepararam vidros com composição $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ a partir de alcóxidos de silício e de lítio e estudaram a estrutura dos materiais obtidos. Pós cristalinos com composição LiAlO_2 foram preparados por Hirano et al. (1987) a partir de etóxido de lítio e de alumínio. Jean (1990) preparou LiTaO_3 a partir de acetato de lítio e etóxido de tântalo para aplicações piezoelétricas.

Geles com composição $0,99\text{SiO}_2\text{-}0,01\text{Fe}_2\text{O}_3$ foram preparados a partir de TEOS e FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ por Tanabe et al. (1988). Silva e Navarro (1988) estudaram a estrutura de vidros de silicatos alcalinos contendo CuO . Sakka et al. (1985) compararam a estrutura de vidros de sílica contendo óxidos de crómio, de manganês, de ferro, de cobalto, de níquel e de cobre preparados por "sol-gel" e por fusão de óxidos.

Geles de PbTiO_3 foram preparados a partir de alcóxidos por Blum e Gurkovich (1985) e Hayashi e Blum (1987). BaTiO_3 foi preparado por Datta et al. (1987), Phule et al. (1987) e Mosset et al. (1988).

Vesteghem et al. (1987) e Nogami et al. (1989) prepararam materiais com baixo coeficiente de expansão térmica e baixa perda dielétrica no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (cordierite).

Para aplicações ópticas e ferroelétricas Mukherjee (1986) preparou vidros e vidros cerâmicos no sistema $\text{GeO}_2\text{-PbO}$. Yamaguchi et al. (1987) prepararam WO_3 a partir de etóxido de tungsténio e efectuaram estudos de cristalização. Edney et al. (1987) prepararam vidros de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a partir de TEOS e de nitrato de ítrio.

Supercondutores no sistema Y-Ba-Cu-O foram preparados pelo método dos alcóxidos por Diko et al. (1989) e Khan et al. (1989) estudaram a reologia de soluções de alcóxidos utilizados na preparação de supercondutores deste sistema.

Tredway e Risbud (1988) prepararam vidros de oxinitreto com composição Ba-Si-Al-O-N a partir de TEOS, butóxido secundário de alumínio e acetato de bário.

Vidros com baixo coeficiente de expansão térmica com composição $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foram preparados a partir de TEOS, nitrato de alumínio e um sal de cobre por Tsuchiya et al. (1988). Compósitos monolíticos para aplicações em que se pretende uma boa resistência ao choque térmico com composição SiC/SiO_2 foram preparados por Park e Lee (1988) a partir de

TEOS e fibrilas ("whiskers") de carboneto de silício. Compósitos de Ni/SiO₂ para aplicações ópticas e eléctricas foram preparados a partir de alcóxidos de níquel e silício por Datta et al. (1986).

Isoladores térmicos com baixo coeficiente de expansão térmica de composição Al₂O₃-TiO₂ e Al₂TiO₅ foram preparados por Woignier et al. (1988) a partir de tetrabutylortotitanato e butóxido secundário de alumínio.

Para aplicações ópticas Debsikdar (1985) preparou geles transparentes, não-cristalinos de aluminato de magnésio.

Weinberg et al. (1985) prepararam e caracterizaram vidros de borato de lítio com ≈27 e 33 moles por cento em Li₂O. López et al. (1989) prepararam e caracterizaram catalisadores de Ru/SiO₂ a partir de TEOS e RuCl₃·3H₂O.

Mukherjee et al. (1976) prepararam, por via coloidal e pelo método dos alcóxidos, vidros nos sistemas SiO₂-La₂O₃, SiO₂-La₂O₃-Al₂O₃ e SiO₂-La₂O₃-ZrO₂. Sheng e Zarzycki (1989) prepararam geles no sistema SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ e observaram a cristalização de AlPO₄ e mulite acompanhada de precipitação de Al₂O₃. Compósitos de mulite-zircónia foram preparados por Yuan et al. (1986). Cerâmicos de Al₂O₃ reforçados por ZrO₂(t) foram obtidos por sinterização de pós compósitos de ZrO₂-Al₂O₃ preparados a partir de zircoaluminatos (Yoshimatsu et al. 1988).

Adiante nos capítulos III, IV e V refere-se a preparação, pelo processo "sol-gel", de materiais nos sistemas SiO₂-ZrO₂, SiO₂-TiO₂ e SiO₂-Al₂O₃ por diversos autores.

II-6.2 - Fibras

Kamiya et al. (1980) prepararam fibras vítreas com composição SiO₂-ZrO₂ e SiO₂-ZrO₂-Na₂O. Fibras amorfas de ZrO₂ foram preparadas por Kokubo et al. (1983). Kamiya et al. (1987) prepararam fibras de TiO₂ e Maki e Sakka (1986 e 1988) prepararam fibras de alumina.

Fibras com baixa expansão térmica e altamente refractárias foram preparadas no sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO por Boulton et al. (1989). Matsuzaki et al. (1989) prepararam fibras vítreas contínuas de SiO₂ para utilização em electrónica e isolamento térmico a temperaturas elevadas.

II-6.3 - Filmes

A preparação de filmes finos vítreos a partir de soluções de alcóxidos por diversos autores é referida adiante no Capítulo VI do presente estudo.

II-7 - "ORMOSILS"

Recentemente a preparação de materiais híbridos por introdução de componentes orgânicos em estruturas vítreas tem sido explorada por Schimdt (1989). Este autor refere a possibilidade de alterar as propriedades dum vidro por introdução de grupos orgânicos. Este processo é constituído por dois passos: processamento "sol-gel" para a formação da rede inorgânica seguido de introdução de grupos orgânicos específicos por forma a conferir aos materiais as propriedades adequadas. Como é lógico a aplicação destes materiais está limitada pela temperatura máxima de tratamento térmico que não deve exceder a temperatura de decomposição e eliminação desses grupos orgânicos.

Os materiais obtidos desta forma podem designar-se genericamente por "ormosils" ("organically modified silicates").

Desta forma é possível tornar um vidro quimicamente reactivo pela introdução de grupos $-NH_2$, $-CHO$ ou $-NR_2$. Por este processo podem obter-se também materiais de silicato com propriedades adesivas e de termoplasticidade.

Philipp e Schmidt (1984) referiram a preparação de lentes de contacto por este método e Lintner et al. (1988) estudaram as propriedades ópticas de "ormosils" preparados a partir de alcóxidos de titânio e zircónio e de metacrilato de metilo.

Schmidt (1988) refere a preparação por este método dum polímero termoplástico que a $600^\circ C$ se transforma num material cerâmico monolítico com composição molar $70SiO_2 \cdot 20Al_2O_3 \cdot 10Na_2O$.

CAPÍTULO III

III-1 - BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE A VIDROS E MATERIAIS CERÂMICOS CONTENDO ÓXIDO DE ZIRCÓNIO. PROPRIEDADES DESTES MATERIAIS E PREPARAÇÃO PELO PROCESSO "SOL-GEL".

III-1.1 - O óxido de zircónio.

O óxido de zircónio tem vindo a ter uma grande aplicação na preparação de materiais cerâmicos e vítreos nos últimos anos.

Na Cerâmica, além das aplicações tradicionais no fabrico de refractários electrofundidos, material de moagem e cadinhos, e na opacificação de esmaltes, é actualmente utilizado na preparação de materiais tenazes para fabrico de motores cerâmicos, ferramentas de corte, próteses e revestimentos. É igualmente utilizado no desenvolvimento de sensores de oxigénio (Phillippi e Mazdiyasni, 1971; Subbarao, 1981).

Nos vidros a introdução de óxido de zircónio eleva consideravelmente a sua resistência química num amplo intervalo de pH e, particularmente, na zona alcalina (Paul, 1982; Simhan, 1983). Outra aplicação relacionada com a elevada durabilidade química dos materiais vítreos com ZrO_2 , é a preparação de fibras de vidro com elevado teor em ZrO_2 para fabrico de cimento reforçado (Larner et al., 1976).

Recentemente Nogami e Tomozawa (1986) prepararam um material vítreo com um teor em ZrO_2 igual a 60% molar com o objectivo de obter um material com elevada resistência mecânica.

O óxido de zircónio é utilizado igualmente para promover a nucleação e cristalização em vidros (Dumas et al., 1985).

A preparação de vidros com elevado teor em óxido de zircónio pelo processo convencional de fusão é bastante difícil devido à necessidade de utilizar temperaturas elevadas de fusão.

Nos últimos anos, o desenvolvimento da nova técnica de preparação de vidros pelo processo "sol-gel" permitiu a preparação destes vidros a temperaturas bastante inferiores.

Vários autores prepararam blocos monolíticos (Nogami, 1984) (Nogami e Tomozawa, 1986) (Salvado et al., 1988), fibras (Kamiya et al., 1980) (Guglielmi e Maddalena, 1985), refractários AZSC (Gottardi et al., 1981) e filmes (Iino e

Mizuike, 1979) (Dislich, 1983) (Salvado et al., 1986), com diferentes teores em óxido de zircónio pelo processo "sol-gel".

III-1.2 - Influência do óxido de zircónio na tenacificação de materiais cerâmicos.

O óxido de zircónio puro pode cristalizar em três fases distintas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Até $\approx 1170^{\circ}\text{C}$ a fase monoclinica é a fase estável, transformando-se a seguir na fase tetragonal que a partir de $\approx 2370^{\circ}\text{C}$ se transforma na fase cúbica, mantendo-se estável esta fase até à fusão do óxido de zircónio a $\approx 2680^{\circ}\text{C}$ (Subbarao, 1981).

A tenacificação de materiais cerâmicos pela dispersão de partículas de $\text{ZrO}_2(t)$ na matriz pode ser aumentada consideravelmente. A transformação martensítica da fase tetragonal em monoclinica, que é acompanhada de um aumento de volume das partículas, conduz a um aumento da tenacidade (Claussen e Ruhle, 1981 e Evans et al., 1981).

Para explicar este aumento são propostos dois mecanismos.

Segundo um dos mecanismos, a transformação de partículas de $\text{ZrO}_2(t)$ induzida pelo campo local duma fissura em propagação vai originar uma zona de material transformado (zona de processo) na esteira e frente da fissura. Esta zona de processo actua como uma zona de dissipação de energia durante a propagação da fissura. Desta forma o aumento de tenacificação está relacionado com a espessura desta zona.

O outro mecanismo envolve a formação de microfissuras na zona de processo. Este mecanismo é operativo quando durante o arrefecimento as partículas de $\text{ZrO}_2(t)$ se transformam em $\text{ZrO}_2(m)$ e desde que as tensões residuais provenientes desta transformação não sejam suficientes para provocar microfissuração generalizada. Este mecanismo conduz igualmente a uma dissipação de energia na zona de processo.

No primeiro caso, transformação induzida pelo campo local, interessa obviamente estabilizar a zircónia na forma tetragonal à temperatura ambiente. Esta estabilização é possível desde que o diâmetro das partículas de zircónia seja suficientemente pequeno. De acordo com resultados experimentais obtidos por Garvie (1965) o diâmetro crítico das partículas é igual a

≈30nm. A partir deste valor as partículas de $ZrO_2(t)$ transformam-se em $ZrO_2(m)$.

III-1.3 - Preparação pelo processo "sol-gel" e caracterização de vidros e materiais do sistema SiO_2-ZrO_2 . Estudos efectuados por diversos autores.

III-1.3.1 - Condições de hidrólise, polimerização, secagem e densificação.

Kamiya et al. (1980) prepararam fibras de vidro com 4 a 53% molar em ZrO_2 , a partir de $PrZr$ e TEOS, efectuando a hidrólise em presença de n-propanol a 80°C e por exposição à humidade atmosférica. Em seguida trataram as fibras a temperaturas entre 500 e 700°C, com uma velocidade de aquecimento igual a 100°C.h⁻¹. Os autores verificaram que a facilidade de estiragem das fibras diminuía com o aumento do teor em ZrO_2 . Estes autores prepararam, a partir da gelificação das soluções usadas para a obtenção das fibras, blocos que foram tratados a temperaturas entre 100 e 1100°C, com uma velocidade de aquecimento igual a 100°C.h⁻¹. As medidas de densidade e os estudos de difracção de raios X e de análise química foram realizados com o material na forma de blocos. Este procedimento, embora seja em princípio correcto no caso de estudos de difracção de raios X e de análise química, pode induzir em erro no caso de medição das densidades, uma vez que neste estudo se verificou que as dimensões das amostras afectavam a densidade (ver parágrafo IV-3.4).

Fibras amorfas de ZrO_2 foram obtidas por Kokubo et al. (1983) a partir de uma solução aquosa de oxicloreto de zircónio. Os autores verificaram que as fibras obtidas, após secagem a 25°C, eram porosas.

Vidros com teores em ZrO_2 entre 5 e 30% molar foram preparados por Zhu et al. (1984) a partir da reacção de hidrólise, a 75°C e sob refluxo, do TEOS com nitrato de zircónio dissolvido em etanol absoluto. Os autores efectuaram em primeiro lugar a hidrólise parcial do TEOS com 1/4 da água teoricamente necessária para a ocorrência de hidrólise completa. Após gelificação e secagem, a temperatura ambiente, trataram os geles durante 2 horas a várias temperaturas até 700°C com uma velocidade de aquecimento igual a 150°C.h⁻¹.

O método de preparação descrito por Zhu et al. (1984) foi utilizado por Lee e Condrate (1988) para preparar vidros com 7 a 64% molar em ZrO_2 . Osuka et al. (1986) prepararam geles com 20% molar em ZrO_2 a partir de nitrato de zircônio dissolvido em água e adicionado, gota a gota, a uma mistura de TMOS e CH_3OH . Após envelhecimento a $60^\circ C$, por um período de tempo que os autores não referem, os geles foram tratados a diferentes temperaturas até $950^\circ C$, sendo o tratamento realizado em vácuo a partir de $400^\circ C$. Utilizaram uma velocidade de aquecimento igual a $40^\circ C.h^{-1}$ até $400^\circ C$ e igual a $60^\circ C.h^{-1}$ a partir desta temperatura.

Nagarajan e Rao (1989) prepararam pós compósitos de SiO_2 e ZrO_2 a partir de nitrato de zircônio dissolvido em água com silicato de etilo à temperatura de $60^\circ C$ e com adição de uma solução aquosa de NH_4OH para promover a precipitação. Para secar os geles utilizaram uma lâmpada de infra-vermelho. Depois de secagem durante 7 dias os geles foram tratados a $200^\circ C$ durante 3 dias. Após moagem trataram os pós obtidos durante 2 horas a temperaturas entre 400 e $1500^\circ C$, sendo a velocidade de aquecimento igual a $\approx 10^\circ C.min^{-1}$.

A utilização conjunta de alcóxidos de sílicio e zircônio, com velocidades de hidrólise muito diferentes, implica a necessidade de controlar o processo de hidrólise para evitar a precipitação do alcóxido com maior velocidade de hidrólise que, neste caso, é o alcóxido de zircônio.

O método de preparação de geles em duas etapas utilizado por Nogami (1985 e 1986) pode ser uma das formas de actuação destinadas a evitar a ocorrência de precipitação. Este autor preparou vidros com teores em ZrO_2 entre 5 a 60% molar a partir de TEOS e de PrZr. A hidrólise parcial foi realizada com adição de água na razão molar $H_2O/TEOS=1$ e de HCl (0,15 molar) a uma solução de TEOS em etanol. A solução obtida foi agitada durante 3 horas, após o que o autor adicionou o PrZr (gota a gota), mantendo a agitação durante 72 horas. A gelificação ocorreu após permanência da solução uma semana a temperatura ambiente. O gel obtido foi seco em atmosfera de 100% de humidade relativa com um aumento gradual de temperatura até $100^\circ C$. Em seguida este autor tratou os geles a diferentes temperaturas até $1000^\circ C$ durante 1 hora (Nogami, 1985) e até $1200^\circ C$, utilizando diferentes tempos de permanência a cada uma das temperaturas

(Nogami, 1986).

Nas mesmas condições de preparação referidas por Nogami (1985 e 1986), Nogami e Tomozawa (1986) prepararam vidros de composição $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ e Nogami et al. (1988) prepararam vidros cerâmicos com composição $5\text{ZrO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2$.

Um estudo das reacções de hidrólise e condensação do TEOS e do $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ realizado por Nogami e Nagasaka (1989) através da utilização da técnica de difracção de raios X de pequeno ângulo, ("SAXS"), confirmou a necessidade de efectuar a hidrólise prévia do TEOS antes da adição do PrZr.

Outros autores referiram igualmente a necessidade de estabilizar o PrZr. Debsikdar (1986) preparou geles monolíticos transparentes de ZrO_2 e refere a necessidade de adicionar acetilacetona para a estabilização deste composto. No entanto o autor adicionou ácido nítrico simultaneamente com a acetilacetona, pelo que a estabilização do PrZr deve atribuir-se também à adição deste ácido. Neste trabalho foi possível estabilizar o PrZr apenas com ácido nítrico, como se refere em III-2.2. A necessidade de controlar a hidrólise dos alcóxidos de zircónio foi referida igualmente por Guizard et al (1986) que utilizaram etileno glicol absoluto para estabilizar o $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ através da formação de glicóxidos de zircónio. Kundu et al. (1988) realizaram a hidrólise através de exposição à humidade atmosférica pelas mesmas razões: evitar a precipitação do PrZr. A gelificação processou-se a temperatura ambiente e demorou entre 7 a 10 dias, dependendo da temperatura e da humidade relativa da atmosfera. A secagem foi realizada a temperatura ambiente durante 4 a 5 semanas e a seguir os autores trataram os geles a 130°C , não referindo o tempo de permanência a esta temperatura. Em seguida moeram os geles e trataram-nos termicamente em ar a diferentes temperaturas entre 320 e 1000°C , permanecendo 1 hora a cada uma das temperaturas. A velocidade de aquecimento utilizada pelos autores foi igual a $100^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$.

Yoldas (1986b) estudou a hidrólise de diferentes alcóxidos de zircónio: $\text{Zr}(\text{OR})_4$, com $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ e $(\text{C}_2\text{H}_5)^-$, em meio alcoólico. Para estabilizar estes compostos o autor usou álcool na proporção de 5 litros de álcool para 1 mole de alcóxido. Em seguida adicionou água até perfazer uma razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc}$. igual a 10. Este autor utilizou teores em álcool muito

elevados, o que permitiu a obtenção de soluções com elevada diluição e facilitou a estabilização dos alcóxidos. Este autor refere ainda que a adição de ácidos permite a estabilização do PrZr e na figura III-1 verifica-se que a adição de pequenas quantidades de ácido nítrico permite evitar a precipitação deste alcóxido, dependendo a quantidade de ácido do teor em etanol da solução e da razão $H_2O/Alc.$. Este ácido foi utilizado neste estudo, como se refere no parágrafo III-2.2, o que permitiu reduzir a quantidade de etanol utilizada.

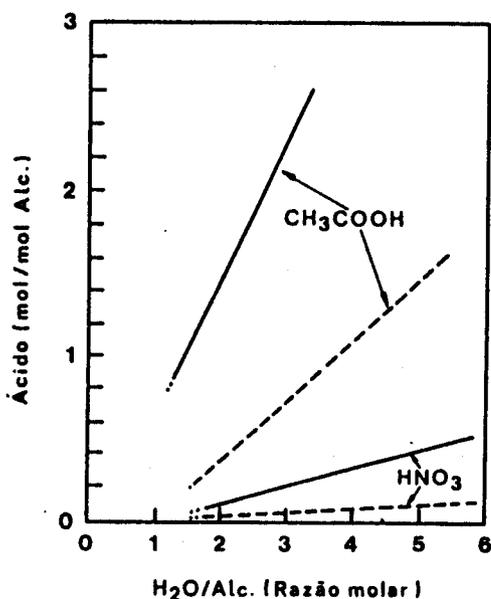


Figura III-1 - Estabilização do PrZr. Relação entre o teor em ácido e a razão molar $H_2O/PrZr$ (Yoldas, 1986b).

Jada (1987) preparou fibras de zircónia a partir duma solução de PrZr e de n-propanol, não referindo a adição de qualquer estabilizante para evitar a precipitação do PrZr. As fibras obtidas foram tratadas a diferentes temperaturas desde 250 até 1250°C.

A obtenção de materiais a partir de oxiclreto de zircónio foi referida por Kanno e Suzuki (1988) para a preparação de partículas esféricas de composição equimolar SiO_2-ZrO_2 , por D'yakonov et al. (1984) que prepararam geles com 20, 60 e 80% molar em ZrO_2 e por Osendi et al. (1985) que obtiveram pós de ZrO_2 . Excepto no último caso em que pretendiam obter zircónia pura, o composto utilizado para a introdução da sílica foi o TEOS.

Geles com 5 a 11% molar em ZrO_2 foram preparados por Low e

Mcpherson (1989) a partir de TEOS e tetraetóxido de zircónio. Os autores utilizaram tetracloreto de carbono como solvente e etanol para diluir a solução. A adição de água foi efectuada gota a gota e com agitação para evitar a precipitação do tetraetóxido de zircónio. A gelificação ocorreu numa estufa com humidade constante e variando gradualmente a temperatura desde 40 até 80°C. Em seguida trataram os geles a diferentes temperaturas até 1200°C, durante diferentes períodos de tempo, 2 a 18 horas.

Abe et al. (1989) prepararam geles monolíticos com 5,7 a 94% molar em ZrO_2 a partir de ácido silícico e compostos de quelatos de zircónio. Após gelificação, a temperatura ambiente, os geles foram envelhecidos durante 3 meses à mesma temperatura e em seguida foram tratados termicamente a várias temperaturas até 1000°C. A velocidade de aquecimento foi igual a 100°C/dia e o tempo de permanência a cada temperatura foi igual a 6 horas.

III-1.3.2 - Evolução térmica de geles.

Nogami (1986) refere a existência de um pico endotérmico a $\approx 200^\circ C$ que atribui a remoção de água fisicamente ligada. Este efeito foi igualmente referido por Osendi et al. (1985), Kundu et al. (1988) e por Low e Mcpherson (1989) a $\approx 150^\circ C$. A existência de um pico exotérmico a $\approx 200-300^\circ C$ devido a carbonização de grupos orgânicos residuais foi referida por Kundu et al. (1988) e Low e Mcpherson (1989). Low e Mcpherson (1989) referem ainda dois efeitos exotérmicos: um a $300-400^\circ C$ devido a combustão de orgânicos e outro a $\approx 900^\circ C$ que atribuíram tal como Nogami (1986) à cristalização de $ZrO_2(t)$.

Nogami (1986) verificou que a intensidade do efeito térmico a $\approx 900^\circ C$ aumentava com o teor em ZrO_2 ao mesmo tempo que se deslocava para menores temperaturas. Este efeito exotérmico foi observado igualmente por Nogami e Tomozawa (1986) em geles de composição $3ZrO_2 \cdot 2SiO_2$, que o atribuíram igualmente à formação de $ZrO_2(t)$. Low e Mcpherson (1989) observaram ainda um efeito exotérmico a $\approx 1350^\circ C$ que atribuíram à formação de cristobalite. Todos os autores identificaram estas fases cristalinas por difracção de raios X.

Osendi et al. (1985) e Kundu et al. (1988) observaram um efeito exotérmico a $\approx 400^\circ C$ que atribuíram a cristalização de

ZrO₂(t). De acordo com a curva de análise termogravimétrica (ATG) obtida por Osendi et al. (1985) após a acentuada variação nas perdas em peso a ≈200°C não se observa qualquer variação o que confirmaria a atribuição deste efeito à cristalização de ZrO₂(t). Segundo os resultados de difracção de raios X obtidos por Kundu et al. (1988) a formação da fase tetragonal da zircónia ocorre a temperaturas iguais ou inferiores a 450°C.

Outros autores (Nogami, 1986; Nogami e Tomozawa, 1986; Low e Mcpherson, 1989) referem a existência de um efeito exotérmico a ≈900°C que atribuem à formação de ZrO₂(t). Com as indicações dadas pelos autores, referentes a resultados de difracção de raios X, não é possível concluir se a formação de ZrO₂(t) ocorreu a temperaturas inferiores a 900°C.

De acordo com os diagramas de análise térmica obtidos pelos autores anteriormente citados o pico exotérmico atribuído a cristalização do óxido de zircónio aparece a diferentes temperaturas, o que se deve à diferença existente no teor em ZrO₂ das amostras preparadas por esses autores. Para teores iguais a 100% o efeito exotérmico observa-se a ≈400°C e para teores inferiores aparece a ≈900°C.

III-1.3.3 - Cristalização de geles.

Kamiya et al. (1980) referem a formação de ZrO₂(t) em fibras vítreas do sistema SiO₂-ZrO₂ com 4 a 53% molar em ZrO₂ e, segundo os seus resultados, a formação de ZrO₂(t) é favorecida pelo aumento do teor em ZrO₂ e da temperatura de tratamento térmico, até 1100°C.

A formação de ZrO₂ cúbica e monoclinica em fibras de ZrO₂ após tratamento térmico a 450°C foi referida por Kokubo et al. (1983).

A formação de ZrO₂(t) a partir da temperatura de 900°C em vidros com teores em ZrO₂ entre 40 e 60% molar foi referida por Nogami (1986). Este autor obteve os difractogramas de raios X para amostras moídas antes da realização dos tratamentos térmicos para evitar que o efeito da moagem influenciasse os resultados.

Nogami e Tomozawa (1986) observaram a formação de ZrO₂(t) em vidros de composição 3ZrO₂.2SiO₂ tratados a 1000-1200°C. Para longos tempos de permanência a estas temperaturas, ou para

temperaturas mais elevadas, verificaram que ocorre a transformação de zircónia tetragonal em zircónia monoclinica. O factor que tem mais influência é a temperatura e os autores observaram que o tempo necessário para a conversão de $ZrO_2(t)$ em $ZrO_2(m)$ diminui com o aumento de temperatura. Para temperaturas iguais ou superiores a $1300^\circ C$ verificaram que predominava a fase monoclinica e se iniciava a formação de cristobalite. A transformação de $ZrO_2(t)$ em $ZrO_2(m)$ com o aumento da temperatura e/ou com o tempo de tratamento térmico pode atribuir-se ao crescimento das partículas além do tamanho crítico referido por Garvie (1965). Estes autores (Nogami e Tomozawa, 1986) calcularam o tamanho máximo das partículas de zircónia tetragonal e obtiveram um valor igual a 40nm. Segundo os autores o crescimento das partículas pode explicar-se também em função do teor em ZrO_2 , admitindo que a sílica exerce uma acção estabilizadora sobre este óxido.

A influência da sílica na formação de $ZrO_2(t)$ foi referida também por Abe et al. (1989). Vidros com teores em ZrO_2 iguais ou superiores a 67% molar, tratados a $1000^\circ C$, apresentavam a formação de $ZrO_2(t)$ e $ZrO_2(m)$. Vidros com teores inferiores a 20 moles por cento, tratados à mesma temperatura eram amorfos. Estes resultados de Abe et al. (1989) parecem confirmar que a sílica exerce uma influência na cristalização do óxido de zircónio.

Lee e Condrate (1988) observaram a formação de $ZrO_2(t)$ em geles com 55 e 64% molar em óxido de zircónio, tratados a $700^\circ C$. A esta temperatura os geles com teor inferior a 55% molar em ZrO_2 eram amorfos.

Nagarajan e Rao (1989) estudaram a cristalização de pós compósitos do sistema SiO_2-ZrO_2 obtidos por "sol-gel" e referem que a partir de $600^\circ C$ se inicia a formação de $ZrO_2(m)$ e que para temperaturas iguais ou superiores a $1200^\circ C$, a $ZrO_2(m)$ é a fase predominante. Segundo estes autores a formação de $ZrO_2(m)$ é favorecida também pelo aumento do teor em ZrO_2 . Para geles com 100% molar em SiO_2 tratados a temperaturas iguais ou superiores a $1000^\circ C$ observaram a formação de cristobalite.

Kanno e Suzuki (1988) referem a formação de $ZrO_2(t)$ em partículas esféricas de composição equimolar SiO_2-ZrO_2 , tratadas a temperaturas entre 300 e $900^\circ C$.

Low e Mcpherson (1989) referem a formação de $ZrO_2(t)$ em

geles com 5 e 11% molar em ZrO_2 tratados a temperaturas até $1000^\circ C$ e para temperaturas mais elevadas observaram a formação de $ZrO_2(m)$, zircão e cristobalite.

Yoldas (1986b) estudou a cristalização de pós de óxido de zircônio obtidos por hidrólise de vários alcóxidos e verificou que a zircônia tetragonal pode ser estabilizada sem adição de quaisquer outros óxidos. Este autor refere ainda que a sílica tem uma acção estabilizadora na fase tetragonal e refere que a adição de sílica numa percentagem igual a 36,6% molar é suficiente para 100% de estabilização, tabela III-1.

Tabela III-1 - Relação entre o teor em SiO_2 e a formação de zircônia monoclinica e tetragonal em materiais do sistema SiO_2-ZrO_2 .

% molar de SiO_2	2 horas a $1100^\circ C$	
	% $ZrO_2(m)$	% $ZrO_2(t)$
0	100	0
9,7	88	12
18,5	68	32
26,6	42	58
33,9	13	87
36,6	≈ 0	≈ 100

Outros autores observaram a formação de $ZrO_2(t)$ em materiais de composição $100ZrO_2$. Kundu et al. (1988) referem a formação desta fase até $450^\circ C$ não apresentando resultados além desta temperatura. Resultados obtidos por Osendi et al. (1985) indicam que a transformação de $ZrO_2(t)$ em $ZrO_2(m)$ se inicia a partir de $\approx 700^\circ C$, completando-se a partir de $1100^\circ C$.

Debsikdar (1986) preparou geles monolíticos transparentes de ZrO_2 que eram amorfos a $60^\circ C$. O autor não refere o tratamento dos geles além desta temperatura.

Os resultados obtidos pelos autores anteriormente citados concordam no respeitante às fases cristalinas formadas em materiais do sistema SiO_2-ZrO_2 . Os autores referem a formação de $ZrO_2(t)$ para todas as composições e a influência que têm nesta formação a temperatura, o tempo de tratamento térmico e o teor em ZrO_2 .

Resultados obtidos por Osendi et al. (1985), Yoldas (1986b) e Kundu et al. (1988) são concordantes relativamente à

possibilidade de estabilização de $ZrO_2(t)$ em materiais com composição $100ZrO_2$.

III-1.3.4 - Espectros de infra-vermelho.

A presença das bandas devidas aos modos de vibração de tensão de grupos hidróxilo e aos modos de vibração de deformação da água situadas, respectivamente, a ≈ 3400 e $\approx 1640\text{cm}^{-1}$ é referida por vários autores (Zhu et al., 1984; Debsikdar, 1986; Salvado et al., 1988; Abe et al., 1989; Low e Mcpherson, 1989).

Bandas devidas aos modos de vibração de tensão e de deformação de ligações C-H, situadas a 1550 e 1380cm^{-1} , foram referidas por Zhu et al. (1984) e bandas devidas a vibrações de grupos N-H, situadas a 3130 , 3030 e 2800cm^{-1} , em geles de SiO_2-ZrO_2 preparados com NH_4OH foram referidas por Salvado et al. (1988). Os autores observaram que estas bandas diminuem de intensidade com o aumento de temperatura até desaparecerem, devido à eliminação progressiva de orgânicos residuais e de produtos da hidrólise.

Em espectros de infra-vermelho obtidos para vidros de sílica, obtidos por fusão de óxidos, observa-se a presença de bandas características situadas a ≈ 1200 , 1080 , 800 e 460cm^{-1} (Farmer, 1974; Sigel Jr, 1977; Wong e Angell, 1976).

A presença destas bandas características da sílica foi referida em espectros de infra-vermelho obtidos para materiais do sistema SiO_2-ZrO_2 por vários autores. As bandas situadas a 1080 , 800 e 460cm^{-1} , atribuídas a diferentes modos de vibração de ligações Si-O-Si ou O-Si-O, foram referidas por Zhu et al. (1984), D'yakonov et al. (1984), Nogami (1985) e Salvado et al. (1988). A banda situada a 1200cm^{-1} foi referida por Nogami (1985), Salvado et al. (1988), Kanno e Suzuki (1988) e por Low e Mcpherson (1989).

Zhu et al (1984), D'yakonov et al. (1984), Nogami (1985) e Low e Mcpherson (1989) observaram o aumento da intensidade da banda situada a 800cm^{-1} com o aumento da temperatura, o que atribuíram à formação de ligações Si-O-Si provocada por reacções de desidratação-condensação.

A presença de uma banda em vidros de silicato associada à existência de oxigénios não ligantes a $\approx 900-940\text{cm}^{-1}$ foi

referida por Farmer (1974). Alguns dos autores citados referem a presença desta banda nos espectros obtidos para materiais de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, existindo discordância na sua atribuição.

D'yakonov et al. (1984) atribuem esta banda aos modos de vibração de ligações Si-O-Zr. Para esta atribuição os autores baseiam-se no facto de esta banda estar presente em espectros obtidos para amostras tratadas em vácuo a altas e baixas temperaturas. No entanto estes autores referem, igualmente, que em espectros de sílica pura tratada a temperaturas superiores a 400°C esta banda desaparece devido a condensação de grupos Si-OH. Lee e Condrate (1988) atribuem esta banda aos modos de vibração da ligação Si-O⁻ em vidros tratados a 500°C uma vez que a sua intensidade e posição no espectro não se alteravam com a variação do teor em ZrO_2 . Para vidros da mesma composição tratados a 700°C atribuíram-na aos modos de vibração de ligações Si-O-Zr, basendo-se no aumento da sua intensidade com a temperatura de tratamento térmico e na diminuição da sua intensidade nos espectros obtidos para os geles em que se verificava a maior cristalização de $\text{ZrO}_2(t)$. Consideram os autores que a formação de $\text{ZrO}_2(t)$ conduz a uma diminuição do número de ligações Si-O-Zr, explicando assim a diminuição da intensidade da banda. Estes autores verificaram que, simultâneamente com a diminuição da intensidade da banda a $\approx 900\text{-}940\text{cm}^{-1}$ e com a formação de $\text{ZrO}_2(t)$, aumentava a intensidade da banda a 800cm^{-1} que atribuíram à formação de ligações Si-O-Zr. No entanto estas bandas são devidas à presença de sílica, nomeadamente aos modos de vibração de tensão dos grupos Si-O⁻ terminais, banda a $\approx 900\text{-}940\text{cm}^{-1}$ e aos modos de vibração de tensão simétrica da ligação O-Si-O, banda a 800cm^{-1} . Esta atribuição é sobejamente conhecida da literatura.

As bandas situadas a 1200 e 1080cm^{-1} atribuídas aos modos de vibração de tensão assimétrica das ligações Si-O-Si e a banda situada a $\approx 460\text{cm}^{-1}$ atribuída aos modos de vibração de flexão da ligação Si-O-Si, são referidas pela maioria dos autores anteriormente citados, que concordam com esta atribuição das bandas. Zhu et al. (1984) e D'yakonov et al. (1984) não referem a banda a 1200cm^{-1} .

Low e Mcpherson (1989) não atribuem nenhuma banda à presença de ligações Zr-O e atribuem a banda a $\approx 600\text{-}620\text{cm}^{-1}$ em

geles tratados entre 80 e 1100°C a ligações Si-O. D'yakonov et al. (1984) referem o aparecimento desta banda para temperaturas de tratamento superiores a 600°C e verificaram o aumento da sua intensidade com a temperatura. Nogami (1985) associa esta banda aos modos de vibração da ligações Zr-O não diferenciando a fase cristalina.

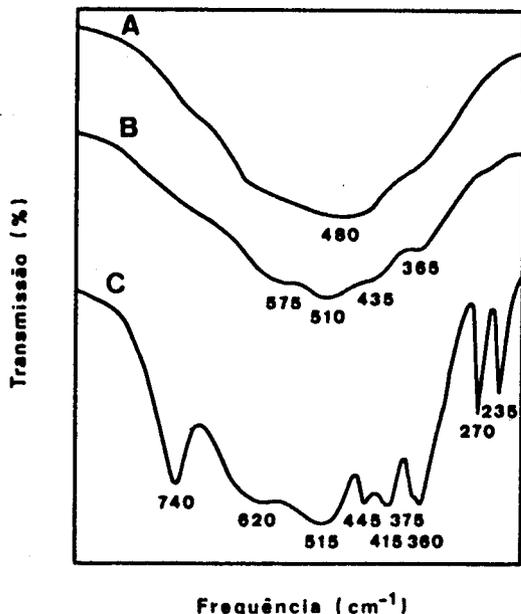


Figura III-2 - Espectros de infra-vermelho obtidos por Phillippi e Mazdiyasni (1971) para as três formas cristalinas da zircónia. A - ZrO_2 cúbica, B - ZrO_2 tetragonal e C - ZrO_2 monoclinica.

Como se pode observar na figura III-2, em que se apresentam os espectros obtidos por Phillippi e Mazdiyasni (1971) para as três fases cristalinas da zircónia, a banda situada a $\approx 600-620\text{cm}^{-1}$ é comum às três formas cristalinas do ZrO_2 : cúbica, monoclinica e tetragonal. Desta forma a atribuição desta banda a uma forma cristalina particular do ZrO_2 deve ser feita com base em resultados de difracção de raios X, tal como referem Lee e Condrate (1988) em geles tratados a 900°C e se refere neste estudo em III-3.3.

Lee e Condrate (1988) verificaram ainda que a intensidade desta banda aumentava com o teor em ZrO_2 e, de acordo com resultados de difracção de raios X, atribuíram-na à cristalização de $ZrO_2(t)$. De acordo com a figura III-2 a fase monoclinica distingue-se pelo maior número e intensidade das bandas, apresentando uma banda característica situada aproximadamente a 740cm^{-1} . As fases cúbica e tetragonal estabilizadas apresentam bandas a ≈ 600 e 350cm^{-1} . Estas bandas

são mais pronunciadas para a fase tetragonal. No espectro obtido para a fase tetragonal observa-se uma nova banda a 435cm^{-1} e a banda que no espectro obtido para a fase cúbica se observava a 480cm^{-1} , desloca-se para 510cm^{-1} .

III-1.3.5 - Propriedades.

O aumento da densidade de fibras com composição $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ com a temperatura de tratamento térmico e com o aumento do teor em ZrO_2 foi referido por Kamiya et al. (1980). Basendo-se nos resultados de densidade obtidos estes autores consideram que a conversão gel-vidro está completa a 700°C . Verificaram ainda o aumento da resistência ao ataque por soluções alcalinas com o aumento do teor em ZrO_2 .

Kokubo et al. (1983) verificaram que a resistência à flexão de fibras amorfas de ZrO_2 aumentava com a temperatura de tratamento térmico, o que se poderá dever a um reforço da estrutura provocada pela densificação do material devida à eliminação de orgânicos residuais e, principalmente, à eliminação da porosidade das fibras.

Nogami (1985) e Nogami et al. (1988) referem o aumento da densidade, figura III-3 e da dureza Vickers, figura III-4, de vidros com teores em ZrO_2 entre 5 e 50% molar com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Segundo estes autores o aumento da dureza com a temperatura de tratamento térmico deve-se à diminuição da porosidade que tem maior influência nos valores de dureza que a própria estrutura dos materiais.

O aumento da dureza Vickers com o teor em ZrO_2 deve-se, segundo Nogami (1985), à elevada intensidade de campo dos iões Zr^{4+} que, ao promover o aumento das ligações electrostáticas ao mesmo tempo que diminui a polarizabilidade dos iões oxigénio não-ligantes, compensa a diminuição da resistência da rede devido à rotura das ligações Si-O-Si. A não incorporação do ZrO_2 como formador de rede foi verificada por espectroscopia de infra-vermelho (ver o parágrafo III-1.3.4) devido à não observação de bandas atribuíveis a ligações Si-O-Zr. Desta forma a introdução de ZrO_2 deveria conduzir à diminuição dos valores de dureza o que não acontece, segundo o autor, pelas razões anteriormente referidas. No entanto pode existir outra razão para o aumento da dureza com o teor em ZrO_2 . Com efeito

este aumento poderia atribuir-se à presença de $ZrO_2(t)$. No entanto este autor não apresenta resultados de difracção de raios X nem faz qualquer referência às fases cristalinas formadas. Segundo os espectros de infra-vermelho obtidos o autor refere a presença de uma banda a $\approx 600-620\text{cm}^{-1}$, mas esta banda não é característica de nenhuma fase cristalina do ZrO_2 em particular, pelo contrário, é comum às três fases cristalinas do ZrO_2 . No entanto, de acordo com estudos posteriores deste autor em materiais com estas mesmas composições tratados a 900°C , formava-se $ZrO_2(t)$ (Nogami, 1986).

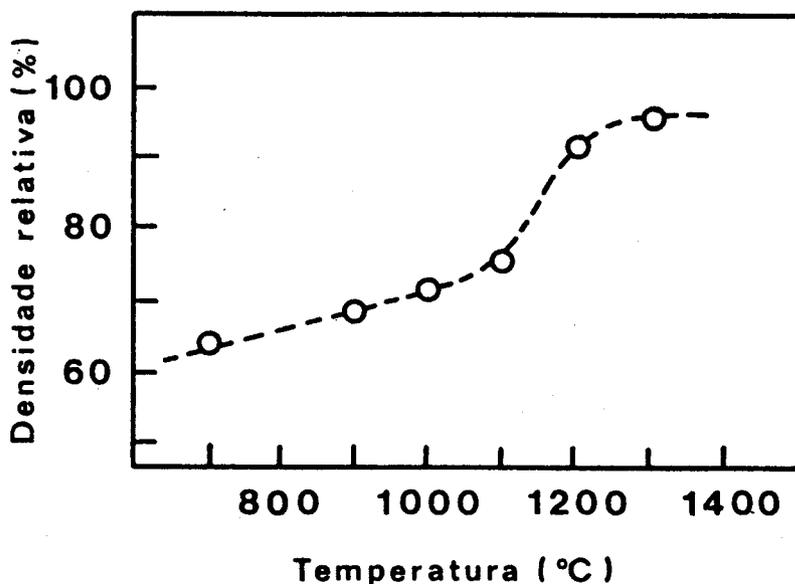


Figura III-3 - Variação da densidade de materiais com composição $5SiO_2.5ZrO_2$ com a temperatura de tratamento térmico (Nogami et al., 1988).

Nogami e Tomozawa (1986) determinaram a dureza Vickers e a tenacidade à fractura de vidros e vidros cerâmicos com teor em ZrO_2 igual a 60% molar. Observaram a formação de $ZrO_2(t)$ nos vidros cerâmicos e obtiveram uma dureza Vickers igual a $7,57\text{GN.m}^{-2}$ para estes vidros, enquanto para os vidros onde não se observava cristalização obtiveram uma dureza igual a $6,37\text{GN.m}^{-2}$.

Para a tenacidade à fractura obtiveram um valor igual a $1,26\text{MN.m}^{-3/2}$ para o vidro amorfo e um valor igual a $4,76\text{MN.m}^{-3/2}$ para o vidro cerâmico. Verificaram ainda que a tenacidade à fractura aumentava com o tempo de tratamento térmico até um dado valor, figura III-5. A diminuição da tenacidade à fractura, a partir dum dado tempo de tratamento térmico a $1100-1200^\circ\text{C}$, foi atribuída pelos autores à formação de $ZrO_2(m)$.

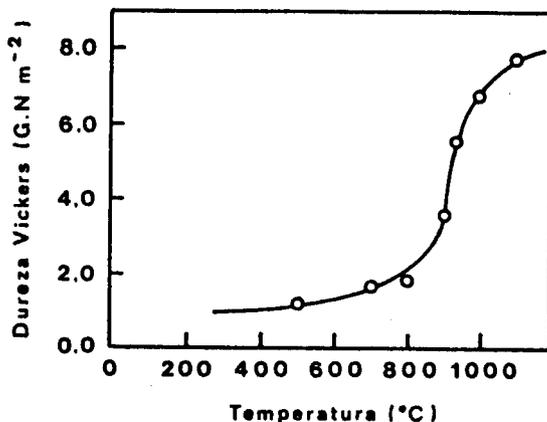


Figura III-4 - Variação da dureza Vickers de materiais com composição 70SiO₂.30ZrO₂ com a temperatura e o tempo de tratamento (Nogami, 1985).

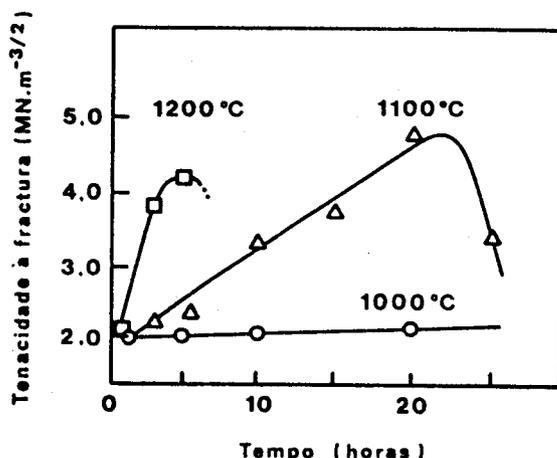


Figura III-5 - Variação da tenacidade à fractura de vidros com 60% molar em ZrO₂ com a temperatura de tratamento térmico (Nogami e Tomozawa, 1986).

Vidros cerâmicos com composição 5SiO₂.5ZrO₂ foram preparados por prensagem isostática de pós preparados a partir de TEOS e de PrZr (Nogami et al., 1988). Os autores referem o aumento gradual da densidade com a temperatura de tratamento térmico. A resistência à fractura e a tenacidade à fractura aumentavam igualmente com o aumento da temperatura até um valor máximo, o que os autores atribuem à formação de ZrO₂(t). O decréscimo observado a partir desse valor máximo foi explicado pelos autores como sendo devido à formação de ZrO₂(m).

III-2 - COMPOSIÇÕES ESCOLHIDAS E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO UTILIZADOS NO PRESENTE ESTUDO PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO SISTEMA SiO_2 - ZrO_2 PELO PROCESSO "SOL-GEL".

III-2.1 - Composições estudadas e condições experimentais.

Prepararam-se materiais com composição $(100-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{ZrO}_2$, sendo $x=10, 30$ e 55 moles por cento.

Numa primeira fase o óxido de zircónio foi introduzido na forma de acetilacetonato de zircónio, AcAcZr, preparando-se três séries de amostras, A, B e C, tabela III-2. Para a mesma gama de composições preparou-se ainda uma quarta série de amostras em que se utilizou propóxido de zircónio, PrZr, tabela III-2, série D. A série A corresponde a ensaios preliminares para selecção das condições experimentais que conduziam à obtenção de geles transparentes. Na série B estuda-se a influência de adição de ácido e de base às soluções e na série C a influência do teor em água. A preparação da série de ensaios D deveu-se ao facto de os materiais preparados a partir do AcAcZr apresentarem a ocorrência de segregação de ZrO_2 durante a secagem e, além disso, ao facto de os geles com teores em ZrO_2 iguais ou superiores a 30% molar se apresentarem na forma de pós após tratamento térmico a diferentes temperaturas.

Para verificar se existia uma interacção entre o óxido de silício e de zircónio, nos materiais preparados com AcAcZr, prepararam-se amostras com 100% molar em ZrO_2 em condições experimentais iguais às utilizadas na preparação das amostras 30Zr-5, 30Zr-6 e 30Zr-7, tabela III-4. Com o mesmo objectivo preparou-se uma solução de SiO_2 e outra de ZrO_2 efectuando-se a sua mistura, na proporção de 70 moles de SiO_2 para 30 moles de ZrO_2 , decorridos diferentes valores de tempo após preparação das soluções, tabela III-5.

III-2.2 - Método de preparação.

Para a preparação das amostras utilizou-se tetraetilortosilicato, (TEOS), acetilacetonato de zircónio, (AcAcZr), séries A, B e C, e propóxido de zircónio, (PrZr), série D.

Na preparação de todas as amostras adicionou-se etanol absoluto para promover a miscibilidade H_2O -TEOS e, no caso das séries A, B e C, para dissolver o AcAcZr. O ácido e a base utilizados foram o ácido clorídrico e o hidróxido de amónio. As características e marcas dos produtos utilizados estão indicadas no Apêndice I.

Na figura III-6 apresenta-se o esquema de preparação das amostras.

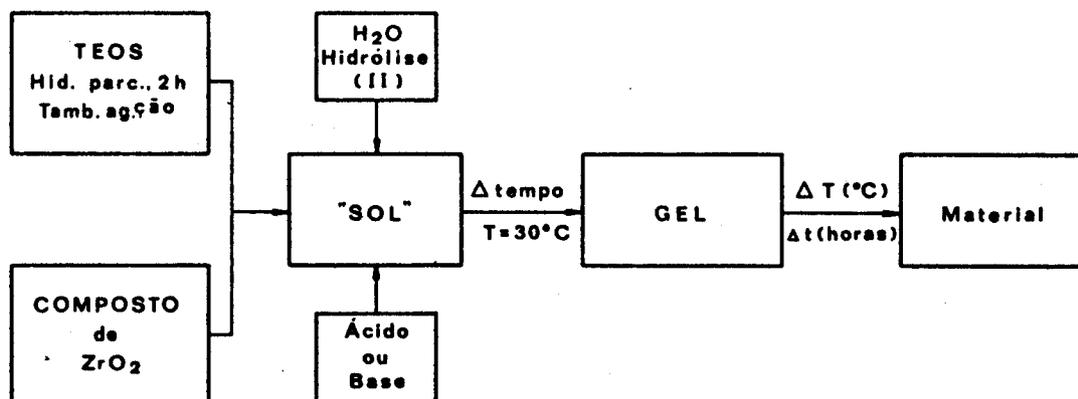


Fig. III-6 - Esquema de preparação das amostras do sistema SiO_2 - ZrO_2 . A denominação "composto de zircónio" refere-se no caso das séries A, B e C ao AcAcZr dissolvido numa mistura de etanol absoluto e ácido clorídrico. E no caso da série D refere-se ao PrZr estabilizado com ácido nítrico.

Devido ao facto de a cinética de hidrólise dos compostos de SiO_2 e de ZrO_2 ser diferente procedeu-se à hidrólise parcial do TEOS durante duas horas a temperatura ambiente com a adição de etanol absoluto, água destilada e ácido clorídrico concentrado. Nas amostras preparadas com PrZr as condições de hidrólise inicial do TEOS são diferentes das utilizadas para as amostras preparadas com AcAcZr, tabela III-3.

Para dissolver o AcAcZr utilizou-se etanol, numa razão molar $EtOH/AcAcZr=10,0$ e ácido clorídrico numa razão molar $HCl/AcAcZr=1,13$. Para estabilizar o PrZr utilizou-se ácido nítrico numa razão molar $HNO_3/PrZr=1$ que corresponde ao mínimo necessário para evitar a precipitação.

Após mistura da solução de AcAcZr no caso das séries A, B e C e de PrZr no caso da série D, à solução de TEOS parcialmente hidrolizado, adiciona-se a água de hidrólise necessária para

perfezer a razão molar $H_2O/(TEOS + \text{"composto de } ZrO_2\text{"})$ pretendida, tabela III-2.

A adição posterior de ácido ou base a esta solução não se processou em todos os casos, nomeadamente nas séries C e D essa adição não se efectuou. A quantidade de base adicionada foi a máxima que é possível adicionar sem que ocorra precipitação da solução.

Tabela III-2 - Condições experimentais utilizadas na preparação de amostras de composição $(100-x)SiO_2 \cdot xZrO_2$, $x=10, 30$ e 55% molar. Legenda: $\beta = (TEOS + \text{"composto de } ZrO_2\text{"})$.

Composição (% molar)	Série	Amostra	Razões Molares				
			H_2O/β	HCl/ β	NH_3/β	EtOH/ β	$HNO_3/PrZr$
90SiO ₂ . 10ZrO ₂	A	10Zr-1	10,5	0,35	0,006	2,30	-----
		10Zr-2	10,5	0,35	-----	"	-----
		10Zr-3	14,5	1,25	-----	"	-----
		10Zr-4	21,5	3,30	-----	"	-----
	B	10Zr-5	11,6	0,35	0,097	2,30	-----
		10Zr-6		0,35	-----	"	-----
		10Zr-7		2,03	-----	"	-----
	C	10Zr-8	4,0	0,35	-----	2,30	-----
		10Zr-9	10,0		-----	"	-----
		10Zr-10	40,0		-----	"	-----
	D	10Zr-11	10,0	0,03	-----	1,10	1,0
70SiO ₂ . 30ZrO ₂	A	30Zr-1	9,5	0,51	-----	4,20	-----
		30Zr-2	13,4	0,55	0,006	"	-----
		30Zr-3	12,5	1,26	-----	"	-----
		30Zr-4	21,0	3,40	-----	"	-----
	B	30Zr-5	11,6	0,55	0,090	4,20	-----
		30Zr-6		0,55	-----	"	-----
		30Zr-7		2,19	-----	"	-----
	C	30Zr-8	4,0	0,55	-----	4,20	-----
		30Zr-9	10,0		-----	"	-----
		30Zr-10	40,0		-----	"	-----
	D	30Zr-11	10,0	0,02	-----	0,80	1,0
45SiO ₂ . 55ZrO ₂	A	55Zr-1	7,0	0,70	-----	5,70	-----
		55Zr-2	10,5	0,70	0,005	"	-----
		55Zr-3	40,0	0,70	-----	"	-----
		55Zr-4	20,0	4,00	-----	"	-----
	B	55Zr-5	11,6	0,70	0,090	5,70	-----
		55Zr-6		0,70	-----	"	-----
		55Zr-7		2,30	-----	"	-----
	C	55Zr-8	4,0	0,70	-----	5,70	-----
		55Zr-9	10,0		-----	"	-----
		55Zr-10	40,0		-----	"	-----
	D	55Zr-11	10,0	0,01	-----	0,55	1,0

Tabela III-3 - Condições experimentais utilizadas na hidrólise parcial do TEOS.

Série de ensaios	Razões Molares		
	H ₂ O(I)/TEOS	EtOH/TEOS	HCl/TEOS
A, B e C	3,0	1,5	0,30
D	2,0	1,2	0,03

Em todos os ensaios, incluindo os indicados nas tabelas III-4 e III-5, a mistura de todos os componentes das soluções efectuou-se com agitação magnética a temperatura ambiente em recipientes fechados. As soluções obtidas foram transferidas para recipientes de vidro tapados com filme de polietileno e em seguida foram colocadas a 30°C. Após gelificação, as amostras obtidas permaneceram a 30°C durante 1 mês para permitir a sua secagem e tentar evitar a ocorrência de fragmentação.

Os tempos de gelificação obtidos variaram entre 20 horas, para a amostra 10Zr-8, e 44 dias, para a amostra 55Zr-8. Para a série D obtiveram-se valores de tempo de gelificação de 1 hora, amostra 55Zr-11, e 16 horas, amostra 10Zr-11. O facto de para a série D o tempo de gelificação diminuir quando se aumenta o teor em ZrO₂, ao contrário do que sucede para as outras séries, deve-se à utilização do PrZr que tem uma velocidade de polimerização elevada. Além disso nas outras séries, ao aumentar o teor em ZrO₂ é necessário adicionar maior quantidade de etanol para se proceder à dissolução do AcAcZr, o que atraza a gelificação.

Neste estudo não se dá grande importância ao tempo de gelificação pois observou-se que é afectado por variáveis tão arbitrarias como o volume de solução preparada, a forma do recipiente e a área livre de evaporação.

As três amostras da série D, além de preparadas na forma de blocos monolíticos foram preparadas na forma de lâminas monolíticas a fim de se obterem amostras com superfícies suficientemente planas e paralelas para efectuar medidas de dureza Vickers. Para a obtenção destas lâminas as soluções depois de preparadas eram colocadas em caixas de Petri, de diâmetro igual a 12 cm, envoltas em filme de polietileno e colocadas a 30°C durante o mesmo período de tempo utilizado

para os blocos.

Tabela III-4 - Condições experimentais utilizadas na preparação de amostras com 100% molar em ZrO_2 .

Ensaio	Razões Molares			
	$H_2O/AcAcZr$	$EtOH/AcAcZr$	$HCl/AcAcZr$	$NH_3/AcAcZr$
100Zr-5	37,5	12,3	1,8	0,3
100Zr-6	"	"	"	----
100Zr-7	"	"	7,0	----

Para preparar as amostras com 100% molar em ZrO_2 procedeu-se em primeiro lugar à dissolução do $AcAcZr$ nas condições anteriormente referidas, razões molares $EtOH/AcAcZr=10,0$ e $HCl/AcAcZr=1,13$. A estas soluções adicionou-se a água da segunda etapa de hidrólise e, excepto na preparação da amostra 100Zr-6, adicionou-se ácido clorídrico ou hidróxido de amónio nas quantidades necessárias para perfazer as razões molares indicadas na tabela III-4. Em seguida colocaram-se as soluções a $30^\circ C$ permanecendo a essa temperatura durante um mês.

Para obter as "misturas físicas" de SiO_2 e ZrO_2 preparou-se uma solução com 100% molar em SiO_2 e uma solução com 100% molar em ZrO_2 . As condições de preparação destas soluções foram as utilizadas na hidrólise parcial do TEOS, solução de sílica, e na dissolução do $AcAcZr$, solução de ZrO_2 ; sendo idênticas às condições experimentais utilizadas na preparação da amostra 30Zr-7, tabela III-2. A cada uma destas soluções adicionou-se ainda a água e o ácido clorídrico necessários para perfazer as mesmas razões molares da amostra 30Zr-7. Imediatamente após a preparação das soluções misturou-se uma alíquota retirada da solução de SiO_2 com uma alíquota retirada da solução de ZrO_2 , por forma a obter uma solução com 70% molar em SiO_2 e 30% molar em ZrO_2 . Esta solução foi colocada a $30^\circ C$ num recipiente de vidro tapado.

De cada uma das soluções de SiO_2 e ZrO_2 pipetaram-se ainda outras três alíquotas que foram colocadas a $30^\circ C$ em recipientes tapados, sendo a mistura dessas alíquotas efectuada passadas 2, 24 e 48 horas após preparação das soluções. As misturas obtidas foram igualmente colocadas a $30^\circ C$. Na tabela III-5 indicam-se as condições de preparação destas misturas.

Tabela III-5 - Condições experimentais utilizadas na preparação das "misturas físicas" de SiO_2 e de ZrO_2 . $\alpha = (\text{TEOS} + \text{AcAcZr})$.

Ensaio	Tempo decorrido até mistura das das soluções	Razões Molares		
		$\text{H}_2\text{O}/\alpha$	EtOH/α	HCl/α
$(\text{Zr}/\text{Si})_0$	0	11,6	4,2	2,2
$(\text{Zr}/\text{Si})_2$	2	"	"	"
$(\text{Zr}/\text{Si})_{24}$	24	"	"	"
$(\text{Zr}/\text{Si})_{48}$	48	"	"	"

Para a série D prepararam-se inicialmente duas amostras nas condições experimentais das amostras 30Zr-5 e 30Zr-7. No entanto, a adição de ácido clorídrico a uma solução de PrZr e etanol provocou a precipitação de um pó branco. Desta forma verificou-se que não era possível preparar uma amostra nas condições do ensaio 30Zr-7 com PrZr. Ensaio realizado com NH_4OH permitiram verificar que a adição de base conduzia à formação de flocos, o que indicou igualmente a impossibilidade de realização de um ensaio nas condições do ensaio 30Zr-5.

Ensaio de gelificação posteriores conduziram aos seguintes resultados:

- a adição de uma solução de etanol e PrZr à solução de hidrólise inicial do TEOS conduz a gelificação imediata mesmo para teores elevados em etanol. O gel obtido apresenta-se opaco e não é homogêneo.

- a adição de ácido nítrico ao gel obtido durante o procedimento anteriormente descrito conduziu à obtenção de uma solução transparente amarelo-palha.

- a adição de ácido nítrico ao propóxido de zircônio estabiliza este composto mesmo na ausência de etanol.

Com base nestas considerações prepararam-se as amostras da série D referidas na tabela III-2.

III-2.3 - Tratamentos térmicos.

Após permanecerem a 30°C durante 30 dias, as amostras das séries A, B e C foram tratadas a 120°C durante 48 horas e as amostras da série D foram tratadas em autoclave a 120°C durante 10 horas à pressão atmosférica. Depois desta secagem inicial os geles foram mantidos num exsiccador a fim de evitar uma possível

hidratação. O material exsicante utilizado foi sílica-gel.

Em seguida foram tratados termicamente a várias temperaturas, em atmosfera de ar, num forno de Kanthal. Para contrôlar a velocidade de aquecimento utilizou-se um controlador - programador de temperatura, da marca Eurotherm 821 e um termopar de Pt-Pt.Rh (13%). Em todos os tratamentos térmicos efectuados mantiveram-se as amostras durante quatro horas a 250°C, a fim de eliminar a maior parte da água e álcool adsorvidos fisicamente.

Todas as amostras das séries A, B e C foram tratadas termicamente durante 5,5 horas a 550°C. As amostras das séries B e C foram tratadas a 850°C durante 5,5 horas e a 1100°C durante 1 hora. A velocidade de aquecimento foi igual em todos os casos a 60°C.hora⁻¹.

As amostras da série D foram tratadas durante 5,5 horas a 550°C, 850°C, 1100°C, 1300°C e 1600°C. Os tratamentos térmicos efectuados a temperaturas iguais ou superiores a 1100°C foram precedidos por um tratamento térmico a 550°C durante 5,5 horas. A velocidade de aquecimento foi igual a 60°C.hora⁻¹ até 550°C e igual a 600°C.hora⁻¹ a partir desta temperatura.

Para as amostras da série D utilizou-se ainda outro processo de preparação que consistiu na moagem manual, em almofariz de ágata, dos geles secos durante 48 horas a 120°C. O pó obtido foi tratado termicamente a 850°C durante 5,5 horas, utilizando-se uma velocidade de subida de temperatura igual a 60°C.hora⁻¹. Em seguida foi prensado isostaticamente à pressão de 0,15GN.m⁻² durante 1 minuto. As amostras prensadas foram tratadas termicamente a 1600°C durante diferentes períodos de tempo: 5,5 e 10 horas. A velocidade de aquecimento foi igual a 600°C.hora⁻¹ e em qualquer dos dois tratamentos térmicos a 1600°C as amostras permaneceram a 1000°C durante 30 minutos.

A razão para este procedimento deveu-se ao facto de as amostras obtidas pelo método convencional dos alcóxidos se apresentarem porosas e com fraca consistência quando tratadas a temperaturas iguais ou superiores a 1000°C. Para efectuar os tratamentos térmicos a temperaturas iguais ou superiores a 1100°C utilizou-se um forno de Super-Kanthal equipado com um controlador-programador da marca Eurotherm 821 e um termopar de Pt-Pt.Rh(13%).

III-2.4 - Observações.

III-2.4.1 - Materiais preparados com AcAcZr.

A cor e transparência dos geles preparados com AcAcZr alterou-se durante o tempo de permanência a 30°C. A coloração inicial amarelo-palha, mais intensa nas amostras em que é maior a concentração de ácido, vai escurecendo até adquirir um tom âmbar ou castanho-escuro. As amostras com teor em ZrO_2 mais elevado apresentavam-se completamente opacas e com a superfície coberta por uma película de pó. Após tratamento térmico a temperaturas superiores a 450°C obtêm-se materiais incolores e transparentes, no caso das amostras com 10% molar em ZrO_2 , ou brancos e opacos, no caso das amostras com 30 e 55% molar em ZrO_2 .

As amostras preparadas por mistura das soluções de sílica e de zircónia apresentaram um comportamento semelhante. A ocorrência de segregação na forma de pós de ZrO_2 era maior no caso das misturas $(Zr/Si)_{24}$ e $(Zr/Si)_{48}$.

Os geles com 100% molar em ZrO_2 após algum tempo a 30°C apresentavam-se na forma de pós de cor acastanhada.

Os materiais obtidos apresentaram um efeito notório de diminuição de volume desde o processo de preparação inicial até ao tratamento térmico final. No entanto a maior redução de volume e a maior fragmentação dos geles ocorreu durante a secagem a 120°C.

Para os materiais com 90% molar em SiO_2 observa-se uma menor fragmentação sendo possível a obtenção de blocos de pequenas dimensões. Para menores teores em SiO_2 os materiais apresentam-se na forma de agregados brancos e opacos que se desfazem com facilidade durante o manuseamento.

III-2.4.2 - Materiais preparados com PrZr.

Os geles obtidos apresentavam-se transparentes, amarelo-palha e esta coloração manteve-se inalterável durante o tempo de permanência a 30°C. Observou-se uma redução de volume apreciável mas inferior à dos geles preparados com AcAcZr.

Neste caso tentou-se um maior contróle da pressão de vapor durante a secagem através do tratamento em autoclave a 120°C.

Obtiveram-se blocos de maiores dimensões comparativamente às outras séries mas continuou a observar-se fragmentação. Isto deve-se ao facto de não se terem utilizado condições hipercríticas adequadas (ver o Capítulo II).

Para todas as composições obtiveram-se materiais transparentes, excepto para temperaturas de tratamento térmico iguais ou superiores a 1100°C , para as quais se apresentavam brancos e opacos. A amostra com maior teor em óxido de zircónio, 55 moles por cento, apresenta-se bastante fragmentada a partir de 550°C .

Para temperaturas de tratamento iguais ou superiores a 1100°C , as amostras com 10 e 30% molar em ZrO_2 apresentavam um acentuado aumento de volume acompanhado de um aumento da porosidade interna, que se designa neste estudo por efeito de expansão. A ocorrência deste efeito de expansão em geles foi referida por outros autores, citados no Capítulo II do presente estudo.

Para 1600°C observou-se a fusão de todas as amostras, incluindo a de teor mais elevado em ZrO_2 .

As amostras prensadas isostaticamente à pressão de 0.15GN.m^{-2} , durante 1 minuto apresentam, após tratamento a 1600°C , aspecto diferente consoante o teor em ZrO_2 . A amostra 10Zr-11 apresenta-se branca, opaca e é relativamente fácil de moer. A medida que aumenta o teor em ZrO_2 as amostras vão sendo mais difíceis de moer e, relativamente ao aspecto, apresentam-se brancas e opacas.

A fragmentação observada nestes materiais é provocada pela rápida libertação da água e do etanol. Os materiais preparados com PrZr apresentam uma menor fragmentação o que se deve ao menor teor em etanol destes materiais e possivelmente ao processo de secagem utilizado.

Neste estudo observou-se que, depois da secagem a 120°C , praticamente não ocorre fragmentação durante os tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas. Isto significa que é necessário controlar melhor o processo de secagem, quer pela utilização de maiores tempos de envelhecimento do gel a 30°C , quer pelo contróle da pressão de vapor durante a secagem a 120°C . Ou ainda pela utilização de qualquer um dos procedimentos referidos em II-3.

III-3 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DO SISTEMA SiO_2 - ZrO_2 PREPARADOS NESTE ESTUDO.

Os materiais obtidos foram caracterizados por análise térmica, difracção de raios X, espectroscopia de infravermelho e microscopia electrónica de transmissão e de varrimento. Mediu-se a densidade aparente das amostras da série D e determinou-se a dureza Vickers e a tenacidade à fractura em amostras da mesma série preparadas na forma de lâminas.

Para a série B estudou-se a alteração de cor observada durante a permanência das amostras a 30°C por ressonância paramagnética electrónica.

III-3.1 - Diagramas de análise térmica.

Para o estudo das transformações térmicas que ocorrem nos geles obtidos realizaram-se ensaios de análise térmica diferencial, ATD, análise termogravimétrica, ATG e termogravimétrica diferencial, TGD. Os ensaios de análise térmica realizaram-se com amostras tratadas a 120°C durante 48 horas, séries A, B e C ou tratadas em autoclave a 120°C durante 10 horas, série D.

Os ensaios de análise térmica realizaram-se num equipamento Mettler, de forno vertical, até 900°C na maioria dos casos e até 1300°C para as amostras 10Zr-11 e 55Zr-11. Utilizaram-se cadinhos de platina e como substância de referência utilizou-se alumina calcinada. A velocidade de aquecimento foi igual a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e o fluxo de ar utilizado foi igual a $7\text{litro}\cdot\text{hora}^{-1}$ a fim de se controlar a tensão de vapor da atmosfera (Jouenne, 1975).

Para efectuar os ensaios de análise térmica diferencial utilizou-se uma escala de $200\mu\text{v}$ e para os ensaios de termogravimetria utilizaram-se duas escalas : 100 e 1000mg. Para a realização dos ensaios de termogravimetria diferencial utilizou-se uma escala de $25\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$.

III-3.1.1 - Amostras preparadas com AcAcZr.

Os diagramas de análise térmica obtidos para as amostras com 10% molar em ZrO_2 apresentam um pronunciado efeito endotér-

mico, figuras III-7 e III-8, a 140-183°C, acompanhado em todos os casos de uma importante perda em peso que se atribui à perda de água e etanol adsorvidos fisicamente.

Para a maioria das amostras aparece um ombro endotérmico situado a 246-277°C que se atribui à eliminação de produtos de decomposição do AcAcZr.

Os diagramas obtidos para as amostras com 30% molar em ZrO_2 apresentam igualmente um efeito endotérmico, a 164-214°C, devido à eliminação de água e etanol adsorvidos fisicamente, figuras III-9 e III-10. Este pico endotérmico desloca-se para maiores temperaturas à medida que a razão molar $H_2O/(TEOS+AcAcZr)$ aumenta. Simultaneamente aparece um segundo efeito endotérmico, em forma de ombro, situado entre 260°C e 294°C.

Nos diagramas de análise térmica obtidos para as amostras com 55% molar em ZrO_2 observam-se três efeitos endotérmicos, figuras III-11 e III-12. O primeiro aparece entre 140°C e 164°C, o segundo entre 218°C e 223°C e o terceiro entre 268°C e 274°C. Estes efeitos aparecem associados a máximos de perda em peso, curvas TGD, atribuindo-se os que aparecem a menores temperaturas à perda de água e de etanol adsorvidos fisicamente e os que aparecem a maiores temperaturas à eliminação de produtos de decomposição do AcAcZr. Esta atribuição está de acordo com o facto destes picos aparecerem apenas para as amostras com 55% molar em ZrO_2 .

Nas amostras preparadas em meio muito ácido não se produz esta eliminação escalonada e aparece um único efeito endotérmico.

Além da água adsorvida pelos grupos Si-OH é de admitir que, nas amostras com uma proporção elevada em ZrO_2 , também se formem grupos Zr-OH. Devido à maior intensidade de campo do silício, os grupos OH^- unidos a este estão mais fortemente polarizados pelo que as pontes de hidrogénio, que determinam a fixação das moléculas de água, seriam mais fracas e assim a água seria eliminada a menores temperaturas. Ao aumentar o teor em ZrO_2 , a água fixa-se mais fortemente pois está ligada a grupos Zr-OH e a intensidade de campo dos iões Zr^{4+} é menor. Desta forma pode explicar-se o aparecimento de um novo efeito endotérmico a temperaturas mais elevadas, ao mesmo tempo que se acentuam as perdas em peso a essa temperatura e diminui

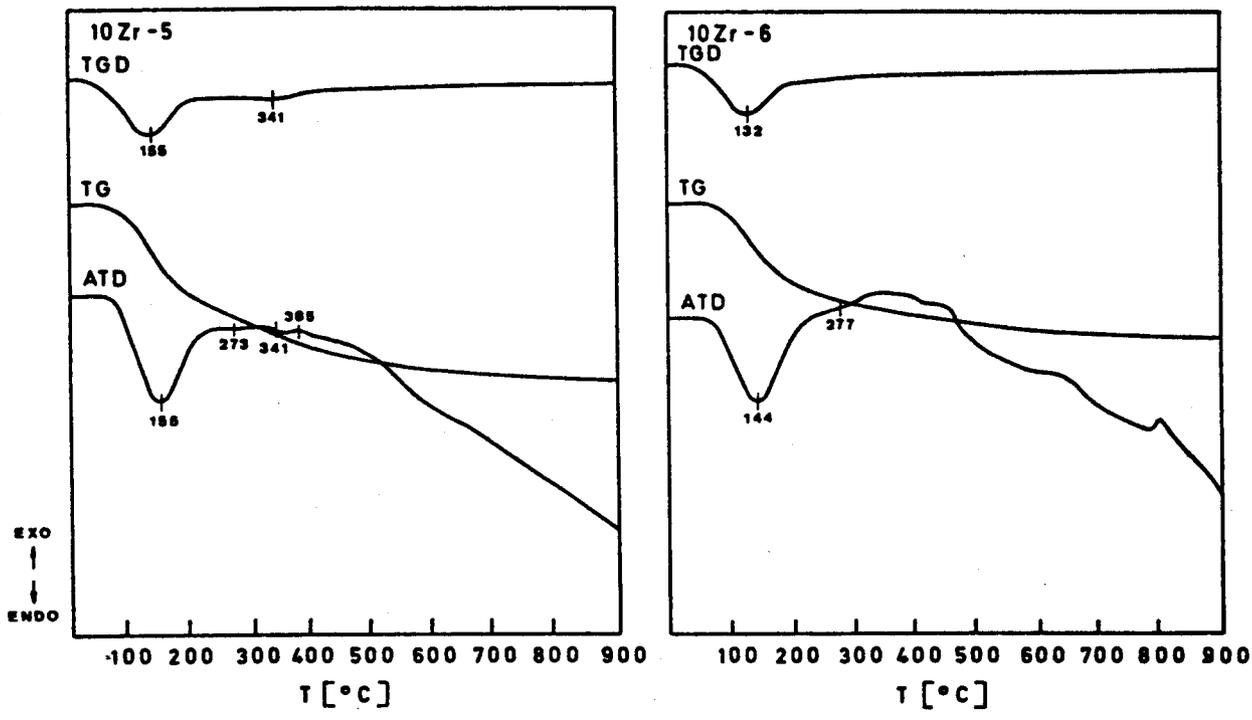


Figura III-7 - Diagramas de análise térmica obtidos para as amostras da série B com 10% molar em ZrO_2 , preparadas em diferentes condições de hidrólise.

apreciavelmente o primeiro pico endotérmico e a diminuição de peso a ele associada.

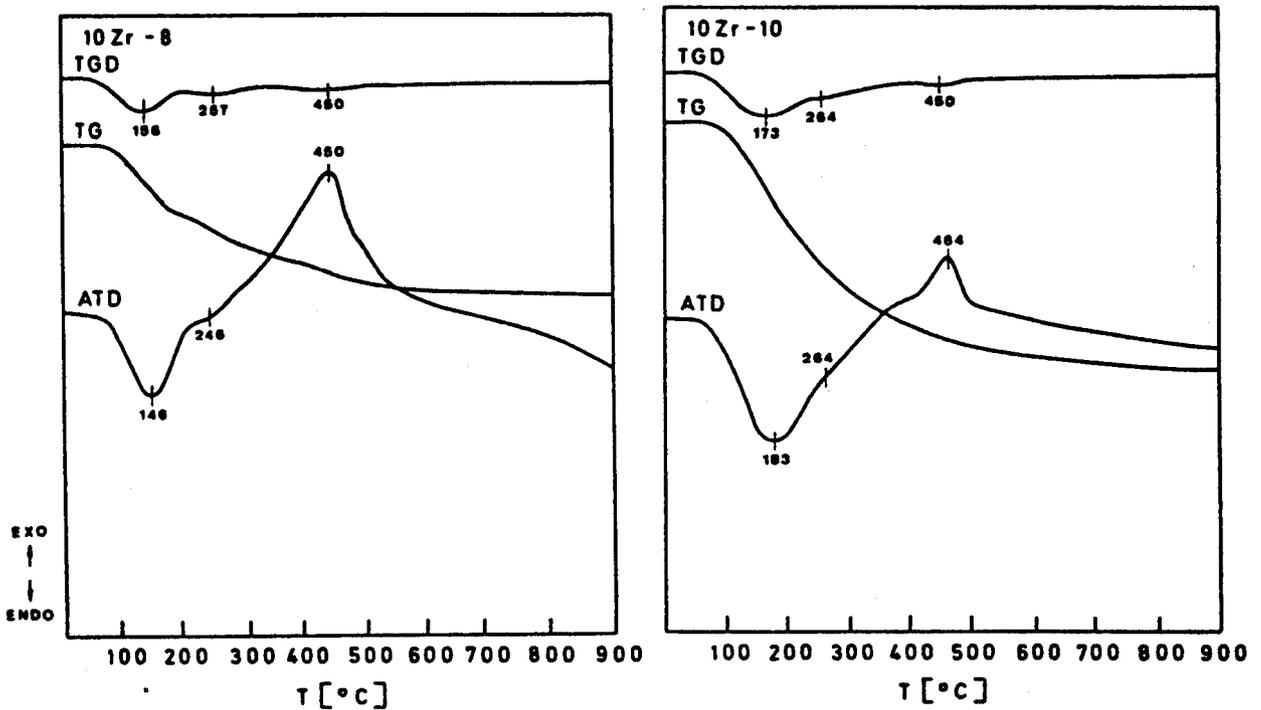


Figura III-8 - Diagramas de análise térmica obtidos para amostras da série C com 10% molar em ZrO_2 , preparadas com razão molar $H_2O/(TEOS+AcAcZr)$ igual a 4, amostra 10Zr-8 e igual a 40, amostra 10Zr-10.

Nos diagramas obtidos para as amostras com 100% molar em ZrO_2 , figura III-13, observa-se a existência de um pico endotérmico acompanhado de variação em TGD, situado a 171-182°C, atribuído à eliminação de água e etanol adsorvidos fisicamente. Observa-se ainda outro efeito na forma de ombro situado a 412°C para as amostras 100Zr-5 e 100Zr-6. A amostra de maior acidez, 100Zr-7, apresenta este ombro a menor temperatura, 370°C, acompanhado de nítida variação na velocidade de perda em peso. Esta deslocação para menores temperaturas e a nítida variação observada em TGD, parece indicar que este efeito se pode atribuir à combustão de produtos provenientes da decomposição do AcAcZr. Com efeito, o elevado teor em ácido existente na amostra 100Zr-7 permitiu a total decomposição do AcAcZr em produtos de menor peso molecular e, por conseguinte, mais facilmente elimináveis a temperaturas mais baixas. Observa-se ainda a 244°C outro efeito endotérmico acompanhado de variação em TGD a 236°C atribuído às mesmas causas.

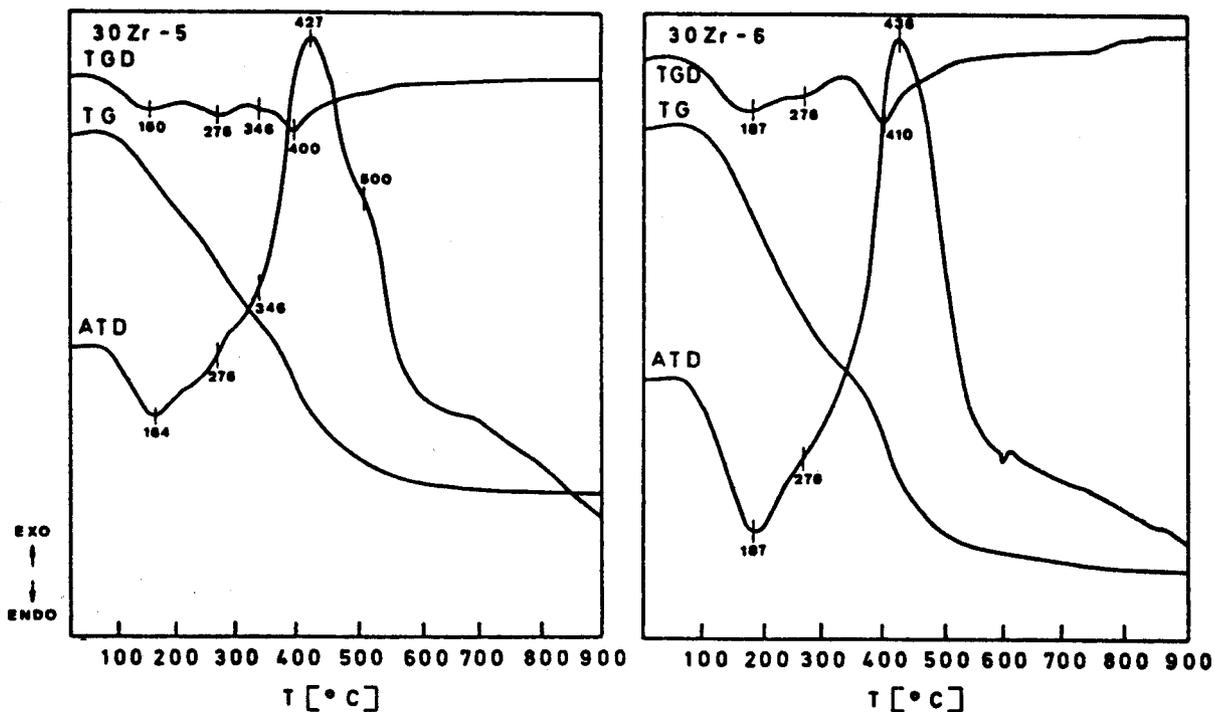


Figura III-9 - Diagramas de análise térmica obtidos para as amostras da série B com 30% molar em ZrO_2 , preparadas em diferentes condições de hidrólise.

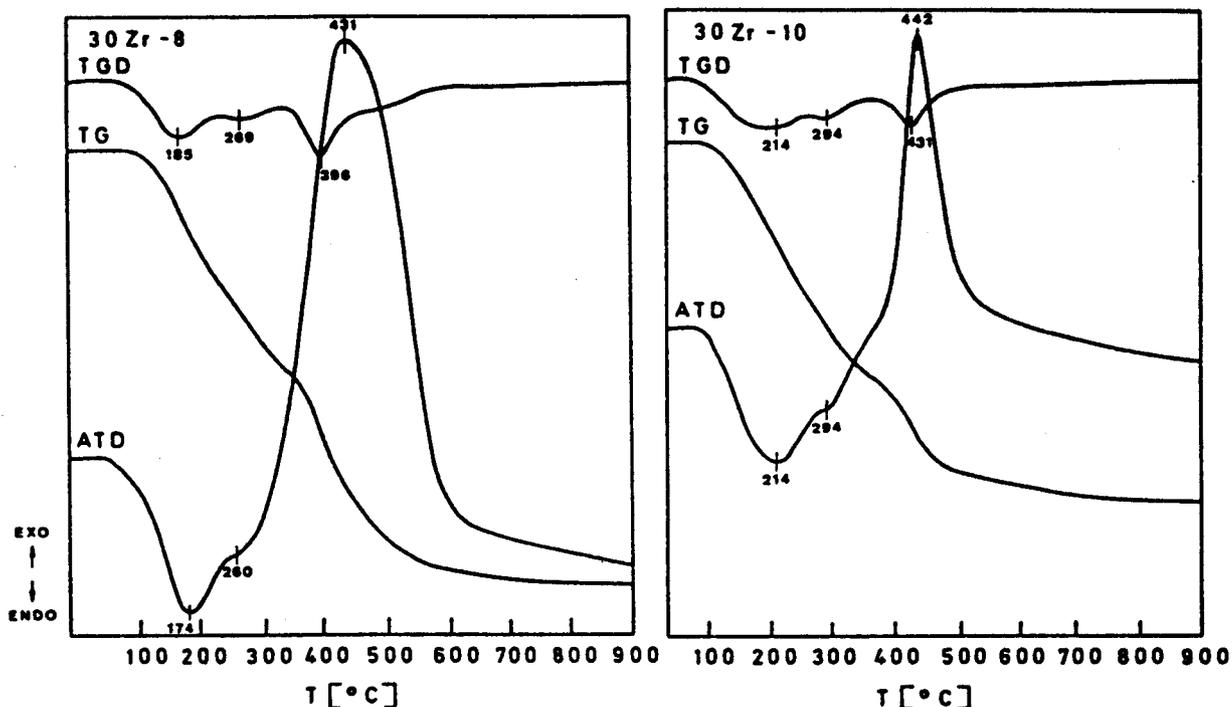


Figura III-10 - Diagramas de análise térmica obtidos para amostras da série C com 30% molar em ZrO_2 , preparadas com razão molar $H_2O/(TEOS+AcAcZr)$ igual a 4, amostra 30Zr-8 e igual a 40, amostra 30Zr-10.

Analisando os diagramas de análise térmica obtidos para as "misturas físicas" $(Zr/Si)_0$ e $(Zr/Si)_{40}$, figura III-14, observa-se que o efeito endotérmico devido à eliminação de água adsorvida fisicamente aparece a 156-162°C e é acompanhado de variação na velocidade de perda em peso, tal como sucedia em todos os diagramas anteriormente apresentados.

Nos diagramas obtidos para as amostras 10Zr-8 e 10Zr-10 observa-se a 450-464°C um efeito exotérmico que é acompanhado em todos os casos de variação em TGD apesar de essa variação não ser muito pronunciada. Este efeito térmico acentua-se nos diagramas obtidos para as amostras com 100% molar em ZrO_2 , figura III-13. Em todos os diagramas obtidos para estas amostras observa-se que o pico exotérmico situado a 460-467°C se acentua à medida que aumenta a acidez da amostra. Este pico é acompanhado de variação em TGD, sendo esta variação mais pronunciada para as amostras de teor mais elevado em ácido, o que parece indicar que este efeito térmico está relacionado com o grau de decomposição do AcAcZr. Além disso este efeito decresce para as amostras com menor teor em ZrO_2 . Por estas razões atribui-se à combustão de orgânicos residuais provenientes da decomposição do AcAcZr. Este pico desloca-se

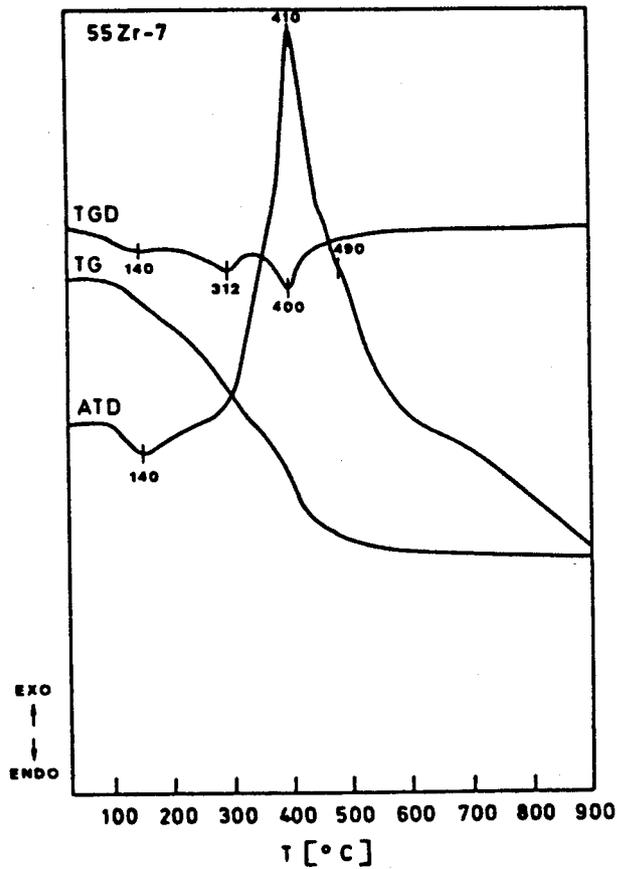
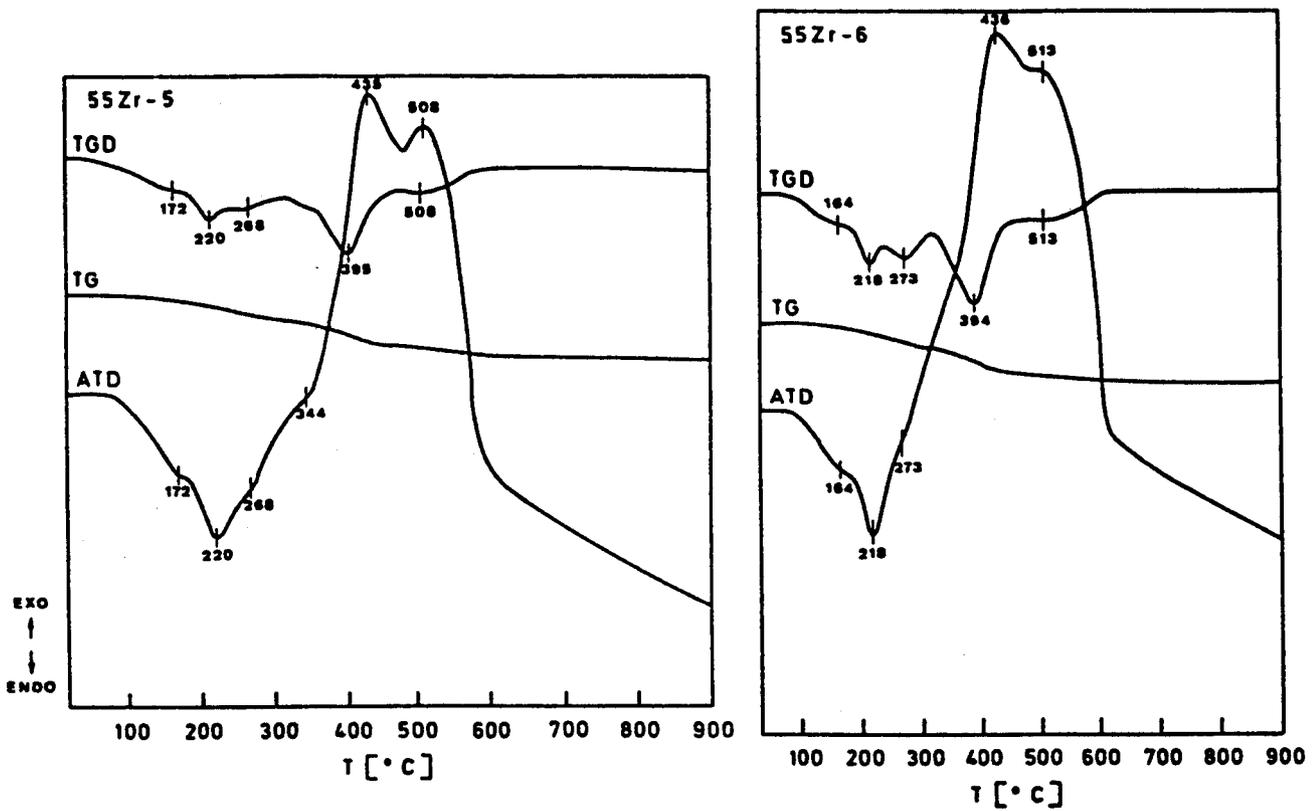


Figura III-11 - Diagramas de análise térmica obtidos para as amostras da série B com 55% molar em ZrO_2 , preparadas em diferentes condições de hidrólise.

para menores temperaturas à medida que aumenta o teor em ZrO_2 e para a composição $45SiO_2 \cdot 55ZrO_2$ aparece outro a $500-544^\circ C$, para as amostras da série C. Para as amostras da série B com 10% molar em ZrO_2 e para a amostra 30Zr-7 estes picos apresentam-se pouco precisos. Para esta série B observa-se um efeito exotérmico a $\approx 500^\circ C$ que aparentemente diminui com o aumento do teor em ácido nas amostras.

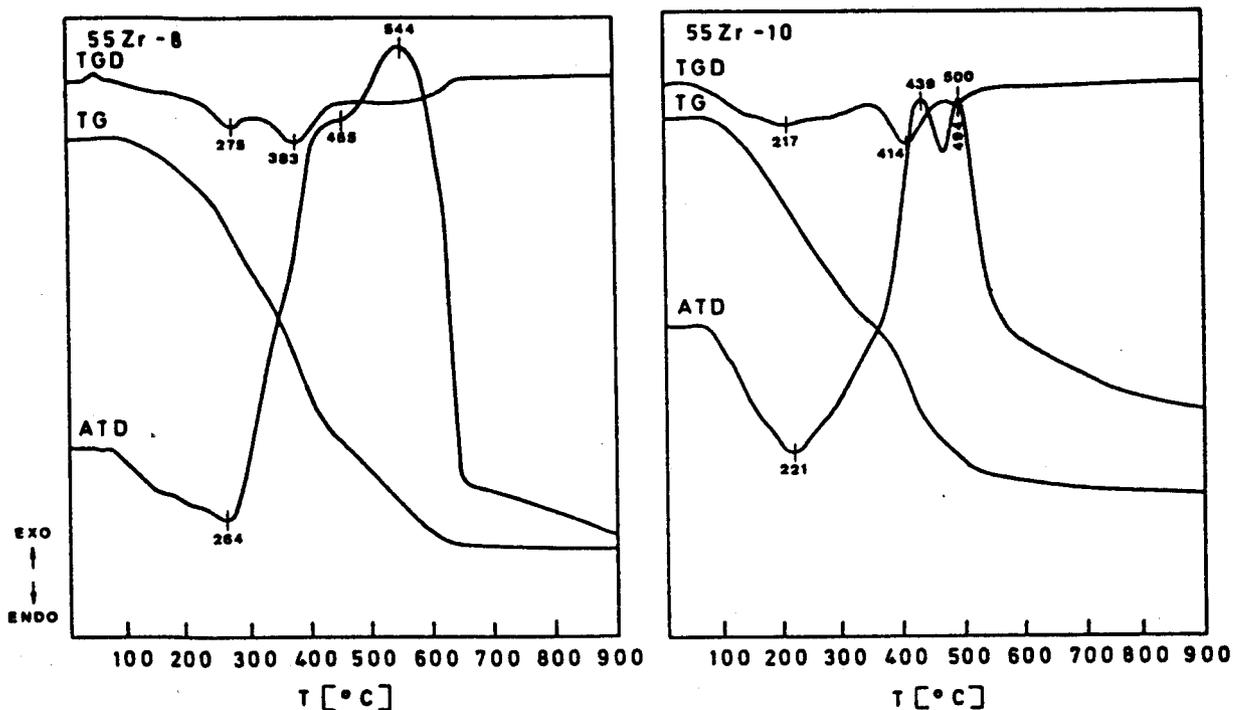


Figura III-12 - Diagramas de análise térmica obtidos para as amostras da série C com 55% molar em ZrO_2 , preparadas com razão molar $H_2O/(TEOS+AcAcZr)$ igual a 4, amostra 55Zr-8 e igual a 40, amostra 55Zr-10.

Do conjunto de todos os diagramas de análise térmica referentes às amostras preparadas com AcAcZr, conclui-se que a acidez da solução tem uma "grande" influência na evolução térmica das amostras, o que se deve ao facto de o ZrO_2 se segregar evoluicionando com o tratamento térmico para formar $ZrO_2(m)$.

A relação molar $H_2O/(TEOS+AcAcZr)$ parece não exercer qualquer efeito notório sobre a evolução térmica dos geles obtidos.

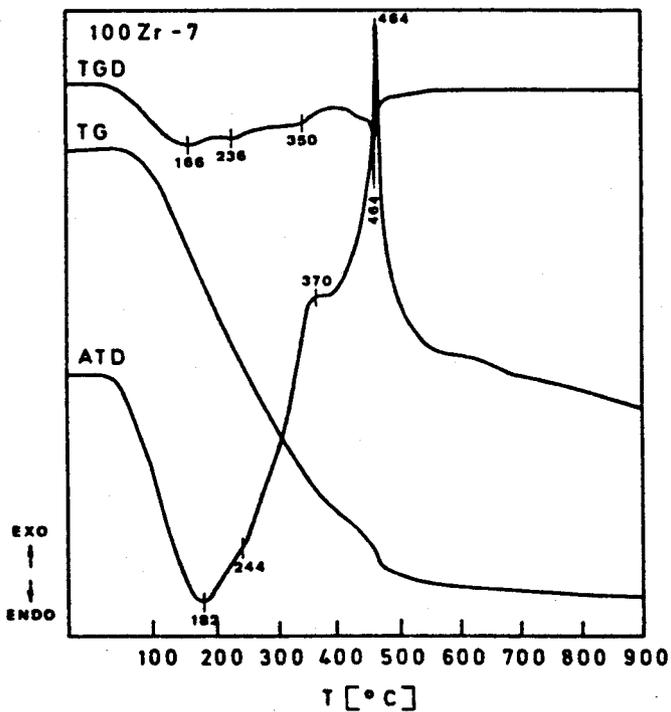
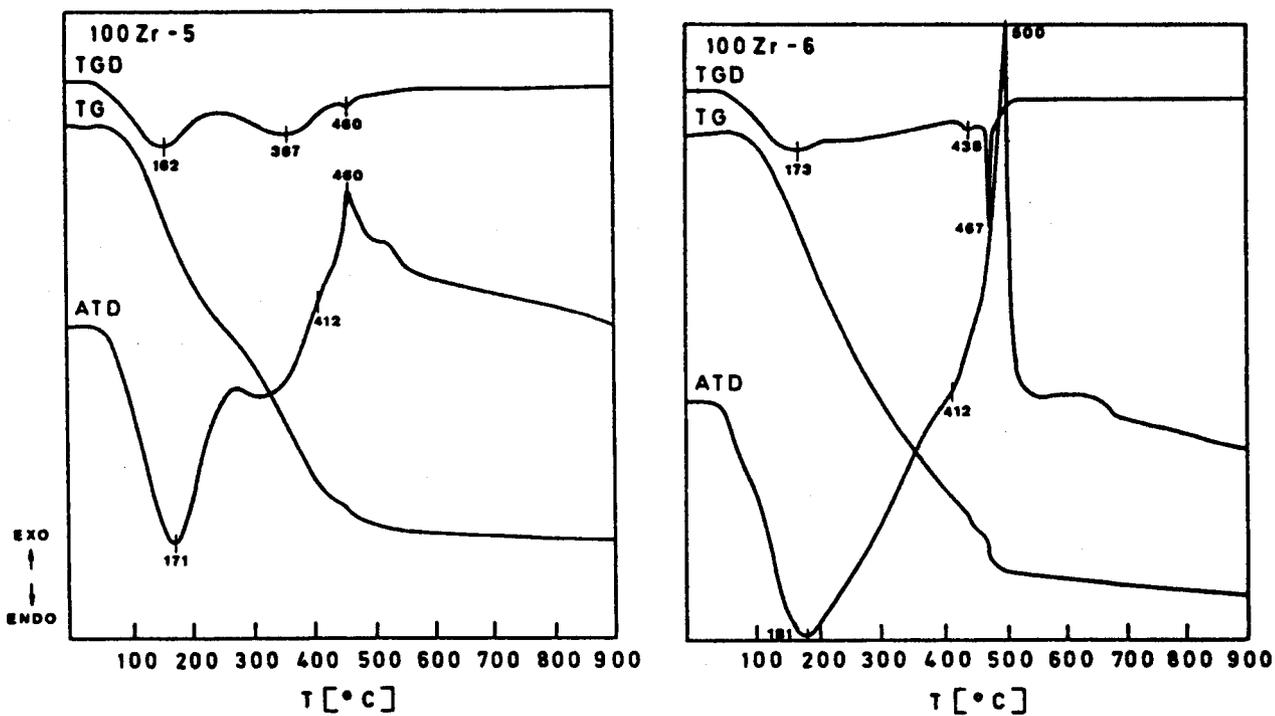


Figura III-13 - Diagramas de análise térmica obtidos para as amostras com 100% molar em ZrO_2 preparadas em diferentes condições de hidrólise.

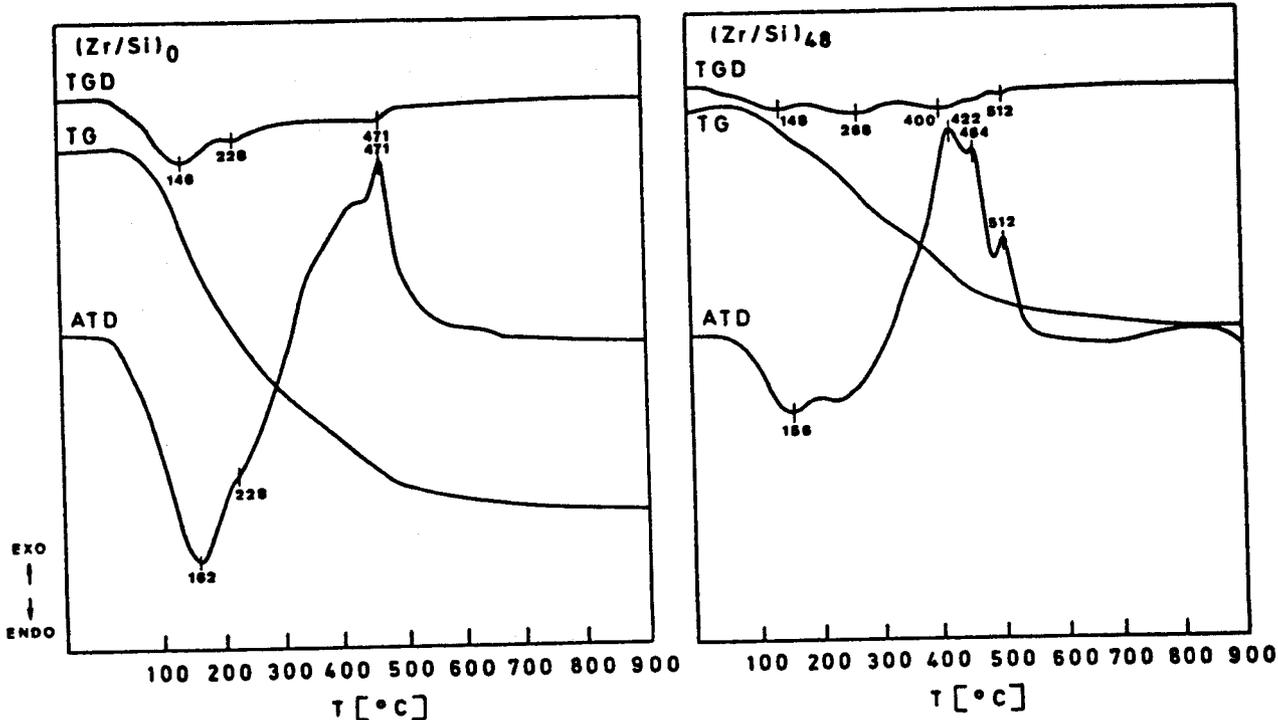


Figura III-14 - Diagramas de análise térmica obtidos para as "misturas físicas" de sílica e zircônia.

III-3.1.2 - Amostras preparadas com PrZr.

Na figura III-15 estão representados os diagramas de análise térmica obtidos para as amostras da série D.

No diagrama de análise térmica obtido para a amostra 10Zr-11 observa-se um efeito endotérmico a $144^{\circ}C$ acompanhado de um máximo na velocidade de perda em peso à mesma temperatura. Este efeito atribui-se à perda de água e etanol adsorvidos fisicamente. Ao aumentar o teor em ZrO_2 este efeito aparece mais intenso e no diagrama obtido para a amostra 30Zr-11 surge a $165^{\circ}C$, associado a um máximo na variação da velocidade de perda em peso que se observa a $154^{\circ}C$. Para a amostra 55Zr-11 o comportamento é semelhante: um primeiro efeito endotérmico a $171^{\circ}C$ acompanhado de uma variação em TGD a $165^{\circ}C$. A $218^{\circ}C$ e $280^{\circ}C$ observam-se dois ombros endotérmicos precedidos de variação em TGD a $188^{\circ}C$ e $244^{\circ}C$.

Nos três diagramas aparecem dois efeitos exotérmicos a $380-352^{\circ}C$ e $471-424^{\circ}C$ que se deslocam para menores temperaturas com o aumento do teor em ZrO_2 e que são acompanhados de variação em TGD e ATG sendo esta variação mais pronunciada para as amostras

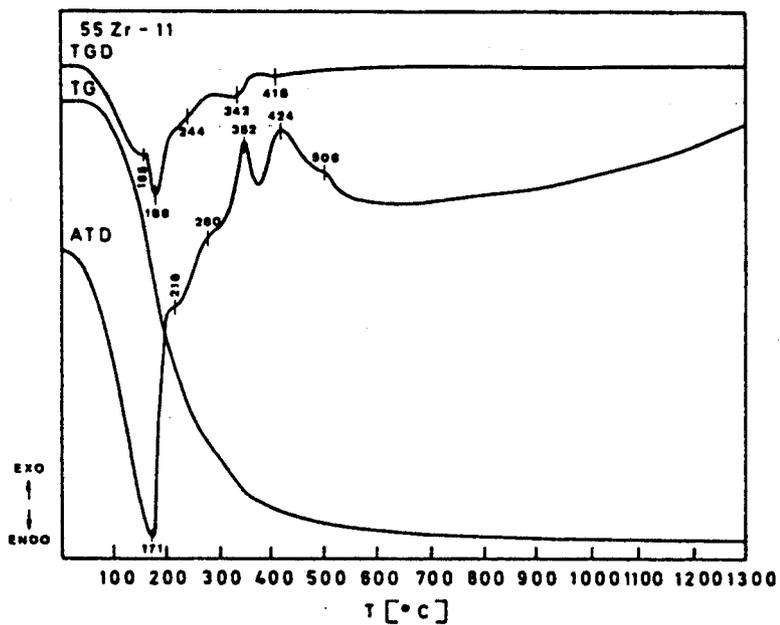
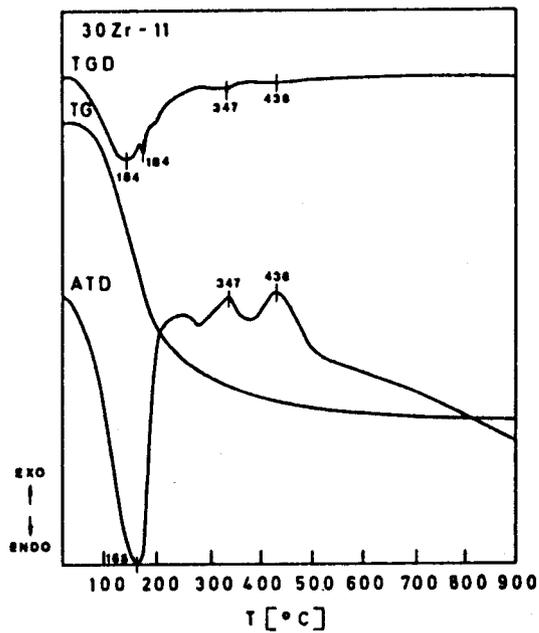
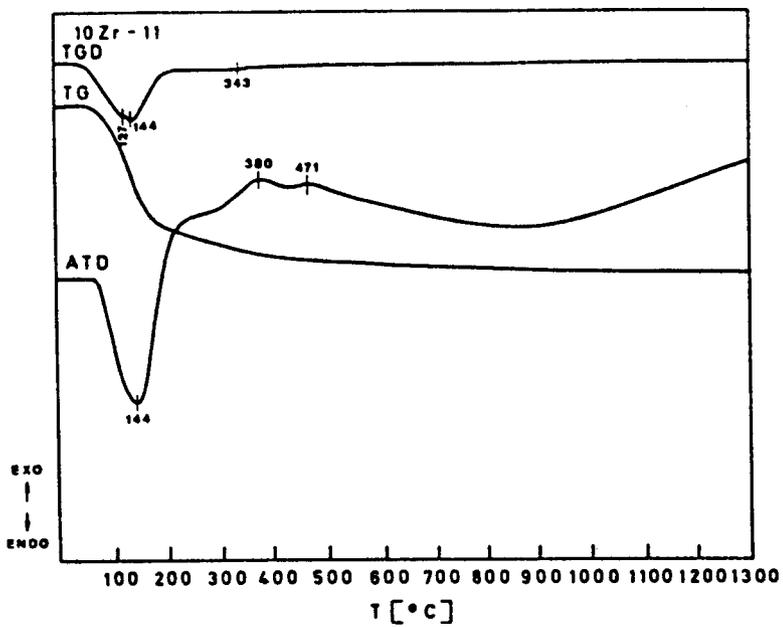


Figura III-15 - Diagramas de análise térmica obtidos para as amostras da série D.

com maior teor em ZrO_2 . Atribuem-se a combustão de orgânicos provenientes da hidrólise do TEOS e PrZr.

Na amostra 55Zr-11 aparece ainda a 506°C um ombro exotérmico que não é acompanhado de variação na curva de velocidade de perda em peso pelo que se atribui a uma reordenação estrutural que antecede a cristalização do óxido de zircónio.

Para as amostras 10Zr-11 e 55Zr-11 os ensaios de análise térmica realizaram-se até 1300°C , verificando-se nos dois casos a ausência de qualquer efeito térmico além de 900°C . O facto de não se observar um efeito térmico a $1150-1200^\circ\text{C}$ referido por Mackenzie (1970) e atribuído por este autor à transformação reversível de $ZrO_2(m)$ em $ZrO_2(t)$ deve-se à formação desta fase cristalina a temperaturas inferiores.

Os diagramas de análise térmica obtidos não se diferenciam dos obtidos pelos autores anteriormente citados em III-1.3.2 no que se refere aos efeitos endotérmicos situados a $\approx 150-200^\circ\text{C}$ e que são devidos à eliminação de água e álcool adsorvidos fisicamente.

As principais diferenças referem-se aos efeitos exotérmicos.

Neste estudo o efeito exotérmico observado a $\approx 400-450^\circ\text{C}$ foi atribuído a combustão de orgânicos uma vez que era acompanhado de variação na curva de perda em peso, o que está de acordo com a atribuição feita por Low e Mcpherson (1989).

Ao contrário de alguns autores citados em III-1.3.2, neste estudo não se observou a presença de nenhum efeito exotérmico atribuível a cristalização.

III-3.2 - Difraccão de raios X.

A formação de fases cristalinas nas amostras tratadas a diferentes temperaturas foi estudada por difracção de raios X.

Os difractogramas de raios X foram obtidos num difractómetro Phillips modelo PW1940, equipado com filtro de níquel. A radiação utilizada foi a radiação K_{α} do cobre.

Para a identificação das fases cristalinas formadas utilizaram-se as fichas publicadas pelo "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (1972).

III-3.2.1 - Amostras preparadas com AcAcZr.

De acordo com dados bibliográficos (Nogami e Tomozawa, 1986) o aparecimento de fase monoclinica pode ser induzida por moagem. Assim, para as amostras em que esta fase foi detectada, confirmaram-se os resultados através da realização de ensaios de difracção de raios X com amostras não moídas.

Nas tabelas III-6 e III-7 apresentam-se os resultados de difracção de raios X obtidos.

As amostras com 10% molar em ZrO_2 , depois de permanecerem 5,5 horas a $550^{\circ}C$ apresentam-se amorfas, excepto a amostra 10Zr-4 que apresenta uma ligeira cristalização de ZrO_2 monoclinica. As amostras da série A não foram tratadas a temperaturas superiores a $550^{\circ}C$. Em todas as amostras das séries B e C tratadas a $850^{\circ}C$ inicia-se a formação de $ZrO_2(t)$, que permanece estável após tratamento a $1100^{\circ}C$. A amostra 10Zr-7 apresenta a formação de ZrO_2 monoclinica e tetragonal a todas as temperaturas de tratamento térmico.

Para as amostras com 30 e 55% molar em ZrO_2 , tratadas a $550^{\circ}C$ durante 5,5 horas, confirma-se este resultado: condições pouco ácidas favorecem a formação de $ZrO_2(t)$ enquanto que para elevados teores em ácido se favorece o aparecimento de $ZrO_2(m)$. O efeito de adição de ácido na cristalização destas amostras pode observar-se na figura III-16 em que se apresentam os difractogramas de raios X obtidos para duas amostras com 55% molar em ZrO_2 . Pode observar-se que a amostra com teor mais elevado em ácido apresenta formação de $ZrO_2(m)$. Após tratamento térmico a $850^{\circ}C$ continua a observar-se a formação de $ZrO_2(t)$ em

todas as amostras. Nas amostras com um elevado teor em ácido continua a observar-se a formação de zircónia monoclinica, figura III-17.

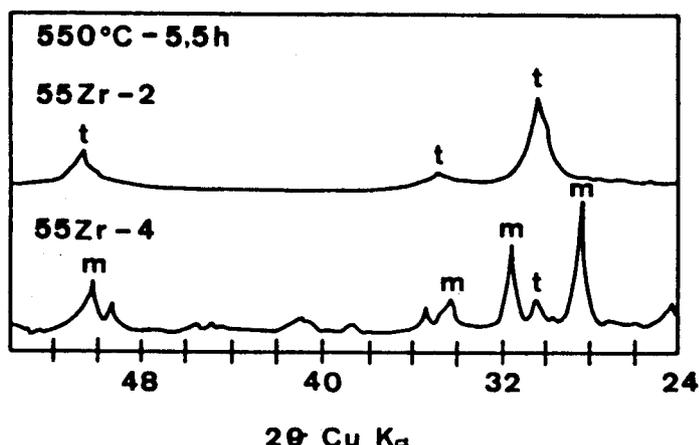


Figura III-16 - Difractogramas de raios X das amostras 55Zr-2 e 55Zr-4, tratadas a 550°C durante 5,5 horas.

Tabela III-6 - Fases cristalinas formadas em amostras preparadas com AcAcZr, após tratamento térmico a diferentes temperaturas. Legenda: A-amorfo, m-monoclinica, t-tetragonal.

AMOSTRA	Tratamento térmico		
	550°C (5,5 h)	850°C (5,5 h)	1100°C (1 h)
10Zr-1	A	----	----
10Zr-2	A	----	----
10Zr-3	A	----	----
10Zr-4	ZrO ₂ (m, t)	----	----
10Zr-5	A	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
10Zr-6	A	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
10Zr-7	ZrO ₂ (m, t)	ZrO ₂ (m, t)	ZrO ₂ (m, t)
10Zr-8	A	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
10Zr-9	A	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
10Zr-10	A	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
30Zr-1	A	----	----
30Zr-2	ZrO ₂ (t)	----	----
30Zr-3	ZrO ₂ (m, t)	----	----
30Zr-4	ZrO ₂ (m, t)	----	----
30Zr-5	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
30Zr-6	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
30Zr-7	ZrO ₂ (m, t)	ZrO ₂ (m, t)	ZrO ₂ (m, t)
30Zr-8	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
30Zr-9	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
30Zr-10	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
55Zr-1	ZrO ₂ (t)	----	----
55Zr-2	ZrO ₂ (t)	----	----
55Zr-3	ZrO ₂ (m, t)	----	----
55Zr-4	ZrO ₂ (m, t)	----	----
55Zr-5	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
55Zr-6	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
55Zr-7	ZrO ₂ (m, t)	ZrO ₂ (m, t)	ZrO ₂ (m, t)
55Zr-8	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
55Zr-9	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)
55Zr-10	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)	ZrO ₂ (t)

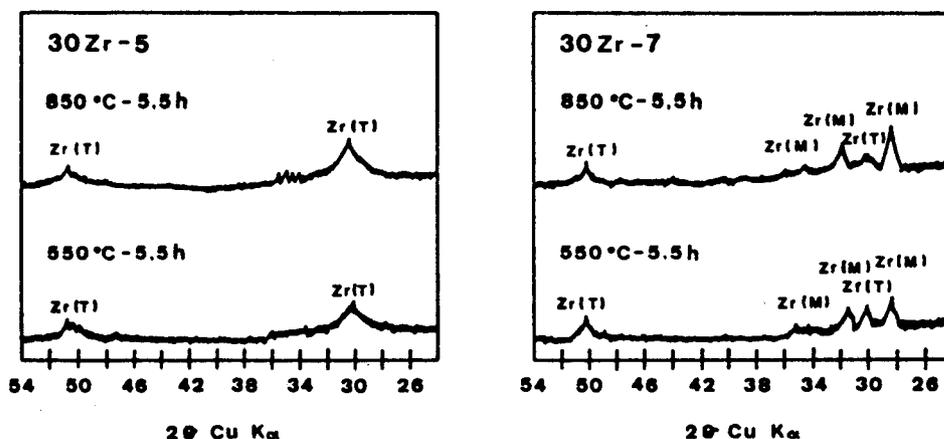


Figura III-17 - Difractogramas de raios X das amostras 30Zr-5 e 30Zr-7, tratadas a 550 e 850°C, durante 5,5 horas.

Na figura III-18, em que se apresenta o diagrama de fases proposto por Buttermann e Foster (1967) observa-se que, para temperaturas superiores a 400°C e até $\approx 1100^\circ\text{C}$, conjuntamente com a $\text{ZrO}_2(\text{m})$ coexiste o ZrSiO_4 para um teor em ZrO_2 igual a 55% molar.

Para as composições correspondentes a 10 e 30% molar em zircónia observa-se a formação de ZrSiO_4 e de quartzo até à temperatura de 867°C e, a partir desta temperatura, o quartzo transforma-se em tridimite. Não se observa a formação de $\text{ZrO}_2(\text{m})$ para nenhuma destas duas composições. Além de o tratamento térmico sofrido pelas amostras preparadas neste estudo não se ter realizado em condições de equilíbrio, existem outras razões que podem explicar esta diferença entre o comportamento previsto pelo diagrama de fases e o observado experimentalmente. A não formação de ZrSiO_4 pode explicar-se com base na falta de homogeneidade das amostras e na existência de microporos que dificultam a reacção entre os óxidos de silício e zircónio. Por outro lado a falta de homogeneidade, concretamente a segregação de ZrO_2 , é a principal causa para a formação de zircónia monoclinica em todas as amostras com elevado teor em ácido.

A estabilização da fase tetragonal do ZrO_2 a temperaturas inferiores a $\approx 1170^\circ\text{C}$ pode explicar-se como sendo devida à presença de sílica o que está de acordo com os resultados

obtidos por Yoldas (1986b) e apresentados em III-1.3.3.

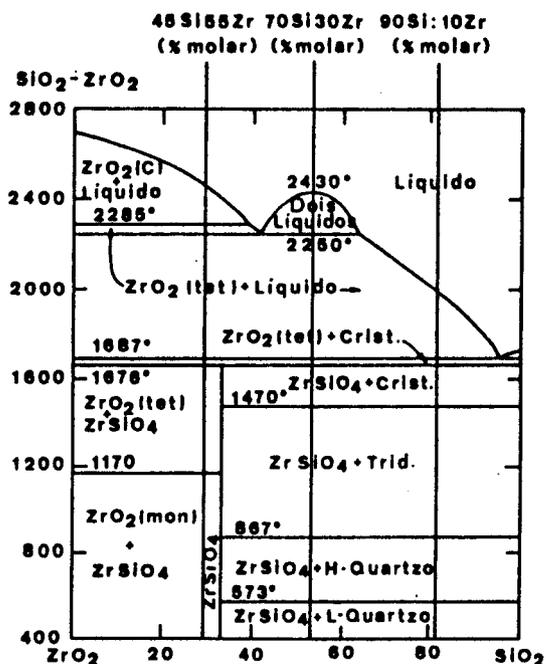


Figura III-18 - Diagrama de fases do sistema SiO₂-ZrO₂ (composições em percentagens ponderais) proposto por Buttermann e Foster (1967). Indicam-se no diagrama as composições preparadas neste estudo.

De acordo com os resultados de difracção de raios X obtidos para as amostras da série C a razão molar H₂O/(TEOS + AcAcZr) não influencia a cristalização de ZrO₂, tabela III-6. Desta forma e dependendo apenas da temperatura de tratamento e da % molar de ZrO₂, as amostras desta série apresentam-se cristalinas ou amorfas, sendo a fase cristalina formada ZrO₂(t). A intensidade da sua formação aumenta com a temperatura de tratamento e com o teor em ZrO₂. O facto de não se detectar formação de zircónia monoclinica nas amostras da série C, vem confirmar que esta fase se forma preferencialmente em meio fortemente ácido e que a sua formação está relacionada com a segregação de óxido de zircónio do gel durante o processo de secagem a 30°C.

Os resultados de difracção de raios X obtidos para amostras com 100% molar em ZrO₂ tratadas a 550°C e 850°C, confirmam a influência da acidez na cristalização do óxido de zircónio, figura III-19. A amostra com maior teor em ácido, 100Zr-7, apresenta para as temperaturas mencionadas a formação de zircónia monoclinica. As amostras 100Zr-5 e 100Zr-6, preparadas em condições de menor acidez, apresentam a 550°C a formação das

duas fases cristalinas: tetragonal e monoclinica. A proporção de $ZrO_2(m)$ é maior na amostra 100Zr-6 que tem um teor em ácido mais elevado que a amostra 100Zr-5. Após tratamento a $850^\circ C$ a única fase presente é a fase monoclinica o que se atribui ao aumento de tamanho dos cristais para além do valor crítico em que é estável a fase tetragonal (Garvie, 1965).

Tabela III-7 - Fases cristalinas formadas em amostras com 100% molar em ZrO_2 e em "misturas físicas" de SiO_2 e ZrO_2 , após tratamento térmico a diferentes temperaturas.
 Legenda: A - amorfo, m - monoclinica, t - tetragonal.

AMOSTRA	Tratamento térmico		
	120°C (48 h)	550°C (5,5 h)	850°C (5,5 h)
100Zr-5	A	$ZrO_2(t,m)$	$ZrO_2(m)$
100Zr-6	A	$ZrO_2(m,t)$	$ZrO_2(m)$
100Zr-7	A	$ZrO_2(m)$	$ZrO_2(m)$
$(Zr/Si)_0$	A	$ZrO_2(m,t)$	$ZrO_2(m)$
$(Zr/Si)_{4.8}$	A	$ZrO_2(m,t)$	$ZrO_2(m)$

Nas amostras obtidas a partir da mistura de soluções de sílica e de zircónio observa-se a cristalização de $ZrO_2(m)$ e $ZrO_2(t)$ a $550^\circ C$ e $850^\circ C$, figura III-20. No entanto a amostra $(Zr/Si)_0$ apresenta uma menor cristalização de $ZrO_2(m)$ a $850^\circ C$ do que a amostra $(Zr/Si)_{4.8}$. Este comportamento atribui-se ao facto de a mistura das soluções no caso da amostra $(Zr/Si)_0$ ter sido efectuada imediatamente após a sua preparação, obtendo-se uma maior interacção dos dois óxidos no material e um menor grau de segregação de óxido de zircónio.

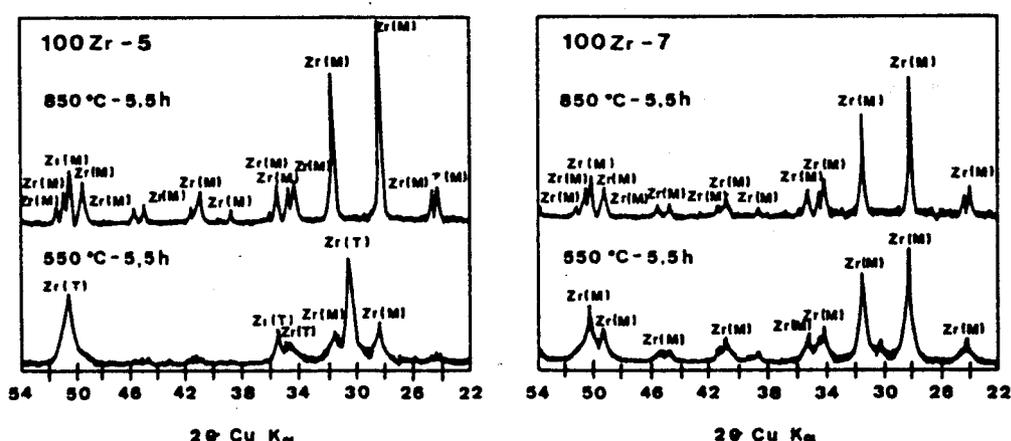


Figura III-19 - Difractogramas de raios X das amostras 100Zr-5 e 100Zr-7 tratadas a 550 e $850^\circ C$ durante 5,5 horas.

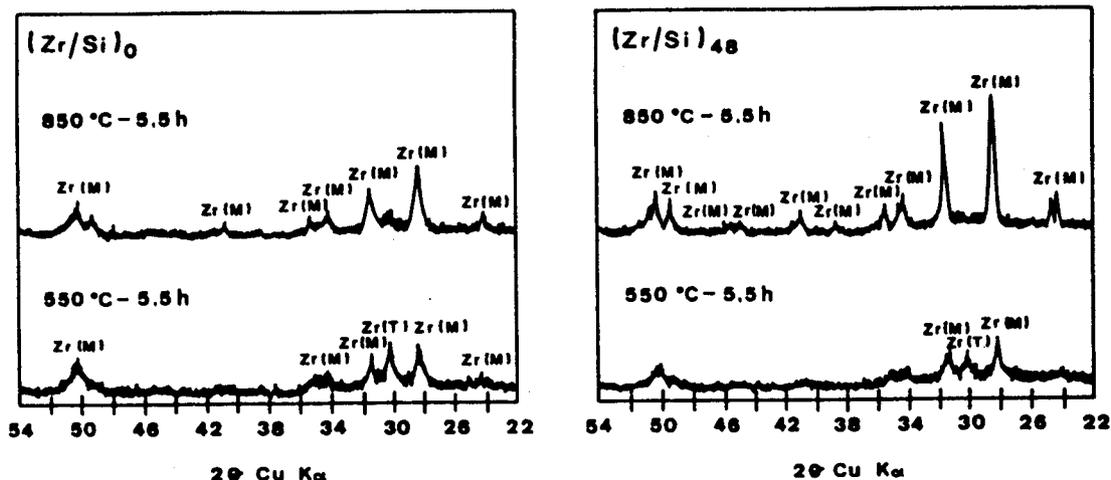


Figura III-20 - Difractogramas de raios X das "misturas físicas" $(Zr/Si)_0$ e $(Zr/Si)_{48}$ tratadas a 550 e 850°C durante 5,5 horas.

III-3.2.2 - Amostras preparadas com PrZr.

Na tabela III-8 apresentam-se os resultados de difracção de raios X obtidos para as amostras da série D. Todas as amostras, após 5,5 horas a 550°C, são amorfas. Nas amostras com 30 e 55% molar em ZrO_2 , após 5,5 horas a 850°C, inicia-se a formação de zircónia tetragonal e a amostra com 10% molar em ZrO_2 não apresenta formação de qualquer fase cristalina.

A amostra 10Zr-11, tratada a 850°C durante 20 e 30 horas apresenta-se amorfa enquanto a amostra 30Zr-11, submetida aos mesmos tratamentos térmicos, apresenta a formação de $ZrO_2(t)$, tabela III-9.

Aumentando a temperatura de tratamento, desde 850°C até 1600°C, mantém-se a formação de $ZrO_2(t)$. Nos difractogramas obtidos para a amostra 55Zr-11 depois de tratada a 1100°C e 1300°C, aparece a fase monoclinica. No entanto, como na mesma amostra não moída não se observa o aparecimento desta fase cristalina, a sua formação pode ter sido provocada pela moagem. O facto de o efeito da moagem se ter observado apenas para esta amostra deve-se ao seu menor teor em sílica.

Após tratamento térmico durante 5,5 horas a 1600°C as amostras das três composições apresentam a formação de $ZrO_2(t)$ e $ZrO_2(m)$, tabela III-8. As amostras 10Zr-11 e 30Zr-11 apresentam a formação de α -cristobalite (picos a $2\theta \approx 22$ e $36,1$) não se observando esta fase no difractograma obtido para a

amostra 55Zr-11. Nas amostras 30Zr-11 e 55Zr-11 forma-se $ZrSiO_4$ (picos a $2\theta \approx 20,1$; $27,1$ e $35,6$).

Tabela III-8 - Fases cristalinas formadas em amostras da série D tratadas a diversas temperaturas. Legenda: A-amorfo, m-monoclinica, t-tetragonal.

AMOSTRA	Tratamento térmico					
	550°C (5,5h)	850°C (5,5 h)	1100°C (5,5 h)	1300°C (5,5h)	1600°C (5,5h)	1600°C + p.i. (5,5h) (10 h)
10Zr-11	A	A	Zr(t)	Zr(t)	α -crist. Zr(t,m)	α -crist. Zr(t,m) $ZrSiO_4$
30Zr-11	A	Zr(t)	Zr(t)	Zr(t)	$ZrSiO_4$ α -crist. Zr(t,m)	$ZrSiO_4$ α -crist. Zr(t,m)
55Zr-11	A	Zr(t)	Zr(t,m)	Zr(t,m)	$ZrSiO_4$ Zr(t,m)	$ZrSiO_4$ α -crist. Zr(t,m)

Tabela III-9 - Fases cristalinas formadas em amostras da série D, preparadas na forma de lâminas e tratadas a 850°C. Legenda: A-amorfo, t-tetragonal.

AMOSTRA	Tempo de tratamento térmico a 850°C		
	5,5 horas	20 horas	30 horas
10Zr-11	A	A	A
30Zr-11	ZrO_2 (t)	ZrO_2 (t)	ZrO_2 (t)

Após prensagem isostática, seguida de idêntico tratamento térmico, forma-se α -cristobalite e $ZrSiO_4$ em todas as amostras o que indica a obtenção dum maior grau de homogeneidade dos materiais e de maior reactividade entre os óxidos de silício e de zircónio.

O tratamento destas amostras durante 10 horas a 1600°C após prensagem isostática, não alterou as fases cristalinas formadas.

É provável que a utilização de maiores tempos de tratamento a 1600°C permitisse atingir as condições de equilíbrio formando-se as fases cristalinas indicadas no diagrama de fases proposto por Buttermann e Foster (1967), figura III-18. De acordo com este diagrama as amostras 10Zr-11 e 30Zr-11 deveriam apresentar a formação de $ZrSiO_4$ e α -cristobalite e a amostra 55Zr-11 a formação de $ZrSiO_4$ e ZrO_2 (t). A existência de ZrO_2 (t) nas amostras 10Zr-11 e 30Zr-11 e de α -cristobalite na amostra 55Zr-11, pode atribuir-se ao facto de as condições de tratamento térmico utilizadas neste trabalho serem muito

diferentes das condições de equilíbrio.

O aparecimento de $ZrO_2(m)$ detectado nas amostras preparadas a partir de PrZr pode atribuir-se ao efeito da moagem, uma vez que nos difractogramas obtidos para as mesmas amostras não moídas não se observou esta fase cristalina.

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com os dos autores anteriormente citados em III-1.3.3, nomeadamente no que se refere à influência do teor em ZrO_2 na cristalização.

A estabilidade da $ZrO_2(t)$ observada para as amostras preparadas neste estudo está de acordo com os resultados obtidos por Yoldas (1986b) anteriormente referidos, excepto no caso das amostras preparadas com AcAcZr e com elevados teores em ácido. Para estas amostras, devido à segregação de ZrO_2 , formam-se simultaneamente as fases tetragonal e monoclinica da zircónia.

Tal como observaram Nogami e Tomozawa (1986), Low e Mcpherson (1989) e Nagarajan e Rao (1989) até $1000^\circ C$ forma-se $ZrO_2(t)$ e a formação de $ZrSiO_4$ e cristobalite aparece para tratamento a temperaturas superiores a $1000^\circ C$.

III-3.3 - Espectroscopia de infra-vermelho.

A espectroscopia de infra-vermelho é uma técnica largamente utilizada no estudo da estrutura dos materiais (Wong e Angell, 1976; Farmer, 1974). No caso dos materiais o estudo da estrutura faz-se a partir do espectro vibracional.

Existem diversas técnicas de preparação de amostras (Wong e Angell, 1976; Farmer, 1974) e os espectros podem ser obtidos para diferentes valores de frequência. Podem utilizar-se ainda as técnicas de reflectância e de transmissão.

Neste estudo utilizou-se a técnica de transmissão e as amostras foram preparadas na forma de pastilhas, diluindo-se aproximadamente 1mg de amostra moída em 300mg de brometo de potássio, KBr. Esta técnica permite obter apenas informações de carácter qualitativo e a interpretação dos espectros baseia-se na posição das bandas.

Os espectros foram obtidos em absorvância, na gama de número de onda entre 4000 e 200 cm^{-1} , para um tempo de varrimento igual a 6 minutos, utilizando-se um espectrofotómetro Perkin-Elmer 683.

Para poder atribuir algumas das bandas que aparecem nos espectros das amostras tratadas termicamente a 120°C obteve-se um espectro para o AcAcZr puro, sem qualquer tratamento térmico.

A atribuição das bandas observadas nos diferentes espectros obtidos para as amostras estudadas baseou-se em resultados de difracção de raios X e na comparação com espectros obtidos por outros autores (Phillippi e Mazdiyasni, 1971).

III-3.3.1 - Amostras preparadas com AcAcZr.

Nos espectros obtidos para as amostras com 100% molar em ZrO_2 , tratadas a 120°C, observam-se várias bandas de absorção situadas a 3400, 1625 e 450 cm^{-1} , figura III-21. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico observa-se uma acentuada diminuição na intensidade das bandas situadas a 3400 e 1625 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, aos grupos OH^- da água adsorvida fisicamente e às vibrações de grupos OH^- da água livre (Sigel Jr., 1977). Outros autores observaram a presença destas bandas em espectros obtidos para materiais do sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$.

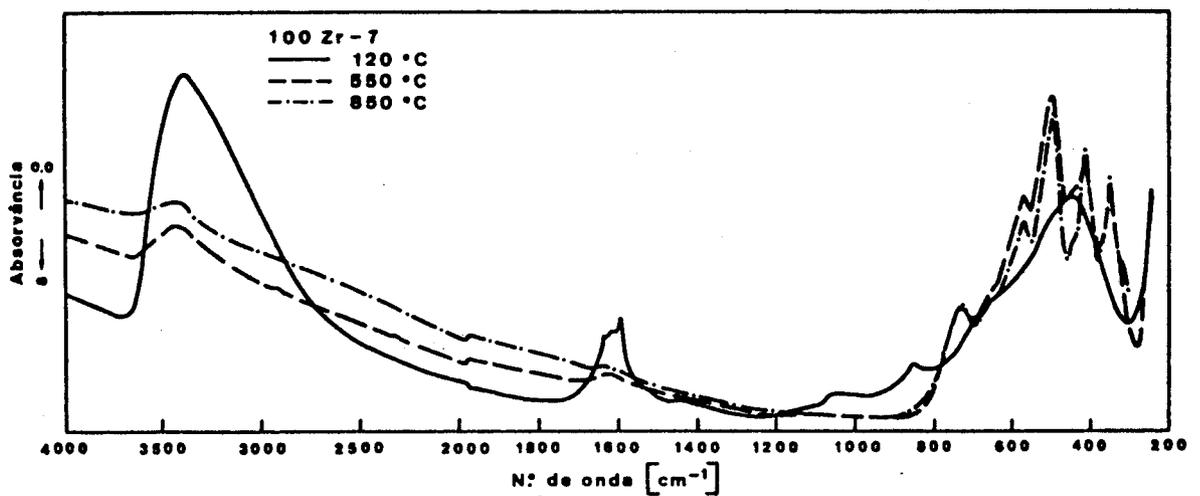
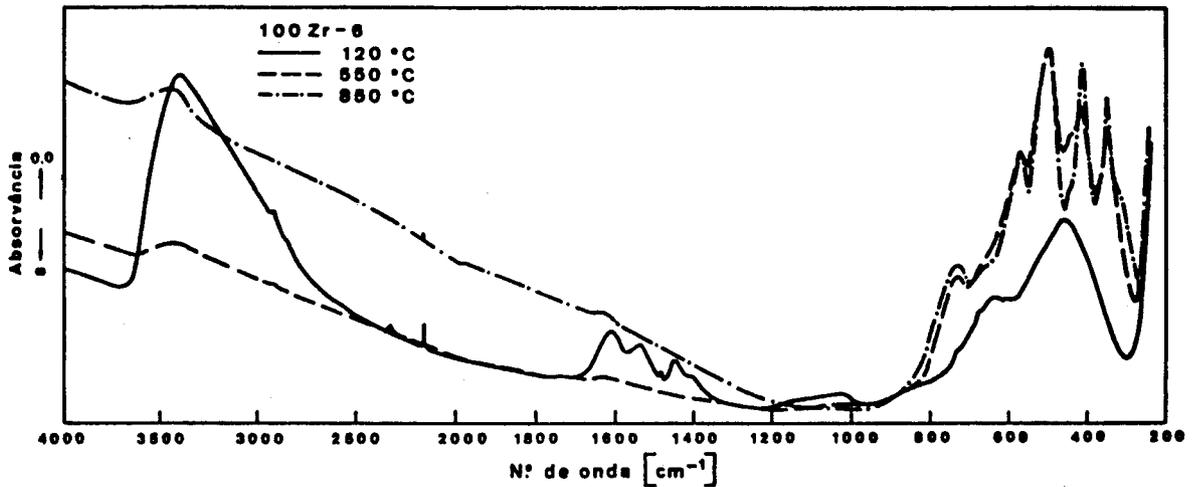
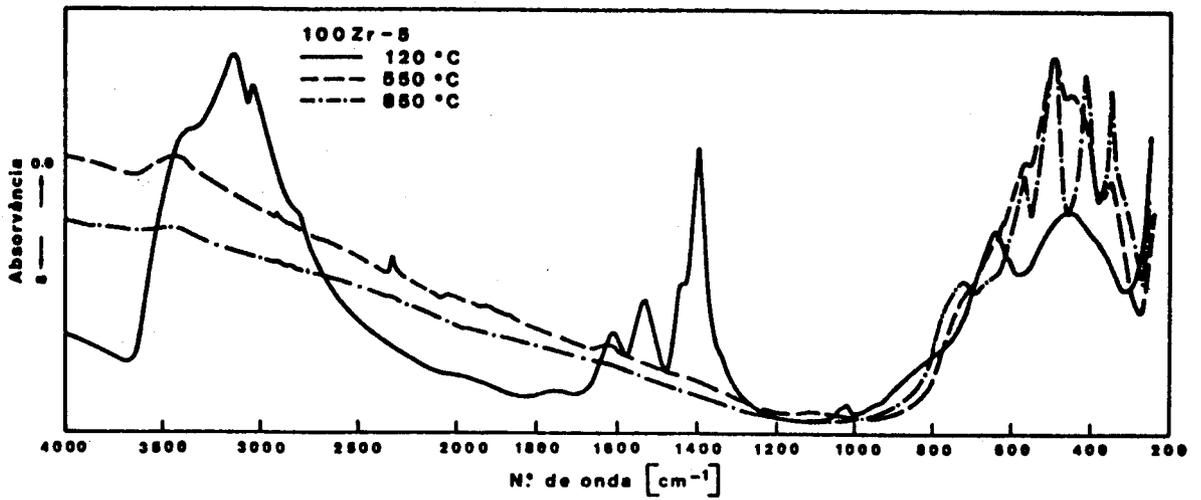


Figura III-21 - Espectros de infra-vermelho das amostras com 100% molar em ZrO_2 preparadas em diferentes condições experimentais e após tratamento térmico a 120°C (48 horas) e a 550 e 850°C (15,5 horas).

preparados a partir de geles (Zhu et al., 1984; Debsikdar, 1986; Abe et al., 1989 e Low e Mcpherson, 1989). Devido ao método de preparação das amostras, moagem e prensagem, a presença destas bandas, principalmente nos espectros obtidos para as amostras tratadas a temperaturas elevadas, deve-se a hidratação das pastilhas durante a sua preparação. Por este motivo não se discutem estas bandas.

A banda situada a 450 cm^{-1} que desaparece nos espectros obtidos para as amostras com 100% molar em ZrO_2 , tratadas a 850°C , atribui-se aos modos de vibração da ligação Zr-O numa simetria análoga à da zircónia tetragonal, o que está de acordo com os resultados de difracção de raios X.

Os espectros obtidos para estas amostras, após tratamento térmico a 550 e 850°C , apresentam outras bandas bem definidas, situadas a $\approx 729, 568, 495, 412$ e 350 cm^{-1} que se atribuem à presença de $\text{ZrO}_2(m)$. Com efeito, de acordo com o estudo realizado por Phillippi e Mazdiyasni (1971), o espectro da $\text{ZrO}_2(m)$ distingue-se pelo aumento do número de bandas relativamente aos espectros obtidos para as outras fases cristalinas. Na figura III-2, podem observar-se as bandas características das diversas fases do óxido de zircónio. Observa-se também que a banda situada a 740 cm^{-1} é característica da $\text{ZrO}_2(m)$.

As maiores diferenças existentes nos espectros obtidos para as amostras com 100% molar em ZrO_2 observam-se para a temperatura de 120°C . Estas diferenças referem-se à intensidade das bandas situadas a $1535, 1450-1440, 1395$ e 1020 cm^{-1} . A intensidade destas bandas diminui com o aumento do teor em ácido das amostras, aparecendo bastante atenuada no espectro obtido para a amostra 100Zr-7.

De acordo com o espectro obtido para o AcAcZr puro, figura III-22, estas bandas são devidas aos modos de vibração de grupos orgânicos residuais deste composto. A diminuição da intensidade destas bandas, observada para a amostra 100Zr-7, deve-se à decomposição do AcAcZr provocada pelo elevado teor em ácido desta amostra.

No espectro obtido para a amostra 100Zr-5, preparada com adição de NH_4OH , observam-se bandas situadas a $3130, 3030$ e 2800 cm^{-1} devidas aos modos de vibração das ligações N-H (Salvado et al., 1988).

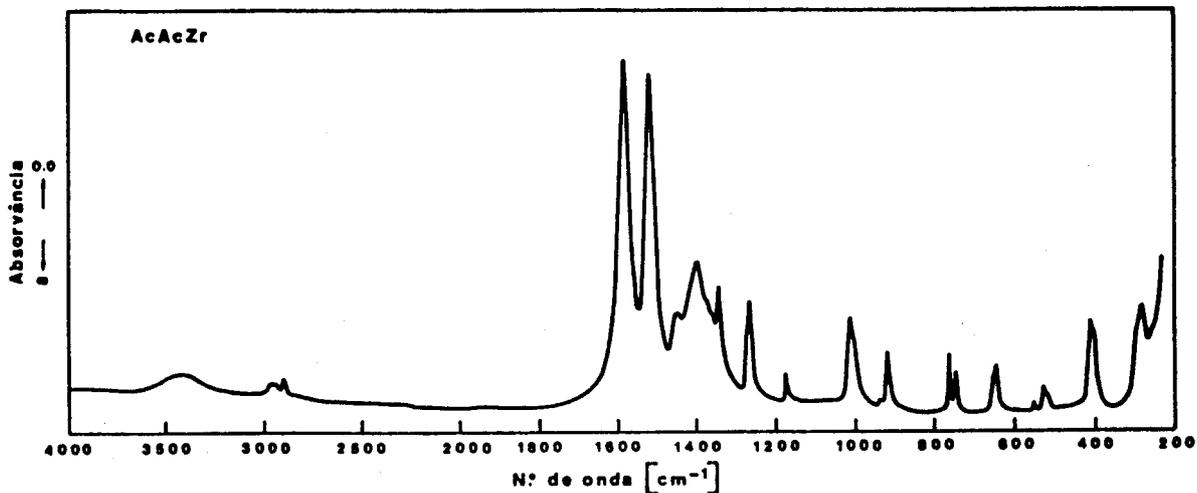


Figura III-22 - Espectro de infra-vermelho obtido para o AcAcZr puro.

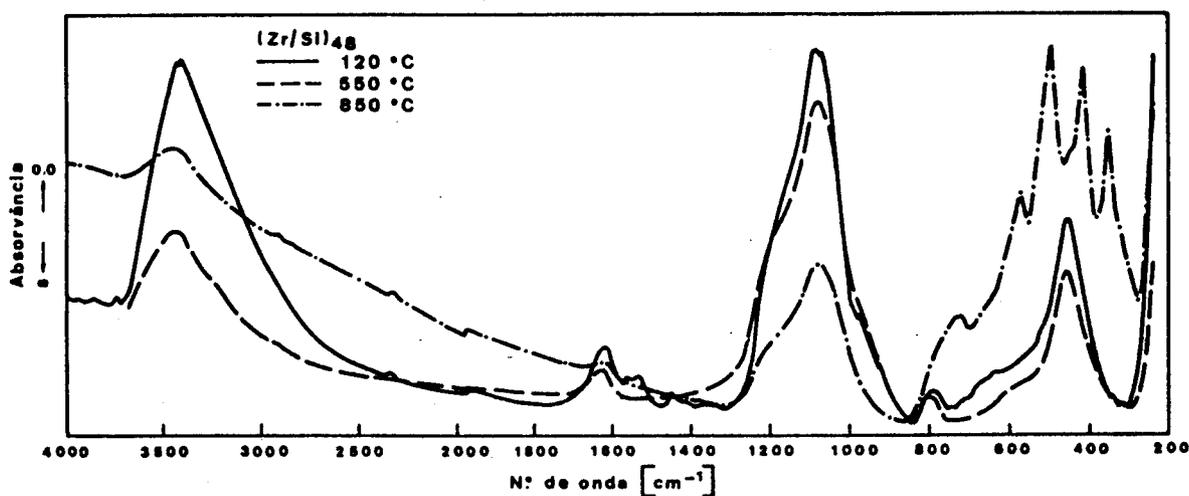
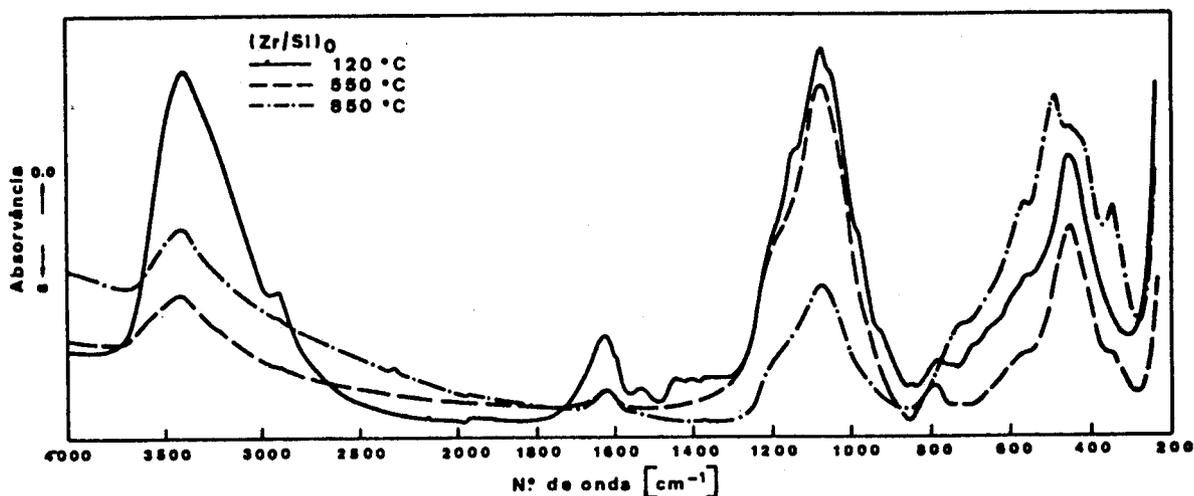


Figura III-23 - Espectros de infra-vermelho das "misturas físicas" de SiO_2 e ZrO_2 , após tratamento térmico a 120°C (48 horas) e a 550°C e 850°C (5,5 horas).

Na figura III-23 apresentam-se os espectros obtidos para as amostras $(Zr/Si)_0$ e $(Zr/Si)_{4.8}$ tratadas a diferentes temperaturas. Pode observar-se que a única diferença existente entre os espectros obtidos para as duas amostras, tratadas a 850°C , se refere à intensidade das bandas devidas à presença de $ZrO_2(m)$. Relativamente à intensidade destas bandas, o espectro obtido para a amostra $(Zr/Si)_{4.8}$ tratada a 850°C é semelhante aos espectros obtidos para as amostras da composição $100ZrO_2$, tratadas à mesma temperatura. No espectro obtido para a amostra $(Zr/Si)_0$ tratada a 850°C estas bandas aparecem atenuadas, o que se explica admitindo que nesta amostra existe uma maior interacção entre o óxido de silício e o óxido de zircónio que diminui a tendência para a formação de $ZrO_2(m)$. As observações anteriores estão de acordo com os resultados de difracção de raios X obtidos para estas amostras.

Nos espectros das amostras $(Zr/Si)_0$ e $(Zr/Si)_{4.8}$ podem observar-se ainda as bandas características da sílica. A ≈ 1220 e 1080cm^{-1} , observam-se as bandas devidas aos modos de vibração de tensão assimétrica da ligação O-Si-O, a 795cm^{-1} a banda devida aos modos de vibração de tensão simétrica da ligação O-Si-O e a $465-455\text{cm}^{-1}$ a banda devida aos modos de vibração de flexão da ligação Si-O-Si. Excepto no caso da banda situada a $465-455\text{cm}^{-1}$ que, no espectro da amostra $(Zr/Si)_{4.8}$ tratada a 850°C aparece sobreposta com as bandas da ZrO_2 , não se observam diferenças entre os espectros obtidos para as duas amostras relativamente à intensidade das bandas atribuídas à sílica. Nos espectros obtidos para as amostras tratadas a 120°C observa-se uma banda situada a $980-970\text{cm}^{-1}$ que desaparece praticamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Esta banda atribui-se aos modos de vibração de tensão dos grupos Si-O terminais (Si-OH), ao contrário do que afirmaram D'yakonov et al. (1984), que a atribuíram à existência de ligações Si-O-Zr. Nogami (1985) atribuiu igualmente esta banda a ligações Si-O terminais e observou a sua diminuição com a temperatura de tratamento térmico.

Nos espectros das amostras 30Zr-5 e 30Zr-7, tratadas a diferentes temperaturas, figura III-24, pode observar-se a presença das bandas características da sílica. A banda situada a $\approx 800\text{cm}^{-1}$, devida aos modos de vibração de tensão simétrica da ligação O-Si-O, desloca-se para maiores frequências ao

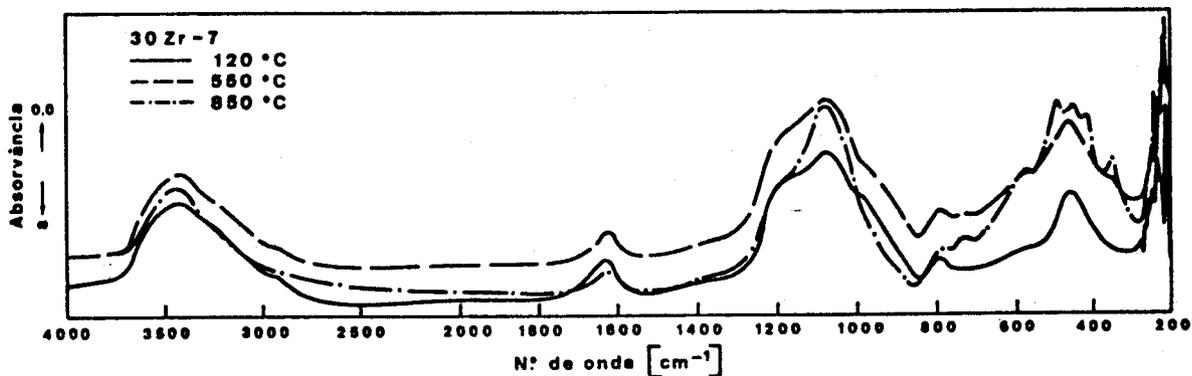
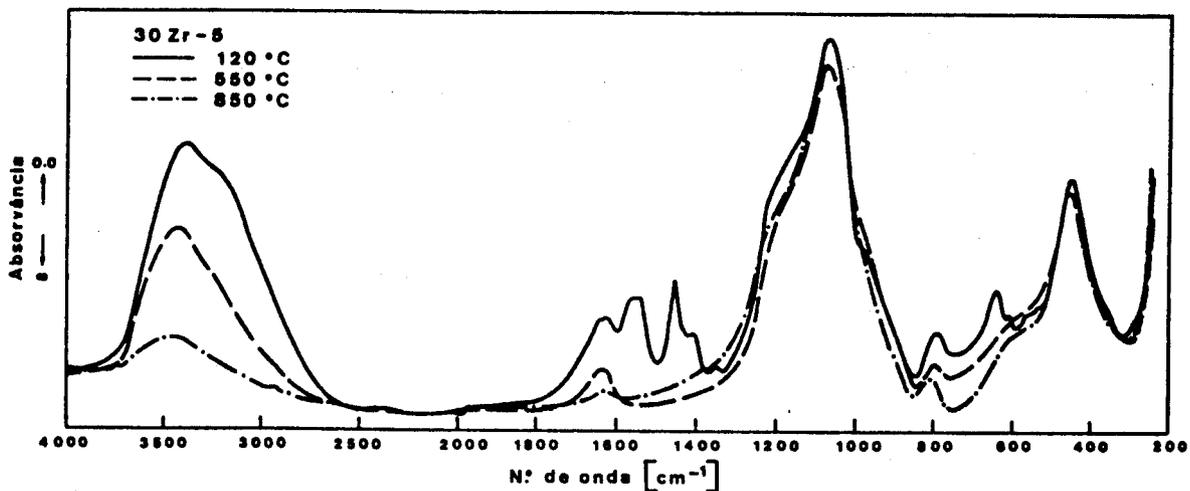


Figura III-24 - Espectros de infra-vermelho das amostras da série B com 30% molar em ZrO_2 preparadas em diferentes condições de hidrólise e após tratamento térmico a 120°C (48 horas) e a 550 e 850°C (5,5 horas).

aumentar a temperatura o que traduz um aumento na força da ligação.

A presença das bandas características da sílica em materiais do sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ foi referida por outros autores que verificaram igualmente o deslocamento destas bandas para maiores números de onda com o aumento de temperatura, o que indica o reforço das ligações silício-oxigénio na estrutura dos geles (Zhu et al., 1984; D'yakonov et al., 1984; Nogami, 1985; Kanno e Suzuki, 1988 e Low e Mcpherson, 1989).

No espectro obtido para a amostra 30Zr-7, tratada a 850°C, podem observar-se as bandas características da $\text{ZrO}_2(m)$, sendo este espectro idêntico ao obtido para a amostra $(\text{Zr/Si})_{4.0}$ e para as amostras com 100% molar em ZrO_2 , tratadas à mesma temperatura. Esta observação está de acordo com o facto de teores elevados em ácido favorecerem a segregação do óxido de zircónio, aumentando a tendência para a formação de zircónia monoclinica. A presença das bandas atribuídas à $\text{ZrO}_2(m)$ no espectro da amostra 30Zr-7, tratada a 850°C, e a presença das bandas atribuídas a grupos orgânicos residuais do AcAcZr no espectro da amostra 30Zr-5, tratada a 120°C, são as principais diferenças observadas nestes espectros, figura III-24.

Na mesma figura III-24 pode observar-se, nos espectros obtidos para as duas amostras, que a banda situada a $\approx 435\text{ cm}^{-1}$ atribuída à $\text{ZrO}_2(t)$ aparece sobreposta com a banda situada a $\approx 450\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ atribuída aos modos de vibração de flexão da ligação Si-O-Si.

Nos espectros das amostras 10Zr-5 e 55Zr-5 tratadas a 120°C, figura III-25, observa-se que a intensidade das bandas atribuídas a grupos residuais do AcAcZr decresce com o teor em sílica das amostras, não se observando estas bandas no espectro da amostra 10Zr-5. Para temperaturas de tratamento superiores a 120°C observa-se que as bandas atribuídas à presença de ZrO_2 , situadas a $\approx 570\text{ cm}^{-1}$ e $\approx 360\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ e que são comuns às duas fases cristalinas, monoclinica e tetragonal, se acentuam mais nos espectros obtidos para a amostra 55Zr-5 e que as bandas atribuídas aos modos de vibração da sílica aparecem melhor definidas nos espectros da amostra 10Zr-5. Isto era de esperar e está de acordo com as observações de Lee e Condrate (1988), Zhu et al. (1984) e Low e Mcpherson (1989), que referem a diminuição da intensidade das bandas devidas à sílica com o

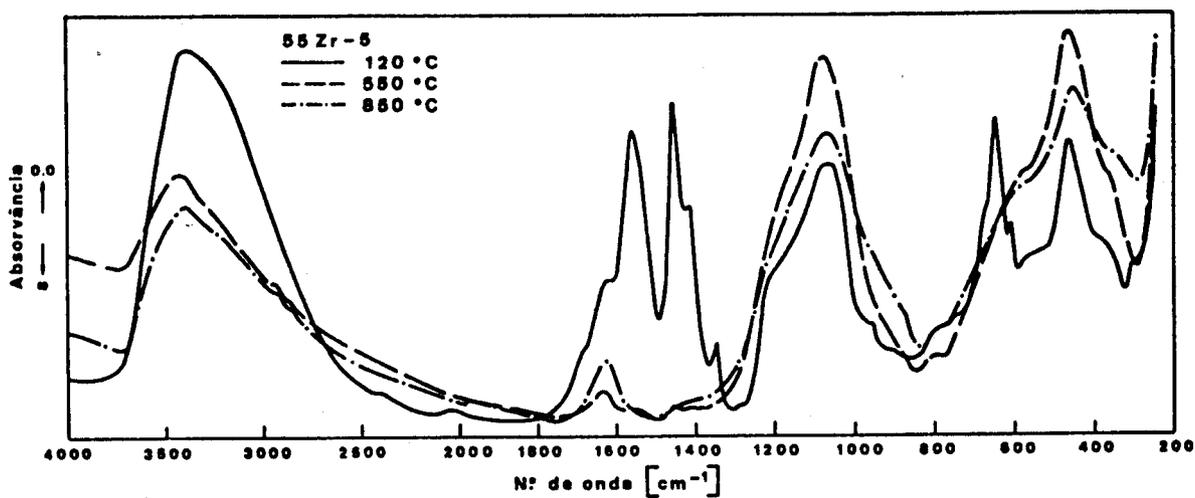
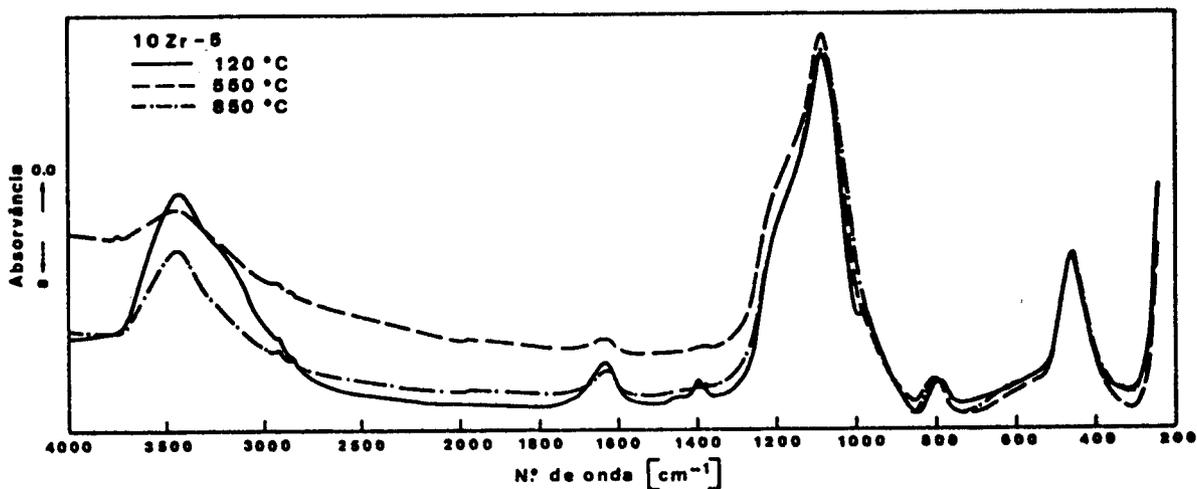


Figura III-25 - Espectros de infra-vermelho das amostras da série B com 10 e 55% molar em ZrO₂ preparadas em condições de hidrólise semelhantes e após tratamento térmico a 120°C (48 horas) e a 550 e 850°C (5,5 horas).

aumento do teor em ZrO_2 . Esta diminuição pode explicar-se, segundo Lee e Condrate (1988) como sendo devida ao romper de ligações Si-O-Si provocado pela introdução de iões Zr^{4+} na estrutura vítrea. No entanto, como não se observaram bandas devidas à existência de ligações Si-O-Zr, o mais provável é atribuir esta diminuição de intensidade ao facto de o aumento do teor em ZrO_2 conduzir necessariamente a uma redução no teor em SiO_2 e, obviamente, a uma diminuição na formação de ligações Si-O-Si. Esta atribuição está de acordo com Farmer (1974) que observou esta mesma diminuição na intensidade das bandas devidas à sílica num vidro de silicato de sódio, ao aumentar o teor em alcalinos.

Nas figuras III-26 e III-27, apresentam-se os espectros obtidos para amostras preparadas com diferentes razões molares $H_2O/(TEOS + AcAcZr)$.

Para a composição $90SiO_2.10ZrO_2$ não se observam grandes diferenças nos espectros obtidos para as duas amostras, excepto no caso das bandas devidas aos grupos orgânicos residuais do AcAcZr que aparecem com uma intensidade ligeiramente maior no espectro da amostra 10Zr-8, tratada a $120^\circ C$. Nos espectros obtidos para as amostras com 55% molar em ZrO_2 pode observar-se que as bandas atribuídas à sílica aparecem mais largas e indefinidas, o que se pode explicar admitindo que nestas amostras as ligações Si-O apresentam uma distribuição irregular de energia e que a rede de sílica está fortemente distorcida.

Em consequência do baixo teor em água da amostra 55Zr-8 observam-se no espectro obtido para esta amostra, tratada a $120^\circ C$, as bandas devidas à presença de grupos residuais do AcAcZr com uma elevada intensidade, figura III-27. Pelo contrário, no espectro da amostra 55Zr-10, tratada à mesma temperatura, a intensidade dessas bandas é notoriamente inferior. Observa-se ainda que as bandas características da sílica aparecem melhor definidas nos espectros obtidos para a amostra 55Zr-10, com teor mais elevado em água. Em nenhum destes espectros se observa a presença de bandas devidas à existência de $ZrO_2(m)$ o que está de acordo com os resultados de difracção de raios X. Pode observar-se contudo a banda situada a $\approx 435\text{ cm}^{-1}$ atribuída à $ZrO_2(t)$ que aparece sobreposta com a banda da sílica devida aos modos de vibração de flexão da ligação Si-O-Si. Esta banda aparece melhor definida nos

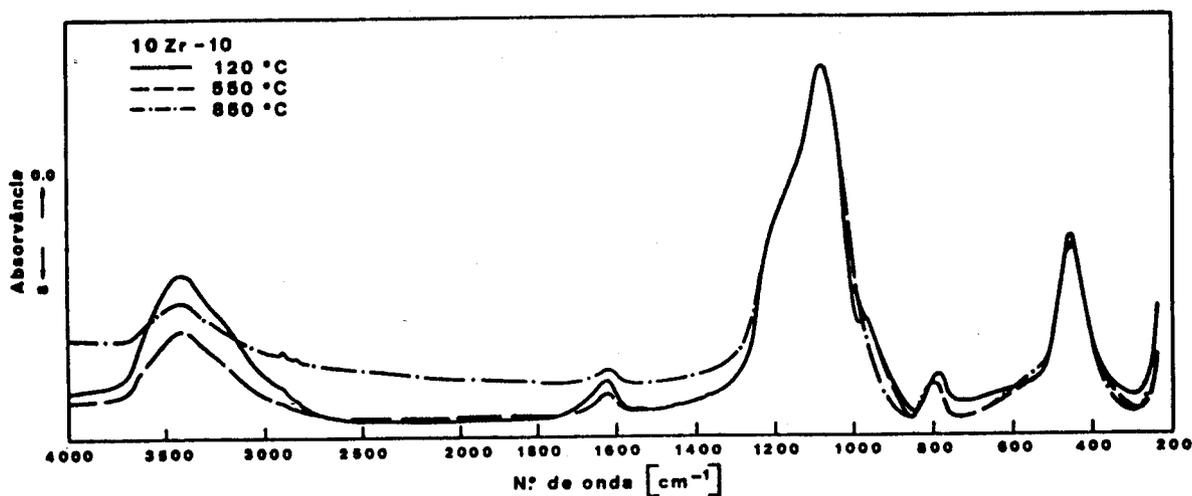
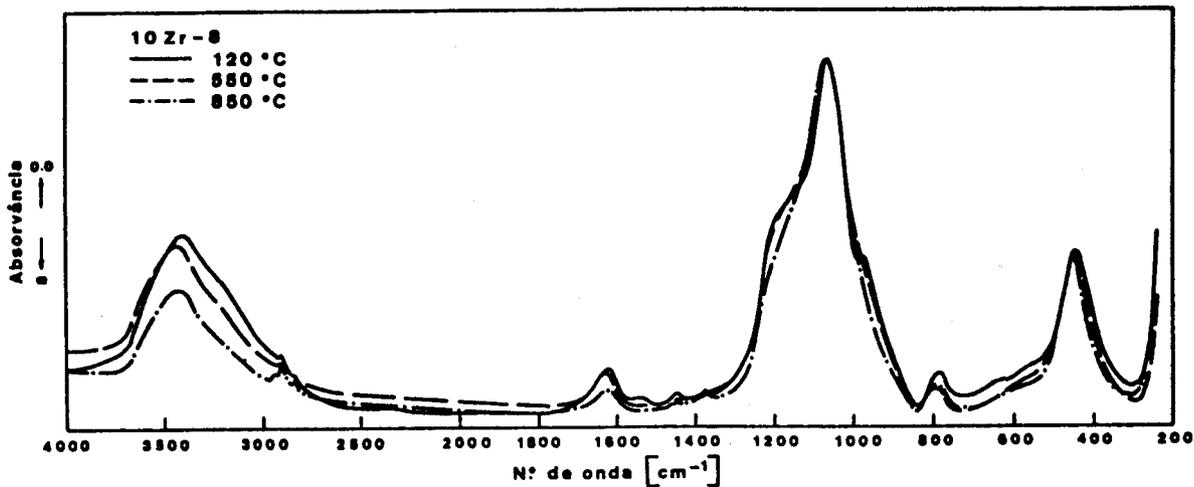


Figura III-26 - Espectros de infra-vermelho das amostras da série C com 10% molar em ZrO_2 após tratamento térmico a 120°C (48 horas) e a 550 e 850°C (5,5 horas). As amostras foram preparadas com razão molar $H_2O/(TEOS+AcAcZr)$ igual a 4, amostra 10Zr-8 e igual a 40, amostra 10Zr-10.

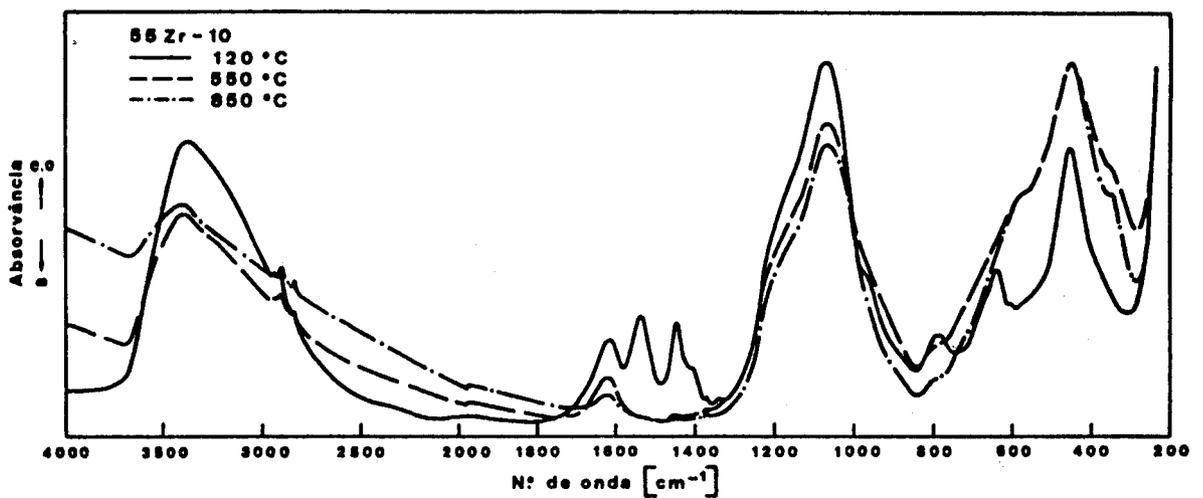
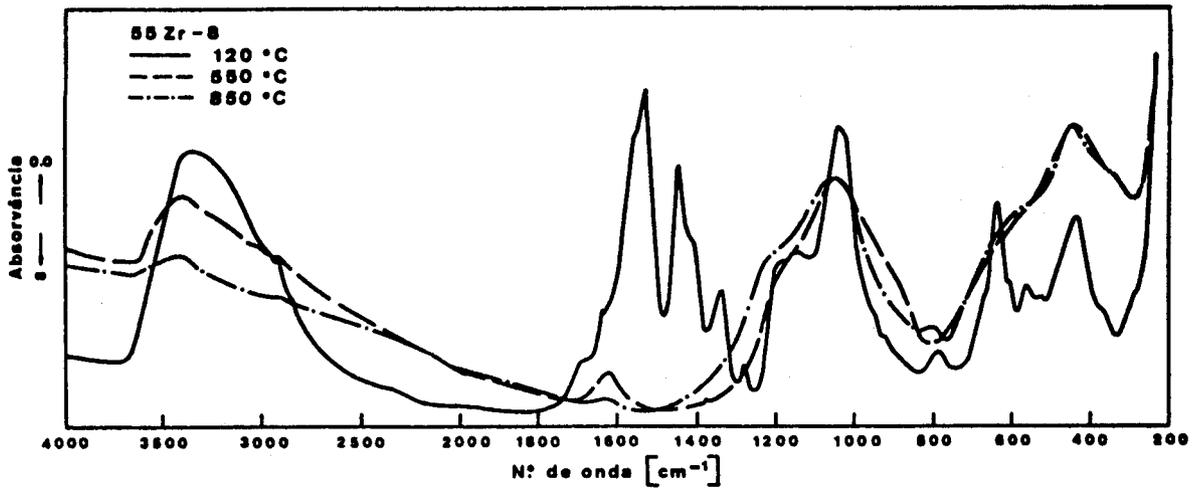


Figura III-27 - Espectros de infra-vermelho das amostras da série C com 55% molar em ZrO_2 , após tratamento térmico a 120°C (48 horas) e a 550 e 850°C (5,5 horas). As amostras foram preparadas com razão molar $H_2O/(TEOS+AcAcZr)$ igual a 4, amostra 55Zr-8 e igual a 40, amostra 55Zr-10.

espectros obtidos para a amostra 55Zr-10. A melhor definição das bandas características da sílica com o aumento do teor em água pode explicar-se como sendo uma consequência do maior grau de hidrólise conseguido para estas amostras, o que conduziria à formação de maior número de ligações Si-O-Si.

A análise anterior confirmou que nas amostras preparadas com um elevado teor em ácido se favorece a ocorrência de segregação do óxido de zircónio que evoluciona termicamente para formar zircónia monoclinica. Nas amostras com um baixo teor em ácido é possível estabilizar a zircónia na forma tetragonal. Em nenhum espectro obtido para as amostras estudadas, independentemente da variedade de condições de preparação, se observou a presença de ligações Si-O-Zr. A inexistência de bandas atribuíveis a ligações Si-O-Zr em materiais deste sistema preparados por "sol-gel" foi referida por Nogami (1985), Salvado et al. (1988), Zhu et al. (1984) e Kanno e Suzuki (1988).

III-3.3.2 - Amostras preparadas com PrZr.

Os espectros de infra-vermelho obtidos para as amostras preparadas com PrZr não diferem muito, relativamente às bandas da sílica e da água, dos espectros obtidos para as amostras preparadas com AcAcZr, figura III-28. A intensidade das bandas situadas a $3450-3420\text{ cm}^{-1}$ e a $1660-1620\text{ cm}^{-1}$ diminui com o aumento de temperatura, tal como era de esperar. Pelas razões anteriormente referidas estas bandas não se consideram.

Em todos os espectros obtidos para as amostras tratadas a 120°C observa-se um ombro, situado a $\approx 980\text{ cm}^{-1}$, devido à presença de grupos silanol. Este ombro desaparece com o aumento de temperatura, confirmando-se que não se deve atribuir à presença de ligações Si-O-Zr, tal como pretendiam D'yakonov et al. (1984).

Analogamente ao observado nos espectros estudados no parágrafo anterior, a banda característica da sílica, situada a 790 cm^{-1} , desloca-se para maiores números de onda à medida que aumenta a temperatura de tratamento térmico, o que indica um aumento da coesão da rede.

Nos espectros obtidos para as amostras tratadas termicamente a 1300°C , a banda devida aos modos de vibração de

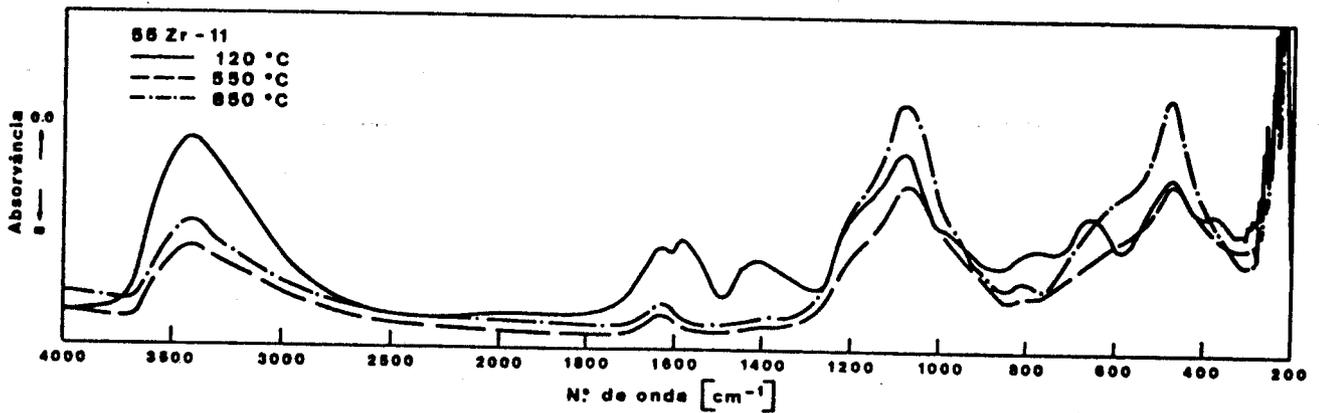
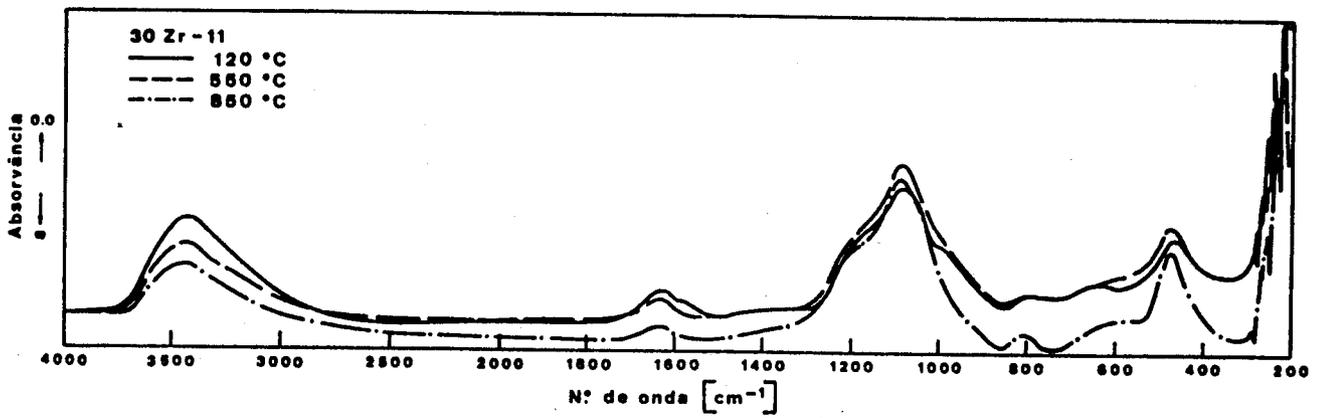
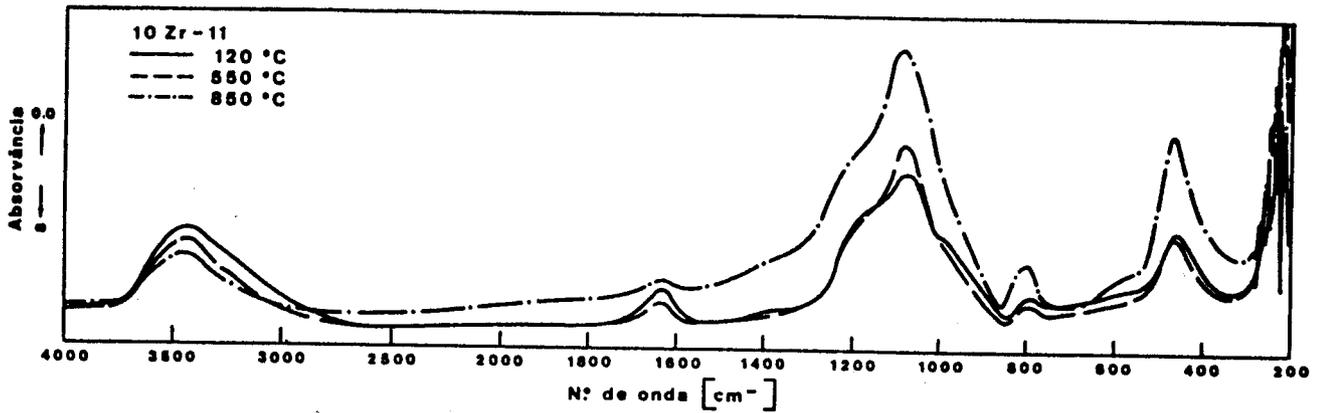


Figura III-28 - Espectros de infra-vermelho das amostras da série D tratadas termicamente a 120°C (48 horas) e a 550 e 850°C (5,5 horas).

flexão da ligação Si-O-Si, situada a 460 cm^{-1} , aparece sobreposta com a banda devida à $\text{ZrO}_2(\text{t})$, figura III-29. A sobreposição destas bandas podia observar-se já para as amostras 30Zr-11 e 55Zr-11 tratadas a 850°C . A amostra 55Zr-11, tratada a 1100°C e 1300°C , apresenta além da banda devida à $\text{ZrO}_2(\text{t})$, as bandas características da $\text{ZrO}_2(\text{m})$ situadas a 740, 610, 545, 425 e 350 cm^{-1} , cuja intensidade aumenta com a temperatura. De acordo com resultados de difracção de raios X realizados para a amostra 55Zr-11 não moída, a presença de $\text{ZrO}_2(\text{m})$ pode atribuir-se ao efeito da moagem. No entanto, é possível que o excesso de teor em ZrO_2 existente nesta amostra evolucione termicamente para formar $\text{ZrO}_2(\text{m})$.

Apesar de os espectros obtidos por Phillippi e Mazdiyasni (1971) para as três fases cristalinas do ZrO_2 , apresentarem uma banda a $580\text{-}620\text{ cm}^{-1}$, figura III-2, a presença desta banda em espectros obtidos para as amostras preparadas com PrZr atribui-se à existência de ligações Si-O-Zr. Esta afirmação, que está em desacordo com outros autores (D'yakonov et al., 1984; Nogami, 1985 e Low e Mcpherson, 1989) que a atribuíram aos modos de vibração de ligações Zr-O, baseia-se no facto de nos espectros obtidos para as amostras com 100% molar em ZrO_2 e $(100-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{ZrO}_2$, preparadas com AcAcZr, não aparecer esta banda apesar de se ter verificado a formação de $\text{ZrO}_2(\text{m})$ e $\text{ZrO}_2(\text{t})$. Além disso nos espectros obtidos para as amostras preparadas com PrZr esta banda aparece melhor definida para as amostras tratadas a 1600°C durante 10 horas e após prensagem isostática, figura III-29. Ou seja nas amostras em que a formação de ZrSiO_4 era mais acentuada.

Os espectros obtidos para as amostras prensadas e tratadas a 1600°C durante 10 horas apresentam algumas diferenças relativamente aos outros espectros, figura III-29.

A banda situada a 975 cm^{-1} não aparece em nenhum destes espectros, o que era de esperar, pois é devida aos modos de vibração de grupos Si-OH. Estes grupos depois do tratamento térmico sofrido pelas amostras, foram praticamente eliminados.

No espectro obtido para a amostra 55Zr-11 as bandas características da sílica aparecem atenuadas, o que se explica admitindo que grande parte da sílica se encontra ligada a grupos Zr-O para a formação de ligações Si-O-Zr. Esta observação está de acordo com os resultados de difracção de

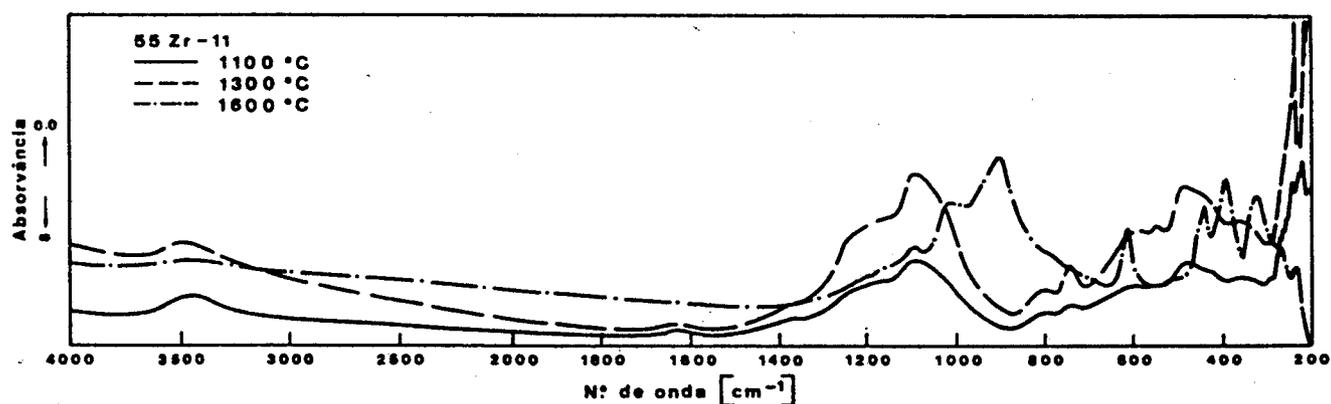
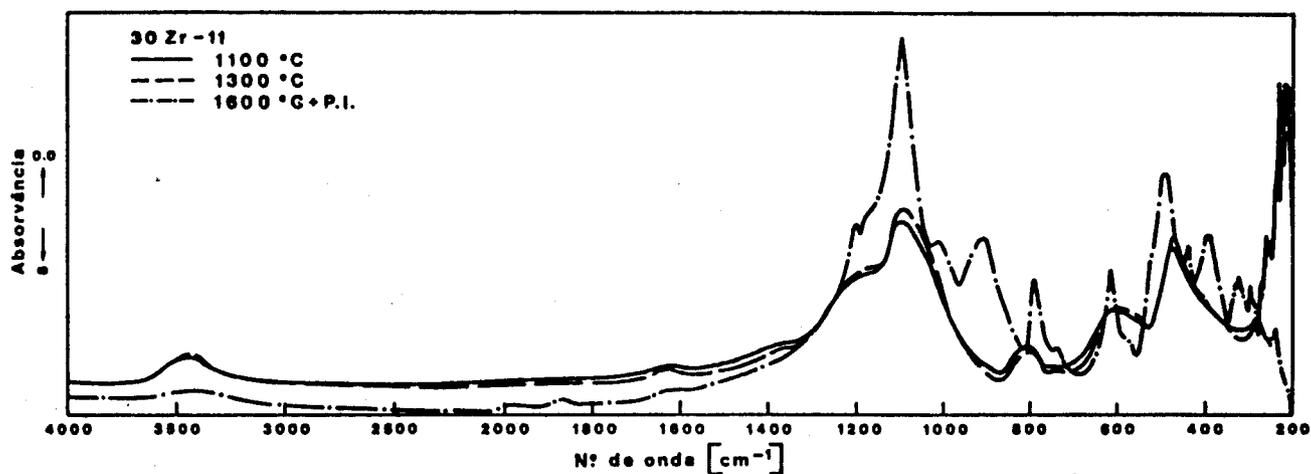
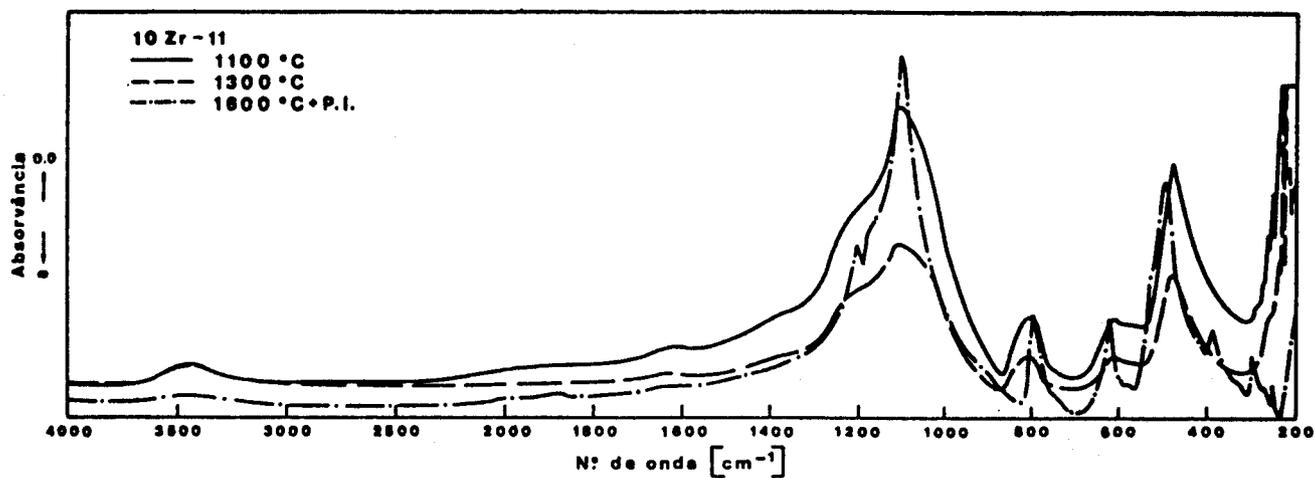


Figura III-29 - Espectros de infra-vermelho das amostras da série D tratadas termicamente a 1100 e 1300°C (5,5 horas) e após prensagem isostática e tratamento térmico a 1600°C (10 horas).

raios X que indicavam uma maior formação de $ZrSiO_4$ nesta amostra, relativamente às amostras com menor teor em ZrO_2 .

Nos espectros obtidos para as amostras 10Zr-11 e 30Zr-11, devido à cristalização de α -cristobalite, observam-se duas bandas situadas a 300, 385cm^{-1} e observa-se um estreitamento da banda situada a $\approx 490\text{cm}^{-1}$ (Wong e Angell, 1976). A banda situada a 490cm^{-1} aparece atenuada no espectro obtido para a amostra 55Zr-11 e desaparecem praticamente as bandas situadas a $395\text{-}385\text{cm}^{-1}$ e a 300cm^{-1} .

Podem observar-se ainda duas novas bandas situadas a 440 e a 325cm^{-1} , atribuídas ao $ZrSiO_4$ e que aparecem com maior intensidade no espectro obtido para a amostra 55Zr-11, o que está de acordo com os resultados de difracção de raios X.

O tratamento térmico das amostras a 1600°C , e a sua prensagem isostática à pressão de $0,15\text{GN.m}^{-2}$, são dois factores que contribuem para uma maior interacção entre os óxidos de silício e de zircónio, favorecendo a formação de $ZrSiO_4$.

O aparecimento das principais bandas da sílica nos espectros obtidos para as amostras tratadas a 120°C indica que nos geles existe já uma rede estrutural.

Com a utilização de PrZr conseguiu-se uma maior interacção entre os dois óxidos sendo possível a obtenção duma rede mista a temperaturas elevadas e a formação de $ZrSiO_4$ a 1600°C .

III-3.4 - Determinação da densidade aparente.

No parágrafo III-2.4, em que se descreve a evolução térmica dos materiais, referiu-se que após tratamento térmico a temperaturas superiores a 850°C os materiais apresentavam um aumento de volume acompanhado de aumento da porosidade interna com a conseqüente diminuição da sua densidade. Para estudar este efeito que, neste estudo se designa por efeito de expansão, mediu-se a densidade aparente das amostras da série D após tratamento térmico a diferentes temperaturas, tendo-se utilizado o método de Arquimedes.

A evolução da densificação do material com a temperatura pode determinar-se a partir da expressão:

$$\Delta d_r = ((d_r - d_o) / d_o) \times 100 \quad (\text{III-1})$$

em que, d_o , é a densidade inicial do material e, d_r , a densidade final ou densidade obtida após tratamento a uma dada temperatura. Δd_r exprime-se em percentagem (%).

Neste estudo calcula-se a percentagem de densificação, Δd_r , para diferentes condições de tratamento térmico e considera-se como densidade inicial, d_o , a densidade dos materiais tratados durante 48 horas a 120°C. A razão para este procedimento deve-se a ter-se observado que os geles secos a 60°C não eram estáveis.

Tabela III-10 - Variação da densidade com as condições de preparação e tratamento térmico.

Tratamento térmico (°C/horas)	Densidade aparente		
	10Zr-11	30Zr-11	55Zr-11
120°C/48h	2,02	2,26	2,61
550°C/5,5h	2,28	2,84	3,84
850°C/5,5h	2,53	3,19	4,05
1100°C/5,5h	0,29	0,66	3,02
1600°C/5,5h	1,76	2,17	1,51
1600°C/5,5h (p.i.) ^(*)	1,73	3,43	3,52
1600°C/10h (p.i.) ^(*)	2,20	3,85	5,12

(*)- prensagem isostática durante 1 minuto à pressão de 0,15GN.m⁻².

Tabela III-11 - Variação da % de densificação, Δd_r (%), com as condições de preparação e tratamento térmico.

Tratamento térmico (°C/horas)	Δd_r (%)		
	10Zr-11	30Zr-11	55Zr-11
550°C/5,5h	13	26	47
850°C/5,5h	25	41	55
1100°C/5,5h	-86	-71	16
1600°C/5,5h	-13	-4	-42
1600°C/5,5h (p.i.) ^(*)	-14	52	35
1600°C/10h (p.i.) ^(*)	9	70	96

(*)- prensagem isostática durante 1 minuto à pressão de 0,15GN.m⁻².

Na tabela III-10 indicam-se os resultados experimentais de medidas de densidade obtidos para as amostras das três composições e na figura III-30 representa-se graficamente a evolução da densidade com o teor em ZrO₂ e com a temperatura de tratamento térmico. Os valores obtidos para a percentagem de densificação, Δd_r , estão indicados na tabela III-11.

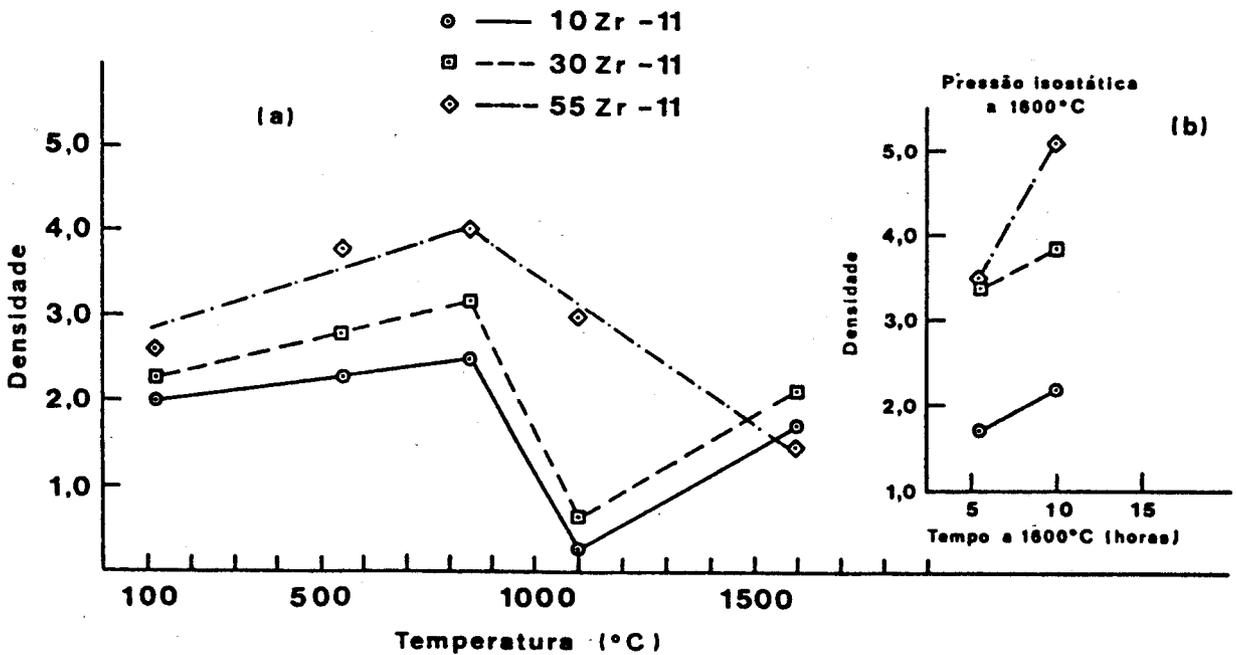


Figura III-30 - Densidade de amostras da série D.
 (a) - Variação com a temperatura de tratamento térmico.
 (b) - Variação com o tempo de tratamento a 1600°C, após prensagem isostática.

Na figura III-30 observa-se um aumento dos valores da densidade dos materiais para temperaturas de tratamento iguais ou inferiores a 850°C atingindo-se valores de densificação de

25% para a amostra 10Zr-11 e de 41 e 55%, respectivamente para as amostras com 30 e 55% molar em ZrO_2 , tabela III-11. Como seria de esperar, para igual temperatura de tratamento térmico, as amostras de teor mais elevado em ZrO_2 apresentam densidades e percentagens de densificação mais elevadas.

Para 1100°C, devido ao efeito de expansão, observa-se uma acentuada diminuição da densidade das amostras 10Zr-11 e 30Zr-11 e uma ligeira diminuição da densidade da amostra 55Zr-11. Para esta amostra o efeito de expansão a 1100°C foi evidenciado pelas medidas de densidade, pois a amostra não apresentava um aumento de volume apreciável. Efectuando o cálculo de Δd_r para $T_r=1100^\circ C$ obtém-se para a amostra 55Zr-11 uma densificação igual a 16% e igual a -86% e -71% para as amostras 10Zr-11 e 30Zr-11, respectivamente, tabela III-11. O valor mínimo de densidade da amostra 55Zr-11 obteve-se para uma temperatura de tratamento igual a 1600°C. A esta temperatura os valores de densidade obtidos para as amostras 10Zr-11 e 30Zr-11 aumentam novamente. Este comportamento explica-se como sendo devido ao facto de existir maior quantidade de fase líquida nestas amostras a esta temperatura, o que permite uma maior libertação de gases e a obtenção de uma estrutura mais densa. Com base nestas observações a extensão do efeito de expansão depende simultaneamente da composição da amostra e do tratamento térmico.

As amostras prensadas isostaticamente apresentam densidades e percentagens de densificação mais elevadas. Este aumento é mais acentuado para as amostras 30Zr-11 e 55Zr-11. O tempo de tratamento a 1600°C após prensagem isostática é também importante e, neste caso, as densidades mais elevadas correspondem a um tempo de tratamento igual a 10 horas. Nestas condições obteve-se para a amostra 55Zr-11 uma densificação igual a 96%.

Para a amostra 10Zr-11, após prensagem e tratamento a 1600°C durante 5,5 horas, obteve-se uma densidade praticamente igual à obtida para a mesma amostra tratada durante 5,5 horas a 1600°C, o que se atribui a deficientes condições de prensagem isostática. Para esta composição, o aumento de densidade das amostras devido a prensagem isostática não é tão acentuado como verificado para as outras composições.

A prensagem isostática teria sido mais eficaz na obtenção

de materiais de densidade elevada se tivesse sido efectuada após tratamento térmico das amostras pulverizadas a uma temperatura superior à temperatura de início do efeito de expansão. Desta forma eliminar-se-iam praticamente todos os gases residuais, além de se favorecer a eliminação da água.

A ocorrência deste efeito de expansão em materiais obtidos a partir de geles foi referida por outros autores. Kawaguchi et al. (1984) observaram este efeito em geles de sílica obtidos a partir de alcóxidos de silício e tratados termicamente a $\approx 800^{\circ}\text{C}$. Orgaz e Corral (1986) observaram este efeito a $\approx 1280^{\circ}\text{C}$ em vidros de sílica preparados por via coloidal.

O aparecimento deste efeito deve-se à libertação de gases a partir duma fase líquida e pode ter várias origens: gases ocluídos nos microporos, água livre, água devida a condensação de grupos OH^- e grupos orgânicos residuais. Na ausência de fase líquida a eliminação dos gases, água e orgânicos residuais conduz à fragmentação das amostras durante o seu tratamento térmico.

De acordo com o diagrama de fases proposto por Buttermann e Foster (1967) a presença de fase líquida deve ocorrer a temperaturas aproximadamente iguais ou superiores a 2000°C , dependendo do teor em ZrO_2 (ver figura III-18). No entanto, as amostras preparadas neste estudo apresentavam fase líquida após tratamento térmico durante 5,5 horas a 1100°C . Este abaixamento da temperatura liquidus do sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ pode explicar-se como sendo devido ao teor em água presente nestes materiais preparados a partir de alcóxidos. Isto está de acordo com estudos efectuados por Hetherington et al. (1964) sobre o efeito do teor em água na temperatura de transformação, T_0 , de vidros de sílica. Os autores observaram que um teor em água igual a 0,12% em peso produzia um abaixamento do valor de T_0 de $\approx 1190^{\circ}\text{C}$ para $\approx 1082^{\circ}\text{C}$.

Em vários estudos, realizados por outros autores, sobre a preparação de materiais do sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ pelo processo "sol-gel" este efeito de expansão não é mencionado.

Kamiya et al. (1980) não referem a ocorrência deste efeito em fibras tratadas a 1000°C . Uma das razões para não se observar este efeito pode dever-se ao facto de a temperatura de tratamento térmico ser insuficiente, ou então devido ao

processo de secagem. No entanto os autores não referem o processo de secagem utilizado.

Da mesma forma Nogami (1986) e Nogami e Tomozawa (1986) não referem o aparecimento deste efeito em materiais com 40 a 60% molar em ZrO_2 tratados a $1200^\circ C$. Isto pode dever-se ao facto de para estes teores em ZrO_2 a temperatura de $1200^\circ C$ ser insuficiente para observar este efeito ou, ainda, ao processo de secagem utilizado pelos autores e que foi referido em III-1.3.5. Nogami et al. (1988) também não referem a ocorrência deste efeito em geles com composição $5SiO_2.5ZrO_2$, tratados até $1300^\circ C$, o que se deve às condições de preparação utilizadas pelos autores: prensagem isostática de pós preparados a partir de TEOS e PrZr e calcinados previamente a $800^\circ C$ durante 2 horas. Isto está de acordo com o observado neste estudo para as amostras preparadas por prensagem isostática seguida de tratamento térmico a $1600^\circ C$.

O aumento dos valores de densidade de materiais do sistema SiO_2-ZrO_2 , preparados pelo processo "sol-gel", com a temperatura de tratamento térmico e o teor em ZrO_2 foi igualmente observado por diversos autores citados em III-1.3.5.

III-3.5 - Determinação da dureza Vickers e da tenacidade à fractura.

A dureza pode definir-se como a resistência dos materiais à penetração ou indentação (Branco, 1985). A tenacidade à fractura é uma medida da resistência dos materiais à propagação de fissuras, sendo considerada como uma constante do material (Donald, 1989). A determinação da dureza pode ser utilizada como uma aproximação grosseira para o cálculo da tensão de rotura. Podem determinar-se diferentes tipos de dureza: Brinell, Vickers, Rockwell e Knoop, consoante a geometria do indentador utilizado (Branco, 1985 e Orgaz, 1981).

Neste estudo optou-se pela determinação da dureza Vickers porque de acordo com estudos de Evans (1979) e Marion (1979) a melhor forma de determinar a tenacidade à fractura, K_{IC} , a partir do prolongamento radial das diagonais de indentação é através da utilização de uma pirâmide Vickers. Isto porque, segundo esses autores, esta pirâmide permite obter marcas de indentação mais fáceis de medir e resultados mais consistentes. O indentador utilizado na determinação da dureza Vickers é constituído por uma pirâmide quadrangular de diamante, sendo o ângulo formado pelas faces opostas da pirâmide igual a 136° . O número de dureza é definido neste caso pela razão entre a carga aplicada e a área de contacto da impressão. Considerando a o comprimento médio da diagonal da indentação a dureza Vickers, H_V , é dada pela equação:

$$H_V = 1,854 [P/a^2] \quad (\text{III-2})$$

em que P é a carga aplicada.

Neste caso, os materiais apresentavam uma forma irregular e para determinar a dureza e a tenacidade à fractura seria necessário embutir as amostras em araldite para polimento posterior. No entanto optou-se pela preparação das amostras na forma de lâminas devido ao facto de a transformação de $ZrO_2(t)$ em $ZrO_2(m)$ poder ocorrer quando o material é sujeito a esforços mecânicos como o polimento (Garvie, 1965), o que conduziria a valores de H_V inferiores.

Não foi possível determinar a microdureza e a tenacidade à fractura da amostra 55Zr-11, tratada durante 5,5 horas a 550 e

850°C, devido ao facto de a superfície da amostra se apresentar estriada e irregular, o que não permitiu a definição das diagonais de indentação.

Não se determinou a dureza Vickers em amostras das séries A, B e C porque se verificou que os materiais obtidos não eram homogêneos e ainda porque, para composições de teor em ZrO₂ superior a 10 moles por cento, os materiais se desfaziam facilmente durante o manuseamento. Também não se determinou para amostras tratadas a temperaturas superiores a 850°C, devido à fraca consistência das amostras provocada por um aumento exagerado de volume, efeito de expansão, que conduziu a materiais extremamente leves e porosos que se desfaziam facilmente. No entanto, mediu-se a dureza Vickers das amostras 30Zr-11 e 55Zr-11 após prensagem isostática e tratamento térmico a 1600°C durante 10 horas.

Para efectuar as indentações utilizou-se um microindentador Shimadzu Dataletty 150 com uma pirâmide de indentação Vickers, aplicando-se uma carga de 1kg-f durante 15 segundos. Para todas as amostras as diagonais médias de indentação e os seus prolongamentos radiais mediram-se logo após a cessação de aplicação da carga por razões que adiante se referem. Para a medição das diagonais e dos seus prolongamentos utilizou-se a unidade digital Dataletty acoplada ao microdurómetro. As marcas de indentação foram realizadas em vários pontos da amostra, sendo a distância entre os centros de duas marcas superior a aproximadamente 3 vezes a diagonal da marca de indentação. Além disso, a distância entre o centro da marca de indentação e os bordos da peça foi sempre aproximadamente superior a 2 vezes a diagonal da marca de indentação. Efectuaram-se 20 medidas para cada amostra. Calculou-se ainda o desvio padrão, σ_{n-1} , para todos os valores de dureza Vickers. Calculou-se também o coeficiente de dispersão, C_D , definido da seguinte forma:

$$C_D = s/\bar{X} \quad (\text{III-3})$$

em que s é o desvio padrão e \bar{X} a média aritmética. Este coeficiente vem expresso em percentagem e, obviamente, é independente das unidades adoptadas para a dureza Vickers.

Apesar de Branco (1985) considerar que no caso de determinação da dureza com uma pirâmide de indentação Vickers,

os valores de H_v obtidos são independentes da carga, Frischat (1983) considera que, principalmente no caso dos vidros, tal não sucede.

De acordo com um estudo realizado por Frischat (1983) a determinação da microdureza em condições estáticas tem a desvantagem, principalmente no caso dos vidros, de a indentação poder, em parte, recuperar elasticamente após remoção da carga. Desta forma é de esperar que os valores de dureza vão depender do valor da carga aplicada.

Para este sistema não se verificou experimentalmente esta dependência, mas de acordo com resultados obtidos para amostras do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, parágrafo IV-3.5, H_v depende do valor da carga aplicada. No entanto, como as medidas de dureza se efectuaram para o mesmo valor de carga de indentação é possível comparar os diversos valores obtidos para as amostras dos três sistemas de composição estudados neste trabalho. A medição das diagonais de indentação foi realizada logo após cessar a aplicação da carga. A conveniência deste procedimento foi referida por Anstis et al. (1981) que verificaram experimentalmente o aumento do comprimento dos prolongamentos radiais das diagonais de indentação com o intervalo de tempo decorrido após indentação. Estes autores referiram ainda que a utilização deste método em bases comparativas na determinação da tenacidade era perfeitamente adequado.

Neste estudo a determinação da tenacidade à fractura efectuou-se por um processo semelhante ao seguido por Nogami e Tomozawa (1986). Segundo estes autores que se basearam em estudos de Niihara et al. (1982), o valor de K_{IC} pode calcular-se através da seguinte expressão:

$$K_{IC} = 0,055 H_v a^* (l/a)^{-*} \quad (\text{III-4})$$

sendo H_v , a microdureza Vickers, a , a diagonal média de indentação e l o prolongamento radial da diagonal média de indentação. De acordo com Niihara et al. (1982), para que os prolongamentos radiais possam ser considerados do tipo "Palmqvist" a razão l/a deverá satisfazer a condição seguinte:

$$0,25 \leq (l/a) \leq 2,5 \quad (\text{III-5})$$

A utilização desta técnica para a determinação da tenacidade à fractura tem como vantagens a simplicidade e a facilidade de execução, aliadas ao facto de se poder efectuar um grande número de ensaios em amostras de dimensões demasiado reduzidas para a realização de testes convencionais de determinação de K_{Ic} (François e McLaren, 1982). Este é o caso dos materiais preparados por "sol-gel" devido à elevada fragmentação que ocorre durante a secagem e o tratamento térmico.

No entanto, deve referir-se que a grandeza dos valores obtidos por este método de indentação pode diferir da grandeza dos valores obtidos pelos métodos convencionais (Marion, 1979). Este autor refere ainda que os resultados obtidos para a tenacidade à fractura por este método não são influenciados pela distribuição de fissuras pré-existente no material. Refere também que é conveniente utilizar cargas elevadas para que a existência de tensões residuais não influencie os valores de l (prolongamentos radiais das diagonais médias de indentação). Por esta razão a carga aplicada neste estudo foi igual a 1kg-f.

III-3.5.1 - Dureza Vickers. Resultados obtidos.

Analisando a tabela III-12 verifica-se que para as mesmas condições de tratamento térmico, temperatura e tempo, obtêm-se valores de H_v superiores para a amostra com teor mais elevado em ZrO_2 , 30Zr-11. Observa-se ainda que a microdureza das duas amostras aumenta com a temperatura de tratamento até 850°C. Como a amostra 10Zr-11 permanece amorfa após tratamento térmico a 550 e 850°C o aumento de dureza Vickers atribui-se ao aumento da densificação do material. No caso da amostra 30Zr-11 este aumento da dureza Vickers, além de estar relacionado com o aumento de densificação pode atribuir-se ainda à formação de $ZrO_2(t)$.

Estudou-se ainda o efeito do tempo de permanência a 850°C. Para as amostras com 30% molar em ZrO_2 os valores de H_v aumentaram com o tempo de tratamento a 850°C o que está de acordo com a maior formação de fase tetragonal e com o maior grau de densificação do material, figura III-31. Para as amostras com 10% molar em ZrO_2 observa-se igualmente um aumento

dos valores de H_v quando o tempo de tratamento a 850°C é prolongado de 5,5 horas para 30 horas. Para 20 horas de permanência a 850°C aparentemente não houve alteração do valor de microdureza relativamente ao obtido para um tempo de permanência de 5,5 horas.

Com base nestes resultados pode concluir-se que nos materiais estudados, um aumento do teor em ZrO_2 de 10 para 30% molar conduz a um aumento da dureza. Esta conclusão é limitada às condições de tratamento térmico utilizadas neste estudo. Verificou-se ainda que o aumento da temperatura de tratamento até 850°C e que o aumento do tempo de permanência a 850°C até um tempo igual a 30 horas, conduzem a valores de H_v mais elevados, figura III-31.

Tabela III-12 - Dureza Vickers, H_v , e respectivos coeficientes de dispersão, C_D , obtidos para amostras da série D tratadas a diferentes temperaturas.

Tratamento térmico ($^\circ\text{C}/\text{horas}$)	10Zr-11		30Zr-11	
	H_v ($\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$)	C_D (%)	H_v ($\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$)	C_D (%)
$550^\circ\text{C}/5,5\text{h}$	0,95	4	2,21	5
$850^\circ\text{C}/5,5\text{h}$	2,20	13	6,60	5
$850^\circ\text{C}/20\text{h}$	2,20	5	7,00	21
$850^\circ\text{C}/30\text{h}$	2,80	9	7,50	21

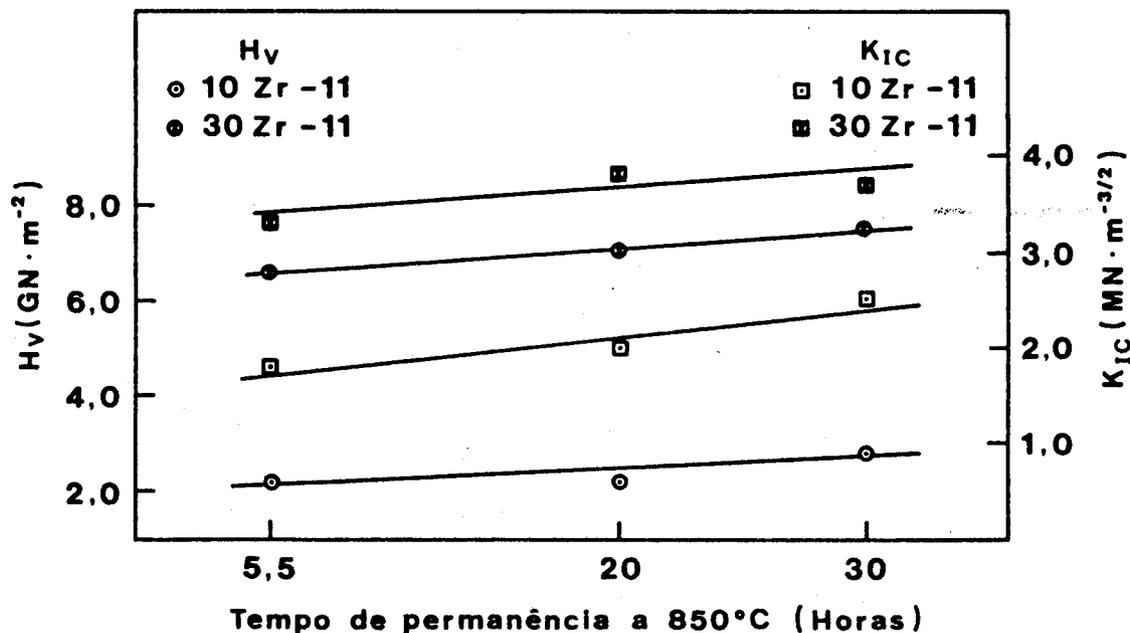


Figura III-31 - Dureza Vickers, H_v , e tenacidade à fractura, K_{1c} , de amostras da série D tratadas a 850°C durante 5,5, 20 e 30 horas.

Na tabela III-12 pode observar-se que os valores do coeficiente de dispersão obtidos variam entre 4 e 21%, para as amostras tratadas a 550 e 850°C. O valor de 21% é muito elevado e foi obtido para a amostra 30Zr-11 tratada a 850°C durante 20 e 30 horas. Desta forma, a variação observada para os valores de H_v com o tempo de tratamento a 850°C deve ser encarada com reservas uma vez que a incerteza das medidas é demasiado elevada.

As amostras 30Zr-11 e 55Zr-11 prensadas isostaticamente e tratadas durante 10 horas a 1600°C apresentam coeficientes de dispersão iguais a 6 e 9%, respectivamente, o que se pode considerar aceitável. Frischat (1983) obteve valores para o coeficiente de dispersão entre 3 e 13%.

O maior valor de H_v foi obtido para a amostra 30Zr-11, $14\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$, enquanto a amostra 55Zr-11 apresenta um valor inferior, $9,8\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$. Esta diferença não se atribui a diferenças nas fases cristalinas formadas uma vez que se verificou, parágrafo III-3.2, que as fases cristalinas formadas eram as mesmas nas duas amostras. No entanto, poderia atribuir-se a diferenças microestruturais relacionadas com o processo de prensagem, embora estas diferenças não sejam observáveis nas microfotografias obtidas para estas amostras (ver o parágrafo III-3.7).

A utilização de prensagem isostática permitiu elevar consideravelmente os valores de dureza Vickers obtidos o que, considerando a natureza microporosa dos materiais obtidos após tratamento térmico a 550 e 850°C, era de esperar.

Estes resultados apontam assim para a necessidade de controlar os processos de secagem e de densificação de forma a evitar a formação de poros. Obviamente interessa estudar e controlar o próprio processo de hidrólise, uma vez que existe uma relação entre as propriedades dos materiais obtidos e o processo de hidrólise. Esta relação é mais evidente para os outros dois sistemas estudados neste trabalho, (ver os parágrafos IV-3.5 e V-3.5).

A variação de H_v com o teor em ZrO_2 e com a temperatura de tratamento térmico, observada neste estudo, está de acordo com estudos realizados por outros autores (Nogami, 1985 e Nogami e

Tomozawa, 1986).

Os valores de dureza obtidos por Nogami e Tomozawa (1986) não são muito diferentes dos obtidos neste estudo para a amostra 30Zr-11. Com efeito, o valor de dureza obtido para esta amostra tratada a 850°C durante 5,5 horas (6,60 GN.m⁻²) é praticamente igual ao obtido pelos autores para um vidro amorfo com 60% molar em ZrO₂ tratado a 800°C durante 1 hora (6,37 GN.m⁻²). Analogamente o valor de dureza obtido para a amostra 30Zr-11 tratada a 850°C durante 30 horas (7,50GN.m⁻²) é praticamente igual a ao obtido pelos referidos autores para um vidro cerâmico com 60% molar em ZrO₂ tratado a 1100°C durante 20 horas (7,57 GN.m⁻²). No entanto, como as condições de preparação utilizadas neste estudo foram diferentes das utilizadas por Nogami e Tomozawa (1986), o facto de se obterem valores de dureza iguais para amostras com composições tão diferentes está relacionado com a microestrutura dos materiais. Por outro lado, como se referiu no Capítulo II, a microestrutura destes materiais está directamente relacionada com as condições de preparação utilizadas.

Nogami e Tomozawa (1986) não referem a ocorrência do efeito de expansão a 1100°C, o que se deve ao elevado teor em ZrO₂ dos materiais preparados pelos autores. Estes autores consideraram que os valores de microdureza por eles obtidos eram independentes da carga aplicada, o que está em desacordo com estudos de Frischat (1985) e com resultados obtidos neste estudo, parágrafo IV-3.5.

III-3.5.2 - Tenacidade à fractura, K_{IC}. Resultados obtidos.

Os valores de tenacidade à fractura obtidos para as amostras 10Zr-11 e 30Zr-11 estão indicados na tabela III-13 e na figura III-31 representam-se em função do tempo de permanência a 850°C.

O comportamento da tenacidade à fractura é semelhante ao observado para a dureza Vickers: aumenta com o teor em ZrO₂ e com a temperatura de tratamento térmico. Verifica-se ainda que o valor de K_{IC} aumenta com o tempo de permanência a 850°C até 30 horas. No entanto, a amostra 30Zr-11 depois de 30 horas a 850°C apresenta um valor de K_{IC} praticamente igual ao obtido

para a mesma amostra depois de 20 horas a 850°C.

De acordo com estes resultados o óxido de zircónio contribuiu para a tenacificação de materiais vítreos, aparentemente por um mecanismo semelhante ao referido para os materiais cerâmicos e que se baseia na transformação de partículas de $ZrO_2(t)$ em $ZrO_2(m)$, induzida pelo campo local duma fissura em propagação.

Tabela III-13 - Tenacidade à fractura, K_{Ic} , de amostras da série D tratadas a diferentes temperaturas.

Tratamento térmico (°C/horas)	K_{Ic} (MN.m ^{-3/2})	
	10Zr-11	30Zr-11
550°C/5,5h	1,2	1,4
850°C/5,5h	1,8	3,3
850°C/20h	2,0	3,8
850°C/30h	2,5	3,7

A tenacidade à fractura obtida para a amostra 30Zr-11 tratada 30 horas a 850°C (3,70 MN.m^{-3/2}) é inferior ao valor obtido por Nogami e Tomozawa (1986) para um vidro cerâmico com 60% molar em ZrO_2 tratado termicamente a 1100°C durante 20 horas (4,76 MN.m^{-3/2}). O maior valor obtido por estes autores pode ser devido ao teor mais elevado em zircónia dos materiais, além de depender da microestrutura dos materiais, ou seja das condições de preparação.

III-3.6 - Microestrutura das amostras.

Observou-se a microestrutura das amostras por microscopia electrónica de varrimento, MEV e de transmissão, MET.

No primeiro caso observou-se a morfologia dos materiais obtidos em diferentes condições experimentais e após tratamento a diferentes temperaturas. Por microscopia de transmissão observaram-se as fases cristalinas formadas em duas amostras da série B com 30% molar em ZrO_2 , após tratamento térmico.

III-3.6.1 - Amostras preparadas com AcAcZr.

As microfotografias da figura III-32 obtidas em microscopia de varrimento para as amostras 30Zr-5 e 30Zr-7 tratadas a $550^\circ C$ apresentam um aspecto bastante semelhante com uma superfície homogénea e rugosa. Após tratamento a $1100^\circ C$, figura III-33, as amostras apresentam um menor grau de rugosidade e na superfície da amostra 30Zr-7 podem observar-se poros.

A análise de microfotografias destas amostras depois de tratadas a $850^\circ C$ obtidas em microscopia de transmissão permitiu a observação de cristais de $ZrO_2(m)$ e de $ZrO_2(t)$, figura III-34. A microfotografia da amostra 30Zr-5 tratada a $850^\circ C$ e apresenta cristais de $ZrO_2(t)$ e a microfotografia da amostra 30Zr-7 tratada à mesma temperatura, apresenta cristais de $ZrO_2(m)$. Para esta amostra não se observaram cristais de $ZrO_2(t)$ e, no entanto, de acordo com resultados de difracção de raios X e de espectroscopia de infra-vermelho esses cristais deveriam aparecer. O tamanho dos cristais medidos nas microfotografias é igual a $\approx 19nm$, $ZrO_2(t)$ e igual a $\approx 130nm$, $ZrO_2(m)$, o que está de acordo com o critério de Garvie (1965) para a estabilização da zircónia tetragonal.

III-3.6.2 - Amostras preparadas com PrZr.

Na figura III-35 pode observar-se a morfologia das amostras da série D depois de uma permanência de 5,5 horas a $850^\circ C$. A observação efectuou-se numa zona de fractura recente e verifica-se que as amostras 10Zr-11 e 30Zr-11 apresentam linhas de fractura concoidal típica dos vidros e uma superfície homogénea e lisa. A amostra 55Zr-11, figura II-35c, apresenta

uma superfície homogênea e rugosa observando-se uma linha de fractura. A observação destas amostras com contraste de número atômico não permitiu detectar qualquer diferença de composição.

Na figura III-36 observa-se que a amostra 30Zr-11, depois de tratada termicamente durante 5,5 horas a 1100°C e a 1300°C, se apresenta extremamente porosa, sendo constituída por um emaranhado de fibras devido à ocorrência do efeito de expansão. A observação a maiores aumentos, microfot. III-36c, dum das "fibras" permite ver que estas apresentam uma superfície lisa com contornos estriados.

A amostra 55Zr-11 tratada a 1100°C apresenta uma superfície rugosa e homogênea, microfot. III-37a. Para tratamento térmico a 1300°C, microfot. III-37b, a amostra apresenta em algumas zonas a existência de fendas e para maiores aumentos, 7600x, verifica-se que a superfície apresenta separação de fases, microfot. III-37c.

A análise de microfotografias obtidas para estas amostras tratadas 5,5 horas a 1600°C permite observar o aparecimento de porosidade para a amostra 55Zr-11, microfot. III-38b. Observa-se nitidamente o maior grau de porosidade desta amostra após tratamento a 1600°C sendo o seu aspecto semelhante ao observado para as amostras 10Zr-11 e 30Zr-11 tratadas a 1100°C. Explica-se assim a menor densidade obtida para esta amostra apenas a esta temperatura enquanto que para as amostras de teor menor ou igual a 30% molar em ZrO_2 se obteve uma densidade mínima para a temperatura de 1100°C.

A ocorrência de separação de fases na amostra 55Zr-11 aparece claramente nas microfotografias III-38b e III-38c.

A amostra 30Zr-11 tratada durante 5,5 horas a 1600°C apresenta uma elevada porosidade, microfot. III-38a, mas completamente diferente do apresentado pela amostra 55Zr-11. Pode ver-se que na amostra 30Zr-11 as superfícies interporos se apresentam mais compactas, o que está de acordo com os resultados de densidade, figura III-30, em que para esta temperatura se verificava uma tendência para o aumento da densidade.

Para procurar obter uma maior densificação prensaram-se isostaticamente as amostras nas condições anteriormente descritas. Nas figuras III-39 a III-44 pode observar-se a microestrutura obtida. As três amostras apresentam separação de

fases e a proporção de fase separada aumenta com o teor em ZrO_2 . Na amostra 55Zr-11 a separação de fases está disseminada por toda a amostra, figura III-42. De acordo com uma análise realizada com microsonda e por observação com contraste de n_0 atômico, microfot. III-40c, a fase separada que aparece mais clara nas microfotografias é mais rica em ZrO_2 .

Para as três composições verificou-se que ocorre separação de fases a temperaturas muito inferiores às indicadas pelo diagrama de equilíbrio. Este comportamento em materiais obtidos pelo método dos alcóxidos foi relatado por Chen e James (1988) num vidro de composição SiO_2-Li_2O e por Low e Mcpherson (1989) em materiais do sistema SiO_2-ZrO_2 . De acordo com o diagrama de fases proposto para o sistema SiO_2-ZrO_2 por Buttermann e Foster (1967) (figura III-18, parágrafo III-3.2), a região de dois líquidos aparece a $\approx 2250^\circ C$. A diminuição da temperatura a que aparece fase líquida nas amostras estudadas é devida à presença de água residual como consequência do método de preparação, tal como se referiu anteriormente, parágrafo III-3.4.

Na figura III-39 observa-se que a amostra 10Zr-11 se apresenta mais compacta continuando a existir poros de variadas dimensões e na microfot. III-39b observa-se a ocorrência de separação de fases.

A amostra 30Zr-11 depois de prensada isostaticamente e tratada a $1600^\circ C$ (5,5 horas) continua a apresentar porosidade como se pode verificar nas microfotografias III-40a e III-40b. Esta amostra apresenta igualmente a ocorrência de separação de fases no interior dos poros e de toda a superfície da amostra. A fase mais clara foi identificada como sendo uma fase de maior densidade por contraste de número atômico, microfot. III-40c. Na figura III-41 observa-se esta separação de fases no interior dum poro da amostra 30Zr-11. A amostra 55Zr-11 depois de prensada isostaticamente e tratada a $1600^\circ C$ durante 5,5 horas, apresenta o mesmo aspecto da amostra 30Zr-11, figura III-42.

Em seguida analisam-se as microfotografias obtidas para as amostras 30Zr-11 e 55Zr-11 prensadas isostaticamente e tratadas durante 10 horas a $1600^\circ C$, figuras III-43 e III-44. Na figura III-43 verifica-se que ainda se observam poros de dimensões apreciáveis e continua a observar-se a existência de separação de fases, confirmada por contraste de número atômico, microfotog. III-43c. Nas microfotografias da figura III-44

obtidas para a amostra 55Zr-11 observa-se que as duas fases estão disseminadas por toda a amostra e observa-se ainda a presença de poros. Apesar da existência desses poros esta amostra apresenta o maior valor de densificação ($\approx 96\%$). Desta forma poderia pensar-se que é possível obter maiores valores de densificação para todas as amostras actuando ao mesmo tempo com os factores temperatura/tempo utilizados no tratamento térmico e pressão/tempo utilizados na prensagem isostática.

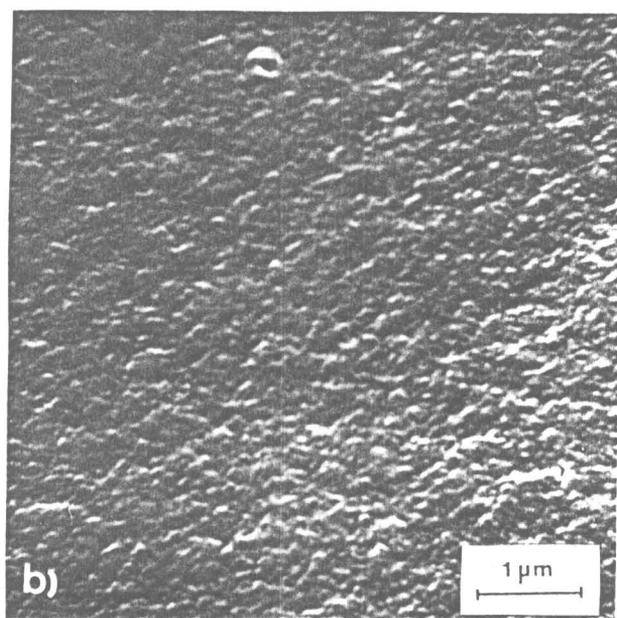
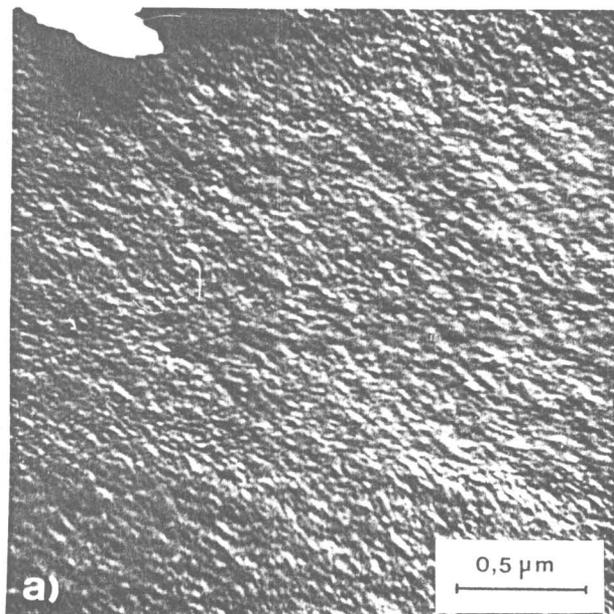


Figura III-32 - Microestrutura das amostras (a)- 30Zr-5 e (b)- 30Zr-7, tratadas a 550°C durante 5,5 horas (MEV).

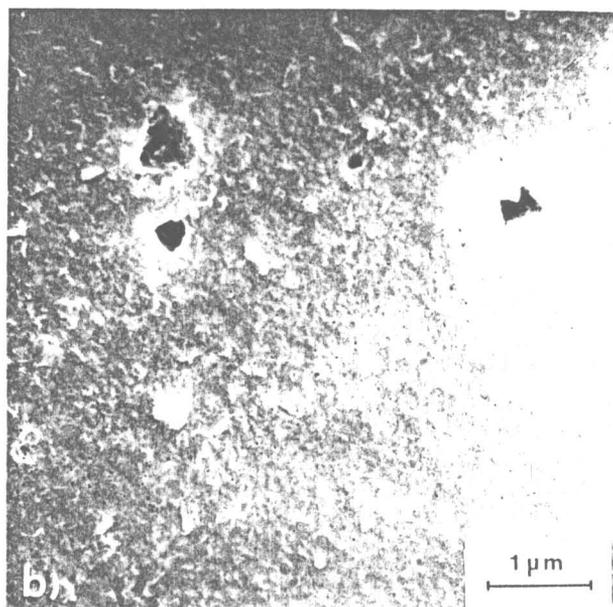
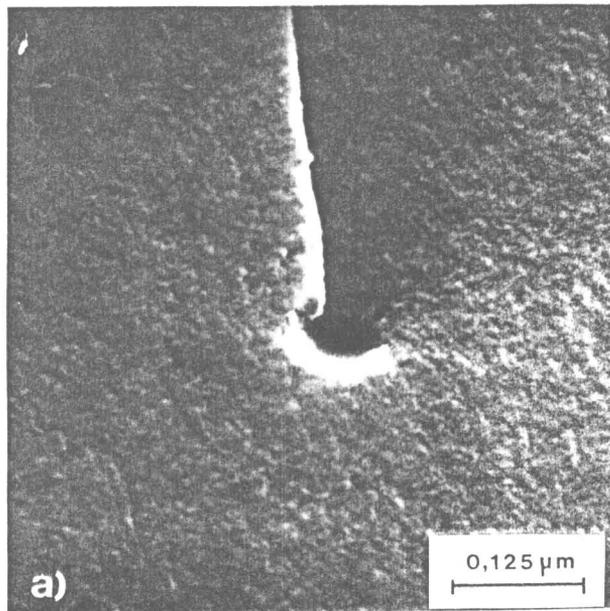


Figura III-33 - Microestrutura das amostras (a)- 30Zr-5 e (b)- 30Zr-7, tratadas a 1100°C durante 1 hora (MEV).

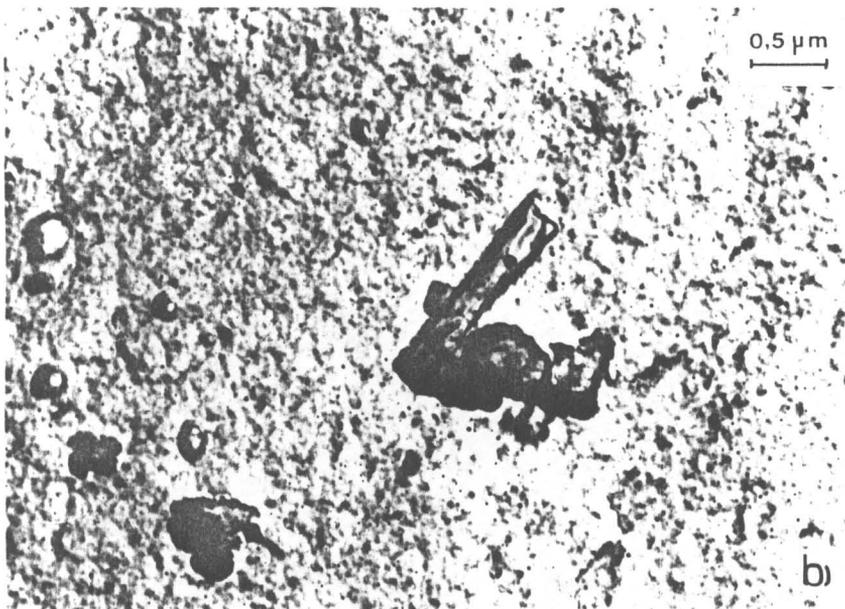
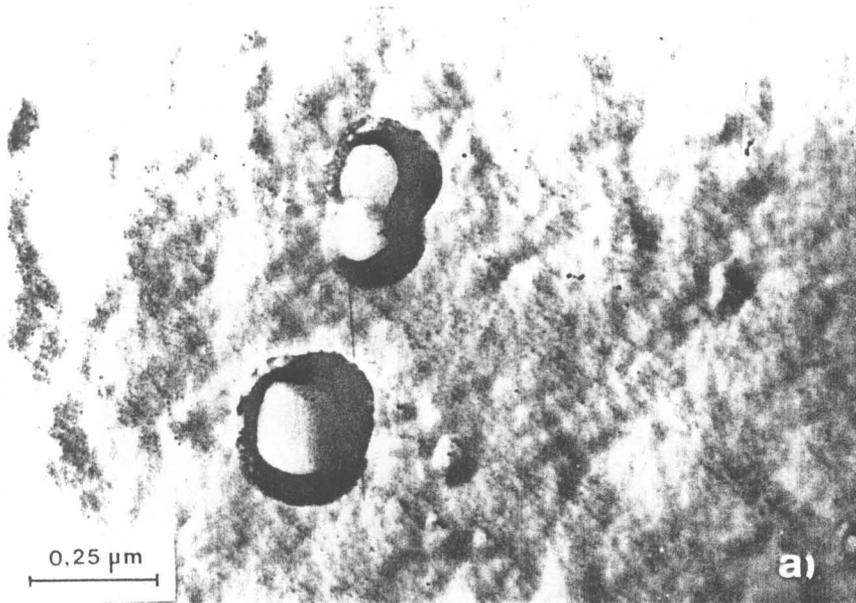


Figura III-34 - Microestrutura das amostras (a)- 30Zr-5 e (b)- 30Zr-7 tratadas a 850°C durante 5,5 horas (MET).

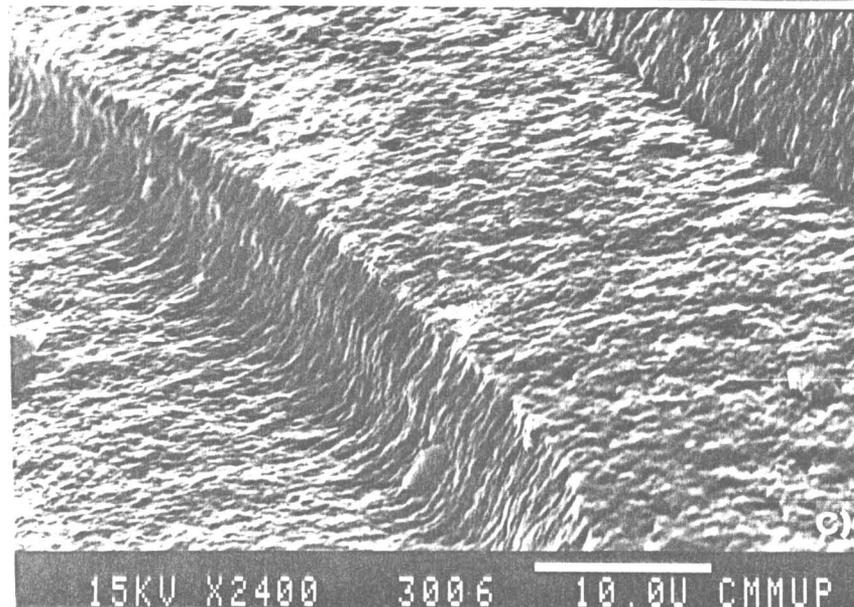
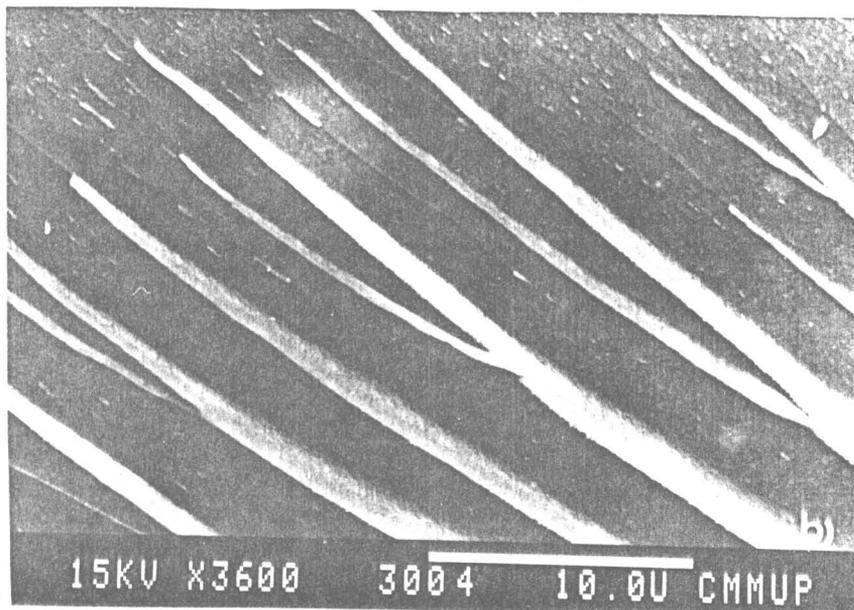
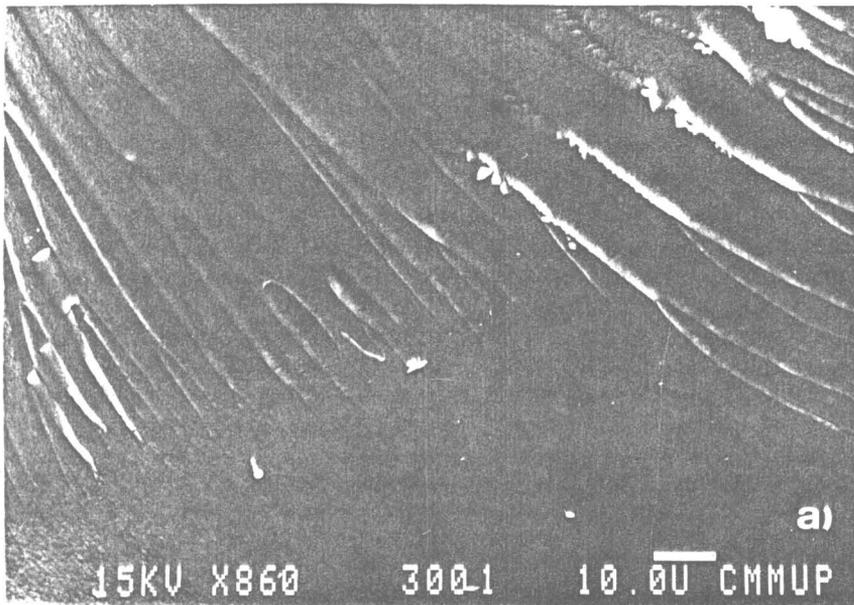


Figura III-35 - Microestrutura das amostras da série D após tratamento térmico durante 5,5 horas a 850°C. (a)- 10Zr-11, (b)- 30Zr-11 e (c)- 55Zr-11.

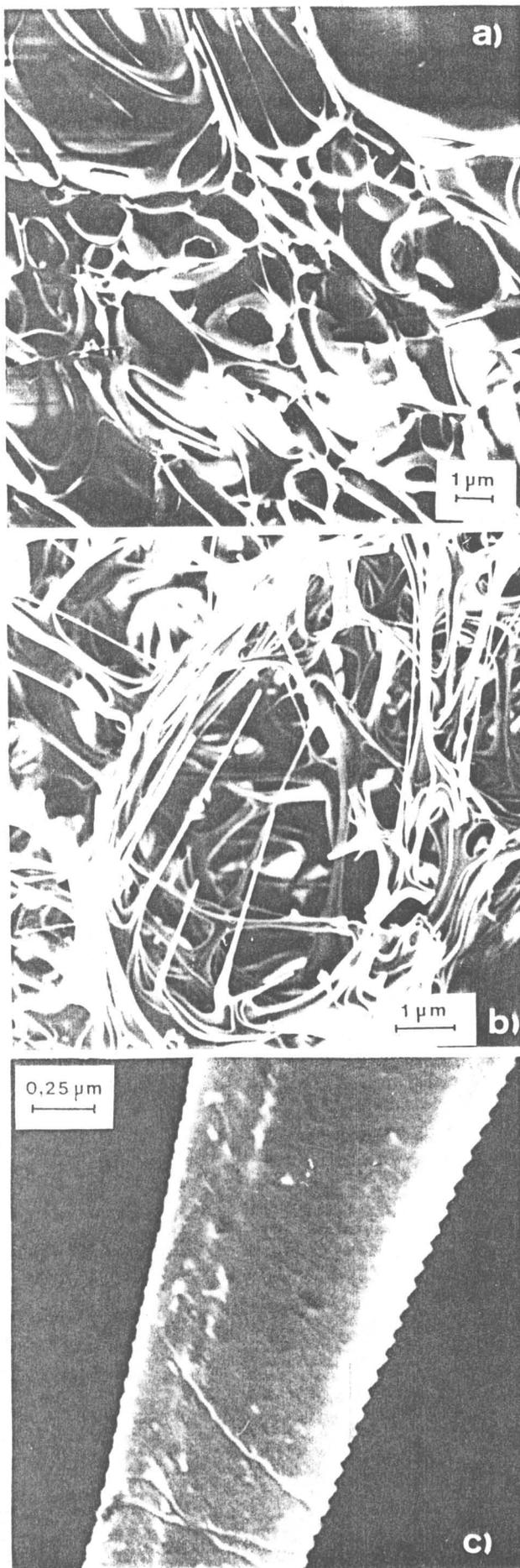


Figura III-36 - Microestrutura da amostra 30Zr-11 tratada durante 5,5 horas a (a)- 1100°C e a (b)- 1300°C. (c)- pormenor ampliado duma das fibras observadas na microf. III-36b.

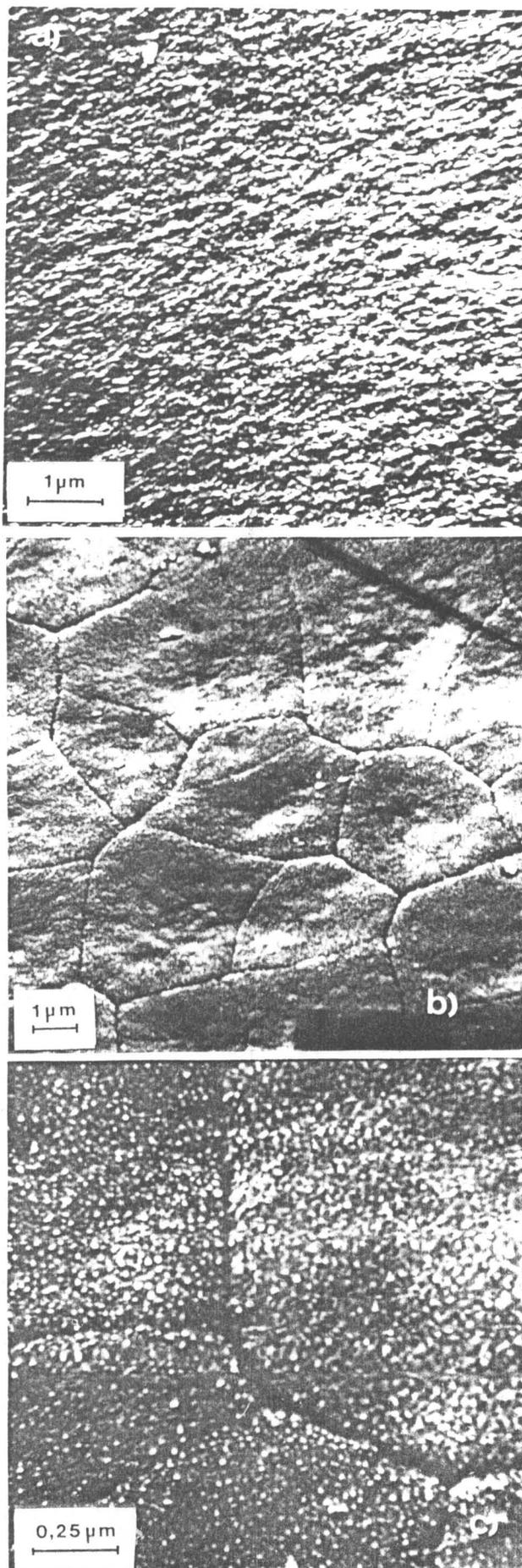
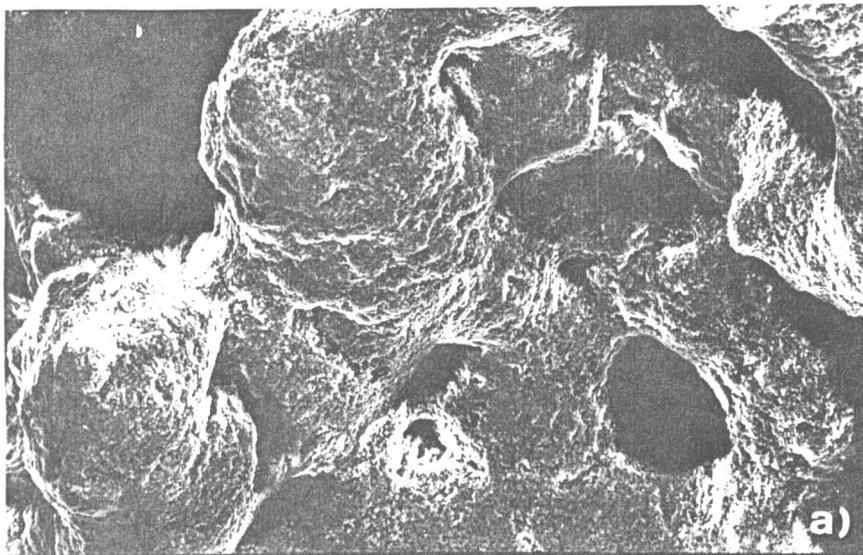
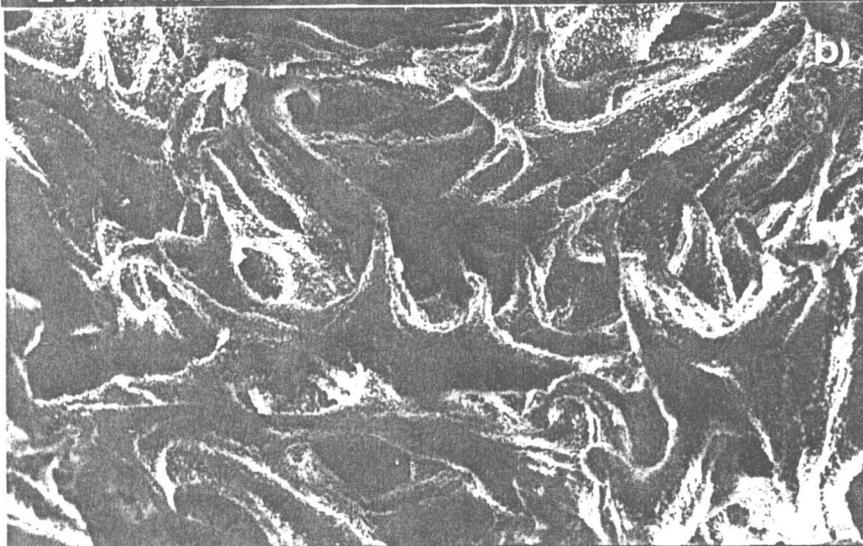


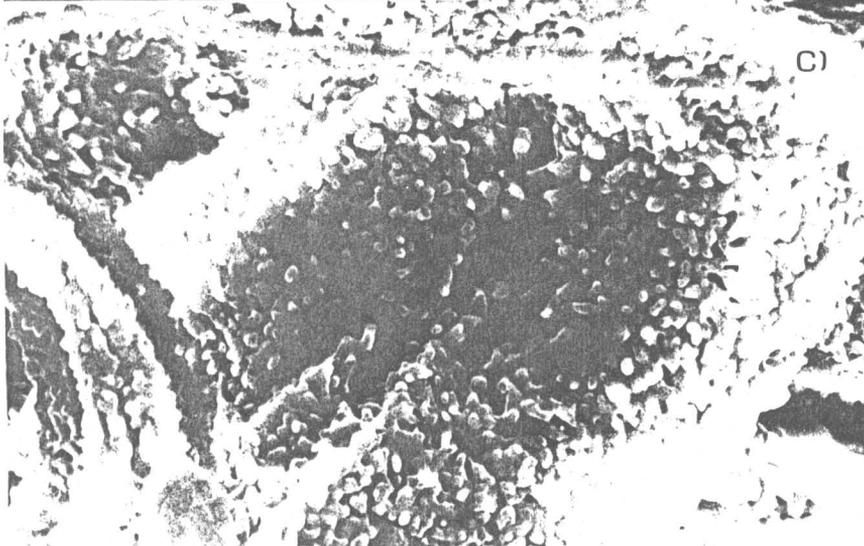
Figura III-37 - Microestrutura da amostra 55Zr-11 tratada durante 5,5 horas a (a)- 1100°C e a (b) e (c)- 1300°C.



25KV X1000 0048 10.00 CMMUP



25KV X1000 0051 10.00 CMMUP



25KV X4300 0052 1.00 CMMUP

Figura III-38 - Microestrutura da amostra (a)- 30Zr-11 e da amostra (b) e (c)- 55Zr-11, após tratamento térmico a 1600°C durante 5,5horas.

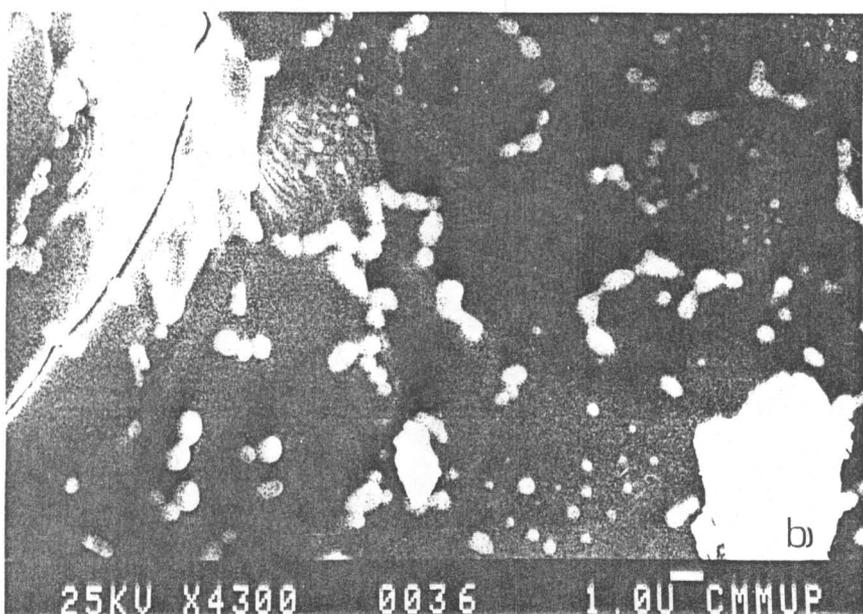
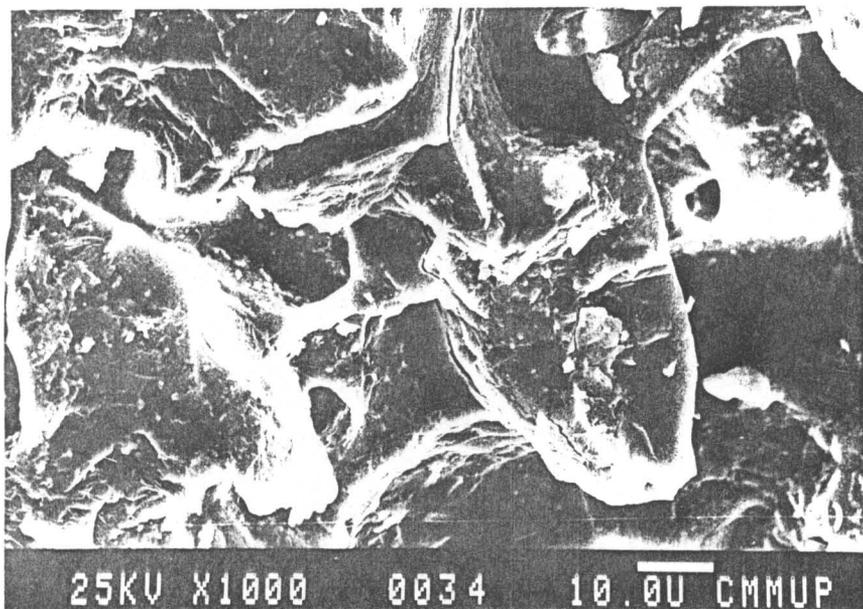
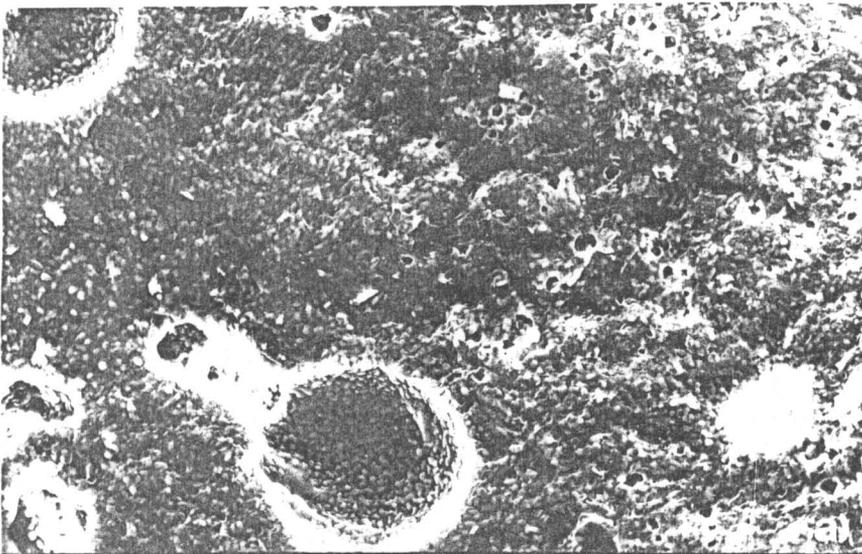
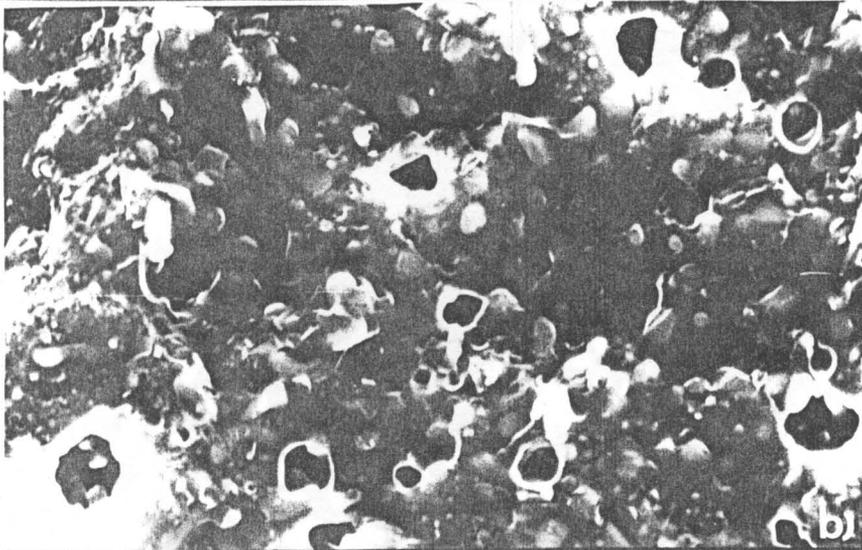


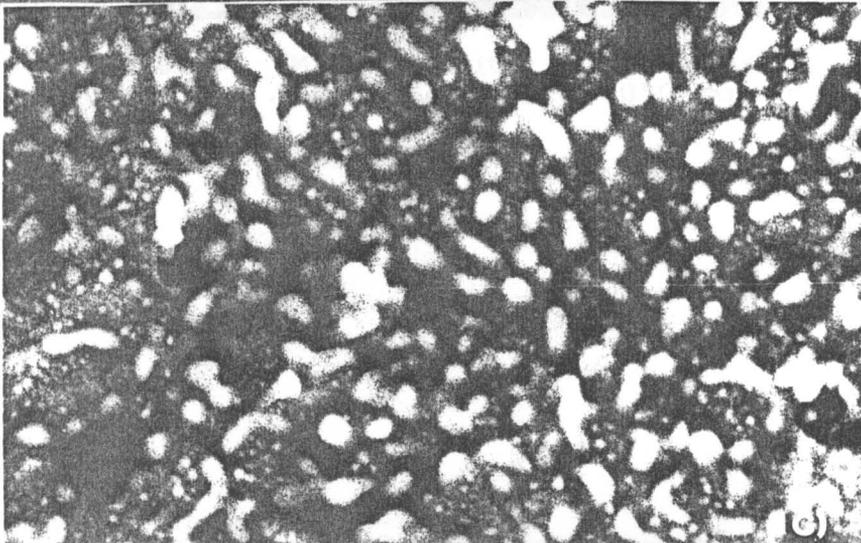
Figura III-39 - (a) e (b)- Microestrutura da amostra 10Zr-11 após prensagem isostática e tratamento a 1600°C durante 5,5 horas.



25KV X1000 0039 10.00 CMMUP



25KV X4300 0040 1.00 CMMUP



25KV X4300 0041 1.00 CMMUP

Figura III-40 - (a) e (b)- Microestrutura da amostra 30Zr-11 após prensagem isostática e tratamento a 1600°C durante 5,5 horas. (c)- Observação, com contraste de número atômico, da zona da amostra apresentada na microfot. III-40b.

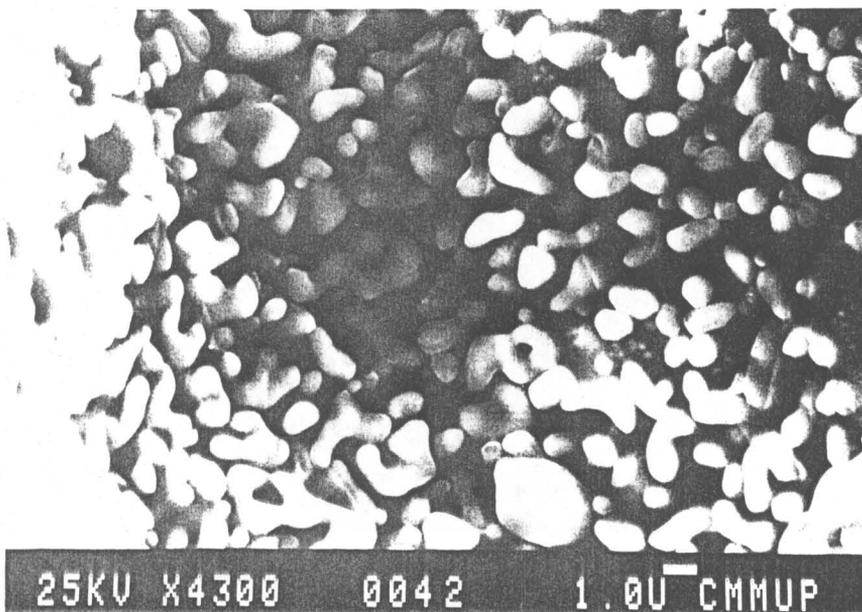


Figura III-41 - Microestrutura da amostra 30Zr-11 após prensagem isostática e tratamento a 1600°C durante 5,5 horas.

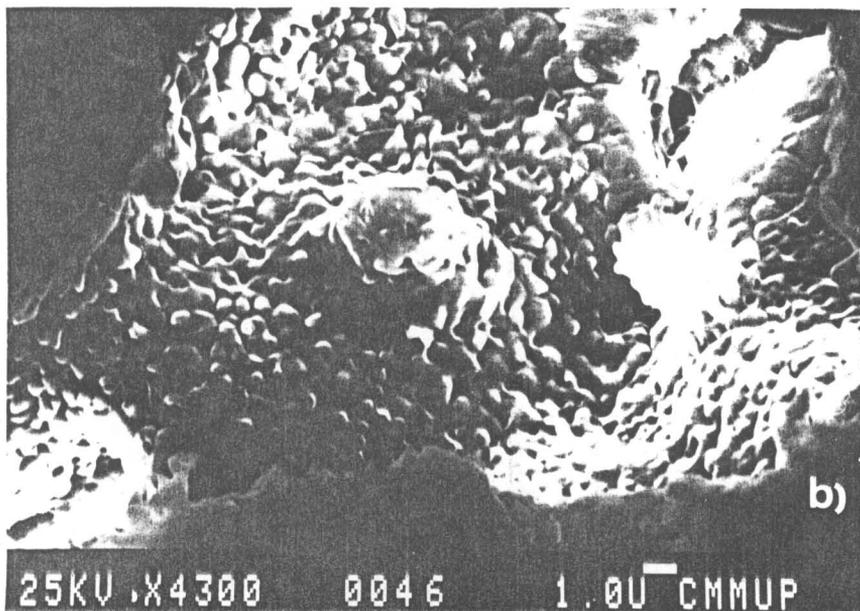
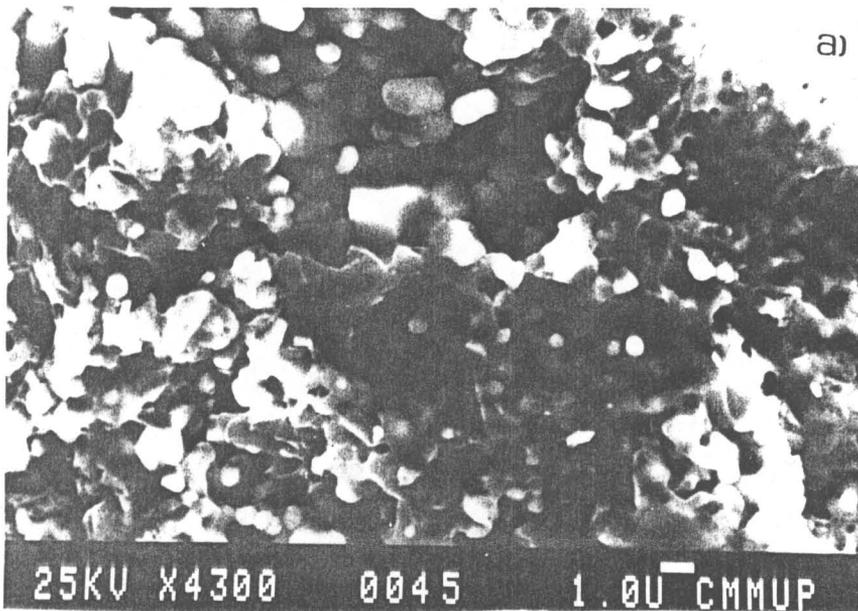
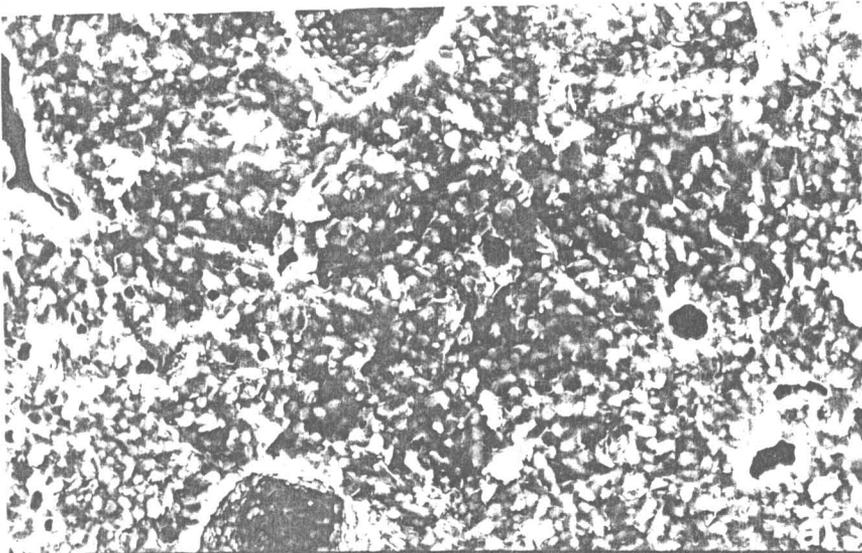


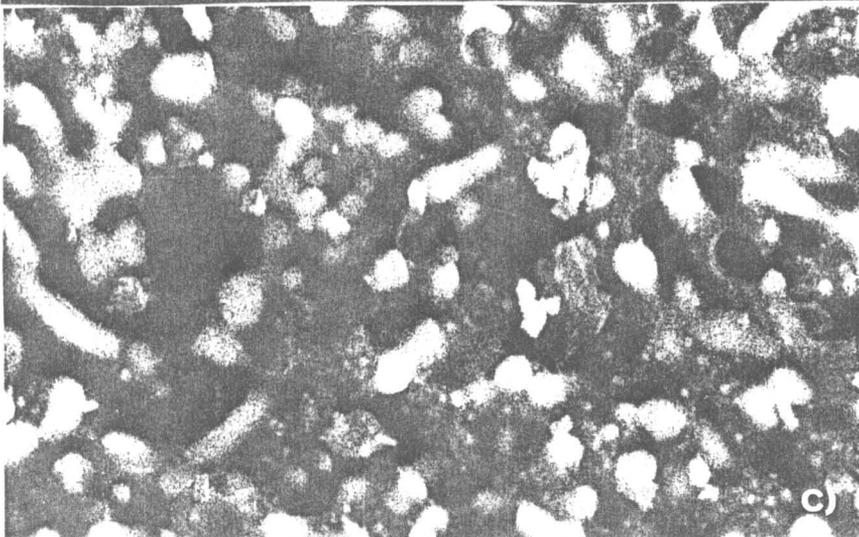
Figura III-42 - (a) e (b)- Microestrutura da amostra 55Zr-11 após prensagem isostática e tratamento a 1600°C durante 5,5 horas.



25KV X1000 0054 10.00 CMMUP



25KV X4300 0055 1.00 CMMUP



25KV X4300 0056 1.00 CMMUP

Figura III-43 - (a) e (b)- Microestrutura da amostra 30Zr-11 após prensagem isostática e tratamento a 1600°C durante 10 horas. (c)- Observação, com contraste de número atômico, da zona apresentada na microfot. III-43b.

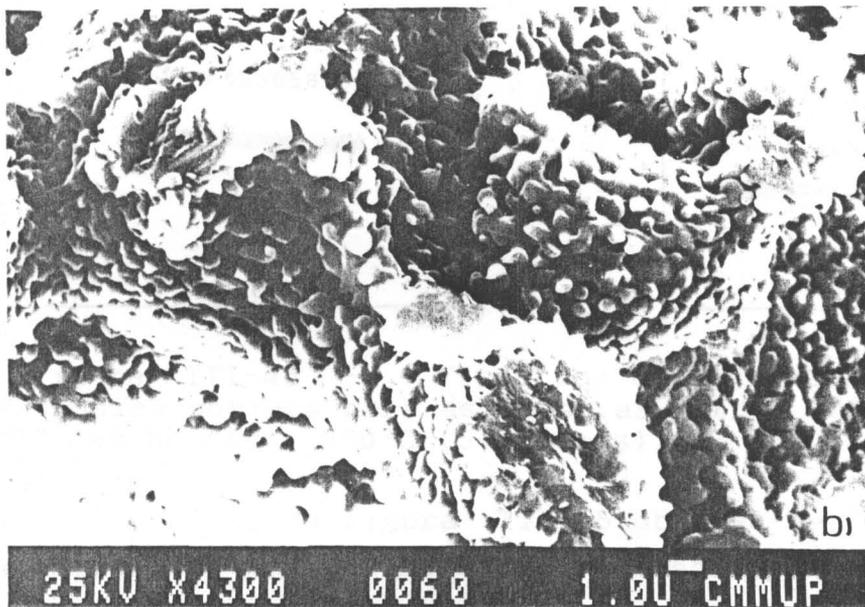
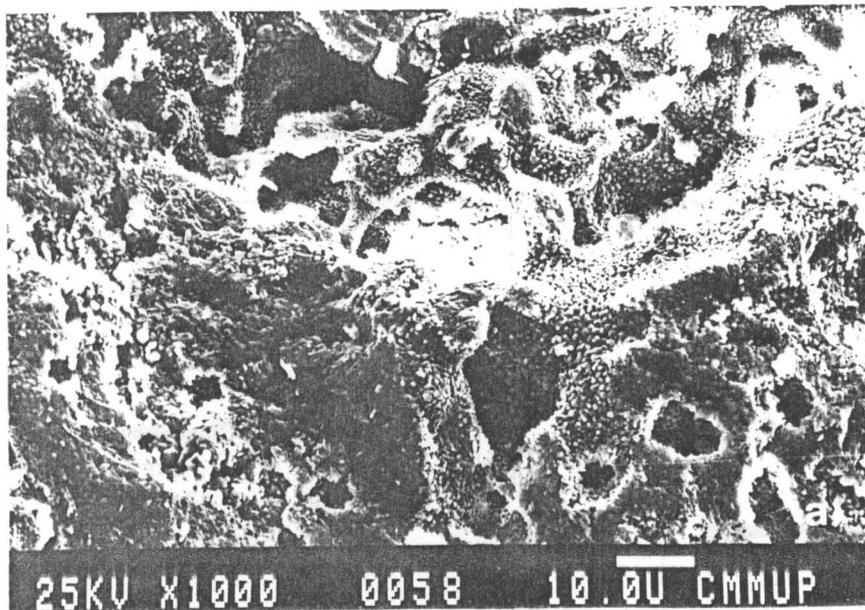


Figura III-44 - (a) e (b)- Microestrutura da amostra 55Zr-11 após prensagem isostática e tratamento a 1600°C durante 10 horas.

III-3.7 - Ressonância paramagnética electrónica ("EPR").

De acordo com a descrição do parágrafo III-2.4, a cor dos geles das séries A, B e C altera-se durante o processo de secagem a 30°C. A cor amarelo-palha inicial altera-se e no fim da permanência a 30°C os geles têm cor âmbar. Também se verificava que a cor amarelo-palha era mais intensa nos geles com maior teor em ácido.

Após tratamento térmico a temperaturas superiores a 450°C, a cor âmbar desaparece e obtêm-se materiais transparentes, $x \leq 10\%$ molar, ou brancos e opacos, $x \geq 30\%$ molar.

Para as amostras 30Zr-5 e 30Zr-7, tratadas a 120°C e a 550°C, obtiveram-se os respectivos espectros de ressonância paramagnética electrónica.

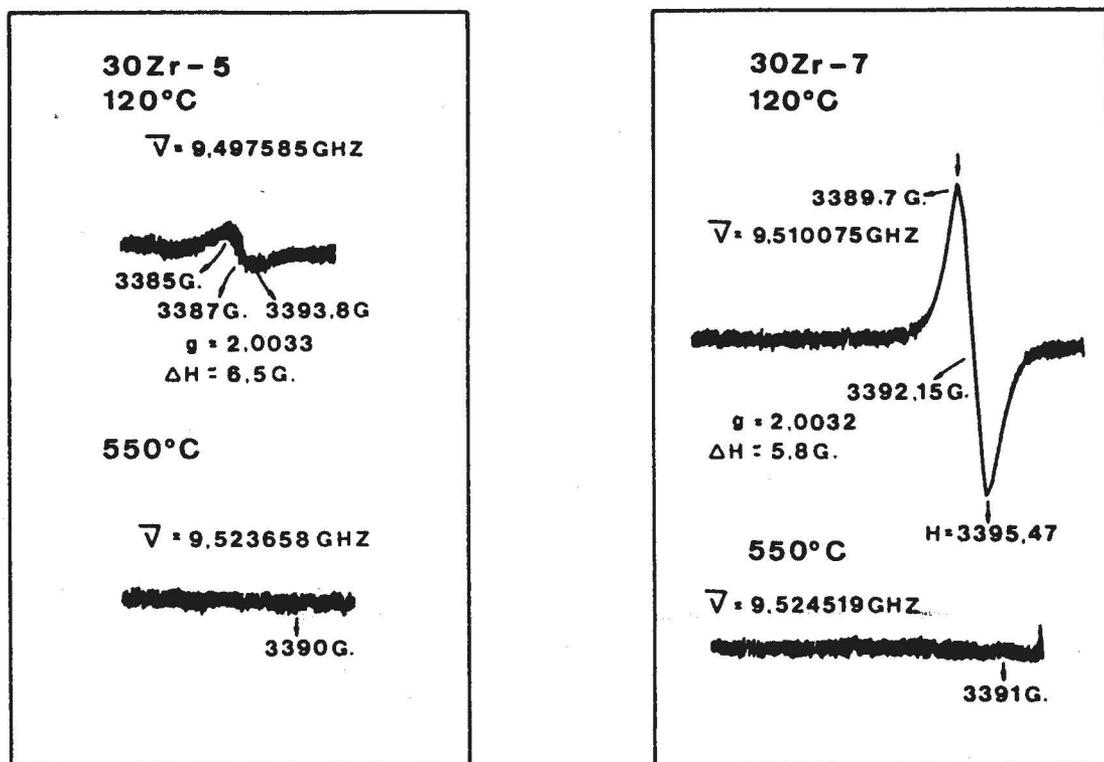


Figura III-45 - Espectros de ressonância paramagnética electrónica obtidos para as amostras 30Zr-5 e 30Zr-7 tratadas a 120°C (48 horas) e 550°C (5,5 horas).

No espectro da figura III-45 observa-se, para as amostras tratadas a 120°C, uma banda de absorção para $g=2,0032-2,0033$. Esta banda é mais acentuada para 30Zr-7 o que seria de esperar pois a cor é mais intensa para essa amostra. Esta banda desaparece para as amostras tratadas a 550°C.

Esta cor atribui-se à formação de zircónia não

estequiométrica ZrO_{2-x} com defeito de oxigénio. A diminuição de oxigénio deve-se à acção redutora da matéria orgânica resultante dos produtos de decomposição do AcAcZr a temperaturas inferiores a $450^{\circ}C$. Para temperaturas superiores a esta desaparecem os orgânicos residuais e produz-se uma oxidação do material alcançando-se a relação estequiométrica.

CAPÍTULO IV

CAPITULO IV - SISTEMA SiO_2 - TiO_2

IV-1 - BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE A VIDROS CONTENDO ÓXIDO DE TITÂNIO. PROPRIEDADES DESTES MATERIAIS E PREPARAÇÃO PELO PROCESSO "SOL-GEL".

IV-1.1 - Influência do óxido de titânio nas propriedades de vidros de silicato.

A introdução de óxido de titânio, até um determinado teor, em vidros de sílica permite a obtenção de coeficientes de expansão térmica muito baixos, ou nulos. Isto é devido à actuação do TiO_2 como formador de rede, apresentando os iões titânio uma coordenação tetraédrica semelhante à da rede de sílica (Schultz e Smyth, 1972). Este tipo de vidros pode aplicar-se em astroóptica e em metrologia (Pavlova, 1982 e Emili et al., 1985).

O número de coordenação dos iões Ti^{4+} depende do teor em TiO_2 . Para pequenas adições deste óxido os iões Ti^{4+} actuam como formadores de rede e apresentam-se coordenados tetraedricamente. De acordo com Smith et al. (1975) e Morsi e El-Shennawi (1984) a partir dum dado teor em TiO_2 os iões Ti^{4+} actuam como modificadores de rede e apresentam coordenação octaédrica. Segundo Schultz (1976) e Labarbe et al. (1988) o teor limite em TiO_2 é aproximadamente igual a 8,5% molar. Para teores mais elevados Schultz (1976) refere a precipitação deste óxido formando-se duas fases: uma mais rica em sílica e outra em titânia. À medida que aumenta o teor em TiO_2 esta separação de fases acentua-se. Nos vidros em que se observa separação de fases os iões titânio encontram-se coordenados octaedricamente e os vidros apresentam expansão térmica mais elevada. Outras propriedades como a densidade e o índice de refração, por exemplo, são igualmente influenciadas pelo teor em TiO_2 . Schultz (1976) refere ainda que a coordenação dos iões titânio e a ocorrência de separação de fases, seguida de formação de anatase e rútilo, podem ser influenciadas por um processo de recozimento.

Gerlich et al. (1976) referem a preparação pela "Corning Glass Works" de um vidro com 5,7% molar em TiO_2 com coeficiente de expansão térmica nulo. Pavlova (1982) refere a preparação

dum vidro com 12% molar em TiO_2 com coeficiente de expansão térmica nulo.

Além do efeito nas propriedades de expansão térmica o óxido de titânio confere aos vidros um elevado índice de refração e pode ser utilizado para preparar vidros com gradiente de índice de refração (vidros "R-GRIN") com aplicação em sistemas de comunicação óptica e em microóptica (Shingyouchi et al., 1988 e Konishi et al., 1988).

A introdução deste óxido nos vidros confere-lhes ainda uma boa estabilidade química na zona alcalina (Abdrashitova, 1980; Yoldas, 1980a; Yuan e Yao, 1988 e Paul, 1982). Este óxido é ainda frequentemente utilizado para promover a nucleação em vidros de aluminossilicato de lítio para preparação de materiais vitro-cerâmicos com baixo coeficiente de dilatação (Scholze, 1969 e Abdrashitova, 1980). Na forma Ti^{3+} pode conferir coloração aos vidros e, adicionado conjuntamente com CeO_2 , permite obter um vidro com uma intensa coloração amarelada (Weyl e Marboe, 1964 e Rawson, 1980).

Kokubu e Yamane (1987) obtiveram vidros porosos no sistema SiO_2-TiO_2 por leixivação de vidros do sistema $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO-TiO_2$ para aplicação como suportes para catalisadores e sensores de gás.

A preparação de vidros no sistema SiO_2-TiO_2 pelo método de fusão convencional de óxidos é muito difícil uma vez que os pontos de fusão são muito elevados, 1550-1750°C, além de não ser possível a preparação de vidros com teores em TiO_2 superiores a 12,7% molar sem que ocorra desvitrificação durante o arrefecimento (Yuan e Yao, 1988; Hayashi et al., 1983 e Morikawa et al., 1986). Estes vidros podem preparar-se ainda por síntese em fase de vapor de $SiCl_4$ e $TiCl_4$ ou pela técnica de fusão por indução (Yoldas, 1980a e Pavlova, 1982). No primeiro caso, o processo produz uma grande quantidade de pó de SiO_2 e de TiO_2 , conjuntamente com o vidro de SiO_2-TiO_2 , pelo que não é muito rentável. O segundo processo é dispendioso e leva à redução do TiO_2 , o que leva à perda de transparência do vidro. (Yoldas, 1980a).

O processo "sol-gel" e, nomeadamente o método dos alcóxidos pode constituir uma alternativa à preparação de vidros com elevado teor em TiO_2 (Morikawa et al., 1986 e Best e Condrate, 1985).

IV-1.2 - Preparação pelo processo "sol-gel" e caracterização de vidros e materiais do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Análise de trabalhos efectuados por diversos autores.

IV-1.2.1 - Condições de hidrólise, polimerização, secagem e densificação.

A principal dificuldade referida pelos diversos autores para a preparação de geles neste sistema é evitar a precipitação do alcóxido de titânio que apresenta uma velocidade de hidrólise muito superior à do alcóxido de silício, precipitando na forma de hidróxido de titânio quando se adiciona água (Hayashi et al., 1983; Konishi et al., 1988 e Yuan e Yao, 1988).

Hayashi et al. (1983) referem a preparação de geles com teores em TiO_2 desde 2,7 até 24% molar, a partir da mistura de TEOS e de isopropóxido de titânio em etanol, a temperatura ambiente, após o que adicionaram lentamente e com forte agitação uma mistura de água e ácido clorídrico, diluída em etanol. Segundo os autores a adição da água e do catalisador diluídos em etanol destinava-se a evitar a precipitação do alcóxido de titânio através da formação de espécies intermédias solúveis em solução ácida aquosa.

As soluções transparentes foram colocadas em recipientes de "Teflon", tapados com filme plástico e demoraram entre 1 a 10 dias a gelificar à temperatura ambiente, dependendo das condições de hidrólise. Os geles obtidos foram envelhecidos durante 3 meses a temperatura ambiente, após o que foram secos a 100°C durante 24 horas, não indicando os autores a velocidade de aquecimento até 100°C . Efectuaram o tratamento térmico dos geles a temperaturas entre 300 e 900°C durante 6 horas, com uma velocidade de aquecimento igual a $10^\circ\text{C.hora}^{-1}$.

Estes autores estudaram ainda o efeito do teor em água e ácido na obtenção de soluções e geles transparentes e homogéneos. Utilizaram valores para a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}$ entre 2 e 50 e para a razão molar $\text{HCl}/\text{Alc.}$ entre 0,01 e 0,05. Observaram que o aumento do teor em água favorecia o aparecimento de precipitação, o que constitui um sério inconveniente uma vez que a facilidade de obter geles monolíticos é maior para teores elevados em água. De acordo com os resultados obtidos os autores consideram que as melhores

condições para obter geles transparentes correspondem às seguintes razões molares: $H_2O/Alcóxidos=16$ e $HCl/Alcóxidos=0,03$. No entanto estes valores devem ser encarados com reservas devido ao facto de os autores não indicarem a razão molar $EtOH/Alcóxidos$ utilizada. Os autores variaram o teor em etanol consoante a composição dos geles e a quantidade de água adicionada. O conhecimento exacto da razão molar $EtOH/Alc.$ utilizada pelos autores seria muito importante porque o teor em etanol pode mascarar o efeito da água e do ácido ao contribuir para alterar a concentração da solução. Os autores referem ainda que o aumento da concentração de alcóxido de titânio diminuía o tempo de gelificação. Existe assim uma dependência entre o teor em água e os teores em etanol e TiO_2 que foi referida também por Yuan e Yao (1988). Ultrapassado um valor limite para o teor em água ocorre a precipitação do alcóxido de titânio. A grandeza deste valor limite é tanto maior quanto maior for o teor em etanol. Inversamente para maiores teores em TiO_2 o valor limite diminui o que se pode atribuir à elevada velocidade de hidrólise do alcóxido de titânio.

Vidros com 10 e 20% molar em TiO_2 foram preparados por Morikawa et al. (1986) a partir de TEOS e $Ti(OC_2H_5)_4$ por um processo semelhante ao de Hayashi et al. (1983), descrito anteriormente. No entanto o ácido utilizado neste caso foi o ácido acético glacial. A utilização deste ácido para obter espécies intermédias solúveis que permitiam obter geles monolíticos de TiO_2 foi referida por Doeuff et al. (1987b). Morikawa et al. (1986) iniciaram a preparação dos geles diluindo 0,1 moles dos dois alcóxidos em 41 ml de etanol. A seguir adicionaram uma mistura de 36ml de água, 41ml de etanol e 0,5g de ácido acético glacial. As soluções obtidas foram colocadas em recipientes de vidro tapados com folha de alumínio a temperatura ambiente até gelificação. Efectuaram o envelhecimento dos geles a temperatura ambiente mas não referem o tempo de permanência, nem referem o tempo de secagem dos geles a $120^\circ C$. Os geles foram tratados termicamente a temperaturas entre 400 e $800^\circ C$, mas os autores não referem o tempo de permanência às várias temperaturas nem a velocidade de aquecimento.

Gonzalez-Oliver et al. (1982) prepararam geles com teores

em TiO_2 entre 3,8 e 24% molar a partir da adição de tetraisopropóxido de titânio ou de um quelato de isopropóxido de titânio, a soluções de TEOS. As soluções de TEOS foram preparadas com uma mistura de etanol e metanol e com ou sem adição de acetilacetona. Nos geles preparados com tetraisopropóxido de titânio a hidrólise processou-se sem adição de água. No caso em que os geles foram preparados com o outro composto de titânio puderam adicionar água à mistura dos alcóxidos sem que ocorresse precipitação. Em seguida trataram termicamente os geles a uma velocidade de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de ar até 1000°C . Para facilitar a eliminação dos radicais orgânicos mantiveram os geles a temperaturas inferiores a 1000°C durante intervalos de tempo até 12 horas.

Kamiya e Sakka (1980 e 1982) referem a preparação de vidros com teores em TiO_2 até 11,5% molar a partir de TEOS e $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Tal como os outros autores citados anteriormente efectuaram a mistura destes alcóxidos em etanol após o que adicionaram, com agitação, uma mistura de água, ácido acético glacial e etanol. Utilizaram uma razão molar água/alcóxidos igual a 50 e ácido/alcóxidos igual a 0,01 e uma razão molar etanol/alcóxidos=14. As soluções obtidas foram colocadas a 40°C em recipientes de polipropileno revestidos com parafina e tapados com filme plástico. Após 5 dias as soluções gelificaram. Os geles obtidos foram envelhecidos a temperatura ambiente durante 4 meses, sendo secos em seguida a 90°C durante 24 horas. Posteriormente foram tratados até 900°C a uma velocidade igual a $6^\circ\text{C}\cdot\text{hora}^{-1}$. O teor em água utilizado por estes autores é muito superior ao indicado por Hayashi et al. (1983) como o ideal para obter soluções transparentes. Uma das razões pode ser a utilização neste caso de ácido acético em substituição do ácido clorídrico utilizado por Hayashi et al. (1983). O ácido acético pode ter contribuído para a estabilização do alcóxido de titânio através da formação de espécies intermédias solúveis mais difíceis de hidrolizar, o que explicaria a ausência de precipitação quando se adicionam teores elevados em água. O efeito do ácido acético na estabilização de alcóxidos de titânio foi referido por Doeuff et al. (1987b). Estes autores verificaram que a adição de ácido acético ao $\text{Ti}(\text{OBr})_4$ impedia a precipitação deste alcóxido quando adicionavam água. Relativamente à influência do teor em

etanol não se podem tirar conclusões uma vez que Hayashi et al. (1983) não referem claramente a razão molar EtOH/Alcóxidos utilizada.

A preparação de geles no sistema SiO_2 - TiO_2 por um processo em dois passos em que se efectua em primeiro lugar a hidrólise prévia do alcóxido de silício foi referida por Cheng e Wang (1988), Konishi et al. (1988) e Yuan e Yao (1988).

Cheng e Wang (1988) referem a preparação de materiais com teores em TiO_2 entre 90 e 100% molar a partir de TEOS e $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Em primeiro lugar efectuaram a hidrólise prévia do TEOS em etanol com um teor mínimo em água, não referindo os autores as quantidades de água e etanol. Em seguida efectuaram a adição do alcóxido de titânio mas não especificam a forma como essa adição foi realizada. Aparentemente a realização da hidrólise prévia do alcóxido de silício evitou a precipitação do $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, uma vez que não fazem qualquer referência à estabilização deste composto por uma outra forma. As temperaturas a que efectuaram a hidrólise variaram entre 20 e 60°C. Os geles obtidos foram tratados a temperaturas entre 20 e 500°C, não indicando os autores os tempos de permanência às várias temperaturas nem a velocidade de aquecimento.

Yuan e Yao (1988) prepararam geles com 50% molar em TiO_2 a partir de TEOS e $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Efectuaram a hidrólise prévia do TEOS durante 2 horas com agitação à temperatura de 75°C em etanol com adição de água e ácido clorídrico nas seguintes razões molares: $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}=0,64$ a $0,88$ e $\text{HCl}/\text{Alc.}=0,01$. A razão volúmica EtOH/Alc. variou entre 0,8 e 2,0. Em seguida adicionaram, gota a gota, uma mistura de etanol e alcóxido de titânio e agitaram durante 2 horas, após o que arrefeceram a solução resultante até temperatura ambiente para poderem efectuar a adição de água e de ácido clorídrico. Os autores prepararam soluções com razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}$ entre 2,0 e 12,0. Esta adição foi efectuada lentamente e foi seguida de agitação durante 30 minutos. As soluções obtidas foram colocadas a temperatura ambiente num recipiente de vidro revestido com parafina coberto com um filme de plástico perfurado. Os geles obtidos foram envelhecidos durante 3 meses a temperatura ambiente. A secagem foi realizada a 90°C durante 24 horas sendo a velocidade de aquecimento igual a $10^\circ\text{C}\cdot\text{hora}^{-1}$. Em seguida foram tratados a temperaturas entre 600 e 900°C e a

600°C durante 2, 4 e 6 horas. Estes autores referem que o teor em água era influenciado pela temperatura a que se realizava a hidrólise. Quanto mais elevada a temperatura menor teria de ser o teor em água para evitar o aparecimento de precipitação. Observaram ainda que a adição de NH_4OH conduzia à precipitação do alcóxido de titânio, enquanto o ácido clorídrico permitia obter soluções transparentes e homogéneas, o que está de acordo com as observações do presente estudo, parágrafo IV-2.2.

Konishi et al. (1988) efectuaram a hidrólise parcial do TMOS mas não referem em que condições, após o que adicionaram o $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Referem a adição de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e água e de dois tipos de catalisadores: HCl e NH_4OH , mas não indicam quando e como foi efectuada a adição dos diferentes componentes, nem as quantidades. Os autores referem a adição de formamida para evitar a fragmentação durante a secagem, mas não fazem qualquer referência ao efeito da formamida nas reacções de hidrólise.

Abe et al. (1988) prepararam geles com teores em TiO_2 desde 5,7 até 20 moles por cento a partir de ácido silícico e bis (acetilacetato) diisopropóxido de titânio, ou até 94 moles por cento em TiO_2 com o bis (etilacetoacetato) diisopropóxido de titânio. Os autores observaram que a facilidade de preparação de geles com teores elevados em TiO_2 dependia do solvente utilizado. Observaram ainda que os quelatos apresentam diferente estabilidade relativamente à hidrólise e que os quelatos mais estáveis permitem preparar geles com teores em TiO_2 mais elevados. Abe et al. (1988) envelheceram os geles obtidos durante 3 meses a temperatura ambiente e em seguida trataram os geles até 1000°C. Os geles foram mantidos a esta temperatura durante 6 horas. A velocidade aquecimento foi igual a 100°C/dia.

Vidros com gradiente de índice de refração (vidros "GRIN") no sistema SiO_2 - TiO_2 foram preparados por Makishima et al. (1988) e Shingyouchi et al. (1988) a partir da hidrólise duma mistura de TMOS e $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ com amónia e água na presença de um solvente que os autores não especificam. Makishima et al. (1988) referem o tratamento térmico dos geles a 1200°C em atmosfera de O_2 e He .

Emili et al. (1985) referem a preparação de pós compósitos com 15 e com 3,4% molar em TiO_2 a partir de TEOS e n-butóxido de titânio diluídos numa mistura de etanol e butanol, com

pequenas quantidades de acetilacetona. Esta mistura foi agitada durante 2 horas a 80°C em condições de refluxo. Os autores não fazem qualquer referência ao papel desempenhado pela acetilacetona. No entanto é frequentemente utilizada para estabilizar alcóxidos com elevadas velocidades de hidrólise (ver Capítulo II). Os pós compósitos obtidos por estes autores foram mantidos a 430°C durante 40 horas para eliminar o solvente e os radicais orgânicos residuais. Em seguida foram tratados a diferentes temperaturas na gama entre 430 e 1200°C, durante 3 horas. A velocidade de aquecimento até 430°C foi igual a 1°C.min⁻¹, não referindo os autores a velocidade de aquecimento utilizada para os outros tratamentos térmicos.

Best e Condrate (1985) referem a preparação de materiais com teores em TiO₂ entre 0 e 66% molar a partir de TEOS e Ti(OC₂H₅)₄. Para preparar geles com teores inferiores a 43% molar em TiO₂ efectuaram em primeiro lugar a hidrólise do TEOS numa mistura de etanol e 2-propanol com adição de água. Em seguida adicionaram o alcóxido de titânio. Os autores referem a adição de acetilacetona para controlar a cinética da reacção. A adição de acetilacetona foi referida no Capítulo II como uma forma de estabilizar alcóxidos com velocidades de hidrólise muito elevadas, como é o caso do Ti(OC₂H₅)₄. Os autores não referem, contudo, os teores em álcool, água e acetilacetona utilizados, nem descrevem detalhadamente o método de preparação. Ao contrário do que seria de esperar não referem a adição de acetilacetona e de etanol durante a preparação de geles com teores superiores a 43% molar em TiO₂, sendo o resto do procedimento em tudo semelhante ao descrito para os geles com menores teores em TiO₂.

IV-1.2.2 - Evolução térmica de geles.

Hayashi et al. (1983) observaram um pico endotérmico a ≈150°C que atribuíram à evaporação de água e solvente adsorvidos fisicamente. Este efeito foi igualmente referido por Morikawa et al. (1986), Emili et al. (1985), Scherer e Pantano (1986) e Yuan e Yao (1988) a temperaturas entre 120-130°C. Cheng e Wang (1988) referem este efeito para temperaturas entre 50-110°C. Hayashi et al. (1983) não referem a existência de nenhum outro efeito térmico.

Emili et al. (1985) observaram um efeito exotérmico a $\approx 260-290^{\circ}\text{C}$ que atribuíram a combustão de orgânicos e até à temperatura de 1300°C não observaram nenhum outro efeito exotérmico. Scherer e Pantano (1986) em geles preparados por via coloidal observaram igualmente dois efeitos exotérmicos que atribuíram à combustão de orgânicos, situados a $350-400^{\circ}\text{C}$. Para confirmar esta atribuição efectuaram diagramas de análise termica de geles previamente tratados a 400°C em atmosfera de O_2 , tendo verificado que neste caso esses efeitos desapareciam. A existência dum efeito exotérmico nesta gama de temperaturas foi referida por Gonzalez-Oliver et al. (1982) que o atribuíram a combustão de orgânicos. Cheng e Wang (1988) observaram efeitos exotérmicos que atribuíram à carbonização de grupos $-\text{OR}$ situados a $120-130^{\circ}\text{C}$. Nos diagramas de análise térmica obtidos por Yuan e Yao (1988) podem observar-se dois efeitos exotérmicos a 250 e 440°C a que os autores não fazem referência. Estes efeitos térmicos podem atribuir-se à combustão de orgânicos residuais uma vez que se atenuam para a amostra com maior teor em água.

No diagrama de análise termogravimétrica obtido por Hayashi et al. (1983) pode observar-se que há uma perda em peso gradual desde a temperatura ambiente até 700°C que os autores atribuem à evaporação de água libertada pela policondensação dos grupos silanol conjuntamente com a eliminação de água e solvente adsorvidos. Morikawa et al. (1986) referem uma perda em peso semelhante entre 120 e 1000°C . Segundo os resultados de ensaios de ATG realizada em atmosfera de O_2 para amostras com teores em TiO_2 entre $3,8$ e 24% molar a perda total em peso aumenta com o teor em TiO_2 (Gonzalez-Oliver et al. 1982).

Alguns autores referem a existência de efeitos exotérmicos atribuíveis à formação de fases cristalinas. Gonzalez-Oliver et al. (1982) observaram em diagramas de análise térmica diferencial obtidos para amostras com 16 e 24% molar em titânia a existência dum efeito exotérmico alargado a 1330°C e a 1210°C , respectivamente, o que sugere o aumento da tendência para a cristalização com o teor em TiO_2 . No entanto os autores não referem qual a fase cristalina formada. Cheng e Wang (1988) referem a existência de efeitos exotérmicos a $420-440^{\circ}\text{C}$ que atribuem à formação de cristais de anatase, tendo confirmado por difracção de raios X que a formação de anatase se iniciava

a 430°C. Yuan e Yao (1988) atribuem a desvitrificação do TiO_2 um efeito exotérmico que aparece a $\approx 650^\circ C$. Esta deslocação do efeito exotérmico atribuído a cristalização para menores temperaturas, comparativamente aos resultados obtidos por Gonzalez-Oliver et al. (1982), pode explicar-se devido ao elevado teor em TiO_2 , superior a 50% molar, dos materiais preparados por Cheng e Wang (1988) e Yuan e Yao (1988).

IV-1.2.3 - Cristalização de geles.

A precipitação de anatase em geles de SiO_2-TiO_2 foi referida por Hayashi et al. (1983). De acordo com estes autores a formação de anatase dependia da temperatura de tratamento térmico e do teor em água dos geles. Até 800°C os materiais eram amorfos, tal como observado por Morikawa et al. (1986) para amostras com 10% molar em TiO_2 . Para teores elevados em água, Hayashi et al. (1983) observaram que a temperatura de aparecimento de anatase se deslocava para menores valores, 500 e 700°C. Outro factor que influencia a temperatura de cristalização é o teor em TiO_2 . Geles com teores inferiores a 8,3% molar eram amorfos após tratamento a 1100°C. No entanto para teores iguais a 16% molar observava-se a formação de anatase a 900°C e Morikawa et al. (1986) referem que para este teor em TiO_2 a precipitação de anatase se observava a partir de 400°C. Hayashi et al. (1983) em materiais tratados durante 1 hora a 1450°C e com teores em TiO_2 inferiores a 5,7% molar não observaram a formação de qualquer fase cristalina do óxido de titânio. No entanto formava-se α -cristobalite. Para teores superiores a 5,7% molar observaram a formação de anatase e rútilo conjuntamente com α -cristobalite.

A influência do teor em TiO_2 na formação de fases cristalinas foi confirmada por Kamiya e Sakka (1980 e 1982) que referem a ausência de cristalização em amostras com 3,8 e 6,1% molar em titânia tratadas até 900°C. No entanto nos geles com teor em TiO_2 igual a 11,5% molar tratados a 900°C observaram a formação de cristais de anatase. Cheng e Wang (1988) observaram o início de formação desta fase cristalina a partir de 430°C em amostras com 90% molar em TiO_2 , acentuando-se a sua formação com o aumento de temperatura e do teor em TiO_2 . A diminuição das temperaturas de cristalização de geles com o aumento do

teor em TiO_2 foi referida igualmente por Emili et al. (1985) e Best e Condrate (1985). Segundo Emili et al. (1985) até à temperatura de 1200°C não se observava a formação de qualquer fase cristalina para um teor em TiO_2 igual a 3,4% molar. No entanto para 15% molar em TiO_2 observaram a formação de anatase a partir de 1000°C . Best e Condrate (1985) relacionam a formação de anatase em vidros com 20 % molar em TiO_2 tratados a 700°C com a existência de separação de fases. Segundo as suas observações na fase mais rica em TiO_2 está favorecida a formação de cristais de anatase.

Abe et al. (1988) observaram a cristalização de anatase a partir de 500°C e de rútilo a partir de 1000°C , em materiais com 94% molar em TiO_2 . Segundo Yuan e Yao (1988), o comportamento de cristalização de materiais do sistema SiO_2 - TiO_2 , preparados por "sol-gel", depende das condições de preparação mas os autores não referem concretamente esta influência.

A influência da sílica e das condições de preparação na cristalização pode ser posta em evidência pelos resultados de Yoldas (1986d). De acordo com este autor a precipitação de anatase em materiais de composição 100TiO_2 preparados com tetraetilortotitanato inicia-se a temperaturas muito baixas: 150 - 190°C . A temperaturas mais elevadas e dependendo da diluição da solução esta fase transforma-se em rútilo. Assim, para o caso em que o tetraetilortotitanato não foi diluído, a 500°C continua a observar-se a formação de anatase. Para maiores diluições, e ainda para a temperatura de 500°C inicia-se a cristalização de rútilo. Por outro lado, Komarneni et al. (1985) referem que até 200°C não se observava qualquer fase cristalina em geles de titânia preparados a partir de alcóxidos. A formação de anatase era observada apenas a partir de 300°C .

IV-1.2.4 - Espectros de infra-vermelho.

A presença das bandas devidas aos modos de vibração de tensão de grupos hidróxilo e aos modos de vibração de deformação da água situadas respectivamente a ≈ 3500 - 3400cm^{-1} e a ≈ 1640 - 1600cm^{-1} é referida por Cheng e Wang (1988), Abe et al. (1988), Yoldas (1986d) e Oguri et al. (1988) para geles de

titânia obtidos a partir de alcóxidos. Damyanov et al. (1988) referem a presença destas bandas em espectros de infra-vermelho obtidos para materiais do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ preparados por reacção do TiCl_4 (vapor) com sílica amorfa.

É referida também a presença de bandas devidas a radicais orgânicos. Cheng e Wang (1988) referem a presença destas bandas, situadas a 2970, 2920, 2870, 1550 e 1380cm^{-1} , para amostras com 90% molar em TiO_2 não referindo os autores a temperatura de tratamento das amostras. Abe et al. (1988) referem uma banda a 2970cm^{-1} devida a ligações C-H e a 1700cm^{-1} devida a ligações C=O em geles com 50% molar em TiO_2 . Doeuff et al. (1987b) num espectro obtido para o $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ puro, observaram várias bandas situadas a 2960, 2930 e 2870cm^{-1} devidas aos modos de vibração de tensão das ligações inseridas nos grupos CH_2 e CH_3 e a 1465 e 1375cm^{-1} devidas aos modos de vibração de deformação das ligações inseridas nos mesmos grupos. Referem ainda três bandas a 1125, 1085 e 1035cm^{-1} que atribuem a vibrações das ligações Ti-O-C existentes nos grupos butóxido ligados directamente ao titânio.

Vários autores referem a presença das bandas características da sílica, situadas a $\approx 1080\text{-}1100$, ≈ 800 e $\approx 460\text{cm}^{-1}$, em geles e materiais do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (Hayashi et al., 1983; Makishima et al., 1988; Cheng e Wang, 1988; Deng et al., 1988; Yuan e Yao, 1988 e Abe et al., 1988).

Hayashi et al. (1983) no espectro obtido para amostras com 10% molar em TiO_2 , figura IV-1, observaram o deslocamento da banda situada a $1080\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ para maiores frequências com o aumento de temperatura devido ao reforço das ligações Si-O na estrutura. Makishima et al. (1988) referem que a banda situada a 460cm^{-1} se desloca para maiores frequências com o aumento de temperatura, o que indica igualmente o reforço das ligações Si-O.

Hayashi et al. (1983) em espectros obtidos para geles tratados termicamente a 800°C referem a presença duma banda situada a 735cm^{-1} que atribuem aos modos de vibração de tensão assimétrica das ligações Ti-O, numa coordenação tetraédrica. Esta atribuição está de acordo com Smith et al. (1975) que observaram igualmente uma banda a 735cm^{-1} em espectros diferenciais de infra-vermelho obtidos para vidros com 5,7% molar em TiO_2 , preparados por fusão convencional de óxidos.

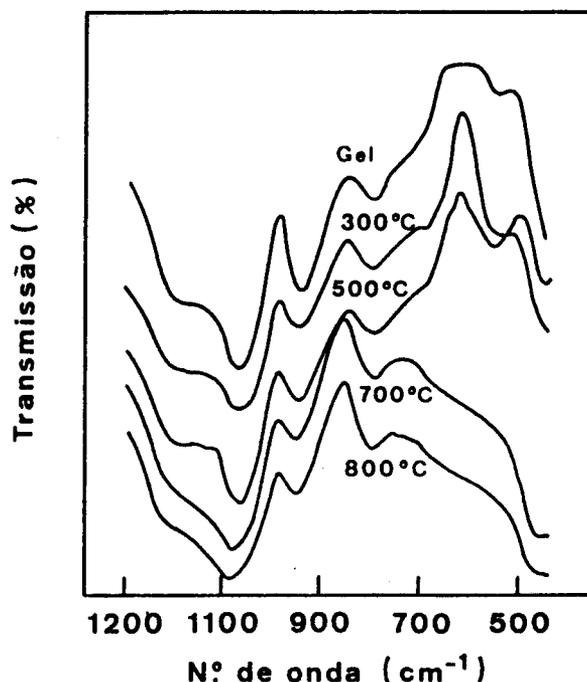


Figura IV-1 - Espectro de infra-vermelho obtido por Hayashi et al. (1983) para geles com 10% molar em TiO₂.

Cheng e Wang (1988), Yuan e Yao (1988), Deng et al. (1988) e Song et al. (1988) observaram, em espectros de infra-vermelho obtidos para materiais preparados a partir de alcóxidos, uma banda situada a 940cm^{-1} que atribuíram à presença de ligações Si-O-Ti, ou seja aos modos de vibração da titânia numa coordenação tetraédrica com o oxigénio. Abe et al. (1988) referem esta banda a 930cm^{-1} e a 950cm^{-1} referem outra banda que atribuem à existência de grupos Si-OH. Os autores observaram ainda, que para geles com 11-50% molar em TiO₂, o pico de absorção a 930cm^{-1} devido a ligações Si-O-Ti diminuía de intensidade com o aumento do teor em TiO₂, o que poderá dever-se à passagem do TiO₂ da coordenação tetraédrica à octaédrica, tal como é referido frequentemente na literatura. Gonzalez-Oliver et al. (1982) observaram esta banda a $920\text{-}960\text{cm}^{-1}$ em geles com 16% molar em TiO₂ tratados termicamente a distintas temperaturas e atribuíram-na igualmente aos modos de vibração das ligações Ti-O com o ião titânio coordenado tetraedricamente. Smith et al. (1975) e Morsi e El-Shennawi (1984) observaram esta banda em espectros obtidos para vidros

preparados por fusão. Segundo Smith et al. (1975) esta banda pode ser atribuída aos modos de vibração de tensão assimétrica da ligação Si-O dum grupo silicato terminal ou dum grupo silicato ligado a um grupo com titânio. No entanto para atribuir esta banda estes autores consideram ser necessário utilizar substituição com isótopos. A deslocação desta banda para menores frequências à medida que aumenta o teor em TiO_2 , devido à formação de oxigénios não ligantes, foi referida por Morsi e El-Shennawi (1984) e pode considerar-se como sendo uma indicação da passagem dos iões titânio da coordenação tetraédrica para a coordenação octaédrica.

IV-1.2.5 - Propriedades.

Hayashi et al. (1983) referem o aumento dos valores de densidade de materiais do sistema SiO_2-TiO_2 com o teor em TiO_2 . No entanto este aumento não é muito acentuado, figura IV-2.

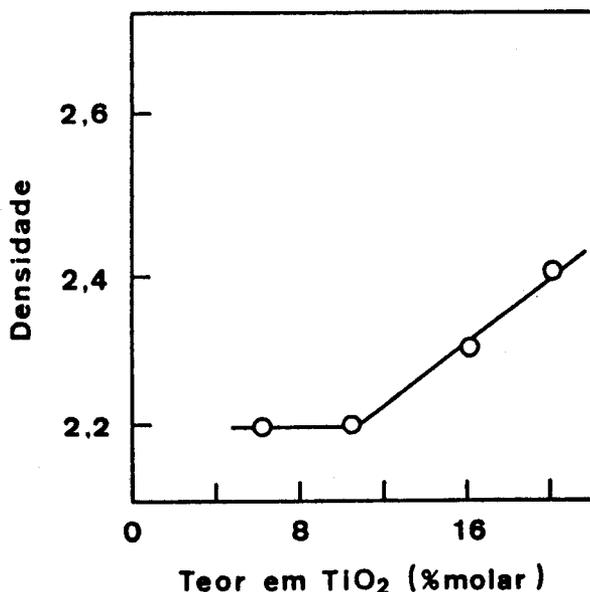


Figura IV-2 - Variação da densidade com o teor em TiO_2 para geles obtidos a partir de alcóxidos tratados a $800^\circ C$ (Hayashi et al. (1983). Os autores não referem as condições de preparação das amostras.

Os autores verificaram que as amostras onde ocorria a precipitação de anatase apresentavam densidades mais elevadas. Este efeito do teor em TiO_2 na densidade foi referido por Morsi e El-Shennawi (1984) em vidros de silicato sodo-cálcico preparados por fusão de óxidos.

Kamiya e Sakka (1980) obtiveram densidades para vidros obtidos a partir de geles inferiores às obtidas para vidros com a mesma composição preparados por Schultz e Smyth (1972) por fusão. Os autores atribuíram este comportamento à existência de poros de pequenas dimensões nos vidros obtidos pelo método dos alcóxidos. Deng et al. (1988) obtiveram para geles obtidos por um processo misto coloidal-polimérico densidades iguais a 2,20 que são iguais às densidades obtidas para um vidro com a mesma composição preparado pela "Corning Glass Works" por síntese em fase de vapor de SiCl_4 e TiCl_4 .

A densidade de pós compósitos preparados a partir da hidrólise e condensação do $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ foi determinada por Yoldas (1986d) e Oguri et al. (1988). Yoldas (1986d) verificou que a densidade real era maior nos casos de preparação de pós em condições básicas ou neutras. Este autor refere ainda que a diluição da solução influencia a variação da densidade com a temperatura e que esta variação é mais acentuada para soluções muito diluídas, variando desde 2,08 até 2,98 no intervalo de temperatura entre 800 e 1200°C.

Oguri et al. (1988) referem que a densidade de pós com 100% de formação de rútilo era bastante elevada, igual a 4,21. Os pós em que se formava anatase além de rútilo apresentavam menores densidades: para 27% de formação de rútilo e 73% de formação de anatase obtiveram uma densidade igual a 3,87.

A dureza Vickers, H_v , foi determinada por Hayashi et al. (1983) em geles tratados a 800°C por aplicação duma carga de 0,1kg durante 15 segundos. Na figura IV-3 observa-se a variação da microdureza com o tratamento térmico em geles com 10 e 5,7% molar em TiO_2 , preparados em diferentes condições de hidrólise.

Pode observar-se que a microdureza aumenta gradualmente com a temperatura até 500°C e bruscamente entre 500 e 700°C. Este aumento brusco entre 500 e 700°C deve-se segundo os autores ao desaparecimento de poros de pequenas dimensões. Observa-se ainda que a microdureza dos geles tratados a 700°C diminui com o aumento do teor em água adicionada durante a hidrólise o que os autores atribuem à existência de microporos. Para 900°C e para um gel com 10% molar em titânia, preparado com razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}=2$, o valor de H_v obtido foi igual a 6,9GN.m⁻², ou seja aproximadamente igual ao valor de H_v para a sílica fundida que

é $\approx 7\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ (Navarro, 1985). No entanto já para a temperatura de 700°C os autores obtiveram este valor para um gel com o mesmo teor em TiO_2 mas sem adição de água. Isto confirma o efeito do teor em água na microestrutura e propriedades dos geles.

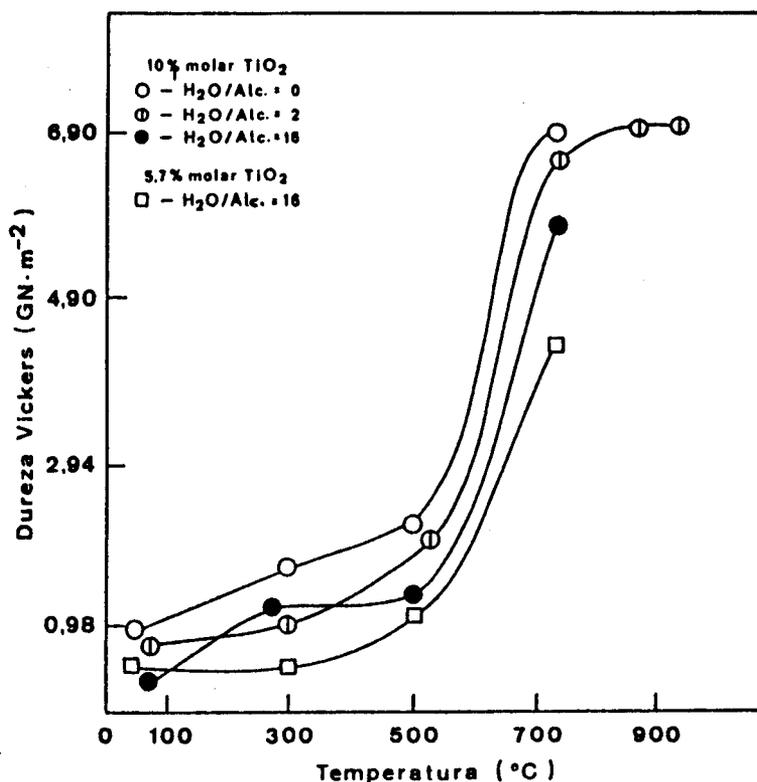


Figura IV-3 - Variação da dureza Vickers de geles com a temperatura de tratamento, o teor em TiO_2 e as condições de hidrólise (Hayashi et al., 1983).

Yuan e Yao (1988) observaram o aumento da microdureza de geles com 30% molar em TiO_2 com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que atribuíram à formação de cristais de TiO_2 , não referindo qual a fase cristalina formada.

Diversos autores determinaram o coeficiente de expansão térmica destes materiais.

Hayashi et al. (1983) obtiveram para um gel com 2,7% molar em TiO_2 tratado a 800°C um coeficiente de expansão térmica igual a: $\alpha_{25-600^\circ\text{C}} = -0,74 \times 10^{-7} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Obtiveram coeficientes de expansão térmica mais elevados, $\alpha_{25-600^\circ\text{C}} \geq 25 \times 10^{-7} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, para os vidros em que se formava anatase, o que não explicam mas que pode ser devido ao facto de a anatase precipitada se encontrar coordenada octaédricamente. Para vidros com teores superiores a

16-20% molar em TiO_2 os coeficientes de expansão térmica eram muito elevados o que os autores atribuem à presença de iões titânio coordenados octaedricamente.

Kamiya e Sakka (1980 e 1982) obtiveram para um gel com 6,1% molar em TiO_2 um coeficiente de expansão térmica entre 25 e 700°C igual a: $\alpha_{25-700^\circ\text{C}} = -0,7 \times 10^{-7} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Os autores explicam estes baixos valores pela presença de iões titânio coordenados tetraedricamente.

O índice de refracção de geles tratados a 800°C foi determinado por Hayashi et al. (1983) que observaram que os valores obtidos apresentavam tendência para aumentar com o teor em TiO_2 .

IV-1.2.6 - Microestrutura.

Makishima et al. (1988) observaram por MEV as superfícies de fractura de geles preparados a partir de TMOS e de n-butóxido de titânio tratados a temperaturas entre 120 e 1200°C. Observaram que a estrutura dos geles secos a 120°C era constituída por partículas esféricas com 200-400Å de diâmetro que desaparecem após tratamento a 1200°C. Por MET confirmaram a existência destas partículas a 120°C e puderam identificar pequenos cristais de anatase.

Komarneni et al. (1985) observaram por MET geles obtidos a partir de diferentes alcóxidos de titânio. Os geles apresentavam elevada porosidade e o tamanho dos poros dependia do tipo de alcóxido utilizado. Os geles preparados com etóxido de titânio apresentavam poros mais pequenos do que os geles preparados com isopropóxido de titânio.

Gonzalez-Oliver et al. (1982) confirmaram a estrutura porosa de geles com 16% molar em TiO_2 obtidos a partir de alcóxidos e tratados a temperaturas entre 750 e 1000°C. Após tratamento durante 16 horas a temperaturas entre 1000 e 1093°C observaram a diminuição da porosidade ao mesmo tempo que observaram o aparecimento de cristais de anatase.

Scherer e Pantano (1986) observaram por MET em geles sinterizados a 1230°C com 8% molar em TiO_2 , obtidos por via coloidal, a presença duma segunda fase mais rica em TiO_2

uniformemente distribuída numa matriz vítrea. As partículas constituintes desta segunda fase eram, segundo os autores, cristais de anatase.

IV-2 - COMPOSIÇÕES ESCOLHIDAS E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO UTILIZADOS NO PRESENTE ESTUDO PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO SISTEMA SiO_2 - TiO_2 PELO PROCESSO "SOL-GEL".

IV-2.1 - Composições estudadas e condições experimentais.

Prepararam-se materiais de composição $(100-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$, sendo $x=10$ e 30 % molar.

Para as duas composições preparou-se uma primeira série de amostras em que se variou a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alcóxidos}$ indicando-se na tabela IV-1 as condições experimentais utilizadas.

Tendo-se observado que para este sistema os geles evoluíam de transparentes a opacos/opalescentes, preparou-se outra série de amostras com o fim de determinar as condições em que se consegue a estabilização dos geles e se obtêm materiais vítreos transparentes. As condições experimentais utilizadas estão indicadas na tabela IV-2.

Prepararam-se geles de sílica e titânia para utilizar como referência em estudos de espectroscopia de infra-vermelho.

IV-2.2 - Método de preparação.

Para a preparação dos geles utilizou-se tetraisopropilortotitanato ($i\text{-PrTi}$) e tetraetilortosilicato (TEOS).

Durante a realização de ensaios prévios de gelificação, não indicados, verificou-se que era impossível efectuar a hidrólise em meio alcalino uma vez que a adição de NH_4OH provocava a gelificação instantânea do $i\text{-PrTi}$, evoluindo o gel obtido para a formação de pós brancos. Por este motivo a hidrólise processou-se sempre em meio ácido utilizando-se ácido clorídrico.

Na figura IV-4 encontra-se representado de forma esquemática o procedimento seguido para a preparação das amostras. No Apêndice I indicam-se as características e marcas dos produtos utilizados.

Devido às diferentes velocidades de hidrólise do TEOS e do $i\text{-PrTi}$, efectuou-se em primeiro lugar a hidrólise parcial do TEOS a temperatura ambiente, durante 2 horas, com agitação

magnética, tendo-se utilizado as seguintes razões molares: $H_2O/TEOS=2,0$, $HCl/TEOS=0,1$ e $EtOH/TEOS=2,0$. Decorrida a reacção de hidrólise parcial do TEOS adiciona-se em seguida o $i-PrTi$ diluído em etanol absoluto na proporção molar $EtOH/(i-PrTi)=10$. Finalmente adiciona-se a restante água de hidrólise necessária para perfazer as diferentes razões molares $H_2O/Alcóxidos$ pretendidas, tabelas IV-1 e IV-2. Todas as amostras foram preparadas a temperatura ambiente com agitação.

Para a preparação da amostra 10Ti-5 a hidrólise inicial do TEOS processou-se durante 21 horas a $30^\circ C$ e com uma razão molar $EtOH/TEOS=9$. Em seguida adicionou-se a solução de $i-PrTi$ e a água de hidrólise tal como descrito anteriormente.

A amostra de sílica pura foi preparada com as mesmas razões molares utilizadas na hidrólise parcial do TEOS. As condições experimentais utilizadas na preparação da amostra de óxido de titânio puro correspondem às razões molares: $EtOH/(i-PrTi)=35$, $HCl/(i-PrTi)=0,38$ e $H_2O/(i-PrTi)=1,3$. A preparação dos geles de sílica e de titânia processou-se numa única etapa.

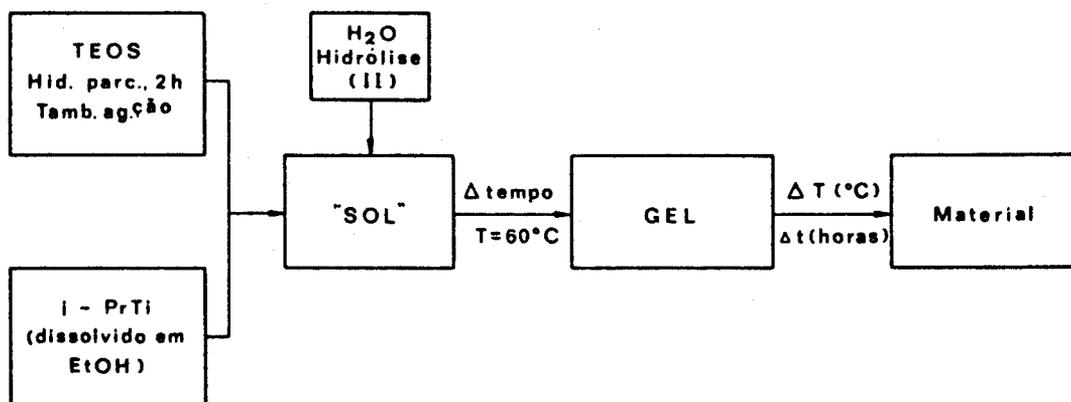


Figura IV-4 - Esquema de preparação das amostras do sistema $SiO_2.TiO_2$.

Tal como foi referido em III-2 adicionou-se etanol absoluto para evitar o aparecimento de imiscibilidade Alcóxido- H_2O .

Após preparação as soluções foram colocadas em recipientes de vidro tapados com filme de polietileno e colocadas a $60^\circ C$, permanecendo a esta temperatura depois de gelificadas durante 30 dias. Os tempos de gelificação variaram entre 2 horas para a amostra 30Ti-2 e 66 horas para as amostras 10Ti-7 e 30Ti-4. No entanto, neste estudo não se atribui importância a este factor pelas razões anteriormente referidas em III-2. Algumas amostras, 10Ti-3, 10Ti-6 e 30Ti-4, foram preparadas na forma de

lâminas monolíticas tendo-se utilizado como "moldes de gelificação" caixas de Petri com diâmetro igual a 12cm.

Tabela IV-1 - Condições experimentais utilizadas na preparação de amostras de composição $(100-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$, $x=10$ e 30 % molar. Efeito da razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc}$ óxidos na obtenção de geles transparentes.

Composição	Razões Molares			
	Amostra	$\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}$	$\text{HCl}/\text{Alc.}$	$\text{EtOH}/\text{Alc.}$
$90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{TiO}_2$	10Ti-1	2	0,09	2,8
	10Ti-2	4	"	"
	10Ti-3	10	"	"
	10Ti-4	40	"	"
$70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{TiO}_2$	30Ti-1	4	0,07	10,0
	30Ti-2	10	"	"
	30Ti-3	40	"	"

Tabela IV-2 - Condições experimentais utilizadas na preparação de amostras de composição $(100-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$, $x=10$ e 30 % molar. Efeito do teor em etanol na obtenção de geles transparentes.

Composição	Razões Molares			
	Amostra	$\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}$	$\text{HCl}/\text{Alc.}$	$\text{EtOH}/\text{Alc.}$
$90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{TiO}_2$	10Ti-5	10	0,09	9,0
	10Ti-6	4	"	10,0
	10Ti-7	40	"	"
$70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{TiO}_2$	30Ti-4	4	0,07	29,0
	30Ti-5	40	"	"

IV-2.3 - Tratamentos térmicos.

Depois de um período de secagem a 60°C todos os geles foram tratados a 120°C durante 48 horas a fim de permitir a sua estabilização e a eliminação da maior parte da água adsorvida fisicamente e de etanol. Para evitar uma possível hidratação, depois desta secagem inicial os materiais foram colocados num exsiccador, sendo o material exsiccante sílica-gel. Em seguida os materiais obtidos foram tratados durante 5,5 horas a 550°C , 850°C , 1300°C e 1450°C . A velocidade de aquecimento nos dois primeiros casos foi igual a $60^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ e manteve-se a temperatura

a 250°C durante quatro horas a fim de eliminar orgânicos residuais. O tratamento dos materiais a 1300°C e 1450°C foi precedido pelo tratamento desses materiais 4 horas a 250°C e 5,5 horas a 850°C sendo a velocidade de aquecimento até 850°C igual a 1°C.minuto⁻¹ e a partir desta temperatura igual a 5°C.minuto⁻¹. Com o tratamento prévio a 250°C e 850°C durante 5,5 horas pretendia-se eliminar o efeito de expansão, o que não foi conseguido.

As amostras 10Ti-6 e 30Ti-4 foram tratadas a 850°C após o que foram prensadas isostaticamente, à pressão de 0,15GN.m⁻² durante 1 minuto, e tratadas posteriormente durante 5,5 horas a 1300°C uma vez que pelo procedimento convencional do método dos alcóxidos se obtiveram materiais porosos.

Para realizar os diferentes tratamentos térmicos utilizou-se o equipamento descrito em III-2.

IV-2.4 - Observações.

Exceptuando as amostras 10Ti-6 e 30Ti-4, verificou-se que as amostras que nos estádios iniciais de secagem a 60°C se apresentavam transparentes, após algum tempo a esta temperatura apareciam brancos opacos ou opalescentes consoante o teor em água e/ou em TiO₂.

Esta alteração da transparência é mais rápida, em geles com a mesma composição, para teores elevados em água. Com efeito verificou-se para os ensaios 1 a 4 da composição 10TiO₂ que para uma razão molar H₂O/Alcóxidos=2 os geles se apresentavam apenas ligeiramente opalescentes e, para uma razão molar igual a 40, opacos. No entanto os geles com teor mais elevado em água fragmentam-se menos e é possível obter blocos de maiores dimensões.

Observou-se ainda que se se tratar termicamente um gel a 120°C antes da sua opacificação é possível mantêr a sua transparência. Este facto parece indicar que um gel não é estável até ser tratado a T≥100°C, temperatura à qual se liberta grande parte da água e do etanol impedindo desta forma o prosseguimento de quaisquer reacções no interior do gel que modifiquem a sua estrutura.

Primeiramente pensou-se que a opacificação estivesse relacionada com uma hidrólise incompleta do TEOS (Davé e

MacCrone, 1985) e realizou-se o ensaio 10Ti-5 em que a hidrólise parcial do TEOS se processou durante 21 horas a 30°C. No entanto, depois de 5 dias a 60°C, o gel inicialmente transparente apresentava-se branco e opaco.

Paralelamente à realização de ensaios para a obtenção de blocos monolíticos efectuaram-se ensaios de deposição de filmes finos vítreos sobre vidro comum sodo-cálcico pelo método de imersão para o que se utilizaram soluções preparadas segundo o mesmo esquema utilizado para a obtenção de blocos monolíticos, figura IV-4. Verificou-se que um gel obtido a partir de uma solução preparada em condições idênticas às do ensaio 10Ti-2, tabela IV-1, excepto no teor em etanol que era consideravelmente mais elevado, se apresentava transparente após permanecer durante 7 meses a temperatura ambiente e após secagem a 60°C durante 19 dias.

Para verificar se a estabilidade da transparência estava relacionada com o teor em etanol prepararam-se duas soluções com as mesmas razões molares H₂O/Alcóxidos (=4) e HCl/Alcóxidos (=0,09) e com diferentes razões molares EtOH/Alcóxidos: igual a 10 para preparar a amostra 10Ti-6 e igual a 2,8 para preparar a amostra 10Ti-2. Este procedimento permitiu que a única variável presente fosse o teor em etanol. Devido ao elevado teor em etanol o gel 10Ti-6 manteve-se transparente enquanto o gel 10Ti-2 se apresentava opaco para o mesmo tempo de permanência a 60°C.

Para a composição 70SiO₂.30TiO₂ não foi possível obter uma solução sem a ocorrência de precipitação para uma razão molar EtOH/Alc. inferior a 10. Este facto parece indicar que a opacificação está relacionada com o teor em i-PrTi. Para esta composição conseguiu-se evitar a precipitação do alcóxido de titânio para uma razão molar EtOH/Alc. igual a 29, amostra 30Ti-4. Esta amostra apresentava-se, após um mês de secagem a 60°C e de 48 horas a 120°C, fragmentada, translúcida e com cor amarelada. Após 4 horas a 250°C e 5,5 horas a 850°C apresentava-se na forma de blocos translúcidos, esbranquiçados e com algumas zonas negras, devidas à combustão de grupos orgânicos. Além deste inconveniente os geles preparados com teores elevados em etanol apresentam maior tendência para fragmentar. Para minimizar estes efeitos poderia recorrer-se a tempos longos de secagem, o que aliás, foi o caso do gel obtido

a partir da solução utilizada na deposição de filmes. No entanto, este gel depois de 7 meses a temperatura ambiente, apresentava uma elevada redução de volume e tinha-se fragmentado em dois blocos. Depois de tratamento térmico durante 5,5 horas a 550°C e a 850°C os dois blocos fragmentaram-se em blocos semi-transparentes, o que indica a ocorrência de um elevado grau de fragmentação. Por outro lado, para teores elevados em água a fragmentação é menor mas a opacidade aumenta consideravelmente.

O facto de o gel 10Ti-7, preparado com a mesma razão EtOH/Alc. do gel 10Ti-6, se apresentar opalescente após ≈24 horas a 60°C indica que o teor em etanol não é suficiente para estabilizar a transparência do gel na presença de uma quantidade de água tão elevada ($H_2O/Alc.=40$) e que se está na presença de um efeito combinado $H_2O-EtOH$. Para a amostra 30Ti-5 este efeito é mais acentuado apresentando-se a solução completamente opaca no início da gelificação: ≈8 horas a seguir à preparação. Isto permitiria atribuir o aparecimento da opacificação à ocorrência de segregação do TiO_2 provocada por reacção preferencial do i-PrTi com a água de hidrólise.

Verificou-se ainda que a temperatura à qual se efectua a gelificação não impede o aparecimento da opacificação, influencia apenas o tempo que a opacificação demora a aparecer e não deve ser considerado como factor de estabilização do gel transparente. As amostras 10Ti-3, 10Ti-6 e 30Ti-4 preparadas na forma de lâminas permaneceram transparentes após um mês a 60°C e depois de tratadas durante 4 horas a 250°C e 5,5 horas a 850°C. No entanto, em alguns casos, estas amostras tratadas a 850°C apresentavam zonas negras devido à presença de matéria orgânica.

Tal como se observou anteriormente em amostras do sistema SiO_2-ZrO_2 , estas amostras apresentam um efeito de expansão, que neste caso se observou para a temperatura de 1300°C, temperatura que é inferior às temperaturas liquidus normalmente referidas nos diagramas de fases existentes na bibliografia para o sistema SiO_2-TiO_2 , ver figura IV-21.

A seguir descreve-se o aspecto das amostras de sílica e de titânia tratadas a diferentes temperaturas.

A amostra com 100% molar em TiO_2 apresentava-se na forma de um pó branco permanecendo inalterável após tratamento durante

48 horas a 120°C e durante 5,5 horas a 550°C e 850°C.

A amostra de sílica tratada a 550°C apresentava-se transparente. Após tratamento durante 5,5 horas a 850°C, precedido de um patamar de 4 horas a 250°C, verificou-se que se obtinha um material branco e opaco com porosidade elevada, devido à ocorrência do efeito de expansão.

Duma forma geral as amostras preparadas na forma de lâminas apresentam uma maior transparência do que quando são preparadas em forma de blocos, o que se pode atribuir ao facto de a água adsorvida fisicamente e o etanol saírem mais facilmente, inibindo assim a(s) reacção(ões) que conduz(em) à opacificação dos geles obtidos.

A razão molar EtOH/(i-PrTi)=96 para as composições com teor em TiO₂ igual a 10 e 30% molar e para uma razão molar H₂O/Alc.=4, corresponderá à razão mínima para que haja miscibilidade estável entre as fases TEOS - (i-PrTi) - H₂O. Ao preparar-se uma solução com uma razão molar EtOH/(i-PrTi) inferior à indicada ocorre precipitação.

Outra forma de evitar a precipitação do i-PrTi seria através da sua estabilização por meio da utilização de etilenoglicol (Scherer e Pantano, 1986) ou da utilização de ácido acético glacial (Doeuff et al., 1987b) ou acetilacetona, por exemplo.

IV-3 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DO SISTEMA SiO_2 - TiO_2 PREPARADOS NESTE ESTUDO.

Analogamente ao procedimento seguido para o sistema SiO_2 - ZrO_2 os materiais obtidos foram caracterizados por análise térmica, difracção de raios X, espectroscopia de infra-vermelho e microscopia electrónica de varrimento. Determinou-se ainda a dureza Vickers, a tenacidade à fractura e a densidade de amostras tratadas a diferentes temperaturas e preparadas na forma de blocos e de lâminas.

IV-3.1 - Diagramas de análise térmica.

Para seguir a evolução térmica das diferentes amostras efectuaram-se ensaios de análise térmica diferencial, ATD, análise termogravimétrica, TG, e termogravimétrica diferencial, TGD. As condições de realização destes ensaios, as razões de escolha dessas condições e o equipamento utilizado foram descritos em III-3.1. Exceptua-se a temperatura máxima utilizada nos ensaios que foi igual a 900°C para todas as amostras estudadas. Para as amostras 10Ti-1 e 10Ti-2 foi necessário utilizar uma escala maior para ATD, $500\mu\text{v}$, devido à intensidade dos efeitos térmicos observados.

IV-3.1.1 - Análise dos resultados.

Comparando os diagramas das amostras 1 a 4 da composição $90\text{SiO}_2.10\text{TiO}_2$, figura IV-5, observa-se um efeito endotérmico que aparece entre 112 e 133°C e que aumenta com a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alcóxidos}$. Ao mesmo tempo acentua-se a variação observada em TGD correspondente a este efeito endotérmico. Uma vez que a estas temperaturas a água que se elimina é água de humidade e água adsorvida fisicamente e tendo estas amostras sido secas previamente a 120°C , este aumento dos efeitos endotérmicos pode atribuir-se à perda de água adsorvida fisicamente pelo gel. O aumento de intensidade deste efeito endotérmico com o teor em água explica-se admitindo que, para razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}$ elevadas, a reacção de hidrólise foi completa obtendo-se um maior número de grupos Si-OH e grupos Ti-OH aos quais se pode

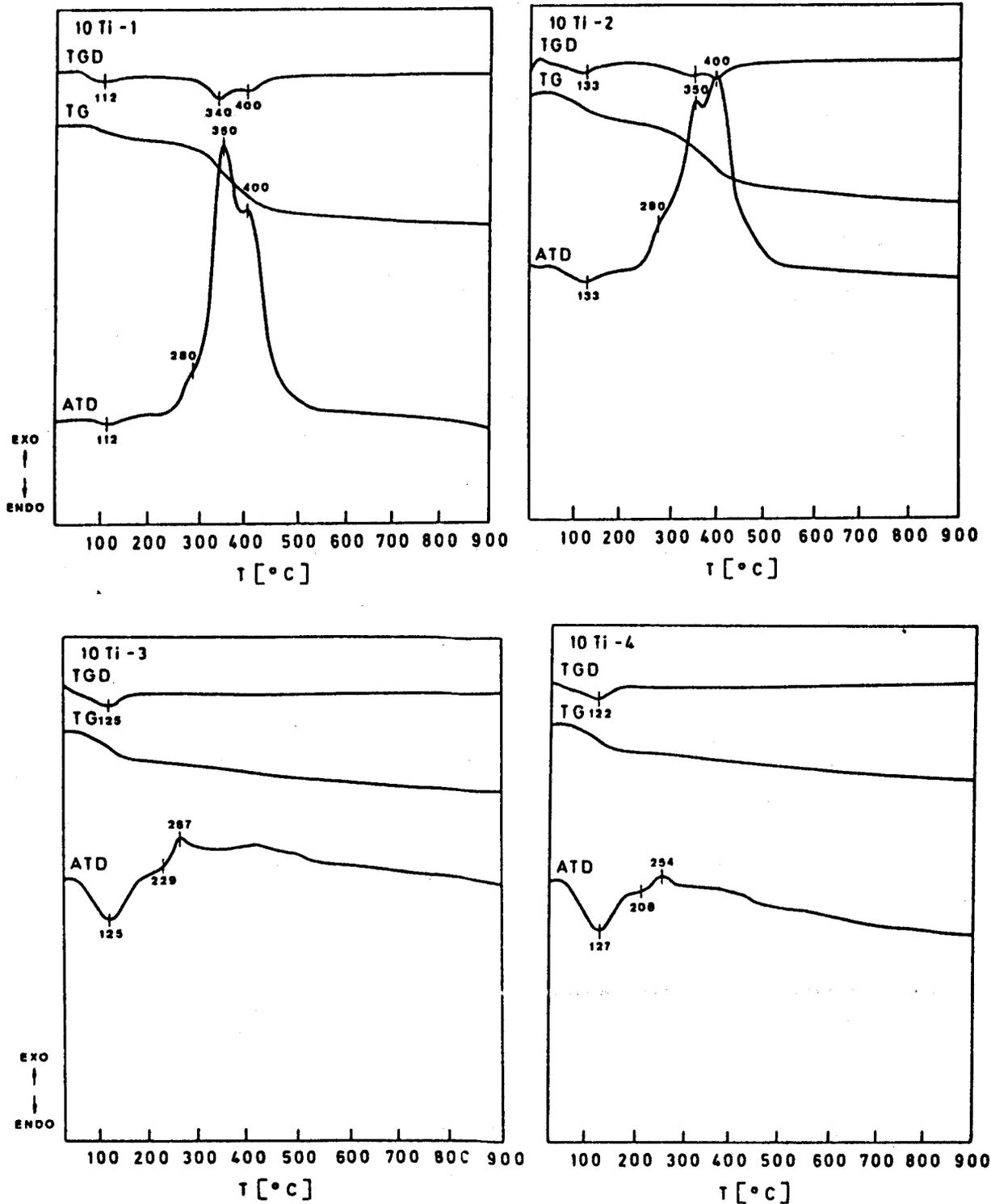


Figura IV-5 - Diagramas de análise térmica de amostras com 10 % molar em TiO_2 preparadas com diferentes teores em água.

fixar uma maior quantidade de moléculas de água por um processo de adsorção física. Por outro lado, nos diagramas de ATD obtidos para as amostras com 30% molar em TiO_2 , figura IV-7, não se observam diferenças na intensidade do efeito endotérmico com a quantidade de água adicionada às amostras 30Ti-1, 30Ti-2 e 30Ti-3 ($H_2O/Alc.=4, 10$ e 40 , respectivamente), o que se pode explicar como sendo devido ao facto de estas amostras apresentarem menor quantidade de água adsorvida fisicamente. Esta adsorção física de água explica-se como sendo devida ao efeito da humidade ambiente sobre os geles secos a $120^\circ C$ até à realização dos ensaios de ATD.

Nos diagramas das amostras 10Ti-1 e 10Ti-2 observam-se três efeitos exotérmicos aproximadamente a $280, 350$ e $400^\circ C$, que são acompanhados de máximos de variação em TGD e que se atribuem à combustão de grupos orgânicos que não foram hidrolizados, devido ao baixo teor em água destas amostras. Tanto pela sua maior intensidade como pela maior temperatura a que aparecem, os efeitos de 350 e $400^\circ C$, poderiam atribuir-se à combustão de grupos etóxido ligados mais fortemente ao silício, enquanto que os picos de $\approx 280^\circ C$, muito menos pronunciados, poderiam atribuir-se aos grupos isopropóxido, menos abundantes e mais facilmente hidrolizáveis. Nos diagramas obtidos para as amostras 10Ti-3 e 10Ti-4, em que a água de hidrólise está presente em excesso, não aparecem estes efeitos exotérmicos e isto é ainda mais notório se se atender a que a escala de ATD utilizada nestes últimos ensaios é 2,5 vezes menor, $200\mu v$ para as amostras 10Ti-3 e 10Ti-4 e $500\mu v$ para as amostras 10Ti-1 e 10Ti-2. Assim, um aumento do teor em água vai facilitar a hidrólise com a conseqüente eliminação dos compostos orgânicos que se libertam a menores temperaturas, o que explica a menor intensidade dos picos exotérmicos correspondentes à sua combustão.

Esta influência da água de hidrólise na anulação dos efeitos exotérmicos é mais evidente no diagrama de análise térmica da amostra 10Ti-7, figura IV-6. Para esta amostra o teor em etanol é ≈ 3.3 vezes superior ao da amostra 10Ti-4 e, no entanto, nos diagramas de análise térmica obtidos para as duas amostras observa-se o mesmo comportamento, exceptuando o acentuado pico endotérmico a $142^\circ C$ presente no diagrama de ATD da amostra 10Ti-7. Isto confirma a sensibilidade destes geles

ao teor em água.

A análise dos diagramas obtidos para as amostras 10Ti-2 e 10Ti-6, figuras IV-5 e IV-6, permite observar que o teor mais elevado em etanol da amostra 10Ti-6 parece acentuar o primeiro efeito endotérmico que se desloca para 148°C. A amostra 10Ti-2 apresenta dois efeitos exotérmicos bem definidos a 350°C e a 400°C e a amostra 10Ti-6 apresenta um efeito exotérmico bastante acentuado a 379°C além de um ombro a 296°C. Observa-se ainda um ombro a 254°C para 10Ti-6 e para a amostra 10Ti-2 aparece um ombro a 280°C.

Nos diagramas das amostras com 30 % molar em TiO_2 confirma-se que a intensidade dos efeitos exotérmicos diminui com o aumento do teor em água, de tal forma que no diagrama da amostra 30Ti-3 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}=40$) não se observam efeitos exotérmicos. Para as amostras desta composição o efeito exotérmico mais intenso e que aparece a 270-280°C atribui-se à combustão de grupos isopropilo não hidrolizados que existem em maior proporção nestas amostras com teor mais elevado em TiO_2 .

De acordo com os diagramas de ATD de amostras preparadas com teores em etanol muito diferentes, a adição de etanol não introduz diferenças significativas nos diagramas de análise térmica obtidos, figuras IV-7 e IV-8, excepto no caso das amostras preparadas com menor teor em água, amostras 30Ti-1 e 30Ti-4, em que os efeitos exotérmicos se acentuam para a amostra com maior teor em etanol ao mesmo tempo que se deslocam para maiores temperaturas. A observação dos diagramas das amostras 30Ti-3 e 30Ti-5 permite concluir que, para uma razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alcóxidos}$ igual a 40, os grupos orgânicos estão completamente hidrolizados mesmo para teores em etanol relativamente elevados.

Para as amostras 10Ti-6, 30Ti-4 e 30Ti-5 os ensaios de análise térmica realizaram-se até 1300°C para observar a formação de fases cristalinas. No entanto, não se observou nestes diagramas nenhum efeito térmico acima de 900°C. A amostra 30Ti-5 apresenta um efeito endotérmico pouco acentuado a 1029°C que não é acompanhado por qualquer variação em TG ou TGD, pelo que não se considera.

Os diagramas de análise térmica obtidos neste estudo não se diferenciam dos diagramas obtidos pelos autores anteriormente

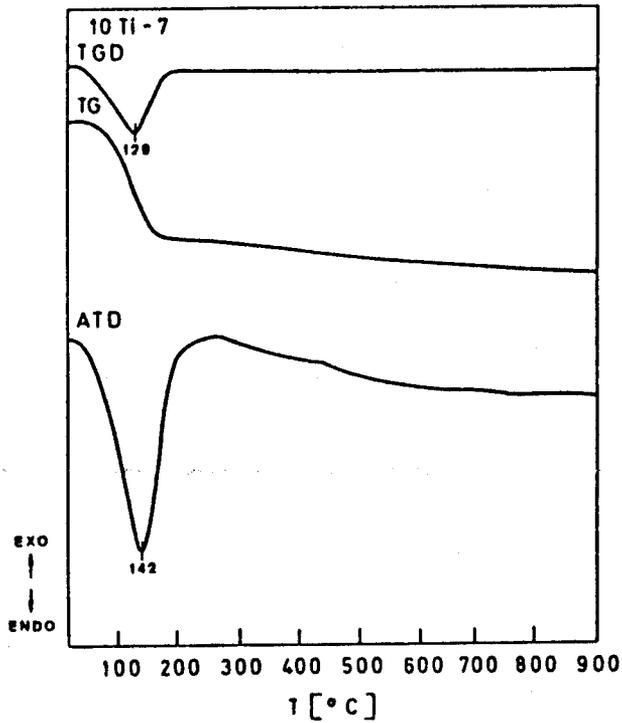
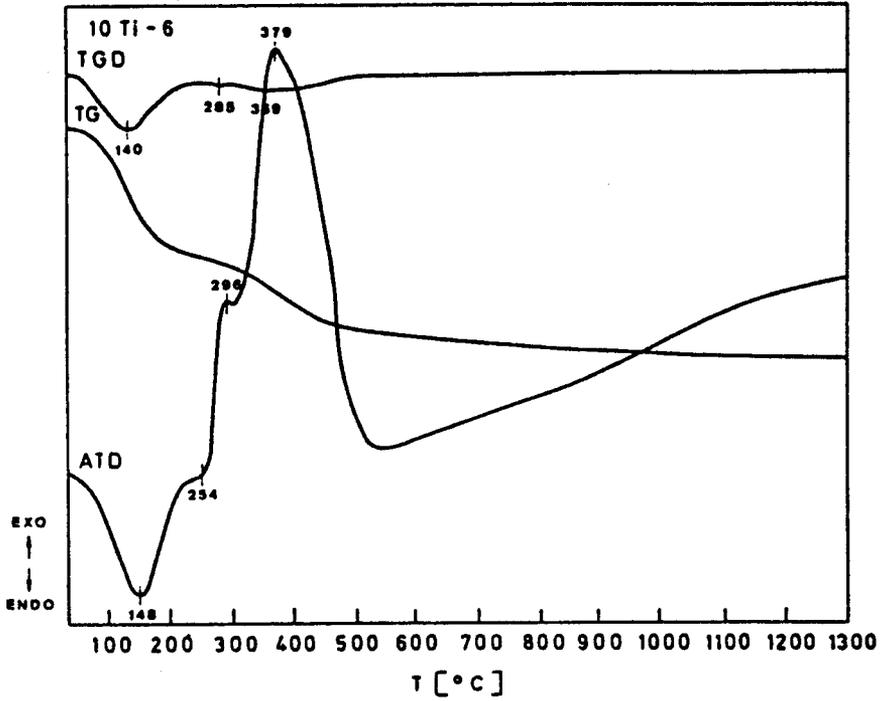


Figura IV-6 - Diagramas de análise térmica de amostras com 10 % molar em TiO_2 preparadas em diferentes condições de hidrólise.

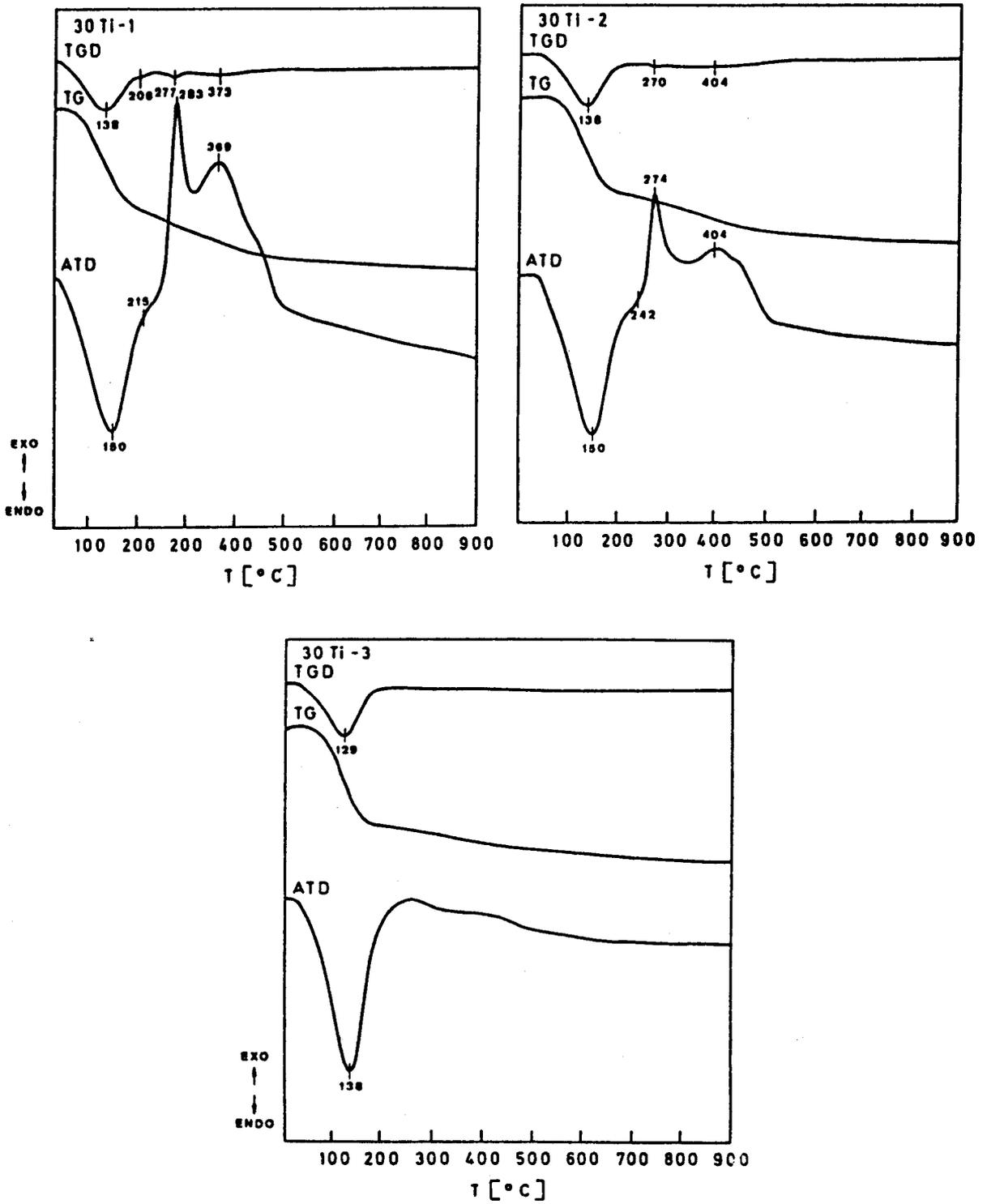


Figura IV-7 - Diagramas de análise térmica de amostras com 30 % molar em TiO_2 preparadas com diferentes teores em água.

citados em IV-1.2.2, relativamente aos efeitos endotérmicos atribuídos à eliminação de água e álcool adsorvidos fisicamente e situados entre 120 e 140°C e aos vários efeitos exotérmicos atribuídos a combustão de orgânicos, situados a temperaturas entre 250 e 450°C. No entanto, nenhum dos autores citados refere a influência do teor em água na intensidade dos efeitos exotérmicos.

Ao contrário do referido por alguns dos autores citados em IV-1.2.2 neste estudo não se observou nenhum efeito exotérmico atribuível à formação de qualquer fase cristalina apesar de, segundo resultados de difracção de raios X, se formar anatase em todas as amostras tratadas a temperaturas iguais ou superiores a 550°C.

IV-3.1.2 - Curvas de perda em peso.

Na figura IV-9(a) observa-se que a percentagem de perda em peso diminui com o teor em água, o que está de acordo com a diminuição de intensidade dos efeitos exotérmicos atribuídos a combustão de orgânicos. A 900°C a percentagem de perda em peso para a amostra 10Ti-1 é igual a ≈20% enquanto para a amostra 10Ti-4, preparada com maior quantidade de água, é aproximadamente igual a 8%. Para as amostras com 30% molar em TiO₂ observa-se uma tendência semelhante, no entanto as perdas em peso são mais elevadas devido ao maior teor em i-PrTi, figura IV-9(a).

As amostras 10Ti-6 e 10Ti-7 e as amostras 30Ti-4 e 30Ti-5 em que se compara, para razão molar EtOH/(i-PrTi) constante, a influência da razão molar H₂O/Alcóxidos, apresentam um comportamento idêntico ao descrito anteriormente, ver figura IV-9(b). Observa-se de novo que a influência da razão molar H₂O/Alcóxidos se sobrepõe ao efeito do teor em etanol.

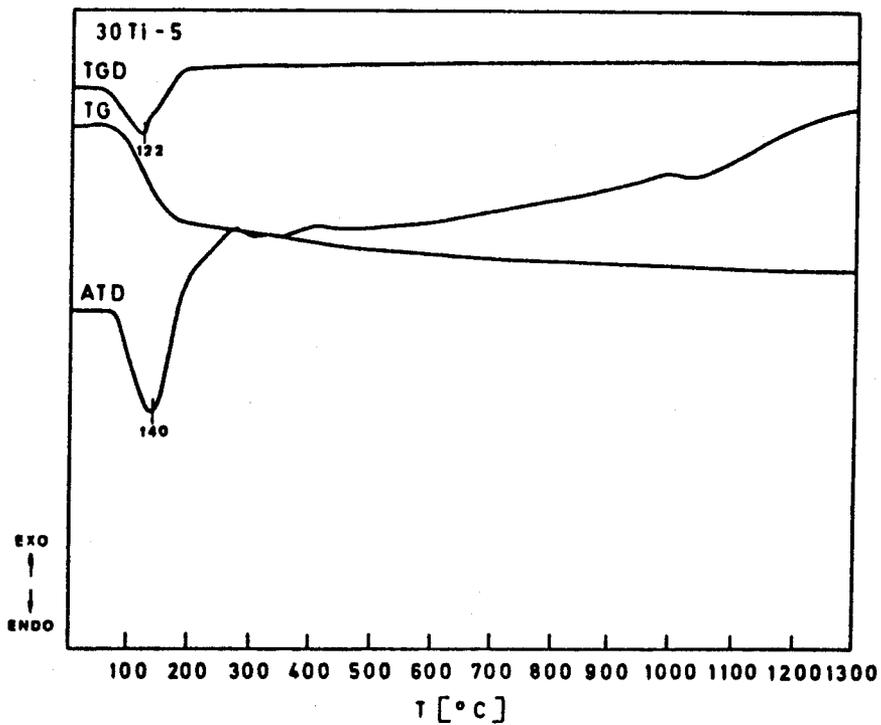
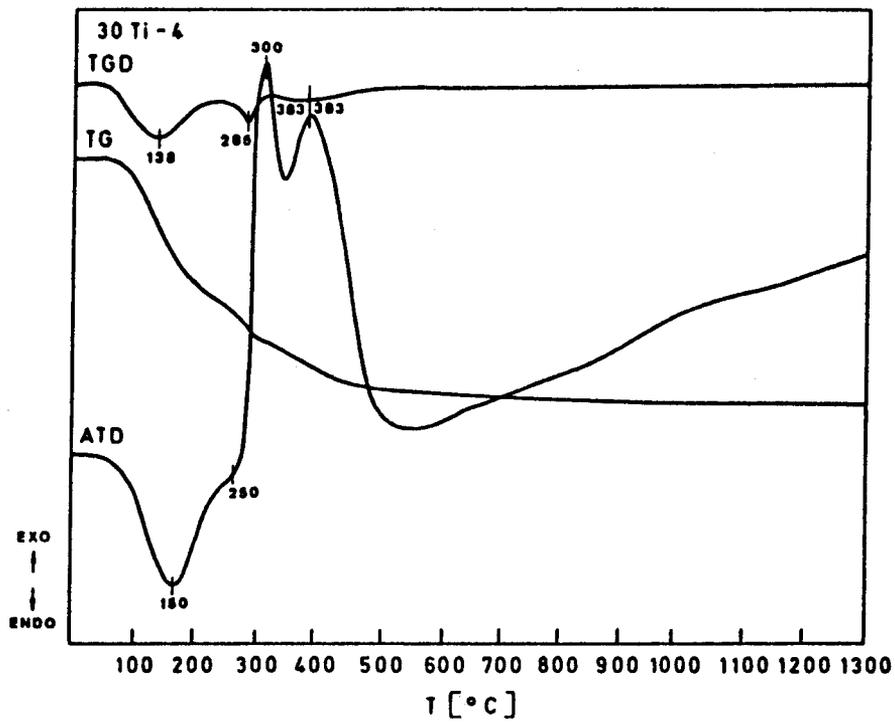


Figura IV-8 - Diagramas de análise térmica de amostras com 30 % molar em TiO_2 preparadas em diferentes condições de hidrólise.

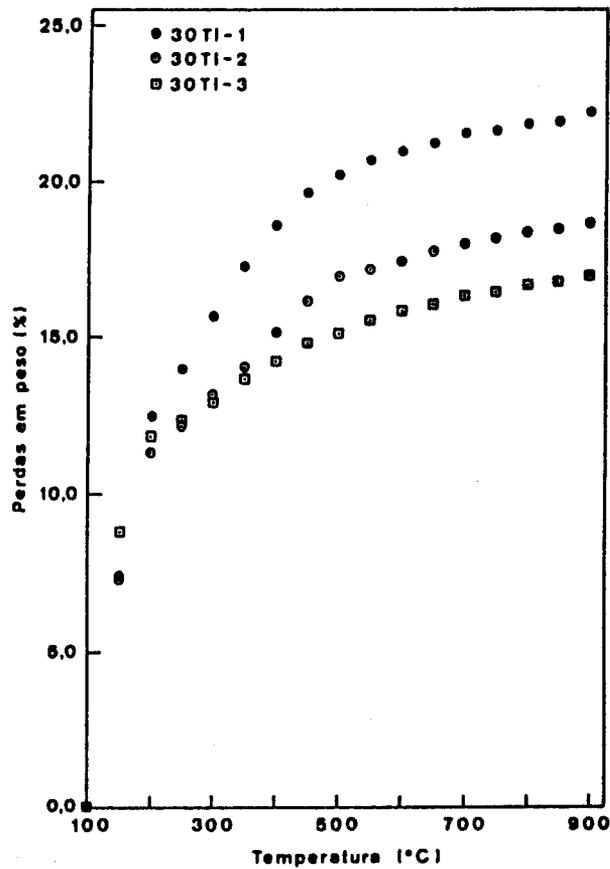
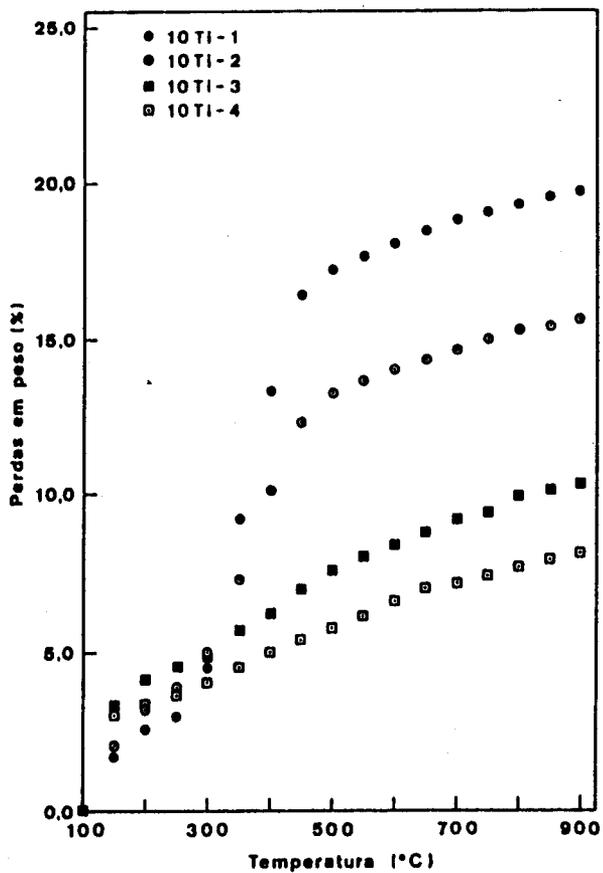


Figura IV-9 (a) - Curvas de perda em peso (%) de amostras com 10 e 30% molar em TiO_2 , preparadas com diferentes razões molares $H_2O/Alc\acute{o}xidos$.

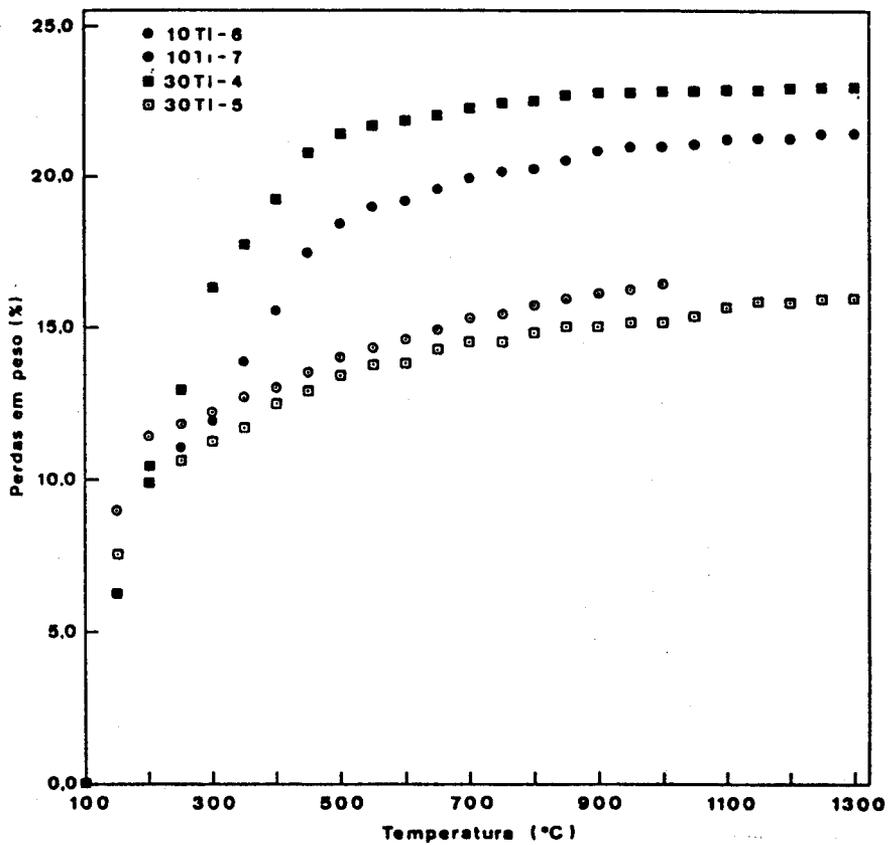


Figura IV-9 (b) - Curvas de perda em peso (%) de amostras com 10 e 30% molar em TiO_2 , preparadas com diferentes razões molares $H_2O/Alcóxidos$.

IV-3.2 - Difraccção de raios X.

O difractómetro utilizado foi descrito anteriormente em III-3.2. Para a identificação das fases cristalinas utilizaram-se as fichas referidas no mesmo parágrafo.

IV-3.2.1 - Análise dos resultados.

Os resultados de difraccção de raios X obtidos para as amostras do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e para as amostras de sílica e de titânia estão indicados na tabela IV-3.

Tabela IV-3 - Fases cristalinas formadas em amostras do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, em amostras de sílica e de titânia e num óxido de titânio comercial (Merck, nº808), após tratamento a diversas temperaturas.

AMOSTRA	550°C (5,5h)	850°C (5,5h)	850°C + 1300°C (5,5h)
10Ti-1	anatase	anatase	anatase + α -cristobalite
10Ti-2	"	"	"
10Ti-3	"	"	"
10Ti-4	"	"	"
10Ti-6	"	"	"
10Ti-7	"	"	anat. + α -crist. + rútilo
30Ti-1	"	"	anatase + α -cristobalite
30Ti-2	"	"	"
30Ti-3	"	"	anat. + α -crist. + rútilo
30Ti-4	"	"	anatase + α -cristobalite
30Ti-5	"	"	anat. + α -crist. + rútilo
SiO_2 (ref)	amorfa	α -crist.	α -cristobalite
TiO_2 (Merck) (*)	anatase.	anatase	rútilo
100TiO ₂	rútilo	rútilo	rútilo

(*) originalmente, antes de qualquer tratamento térmico, anatase com uma pequena quantidade de rútilo.

Em todas as amostras do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ tratadas 5,5 horas a 550°C e a 850°C forma-se anatase independentemente das condições de preparação (picos situados a $2\theta \approx 25,3, 37,8$ e $48,05$). De acordo com os difractogramas obtidos a formação de anatase aumenta com a temperatura e é mais pronunciada para as amostras com teor em TiO_2 igual a 30% molar.

Nas amostras tratadas durante 5,5 horas a 850°C+1300°C

forma-se, além de anatase, α -cristobalite (picos a $2\theta \approx 21,7$ e $35,8$) e nas amostras 10Ti-7, 30Ti-3 e 30Ti-5 forma-se rútilo (pico a $2\theta \approx 27$). A formação de α -cristobalite provavelmente inicia-se durante o tratamento a 850°C , pois na ausência deste tratamento verificou-se que não se formava esta fase cristalina em amostras com 10 % molar em TiO_2 . No entanto, na amostra de sílica formava-se α -cristobalite a partir de 850°C .

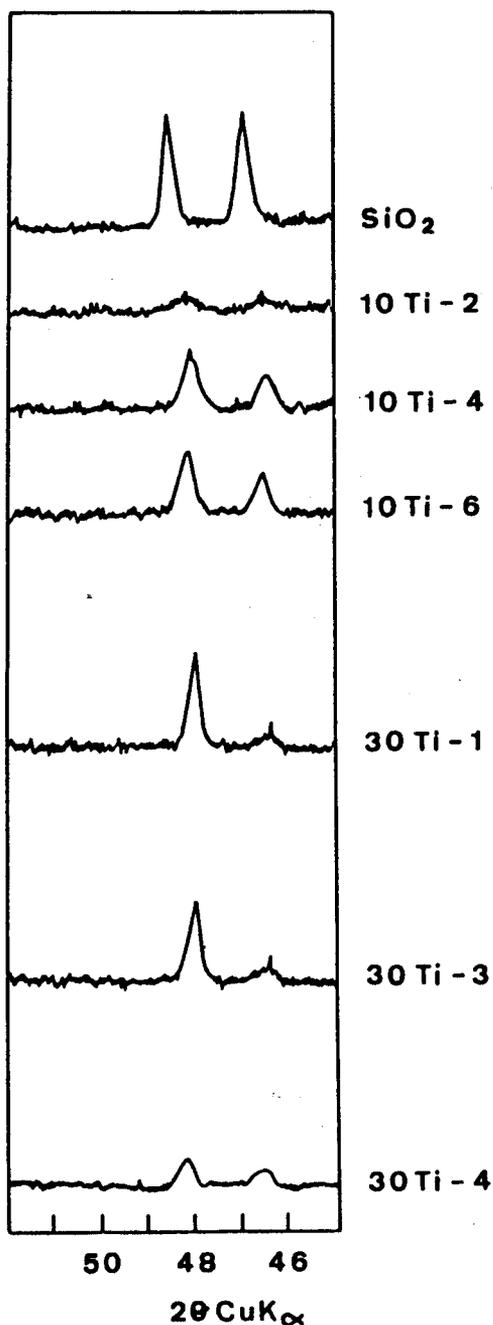
Para as duas composições não é clara a influência das condições experimentais na formação de anatase e de α -cristobalite. No entanto a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.óxidos}$ parece influenciar a formação de rútilo em amostras tratadas durante 5,5 horas a $850^\circ\text{C}+1300^\circ\text{C}$, principalmente para a composição $70\text{SiO}_2.30\text{TiO}_2$. Nas amostras com 10% molar em TiO_2 apenas se observou a formação de rútilo na amostra 10Ti-7. Seria de esperar que a amostra 10Ti-4 apresentasse igualmente a formação desta fase cristalina, uma vez que para a composição $70\text{SiO}_2.30\text{TiO}_2$, parece ser a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}=40$ o factor determinante para o seu aparecimento.

A influência das condições de preparação na cristalização de materiais de titânia pura foi estudada por Yoldas (1986d) que relacionou a formação de rútilo com o aumento do teor em etanol ou diluição da solução. A diluição ou separação molecular da solução é influenciada também pelo teor em água, Capítulo II. Desta forma, um excesso em água pode apresentar o mesmo efeito que um teor elevado em etanol e favorecer a formação de rútilo como se observou neste estudo para as amostras com 30 % molar em TiO_2 .

De acordo com os resultados do presente estudo, a anatase forma-se independentemente das condições de hidrólise e de tratamento térmico a que se submeteram as amostras. No entanto a sua formação parece estar relacionada com a presença de sílica. Segundo o diagrama de fases do sistema Ti-O (DeVries e Roy, 1954) esta fase é estável até $\approx 800^\circ\text{C}$ formando-se rútilo para temperaturas mais elevadas.

Numa amostra com 100% molar em TiO_2 preparada neste estudo a partir de i-PrTi e tratada a 850°C (5,5 horas) observou-se a formação de rútilo, o que está de acordo com o referido diagrama de fases. No entanto esta fase cristalina forma-se já no gel tratado a 120°C e é a única fase cristalina que se forma nesta amostra para qualquer das temperaturas de tratamento

utilizadas neste estudo. Desta forma o método utilizado para preparar a amostra 100TiO_2 permitiu a formação de rútilo a baixas temperaturas.



O óxido de titânio comercializado pela Merck (artigo nº 808) apresenta-se cristalino, na forma de anatase, permanecendo nessa forma após tratamento térmico durante 5,5 horas a 550°C ou a 850°C . Depois de tratado durante 5,5 horas a $(850+1300)^\circ\text{C}$ transforma-se em rútilo.

Destes resultados e apesar das discrepâncias observadas no comportamento das duas amostras de titânia pode concluir-se que nestes materiais, obtidos nas condições experimentais referidas anteriormente, a presença de sílica influenciou a fase cristalina formada.

Esta influência da sílica na cristalização do TiO_2 foi evidenciada pelos resultados obtidos por autores citados em IV-1.2.3. Em todos os casos os autores observaram a diminuição da temperatura de cristalização com o aumento do teor em TiO_2 .

A prensagem isostática das amostras 10Ti-6 e 30Ti-4 não alterou as fases cristalinas que se formavam nestas amostras.

Figura IV-10 - Difractogramas de raios X de amostras do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e duma amostra de sílica.

Nos difractogramas de raios X obtidos para as amostras tratadas a 1450°C (5,5 horas) observou-se um desvio nas linhas de difracção de raios X da α -cristobalite entre $2\theta \approx 44$ e 50° , figura IV-10.

Um desvio semelhante foi observado por Hayashi et al. (1983). Segundo estes autores as linhas de difracção da α -cristobalite nos difractogramas obtidos para as amostras com teores iguais ou inferiores a 5,7% molar em TiO_2 deslocavam-se para menores ângulos após tratamento térmico da amostra a 1450°C devido à decomposição da solução sólida e precipitação de rútilo. Neste estudo observou-se que, na zona correspondente a valores de 2θ entre 44 e 50° , as linhas de difracção mais intensas da α -cristobalite numa amostra de sílica, tratada 5,5 horas a 1450°C, aparecem a 47 e $48,6^\circ$, figura IV-10. Hayashi et al. (1983) obtiveram para uma amostra de sílica linhas de difracção coincidentes.

Tabela IV-4 - Fases cristalinas formadas em amostras do sistema SiO_2 - TiO_2 tratadas a 1450°C durante 5,5 horas.

AMOSTRA	1450°C (5,5 horas)
10Ti-2	anatase + α -cristobalite
10Ti-4	"
10Ti-6	"
30Ti-1(*)	anatase + α -crist. + rútilo
30Ti-3	"
30Ti-4	"
SiO_2	α -cristobalite

(*) formação de rútilo incipiente.

De acordo com estes autores para um teor em TiO_2 superior a 5,7 % molar, que é o caso das duas composições preparadas neste estudo, as linhas de difracção deslocavam-se com o aumento do teor em TiO_2 , o que atribuíram à precipitação simultânea de anatase e rútilo.

Para as duas composições preparadas neste estudo observa-se um deslocamento para $46,6$ e $48,2^\circ$ que coincide com o deslocamento observado para uma amostra preparada por Hayashi

et al. (1983) com 10 % molar em TiO_2 . Neste estudo não se observou alteração na posição das linhas de difracção da α -cristobalite com o aumento do teor em TiO_2 , apesar de as fases cristalinas formadas nas amostras das duas composições serem diferentes: anatase e α -cristobalite para as amostras com 10 % molar em TiO_2 e anatase, α -cristobalite e rútilo para as amostras com 30 % molar neste óxido. Isto está em contradição com as observações de Hayashi et al. (1983), segundo os quais, quando ocorre precipitação de rútilo as linhas de difracção da α -cristobalite se deslocam de novo para valores próximos de 47 e 48,6°.

Com base nestas observações pode dizer-se que nas amostras preparadas neste estudo se obtém uma solução sólida de TiO_2 em α -cristobalite que coexiste, conforme a temperatura de tratamento térmico, o teor em TiO_2 e as condições de preparação, com anatase ou anatase e rútilo.

IV-3.3 - Espectroscopia de infra-vermelho.

Os espectros de infra-vermelho foram obtidos nas condições referidas em III-3.3.

Alguns autores referem a utilização da técnica de espectroscopia diferencial de infra-vermelho para evitar a sobreposição de bandas devidas aos modos de vibração do óxido de silício e do óxido de titânio (Wong e Angell, 1976 e Smith et al., 1975). No entanto a utilização desta técnica é mais aconselhável para amostras preparadas na forma de lâminas em que se pode controlar rigorosamente a espessura das amostras. A preparação de pastilhas de KBr, por diluição de 1 mg de amostra em 300 mg de KBr, não permite uma subtração rigorosa das bandas devidas aos modos de vibração da sílica.

IV-3.3.1 - Análise dos espectros.

Nos espectros de infra-vermelho obtidos para as amostras 10Ti-1 e 10Ti-4 tratadas a 120°C durante 48 horas, fig. IV-11, aparece a aproximadamente 3450-3500cm⁻¹ a banda devida aos grupos OH⁻ da H₂O adsorvida fisicamente. A aproximadamente 1640cm⁻¹ observa-se a banda atribuída a vibrações de deformação dos grupos OH⁻ da água livre. A intensidade destas bandas diminui com a temperatura de tratamento como era de esperar e a sua presença nos espectros obtidos para as amostras tratadas durante 5,5 horas a 850°C+1300°C deve-se a hidratação das pastilhas durante o processo de preparação. De acordo com as observações feitas anteriormente para o sistema SiO₂-ZrO₂, parágrafo III-3.3, a discussão destas bandas não tem significado.

Nos espectros das amostras 10Ti-1 e 10Ti-4, figura IV-11, podem observar-se as bandas características da sílica, tal como foi observado para as amostras do sistema SiO₂-ZrO₂. Situadas a ≈1220cm⁻¹ e a ≈1080cm⁻¹ observam-se as bandas devidas aos modos de tensão assimétrica das ligações O-Si-O. A banda atribuída aos modos de vibração de tensão da ligação Si-O⁻ aparece a ≈970cm⁻¹ e a banda atribuída aos modos de vibração de tensão simétrica da ligação O-Si-O aparece a 795cm⁻¹. A 465cm⁻¹ aparece bastante nítida a banda devida aos modos de vibração de flexão da ligação Si-O-Si.

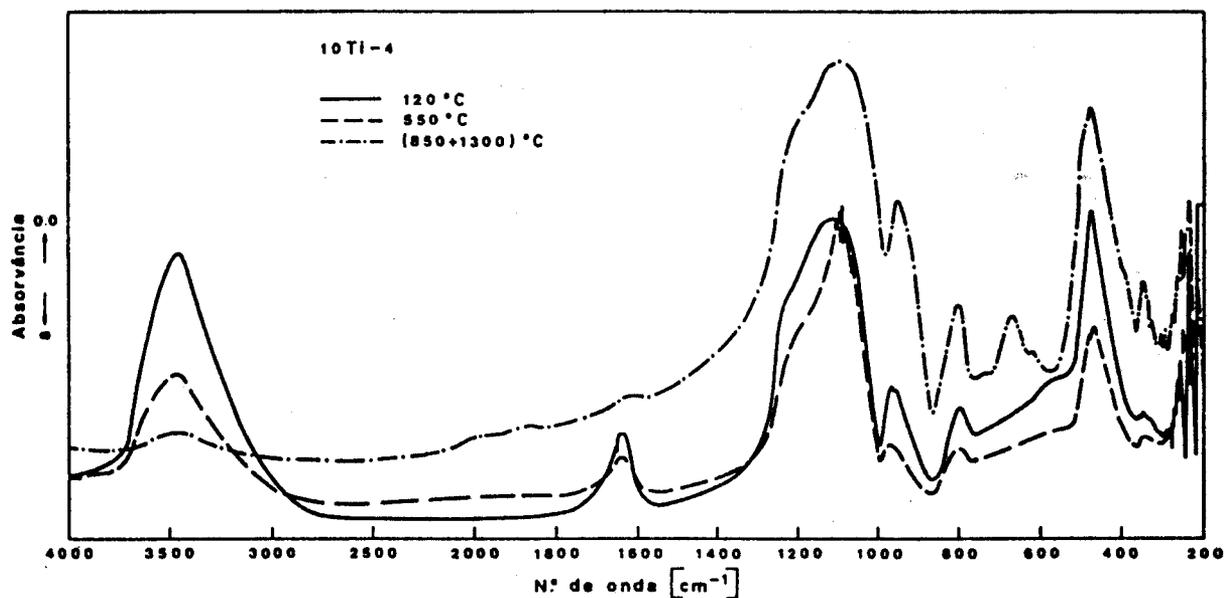
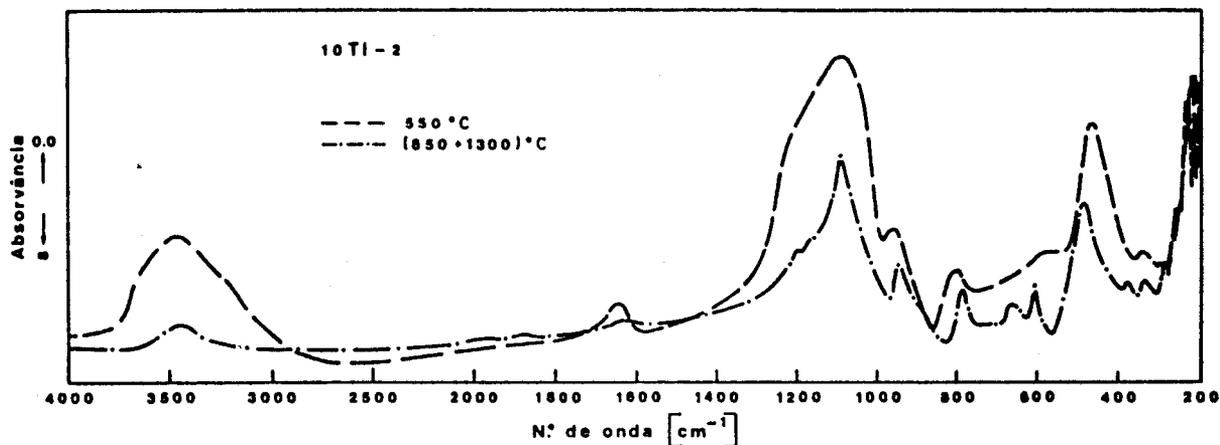
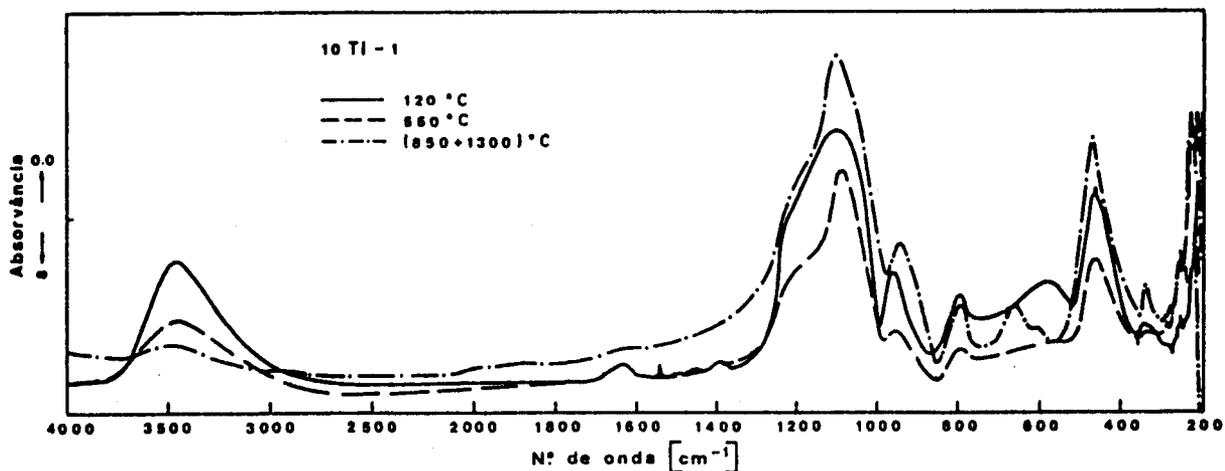


Figura IV-11 - Espectros de infra-vermelho de amostras com 10% molar em TiO_2 preparadas com diferentes razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc6xidos}$.

A presença das bandas devidas à sílica situadas a ≈ 1080 , $\approx 795-800$ e $460-465\text{cm}^{-1}$ foi referida pelos autores citados em IV-1.2.4, mas nenhum desses autores refere a banda situada a $\approx 970\text{cm}^{-1}$.

Neste estudo, para temperaturas de tratamento superiores a 120°C , à excepção da banda situada a 970cm^{-1} , não se observaram grandes diferenças nas bandas que apresentam apenas uma melhor definição e se vão estreitando devido a um reforço da estrutura. Este estreitamento é mais nítido para a banda situada a 790cm^{-1} . No entanto os espectros das amostras tratadas a $850^\circ\text{C}+1300^\circ\text{C}$ apresentam algumas variações. A principal diferença é o aparecimento de duas bandas situadas a 385cm^{-1} e 610cm^{-1} , que aparecem também no espectro da amostra de sílica, figura IV-12, tratada também durante 5,5 horas a $850^\circ\text{C}+1300^\circ\text{C}$. De acordo com os resultados de difracção de raios X obtidos para a amostra de sílica tratada a $850^\circ\text{C}+1300^\circ\text{C}$, segundo os quais a esta temperatura se formava α -cristobalite, atribuem-se as bandas situadas a 385 e 610cm^{-1} à presença desta fase cristalina. Esta atribuição está de acordo com estudos de espectroscopia de infra-vermelho em vidros realizados por Wong e Angell (1976) e por Farmer (1974). Nenhum dos autores anteriormente citados em IV-1.2.4 refere a presença destas bandas.

A banda que se observa a $\approx 970\text{cm}^{-1}$ diminui de intensidade com o aumento de temperatura, devido à condensação dos grupos Si-OH. Para temperaturas mais elevadas (tratamento a $850^\circ\text{C}+1300^\circ\text{C}$) esta banda desloca-se para 945cm^{-1} intensificando-se e estreitando-se, não se devendo atribuir este facto à presença de grupos Si-OH, uma vez que no espectro obtido para a sílica esta banda desaparece completamente com o aumento de temperatura, figura IV-12. A razão da presença desta banda nos espectros das amostras 10Ti-1 e 10Ti-4 tratadas a $850^\circ\text{C}+1300^\circ\text{C}$ é referida adiante.

Nos espectros das amostras 10Ti-1 e 10Ti-4 tratadas a $850^\circ\text{C}+1300^\circ\text{C}$, figura IV-11, observa-se que a banda situada a $\approx 470-490\text{cm}^{-1}$ e que é devida aos modos de vibração da sílica apresenta uma assimetria. Esta assimetria, que aumenta com a temperatura de tratamento térmico, atribui-se à sobreposição desta banda com uma banda devida a vibrações da ligação Ti-O.

Ainda nos mesmos espectros, figura IV-11, observa-se a

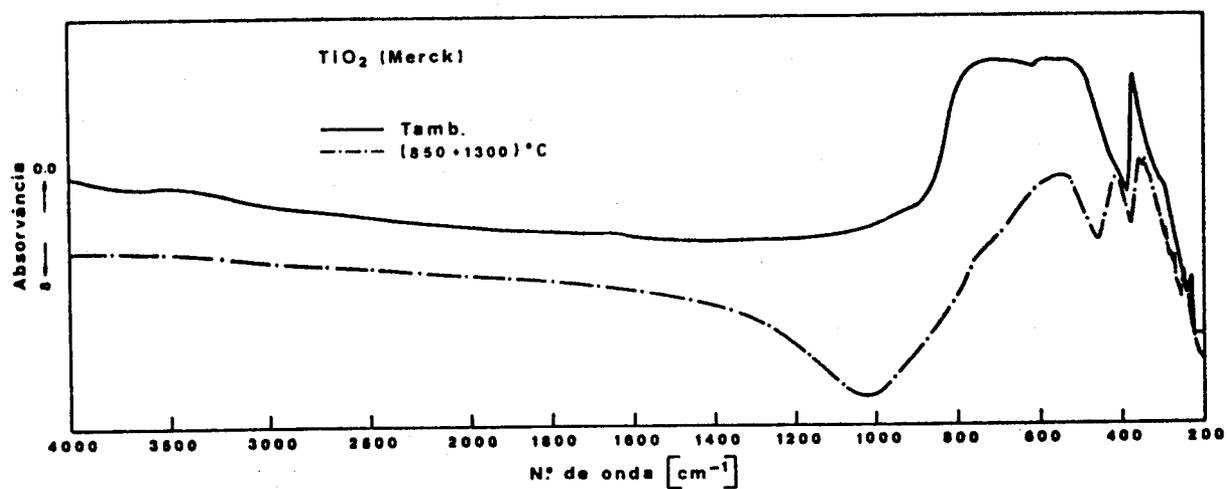
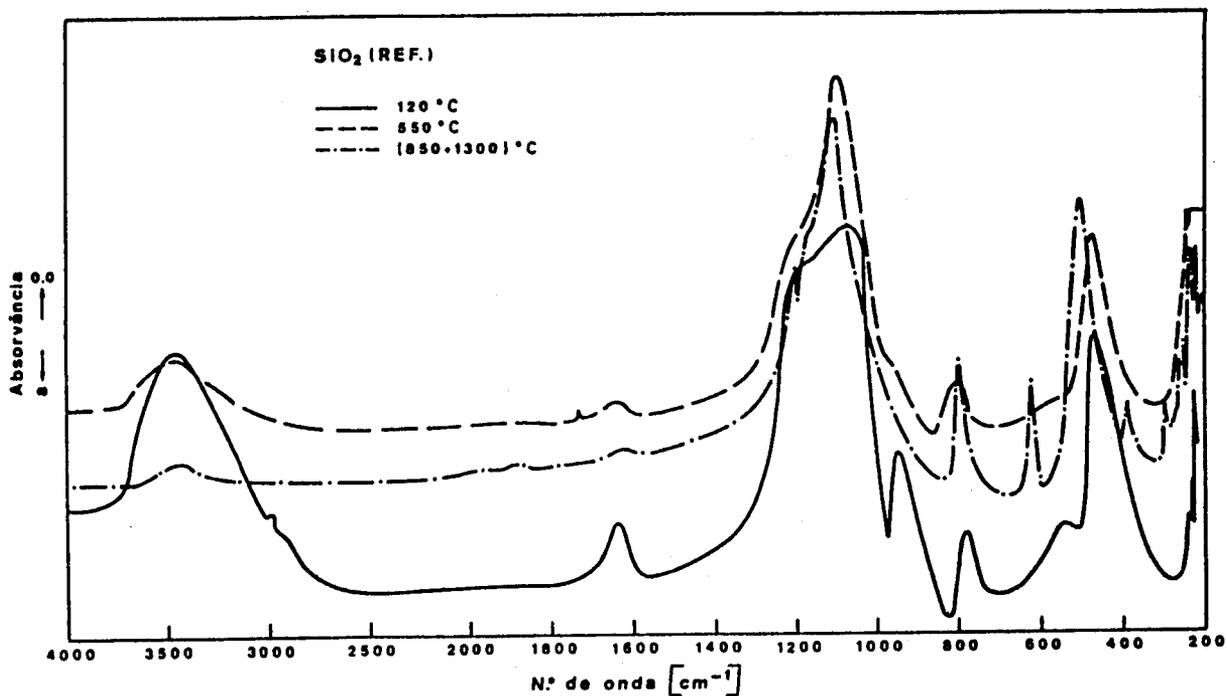


Figura IV-12 - Espectros de infra-vermelho duma amostra com 100% molar em SiO_2 e duma amostra de óxido de titânio comercial, tratadas a várias temperaturas.

345cm⁻¹ uma banda não muito acentuada que foi atribuída por Smith et al. (1975) aos modos de vibração do TiO₂. Observam-se ainda bandas (ombros) situadas a 515cm⁻¹, 595cm⁻¹ e 730cm⁻¹. Para atribuir estas bandas realizaram-se espectros de infra-vermelho para uma amostra de óxido de titânio comercial (Merck) com diferente tratamento térmico, figura IV-12. O espectro obtido para o óxido de titânio comercial sem qualquer tratamento térmico apresenta uma banda definida a 355cm⁻¹ e uma zona alargada na qual se sobrepõem várias bandas, 510-770cm⁻¹. Estas bandas, de acordo com resultados de difracção de raios X apresentados neste estudo e de acordo com estudos de espectroscopia de infra-vermelho realizados por Tarte, citado por Farmer (1974), atribuem-se à presença de anatase.

Após tratamento térmico a 850°C+1300°C, o óxido de titânio comercial transforma-se em rútilo de acordo com resultados de difracção de raios X obtidos neste estudo. O espectro de infra-vermelho obtido para o TiO₂ comercial tratado a estas temperaturas é idêntico ao anterior, obtido para o óxido sem qualquer tratamento térmico, aparecendo apenas uma banda a 410cm⁻¹ que, de acordo com os resultados obtidos por Tarte (citado por Farmer, 1974), se atribui à presença de rútilo. Esta banda não foi detectada em nenhum dos espectros obtidos para as amostras preparadas neste estudo, incluindo as amostras em que, de acordo com resultados de difracção de raios X, se formava rútilo.

Com base nos espectros obtidos para a amostra comercial de TiO₂ atribuem-se a vibrações Ti-O as bandas situadas a 515cm⁻¹, 595cm⁻¹ e 730cm⁻¹ nos espectros das amostras 10Ti-1 e 10Ti-4. A atribuição da banda a ≈730cm⁻¹ a vibrações Ti-O está de acordo com Smith et al. (1975) e Hayashi et al. (1983). Relativamente à evolução térmica observou-se que estas bandas, atribuídas a vibrações Ti-O, se definem melhor à medida que aumenta a temperatura de tratamento térmico. De acordo com resultados de difracção de raios X esta definição deve-se em parte à formação de anatase.

Nos espectros das amostras 10Ti-1 e 10Ti-4, tratadas a 850°C+1300°C, observa-se ainda uma banda situada a 665cm⁻¹ que aparece apenas nas amostras tratadas a estas temperaturas e que não é atribuível à sílica nem a qualquer das formas cristalinas do TiO₂. Pensa-se que poderá ser devida a vibrações Si-O-Ti

numa rede mista de SiO_2 - TiO_2 . A formação de uma rede mista a temperaturas elevadas está explicada pelo facto de a essas temperaturas se favorecer a ocorrência de reacções entre os dois óxidos.

Referiu-se anteriormente que a banda situada a $\approx 970\text{cm}^{-1}$ nos espectros das amostras 10Ti-1 e 10Ti-4 tratadas a 120°C e que aparecia muito atenuada à temperatura de 550°C , desaparece para temperaturas mais elevadas. Após tratamento térmico a $850^\circ\text{C}+1300^\circ\text{C}$ aparece uma nova banda a 945cm^{-1} que de acordo com Abe et al. (1988) que citam Andrianov (1961), se atribui a vibrações da ligação Si-O-Ti. Com efeito, de acordo com os espectros da amostra de sílica e do óxido de titânio comercial esta banda não é atribuível a nenhuma das fases cristalinas detectadas por difracção de raios X para estas amostras. Pensa-se que poderá atribuir-se ao titânio [Ti^{4+}] ligado a oxigénios não ligantes de grupos Si-O⁻.

Os espectros de infra-vermelho obtidos para as outras amostras com 10% molar em TiO_2 , 10Ti-2, 10Ti-6 e 10Ti-7, apresentam um aspecto semelhante, figuras IV-11 e IV-13. Apesar das condições de preparação destas amostras serem muito diferentes relativamente ao teor em água e em etanol, os espectros obtidos são semelhantes aos das amostras 10Ti-1 e 10Ti-4.

Concluindo, não se observam diferenças nos espectros das amostras preparadas em condições distintas. Note-se que o caso das amostras 10Ti-2 e 10Ti-6 é ainda mais difícil de explicar pois estas amostras apresentam um aspecto completamente diferente: a amostra 10Ti-2 era opaca e a amostra 10Ti-6 transparente. Isto pode significar que a transparência das amostras não é o reflexo de uma estrutura particular e de acordo com os resultados de difracção de raios X também não está relacionada com a cristalinidade dos materiais obtidos.

Nos espectros das amostras com 30% molar em TiO_2 não se observam alterações na posição das bandas relativamente aos espectros das amostras com 10% molar em TiO_2 , figura IV-14. No entanto existem algumas diferenças.

A assimetria da banda devida à sílica situada a aproximadamente $470-490\text{cm}^{-1}$ acentua-se nos espectros obtidos para as amostras com 30% molar em TiO_2 , o que está de acordo com a atribuição dessa assimetria à sobreposição desta banda

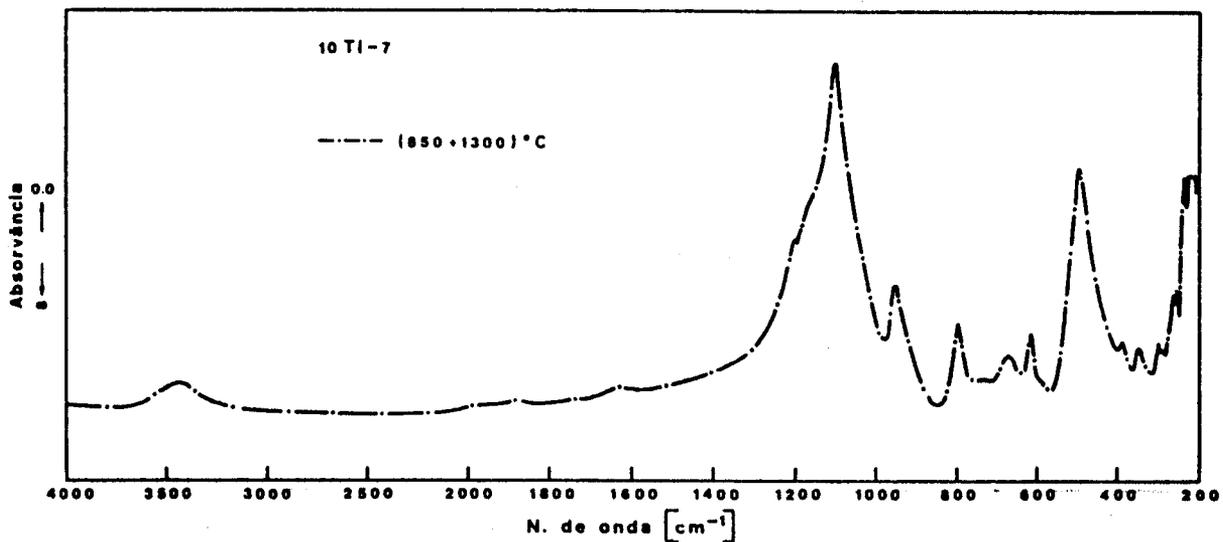
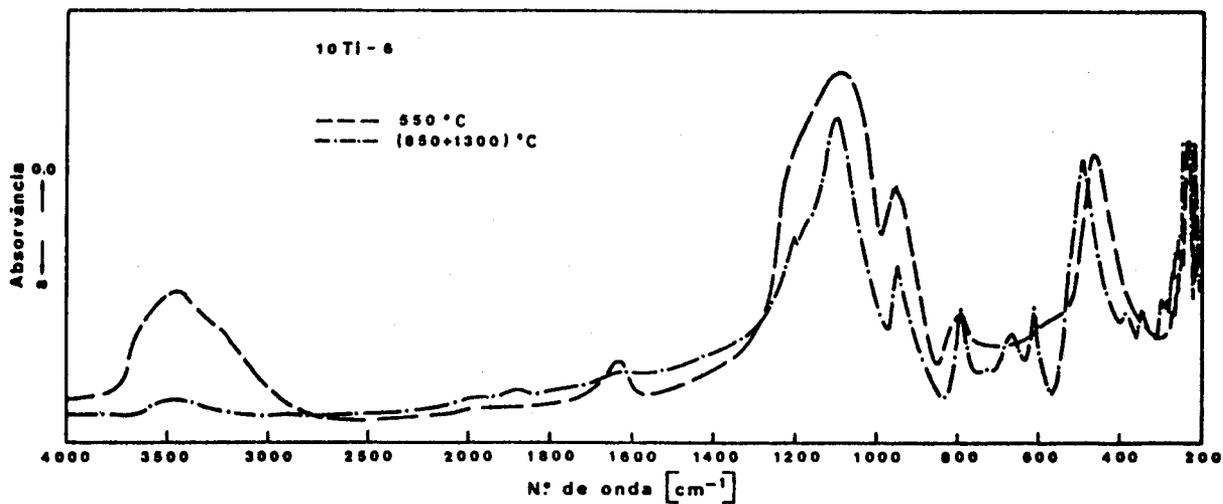


Figura IV-13 - Espectros de infra-vermelho de amostras com 10% molar em TiO₂, preparadas em diferentes condições de hidrólise.

com uma banda atribuída a vibrações da ligação Ti-O.

As bandas atribuídas à α -cristobalite, 385cm^{-1} e 620cm^{-1} , aparecem atenuadas na forma de ombro e a banda situada a 790cm^{-1} , atribuída aos modos de vibração de tensão simétrica da ligação Si-O-Si aparece igualmente atenuada.

As bandas situadas a $1080-1100\text{cm}^{-1}$ e 1200cm^{-1} não apresentam alterações significativas. A banda situada a 970cm^{-1} , que aparece no espectro da amostra 30Ti-3 tratada a 120°C , apresenta o mesmo comportamento verificado para as amostras com 10% molar em TiO_2 desaparecendo praticamente a 550°C . Após tratamento térmico da amostra a $850^\circ\text{C}+1300^\circ\text{C}$ observa-se o aparecimento de uma banda a 945cm^{-1} que aparece também nos espectros das amostras 30Ti-1 e 30Ti-4 tratadas às mesmas temperaturas. Esta banda foi atribuída a vibrações da ligação Si-O-Ti.

A banda situada a 730cm^{-1} aparece na forma de um ombro nos espectros das amostras com 30% molar em TiO_2 . No entanto, isto não corresponde a uma diminuição da intensidade desta banda atribuída a vibrações Ti-O. O seu aparecimento na forma de ombro poderá dever-se ao aumento de intensidade da banda situada a $\approx 650-665\text{cm}^{-1}$ que foi atribuída a vibrações Si-O-Ti.

De acordo com esta análise dos diferentes espectros o óxido de titânio incorpora-se na rede formando-se uma rede mista de sílica e titânia. Esta conclusão está de acordo com a observação de ocorrência de separação de fases nestas amostras por microscopia electrónica de varrimento, como se verá adiante em IV-3.6, e com os resultados de difracção de raios X mencionados anteriormente.

Para qualquer das amostras estudadas, uma vez que o seu teor em TiO_2 é superior ao valor limite de 8-9% molar, devem existir simultâneamente as coordenações tetraédrica e octaédrica. O aparecimento da banda a $\approx 930\text{cm}^{-1}$, atribuída a vibrações Si-O-Ti, permite esperar que parte dos iões titânio se encontrem coordenados tetraedricamente. Por outro lado, o facto de se formarem as fases cristalinas de anatase e/ou anatase e rútilo significa que existe também um elevado número de iões titânio coordenados octaedricamente.

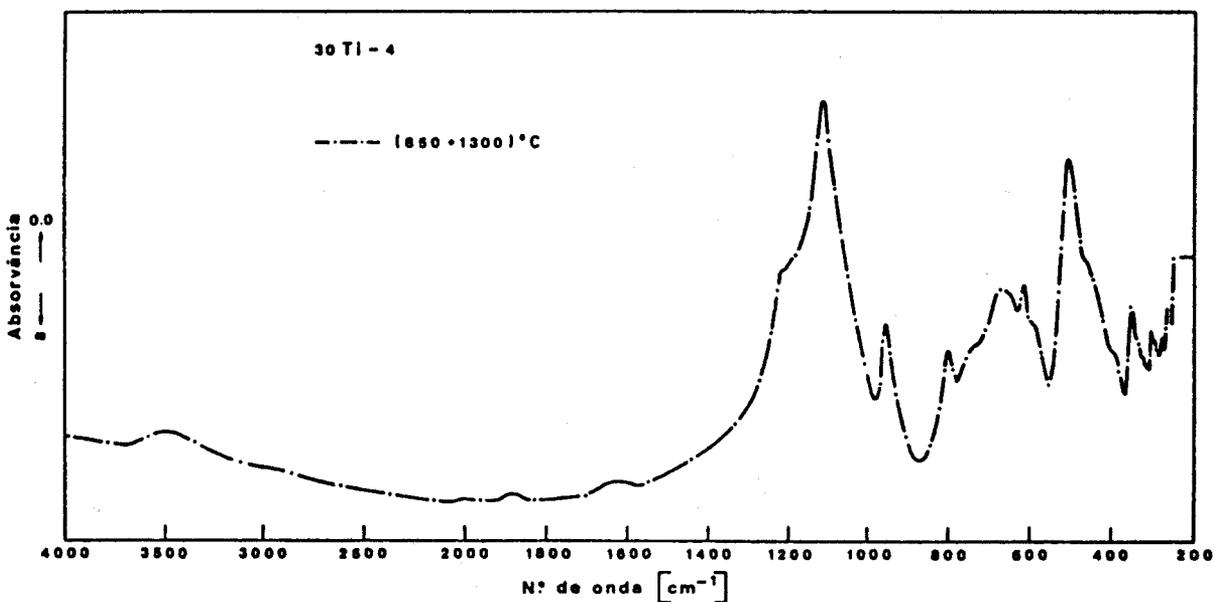
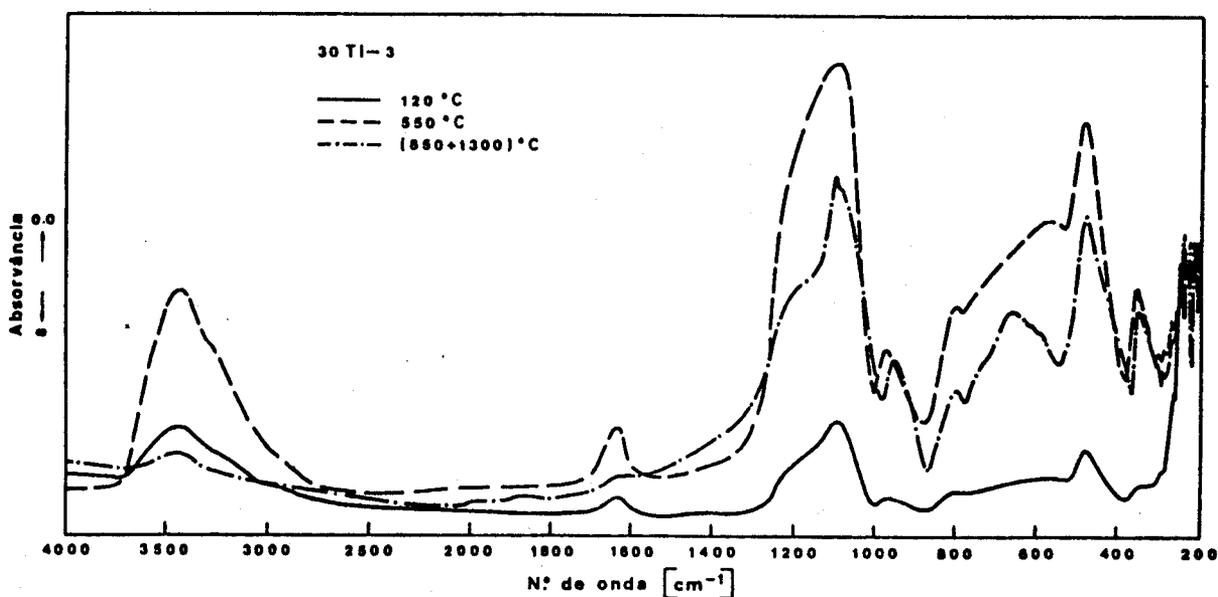
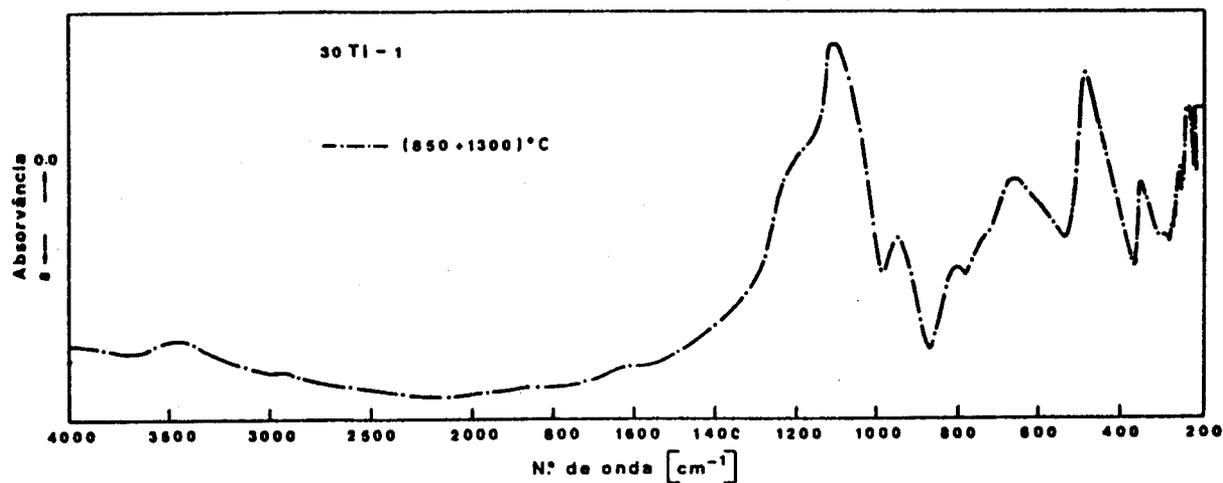


Figura IV-14 - Espectros de infra-vermelho de amostras com 30% molar em TiO₂ preparadas em diferentes condições experimentais.

IV-3.4 - Determinação da densidade aparente.

Após tratamento térmico a 1300°C verificou-se que as amostras apresentavam um acentuado aumento de volume, efeito de expansão, de forma semelhante ao observado para o sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Para avaliar a intensidade deste efeito mediu-se a densidade aparente de amostras preparadas em diferentes condições de hidrólise e tratadas a diferentes temperaturas.

Para efectuar as medidas utilizou-se o método descrito em III-3.4.

Nas tabelas IV-5 e IV-6 apresentam-se os resultados obtidos para amostras das duas composições preparadas em diferentes condições experimentais. Na tabela IV-7 apresentam-se as densidades obtidas para as amostras 10Ti-6 e 30Ti-4 preparadas na forma de blocos e de lâminas.

Para quantificar a densificação dos materiais com o tratamento térmico calculou-se a variação da densidade com a temperatura, utilizando-se a expressão (III-1), apresentada anteriormente em III-3.4. Os valores obtidos estão indicados nas tabelas IV-8 e IV-9.

Tabela IV-5 - Densidade aparente de amostras com 10% molar em TiO_2 preparadas com diferentes teores em água e tratadas a diferentes temperaturas.

AMOSTRA	Temperatura de tratamento (°C)			
	120	550	850	850+1300
10Ti-2	1,70	1,93	2,13	1,37
10Ti-3	1,40	1,64	1,72	1,32
10Ti-4	1,33	1,40	1,57	1,21

Nas figuras IV-15, IV-16 e IV-17 representa-se graficamente, para as duas composições, a variação da densidade com a razão molar $\text{H}_2\text{O/Alcóxidos}$ e com a temperatura de tratamento térmico. Duma forma geral, a densidade dos materiais obtidos aumenta com a temperatura de tratamento térmico até 850°C e diminui com o aumento da razão molar $\text{H}_2\text{O/Alcóxidos}$. As amostras das duas composições tratadas a 850°C apresentam menor densificação para razões molares $\text{H}_2\text{O/Alcóxidos}$ elevadas, tabela IV-8 e figura IV-15.

A diminuição da densidade com o aumento da razão molar

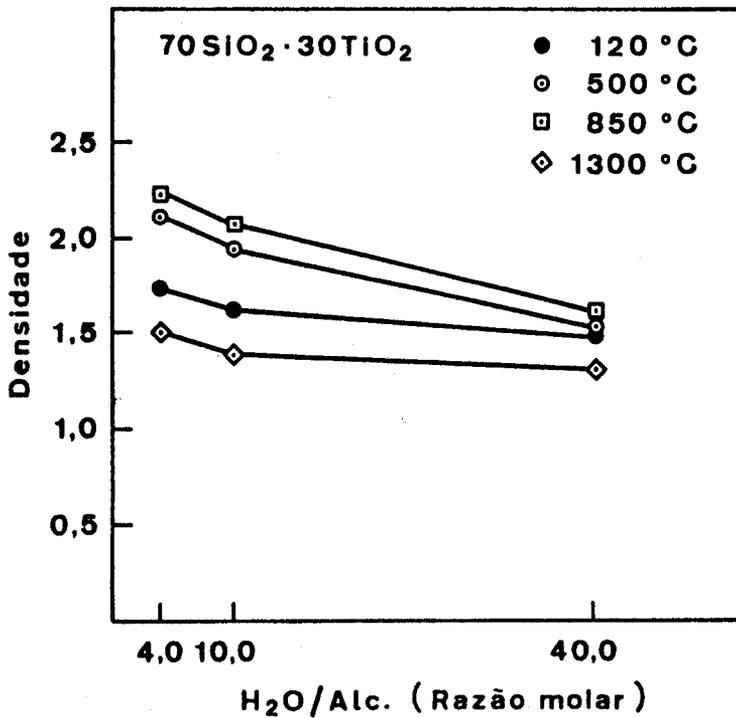
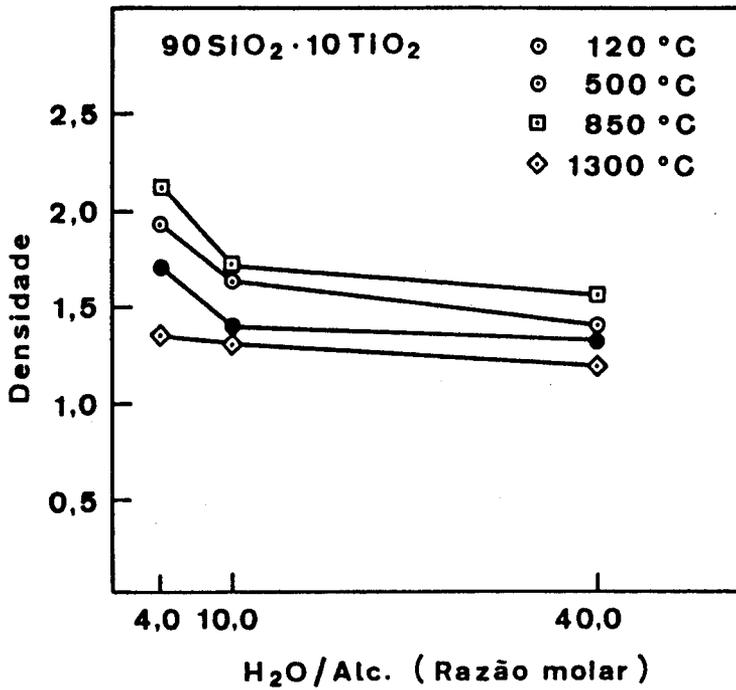


Figura IV-15 - Variação da densidade com a razão molar H₂O/Alc. para amostras com 10 e 30% molar em TiO₂ tratadas a diferentes temperaturas.

H₂O/Alc. pode explicar-se atendendo a que durante a preparação das amostras se observou que os geles preparados com razões molares H₂O/Alc. elevadas apresentavam maior volume após gelificação o que se pensa que pode ser devido à formação de uma estrutura mais aberta.

Tabela IV-6 - Densidade aparente de amostras com 30% molar em TiO₂ preparadas com diferentes teores em água e tratadas a diversas temperaturas.

AMOSTRA	Temperatura de tratamento (°C)			
	120	550	850	850+1300
30Ti-1	1,73	2,12	2,26	1,53
30Ti-2	1,63	1,95	2,08	1,47
30Ti-3	1,43	1,54	1,62	1,32

Tabela IV-7 - Densidade das amostras 10Ti-6 e 30Ti-4 tratadas a diversas temperaturas e preparadas na forma de blocos e lâminas.

AMOSTRA	Temperatura de tratamento (°C)				
	120	550	850	850+1300	850+1300 (P.isost.)
10Ti-6 (bloco)	1,45	2,06	2,32	0,83	2,77
30Ti-4 (bloco)	1,67	2,28	2,94	1,41	3,22
10Ti-6 (lâmina)	1,82	2,18	3,15	1,56	-----
30Ti-4 (lâmina)	2,26	3,02	4,16	2,04	-----

Tabela IV-8 - Densificação, Δd_r (%), obtida para amostras com 10 e 30% molar em TiO₂ preparadas com diferentes razões molares H₂O/Alcóxidos e tratadas a 850 e 1300°C.

Temperatura final (°C)	Δd_r (%)					
	10Ti-2	10Ti-3	10Ti-4	30Ti-1	30Ti-2	30Ti-3
850	25	23	18	31	28	13
1300	-19	-6	-9	-12	-10	-8

A 1300°C observa-se a existência de um maior grau do efeito de expansão nas amostras com menor teor em água. Isto pode explicar-se se se considerar que nas amostras preparadas com menores teores em água existe um maior número de poros de pequenas dimensões, o que se traduz numa maior quantidade de

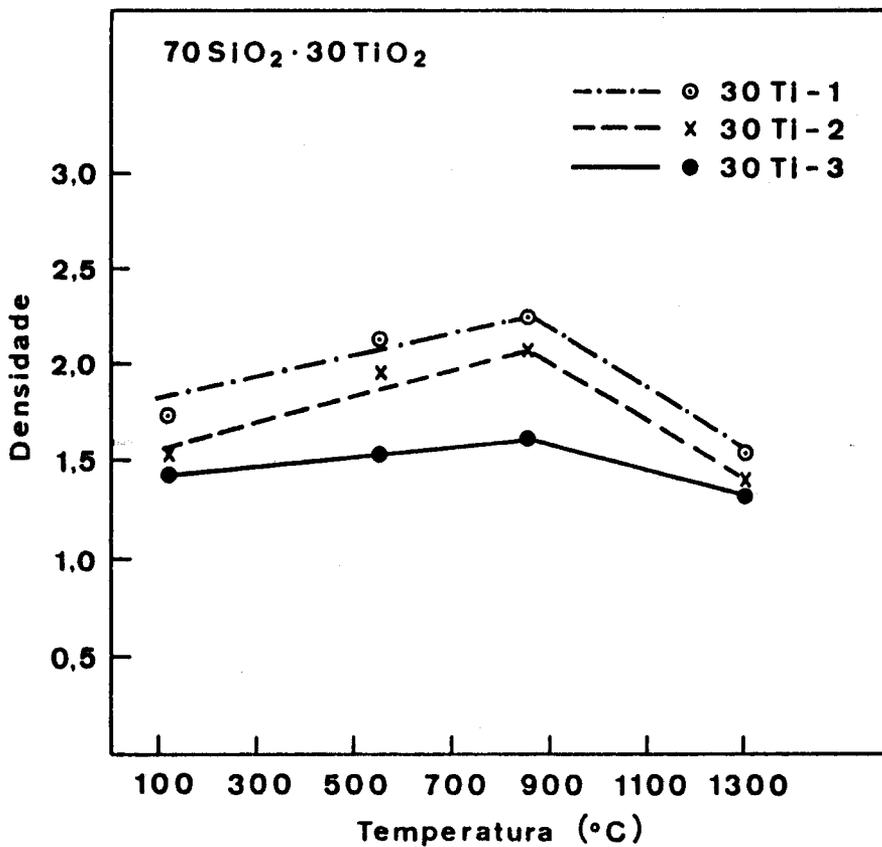
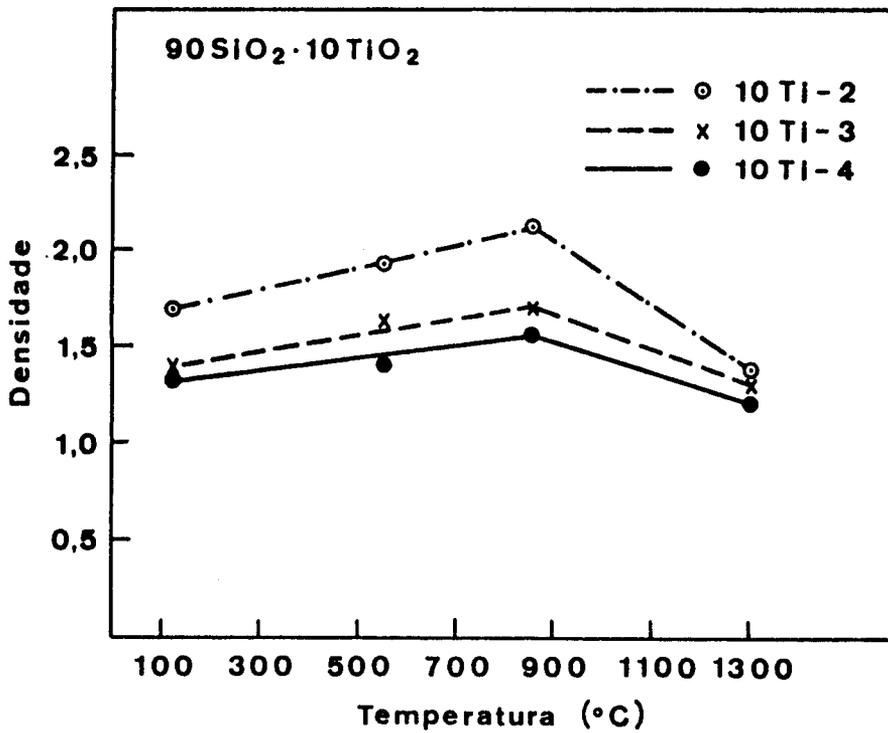


Figura IV-16 - Variação da densidade com a temperatura de tratamento térmico para amostras com 10 e 30% molar em TiO₂, preparadas com diferentes teores em água.

gases ocluídos. Esta observação está de acordo com Strawbridge et al. (1985) que verificaram que geles preparados com teores elevados em água apresentavam menor tendência para apresentar o efeito de expansão, o que atribuíram à existência nestes geles de poros de maiores dimensões que permitiam a saída dos gases (ver Capítulo II).

Os valores mais elevados de densificação obtiveram-se para as amostras 10Ti-6 e 30Ti-4 tratadas a 850°C durante 5,5 horas, tabela IV-9. Também para estas amostras se observou um aumento da densidade com a temperatura de tratamento, para $T \leq 850^\circ\text{C}$, e com o teor em TiO_2 , figura IV-17.

Tabela IV-9 - Densificação, Δd_r (%), obtida para as amostras 10Ti-6 e 30Ti-4 preparadas na forma de blocos e de lâminas.

Temperatura final (°C)	Δd_r (%)			
	"blocos"		lâminas	
	10Ti-6	30Ti-4	10Ti-6	30Ti-4
850	60	76	73	84
1300	-43	-16	-14	-10
1300 (P. isost.)	91	93	----	----

Nas figuras IV-16 e IV-17 observa-se que a densidade aumenta com a temperatura para temperaturas iguais ou inferiores a 850°C, o que se deve à condensação de grupos Si-OH e à sinterização do material. Acima desta temperatura os valores de densidade apresentam uma diminuição acentuada. A temperatura a que tem início este efeito não foi determinada rigorosamente. Para as diferentes temperaturas de tratamento utilizadas neste estudo, verificou-se que ocorria uma diminuição acentuada da densidade para a temperatura de 1300°C. Uma forma de determinar a temperatura à qual se inicia este efeito seria através da realização de ensaios dilatométricos. A explicação para o aparecimento deste efeito foi apresentada em III-3.4.

As amostras com 30% molar em TiO_2 são mais densas do que as amostras com 10% molar em TiO_2 , preparadas em condições experimentais idênticas, o que era de esperar, atendendo ao maior peso atômico do titânio, tabelas IV-5, IV-6 e IV-7. Uma

variação semelhante da densidade com o teor em TiO_2 foi referida por Hayashi et al. (1983) citados anteriormente em IV-1.2.5.

Neste estudo a densidade obtida foi, em alguns casos, inferior aos valores obtidos por Hayashi et al. (1983), dependendo das condições de preparação das amostras. Segundo estes autores a densidade mais elevada era igual a 2,4 e foi obtida para geles com 20% molar em TiO_2 , tratados a 800°C. Neste estudo obteve-se uma densidade praticamente igual a este valor (2,3) para geles com 10% molar em TiO_2 tratados a 850°C e preparados na forma de blocos, amostra 10Ti-6. A razão para que a densidade obtida para geles com diferentes teores em titânia seja praticamente igual pode atribuir-se à diferença existente nas razões molares $H_2O/Alc.$ utilizadas. Hayashi et al. (1983) utilizaram razões molares $H_2O/Alc.$ entre 2 e 50. No entanto, os autores não indicam a que razões molares $H_2O/Alc.$, $HCl/Alc.$ e $EtOH/Alc.$ correspondem as densidades obtidas, pelo que não é possível comparar os seus resultados com os do presente estudo.

Nas tabelas IV-7 e IV-9 observa-se a influência das dimensões (espessura) das amostras na densidade e na densificação, Δd_r . As amostras preparadas na forma de lâminas apresentam densidades mais elevadas para todas as temperaturas de tratamento térmico. A 850°C as densificações mais elevadas foram obtidas para as amostras preparadas na forma de lâminas e a 1300°C, os valores de Δd_r apresentam uma menor diminuição para as mesmas amostras. A maior densificação a 850°C e o menor grau do efeito de expansão a 1300°C das lâminas atribui-se à existência de menor quantidade de água e de gases ocluídos nestas amostras.

A influência do teor em etanol na densificação pode observar-se comparando os valores obtidos para as amostras 10Ti-2, 10Ti-6 e 30Ti-1, 30Ti-4. A 120°C as amostras com teor em etanol mais elevado apresentam menor densidade, o que está de acordo com o facto destas amostras apresentarem maior volume após gelificação. Por outro lado, a densificação destas amostras até temperaturas iguais ou inferiores a 850°C parece favorecida. No entanto, a 1300°C o efeito de expansão é mais acentuado para estas amostras o que se pode dever à existência de um maior número de gases residuais provenientes duma hidrólise incompleta que ao serem eliminados vão provocar o

aparecimento de uma maior porosidade.

Tal como verificado para o sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ a utilização de prensagem isostática conduziu a densificações bastante elevadas: 91 e 93% para as amostras 10Ti-6 e 30Ti-4, respectivamente, tabela IV-9. No entanto, as densidades obtidas para estas amostras preparadas na forma de lâminas e tratadas a 850°C são superiores às densidades das mesmas amostras prensadas isostaticamente e tratadas a 1300°C , tabela IV-7, o que pode dever-se a deficientes condições de prensagem.

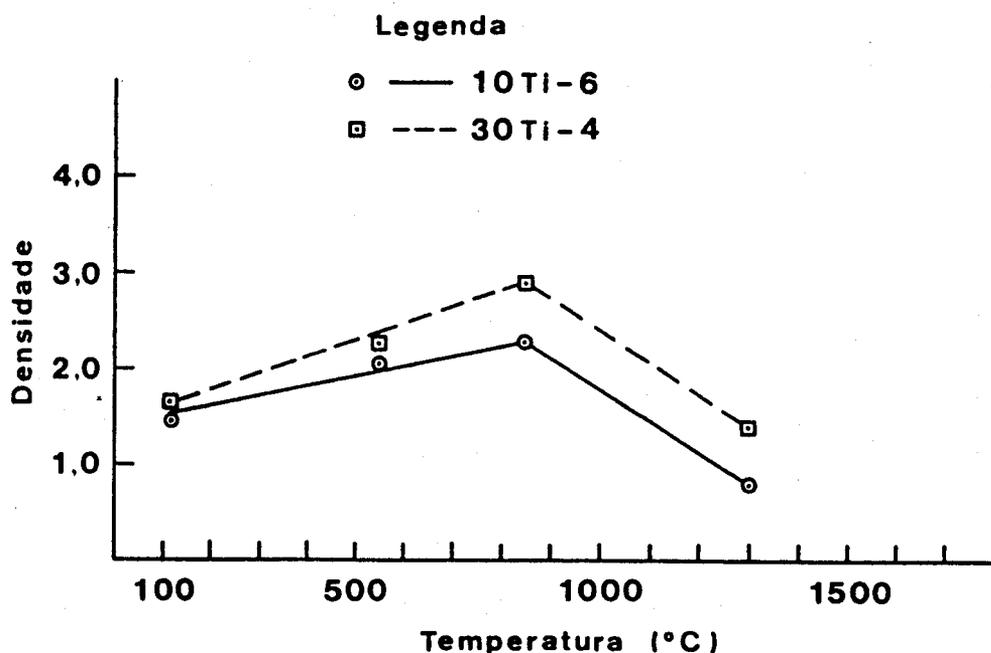


Figura IV- 17 - Variação da densidade das amostras 10Ti-6 e 30Ti-4, preparadas na forma de blocos, com a temperatura de tratamento térmico.

As densidades obtidas neste estudo para materiais do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ diferem, em alguns casos, dos valores obtidos por alguns autores referidos em IV-1.2.5. Em primeiro lugar isso deve-se à diferença existente no teor em titânia dos materiais.

No entanto, as diferenças relativas à forma de preparação, condições de hidrólise e polimerização, secagem e tratamento térmico devem ser as principais causas a que se podem atribuir as diferenças observadas entre os valores obtidos neste estudo e os obtidos por esses autores.

Nenhum dos autores citados em IV-1.2.5 calculou a percentagem de densificação.

IV-3.5 - Determinação da dureza Vickers e da tenacidade à fractura.

Para a determinação da dureza Vickers utilizaram-se amostras preparadas na forma de blocos e de lâminas. Devido à sua forma irregular, os blocos tiveram de ser embutidos em araldite e sujeitos a polimento até obtenção de uma superfície plana e polida. Depois de embutidos em araldite foram polidos com papel de SiC de diferente grão, desde 88-74 μ m até 7,8 \pm 0,8 μ m. Em seguida, poliram-se com pasta de diamante iniciando-se o polimento com uma pasta de 6 μ m e passando sucessivamente para as de 3, 1 e 0,5 μ m. As amostras 10Ti-3, 10Ti-6 e 30Ti-4 preparadas na forma de lâminas não necessitaram de ser polidas considerando-se que a sua superfície era suficientemente plana. As condições de determinação da dureza Vickers e da tenacidade à fractura foram semelhantes às utilizadas para o sistema SiO₂-ZrO₂, parágrafo III-3.5. Efectuaram-se igualmente 20 medidas por amostra e calculou-se o desvio padrão, σ_{n-1} , e o coeficiente de dispersão, C_D , para cada valor médio de dureza Vickers.

Não se determinou a dureza Vickers em amostras tratadas a temperaturas superiores a 850°C devido ao facto de os materiais obtidos a essas temperaturas apresentarem elevada porosidade interna.

IV-3.5.1 - Dureza Vickers. Resultados obtidos.

Os resultados obtidos estão indicados nas tabelas IV-10 e IV-11. Nas figuras IV-18 e IV-19 representa-se graficamente a variação da dureza Vickers, H_V , com o teor em água para duas temperaturas de tratamento térmico.

Ao aumentar a razão molar H₂O/Alcóxidos H_V diminui, independentemente do teor em TiO₂, figuras IV-18 e IV-19. Esta diminuição é mais acentuada para as amostras tratadas a 850°C. Para as amostras das duas composições o aumento da temperatura de tratamento térmico conduz a valores superiores de H_V em consequência do reforço da estrutura, tal como era de esperar. Este aumento de H_V com a temperatura observa-se para as duas composições mas diminui à medida que a razão molar H₂O/Alcóxidos varia desde 4 até 40.

Tabela IV-10 - Dureza Vickers Vickers, Hv, de amostras com 10% molar em TiO_2 , preparadas em diferentes condições experimentais e tratadas durante 5,5 horas a 550°C e 850°C.

Tratamento térmico (5,5 h)	H_v (GN.m ⁻²)						
	10Ti-2	10Ti-3	10Ti-3 (lâm.)	10Ti-4	10Ti-6	10Ti-6 (lâm.)	10Ti-7
550°C	0,61	0,54	0,73	0,34	0,68	1,30	0,39
850°C	1,47	0,97	1,45	0,55	1,92	2,52	0,53

Tabela IV-11 - Dureza Vickers Vickers, Hv, de amostras com 30% molar em TiO_2 preparadas em diferentes condições experimentais e tratadas durante 5,5 horas a 550 e 850°C.

Tratamento térmico (5,5 h)	H_v (GN.m ⁻²)					
	30Ti-1	30Ti-2	30Ti-3	30Ti-4	30Ti-4 (lâm.)	30Ti-5
550°C	0,89	0,62	0,35	1,22	2,90	0,48
850°C	2,00	1,11	0,57	5,54	6,83	0,76

As amostras com 30% molar em TiO_2 apresentam durezas Vickers mais elevadas o que está de acordo com resultados obtidos por Hayashi et al. (1983) citados em IV-1.2.5. O aumento de H_v com o teor em TiO_2 é mais acentuado nas amostras preparadas com menores razões molares H_2O/Alc . A medida que aumenta esta razão o aumento da dureza Vickers com o teor em titânia decresce de tal forma que, para uma razão molar H_2O/Alc igual a 40 e para a temperatura de 550°C, os valores de H_v obtidos para as amostras 10Ti-4 e 30Ti-3 são praticamente iguais. A diminuição da dureza Vickers com o teor em água atribui-se à formação de uma estrutura com poros de maiores dimensões nas amostras preparadas com teores em água mais elevados.

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com os resultados de Hayashi et al. (1983) que estudaram a evolução da dureza Vickers com a temperatura e com o teor em água para amostras do sistema SiO_2-TiO_2 preparadas a partir de alcóxidos. Estes autores explicam igualmente a diminuição de H_v com o teor em água como sendo devida à existência de poros.

Neste estudo para uma carga de indentação de 1kg o valor

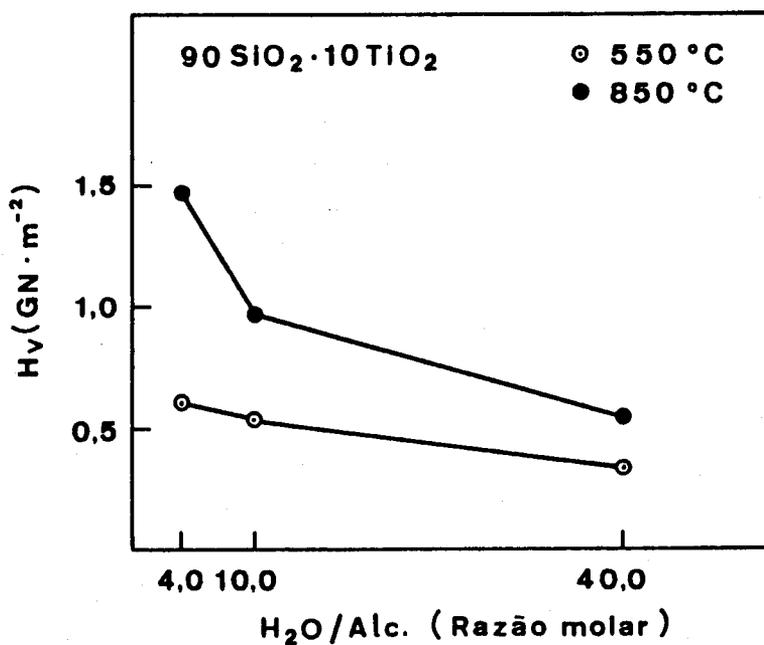


Figura IV-18 - Variação da dureza Vickers de amostras com 10% molar em TiO₂ com a razão molar H₂O/Alc.

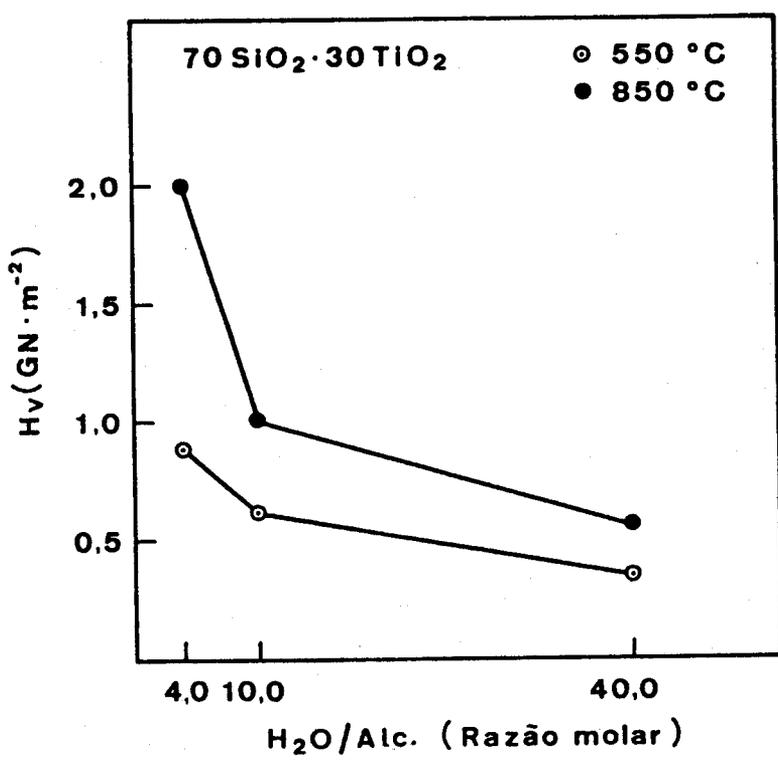


Figura IV-19 - Variação da dureza Vickers de amostras com 30% molar em TiO₂ com a razão molar H₂O/Alc.

mais elevado de Hv foi igual a $6,83\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ para a amostra 30Ti-4 preparada na forma de lâmina e tratada a 850°C , tabelas IV-10 e IV-11. Hayashi et al. (1983) obtiveram um valor aproximadamente igual a este para uma amostra com 10% molar em TiO_2 . Isto pode explicar-se atendendo às razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}$ utilizadas. Estes autores utilizaram razões molares água/alcóxidos iguais a 0 e 2 e a amostra 30Ti-4 foi preparada com uma razão molar igual a 4, o que explicaria esta semelhança de valores apesar da diferença no teor em TiO_2 . Contudo, esta comparação deve ser encarada com reservas pois estes autores não indicam a razão molar etanol/alcóxidos utilizada e no parágrafo anterior observou-se que o teor em etanol influenciava a densidade. Desta forma seria de esperar que os valores de Hv fossem influenciados pelo teor em etanol. Com efeito, comparando a dureza Vickers obtida para as amostras 10Ti-2 e 10Ti-6 observa-se que o valor mais elevado corresponde à amostra preparada com teor em etanol mais elevado: 10Ti-6; o que confirma a influência do teor em etanol nas propriedades destes materiais.

Nas amostras com 10% molar em TiO_2 e preparadas com razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}=40$ aparentemente não existe qualquer variação da dureza Vickers com o teor em etanol, tabela IV-10, amostras 10Ti-4 e 10Ti-7. Nas amostras com 30% molar em TiO_2 e preparadas também com razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}$ igual a 40, amostras 30Ti-3 e 30Ti-5, verifica-se que a amostra preparada com teor em etanol mais elevado apresenta maior dureza Vickers para qualquer das temperaturas de tratamento térmico, tabela IV-11. Nas amostras das duas composições preparadas com razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}$ igual a 4, amostras 10Ti-2, 10Ti-6, 30Ti-1 e 30Ti-4, a dureza Vickers aumenta com o teor em etanol. Estes resultados estão de acordo com a evolução da densidade observada para estas amostras no parágrafo anterior e com outros autores (Lambilly e Klein, 1989) que referem que o aumento do teor em etanol conduz à obtenção de materiais menos porosos.

A dureza Vickers obtida para amostras preparadas na forma de lâminas era superior à de amostras idênticas preparadas na forma de blocos. Este comportamento era de esperar uma vez que na amostra preparada em forma de lâmina a saída de água e de gases residuais está mais facilitada obtendo-se um material mais compacto para iguais temperaturas de tratamento. Estes

resultados estão de acordo com as medidas de densidade efectuadas segundo as quais as amostras preparadas na forma de lâmina são mais densas.

Os valores de coeficiente de dispersão, C_D , obtidos para as amostras variaram entre 1 e 13% , tabela IV-12, o que se considera aceitável.

Tabela IV-12 - Coeficientes de dispersão, C_D , obtidos.

Amostra	Temperatura (°C)	
	550	850
10Ti-2	9	2
10Ti-3	1	6
10Ti-3 (lâm.)	2	1
10Ti-4	6	2
10Ti-6	5	5
10Ti-6 (lâm.)	6	5
10Ti-7	7	4
30Ti-1	4	3
30Ti-2	6	2
30Ti-3	6	6
30Ti-4	2	13
30Ti-4 (lâm.)	5	5
30Ti-5	4	5

A amostra 30Ti-4, depois de prensada isostaticamente e tratada a 1300°C durante 5,5 horas apresenta um valor de H_V bastante elevado, igual a 17GN. μ^{-2} , sendo o respectivo coeficiente de dispersão igual a 11%. Tal como no parágrafo III-3.5, referente a amostras do sistema SiO_2-ZrO_2 , este aumento atribui-se à maior compactação obtida por este processo de preparação.

Os resultados obtidos apontam a necessidade de estudar o processo de hidrólise para avaliar a influência das condições de preparação da solução na microestrutura final dos materiais obtidos. Com efeito, observou-se que o teor em água e em etanol influenciava os valores de dureza Vickers obtidos.

IV-3.5.2 - Tenacidade à fractura. Resultados obtidos.

Para determinar a tenacidade à fractura utilizou-se o método descrito em III-3.5. Determinou-se apenas para as amostras 10Ti-6 e 30Ti-4 e os valores obtidos estão indicados na tabela IV-13. Para as outras amostras não se observou o

aparecimento dos prolongamentos radiais para quaisquer tempos de aplicação da carga.

Tabela IV-13 - Tenacidade à fractura, K_{IC} , das amostras 10Ti-6 e 30Ti-4 preparadas na forma de blocos e de lâminas.

AMOSTRA	K_{IC} (MN.m ^{-3/2})	
	550°C	850°C
10Ti-6 (lâmina)	1,10	1,94
30Ti-4 (lâmina)	2,27	3,59
30Ti-4 (bloco)	----	3,44

De acordo com a tabela IV-13 a tenacidade à fractura, K_{IC} , aumenta com a temperatura de tratamento térmico até 850°C e com o teor em TiO₂ das amostras até 30% molar.

IV-3.5.3 - Relação entre a dureza Vickers e a carga de indentação aplicada.

De acordo com Frischat (1983) e Orgaz (1981), quando a representação da forma logaritmizada da expressão:

$$P = w \cdot a^n \quad (IV-1)$$

é uma recta em que $n=2,00$ diz-se que não existe dependência entre a carga aplicada, P , e a dureza Vickers obtida. Na expressão anterior, a , é a diagonal média de indentação.

Para verificar se existia uma dependência entre a dureza Vickers obtida e a carga de indentação aplicada mediram-se, para a amostra 30Ti-4 tratada 5,5 horas a 850°C, as diagonais médias de indentação, a , para diferentes cargas aplicadas, P . Os resultados obtidos estão indicados na tabela IV-14.

Logaritmizando a equação (IV-1) obtém-se:

$$\log P = \log w + n \log a \quad (III-2)$$

Representando $\log P$ em função de $\log a$, obteve-se o gráfico indicado na figura IV-20. O coeficiente de correlação linear é igual a 0,999 e o declive é igual a 1,80, ou seja inferior ao

valor do parâmetro n . Observa-se ainda que H_v aumenta ao diminuir a carga, tabela VI-14, o que está de acordo com o valor obtido de n ($\leq 2,00$) (Orgaz, (1981)).

Com base nas considerações anteriores a dureza Vickers depende da carga de indentação aplicada. Esta dependência era de esperar uma vez que a determinação da dureza Vickers foi efectuada em condições estáticas (Frischat, 1983), entendendo-se por condições estáticas aquelas em que as diagonais de indentação, a , são medidas após cessar a aplicação da carga.

Como referido em III-3.5, referente ao sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, este método de determinação da dureza Vickers em condições estáticas tem a desvantagem, especialmente no caso dos vidros, de a indentação poder em parte recuperar elasticamente após remoção da carga.

Neste estudo a comparação dos valores obtidos é feita para a mesma carga de indentação.

Tabela IV-14 - Cargas aplicadas e respectivas diagonais médias de indentação. Indicam-se também os valores de microdureza obtidos. O tempo de aplicação das cargas foi igual a 15 segundos.

Carga aplicada P (Kg)	Diagonal média de indentação d (μm)	Dureza Vickers H_v (GN.m^{-2})
0,10	26,08	2,7
0,20	38,74	2,4
0,30	46,98	2,5
0,50	62,80	2,3
1,00	96,20	2,0

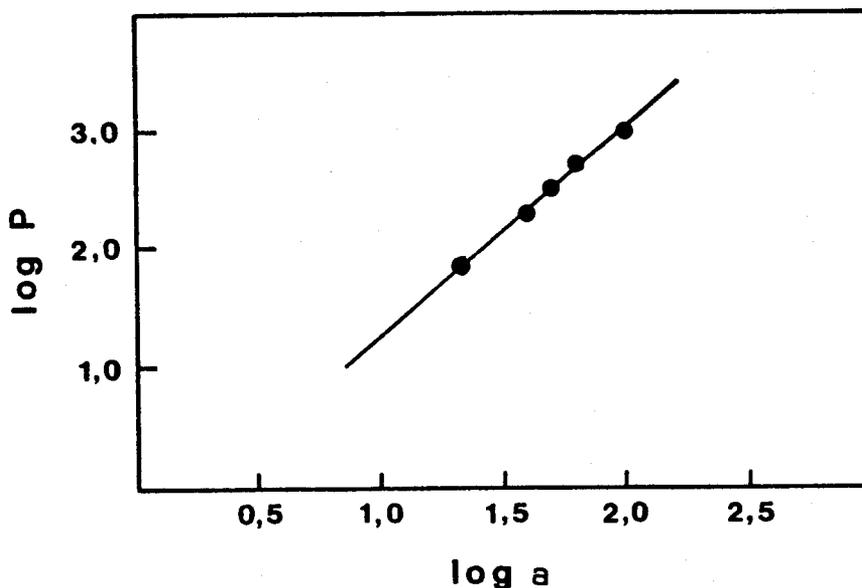


Figura IV-20 - Relação entre a microdureza e a carga de indentação aplicada.

IV-3.6 - Microestrutura.

A microestrutura das amostras do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ preparadas em diferentes condições de hidrólise e de uma amostra de sílica estudou-se por microscopia electrónica de varrimento, MEV. As observações foram feitas após tratamento térmico a diferentes temperaturas e em superfícies de fractura.

A amostra de sílica pura depois de tratada 5,5 horas a 550°C apresenta uma superfície homogénea com fracturas do tipo concoidal características dos materiais vítreos, fig. IV-22a. Após tratamento térmico durante 5,5 horas a 850°C , observa-se o aparecimento de poros de diferentes dimensões, existindo uma grande percentagem de porosidade aberta no interior da amostra, fig. IV-22b. Observa-se ainda que a superfície interna dos poros e a superfície interporos se apresentam perfeitamente lisas e homogéneas aparecendo linhas de fractura típicas dos vidros. Junto à superfície existe uma zona muito estreita em que a porosidade é menor o que se atribui à existência de um menor teor em compostos voláteis nesta zona devido a estar facilitada a sua eliminação por um processo de secagem natural e/ou tratamento térmico.

Este efeito designou-se por efeito de expansão e foi referido no Capítulo II e no parágrafo III-3.4.

Nas figuras IV-23 e IV-24 observa-se que as amostras 10Ti-2 e 10Ti-4, tratadas durante 5,5 horas a 850°C , apresentam uma superfície lisa e homogénea isenta de poros. É visível a existência de fractura concoidal típica dos materiais vítreos tal como se observou na amostra de sílica tratada a 550°C . Nas mesmas figuras observa-se ainda a microestrutura das amostras 10Ti-2 e 10Ti-4, após tratamento térmico durante 5,5 horas a $850^\circ\text{C}+1300^\circ\text{C}$. A amostra 10Ti-2 apresenta elevada porosidade aberta na superfície de fractura, microfotografia IV-23b e, tal como observado para a amostra de sílica, junto à superfície existe uma zona estreita em que a porosidade é bastante menor. Para maiores aumentos, 1000x, microfotografia IV-23c, verifica-se que a superfície interna dos poros e a superfície interporos são lisas e homogéneas apresentando apenas linhas de fractura características dos vidros. A amostra 10Ti-4 apresenta um aspecto idêntico, microfotografia IV-24b.

As microfotografias da amostra 10Ti-6, preparada na forma de blocos e de lâminas apresentam um aspecto idêntico ao descrito para as amostras 10Ti-2 e 10Ti-4, o que indica que o efeito de expansão ocorre independentemente do teor em água e etanol e das dimensões (espessura) das amostras, figuras IV-25 e IV-26.

No entanto, segundo os resultados de densidade e de microdureza obtidos nos parágrafos anteriores, estas propriedades são influenciadas pelos teores em água e em etanol, pelas dimensões (espessura) e pelo teor em TiO_2 das amostras.

Na figura IV-27 observa-se a microestrutura da amostra 30Ti-1 tratada a 850°C. A amostra apresenta linhas de fractura típicas dos materiais vítreos, microfotografia IV-27a. Na microfotografia IV-27b, obtida para a amostra tratada 5,5 horas a 850°C e a 1300°C, observam-se zonas com aspecto distinto. Na zona 1 existe elevada porosidade aberta, microfot. IV-28a, observando-se a existência de "glóbulos" interligados por "fibras", o que significa que ocorreu fluxo viscoso. A observação da microfot. IV-28b confirma que existe porosidade aberta e que em algumas zonas parece existir porosidade fechada. Na microfotografia IV-28c observa-se a existência de separação de fases no interior dum poro.

A amostra 30Ti-3 preparada com uma razão molar $H_2O/Alc.=40$ apresenta o mesmo aspecto, figura IV-29.

Nas figuras IV-30 e IV-31 observam-se as microfotografias da amostra 30Ti-4 preparada na forma de bloco e de lâmina. A amostra tratada a 850°C apresenta um aspecto vítreo idêntico ao observado para as amostras anteriores, microfotografias IV-30a e IV-31a. Depois de 5,5 horas a 850°C e a 1300°C e antes da fractura, apresenta quando observada à vista desarmada, uma superfície irregular, brilhante e não porosa. A observação por MEV numa superfície de fractura, microfot. IV-30b e IV-31b, permite verificar que nas zonas de fractura existe uma porosidade interior aberta muito acentuada. Para a amostra preparada na forma de bloco e para maiores aumentos, microfotografia IV-30c, observa-se que a zona interna dos poros se apresenta granulada e que a superfície interporos é perfeitamente lisa e homogênea.

Nas figuras IV-32 e IV-33 observa-se na superfície interna

dos microporos a existência de uma fase líquida microheterogénea separada provavelmente devido a um processo de imiscibilidade. Esta separação de fases é muito semelhante a uma decomposição espinoidal típica. A existência de duas fases foi confirmada por análise realizada com microsonda no interior do poro apresentado na microfotografia IV-32b e por contraste de número atómico, microfotografia IV-33b. Aparentemente a existência de duas fases é independente da forma de preparação das amostras. Em seguida apresentam-se os resultados de uma análise semi-quantitativa por dispersão de energia de raios X (EDS) que foi realizada num microscópio electrónico de varrimento JSM-35C equipado com um sistema de microanálise JCS-35. A energia de excitação utilizada foi igual a 15kV.

Na microfotografia IV-32b estão indicadas as duas fases: A e B. Segundo análise por microsonda a fase A é mais rica em TiO_2 que a fase B circundante. De acordo com os resultados de difracção de raios X obtidos, deve formar-se na fase A anatase ou anatase e rútilo. Verificou-se que a separação de fases, que apresenta um aspecto semelhante ao observado nos casos de decomposição espinodal, aparece preferencialmente nos poros mais pequenos e fechados. Devido à morfologia da amostra a análise efectuada por microsonda não é rigorosa uma vez que a superfície onde se realizou a análise não era plana. Isto pode ter originado uma alteração do ângulo de incidência da radiação utilizada na análise impedindo desta forma que os resultados possam ser considerados analiticamente exactos. Apesar destas limitações foi possível verificar que a fase separada, A, anteriormente indicada e que aparece nos poros é mais rica em TiO_2 : cerca de 88% molar em TiO_2 e 12% molar em SiO_2 . Na superfície da amostra, onde não se observou separação de fases, a análise conduziu a percentagens molares de SiO_2 e de TiO_2 iguais respectivamente a 71 e 29%. Estes valores podem considerar-se iguais aos da composição inicial da amostra.

A observação por MEV da microestrutura de amostras do sistema SiO_2 - TiO_2 , preparadas nas condições referidas no parágrafo IV-2.2, permitiu verificar que a principal característica microestrutural destas amostras é o aparecimento de elevada porosidade interna, após tratamento a temperaturas elevadas, o que se reflecte nas propriedades físicas como a

densidade e a microdureza. No caso das amostras com teor em TiO_2 igual a 30% molar é nítido o aparecimento de separação de fases para as condições experimentais de preparação correspondentes à amostra 30Ti-4, figuras IV-32 e IV-33. Para as outras amostras da mesma composição e preparadas em outras condições experimentais o aparecimento de separação de fases não é tão nítido, microfotografias IV-28c e IV-29b.

A seguir descreve-se a microestrutura das amostras prensadas isostaticamente.

Na amostra 10Ti-6 prensada isostaticamente e tratada a 1300°C durante 5,5 horas, observa-se a existência de alguns poros, figura IV-34. Para maiores aumentos, $3600\times$, não é claro o aparecimento de uma segunda fase, microfotografia IV-34b.

A amostra 30Ti-4, nas mesmas condições de prensagem e tratamento térmico, apresenta nitidamente duas fases na sua superfície externa, microfotografias IV-35a e IV-35b. A microfot. IV-35c, tirada numa superfície de fractura, apresenta um aspecto semelhante. Nesta microfotografia e na IV-35a observa-se a existência de alguns poros e a existência de separação de fases em toda a superfície da amostra. Desta forma a prensagem isostática conduziu a uma maior homogeneidade e a uma distribuição de fases mais uniforme. No entanto, na amostra 10Ti-6 prensada isostaticamente, a separação de fases não se detecta claramente, o que se deve ao facto de a separação de fases estar relacionada com o teor em TiO_2 .

O aparecimento de duas fases distintas está relacionado com a existência de fase líquida no seio da qual ocorre a imiscibilidade. Como se verificou anteriormente na amostra de sílica o efeito de expansão aparece a $\approx 800-850^\circ\text{C}$, o que corresponde ao aparecimento de fase líquida, devido à diminuição da temperatura de transformação, T_g , da sílica. Este abaixamento de T_g deve-se à presença de grupos Si-OH na rede do vidro. Nos vidros binários preparados pelo método dos alcóxidos a água residual pode baixar igualmente a temperatura liquidus das diferentes fases, sendo possível a ocorrência de separação de fases a temperaturas diferentes das previstas a partir das curvas de miscibilidade de vidros livres de água.

O aparecimento do efeito de expansão nas amostras estudadas atribui-se preferencialmente à presença de água residual. Esta

atribuição está de acordo com os valores de densidade obtidos que apresentavam uma diminuição com o aumento do teor em água. Por outro lado o aparecimento deste efeito de expansão implica a ocorrência de fluxo viscoso a uma temperatura inferior à temperatura Liquidus do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ que, de acordo com o diagrama proposto por DeVries et al. (1954), é igual a $\approx 1550^\circ\text{C}$, figura IV-21.

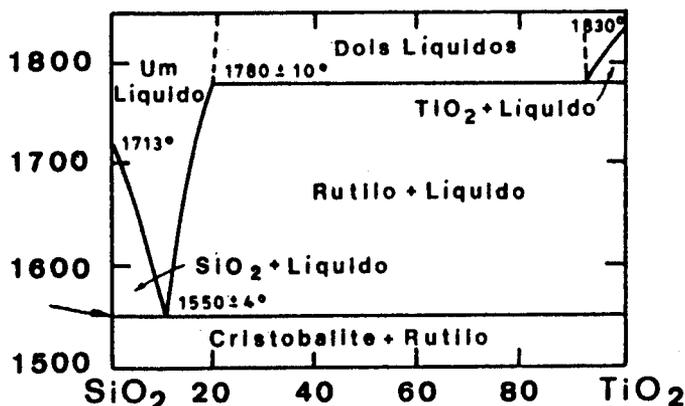


Figura IV-21 - Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ proposto por De Vries et al. (1954).

No mesmo diagrama de fases pode observar-se, para temperaturas superiores a 1780°C , uma zona de separação estável para teores em TiO_2 entre 15,8 e 91% molar. O aparecimento de fase líquida e separação de fases a temperaturas inferiores às indicadas no diagrama de fases está relacionado com a percentagem relativa de SiO_2 , TiO_2 e H_2O .

Existem vários factores que podem influenciar a separação de fases e que são: a composição básica do material, neste caso o teor em SiO_2 e em TiO_2 , as razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}$ e $\text{EtOH}/\text{Alc.}$ e o tratamento sofrido pelas amostras, nomeadamente a utilização de prensagem isostática ou tratamento térmico simples dos geles monolíticos.

A influência da composição parece ser bastante clara uma vez que apenas se observou a ocorrência de separação de fases nítida para as amostras com 30% molar em TiO_2 . Para confirmar esta afirmação deveriam preparar-se amostras com outros teores em TiO_2 .

As razões molares $H_2O/Alc.$ e $EtOH/Alc.$ parecem ter alguma influência na separação de fases uma vez que nas amostras com 30% molar em TiO_2 se observou a ocorrência de separação de fases, preferentemente para a amostra 30Ti-4.

A forma de preparação das amostras como se viu influencia a densificação do material. No entanto esse "factor" não parece ter qualquer influência na separação de fases uma vez que a amostra 30Ti-4 preparada nas duas formas apresenta o mesmo aspecto.

A existência de separação de fases em materiais deste sistema foi referida por outros autores citados em IV-1.

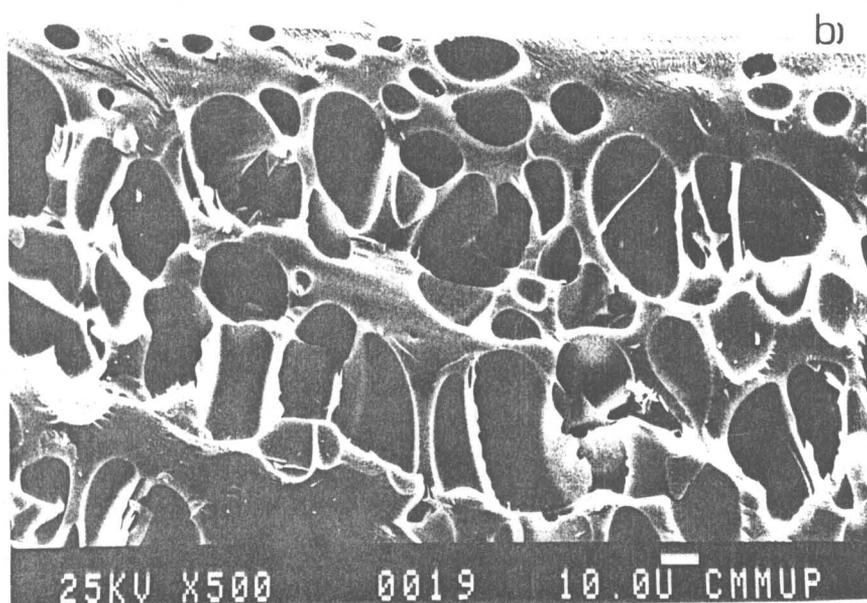
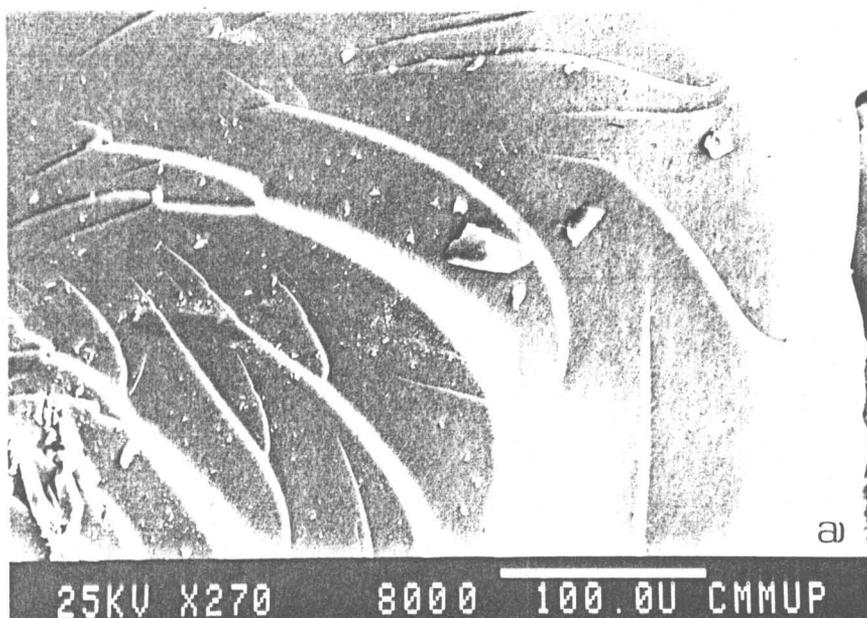


Figura IV-22 - Microestrutura da amostra de sílica tratada durante 5,5 horas a (a)- 550°C e a (b)- 850°C.

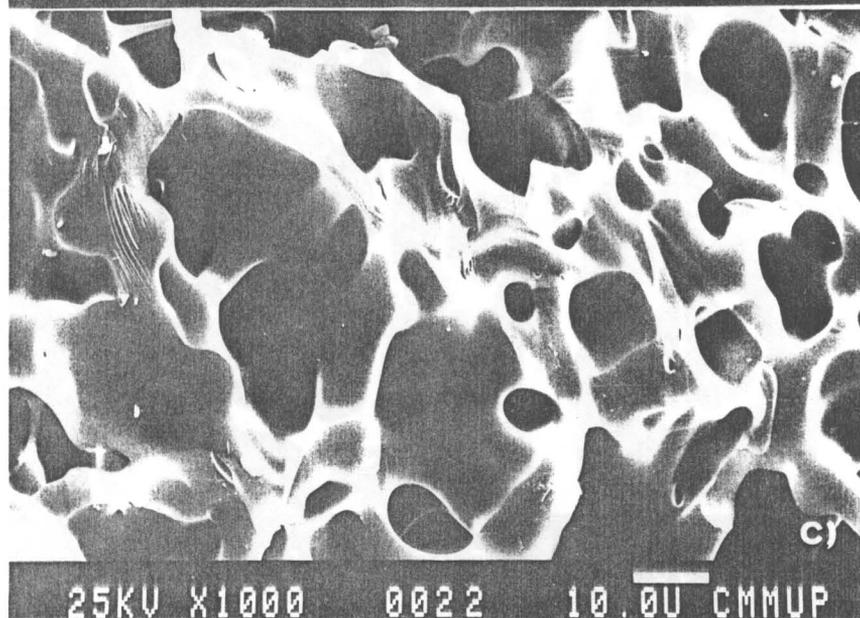
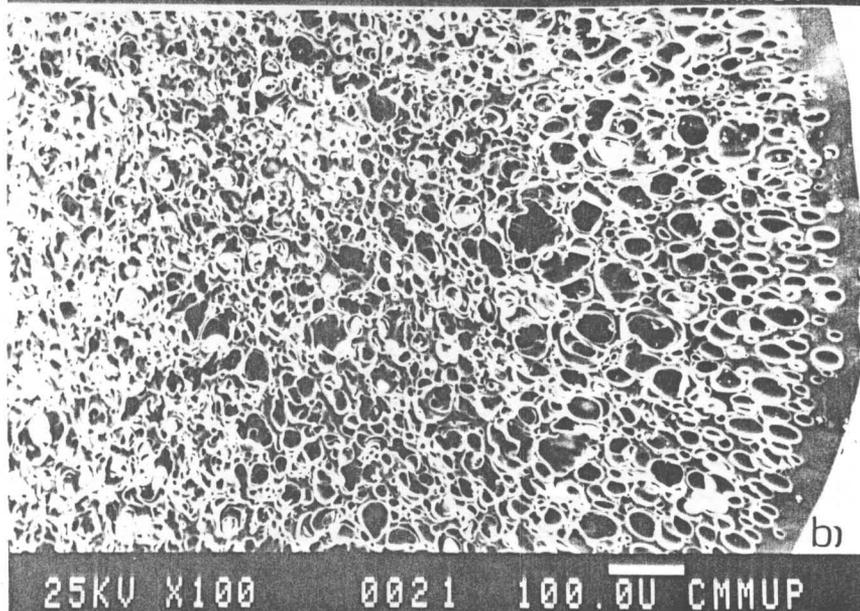
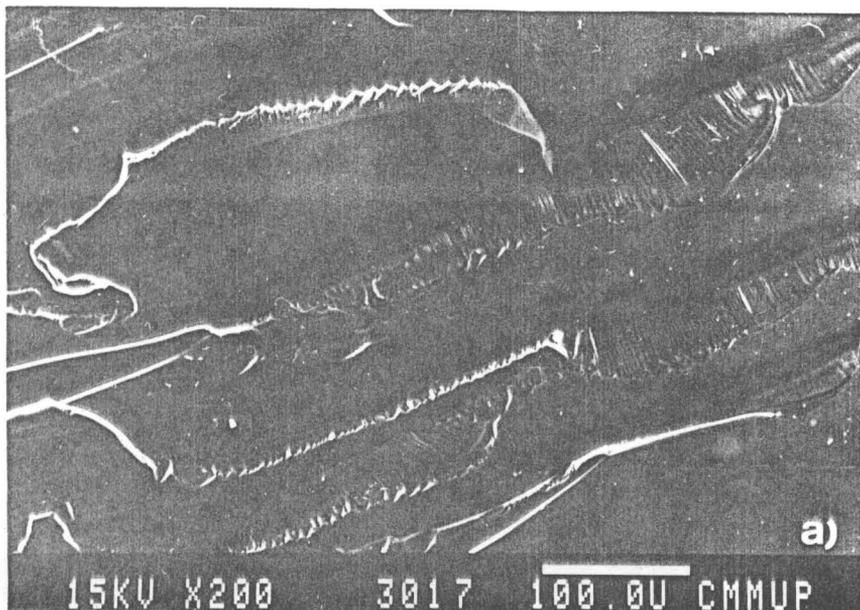


Figura IV-23 - Microestrutura da amostra 10Ti-2 tratada durante 5,5 horas a (a)- 850°C e a (b) e (c)- 850°C+1300°C.

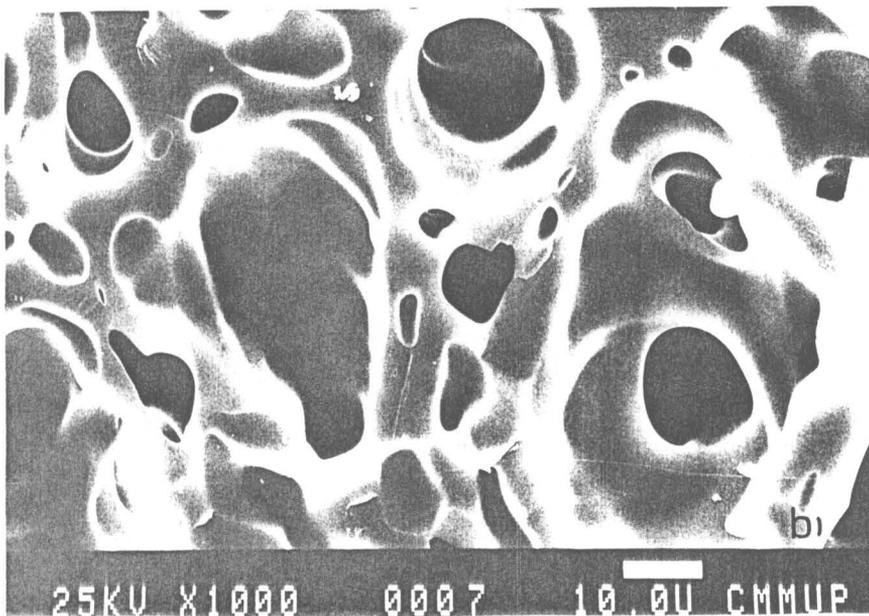
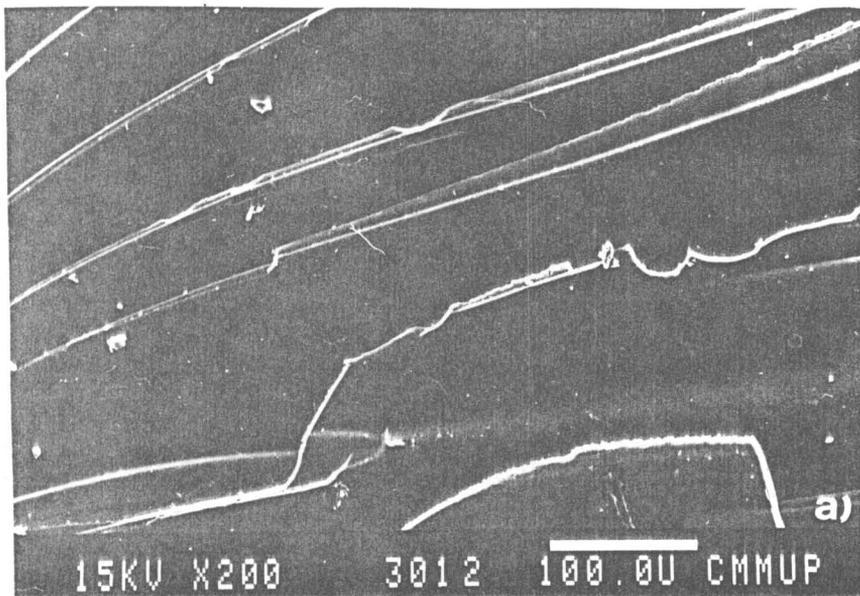


Figura IV-24 - Microestrutura da amostra 10Ti-4 tratada durante 5,5 horas a (a)- 850°C e a (b)- 850°C+1300°C.

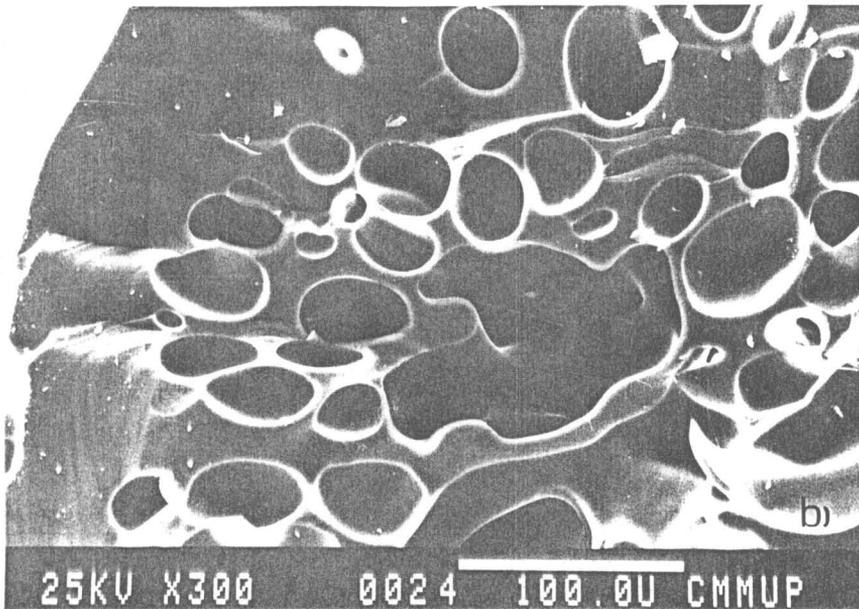
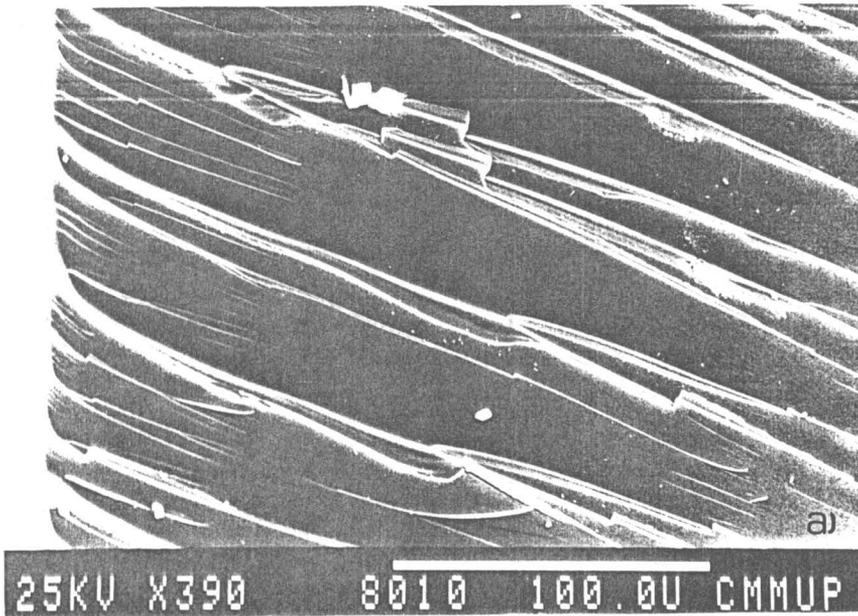


Figura IV-25 - Microestrutura da amostra 10Ti-6, tratada durante 5,5 horas a (a)- 850°C e a (b)- 850°C+1300°C. Esta amostra foi preparada na forma de bloco.

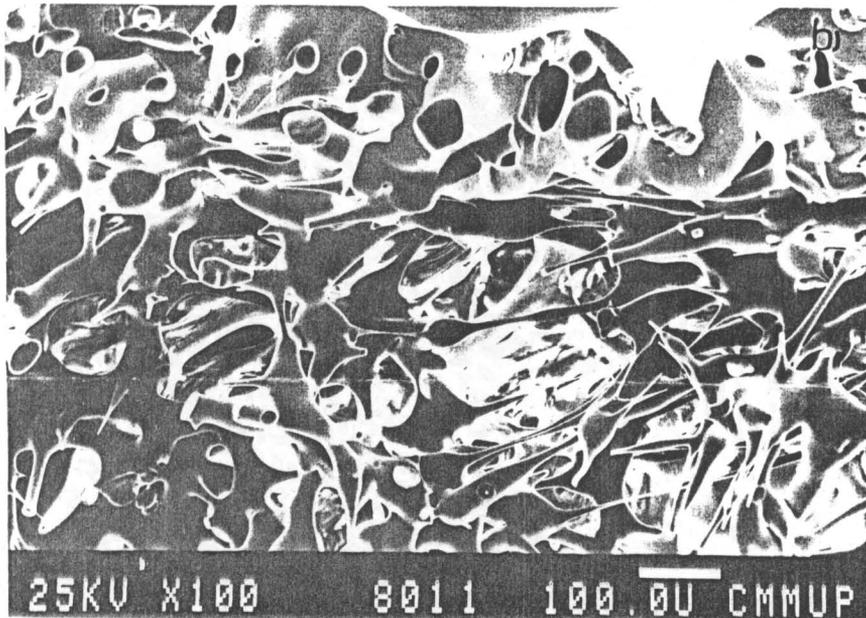
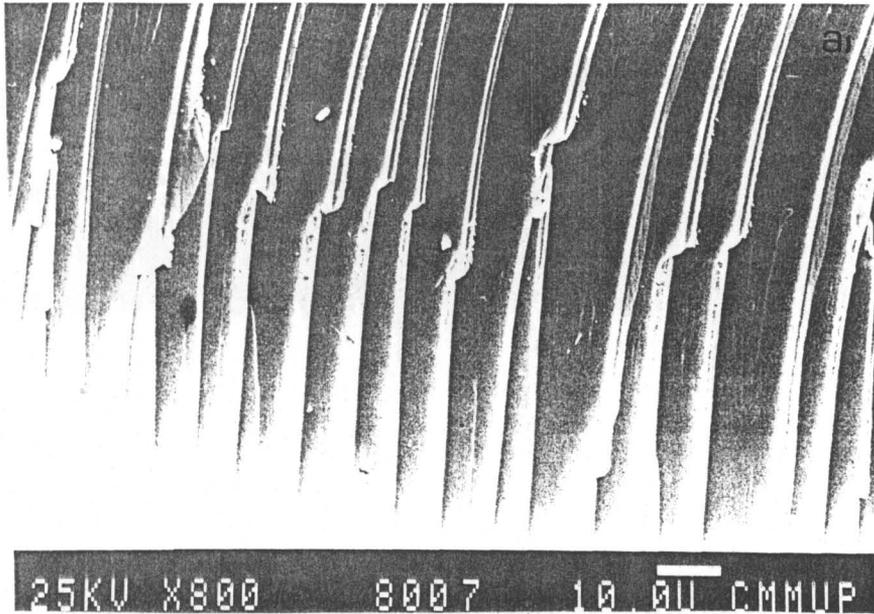


Figura IV-26 - Microestrutura da amostra 10Ti-6, tratada durante 5,5 horas a (a)- 850°C e a (b)- 850°C+1300°C. Esta amostra foi preparada na forma de lâmina.

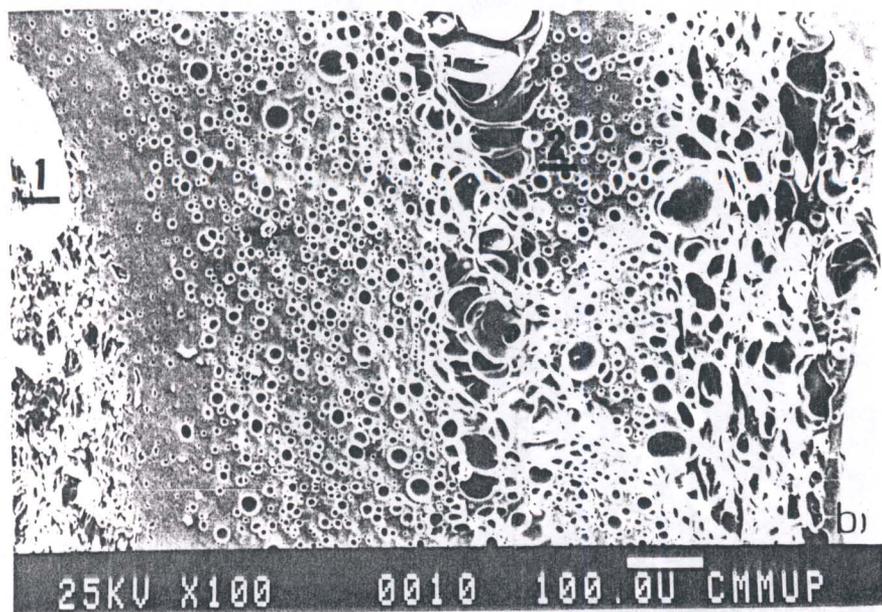
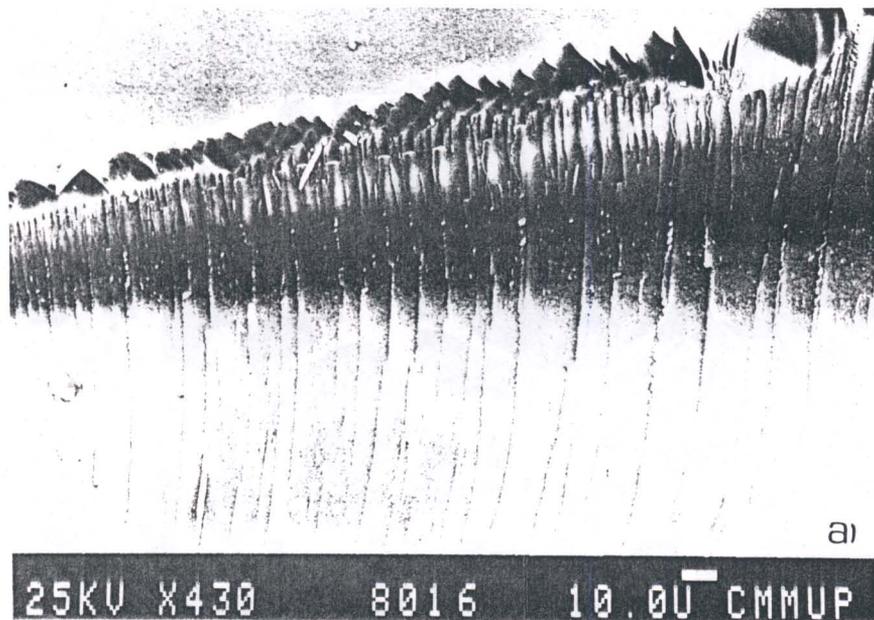
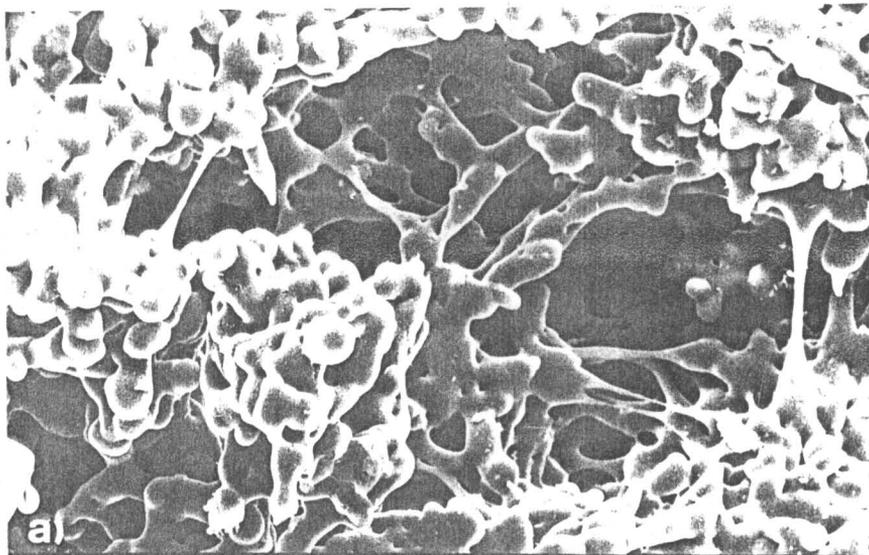
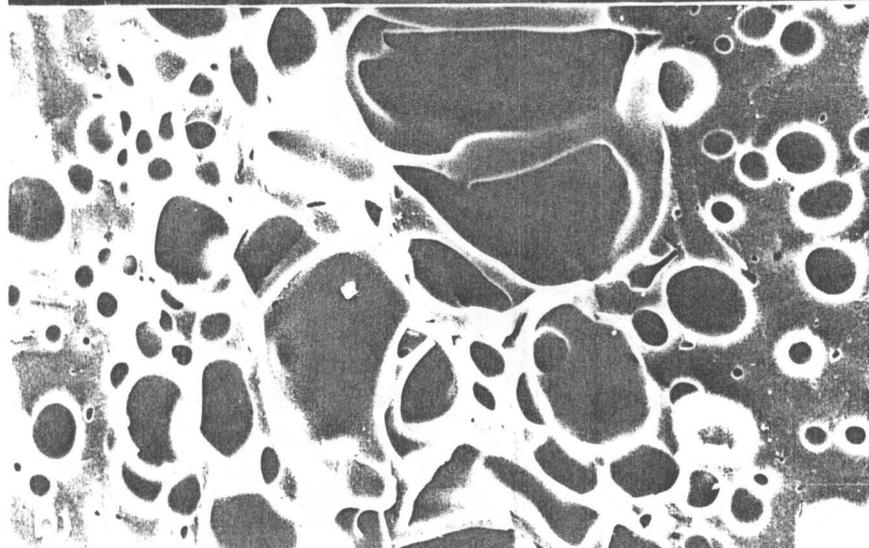


Figura IV-27 - Microestrutura da amostra 30Ti-1 tratada durante 5,5 horas a (a)- 850°C e a (b)- 850°C+1300°C.

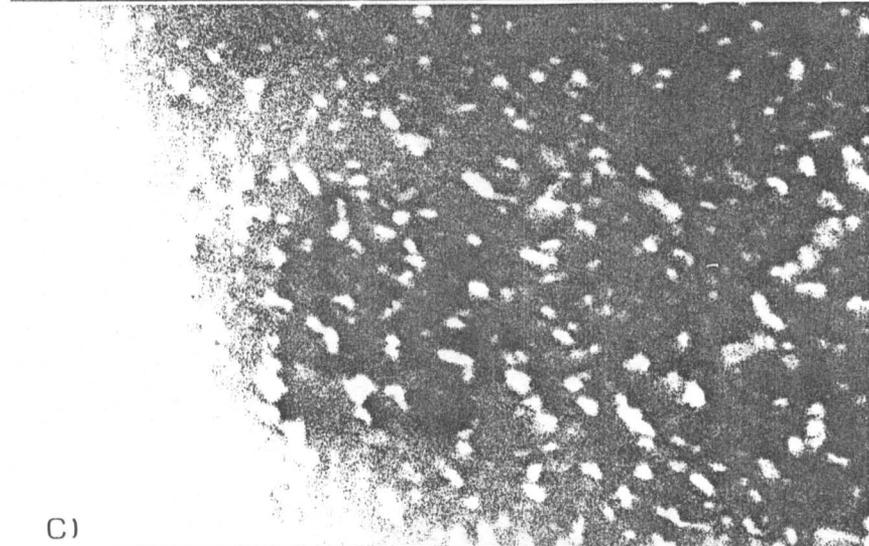


a)

25KV X500 0013 10.00 CMMUP



25KV X500 0011 10.00 CMMUP



c)

15KV X16000 2002 1.00 CMMUP

Figura IV-28 - Zonas da microfotografia IV27-b observadas a maiores aumentos: (a)- zona 1, (b)- zona 2 e (c)- interior dum poro da zona 2.

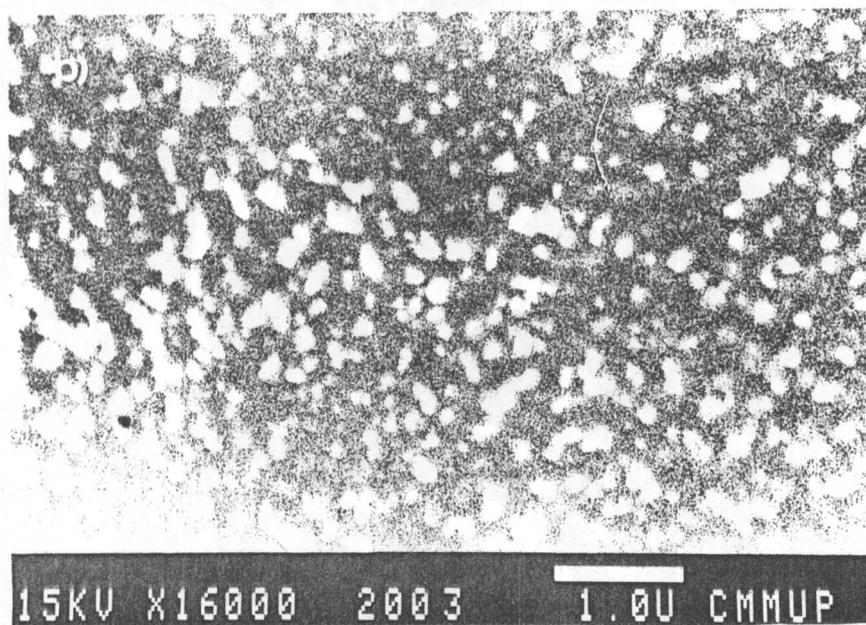
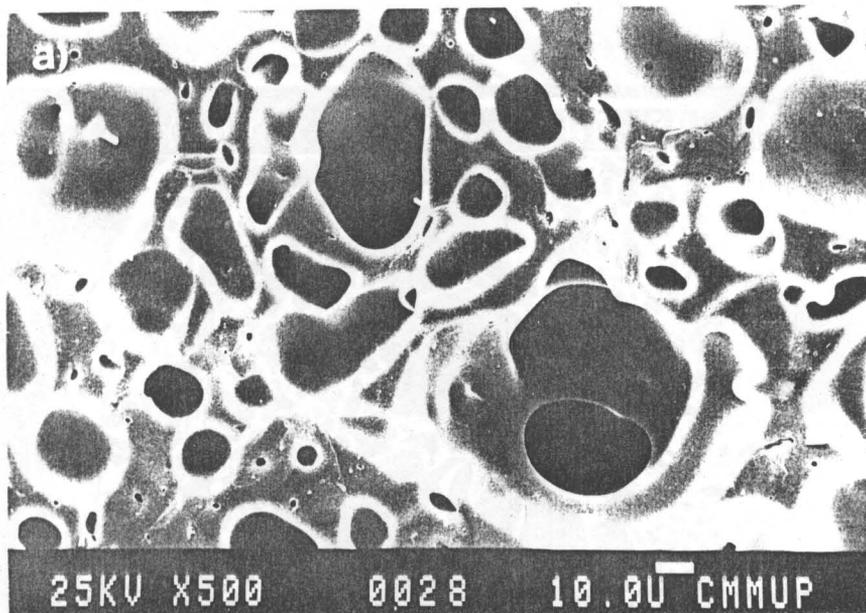
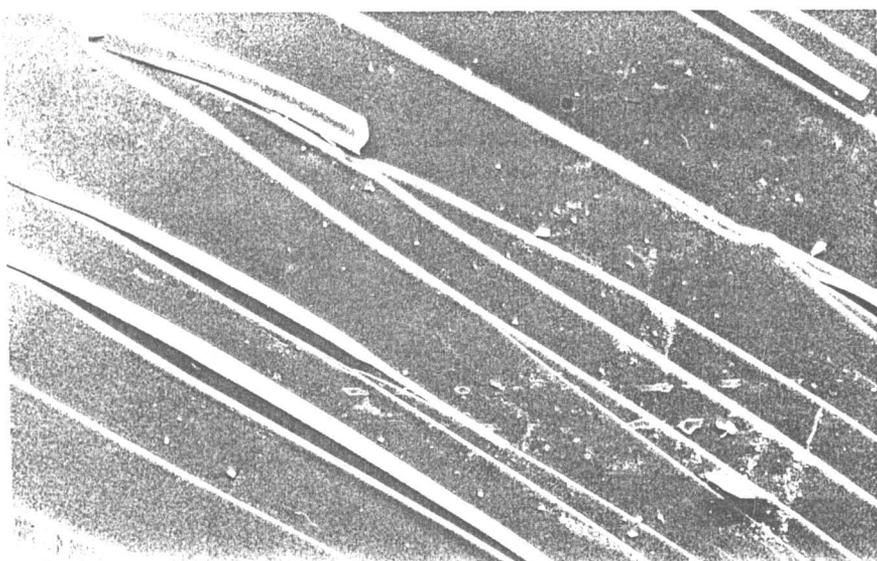
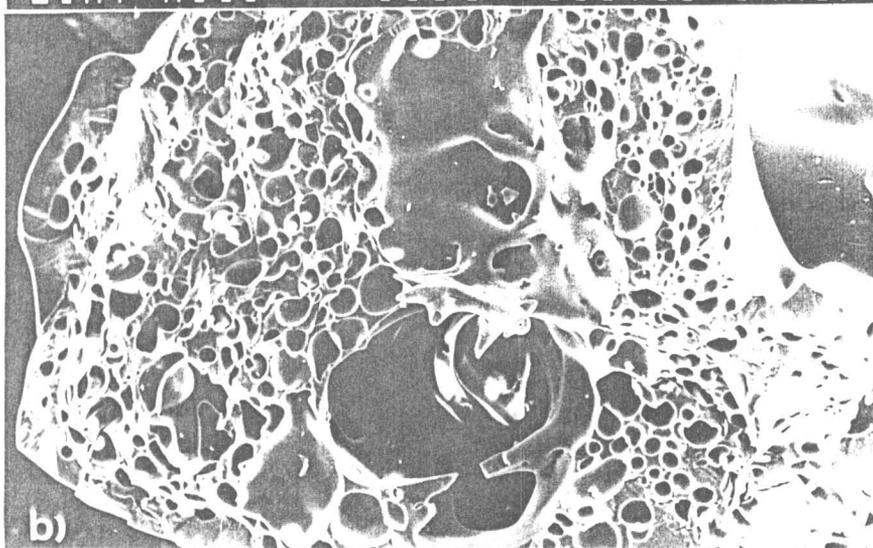


Figura IV-29 - Microestrutura da amostra 30Ti-3 tratada durante 5,5 horas a 850°C+1300°C. (a)- aspecto geral, (b)- observação no interior dum poro.

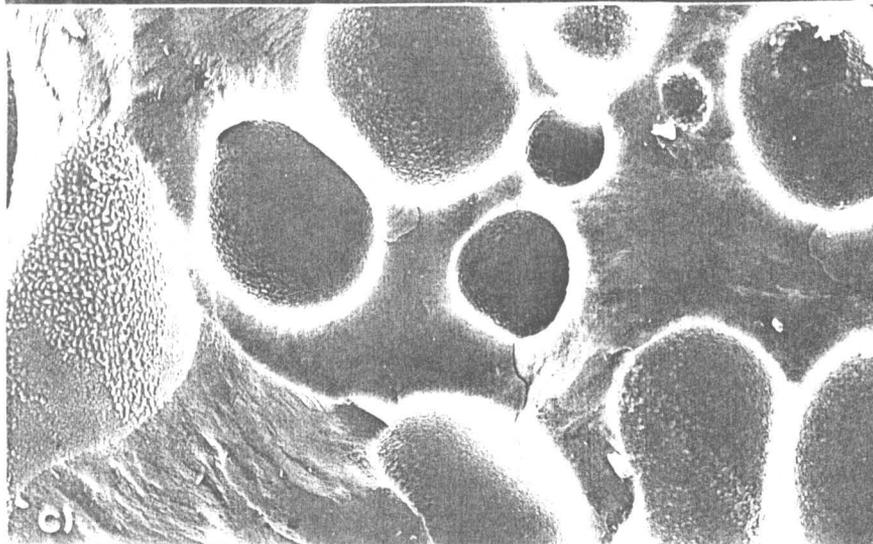


25KV X300 8008 100.0U CMMUP



b)

25KV X100 0001 100.0U CMMUP



c)

25KV X1000 0002 10.0U CMMUP

Figura IV-30 - Microestrutura da amostra 30Ti-4, tratada durante 5,5 horas a (a)- 850°C e a (b) e (c)- 850°C+1300°C. Esta amostra foi preparada na forma de bloco.

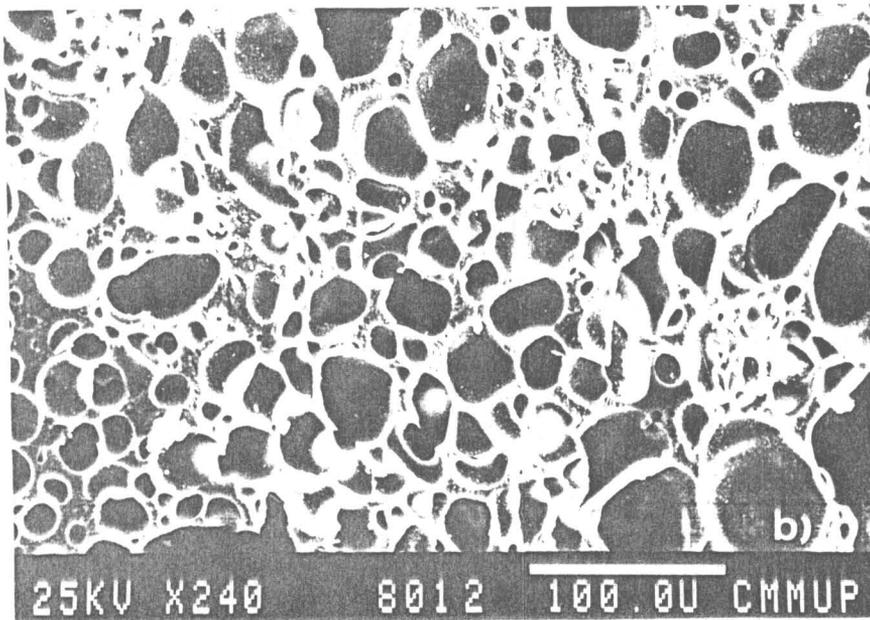
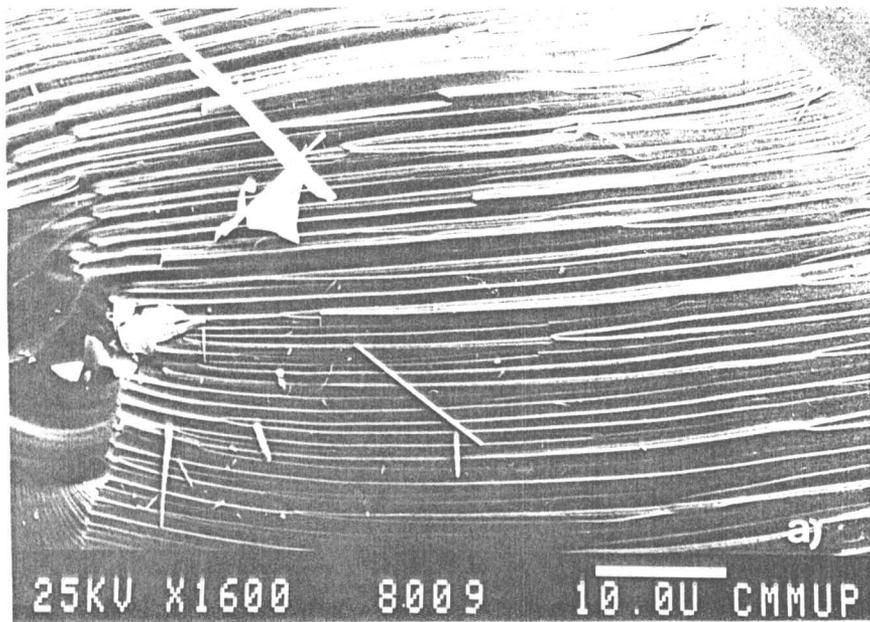


Figura IV-31 - Microestrutura da amostra 30Ti-4, tratada durante 5,5 horas a (a)- 850°C e a (b)- 850°C+1300°C. Esta amostra foi preparada na forma de lâmina.

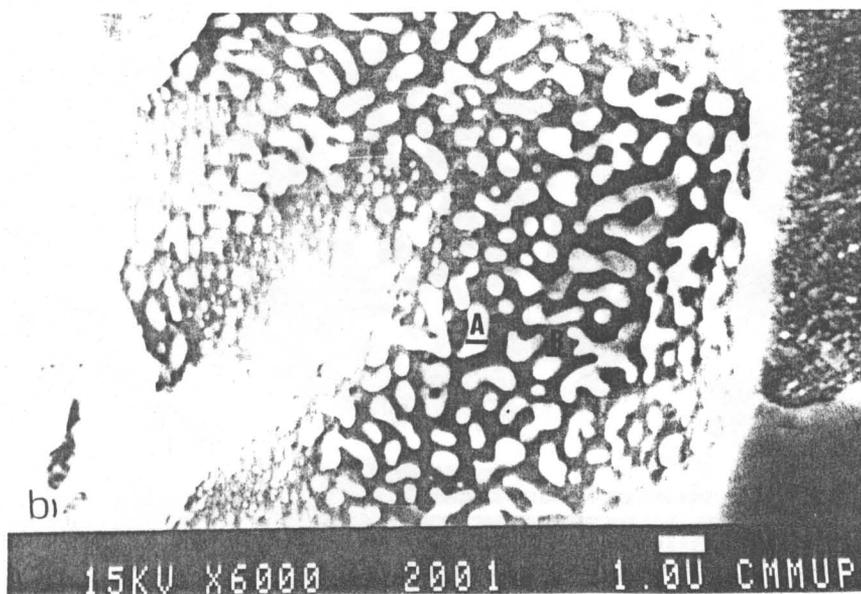
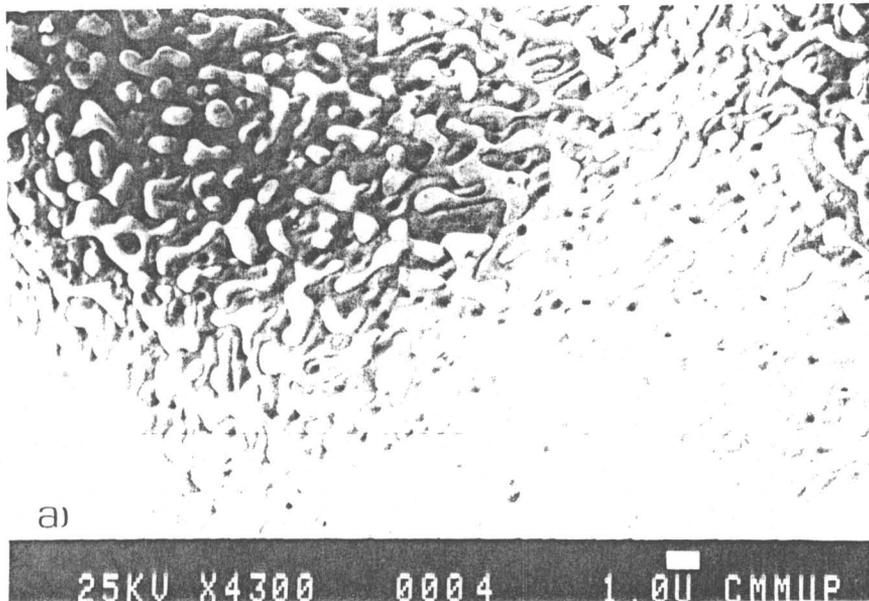


Figura IV-32 - (a) e (b)- Interior dum poro da amostra 30Ti-4, tratada durante 5,5 horas a 850°C+1300°C. Esta amostra foi preparada na forma de bloco.

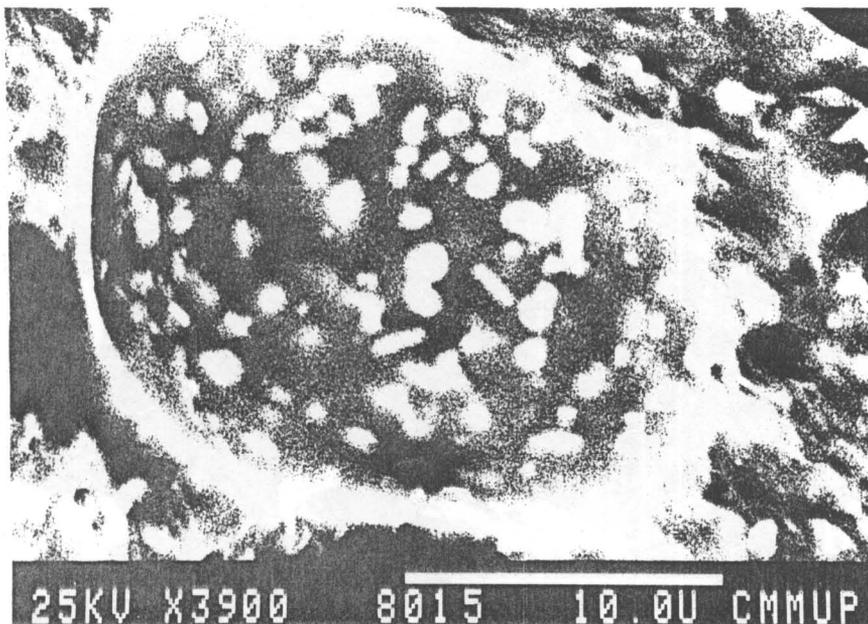


Figura IV-33 - Interior dum poro da amostra 30Ti-4 observada com contraste de número atómico. Esta amostra foi preparada na forma de lâmina.

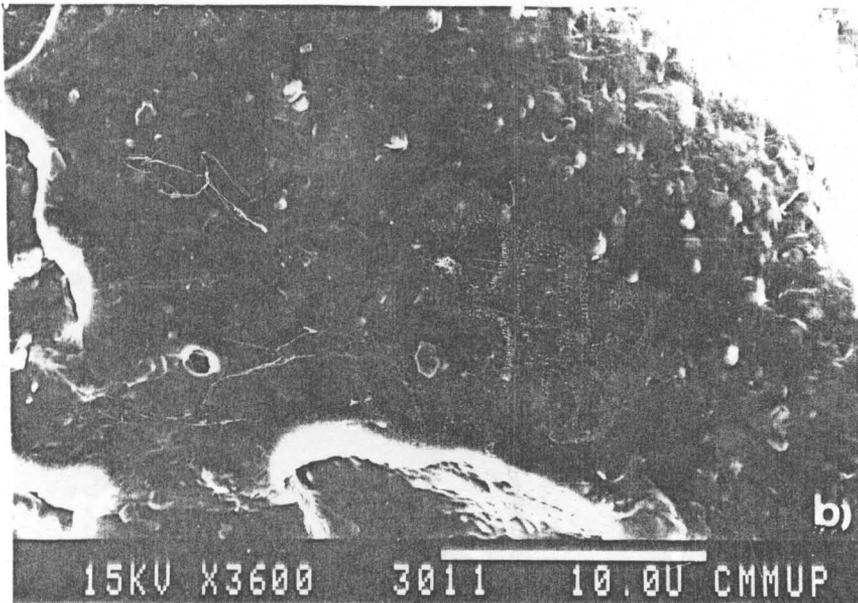
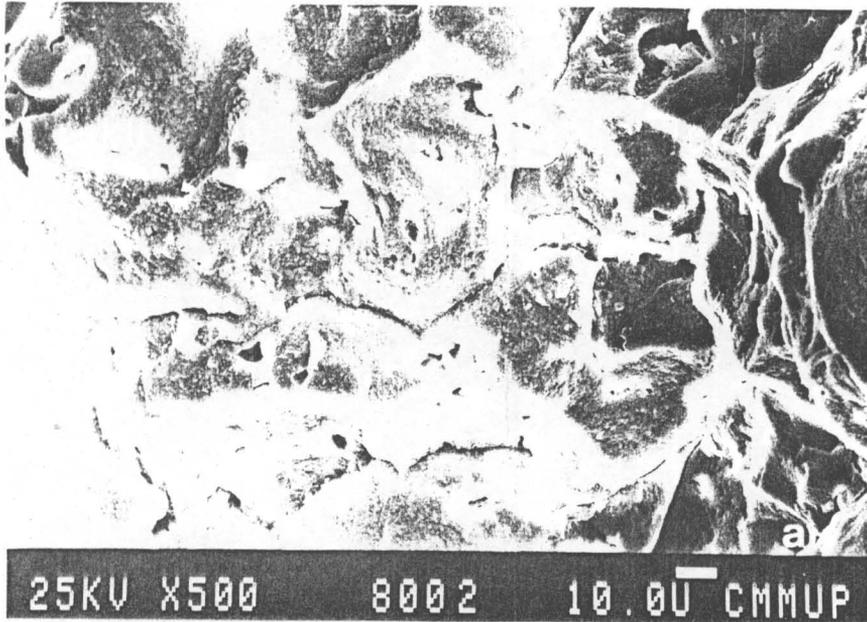
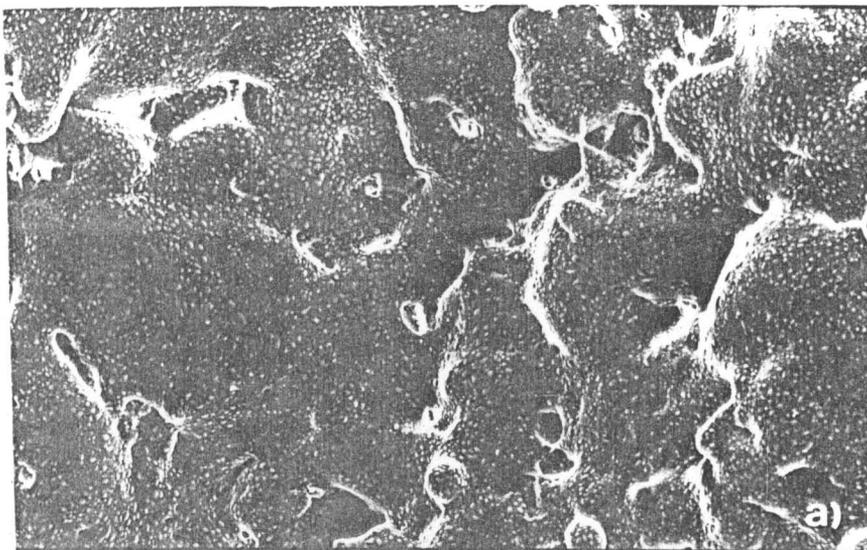
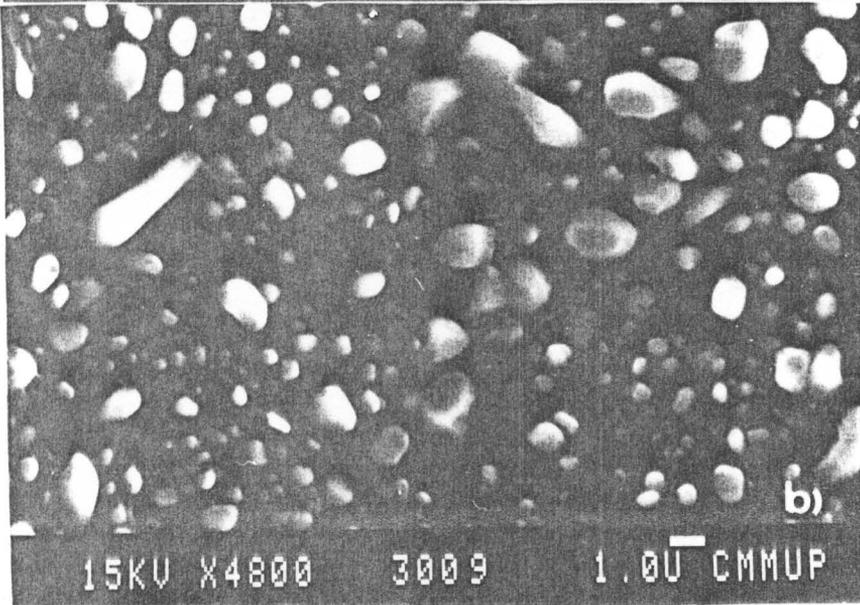


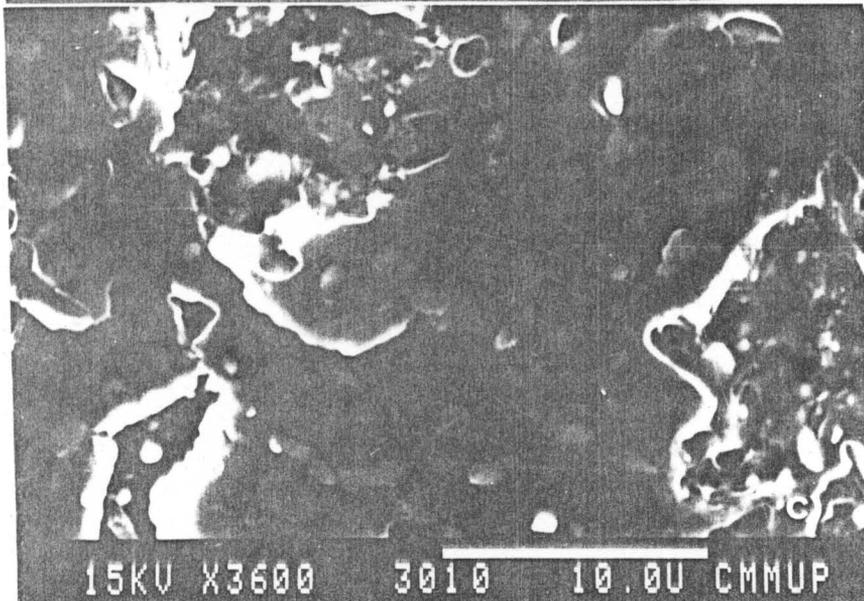
Figura IV-34 - (a) e (b)- Microestrutura da amostra 10Ti-6, após prensagem isostática e tratamento térmico durante 5,5 horas.



15KV X480 3008 10.0U CMMUP



15KV X4800 3009 1.0U CMMUP



15KV X3600 3010 10.0U CMMUP

Figura IV-35 - Microestrutura da amostra 30Ti-4 após prensagem isostática e tratamento térmico durante 5,5 horas a 1300°C. (a) e (b)- Observação da superfície externa da amostra e (c)- observação numa superfície de fractura.

CAPÍTULO V

CAPITULO V - SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

V-1 - BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE A VIDROS CONTENDO ÓXIDO DE ALUMÍNIO. PROPRIEDADES E PREPARAÇÃO PELO PROCESSO "SOL-GEL".

V-1.1 - Influência do óxido de alumínio nas propriedades de vidros de silicato.

O ião Al^{3+} pode apresentar coordenação tetraédrica ou octaédrica. Na alumina apresenta coordenação octaédrica devido ao facto de os iões O^{2-} apresentarem uma fraca polarizabilidade, sendo necessários seis iões O^{2-} para saturar a coordenação.

Num vidro de sílica existem igualmente iões O^{2-} pouco polarizáveis pelo que o ião Al^{3+} apresenta coordenação octaédrica, $[\text{AlO}_6]$, actuando como um modificador de rede (Scholze, 1969). Risbud et al. (1987) demonstraram por ^{27}Al e ^{29}Si MASS-NMR a existência de estados de coordenação 4 e 6 em vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores em Al_2O_3 até 50% em peso.

No entanto o ião Al^{3+} pode apresentar coordenação tetraédrica num vidro e actuar como formador, substituindo os iões Si^{4+} na estrutura de rede, se existirem oxigénios não ligantes (Weyl e Marboe, 1964 e Scholze, 1969). Este é o caso dos vidros de silicato alcalinos. Devido à diferença de valência entre os iões silício e alumínio, os tetraedros AlO_4 têm carga negativa e é necessária a presença de iões alcalinos para equilibrar as valências. Neste caso o ião Al^{3+} actua como formador de rede desde que a razão molar $R_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ seja igual ou superior à unidade (R =ião alcalino). No caso contrário os iões Al^{3+} excedentários apresentam a coordenação 6, octaédrica.

Desta forma, a introdução de Al_2O_3 em vidros de silicato alcalino vai reforçar a estrutura porque os iões Al^{3+} transformam os oxigénios não ligantes e facilmente polarizáveis em oxigénios ligantes, dificilmente polarizáveis. Assim, a viscosidade, a resistência mecânica, o índice de refração e a dureza Vickers dum vidro de silicato sódico-cálcico aumentam com a introdução de Al_2O_3 , desde que a razão molar $R_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ seja igual ou superior à unidade. Além disso, a introdução de alumina permite reduzir o coeficiente de dilatação térmica e a tendência para a desvitrificação (Weyl e Marboe, 1964 e

Navarro, 1985). Contribui igualmente para aumentar a estabilidade química dos vidros. De acordo com um estudo realizado por Paul (1982) a alumina permite estabilizar o vidro na gama de valores de pH entre 3,2 e 11,5.

Pouxviel et al. (1988b) referem que a preparação de materiais no sistema binário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem importância devido à elevada refractariedade e estabilidade química destes materiais. Particularmente a formação de mulite apresenta grandes potencialidades devido às suas propriedades de baixa expansão térmica, baixa constante dielétrica e elevada resistência mecânica mesmo a temperaturas elevadas (Rahaman et al., 1988 e Kanzaki et al., 1985) que permitem a sua utilização em substratos para aplicações electrónicas e em aplicações estruturais de alta temperatura (componentes de motores, compósitos cerâmicos e refractários).

A preparação de materiais vítreos no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de fusão convencional de óxidos é bastante difícil devido às elevadas temperaturas envolvidas e à elevada viscosidade do fundido o que dificulta a homogeneização. Kanzaki et al. (1985) referem a preparação de mulite por pulverização seguida de pirólise ("spray-pyrolysis") de uma solução de nitrato de alumínio e silicato de etilo seguida de sinterização a 1650°C .

Devido a desvitrificação é difícil preparar vidros transparentes com elevado teor em alumina pelo que Takamori e Roy (1973) sugerem a utilização de técnicas de arrefecimento rápido. De acordo com Laczka et al. (1989) a preparação de vidros no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por fusão eléctrica necessita de temperaturas da ordem dos 1800°C e não é possível obter vidros com teores em alumina superiores a 3% molar. Estes autores utilizaram como alternativa um processo de preparação a partir de alcóxidos.

A preparação de vidros e materiais cerâmicos neste sistema pelo processo "sol-gel" pode constituir uma alternativa, permitindo a sua preparação a menores temperaturas, com um grau mais elevado de homogeneidade e possivelmente com teores mais elevados em Al_2O_3 .

V-1.2 - Preparação pelo processo "sol-gel" e caracterização de vidros e materiais do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estudos efectuados por diversos autores.

V-1.2.1 - Condições de hidrólise, polimerização, secagem e densificação.

A maior parte da bibliografia existente sobre preparação de materiais neste sistema refere-se a composições com elevado teor em alumina e tinha como objectivo a preparação de mulite.

A preparação de vidros com teores em Al_2O_3 entre 1 a 10% molar foi referida por Laczka et al. (1989) a partir de fusão de óxidos e a partir da hidrólise e condensação de TEOS e de $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Em primeiro lugar prepararam uma solução de TEOS em etanol a que adicionaram H_2O e HCl . Após agitação durante 30 minutos a 40°C e 30 minutos a 20°C , adicionaram o alcóxido de alumínio seguido de agitação durante 45 minutos a 40°C e 30 minutos a 20°C . A gelificação processou-se a temperatura ambiente. Os geles obtidos foram tratados a $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 1000°C . Obtiveram um material amorfo translúcido e fragmentado.

Geles de aluminosilicato com 97% molar em SiO_2 e 3% molar em Al_2O_3 foram preparados por dois métodos a partir de alcóxidos de silício e alumínio por Irwin et al. (1988). Num dos métodos os autores efectuaram a hidrólise prévia do TEOS numa solução de isopropanol e HCl (0,15 M) e em seguida adicionaram o butóxido de alumínio secundário diluído em isopropanol. Depois de agitação durante 12 a 14 horas adicionaram água diluída em isopropanol. O outro método utilizado por estes autores baseou-se na hidrólise e polimerização do $(\text{Bu}^\circ\text{O})\text{Al-O-Si}(\text{OEt})_3$. A adição de água processou-se após diluição deste composto em etanol. Em qualquer um dos métodos a reacção entre os vários componentes processou-se em atmosfera de N_2 seco e embora os autores não o refiram este procedimento destinava-se a evitar a precipitação do alcóxido de alumínio. As soluções obtidas pelos dois métodos foram colocadas em recipientes herméticos até gelificação. Os geles obtidos foram secos 6 horas a 40 e 150°C e tratados termicamente durante 2 horas a 450 e 800°C em atmosfera de ar, não referindo os autores as velocidades de aquecimento.

A utilização do $(\text{Bu}^\circ\text{O})\text{Al-O-Si}(\text{OEt})_3$ na preparação de geles de aluminosilicato com composição $2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ foi referida

também por Pouxviel et al. (1988a e 1988b). Neste caso a polimerização foi realizada pela adição de isopropanol e água acidificada com HCl a uma solução do precursor em isopropanol. As soluções foram colocadas em recipientes selados a 25°C até gelificação.

Wei e Halloran (1988a e 1988b) prepararam geles com composição $Al_2O_3/SiO_2=1$ e 2 e $3Al_2O_3.2SiO_2$ a partir da gelificação duma mistura de boehmite coloidal com uma solução de TEOS. Em primeiro lugar efectuaram a hidrólise parcial do TEOS durante 3 horas a 50°C por adição de H_2O e HCl (0,018 N) a uma mistura de etanol e TEOS. Em seguida adicionaram o sol coloidal de boehmite. A solução resultante foi envelhecida a 50°C até gelificação. Os geles obtidos foram secos a 80°C (3 dias) e tratados durante 3 horas a 400°C e a diferentes temperaturas entre 500 e 1500°C (1988a) e durante 12 horas a 1030°C (1988b).

Pask et al. (1987) prepararam pós com composição $3Al_2O_3.2SiO_2$ por reacção dum sol de boehmite com TEOS numa solução de água e etanol. Após calcinação dos pós a 1400°C durante 4 horas efectuaram a moagem e prensagem seguidas de sinterização em ar a 1700°C durante 6 horas.

Ismail et al. (1987) prepararam mulite a partir da mistura de soles de boehmite e de sílica a pH=3. Após prensagem isostática dos pós a 200MPa efectuaram a sinterização a 1650°C durante 1 a 3 horas.

A preparação de mulite a partir da hidrólise e policondensação de alcóxidos de silício e alumínio foi referida por Mazdidasni e Brown (1972), Rahaman et al. (1988) e Low e McPherson (1989).

Mazdidasni e Brown (1972) referem a preparação de mulite a partir da hidrólise conjunta, em condições de refluxo, de tris-isopropóxido de alumínio e isopropóxido de silício, por adição de água e pequenas quantidades de amónia a uma solução dos dois alcóxidos em álcool isopropílico. O produto obtido foi lavado com álcool isopropílico absoluto e seco em vácuo a 60°C durante 16 horas. Não referem qualquer tratamento térmico.

Rahaman et al. (1988) utilizaram TEOS e butóxido de alumínio "secundário". Em primeiro lugar efectuaram a hidrólise do alcóxido de alumínio a 86°C durante 1 hora, correspondendo a água adicionada a uma razão molar $H_2O/butóxido=50$. Os geles

obtidos foram secos em condições hipercríticas, não indicando os autores a temperatura e pressão utilizadas. Em seguida secaram os aerogéis durante 24 horas a 150°C, antes da prensagem à pressão de 20MPa, seguida de sinterização em ar à velocidade de 5°C.min⁻¹ até 800°C e 2,5°C.min⁻¹ até 1350°C. A temperatura foi mantida a 1350°C durante 1 hora. Os autores referem outro tratamento térmico até 1200°C que incluiu patamares de 1 hora às temperaturas de 1150° e 1185°C.

Geles com teores em alumina iguais a 63 e 80% em peso foram preparados por Low e McPherson (1989) a partir de TEOS e isopropóxido de alumínio. Em primeiro lugar efectuaram a mistura dos alcóxidos em tetracloreto de carbono, após o que efectuaram a sua diluição com etanol absoluto antes da adição lenta de água. Colocaram as soluções obtidas numa estufa com humidade constante e variaram a temperatura gradualmente entre 40 e 80°C. Trataram os geles obtidos a diferentes temperaturas até 1200°C durante 2 a 18 horas.

Pouxviel et al. (1987) estudaram por SAXS e ²⁷Al NMR a polimerização dum precursor orgânico misto de alumínio e silício, Al(OⁿPr)₂(OSiMe)₃, utilizado para a preparação dum vidro cerâmico transparente com composição 92Al₂O₃.8SiO₂. Efectuaram a diluição deste precursor em isopropanol e envelheceram a solução resultante a temperatura ambiente numa atmosfera com 70% de humidade relativa saturada em álcool.

A preparação de geles de mulite a partir de TEOS e nitrato de alumínio nona-hidratado foi referida por Hoffman et al. (1984), Komarneni et al. (1986), Okada e Otsuka (1987) e Chakravorty e Ghosh (1988).

Hoffman et al. (1984) prepararam geles com teores em Al₂O₃ entre 20 e 80% molar utilizando etanol como solvente. A gelificação ocorreu a 60°C e a secagem dos geles processou-se à mesma temperatura até à obtenção de pós. Prepararam ainda geles de sílica-alumina por imersão dum bloco de gel de sílica numa solução aquosa de nitrato de alumínio. Depois de imersão durante vários dias retiraram o gel e efectuaram a secagem até obtenção de pós.

Komarneni et al. (1986) prepararam geles de mulite estequiométrica (60% molar em Al₂O₃ e 40% molar em SiO₂) e geles com 70% molar em Al₂O₃. Em primeiro lugar dissolveram o nitrato de alumínio em etanol absoluto após o que efectuaram a

adição de TEOS. A gelificação processou-se a 60°C. Os geles obtidos foram tratados durante 4 horas a 500°C e em seguida foram peletizados para sinterização a 1200° ou 1300°C durante 100 minutos. Utilizaram diferentes velocidades de aquecimento, desde 1°C.min⁻¹ até 10°C.min⁻¹. Para eliminar a maior parte da água e solvente adsorvidos fisicamente mantiveram os geles durante 1 hora a 200°C.

Okada e Otsuka (1986 e 1987) e Okada et al. (1986) prepararam mulite a partir da mistura de TEOS e nitrato de alumínio nona-hidratado dissolvido em etanol absoluto. Prepararam duas soluções adicionando a uma das soluções NH₄OH. A solução preparada sem adição de amónia foi colocada a 60°C até gelificar e a outra solução foi colocada a temperatura ambiente. Os geles obtidos foram tratados durante 24 horas a temperaturas entre 800° e 1300°C (Okada e Otsuka, 1986 e 1987) e entre 800° e 1600°C (Okada et al., 1986).

Chakravorty e Ghosh (1988) utilizaram dois processos para preparar geles de mulite. No processo I efectuaram em primeiro lugar a secagem do nitrato de alumínio, seguida de dissolução. A esta solução adicionaram TEOS e ajustaram o pH da solução a 3,5. Os geles obtidos foram secos a 120°C durante 1 hora. No processo II efectuaram a mistura do nitrato de alumínio com o TEOS em etanol. Prepararam uma amostra em meio básico (pH=10) e amostras em meio ácido com diferentes teores em álcool e água. Não referem as condições de secagem mas trataram os geles a 980°C para atribuição do efeito exotérmico observado por diferentes autores em diagramas de ATD obtidos para materiais do sistema SiO₂-Al₂O₃.

Rama Rao et al. (1989) prepararam geles de alumina a partir de isopropóxido de alumínio em meio ácido e em meio básico. Os autores não referem as condições de preparação.

V-1.2.2 - Evolução térmica de geles.

Łaczka et al. (1989) realizaram ensaios de análise térmica diferencial em geles sem tratamento térmico prévio, até 1000°C e com velocidades de aquecimento entre 1 e 10°C.min⁻¹. Os autores observaram um pronunciado efeito endotérmico na gama de temperaturas entre 80° e 200°C, que atribuíram a libertação de água. A seguir referem um efeito exotérmico, entre 200 e 400°C,

que atribuíram a combustão de matéria orgânica. Observaram ainda o deslocamento do primeiro efeito endotérmico para maiores temperaturas com o aumento do teor em alumina. Apesar de ter realizado os ensaios de análise térmica até 1000°C este autor não refere a presença de nenhum efeito térmico a \approx 970-980°C. A maioria dos autores a seguir citados refere a presença dum efeito exotérmico nesta gama de temperaturas e atribuem-no à cristalização de mulite e/ou de uma espinela Si-Al. No entanto, Laczka et al. (1989) não referem resultados de difracção de raios X pelo que a não observação deste efeito no diagrama de ATD não pode ser atribuída à ausência de cristalização.

Segundo resultados de Wei e Halloran (1988a) obtidos para geles com composição $Al_2O_3/SiO_2=1$ e 2 e $3Al_2O_3.2SiO_2$, a evaporação de água fisicamente adsorvida e a condensação de grupos silanol da superfície ocorrem a temperaturas inferiores a 550°C.

Pask et al. (1987) realizaram ensaios de ATD até 1300°C. O diagrama obtido para a amostra preparada a partir de alcóxidos apresenta um efeito endotérmico a 144°C devido à eliminação de água adsorvida. Entre 200 e 900°C observaram um efeito exotérmico alargado que não atribuem mas que pode dever-se à eliminação de orgânicos. Observaram ainda um efeito exotérmico a 985°C que não atribuíram e um efeito a 1235°C que atribuíram à cristalização de mulite baseando-se em resultados de difracção de raios X. Ismail et al. (1987) atribuíram a cristalização de mulite o aparecimento dum efeito exotérmico a 1290°C

Mazdiyasi e Brown (1972) observaram em diagramas de ATG de pós preparados a partir de alcóxidos, uma perda em peso gradual até 600°C que atribuíram à perda de água, CO_2 e solvente adsorvidos. No diagrama de ATD do mesmo pó observaram um efeito endotérmico alargado entre 50 e 200°C que atribuíram à eliminação de água e solvente adsorvidos. Estes autores não referem qualquer outro efeito térmico até à temperatura máxima de realização do ensaio de análise térmica (1200°C). Explicam esta ausência admitindo que a mulite se formou durante o processo de preparação, baseando-se na observação por microscopia electrónica do pó que se apresentava na forma de agulhas. No entanto segundo resultados de difracção de raios X

obtidos pelos autores o pó era amorfo antes de ser submetido a qualquer tratamento térmico.

Pouxviel et al. (1987) estudaram a evolução térmica dum aluminosiloxano por ATD. A 350°C referem a existência dum efeito exotérmico alargado que atribuem à eliminação de grupos orgânicos. A 975°C observaram um efeito exotérmico que não atribuíram e a 1416°C um efeito exotérmico que atribuíram à formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Hoffman et al. (1984) efectuaram ensaios de ATD para geles com 75% molar em Al_2O_3 preparados com diferentes teores em etanol. A $\approx 180^\circ\text{C}$ observaram nos diagramas obtidos para os dois geles um pronunciado efeito endotérmico atribuído à eliminação de água, etanol e nitratos. A $\approx 960^\circ\text{C}$ referem a existência nos dois diagramas dum efeito exotérmico que atribuem à formação de mulite e duma espinela Si-Al. Referem igualmente um efeito exotérmico a 1250°C que atribuem à transformação da espinela em mulite. Para o gel preparado com teor em etanol mais elevado a intensidade do efeito exotérmico a $\approx 960^\circ\text{C}$ diminui consideravelmente. Por outro lado observaram que a intensidade deste efeito aumentava com o teor em Al_2O_3 . Para teores elevados em sílica referem a existência dum segundo efeito exotérmico que precede o efeito observado a 960°C que os autores não explicam, mas que de acordo com Mackenzie (1972) indica que o pico a 960°C se deve à ocorrência de uma série de reacções.

Rama Rao et al. (1989) observaram em diagramas de ATD de geles de alumina preparados em meio básico um efeito endotérmico a 120°C devido à remoção de água fisicamente adsorvida e a 475°C observaram outro efeito endotérmico que atribuíram a eliminação de orgânicos residuais. Referem ainda um efeito exotérmico a 1200°C que atribuem à transição de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Segundo resultados de análise termogravimétrica obtidos pelos mesmos autores a perda em peso de geles preparados em condições básicas era igual a 46% e para geles preparados em condições ácidas era igual a 19% em peso. Isto significa que nos geles preparados em condições ácidas o processo de condensação ocorre a menores temperaturas e que a hidrólise foi mais completa deixando menor quantidade de grupos orgânicos residuais que se eliminam a temperaturas mais elevadas. Em condições básicas a velocidade da reacção de

polimerização é mais elevada, no entanto pode permanecer no gel um elevado número de orgânicos que se vão libertar a temperaturas mais elevadas explicando-se assim as maiores perdas em peso. Isto está de acordo com a influência do pH nas reacções de hidrólise e polimerização de alcóxidos referida no Capítulo II.

Alguns dos autores anteriormente citados referem a presença dum efeito exotérmico a $\approx 980^\circ\text{C}$ mas não o atribuem (Okada e Otsuka, 1986; Pask et al., 1987; Pouxviel et al., 1987). Chakravorty e Ghosh (1988) apresentaram um estudo para atribuição deste efeito e referem o aparecimento deste efeito em geles do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por diferentes processos e a partir de diferentes compostos de silício e alumínio. Na presente análise referem-se apenas os resultados de ATD obtidos para geles preparados a partir de TEOS e nitrato de alumínio nona-hidratado dissolvido em etanol. Os autores atribuíram este efeito térmico à cristalização de mulite.

V-1.2.3 - Cristalização de geles.

Irwin et al. (1988) observaram que geles obtidos a partir de alcóxidos de silício e alumínio com teor em Al_2O_3 igual a 3% molar permaneciam amorfos após tratamento térmico a 800°C . Hoffman et al. (1984) verificaram que geles com composição entre 20 e 80% molar em Al_2O_3 por cento eram amorfos até 960°C .

A formação de mulite após tratamento térmico a partir de 1200°C em geles de aluminossilicato foi referida por Wei e Halloran (1988a e 1988b). Nestes geles após tratamento a 400°C observaram a formação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que se transforma a 1050°C em $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e em mulite a partir de 1200°C .

A cristalização de mulite a partir de 1200°C foi referida também por outros autores em pós obtidos a partir de alcóxidos de silício e alumínio (Pask et al., 1987; Mazdiyasni e Brown, 1972 e Rahaman et al., 1988) e a partir de TEOS e nitrato de alumínio nona-hidratado (Chakravorty e Ghosh, 1988).

Pask et al. (1987) referem a 1000°C a formação duma espinela Si-Al para amostras preparadas por via coloidal e a partir de alcóxidos.

Mazdiyasni e Brown (1972) observaram o aumento da

intensidade dos picos de mulite com o aumento de temperatura entre 1200 e 1700°C.

Ismail et al. (1987) referem a formação de mulite num gel tratado durante 1 hora a 1400°C preparado a partir de soles de alumínio e silício. De acordo com Okada e Otsuka (1987) a formação de mulite num xerogel de composição $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ inicia-se a 1000°C. Estes mesmos autores (Okada e Otsuka, 1986 e Okada et al., 1986) em outros estudos verificaram que a formação de mulite ou de uma fase espinela era influenciada pelas condições de preparação dos geles. Nomeadamente, os geles preparados em condições básicas apresentavam a formação duma fase de espinela que, de acordo com análise quantitativa de raios X, apresentava uma composição química igual a $SiO_2 \cdot 6Al_2O_3$. Isto pode explicar-se com base no facto de em condições básicas as reacções de hidrólise serem muito rápidas o que leva à formação de geles mais porosos dificultando assim a reacção entre os componentes para a formação de mulite.

A formação duma fase de espinela em geles obtidos a partir dum alumincsiloxano e depois de tratamento a 500°C foi referida por Pouxviel et al. (1987). Estes autores observaram a 1100°C a formação de espinela e mulite e a 1450°C a formação de $\alpha-Al_2O_3$ permanecendo ainda uma pequena quantidade de mulite.

V-1.2.4 - Espectros de infra-vermelho.

Laçzka et al. (1989) estudaram por espectroscopia de infra-vermelho a estrutura de geles com teores em alumina entre 3 e 10% molar e sem qualquer tratamento térmico. No espectro do gel com 10% molar em Al_2O_3 , figura V-1, observaram um ombro nítido a $\approx 780\text{cm}^{-1}$. Baseando-se em estudos de Farmer (1974) que atribuiu esta banda a perturbações dos modos de vibração da rede de silicato provocadas pela presença de alumínio coordenado tetraédricamente e de ligações Si-O-Al, Laçzka et al. (1989) concluíram que os iões alumínio ocupam posições de formador na rede vítrea.

Higby et al. (1987) em espectros obtidos para vidros de aluminossilicato e gáliosilicato alcalinos, preparados por fusão, referem igualmente uma banda a $\approx 780\text{cm}^{-1}$ que atribuem à presença de ligações Si-O-Si e Si-O-Al. Segundo estes autores devido à semelhança entre as massas atómicas do alumínio e do

silício as bandas devidas aos modos de vibração das ligações Si-O-Si e Si-O-Al aparecem sobrepostas. Stubican e Roy (1961) em espectros obtidos para filosilicatos ("layer-structure silicates"), preparados por síntese a temperatura e pressão elevadas, referem a presença de bandas situadas a $900-1100\text{cm}^{-1}$, $430-460\text{cm}^{-1}$ e 668cm^{-1} que atribuíram aos modos de vibração da sílica. A 538cm^{-1} observaram uma banda que atribuem à presença de alumínio coordenado octaédricamente.

Saraswati et al. (1987) observaram num gel obtido a partir do isopropóxido de alumínio uma banda alargada entre 1000 e 400cm^{-1} que atribuíram aos modos de vibração da ligação Al-O.

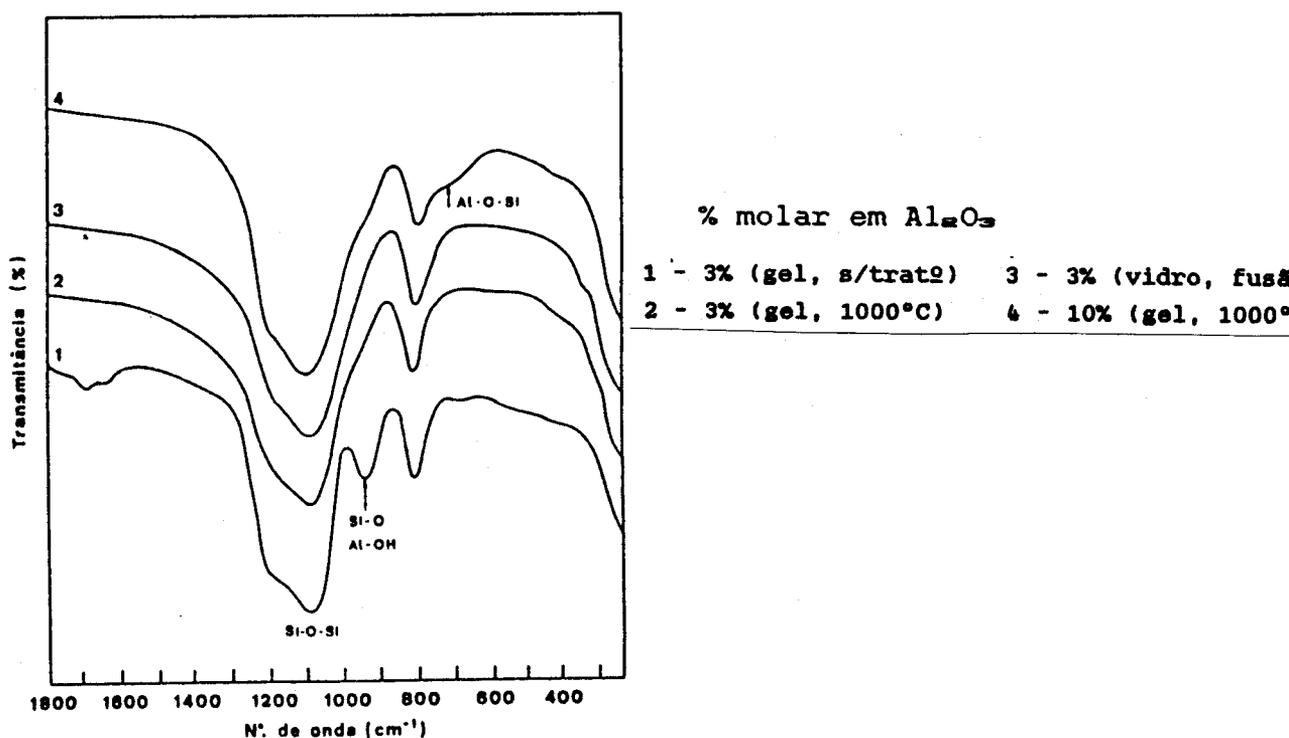


Figura V-1 - Espectros de infra-vermelho obtidos por Laczka et al. (1989) para vidros com teores entre 3 e 10% molar em Al_2O_3 preparados por fusão e a partir de alcóxidos.

Okada e Otsuka (1986) e Okada et al. (1986) apresentam espectros de infra-vermelho obtidos para amostras com diferentes teores em alumina, preparadas em condições básicas e tratadas a 950°C , figura V-2. Os espectros B, C e D são semelhantes ao espectro obtido para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, espectro A. Nos espectros E e F observa-se uma banda a $\approx 1000\text{cm}^{-1}$ que os autores atribuem aos modos de vibração de tensão das ligações Si-O-Si. Esta banda em espectros de sílica pura aparece a 1100cm^{-1} . A

sua deslocação para $\approx 1030\text{cm}^{-1}$, observada nestes espectros, foi explicada pelos autores como sendo devido à substituição de SiO_2 por Al_2O_3 na estrutura da espinela, tal como foi observado por Chakravorty e Ghosh (1988). Estes autores referem igualmente a deslocação da banda situada a $\approx 1100\text{cm}^{-1}$ para $1080\text{-}1020\text{cm}^{-1}$ como sendo uma consequência da substituição de iões Si^{4+} por iões Al^{3+} .

Rama Rao et al. (1989) observaram em espectros obtidos para geles de alumina, sem tratamento térmico, uma banda na gama de número de onda entre 800 e 1000cm^{-1} que atribuíram aos modos de vibração de deformação de ligações Al-O. Não referem diferenças nos espectros obtidos para amostras preparadas em condições ácidas e básicas.

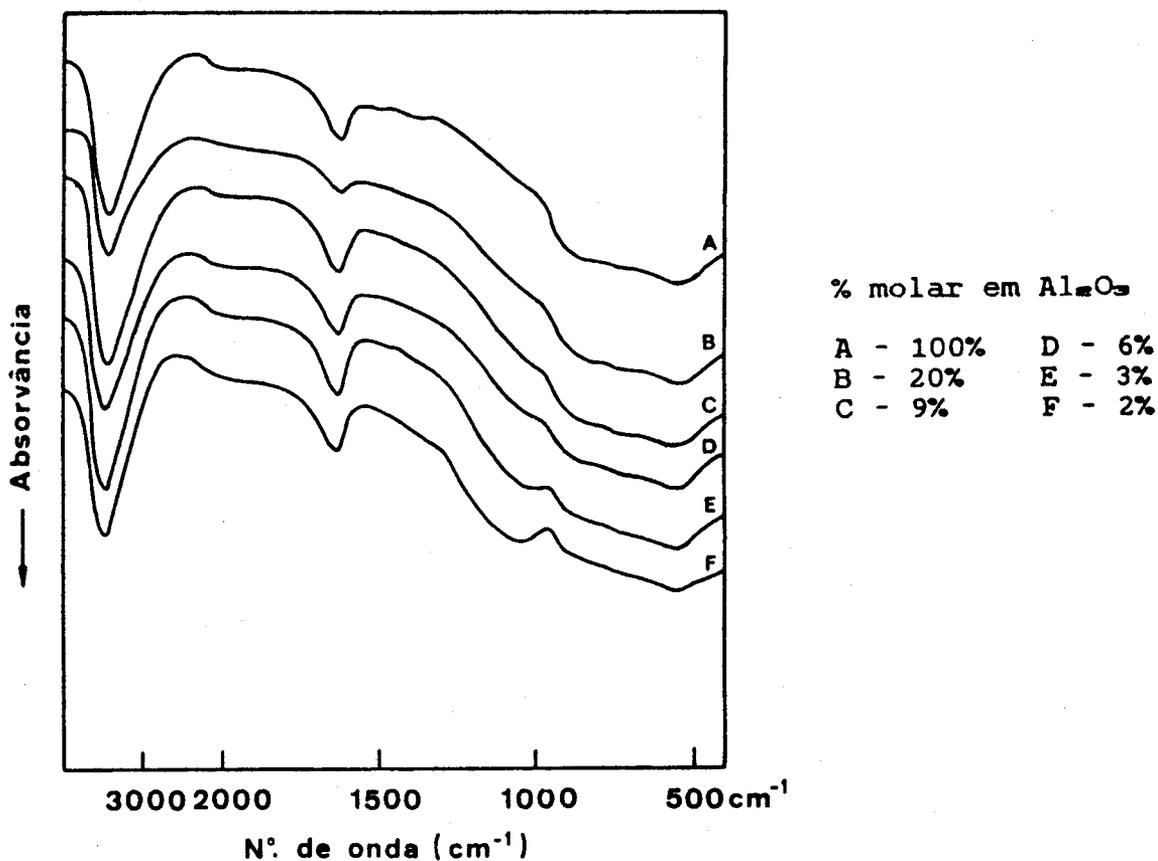


Figura V-2 - Espectros de infra-vermelho obtidos por Okada e Otsuka (1986) para geles do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

V-1.2.5 - Propriedades.

Mazdiyasni e Brown (1972) relacionaram as propriedades físicas da mulite com a microestrutura. As amostras em que a estrutura original do gel (partículas com forma de agulhas) não era alterada apresentavam uma boa resistência ao choque térmico. Obtiveram densidades para o material em bloco aproximadamente iguais a 3,15, ou seja da mesma ordem de grandeza da obtida para a mulite estequiométrica por Rahaman et al. (1988). Densidades muito inferiores a este valor, cerca de 0,51%, foram obtidas por Rahaman et al. (1988) para aerogeles de mulite sinterizados a 1350°C. Para geles com a mesma composição submetidos a um tratamento de compactação obtiveram densidades aproximadamente iguais a 0,97% da densidade teórica da mulite estequiométrica.

Ismail et al. (1987) obtiveram densidades para o material em bloco iguais a 3,13-3,15 para pós de mulite calcinados a 1650°C por períodos entre 1 e 3 horas. Para maiores tempos de sinterização observaram uma diminuição da densidade que atribuíram à formação de poros intergranulares devido a exagerado crescimento de grão. Os melhores resultados foram obtidos para uma mulite sinterizada durante 1,5 horas a 1650°C: densidade igual a 3,15, dureza Vickers, $H_v = 11,96 \text{ GN.m}^{-2}$ e tenacidade à fractura, $K_{Ic} = 2,73 \text{ MN.m}^{-3/2}$.

Komarneni et al. (1986) para geles preparados a partir de TEOS e nitrato de alumínio nona-hidratado tratados a 1300°C, obtiveram uma densidade aparente igual a 2,98 para geles com um teor em Al_2O_3 igual a 60% molar e igual a 3,36 para geles com 70% molar em Al_2O_3 .

Rama Rao et al. (1989) obtiveram áreas superficiais específicas diferentes para geles de alumina preparados em condições ácidas e básicas. As amostras preparadas em meio básico após tratamento a 1150°C apresentavam um volume de poros superior ao de amostras com a mesma composição preparadas em condições ácidas, o que está de acordo com os estudos referidos no Capítulo II.

V-1.2.6 - Microestrutura.

Wei e Halloran (1988a e 1988b) observaram por MET que geles com a composição estequiométrica da mulite depois de tratados a 400°C apresentavam uma microestrutura porosa e após tratamento a 1400°C observaram a existência de microporos e de partículas de alumina no interior de grãos de mulite.

Nos geles com 67% molar em Al_2O_3 tratados durante 24 horas a 1300°C os autores referem a formação de partículas de $\delta-Al_2O_3$ no interior dos grãos de mulite e para geles com 50% molar em Al_2O_3 , tratados à mesma temperatura e durante o mesmo intervalo de tempo, referem a existência de partículas residuais de sílica e poros no interior dos grãos de mulite ricos em sílica. Os resultados de MEV obtidos por estes autores confirmaram a existência de microporos em geles com a composição da mulite tratados 24 horas a 1500°C.

Pask et al. (1987) observaram a formação de grãos de mulite com $\approx 2-4\mu m$ em tamanho no seio duma fase líquida secundária em geles obtidos por via coloidal ou polimérica tratados durante 6 horas a 1700°C em atmosfera de ar.

Komarneni et al. (1986) observaram por MEV em geles com 60 e 70% molar em Al_2O_3 , preparados a partir de TEOS e nitrato de alumínio, a existência de elevada porosidade e de crescimento de grão não uniforme. Isto explica em parte a fraca resistência dos materiais ao manuseamento o que indica a ausência de sinterização a 1200-1300°C, o que seria de esperar atendendo ao diagrama de fases proposto para este sistema por Aramaki e Roy (1959); segundo o qual não existe fase líquida a temperaturas inferiores a 1595°C.

V-2 - COMPOSIÇÕES ESCOLHIDAS E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO UTILIZADOS NO PRESENTE ESTUDO PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ PELO PROCESSO "SOL-GEL".

V-2.1 - Composições estudadas e condições experimentais.

Prepararam-se materiais de composição $(100-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, sendo $x=10, 30$ e 40% molar.

Para estudar o efeito do pH na obtenção de geles e na sua posterior evolução térmica prepararam-se, para cada composição, duas séries de amostras: série B preparada em meio básico e série A em meio ácido. Estudou-se também a influência do teor em água na evolução térmica dos geles obtidos, para o que se prepararam amostras das duas séries com diferentes razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$. A razão molar EtOH/TEOS manteve-se constante para cada uma das composições mas, devido à necessidade de dissolver o nitrato de alumínio, esta razão é mais elevada para as amostras com maior teor em Al_2O_3 .

V-2.2 - Método de preparação.

Para a preparação das amostras utilizaram-se tetraetilortossilicato (TEOS) e nitrato de alumínio nona-hidratado, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. O ácido e a base utilizados foram, respectivamente, ácido clorídrico e hidróxido de amónio. Para dissolver o nitrato de alumínio e para favorecer a miscibilidade entre a água de hidrólise e o TEOS utilizou-se etanol absoluto.

As características e marcas dos produtos utilizados estão indicadas no Apêndice I.

O procedimento seguido para a preparação das amostras está esquematizado na fig. V-3 e as condições experimentais de preparação estão indicadas na tabela V-1.

Neste caso não se procedeu à hidrólise inicial do TEOS uma vez que não se adiciona mais nenhum alcóxido. Assim, efectuou-se a mistura do TEOS com o nitrato de alumínio dissolvido em etanol absoluto, na proporção de 2 ml de etanol para 1 grama de nitrato a $\approx 50^\circ\text{C}$.

Depois de homogeneizar a solução resultante adiciona-se uma solução aquosa de ácido clorídrico, série A, ou de hidróxido de amónio, série B. Estas soluções foram preparadas de forma a

perfezer as relações molares $H_2O/TEOS$ e $HCl/TEOS$ ou $NH_3/TEOS$ indicadas na tabela V-1. Todas as soluções foram preparadas a temperatura ambiente com agitação magnética e com o recipiente tapado excepto na altura de adição dos componentes.

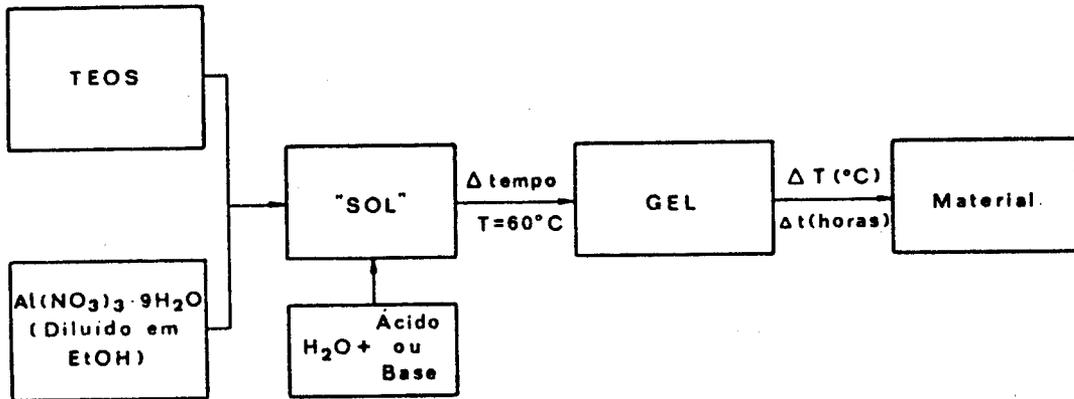


Figura V-3 - Esquema de preparação das amostras do sistema $SiO_2-Al_2O_3$.

Tabela V-1 - Condições experimentais de preparação de amostras com composição $(100-x)SiO_2 \cdot xAl_2O_3$, $x=10, 30$ e 40% molar. A - série ácida, B- série básica.

Composição	Série de Ensaios	Razões Molares				
		Amostra	$H_2O/TEOS$	$HCl/TEOS$	$NH_3/TEOS$	$EtOH/TEOS$
$90SiO_2 \cdot 10Al_2O_3$	B	10Al-1	4,0	---	0,2	2,9
		10Al-2	10,0	---	"	"
		10Al-3	40,0	---	"	"
	A	10Al-4	4,0	0,2	---	2,9
		10Al-5	10,0	"	---	"
		10Al-6	40,0	"	---	"
$70SiO_2 \cdot 30Al_2O_3$	B	30Al-1	4,0	---	0,2	11,0
		30Al-2	10,0	---	"	"
		30Al-3	40,0	---	"	"
	A	30Al-4	4,0	0,2	---	11,0
		30Al-5	10,0	"	---	"
		30Al-6	40,0	"	---	"
$60SiO_2 \cdot 40Al_2O_3$	B	40Al-1	4,0	---	0,2	17,2
		40Al-2	10,0	---	"	"
		40Al-3	40,0	---	"	"
	A	40Al-4	4,0	0,2	---	17,2
		40Al-5	10,0	"	---	"
		40Al-6	40,0	"	---	"

No final da preparação as soluções obtidas foram transferidas para recipientes de vidro tapados com filme de

polietileno e colocadas a 60°C, permanecendo a esta temperatura depois de gelificadas durante 30 dias. Este procedimento tinha como objectivo permitir que as amostras tivessem um período relativamente longo de secagem a fim de impedir a ocorrência de fragmentação.

V-2.3 - Tratamentos térmicos.

Todas as amostras depois de secas a 60°C foram tratadas a 120°C durante 48 horas. Depois deste tratamento que permite eliminar a maior parte do etanol, da água livre e da água adsorvida fisicamente, foram colocadas num exsiccador a fim de evitar a sua hidratação. Neste caso verificou-se que amostras mantidas ao ar ambiente se hidratavam. Em seguida trataram-se os materiais obtidos durante 5,5 horas a 550°C, 850°C e 1100°C. Algumas amostras, tratadas previamente a 850°C foram tratadas a 1300°C durante 5,5 horas (tratamento térmico a 850°C+1300°C). A velocidade de aquecimento foi igual a 60°C.hora⁻¹ e, em todos os tratamentos, manteve-se a temperatura a 250°C durante 4 horas a fim de eliminar a maior parte dos grupos orgânicos.

Devido ao facto de as amostras se fragmentarem durante o manuseamento tentou-se um processo alternativo de preparação, que consistiu na prensagem isostática das amostras 30Al-2 e 30Al-5. Depois de tratadas a 250°C, durante 4 horas e a 850°C durante 5,5 horas, estas amostras foram moídas num almofariz manual de ágata e prensadas isostaticamente à pressão de 0,15GN.m⁻² durante 1 minuto, sendo tratadas em seguida a 1300°C durante 5,5 horas com uma velocidade de aquecimento igual a 5°C.minuto⁻¹.

Para explicar o aparecimento, nos diagramas de análise térmica das amostras 30Al-2 e 30Al-5, de um pico exotérmico a ≈970°C trataram-se estas amostras durante 5,5 horas a essa temperatura.

V-2.4 - Observações.

As soluções obtidas para a série ácida de todas as composições apresentavam-se transparentes e incolores. Para a série B, excepto no caso das amostras 30Al-3, 40Al-2 e 40Al-3, verificou-se que a seguir à adição da solução aquosa de

hidróxido de amónio as soluções se apresentavam turvas e com formação de precipitados. Depois de um longo período de agitação, 60-90 minutos, as soluções tornavam-se transparentes e esta transparência mantinha-se após gelificação. O facto de as soluções 30Al-3, 40Al-2 e 40Al-3 permanecerem transparentes deve-se ao elevado teor em água, 30Al-3, ao maior teor em etanol usado para dissolver o nitrato de alumínio, 40Al-2, e à presença simultânea de um elevado teor em etanol e em água, 40Al-3. Assim, o teor máximo em amónia que é possível adicionar sem a ocorrência de precipitação está relacionado com os teores em água e etanol adicionados, ou seja com a diluição da solução.

Os tempos de gelificação variaram entre 20 e 72 horas. Pelas razões atrás referidas, na descrição da preparação de materiais dos sistemas $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, não se dá grande importância a este factor. Duma forma geral as amostras a que se adicionou NH_4OH apresentaram menores tempos de gelificação e para iguais concentrações de ácido ou base as amostras com teores em água muito elevados tardaram mais a gelificar. As amostras com maior teor em etanol apresentaram maiores tempos de gelificação. Devido ao maior teor em etanol e à existência de menor quantidade de TEOS as composições com teor mais elevado em Al_2O_3 apresentaram maiores tempos de gelificação.

Para o mesmo teor em Al_2O_3 , as amostras com razões molares $\text{H}_2\text{O/TEOS}$ mais elevadas apresentaram maior volume depois de gelificar, o que pode ser devido à formação duma rede polimérica mais aberta, tal como se referiu no Capítulo II.

Durante a secagem a 120°C o aspecto dos geles alterou-se da forma que se descreve em seguida, sendo comum a todas as amostras um elevado grau de fragmentação que era mais acentuado para as amostras com maior teor em Al_2O_3 .

Para a composição $60\text{SiO}_2.40\text{Al}_2\text{O}_3$ apenas se obtiveram blocos transparentes para o caso da amostra 40Al-3. Todas as outras se apresentavam brancas e opacas. Depois de tratadas a $T \geq 550^\circ\text{C}$ apresentavam-se, incluindo a amostra 40Al-3, brancas e opacas.

A amostra 30Al-4 foi a única amostra com 30% molar em Al_2O_3 que se apresentava transparente depois de 48 horas a 120°C e 5,5 horas a 550°C e 850°C . Depois de 1 hora a 1100°C , todas as amostras com teor em Al_2O_3 igual a 30 e 40% molar se apresentavam brancas e opacas.

As amostras 10Al-4 e 10Al-1, depois de secas a 120°C, apresentavam-se transparentes e com coloração âmbar. Depois de tratadas a 550°C e 850°C manteve-se a transparência e desapareceu a coloração. As restantes amostras apresentavam-se brancas e opacas depois de 48 horas a 120°C e evoluíram diferentemente com o aumento da temperatura. As amostras 10Al-6 e 10Al-3 apresentavam-se a 550°C transparentes e a 850°C levemente translúcidas. As amostras 10Al-5 e 10Al-2 apresentavam-se opalescentes a 550°C e 850°C.

As amostras com 10% molar em Al_2O_3 depois de tratadas a 1100°C apresentavam-se, exceptuando as de menor teor em água, 10Al-4 e 10Al-1, transparentes ou translúcidas. Aparentemente o tratamento a 1100°C aumentou a transparência destas amostras uma vez que antes deste tratamento se apresentavam opacificadas. As amostras 10Al-4 e 10Al-1 depois de tratadas a 1100°C, apresentavam-se na forma de blocos brancos e opacos revestidos por uma superfície transparente e brilhante. Este aspecto é indicativo do início de aparecimento do efeito de expansão. A amostra 10Al-4 depois de tratada a 1300°C durante 5,5 horas apresentava-se inchada, com elevada porosidade interior e com uma baixa resistência mecânica.

As amostras com teor em Al_2O_3 igual a 30 e 40% molar, tratadas a 1300°C, mantêm o aspecto anteriormente observado a 1100°C apresentando-se brancas e opacas.

O facto de o efeito de expansão aparecer apenas nas amostras com 10% molar em Al_2O_3 parece indicar que o seu aparecimento está relacionado com o teor em SiO_2 presente. Mais concretamente, com a existência de grupos OH^- ligados ao silício formando grupos silanol, $Si-OH$. Além de que o aumento do teor em Al_2O_3 eleva a temperatura de aparecimento de fase líquida no sistema binário $SiO_2-Al_2O_3$.

Todas as amostras com teor em Al_2O_3 igual ou superior a 30% molar eram extremamente friáveis fragmentando-se facilmente durante o manuseamento. Após prensagem isostática as amostras 30Al-2 e 30Al-5 apresentavam-se brancas, opacas e com maior resistência mecânica.

V-3 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DO SISTEMA SiO_2 - Al_2O_3 PREPARADOS NESTE ESTUDO.

Analogamente ao procedimento seguido para os sistemas SiO_2 - TiO_2 e SiO_2 - ZrO_2 , os materiais obtidos foram caracterizados por análise térmica, difracção de raios X, espectroscopia de infravermelho e microscopia electrónica de varrimento.

Não foi possível determinar a densidade para nenhuma das três composições estudadas devido ao elevado grau de fragmentação das amostras. A determinação da dureza Vickers foi efectuada apenas nas amostras com 10% molar em Al_2O_3 uma vez que as amostras das outras composições eram extremamente friáveis.

V-3.1 - Diagramas de análise térmica.

Para seguir a evolução térmica das amostras efectuaram-se ensaios de análise térmica diferencial, ATD, termogravimétrica, TG, e termogravimétrica diferencial, TGD.

As condições de realização destes ensaios, as razões de escolha dessas condições e o equipamento utilizado foram descritas em III-3.1.

Para as amostras 30Al-2 e 30Al-5 efectuaram-se dois ensaios até 1300°C para verificar o aparecimento do pico exotérmico a $\approx 980^\circ\text{C}$ referido por Mackenzie (1972).

V-3.1.1 - Análise dos resultados.

Nos diagramas de análise térmica das amostras da série B com 10% molar em Al_2O_3 observa-se um pico endotérmico acentuado, devido à libertação de água adsorvida fisicamente e que se desloca para maiores temperaturas ao aumentar a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$, figuras V-4 e V-5, aparecendo a 130°C para a amostra 10Al-1 e a 190°C para as amostras 10Al-2 e 10Al-3. Este efeito térmico é acompanhado de variação na velocidade de perda em peso, curva TGD, a 126°C para a amostra 10Al-1 e a 190°C para as amostras 10Al-2 e 10Al-3.

No diagrama de análise térmica da amostra 10Al-1 observa-se a 240°C um efeito exotérmico que é acompanhado de variação na velocidade de perda em peso, curva TGD. Nos diagramas das

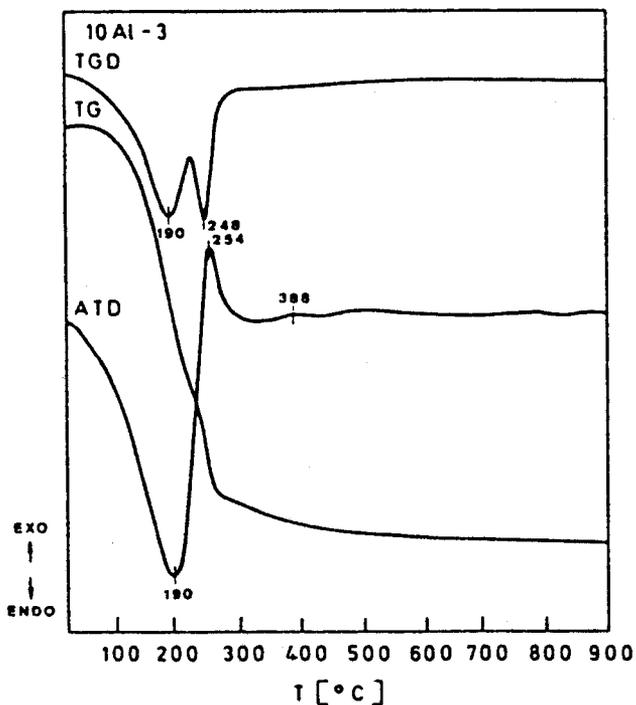
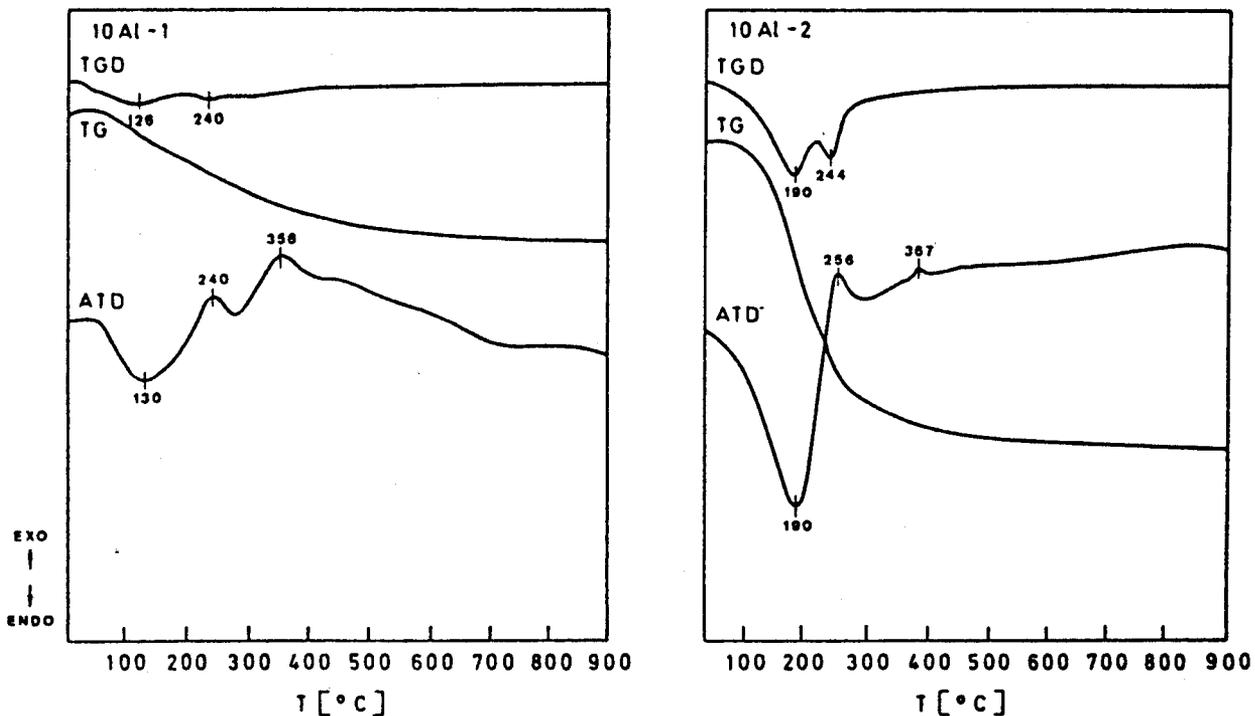


Figura V-4 - Diagramas de análise térmica de amostras com 10% molar em Al_2O_3 preparadas em meio básico

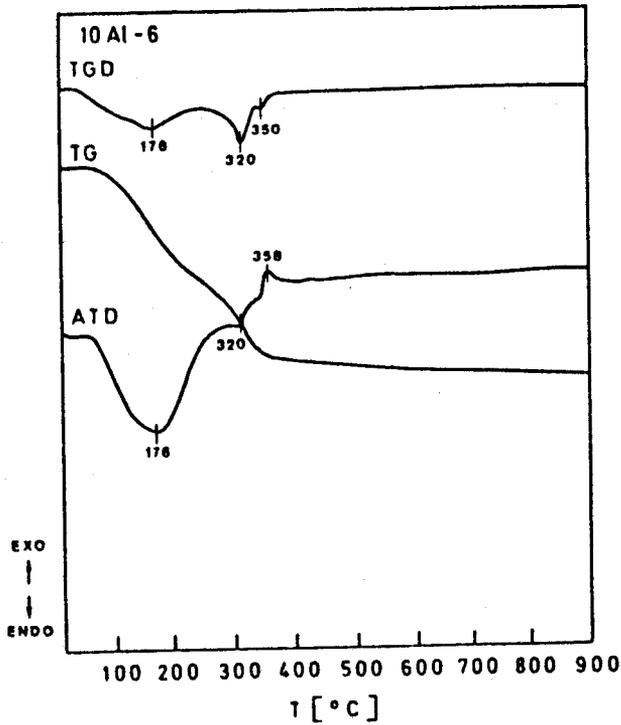
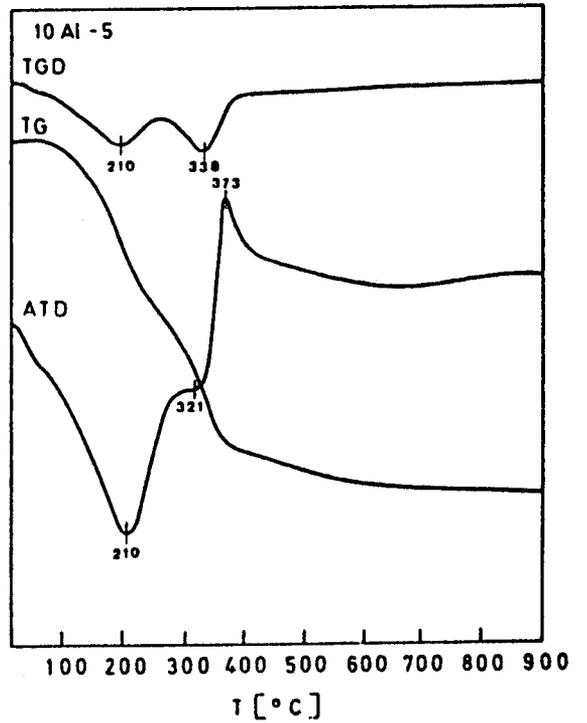
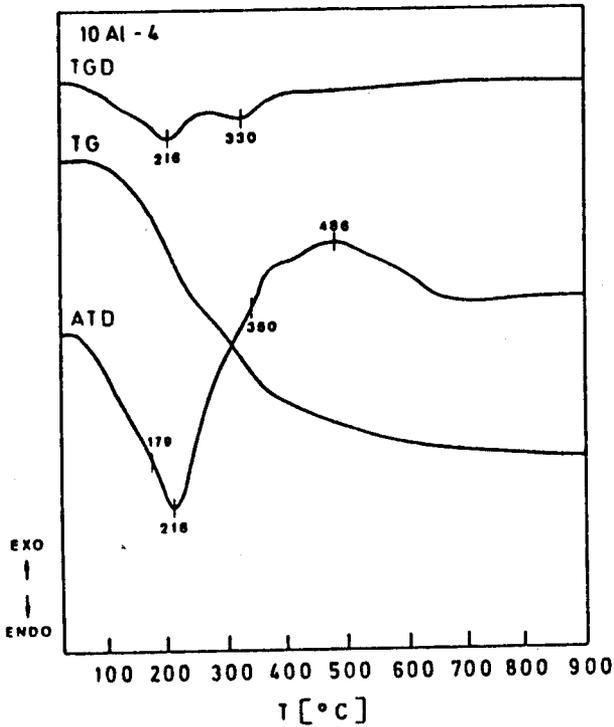


Figura V-5 - Diagramas de análise térmica de amostras com 10% molar em Al_2O_3 preparadas em meio ácido.

amostras 10Al-2 e 10Al-3 este efeito aparece a 254-256°C sendo acompanhado igualmente de variação na curva de termogravimetria diferencial a \approx 240-248°C. Por esta razão atribui-se a combustão de orgânicos resultantes das reacções de hidrólise. Este efeito térmico acentua-se com o aumento do teor em água das amostras e a curva de termogravimetria, TG, apresenta igualmente um maior declive para as amostras 10Al-2 e 10Al-3. No entanto esta comparação é válida apenas para as amostras 10Al-2 e 10Al-3 em que a quantidade de amostra utilizada para a realização dos ensaios de análise térmica foi igual. Para a amostra 10Al-1 a quantidade de amostra utilizada foi 2 vezes inferior.

O diagrama de análise térmica da amostra 10Al-1 apresenta a 356°C um efeito exotérmico nítido. Este efeito é menos intenso para as amostras com excesso de água, aparecendo a 367°C para a amostra 10Al-2 e a 388°C para a amostra 10Al-3. Em nenhuma dos diagramas das três amostras este efeito é acompanhado de variação nas curvas TG e DTG pelo que não é atribuível a combustão podendo dever-se a uma reordenação estrutural.

As amostras com 10% molar em Al_2O_3 da série A apresentam igualmente um efeito endotérmico pronunciado devido à eliminação de água adsorvida e que aparece a 210-216°C para as amostras 10Al-4 e 10Al-5 e a 176°C para a amostra 10Al-6. Às mesmas temperaturas pode observar-se o aparecimento de variação na curva de velocidade de perda em peso, TGD.

O diagrama de análise térmica da amostra 10Al-4 apresenta ainda um ombro a 179°C que não foi observado em nenhuma outra amostra. O mesmo diagrama apresenta a 350°C um ombro precedido de variação em TGD, a \approx 330°C. A 486°C observa-se uma alteração exotérmica na curva de ATD da amostra 10Al-4 que se poderia atribuir a uma reordenação estrutural. O diagrama obtido para a amostra 10Al-5, com teor em água mais elevado, apresenta igualmente um ombro, à temperatura de 321°C, que é seguido de um acentuado efeito exotérmico a 373°C. Este efeito exotérmico é precedido de uma alteração na velocidade de perda em peso a 338°C. No diagrama da amostra 10Al-6, com o teor mais elevado em água, observa-se um ombro a 320°C acompanhado de variação em TGD à mesma temperatura e observa-se, ainda, um pico exotérmico a 358°C precedido de variação em TGD a 350°C. A comparação da intensidade destes efeitos térmicos só tem significado para as amostras 10Al-4 e 10Al-5 em que se utilizou a mesma quantidade

de amostra para efectuar os ensaios térmicos. Isto explica a aparente diminuição destes efeitos observada para a amostra 10Al-6. A comparação dos diagramas de análise térmica das amostras 10Al-4 e 10Al-5 permite verificar que a intensidade destes efeitos exotérmicos aumenta com o teor em H_2O , pelo que se atribuem à combustão de orgânicos resultantes das reacções de hidrólise.

Nos diagramas das amostras das séries A e B, com igual teor em água, observa-se que o primeiro efeito endotérmico aparece deslocado para maiores valores de temperatura nos diagramas das amostras da série A, excepto no caso de 10Al-6. Da mesma forma os picos exotérmicos aparecem deslocados para maiores temperaturas na série A, o que poderia atribuir-se à existência em meio ácido de espécies orgânicas mais fortemente ligadas que se libertam a maiores temperaturas.

Em seguida analisam-se os diagramas de análise térmica das amostras 30Al-2 e 30Al-5, figura V-6. Para estas amostras os ensaios de análise térmica foram realizados até $1300^{\circ}C$. De acordo com os diagramas obtidos ambas amostras apresentam efeitos endotérmicos a $208-212^{\circ}C$ e $253-267^{\circ}C$, acompanhados de variação na curva da velocidade de perda em peso a $208-212^{\circ}C$ e $249-267^{\circ}C$. Esta deslocação dos efeitos endotérmicos atribuídos à eliminação de água e solvente adsorvidos fisicamente com o aumento do teor em alumina foi observada por Laczka et al. (1989). Observa-se ainda, no diagrama da amostra 30Al-2, que à excepção de uma variação na curva de termogravimetria diferencial, TGD, a $393^{\circ}C$, não se observa qualquer efeito térmico até $900^{\circ}C$. Por outro lado, a amostra 30Al-5 apresenta um ombro a $276^{\circ}C$ e um ombro a $319^{\circ}C$ precedido de variação na velocidade de perda em peso a $310^{\circ}C$ e, aparentemente, a $412^{\circ}C$ ocorre um efeito exotérmico que não é acompanhado de qualquer variação na velocidade de perda em peso. Para temperaturas superiores a $900^{\circ}C$ aparecem, nos diagramas obtidos para as amostras 30Al-2 e 30Al-5, dois efeitos exotérmicos bastante nítidos a $947-952^{\circ}C$ e a $965-969^{\circ}C$. O segundo efeito é bastante definido e acentuado.

Segundo Mackenzie (1972), no estudo de argilas tipo caulino por análise térmica, observa-se frequentemente a presença de um pico exotérmico de pequena intensidade que precede o pico situado a $\approx 980^{\circ}C$. A presença deste pico de menor intensidade,

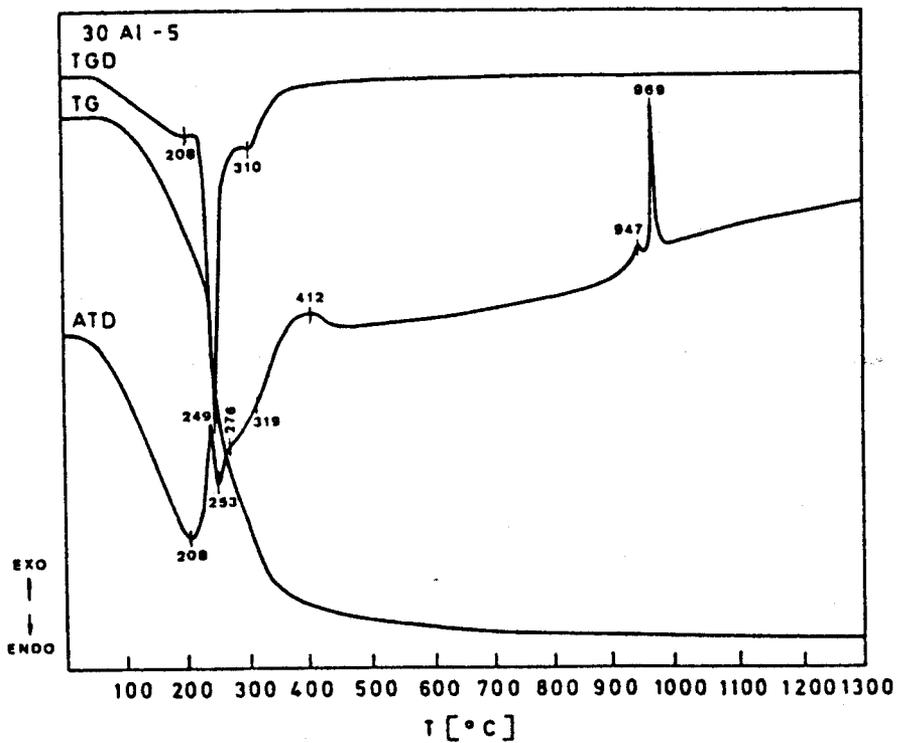
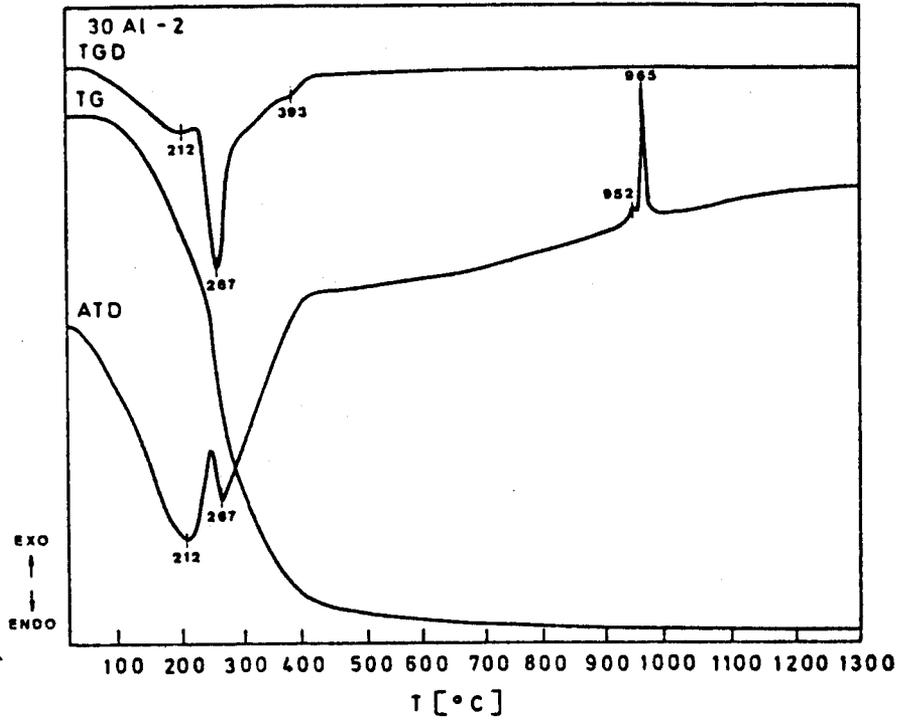


Figura V-6 - Diagramas de análise térmica de amostras com 30% molar em Al_2O_3 preparadas em meio ácido, 30Al-5 e em meio básico, 30Al-2.

de acordo com a interpretação de Mackenzie (1972), pode indicar que a presença do efeito térmico a 980°C se deve à ocorrência de uma série de reacções.

Da mesma forma West e Gray (1958), citados por Mackenzie (1972) observaram em diagramas de análise térmica obtidos para misturas de sílica-alumina a existência dum pico a 980°C. Segundo estes autores a presença deste efeito exotérmico pode atribuir-se a três reacções simultâneas: cristalização de γ -alumina, cristalização de uma espinela hidrogénio-alumínio com a fórmula $HA_{1.5}O_{0.5}$ e reacção da sílica com a espinela para formar mulite.

Sanz et al. (1988) estudaram por ^{27}Al e ^{29}Si MAS-NMR este efeito em caulinites. Segundo estes autores o efeito térmico a 980°C está associado principalmente com um rearranjo atómico local do alumínio e não com a formação duma fase cristalina.

Neste estudo, contudo, observou-se por difracção de raios X que a $\approx 980^\circ C$ se iniciava a formação de mulite nas amostras 30Al-2 e 30Al-5 (ver parágrafo V-3.2), pelo que se atribui este efeito à formação desta fase cristalina. Esta atribuição está de acordo com Hoffman et al. (1984) e Chakravorty e Ghosh (1988) citados em V-1.1.2.

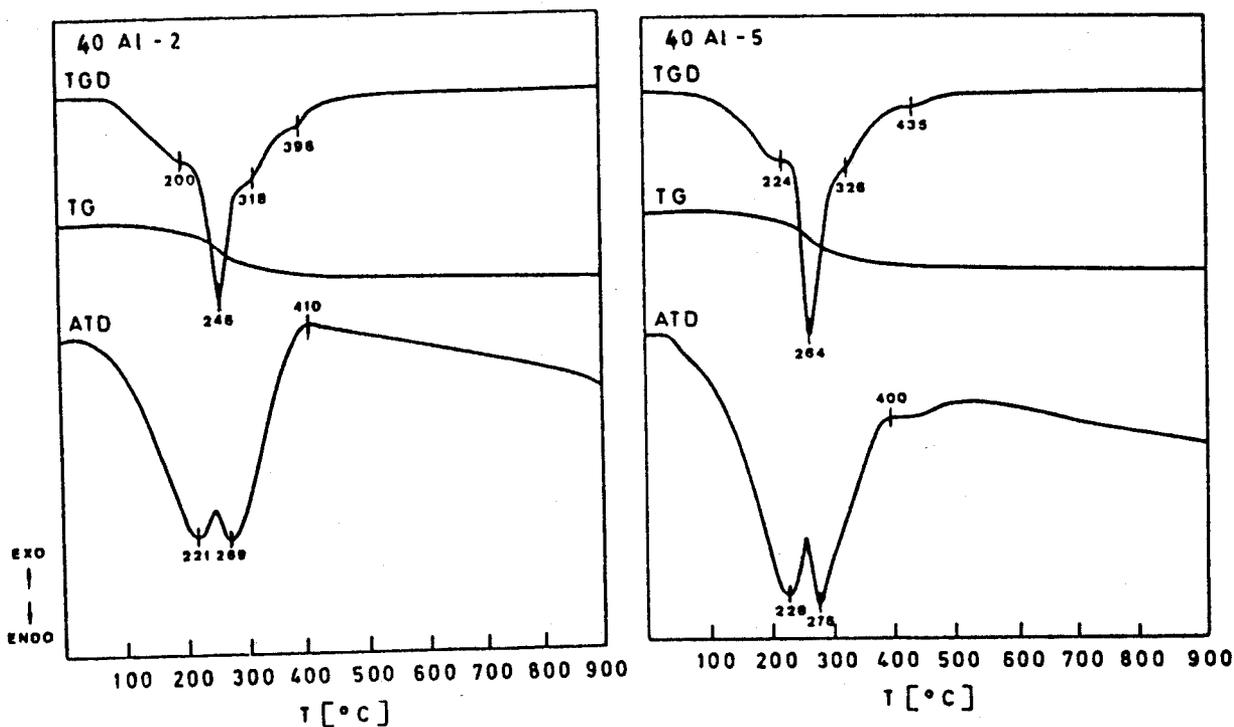


Figura V-7 - Diagramas de análise térmica das amostras 40Al-2 e 40Al-5.

Finalmente, na figura V-7, representam-se os diagramas obtidos para duas amostras com 40% molar em Al_2O_3 . Analogamente ao observado nos diagramas das amostras 30Al-2 e 30Al-5, observa-se a existência de dois picos endotérmicos a 221-228°C e 269-276°C acompanhados de variação na velocidade de perda em peso a 200-224°C e 246-264°C. Este duplo efeito endotérmico, observado na região de baixas temperaturas, é mais intenso nos diagramas de análise térmica das amostras com teor mais elevado em Al_2O_3 . O aparecimento dum duplo efeito endotérmico pode ser atribuído à decomposição e perda de nitratos conjuntamente com a eliminação de água adsorvida fisicamente e à eliminação de água ligada a formas hidratadas do alumínio.

O diagrama da amostra 40Al-2 apresenta variações na velocidade de perda em peso, curva TGD, a 318-396°C e a 410°C uma inflexão pouco acentuada na curva de análise térmica que se pode atribuir a combustão de orgânicos.

No caso da amostra 40Al-5 a curva de análise termogravimétrica diferencial apresenta um ombro a 326°C e um pico a 435°C. A curva de análise térmica da mesma amostra apresenta um efeito exotérmico pouco acentuado a 400°C.

Nos diagramas de análise térmica realizados até 1300°C para as amostras 30Al-2 e 30Al-5 não se observa o pico exotérmico situado a \approx 1235-1250°C devido a cristalização de mulite e que foi referido por vários autores citados em V-1.2.2.

V-3.1.2 - Curvas de perda em peso.

Na figura V-8 apresentam-se as curvas de % de perda em peso em função da temperatura obtidas para amostras com 10% molar em Al_2O_3 preparadas em diferentes condições experimentais. Verifica-se que a % de perda em peso aumenta com o teor em água e que este aumento é bastante mais acentuado para as amostras em que a hidrólise foi efectuada em meio básico. Rama Rao et al. (1989), citados em V-1.2.2, observaram uma variação semelhante das perdas em peso com o teor em ácido e base dos geles.

Nas figuras V-9 e V-10 apresentam-se as curvas de % de perda em peso de duas amostras com 30 e 40% em Al_2O_3 , verificando-se que é menor a diferença nas percentagens de perda em peso de amostras com a mesma composição preparadas em

meio ácido e meio básico.

Para as amostras 10Al-3 e 10Al-6 preparadas com uma razão molar $H_2O/TEOS$ igual a 40 e em meios com diferentes valores de pH não se observam praticamente diferenças na % de perda em peso. Assim a acidez do meio parece ter maior influência na perda em peso de amostras preparadas com baixos teores em água.

Entre amostras com a mesma acidez verifica-se que as perdas em peso são maiores para as amostras com teores em Al_2O_3 mais elevados.

O facto de as perdas em peso obtidas para as amostras preparadas em condições básicas serem superiores às de amostras com a mesma composição preparadas em condições ácidas significa que a hidrólise em meio básico é incompleta. Isto está de acordo com os autores citados no Capítulo II, segundo os quais em meio básico permanece um elevado número de grupos OR sem hidrolizar.

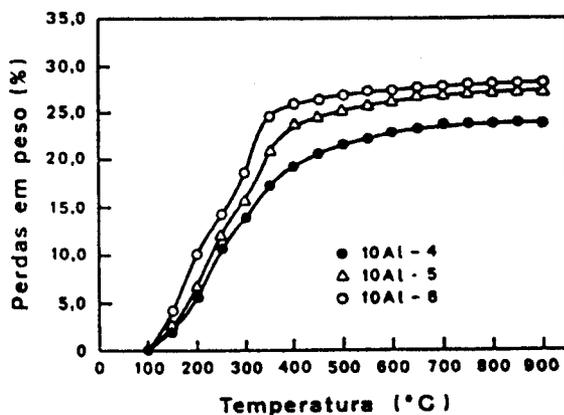
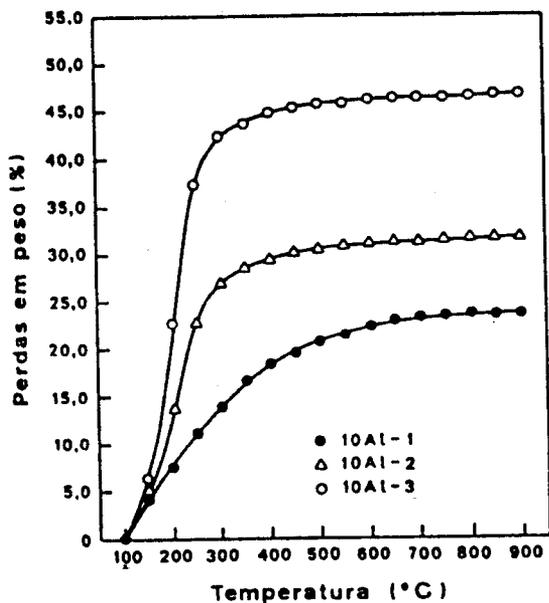


Figura V-8 - Curvas de perda em peso (%) de amostras com 10% molar em Al_2O_3 , preparadas em condições (a)- básicas e (b)- ácidas.

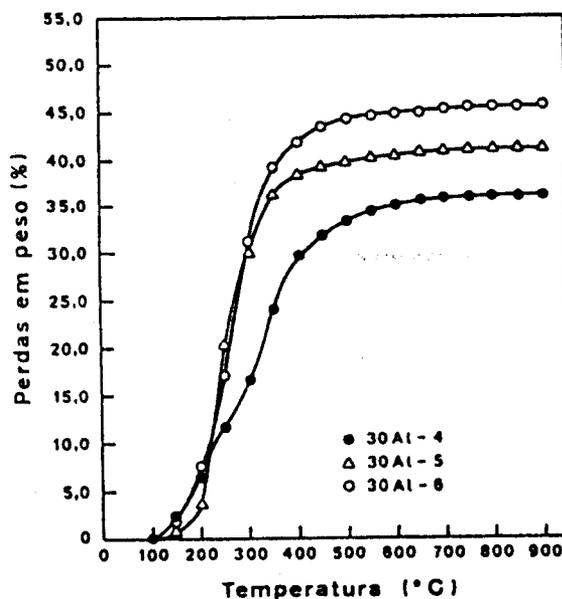
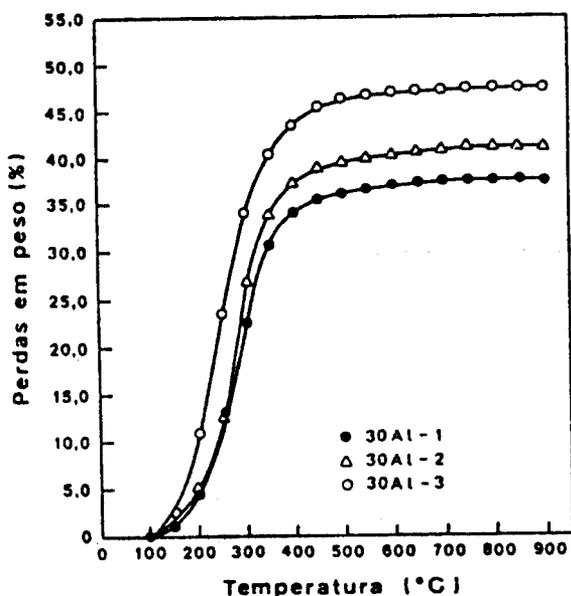


Figura V-9 - Curvas de perda em peso (%) de amostras com 30% molar em Al_2O_3 , preparadas em condições (a)- básicas e (b)- ácidas.

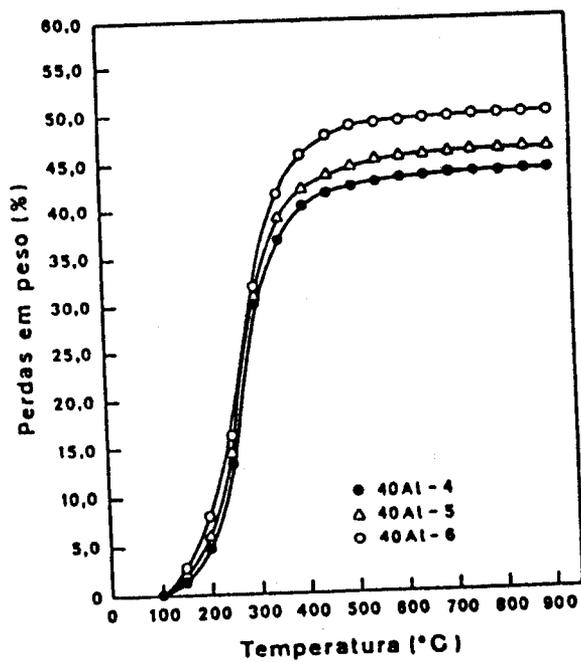
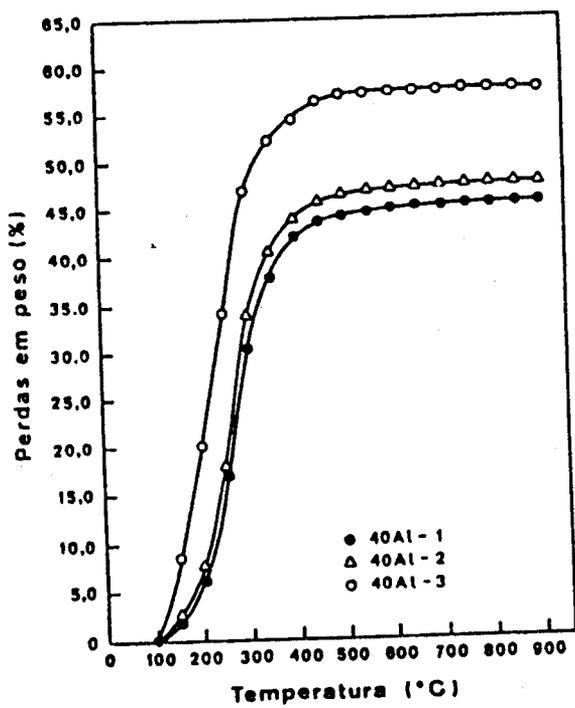


Figura V-10 - Curvas de perda em peso (%) de amostras com 40% molar em Al_2O_3 , preparadas em condições (a)- básicas e (b)- ácidas.

V-3.2 - Difraccção de raios X.

As condições de obtenção dos difractogramas foram descritas em III-3.2. Para a identificação das fases cristalinas utilizaram-se as fichas referidas no mesmo parágrafo.

V-3.2.1 - Análise dos resultados.

Nas amostras tratadas a 550°C e 850°C não se observou a formação de fases cristalinas independentemente da composição e das condições de preparação. A ausência de cristalização em geles deste sistema tratados termicamente até 960°C foi referida por Irwin et al. (1988) e Hoffman et al. (1984), citados em V-1.2.3.

Tabela V-2 - Fases cristalinas formadas em amostras do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratadas a diferentes temperaturas. (a- amorfo, mul. - mulite, α -crist.- α -cristobalite).

Amostra	Série de Ensaio	Tratamento térmico	
		1100°C (1h)	850°C (5,5h) + 1300°C (5,5h)
10Al-1 10Al-2 10Al-3	B	a a a	----- mul. + α -crist. -----
10Al-4 10Al-5 10Al-6	A	mul. + α -cr. mul. a	----- mul. + α -crist. -----
30Al-1 30Al-2 30Al-3	B	mul. mul. a	----- mul. -----
30Al-4 30Al-5 30Al-6	A	mul. + α -cr. mul. a	----- mul. -----
40Al-1 40Al-2 40Al-3	B	mul. mul. a	----- mul. -----
40Al-4 40Al-5 40Al-6	A	mul. mul. a	----- mul. -----

Nas amostras 10Al-4, 30Al-1, 30Al-2, 30Al-4, 30Al-5, 40Al-1, 40Al-2, 40Al-4 e 40Al-5, depois de permanecerem 1 hora a 1100°C, inicia-se a formação de mulite (picos a $2\theta \approx 16,5$; $26,1$; $26,4$ e $35,4$). Esta formação é mais intensa nas amostras 4 e 5 das composições com 30 e 40% molar em Al_2O_3 . Duma forma geral a formação desta fase cristalina parece ser desfavorecida

quando a reacção de hidrólise se processa com razões molares $H_2O/TEOS$ elevadas e/ou quando ocorre em meio básico.

Nas amostras 10Al-4, 30Al-2, 30Al-5, 40Al-2 e 40Al-5, após tratamento térmico a $1300^\circ C$ durante 5,5 horas, prossegue a formação de mulite e a sua formação é mais intensa para as amostras com 30 e 40% molar em Al_2O_3 , o que está de acordo com a tendência observada por outros autores citados em V-1.2.3.

Nas amostras 10Al-4 e 30Al-4 forma-se ainda α -cristobalite (picos a $2\theta \approx 21,7$ e $35,8$), o que parece indicar que a formação desta fase cristalina em amostras com 10 e 30% molar em Al_2O_3 é favorecida para baixos teores em água e para valores baixos de pH.

De acordo com o efeito exotérmico observado nos diagramas de análise térmica a $\approx 970^\circ C$, a formação de mulite inicia-se a esta temperatura, o que se confirmou por difracção de raios X das amostras 30Al-2 e 30Al-5, tratadas 5,5 horas a $970^\circ C$. Nestas amostras após prensagem isostática e tratamento a $1300^\circ C$ forma-se α -cristobalite, além de mulite.

Nas amostras preparadas com elevado teor em água, e nas amostras com 10% molar em Al_2O_3 preparadas em condições básicas não se forma mulite após tratamento a $1100^\circ C$. Nas amostras com 30 e 40% molar em Al_2O_3 preparadas em meio básico a formação de mulite era menos intensa. Isto atribui-se ao facto de nestas condições de preparação se formar uma rede mais aberta, o que dificulta a ocorrência de reacções entre a sílica e a alumina para a formação de mulite. Isto está de acordo com os resultados obtidos por Okada e Otsuka (1986) e por Okada et al. (1986), citados anteriormente.

Para as amostras 2 e 5 de cada composição tratadas a $1300^\circ C$ observa-se a formação de mulite independentemente das condições de preparação. Nas amostras 10Al-2 e 10Al-5 verifica-se que além de mulite se forma α -cristobalite.

V-3.3 - Espectroscopia de infra-vermelho.

Os espectros de infra-vermelho foram obtidos nas condições referidas em III-3.3. No entanto, devido às condições experimentais existentes na altura, obtiveram-se os espectros em % de transmitância e para preparar as pastilhas dissolveram-se 3 mg de amostra em 300mg de KBr.

V-3.3.1 - Análise dos espectros.

Nos espectros das amostras tratadas a 120°C aparece a $\approx 3400-3500\text{cm}^{-1}$ a banda devida à presença de grupos OH^- e à presença de água adsorvida fisicamente. A $\approx 1640\text{cm}^{-1}$ aparece a banda atribuída à deformação da água livre. Estas bandas atenuam-se como era de esperar nos espectros obtidos para as amostras tratadas a 550°C e 1100°C e, tal como foi referido em III-3.3 e IV-3.3, a sua presença nestes espectros deve-se à hidratação das pastilhas durante o processo de preparação (moagem e prensagem). Por esta razão não se consideram na discussão que se segue.

Além destas bandas podem observar-se as bandas características da sílica que diminuem de intensidade com o teor em Al_2O_3 . Situadas a $\approx 1220\text{cm}^{-1}$ e a $\approx 1100-1080\text{cm}^{-1}$ observam-se as bandas devidas aos modos de tensão assimétrica das ligações O-Si-O. A $\approx 945-910\text{cm}^{-1}$ aparece a banda atribuída aos modos de vibração de tensão da ligação Si-O e a 795cm^{-1} a banda devida aos modos de vibração de tensão simétrica da ligação O-Si-O. A banda devida aos modos de vibração de flexão da ligação Si-O-Si aparece bastante nítida a $\approx 465\text{cm}^{-1}$.

A 1370cm^{-1} aparece uma banda em todos os espectros das amostras tratadas a 120°C, independentemente da composição. Esta banda acentua-se para as amostras com 40% molar em Al_2O_3 , mascarando as bandas situadas a 1220 e $1100-1080\text{cm}^{-1}$, o que explica o desaparecimento destas bandas nos espectros das amostras 40Al-2 e 40Al-5, figura V-14. Esta banda situada a 1370cm^{-1} aparece com maior intensidade nos espectros das amostras com teor em Al_2O_3 mais elevado e desaparece com o aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras, pelo que se atribui à presença de produtos de decomposição do nitrato de alumínio que à temperatura de 120°C ainda não foram

completamente eliminados. As bandas situadas a $1485-1425\text{cm}^{-1}$ e $2480-2000\text{cm}^{-1}$ apresentam o mesmo comportamento pelo que se atribuem às mesmas causas.

A banda situada a $945-910\text{cm}^{-1}$, devida aos modos de vibração das ligações Si-O e SiOH, e que aparece em todos os espectros obtidos para as amostras tratadas a 120°C desaparece com o aumento da temperatura de tratamento, tal como era de esperar. No entanto pode observar-se ainda nos espectros das amostras com 10% molar em Al_2O_3 tratadas a 550°C . Esta banda foi atribuída por Laczka et al. (1989) à presença de grupos Si-OH e Al-OH. Os autores observaram, tal como neste estudo, que a intensidade desta banda diminuía com o tratamento térmico, o que é uma evidência da redução da quantidade de água estrutural nas amostras. Isto foi observado igualmente nas amostras dos sistemas $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ preparadas neste estudo.

As bandas situadas a 795cm^{-1} e 465cm^{-1} aparecem melhor definidas nos espectros das amostras tratadas a temperaturas superiores a 120°C . Esta melhor definição é bastante nítida para as amostras com 10% molar em Al_2O_3 . Para as amostras das outras composições esta definição não é tão nítida apresentando-se estas bandas atenuadas em todos os espectros obtidos para essas amostras, o que era de esperar uma vez que estas bandas se devem à sílica.

Nos espectros das amostras tratadas a 1100°C observa-se um acentuamento do ombro situado a 880cm^{-1} e o aparecimento de uma banda a $\approx 570\text{cm}^{-1}$ atribuída a ligações Si-O-Al em que o ião Al^{3+} se encontra coordenado octaédricamente, o que está de acordo com estudos de Stubican e Roy (1961) e de Farmer (1974). Observa-se ainda uma nova banda na forma de ombro a $710-730\text{cm}^{-1}$ devida à existência de ligações T-O-T, em que T=Si ou Al (Higby et al., 1987). Segundo Farmer (1974) esta banda é devida à coordenação tetraédrica dos iões Al^{3+} .

Apesar de não existirem diferenças nítidas nos espectros das amostras preparadas em meio ácido e básico, as bandas de 570 e 720cm^{-1} apresentam-se algo mais definidas nos espectros das amostras preparadas em meio ácido e com menor teor em água. Isto está de acordo com a formação de mulite verificada por difracção de raios X e pode considerar-se como sendo um indício de que o óxido de alumínio se incorpora na rede.

Como se pode observar pela comparação das figuras V-12, V-13 e V-15, não existe grande diferença entre os espectros obtidos para as amostras 30Al-2 e 30Al-5 tratadas a 1100°C e os obtidos para estas amostras tratadas a 1300°C. Da mesma forma, nos espectros obtidos para estas amostras prensadas isostaticamente e tratadas a 1300°C durante 5,5 horas, figura V-16, também não se observam diferenças. A presença simultânea das bandas situadas $\approx 570\text{cm}^{-1}$ e a $\approx 710-730\text{cm}^{-1}$ indica que parte dos iões alumínio se encontram coordenados tetraedricamente e os restantes octaedricamente.

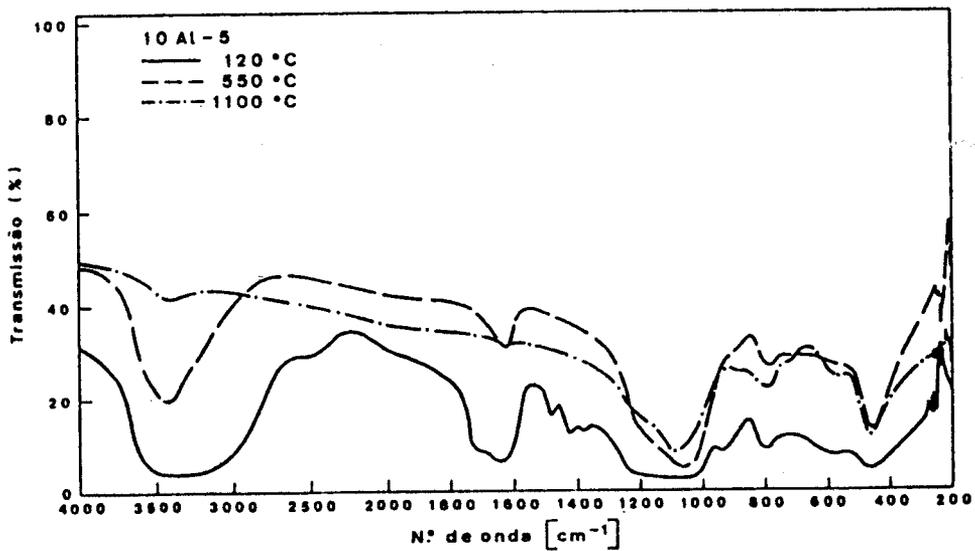
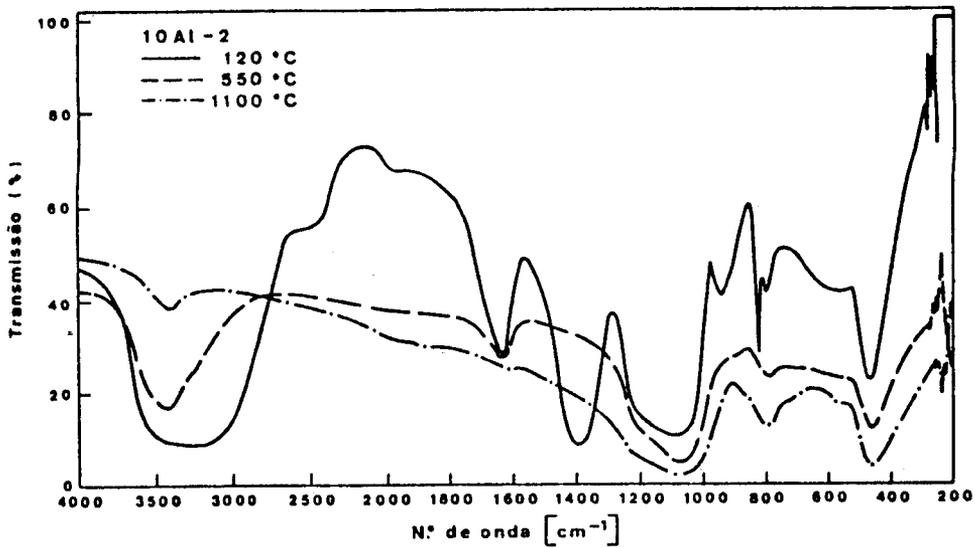


Figura V-11 - Espectros de infra-vermelho das amostras 10Al-2 e 10Al-5.

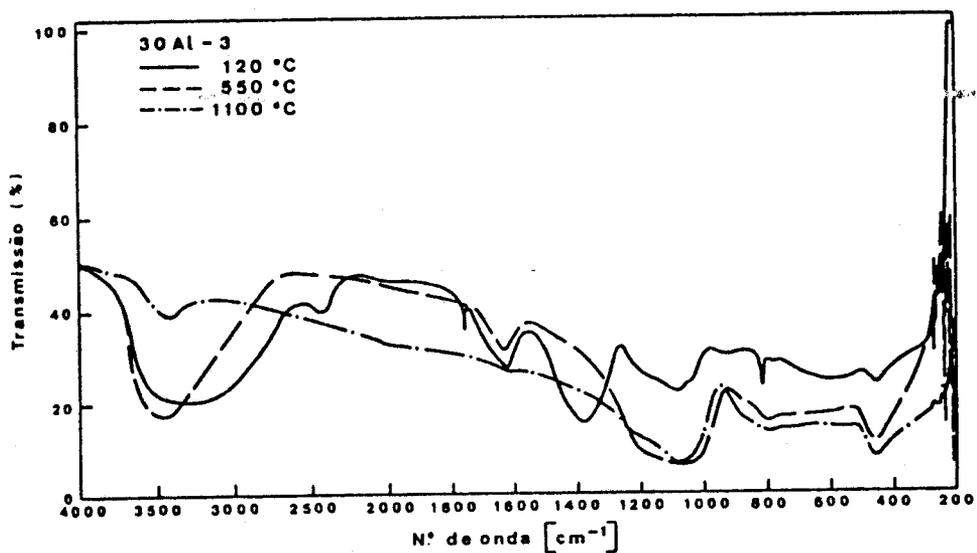
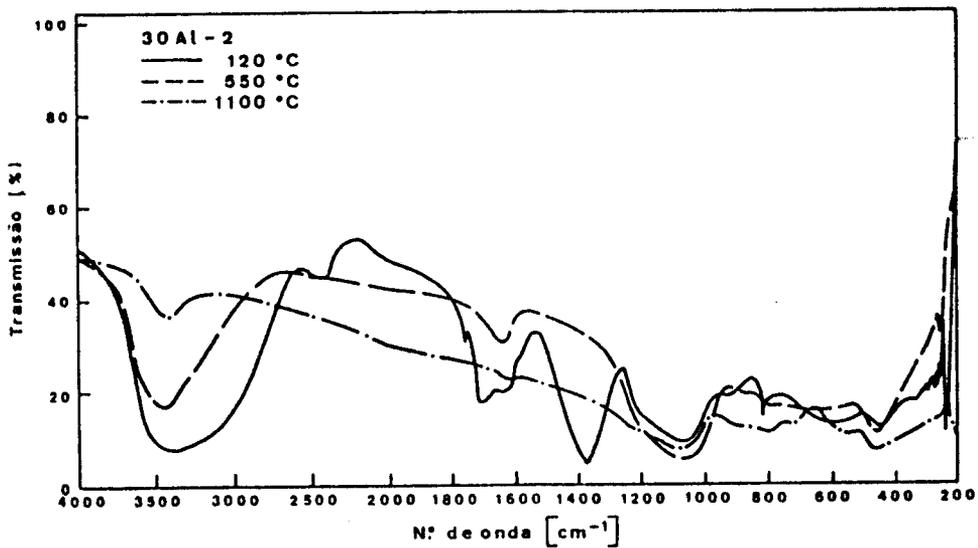
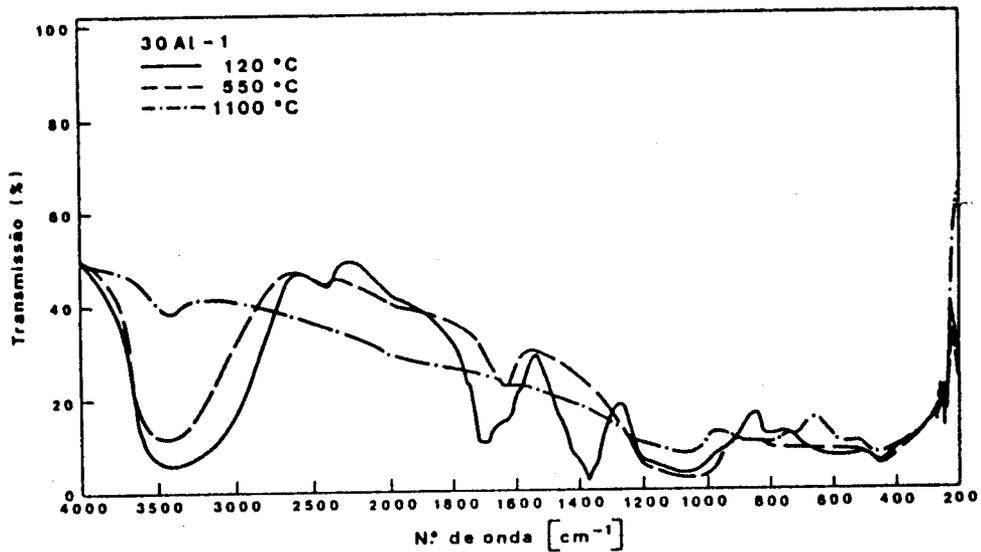


Figura V-12 - Espectros de infra-vermelho das amostras com 30% molar em Al_2O_3 preparadas em meio básico.

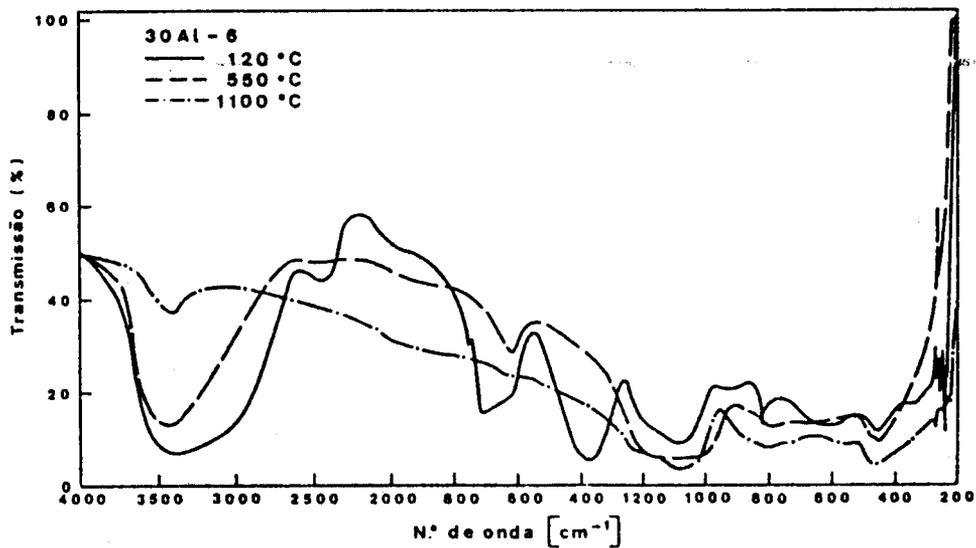
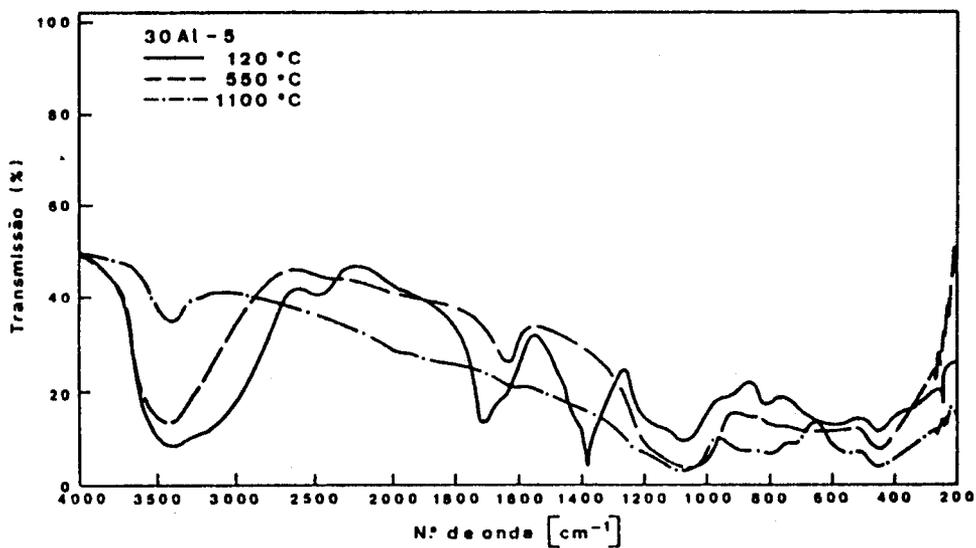
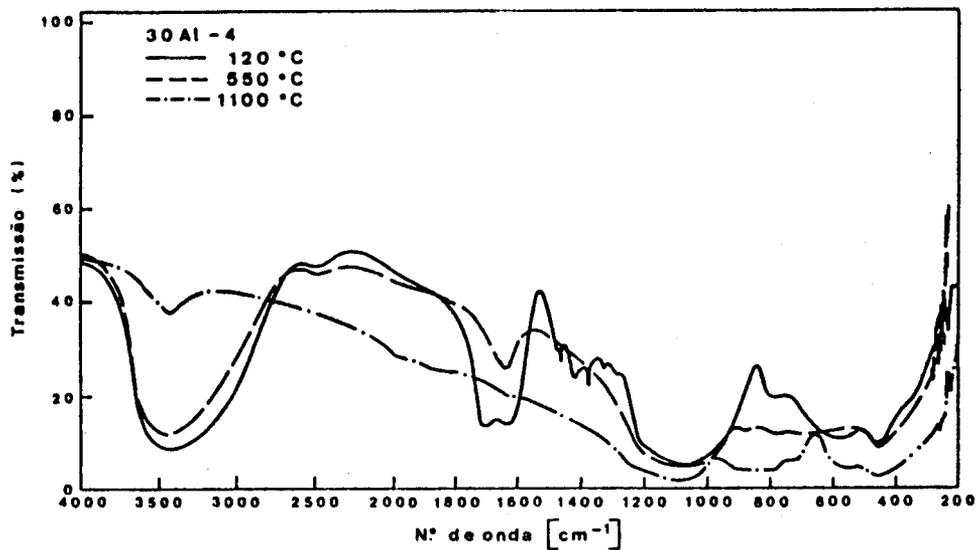


Figura V-13 - Espectros de infra-vermelho das amostras com 30% molar em Al₂O₃ preparadas em meio ácido.

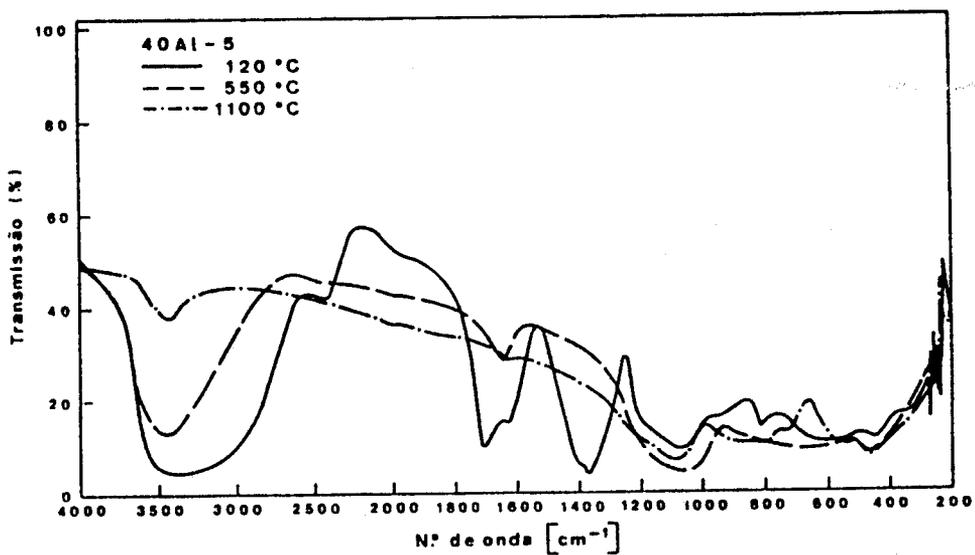
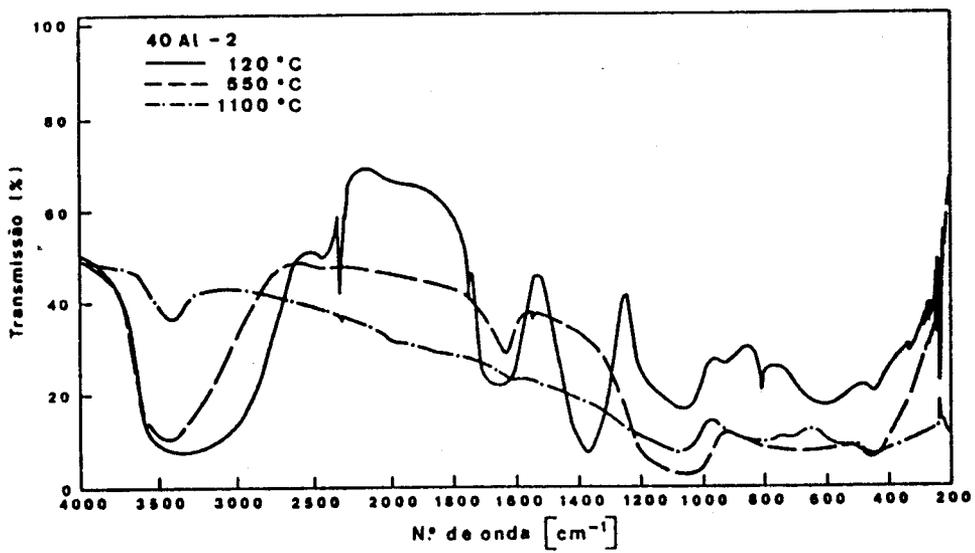


Figura V-14 - Espectros de infra-vermelho das amostras 40Al-2 e 40Al-5.

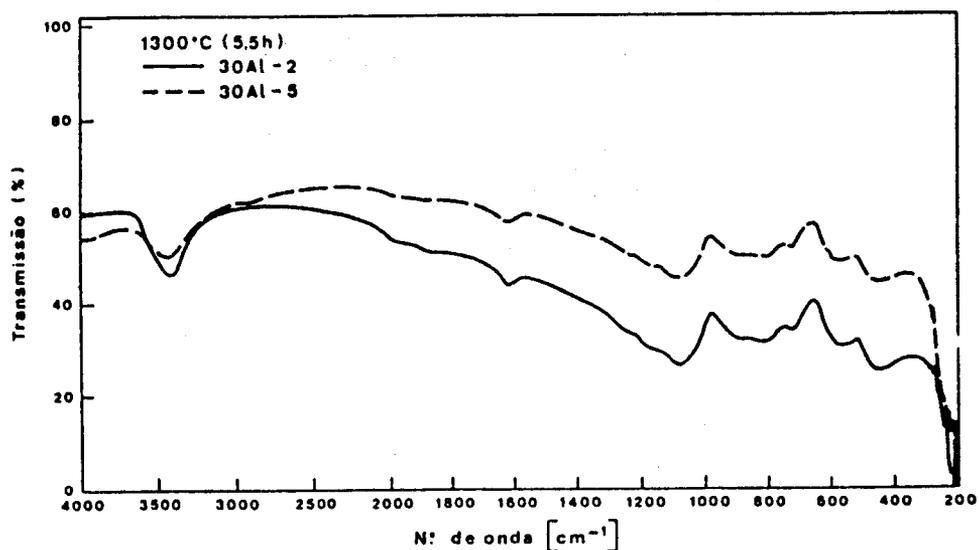


Figura V-15 - Espectros de infra-vermelho das amostras 30Al-2 e 30Al-5 tratadas a 1300°C durante 5,5 horas.

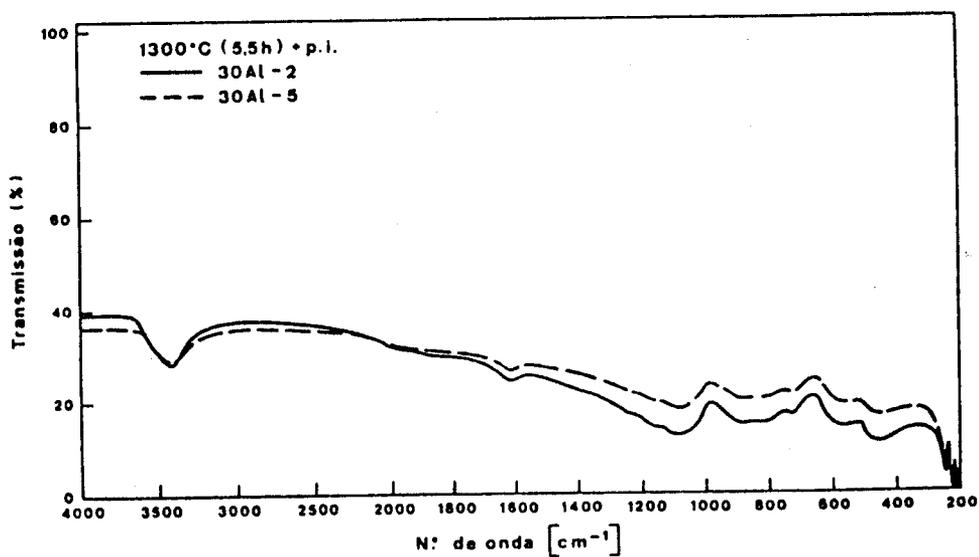


Figura V-16 - Espectros de infra-vermelho das amostras 30Al-2 e 30Al-5 prensadas isostaticamente e tratadas a 1300°C durante 5,5 horas.

V-3.4 - Determinação da densidade aparente.

Para efectuar as medidas de densidade utilizou-se o método referido em III-3.4.

Neste caso, devido ao elevado grau de fragmentação das amostras que se apresentavam com inúmeras fendas, os valores obtidos não tinham qualquer significado, o que se devia ao facto de as fendas actuarem como porosidade "fictícia". Por esta razão não se apresentam os valores obtidos.

No entanto, seria de esperar que as densidades das amostras preparadas com elevados teores em água fossem inferiores, tal como se observou para as amostras do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Da mesma forma, deveriam ser inferiores para as amostras preparadas em meio básico.

V-3.5 - Determinação da dureza Vickers.

A dureza Vickers foi medida em amostras preparadas na forma de blocos monolíticos, que devido à sua forma irregular foram embutidas em araldite e polidas até obtenção de uma superfície plana. As condições experimentais utilizadas no polimento das amostras foram descritas em IV-3.5. Para este sistema só foi possível medir a microdureza das amostras com 10% molar em Al_2O_3 pois as amostras das outras composições desfaziam-se facilmente durante o manuseamento.

As condições experimentais de determinação de H_V (carga aplicada, tempo de aplicação, nº de medidas, etc.) e o tipo de microdurómetro utilizado foram descritas em III-3.5.

Para estas amostras não foi possível determinar a tenacidade à fractura, K_{IC} , porque não se observou o aparecimento de prolongamento das diagonais de indentação.

V-3.5.1 - Resultados e discussão.

Nas tabelas V-3 e V-4 verifica-se que existe uma tendência para o aumento da microdureza, H_V , com a temperatura de tratamento térmico, independentemente das condições de preparação das amostras.

Para a mesma temperatura de tratamento térmico e para o mesmo teor em água, as amostras da série A apresentam durezas Vickers mais elevadas do que as amostras da série B. Esta observação está de acordo com a maior parte dos estudos citados em II-2.2.2. Nomeadamente Guglielmi et al. (1988), Sakka e Kamiya (1982) e Brinker et al. (1982) observaram que geles obtidos a partir de soluções preparadas nas mesmas condições, excepto no referente ao valor do pH, apresentavam durezas Vickers mais elevadas quando o pH da solução era ácido. A medida que aumentava o pH da solução verificaram que H_V diminuía.

Verifica-se ainda, tal como sucedia para as amostras do sistema SiO_2-TiO_2 , que teores elevados em água conduzem a menores durezas Vickers independentemente da adição de ácido ou base, figuras V-17 e V-18.

As durezas obtidas para as amostras do sistema $SiO_2-Al_2O_3$ são bastante inferiores à da sílica vítrea, $H_V=7GN.m^{-2}$

(Navarro, 1985), o que se pode explicar como sendo uma consequência da microporosidade das amostras.

Nenhum dos autores citados em V-1 efectuou medidas de dureza Vickers em materiais com teores em Al_2O_3 semelhantes ao deste estudo. Apenas Ismail et al. (1987) referem a obtenção duma dureza Vickers igual a $11,96GN.m^{-2}$. Este valor é muito superior aos valores obtidos no presente estudo mas o método de preparação utilizado pelos autores foi completamente diferente: calcinação, prensagem isostática e sinterização de pós com a composição da mulite preparados por "sol-gel".

Tal como foi referido em III-3.5 e IV-3.5, referentes a geles dos sistemas SiO_2-ZrO_2 e SiO_2-TiO_2 , é necessário efectuar um estudo das reacções de hidrólise e condensação e um estudo da influência destas reacções na microestrutura final dos materiais obtidos.

Tabela V-3 - Dureza Vickers, H_V , e coeficientes de dispersão, C_D , obtidos para amostras com 10% molar em Al_2O_3 preparadas em condições básicas.

Temperatura de trat ^o térmico (°C)	10Al-1		10Al-2		10Al-3	
	H_V (GN.m ⁻²)	C_D (%)	H_V (GN.m ⁻²)	C_D (%)	H_V (GN.m ⁻²)	C_D (%)
550	0,8	2	0,4	7	0,4	4
850	2,0	3	0,9	2	0,6	2

Tabela V-4 - Dureza Vickers, H_V , e coeficientes de dispersão, C_D , obtidos para amostras com 10% molar em Al_2O_3 preparadas em condições ácidas.

Temperatura de trat ^o térmico (°C)	10Al-4		10Al-5		10Al-6	
	H_V (GN.m ⁻²)	C_D (%)	H_V (GN.m ⁻²)	C_D (%)	H_V (GN.m ⁻²)	C_D (%)
550	1,3	6	0,9	5	0,5	6
850	3,6	11	1,5	1	0,8	5

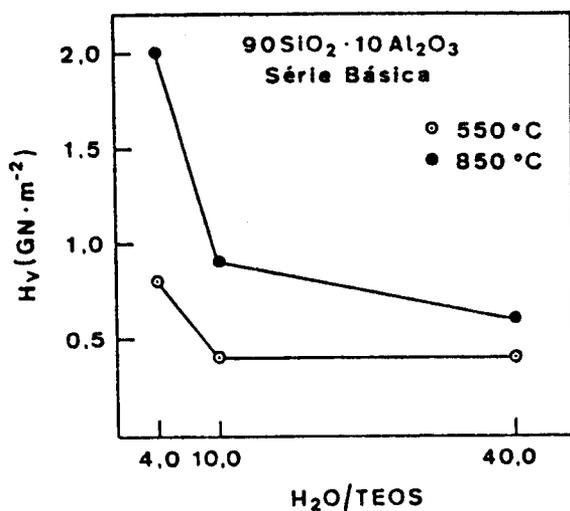


Figura V-17 - Variação da dureza Vickers com a razão molar H₂O/TEOS, para amostras com 10% molar em Al₂O₃ preparadas em condições básicas.

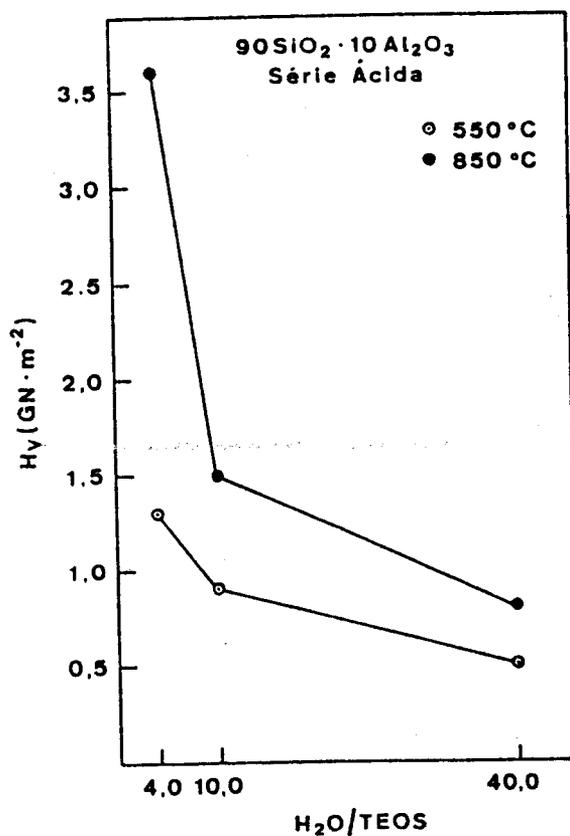


Figura V-18 - Variação da dureza Vickers com a razão molar H₂O/TEOS para amostras com 10% molar em Al₂O₃ preparadas em condições ácidas.

V-3.6 - Microestrutura das amostras.

Para observar a microestrutura das amostras utilizou-se a técnica de microscopia electrónica de varrimento, MEV.

A observação foi feita numa superfície de fractura.

Nas figuras V-19 e V-20 observa-se a microestrutura de amostras com 10 e 30% molar em Al_2O_3 após tratamento a $550^\circ C$ durante 5,5 horas. As amostras apresentam superfícies homogéneas com inúmeras linhas de fractura concoidal típica dos materiais vítreos. Não existem diferenças na microestrutura apresentada pelas amostras preparadas em condições ácidas e em condições básicas. Depois de tratadas durante 5,5 horas a $850^\circ C$ o aspecto das amostras 10Al-1 e 10Al-4 não sofreu alteração.

Nas figuras V-21 e V-22 observa-se a microestrutura de amostras tratadas durante 5,5 horas a $850^\circ C + 1300^\circ C$. Verifica-se que as amostras apresentam um comportamento diferente consoante o teor em Al_2O_3 . As amostras com 10% molar em Al_2O_3 apresentam uma elevada porosidade interna, efeito de expansão, enquanto as amostras das outras composições estudadas não apresentam este efeito.

Nas microfotografias das amostras com teor em Al_2O_3 igual a 10% molar, tratadas a $850^\circ C + 1300^\circ C$, não se observam diferenças na microestrutura da amostra da série A relativamente à microestrutura da amostra da série B, figuras V-21 e V-22. Na superfície de fractura observa-se elevada porosidade e na superfície externa das amostras observa-se o aparecimento de esferas ocas. Estas esferas formam-se quando há saída de gás da fase líquida que deve ter uma elevada tensão superficial. Como é do conhecimento geral, o óxido de alumínio nos vidros tem uma grande influência na tensão superficial do fundido. Por este motivo, pensa-se que a fase vítrea que se segrega na forma de pequenas esferas deve estar enriquecida em Al_2O_3 .

A diminuição da viscosidade da fase líquida está de acordo com observações feitas para os sistemas anteriormente estudados, $SiO_2 - ZrO_2$ e $SiO_2 - TiO_2$, para os quais se observou que a presença de água residual nestes materiais conduz a menores valores da temperatura liquidus.

Na figura V-23 observa-se a textura de amostras com 30% molar em Al_2O_3 tratadas a $850^\circ C + 1300^\circ C$ e preparadas em

diferentes condições de acidez. Verifica-se que não há diferenças na textura das duas amostras. Ambas apresentam uma superfície homogénea, rugosa e sulcada por fendas. Neste caso não se observou o aparecimento do efeito de expansão. A ausência deste efeito nas amostras com 30 e 40% molar em Al_2O_3 pode atribuir-se ao facto de a temperatura de $1300^\circ C$ ser insuficiente para o aparecimento de fase líquida, devido à acção refractária da alumina. Outra razão seria o facto de existirem menos grupos silanol nas amostras destas composições.

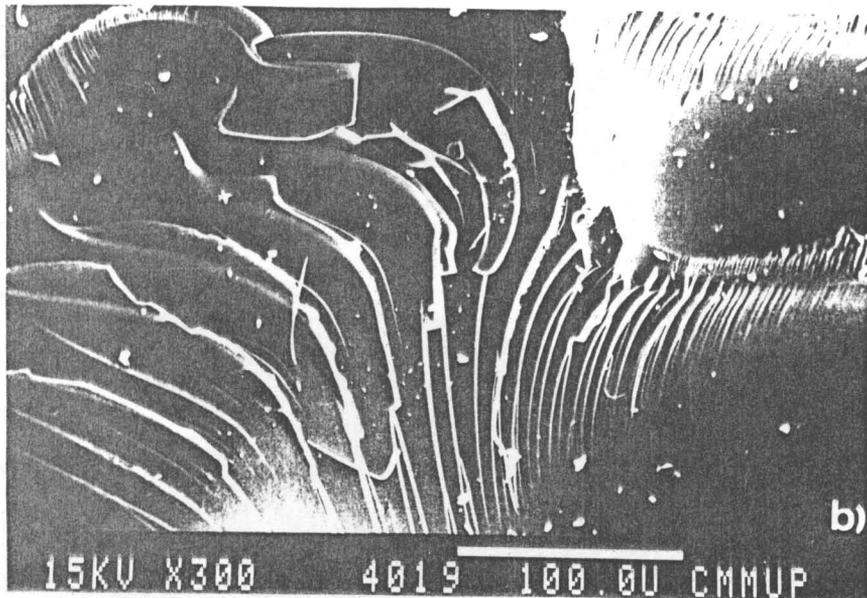
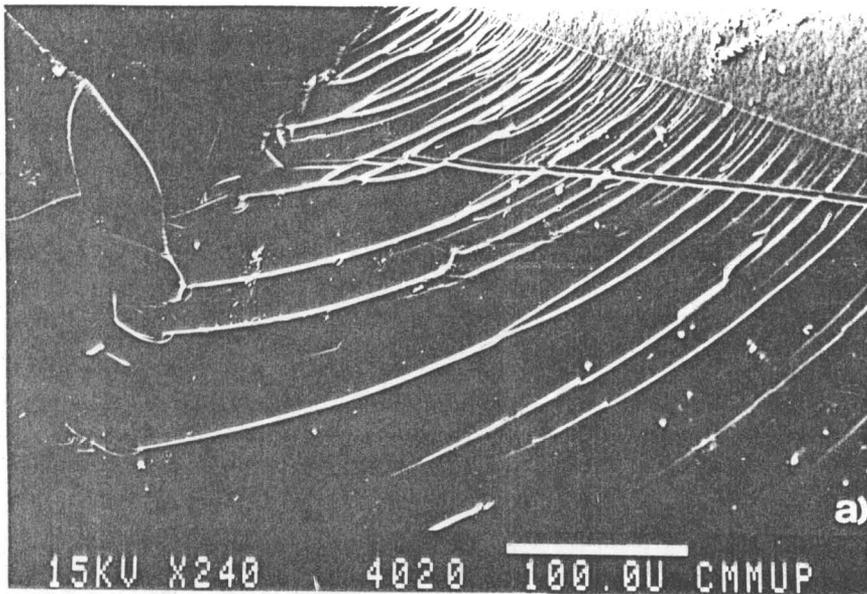


Figura V-19 - Microestrutura das amostras (a)- 10Al-1 e (b)- 10Al-4 tratadas a 550°C durante 5,5 horas.

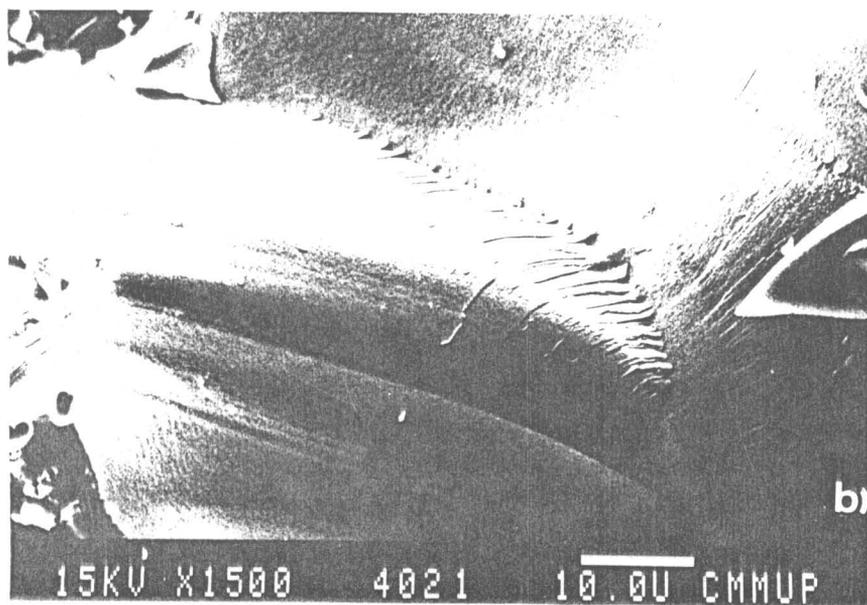
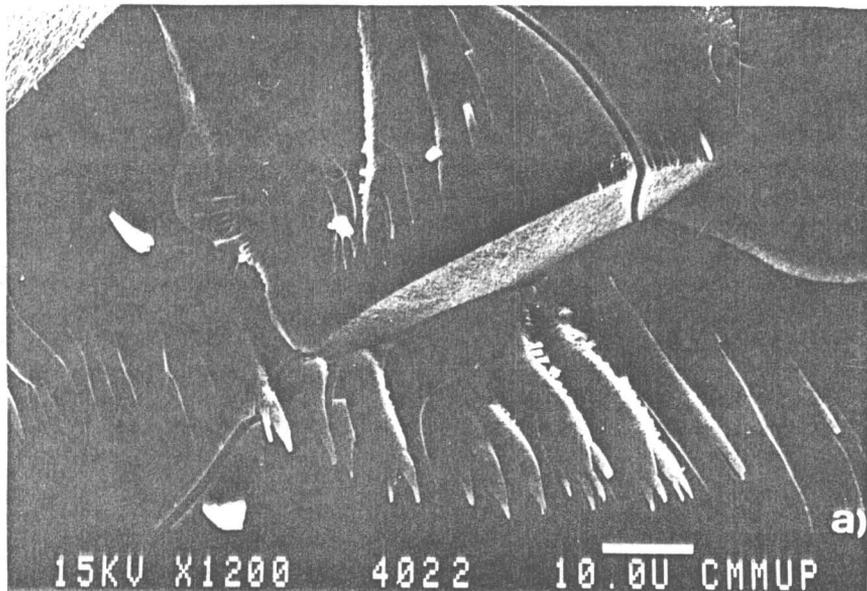


Figura V-20 - Microestrutura das amostras (a)- 30Al-2 e (b)- 30Al-5 tratadas a 550°C durante 5,5 horas.

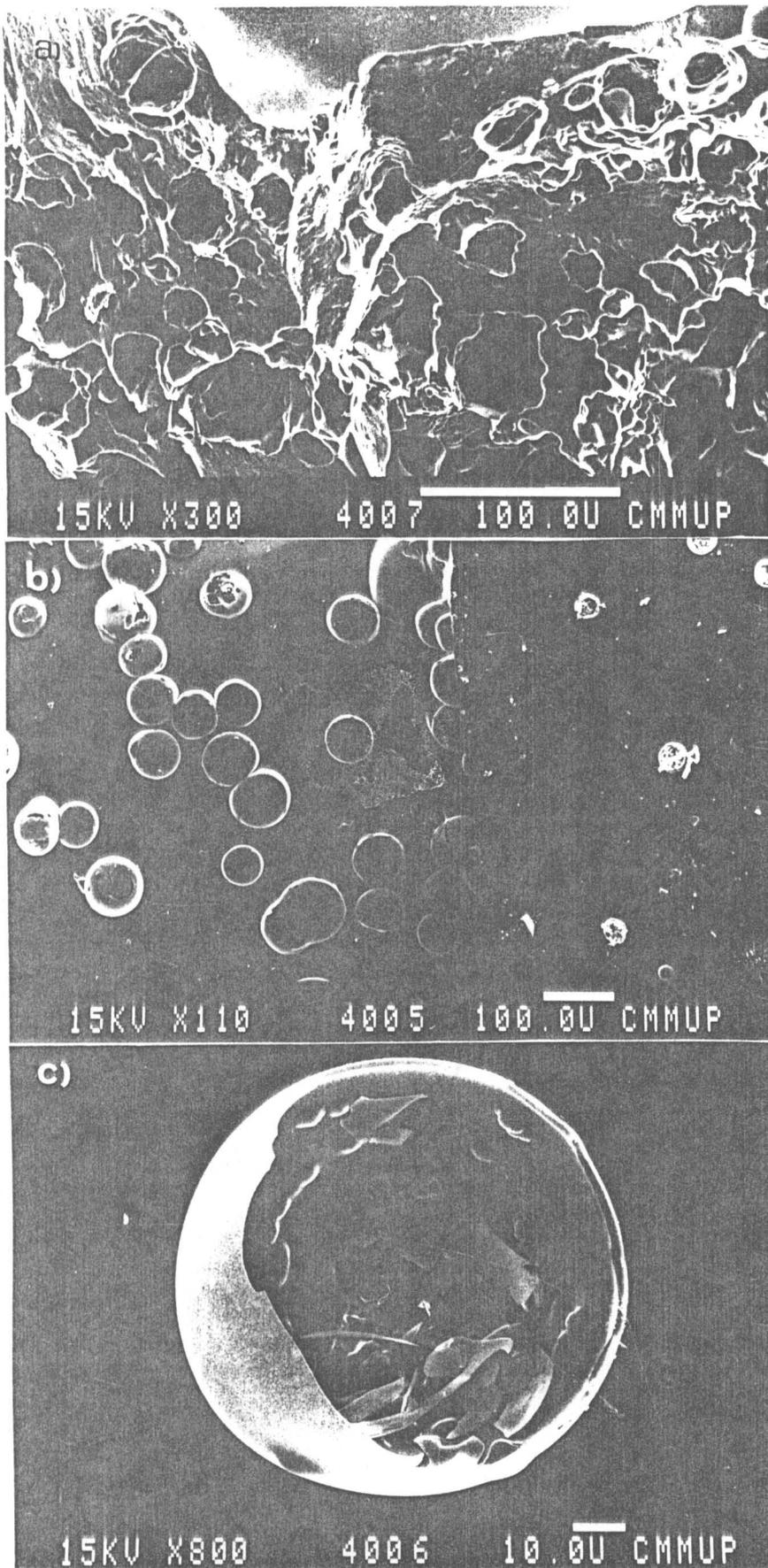


Figura V-21 - Microestrutura da amostra 10Al-2 tratada a 1300°C durante 5,5 horas. (a)- superfície de fractura, (b)- superfície externa e (c)- interior duma das esferas observadas em V-21b.

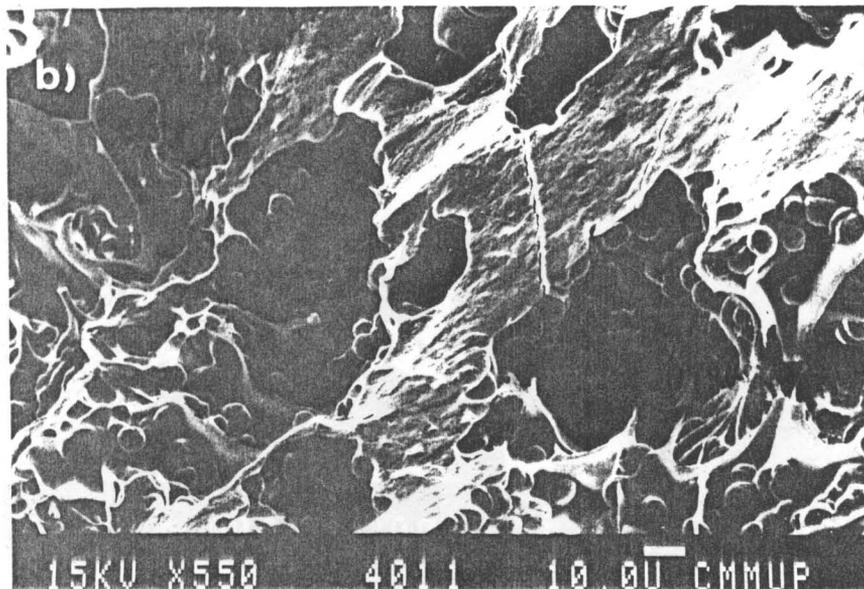
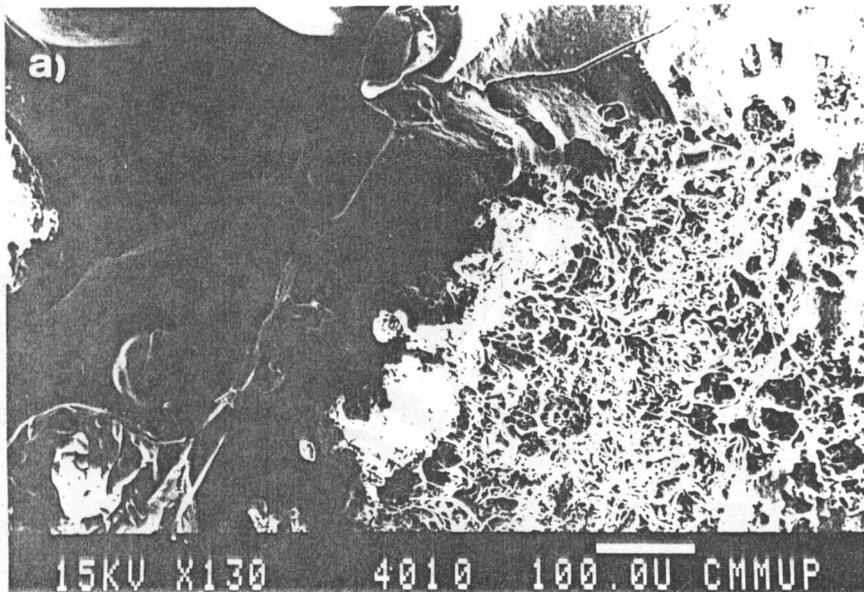


Figura V-22 - Microestrutura da amostra 10Al-5 tratada a 1300°C durante 5,5 horas. (a) e (b)- superfície de fractura.

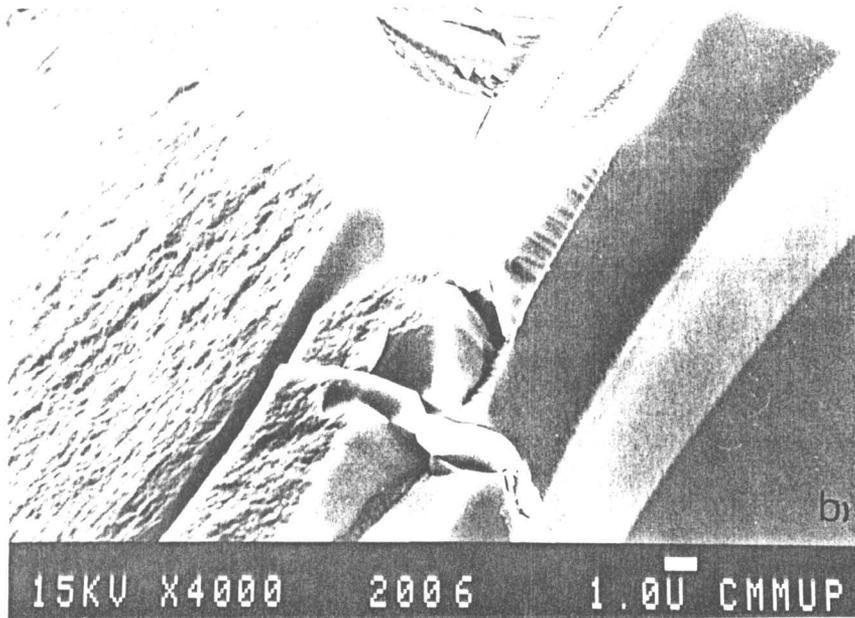
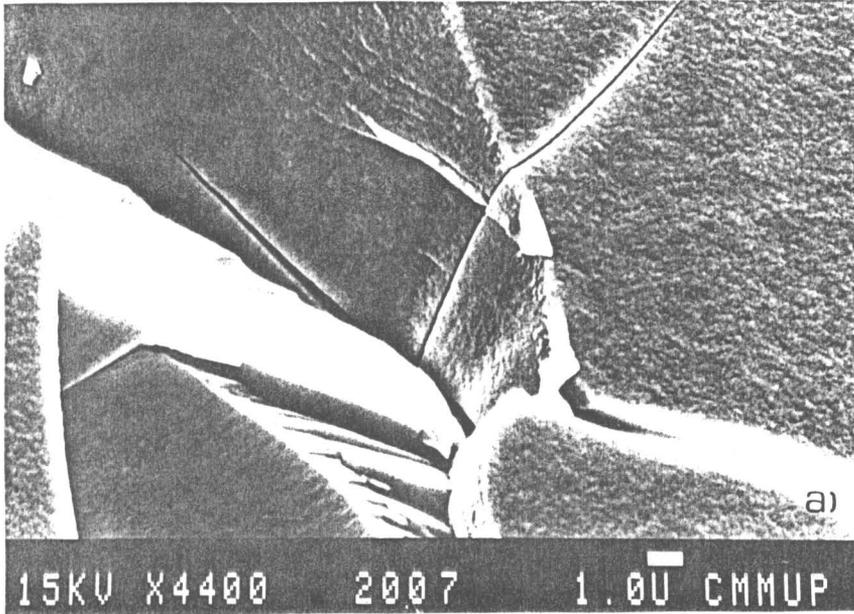


Figura V-23 - Microestrutura das amostras (a)- 30Al-2 e (b)- 30Al-5 tratadas a 1300°C durante 5,5 horas.

CAPÍTULO VI

CAPITULO VI - DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS SOBRE VIDRO.

VI-1 - NOÇÕES GERAIS. INTERESSE E APLICAÇÕES.

A utilização da maior parte dos vidros tradicionais está restringida a aplicações de uso corrente em que não são exigidas propriedades especiais.

A alteração de um processo de fabrico para preparar uma nova composição com propriedades adequadas a aplicações especiais traduz-se num elevado investimento em equipamento e instalações que podem inviabilizar o fabrico desses vidros. A introdução de modificações na superfície dum vidro tradicional com a formação de uma nova camada superficial pode ser uma forma de desenvolvimento de novos materiais com aplicações específicas. A nova camada superficial pode traduzir-se numa melhoria das anteriores propriedades do vidro utilizado como suporte, ou introduzir propriedades completamente diferentes.

Existem vários processos para modificar a superfície dum vidro.

Uma forma tradicional é a designada "têmpera química" que consiste na troca de iões de maior raio iónico com iões existentes na superfície do vidro. Este tratamento confere ao vidro uma maior resistência mecânica pela formação de uma camada superficial em compressão (Dislich, 1984; Navarro, 1985; Jelacic e Barisin, 1985 e Donald, 1989). Existem outros métodos classificados por Pulker (1984) como métodos subtractivos de formação de filmes sobre vidro: lexiviação e bombardeamento com partículas de elevada energia, por exemplo. Estes métodos não se consideram neste estudo.

Podem utilizar-se outros métodos para alterar as propriedades superficiais do vidro, designados por Pulker (1984) e Dislich (1984) como métodos aditivos e que consistem basicamente na deposição de filmes por variadas técnicas.

Pode utilizar-se a técnica de deposição química em fase de vapor, "CVD", que consiste na reacção química entre os constituintes duma fase vapor para formar filmes finos sólidos por condensação num substrato. Em revestimento de vidro utiliza-se a técnica de "CVD" de baixa temperatura (300-600°C) para assegurar a estabilidade térmica do substrato. Podem utilizar-se também as técnicas de deposição física em fase de

vapor, "PVD" e de deposição por plasma.

Outra forma é a deposição de filmes a partir de soluções, sendo as técnicas mais comuns técnica de imersão ("dip-coating") e a técnica de pulverização.

O primeiro processo de deposição de filmes a partir de soluções foi a deposição de filmes metálicos para a espelhagem do vidro (Pulker, 1984 e Dislich, 1984). Uma das técnicas correntemente usadas na indústria, no fabrico de contentores de vidro, é a deposição, por pulverização, de filmes de óxido de estanho ultra-finos para aumentar ou preservar a resistência mecânica do vidro (Careless, 1987 e Davis et al., 1987).

Em seguida descreve-se a técnica de imersão que foi utilizada no presente estudo para deposição de filmes finos vítreos a partir de soluções de alcóxidos metálicos.

VI-2 - DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS VÍTREOS POR IMERSÃO EM SOLUÇÕES DE ALCÓXIDOS.

O revestimento de vidro e outros materiais (cerâmicos, metais, plásticos) com filmes finos vítreos pode ser uma das aplicações mais importantes do método "sol-gel" a partir da hidrólise de alcóxidos.

A principal vantagem deste método é a sua facilidade de utilização aliada ao facto de não ser necessário equipamento sofisticado nem dispendioso (Pulker, 1984; Dislich, 1984 e Fabes et al., 1986).

Para efectuar a deposição o substracto é imerso numa solução de alcóxidos onde ocorreram previamente reacções de hidrólise e condensação, sendo extraído em seguida a velocidade controlada.

Depois da deposição da película de gel sobre o substracto as reacções de hidrólise e condensação prosseguem sendo influenciadas pela humidade atmosférica e pelo tempo de envelhecimento. Após tratamento térmico as reacções de hidrólise cessam e promove-se a ocorrência do processo de densificação (ver Capítulo II).

A temperatura a que se efectua o tratamento térmico é igual ou inferior à temperatura máxima a que é possível submeter o substracto sem provocar a sua deformação. No caso dos vidros

depende da composição.

A eficácia desta técnica depende das características da solução e da natureza do substracto.

Relativamente à solução, Pulker (1984) refere a necessidade de obter uma boa solubilização de todos os componentes e a solução obtida deve evoluir para a formação de um gel. Além disso a solução deve apresentar uma estabilidade que permita manter constantes as condições de deposição.

As condições de secagem e tratamento térmico devem ser escolhidas por forma a otimizar a qualidade dos filmes obtidos e uma vez estabelecidas devem ser controladas a fim de assegurar a reproducibilidade do processo de deposição.

Uma condição necessária para a formação de uma película aderente de filme é que a solução "molhe" o substracto. A molhabilidade do substracto depende da viscosidade e da tensão superficial da solução (Padday, 1978), propriedades que estão directamente relacionadas com a concentração da solução (Mizuno et al., 1985). Para diluir a solução e aumentar a sua estabilidade utiliza-se frequentemente a adição de álcool. Convém esclarecer que entende-se por solução estável uma solução em que a variação da viscosidade com o tempo é muito lenta. A importância de obtenção de uma solução estável é bem evidente uma vez que a espessura e a qualidade dos filmes obtidos dependem das propriedades reológicas da solução e, em particular, da viscosidade.

Além da diluição outra forma de alterar a viscosidade é através do tempo de envelhecimento a temperatura constante (Beier et al., 1988) ou através da utilização de ésteres celulósicos (Sakka, 1982) e ainda através da utilização de diferentes temperaturas de envelhecimento (sempre inferiores às temperaturas de decomposição dos componentes da solução) para o mesmo intervalo de tempo.

VI-2.1 - Factores que influenciam a espessura dos filmes.

A viscosidade da solução e a velocidade de extracção do substracto da solução são duas variáveis que determinam a espessura dos filmes obtidos.

Sakka e Kamiya (1982) e Mizuno et al. (1985) estudaram a evolução da viscosidade de soluções de TEOS e de TMOS

preparadas em meio ácido e em meio básico e verificaram que a viscosidade da solução dependia do pH. Para soluções ácidas a viscosidade aumentava gradualmente enquanto para soluções básicas o aumento era rápido, o que está de acordo com a análise apresentada no Capítulo II e que se refere ao efeito do pH nas reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos. Mizuno et al. (1985) observaram ainda que a viscosidade diminuía com a diluição da solução, o que está de acordo com resultados de Beier et al. (1988).

Durante a deposição a viscosidade pode alterar-se devido a evaporação do solvente ou a mistura insuficiente dos diversos componentes. A evaporação do solvente conduz a maiores valores de viscosidade e, conseqüentemente, de espessura. Uma das formas de controlar a viscosidade durante a deposição é a manutenção da solução a temperatura próximas de 0°C, tal como se fez no presente estudo. Desta forma pretende-se reduzir o mais possível a velocidade das reacções de hidrólise e condensação e diminuir a evaporação dos constituintes da solução. Outra forma referida por Pulker (1984) seria compensar o aumento de viscosidade com velocidades de extracção decrescentes, uma vez que a espessura depende desta velocidade como se refere a seguir.

VI-2.1.1 - Efeitos da velocidade de extracção na espessura dos filmes.

Outra forma de controlar a espessura dos filmes obtidos consiste na utilização de diferentes velocidades de extracção. De acordo com Pulker (1984) e Yoldas e O'Keeffe (1979) o efeito da velocidade de extracção na espessura dos filmes depositados é descrita por

$$d \approx k v^n \quad (\text{VI-1})$$

sendo $n=2/3$ (Pulker, 1984) ou $1/2$ (Yoldas e O'Keeffe, 1979).

A equação (VI-1) relaciona a velocidade de extracção, v , com a espessura do filme, d , para temperatura e humidade constante e para extracção vertical. A constante k é uma constante de proporcionalidade que traduz a influência de

propriedades características da solução tais como viscosidade, tensão superficial, e pressão de vapor, na espessura dos filmes (Pulker, 1984).

Logaritmizando a equação anterior e representando graficamente $\log \underline{d}$ em função de $\log \underline{v}$, pode determinar-se o valor de \underline{k} pela ordenada na origem.

Strawbridge e James (1986a e 1986b) relacionaram a espessura do filme densificado, \underline{d} , com os valores de viscosidade, η e da velocidade de extracção, \underline{v} :

$$d = J[(\rho - \rho_s)/(\rho_p - \rho_s)] [\eta v / \rho g]^{1/2} \quad (\text{VI-2})$$

em que \underline{g} é a aceleração da gravidade, ρ a densidade da solução, ρ_p a densidade do filme densificado e ρ_s a densidade do solvente. O valor de \underline{J} calcula-se através da representação de: $d(\rho_p - \rho_s)/(\rho - \rho_s)$ em função de $(\eta v / \rho g)^{1/2}$. Esta representação é uma linha recta que passa na origem com declive igual a \underline{J} . Segundo os autores a equação (VI-2) é aplicável para regimes de baixo número capilar, $N_{ca} = \eta v / \Omega$, em que, Ω , é a tensão superficial da solução, η , a viscosidade da solução e \underline{v} , a velocidade de extracção.

O interesse desta equação proposta por Strawbridge e James (1986a e 1986b) reside na possibilidade de previsão da espessura dum filme a partir do conhecimento da viscosidade da solução e da velocidade de extracção. A dependência entre os valores de espessura e as condições de preparação da solução e de deposição estava implícita na equação (VI-1), proposta por Pulker (1984) e por Yoldas e O'Keeffe (1979), através da constante de proporcionalidade, \underline{k} .

VI-2.1.2 - Medição da espessura.

Para medir a espessura de filmes finos utilizam-se fundamentalmente dois métodos: método óptico baseado na deslocação de linhas de interferência paralelas dum feixe de luz monocromática e método mecânico em que a medição da espessura se faz através duma agulha de diamante de pequenas dimensões ligada a um dispositivo electromecânico. O primeiro método é o método mais fiável para a calibração de outras

técnicas (Pulker, 1984).

No método óptico a espessura, d , do filme obtém-se através da expressão:

$$d = (\Delta L/L) \cdot (\lambda/2) \quad (\text{VI-3})$$

em que, λ , é o comprimento de onda da luz utilizada, L , é a distância entre as linhas de interferência e ΔL é o deslocamento entre essas linhas. L e ΔL devem ser medidas em microfotografias ampliadas. A luz monocromática pode ser obtida pela utilização de lâmpadas de sódio ou de mercúrio.

No segundo método a espessura é medida quando a ponta duma agulha de diamante atravessa o limite do filme e é registada como a diferença de nível existente entre o filme e o substrato.

Para medir a espessura por qualquer um destes métodos é necessário criar uma zona de descontinuidade no filme. Assim após a deposição e antes da secagem do filme risca-se a superfície com um estilete com dureza inferior à do substrato. Em princípio ao "riscar" a superfície origina-se uma situação do tipo apresentado na figura VI-1.

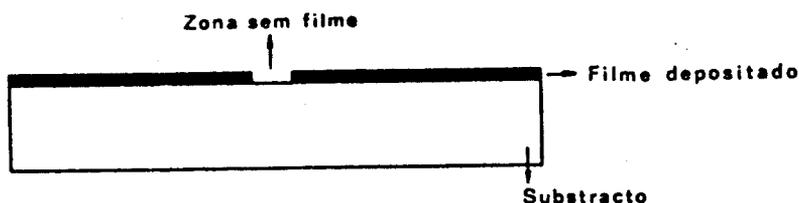


Figura VI-1 - Perfil de uma lâmina de vidro revestida por um filme vítreo depois de se "riscar" a superfície.

Em todos os ensaios de deposição verifica-se que na zona inferior do substrato o filme apresenta maior espessura devido a um efeito de escorrimento associado com a aderência de resíduos líquidos (Pulker, 1984). Esta zona pode eliminar-se por corte depois do tratamento térmico do filme.

Com este método de deposição é difícil obter filmes com espessura superior a $0,5\mu\text{m}$ com uma única deposição (Sakka, 1982; Pulker, 1984 e Strawbridge e James, 1986a). Para conseguir maiores espessuras pode utilizar-se deposição múltipla.

VI-2.2 - Adesão entre o substracto e o filme.

Neste caso a adesão pode definir-se como a condição pela qual as superfícies do filme e do substracto permanecem unidas.

Os principais parâmetros que influenciam a adesão são o substracto e o tipo de filme. Na prática a escolha do substracto é pré-determinada e a escolha do filme está limitada pela aplicação a que se destina. Desta forma o que se pode alterar é a estrutura física e química da superfície do substracto e o método utilizado para efectuar a deposição do filme.

As superfícies em contacto com a atmosfera estão geralmente contaminadas por substâncias que podem alterar as propriedades do filme ou evitar a adesão filme-substracto ao afectarem a molhabilidade do substracto pela solução de deposição. Assim antes da aplicação de qualquer filme é necessário limpar a superfície. Pulker (1984) refere vários métodos de limpeza da superfície: limpeza com solventes, limpeza por aquecimento e irradiação, por arranque de adesivos, por descarga eléctrica. Após a limpeza da superfície o intervalo de tempo decorrido até se efectuar a deposição do filme não deve ser longo a fim de evitar a recontaminação da superfície.

Além da limpeza existe a possibilidade de alteração da superfície do substracto para se conseguir uma maior interacção com o filme depositado.

Os vidros contêm, normalmente, água ligada no interior da estrutura e grupos hidróxilo e moléculas de água na sua superfície. Como a presença de iões OH^- na superfície do vidro contribui para o aumento de oxigénios não ligantes, uma forma de promover ligações entre o filme e um substracto vítreo é através do aumento de grupos OH^- superficiais.

Uma boa adesão filme-substracto depende também da molhabilidade do substracto pela solução utilizada para efectuar a deposição. A molhabilidade vai depender da viscosidade e da tensão superficial da solução (Padday, 1978). A molhabilidade depende igualmente do estado da superfície do substracto que, antes de tudo, deve estar isenta de quaisquer substâncias que impeçam que a solução "molhe" o substracto. O

primeiro passo para conseguir uma boa molhabilidade e uma boa adesão é a limpeza do substracto, como se referiu anteriormente.

Butts et al. (1988) verificaram que o tempo de envelhecimento da solução e a composição da solução influenciavam a molhabilidade. Observaram também que a molhabilidade de substractos de vidro sódico-cálcico era superior à de substractos de sílica, o que se pode atribuir à existência de maior número de grupos OH^- na superfície dos substractos de vidro sódico-cálcico.

Outro factor que influencia a adesão dos filmes é a sua tensão residual. Se a tensão for demasiado elevada podem aparecer fissuras no filme ou, inclusivamente, pode ocorrer a destacação do filme do substracto.

A tensão, σ_r , existente num filme é constituída por três componentes (Pulker, 1984):

$$\sigma_r = \sigma_{ext} + \sigma_{term} + \sigma_{intr} \quad (\text{VI-4})$$

A componente σ_{ext} , deriva da acção de forças externas, as tensões térmicas, σ_{term} , derivam da existência de diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do substracto e do filme. Este termo pode ser muito elevado e provocar a destacação do filme do substracto total ou parcialmente. As tensões intrínsecas ao próprio filme, σ_{intr} , que derivam do modo de formação do filme e de interacções a nível da microestrutura, é o termo mais importante e que controla o valor da tensão total, σ_r .

De acordo com resultados obtidos por Cerqua et al. (1988) o processo de secagem influencia o valor das tensões residuais existentes no filme. As amostras secas ao ar e sobre uma chapa aquecida apresentam menores tensões de tracção do que as amostras secas em vácuo. Como, de acordo com os resultados apresentados pelos autores, o processo de secagem não influencia o valor da espessura a diferença de tensões existente para os diferentes processos de secagem foi atribuída pelos autores à diferença na velocidade de extracção dos constituintes voláteis do filme.

Os autores observaram, também, que filmes depositados a partir de soluções envelhecidas apresentavam tensões à

compressão, o que explicam com base no maior grau de avanço das reacções de hidrólise e condensação que conduziriam a um maior grau de polimerização e a uma maior coesão reticular (Capítulo II). Esta maior coesão da estrutura do filme conduziria a diferentes condições de tensão.

Os autores observaram ainda que o tratamento térmico dos filmes contribuía para o aumento das tensões desenvolvidas durante a secagem, analogamente ao que ocorre durante a secagem e tratamento térmico de blocos monolíticos (Capítulo II).

As tensões introduzidas durante a secagem e tratamento térmico determinam muitas vezes a possibilidade de obter filmes aderentes.

VI-3 - PROPRIEDADES DE FILMES FINOS VÍTREOS DEPOSITADOS SOBRE VIDRO.

Actualmente a deposição de filmes finos de óxidos a partir de soluções de alcóxidos tem tido um interesse crescente em várias aplicações, além do interesse científico relativo ao estudo do processo de deposição.

Hirano e Kato (1988) prepararam filmes de LiNbO_3 sobre substractos de Si para aplicações electro-ópticas.

Beier et al. (1988) depositaram filmes finos vítreos de composição $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sobre substractos de vidro de silicato sódico-cálcico e verificaram o aumento da resistência ao ataque por uma solução de NaOH em ebulição.

Sorarù et al. (1988) estudaram a influência da deposição de filmes preparados a partir de alcóxidos no aparecimento de fissuras provocadas por indentação com uma pirâmide Vickers. Um estudo semelhante foi realizado por Dal Maschio et al. (1989).

Estudos sobre o efeito do revestimento por imersão a partir de soluções de alcóxidos na melhoria das propriedades mecânicas do vidro suporte foram realizados por Orgaz e Capel (1986), Fabes et al. (1986), Salvado et al. (1986) e Maddalena et al. (1988).

Guglielmi e Maddalena (1985) revestiram fibras de vidro com filmes de composição $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ com 20% em peso em ZrO_2 , e estudaram o comportamento de cimento reforçado com estas fibras. Carturan et al. (1989) estudaram a aplicação de filmes

de SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 na protecção de vidros sódico-cálcicos contra o ataque por soluções alcalinas.

Yoko et al. (1988) modificaram as propriedades fotoelectroquímicas dum filme de TiO_2 por deposição adicional de outros filmes com composição SiO_2 - TiO_2 , TiO_2 - ZrO_2 e TiO_2 - Al_2O_3 .

Revestimentos anti-reflectores foram preparados por Yoldas e O'Keefe (1979) com composição SiO_2 - TiO_2 e SiO_2 - Ta_2O_5 e por Mohallem e Aegerter (1988) através de deposição alternada de filmes de SiO_2 e de TiO_2 sobre substractos de vidro de silicato sódico-cálcico por imersão alternada em soluções de TEOS e de $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Filmes reflectores selectivos de comprimento de onda foram obtidos por deposição de camadas alternadas de filmes finos de SiO_2 e de TiO_2 (Biswas et al., 1987) ou de SiO_2 e de ZrO_2 (Kundu et al., 1989).

Deslandes e Sabir (1990) estudaram a aplicação de filmes de sílica, preparados a partir de TEOS, na protecção de fibras de carbono contra a oxidação.

Matsuda et al. (1989) prepararam filmes de composição 91SiO_2 - 9TiO_2 para utilização em discos de memória óptica e estudaram a durabilidade química dos substractos vítreos revestidos por filmes com a referida composição. Para comparação depositaram filmes de SiO_2 e estudaram a durabilidade dos substractos revestidos.

Filmes finos de WO_3 amorfo sobre vidro sódico-cálcico foram preparados por Unuma et al. (1986).

Jean (1990) preparou filmes de ZnO a partir de alcóxidos de zinco para aplicações ópticas.

Tohge et al. (1987 e 1988) prepararam filmes de composição 80SiO_2 - $20\text{B}_2\text{O}_3$ para aplicação como camadas de passivação para dispositivos electrónicos. Posteriormente Tohge e Minami (1989) prepararam filmes de composição SiO_2 - B_2O_3 e SiO_2 - B_2O_3 - MO ($\text{M}=\text{Zn}$, Mg).

Fu et al. (1989) estudaram a difusão de iões alcalinos em filmes de composição SiO_2 , TiO_2 , SiO_2 - TiO_2 , SiO_2 - ZrO_2 , SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 , SiO_2 - B_2O_3 e SiO_2 - P_2O_5 , depositados sobre vidro de silicato sódico-cálcico. Os autores pretendiam estudar a composição que inibia a migração de iões alcalinos tendo verificado que os filmes de SiO_2 constituíam a melhor barreira. Não explicaram se isso se deve à qualidade do filme depositado,

nomeadamente condições de deposição, características reológicas da solução, ou se é devido à composição. No entanto, seria de esperar que a maior barreira fosse conseguida pela deposição de filmes com ZrO_2 na sua composição, uma vez que é do conhecimento geral que a zircónia confere aos materiais vítreos uma boa resistência ao ataque por alcalinos. Sendo assim, a maior protecção conferida pelo filme de sílica poderia explicar-se com base na sua melhor qualidade, principalmente ausência de poros, relativamente aos filmes com ZrO_2 na sua composição.

Hou e Sakka (1989) depositaram filmes finos de composição $V_2O_5-GeO_2$ sobre substratos de sílica para aplicação como memórias ópticas.

Yang e Cheng (1989) prepararam e caracterizaram filmes finos de óxido de zircónio preparados a partir de $ZrCl_2(OC_2H_5)_2$ sobre substratos de vidro sódico-cálcico. Após tratamento a $500^\circ C$ obtiveram a precipitação de cristais de $ZrO_2(t)$.

Orgaz e Rawson (1986) e Orgaz e Capel (1987) prepararam filmes com diferentes cores com a seguinte composição: $SiO_2.R_mO_n$ ($R = Co, Cr, Mn, Fe$ e Cu). As propriedades ópticas de filmes de diferentes cores com composição $SiO_2-M_nO_y$ ($M = Co, Fe$ ou $Fe-Co$) depositados sobre substratos sódico-cálcicos foram estudadas por Dúran et al. (1986). Makishima et al. (1988) prepararam revestimentos transparentes de intensa coloração amarela com composição CeO_2-TiO_2 .

Strawbridge et al. (1984) prepararam e caracterizaram filmes de composição $xK_2O.(1-x)Na_2O.Al_2O_3.4SiO_2.2/3B_2O_3$ com valores de x entre 0 e 1.

Takahashi e Matsuoka (1988) prepararam revestimentos antireflectores ou semicondutores do tipo n, através da deposição de filmes de TiO_2 . Thomas (1987) depositou monocamadas de TiO_2 em substratos de sílica e depositou camadas alternadas de filmes de SiO_2 e de TiO_2 para aplicação como revestimentos dieléctricos multicamada.

Filmes condutores de óxido de estanho dopados com antimónio foram depositados sobre substratos vítreos pela técnica de imersão e de pulverização a partir de soluções de alcóxidos (Gonzalez-Oliver e Kato, 1986).

Bel Hadj et al. (1986) depositaram filmes finos de TiO_2 e de ZrO_2 a partir de soluções de $Ti(OC_2H_5)_4$ e $Zr(OC_2H_5)_4$.

Hinz e Dislich (1986) prepararam por imersão numa solução de TEOS filmes difusores de luz anti-reflectantes sobre écrans de televisão.

Filmes anti-reflectores foram preparados por Mukherjee e Lowdermilk (1982a e 1982b) com composição $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre substratos de vidro Pyrex e de vidro de sílica para utilização em sistemas de laser.

Yoldas (1980) estudou as possibilidades de utilização de diversos óxidos porosos como revestimentos anti-reflectores de superfícies de vidro sódico-cálcico.

Nogami e Moriya (1977) estudaram a formação de filmes não cristalinos nos sistemas $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Neste estudo procurou-se melhorar a resistência mecânica de substratos vítreos por deposição de filmes finos. Uma revisão mais detalhada deste aspecto encontra-se no parágrafo seguinte.

VI-4 - COMPORTAMENTO MECANICO DE PROVETES REVESTIDOS POR FILMES FINOS.

VI-4.1 - Resistência mecânica do vidro. Noções gerais.

A resistência mecânica teórica dum vidro pode calcular-se a partir do valor das forças de ligação interatómicas através da seguinte equação (Rawson, 1980):

$$\sigma_m = (E / a_0)^{1/2} \quad (\text{VI-5})$$

onde σ_m , é a resistência teórica à fractura, E o módulo de Young, γ a energia interfacial de fractura e a_0 a distância interatómica.

Para a gama de composições dos vidros comerciais de óxidos os valores de E , γ e a_0 não variam significativamente com a composição. Desta forma a gama de valores de σ_m é praticamente idêntica para todos os vidros comerciais e é da ordem de 10^8MN.m^{-2} (Rawson, 1980). No entanto a resistência real dos vidros, medida experimentalmente é geralmente 100 a 1000 vezes inferior àquele valor. Para explicar esta diferença admite-se a existência na superfície do vidro de microfissuras de pequenas dimensões que actuam como centros de concentração de tensões,

de tal forma que a tensão no extremo da fissura é muito superior à tensão aplicada.

O valor da tensão no extremo da fissura vai depender da geometria da fissura e, normalmente, devido à dificuldade de estudar a geometria real das fissuras, considera-se que têm a forma elíptica.

De acordo com uma análise de Inglis (citado por Rawson, 1980) para uma fissura elíptica numa placa, a tensão, σ_{yy} , no extremo da fissura é dada por:

$$\sigma_{yy} \approx 2\sigma_a (c/\tau_c)^{3/2} \quad (\text{VI-6})$$

em que σ_a é o valor da tensão aplicada, τ_c o raio de curvatura no extremo do maior eixo da elipse e c é a profundidade da fissura. Desta forma, a dimensão das fissuras influencia directamente a resistência real do vidro. De acordo com esta análise de Inglis se σ_{yy} exceder a tensão de fractura teórica do material a fissura propaga-se e o material rompe.

Griffith apresenta outra interpretação, segundo a qual para uma dada tensão aplicada, a fissura só se propaga se a sua profundidade for superior a um dado valor crítico. Ou seja, a fractura só ocorre quando a dimensão da fissura ultrapassa esse valor crítico que se pode determinar a partir dum critério de decréscimo de energia quando se introduz uma fissura de dimensão $2c$.

Desta forma, seria de esperar que a resistência real do vidro aumentasse consideravelmente se fosse possível eliminar as fissuras superficiais. Uma das formas de eliminar estas fissuras poderia ser através da criação de uma nova superfície por polimento a fogo ou ataque químico. No entanto esta solução não é durável uma vez que o manuseamento e o contacto com o ar provocam o reaparecimento de fissuras. Frequentemente utiliza-se a deposição por pulverização de filmes finos de óxidos ou o revestimento do vidro por polímeros.

Recentemente a aplicação do método de deposição de filmes a partir de soluções de alcóxidos foi apresentada como uma alternativa (Fabes et al., 1986 e Salvado et al., 1986). Este método poderia constituir uma forma de deposição de filmes finos vítreos com boas propriedades de resistência mecânica e química sobre vidro comum sódico-cálcico.

VI-4.2 - Efeito de deposição de filmes finos na resistência mecânica do substracto.

VI-4.2.1 - Condições de deposição e tratamento térmico.

Fabes et al. (1986) estudaram o efeito da deposição de filmes finos vítreos de sílica pura e de sílica dopada com TiO_2 (15% molar) no aumento da resistência mecânica de provetes cilíndricos de vidro de sílica com 7 mm de diâmetro. As soluções utilizadas na deposição foram preparadas por adição de 2 moles de etanol e de 2 moles de HCl (0,15N) a 4 moles de TEOS. Para homogeneizar a solução agitaram durante 3 horas antes da deposição.

Para reduzir a dispersão dos resultados de ensaios mecânicos submeteram os provetes a um tratamento prévio de abrasão mecânica. Em seguida, após lavagem com cloreto de metileno, acetona e etanol, efectuaram a deposição dos filmes com uma velocidade de extracção igual a $3\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Após a deposição efectuaram o tratamento térmico, em atmosfera de ar, dos provetes revestidos conjuntamente com provetes de referência, não revestidos, a diferentes temperaturas. A temperatura máxima de tratamento térmico foi igual a 1150°C e a velocidade de aquecimento foi igual a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A influência de filmes de sílica e de sílica-zircónia, depositados a partir de soluções de alcóxidos, na resistência mecânica de fibras de vidro E foi estudada por Maddalena et al. (1986). A solução de sílica foi preparada a partir da mistura de TEOS, H_2O e etanol. A quantidade de água adicionada foi a correspondente a uma razão molar $H_2O/TEOS=1$. Para preparar a solução de sílica-zircónia (razão SiO_2/ZrO_2 igual a 80/20 em peso) efectuaram a dissolução do TEOS e de um complexo de butóxido de zircónio-butanol em etanol. Os autores não referem a quantidade de etanol utilizada na preparação das duas soluções, nem a forma de preparação do complexo butóxido de zircónio-butanol. Mencionam apenas que utilizaram uma concentração total de óxidos igual a 10g de óxidos por litro. Estes autores efectuaram a deposição com uma velocidade de extracção de $2\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ no interior duma câmara com contróle de temperatura e de pressão parcial de etanol e água. Para evitar a danificação das superfícies efectuaram a deposição com as

fibras colocadas numa armação metálica. Depois de secagem a temperatura ambiente durante um período de tempo que os autores não especificam, as fibras revestidas foram tratadas a 450°C durante 2 horas, não referindo os autores a velocidade de aquecimento. Para evitar que os resultados fossem influenciados por alteração da concentração e do tempo de envelhecimento das soluções, os autores utilizaram sempre soluções recém-preparadas para a deposição. Para ensaios de resistência à flexão prepararam amostras de cimento reforçado por fibras com e sem revestimento.

Na continuação deste estudo Maddalena et al. (1988) depositaram filmes de sílica, zircónia e sílica-zircónia sobre provetes de vidro sódico-cálcico. Antes da deposição todos os provetes foram recozidos a 520°C durante 24 horas e em seguida foram imersos em solução aquosa de HF a 10% durante 10 minutos, à temperatura de 25°C. A solução utilizada para a deposição de filmes de sílica foi preparada com uma razão molar $H_2O/TEOS$ igual a 2. Para a deposição de filmes de zircónia estabilizaram o butóxido de zircónio com acetilacetona numa razão molar $AcAc/But.=0,36$. Para preparar a solução utilizada na deposição de filmes de sílica-zircónia efectuaram a mistura das soluções de sílica e de zircónia de forma a obter uma razão em peso SiO_2/ZrO_2 igual a 4. Em todas as três soluções a concentração de óxidos era igual a 50g por litro de solução. Os autores prepararam ainda uma solução de zircónia e outra de sílica-zircónia por diluição das soluções anteriormente preparadas até 50% em etanol. Estes autores efectuaram o tratamento térmico de provetes com e sem revestimento a 400°C com uma velocidade de aquecimento de $5^\circ C \cdot min^{-1}$. Não referem o tempo de tratamento a 400°C e os provetes permaneceram na mufla durante o arrefecimento até à temperatura ambiente. Para estudarem a resistência ao ataque por alcalinos colocaram alguns provetes, com e sem revestimento, numa solução saturada de $Ca(OH)_2$, mantida a 40°C durante 5, 10 ou 50 dias.

Orgaz e Capel (1986) prepararam soluções de sílica a partir da hidrólise e condensação de TEOS a temperatura ambiente. Os autores utilizaram etanol para promover a miscibilidade $TEOS-H_2O$ e ácido acético para controlar a viscosidade da solução. Após mistura e agitação durante 15 minutos deixaram envelhecer a solução a temperatura ambiente durante 3 horas, seguido de

diluição com metanol até uma concentração de sílica aproximadamente igual a 10-15% em peso. Prepararam soluções com razões molares $H_2O/TEOS$ entre 2 e 8.

Estes autores referem que as soluções preparadas eram bastante estáveis, apresentando tempos de gelificação a temperatura ambiente aproximadamente iguais a 30 dias. Utilizaram como substratos lâminas de vidro sódico-cálcico com os bordos esmerilados e recozidas previamente para eliminar as tensões residuais provocadas pelo processo de esmerilado. Após limpeza das lâminas com metanol efectuaram a deposição variando a velocidade de extracção entre 3 e $25\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Depois da deposição trataram as lâminas em atmosfera de ar até 500°C , permanecendo a esta temperatura durante 1 hora. Utilizaram uma velocidade de aquecimento igual a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Os autores não referem se utilizaram como provetes de referência provetes sem revestimento tratados simultaneamente com os provetes revestidos.

VI-4.2.2 - Espessura dos filmes. Valores obtidos.

Fabes et al. (1986) obtiveram espessuras entre 0,2 e $1\mu\text{m}$ mediante diluição da solução (através da adição de etanol), variação da velocidade de extracção e por dupla e tripla deposição.

Na figura VI-2 pode observar-se que a espessura do filme diminui com a temperatura de tratamento térmico. Os autores observaram que para velocidades de extracção muito elevadas os revestimentos eram inomogéneos e, após tratamento térmico, apresentavam tendência para se destacar do substrato. Os autores não referem qual o valor máximo de espessura para o qual se mantinha a aderência do filme. Outros autores referem que $0,40\text{-}0,45\mu\text{m}$ é a espessura máxima que é possível obter para um filme aderente (Strawbridge e James, 1986 e Orgaz e Capel, 1986).

Orgaz e Capel (1986) obtiveram valores de espessura entre 0,1 e $0,4\mu\text{m}$ e mediram estes valores por um método interferométrico.

Maddalena et al. (1988) utilizaram um rugosímetro para medir os valores de espessura e efectuaram as medidas em amostras planas revestidas segundo o mesmo procedimento seguido

para os provetes cilíndricos. Obtiveram valores aproximadamente iguais a 0,2-0,3 μ m.

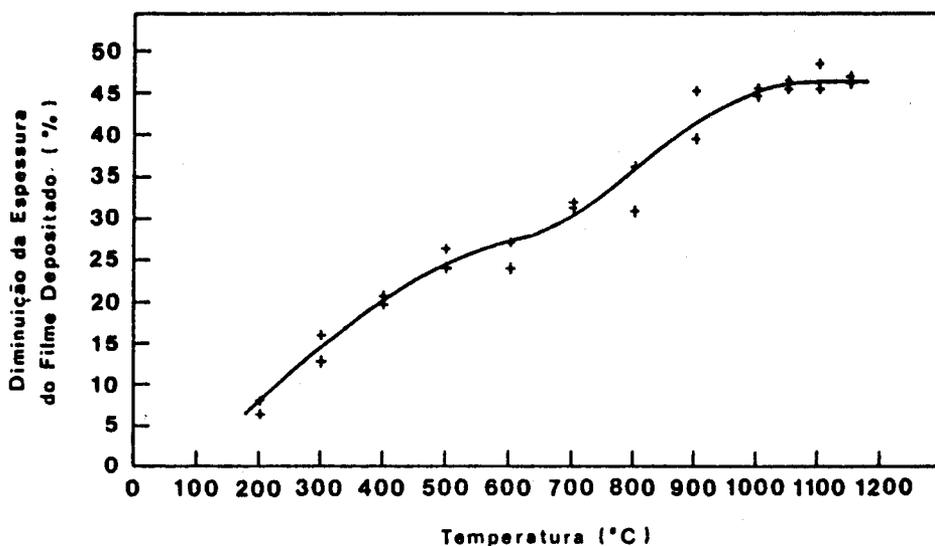


Figura VI-2 - Variação da espessura do filme depositado com a temperatura de tratamento térmico (Fabes et al., 1986).

VI-4.2.3 - Comportamento mecânico de materiais vítreos revestidos por filmes depositados a partir de soluções de alcóxidos.

Fabes et al. (1986) apresentaram um estudo da influência do revestimento por "sol-gel" na resistência mecânica de provetes cilíndricos de sílica.

De acordo com a evolução apresentada na figura VI-3, a percentagem de aumento de resistência é mais elevada para maiores temperaturas de tratamento térmico. Segundo os autores isto deve-se à maior densificação dos filmes tratados a temperaturas mais elevadas, o que está de acordo com a diminuição da espessura dos filmes com a temperatura, figura VI-2. Na figura VI-3 observa-se ainda que para temperaturas inferiores a 400°C praticamente não há aumento de resistência.

Os autores efectuaram ainda dois ensaios com outras velocidades de aquecimento: 1° e 25°C.min⁻¹. De acordo com os seus resultados, figura VI-3, o aumento de resistência era igual para as três velocidades. No entanto o tratamento térmico das amostras pode influenciar o valor das tensões existentes no filme (Cerqua et al., 1988).

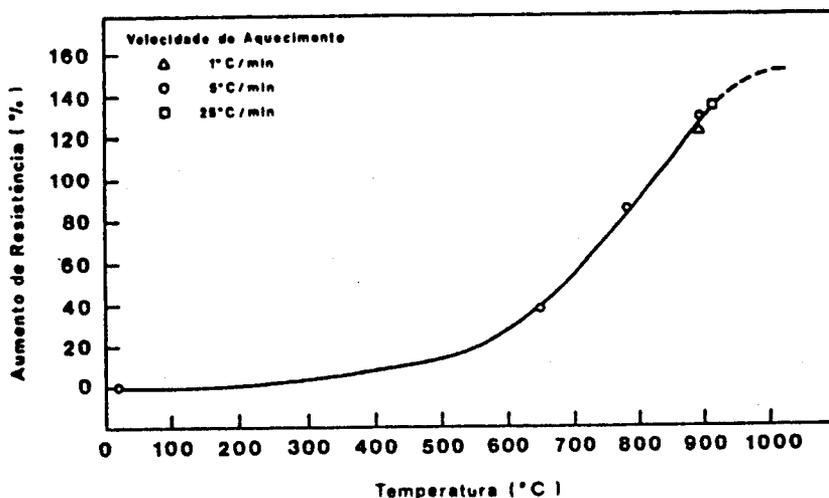


Figura VI-3 - Variação do aumento de resistência (%) com a temperatura de tratamento térmico (Fabes et al., 1986).

De acordo com os resultados de Fabes et al. (1986) não existe qualquer influência da espessura no aumento de resistência. No entanto, o tratamento prévio da superfície do substrato influencia a resistência. Os autores observaram que nos casos em que a superfície dos provetes tinha sido liberta de grupos OH^- (por tratamento em vácuo a 300°C (1 hora) ou em atmosfera de Cl_2 a 250°C (2 horas)) e nos casos em que a deposição tinha sido feita em atmosfera de Ar seco, se obtinham aumentos de resistência muito pequenos. O maior número de grupos OH^- existente na superfície dos provetes revestidos em condições húmidas contribuiria para aumentar a adesão filme-substrato.

Fabes et al. (1986) explicam este comportamento como sendo devido ao facto de a secagem dos filmes depositados sobre as superfícies "secas" ser demasiado rápida, o que introduziria tensões no filme. Os autores consideram que esta hipótese necessita de confirmação experimental. Esta interpretação está de acordo com os resultados de um estudo efectuado por Cerqua et al. (1988). No entanto, mais do que a velocidade de secagem o factor que deve influenciar a adesão é o tipo de ligações substrato-filme que se formam. Estas ligações dependem do estado da superfície do substrato.

Uma das observações feitas por Fabes et al. (1986) é a de que o revestimento reduz a dispersão dos resultados obtidos comparativamente aos valores de dispersão obtidos para provetes

sem qualquer tratamento. Esta mesma redução era observada para os valores de dispersão obtidos para provetes submetidos a abrasão mecânica. Os autores não referem, contudo, os valores numéricos obtidos para a dispersão.

Relativamente ao efeito da dopagem com TiO_2 (15% molar), Fabes et al. (1986), verificaram que a adição deste óxido aumentava ligeiramente a resistência final, o que não atribuem a diferenças de coeficiente de dilatação entre o filme e o substrato mas à maior densificação do filme. O aumento de resistência conferido pela deposição de filmes de sílica foi atribuído pelos autores ao preenchimento das fissuras e à formação de ligações químicas entre o filme e o substrato.

Orgaz e Capel (1986) estudaram a influência da espessura dos filmes no aumento de resistência mecânica de lâminas de vidro sódico-cálcico, figura VI-4. Estudaram também a influência da razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ no aumento de resistência, para diferentes condições ambientais de realização dos testes de resistência mecânica, figura VI-5.

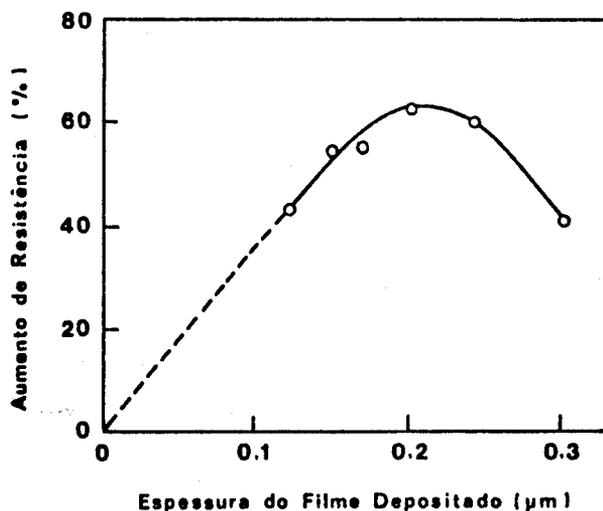


Figura VI-4 - Variação do aumento de resistência (%) com a espessura do filme depositado (Orgaz e Capel, 1986).

De acordo com os resultados obtidos por estes autores, variações na razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ entre 2 e 8 produziam um aumento de resistência entre 45 e 55%, figura VI-5, o que atribuem à maior aderência dos filmes preparados com maior teor em água.

Na figura VI-4 observa-se que existe um valor óptimo de

espessura, $\approx 0,2\mu\text{m}$, ao qual corresponde uma percentagem de aumento de resistência máxima. Os autores atribuíram este comportamento à perda de aderência do filme evidenciada pelo aparecimento de fissuras no próprio filme.

Na figura VI-5 pode observar-se ainda o efeito da humidade atmosférica na resistência dos provetes revestidos por sol-gel. Este efeito foi evidenciado pela realização de testes em atmosfera de N_2 seco, curva A, e em água, curvas B e C. Os autores obtiveram maiores valores de resistência para as amostras testadas em atmosfera de N_2 seco.

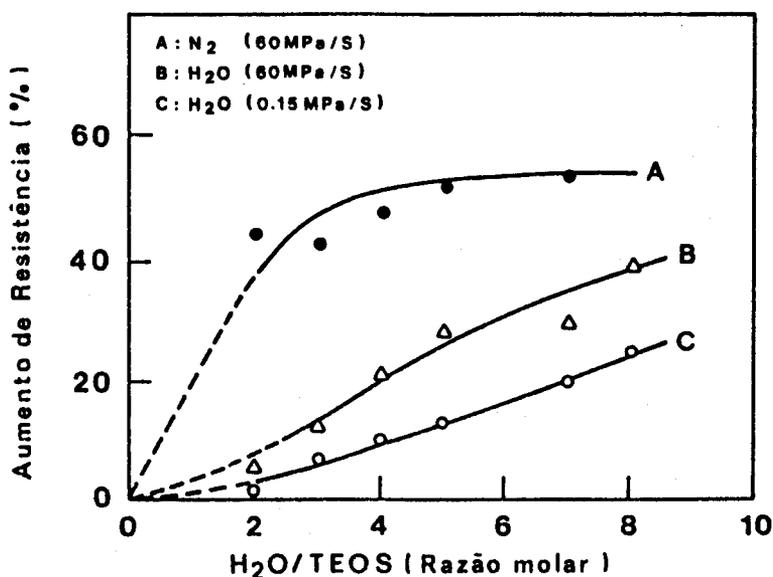


Figura VI-5 - Influência da humidade atmosférica no aumento de resistência (%) de provetes revestidos por filmes finos de sílica (Orgaz e Capel, 1986).

Orgaz e Capel (1986) estudaram ainda a fadiga dinâmica de provetes revestidos por "sol-gel", tendo verificado que amostras testadas em água e com menor velocidade de aplicação de carga, curva C, apresentavam uma resistência inferior à das amostras testadas em água e com maiores velocidades de aplicação de carga, curva B; o que atribuíram à acção da água no crescimento das fissuras. Isto significa então que, a curto prazo, os revestimentos actuam efectivamente como barreira de difusão da água; mas a longo prazo, devido à natureza microporosa dos revestimentos confirmada por microscopia electrónica de transmissão, a água pode penetrar nas fissuras e reduzir a resistência à fadiga. Com base nestes resultados obtidos por Orgaz e Capel (1986) o revestimento de vidros por

"sol-gel" para melhorar as suas propriedades de resistência mecânica e química não apresenta qualquer interesse, excepto se se conseguir eliminar a presença de microporos nos filmes depositados.

Testes de resistência à flexão realizados por Maddalena et al. (1986) com provetes revestidos por filmes de composição $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ tratados previamente em HF e imersos numa solução de Ca(OH)_2 após a deposição e com provetes não revestidos mas sujeitos aos mesmos tratamentos: imersão em HF e na solução de Ca(OH)_2 , mostram que enquanto os provetes sem revestimento apresentam uma diminuição da resistência à flexão, os provetes revestidos por filmes de sílica-zircónia não apresentam variação na resistência à flexão, antes e após imersão em Ca(OH)_2 . Com base nestes resultados os autores consideram que o revestimento de fibras de vidro E com filmes de sílica-zircónia, contendo 20% em peso de ZrO_2 , melhora o comportamento das fibras. Estes autores estudaram ainda o comportamento de amostras de cimento reforçado com fibras revestidas por filmes de sílica e de sílica-zircónia. De acordo com os seus resultados apenas as fibras revestidas com filmes de sílica-zircónia conferiam ao cimento suficiente resistência para aguentar a tensão, o que confirma a tendência observada anteriormente para os provetes de vidro.

Maddalena et al. (1986) prosseguiram o estudo do comportamento mecânico de provetes de vidro sódico-cálcico revestidos por filmes de sílica, zircónia e sílica-zircónia (Maddalena et al., 1988) e analisaram o efeito da composição e espessura do filme, do tratamento com HF e do tempo de ataque por uma solução de Ca(OH)_2 . Observaram que, independentemente da composição do filme depositado, a resistência aumentava com a espessura do filme até um máximo para a espessura de $\approx 0,2\mu\text{m}$. Este comportamento está de acordo com resultados obtidos por Orgaz e Capel (1986) e por Sorarù et al. (1988).

Os resultados do comportamento mecânico de provetes após a sua imersão numa solução de Ca(OH)_2 , obtidos por Maddalena et al. (1988) são diferentes dos obtidos previamente por estes mesmos autores (Maddalena et al., 1986). Os autores explicam esta diferença admitindo a existência de variações na espessura dos filmes preparados nas mesmas condições. Observaram ainda que para menores valores de espessura se obtinha uma

resistência à corrosão mais elevada (Maddalena et al., 1986), o que não explicam mas que pode atribuir-se à melhor qualidade dos filmes com menor espessura.

Em conformidade com as diferenças observadas Maddalena et al. (1988) consideram ser necessário efectuar um estudo mais aprofundado do efeito da espessura para determinar até que ponto é crítico este parâmetro. Significa isto que o estudo da aplicação do método dos alcóxidos na melhoria e/ou alteração das propriedades do substracto está ainda no início. Um dos pontos com mais interesse seria o estudo das condições de deposição por forma a obter filmes espessos, homogéneos e não porosos.

Weibull (1951) apresentou uma função de distribuição estatística baseada no modelo de uma cadeia formada por diversos elos e aplicou-a a vários resultados aleatórios. Segundo a hipótese de Weibull a probabilidade de falha de uma cadeia composta por n elos depende da probabilidade de falha do elo mais fraco. Quer dizer, a cadeia rompe quando o elo mais fraco se rompe. Desta forma a probabilidade de sobrevivência da cadeia, $(1-P_n)$ corresponde à probabilidade de sobrevivência simultânea de todos os seus elos.

$$(1-P_n) = (1-P)^n \quad (\text{VI-7})$$

Se a função de distribuição para a cedência de um único elo apresentar a forma genérica:

$$F(\sigma) = 1 - e^{-\sigma^n} \quad (\text{VI-8})$$

então:
$$P_n = 1 - e^{-n\sigma^n} \quad (\text{VI-9})$$

A equação (VI-9) é também adequada para o estudo da fractura de sólidos. A sua popularidade resulta da relativa simplicidade do correspondente tratamento estatístico de resultados, contrariamente ao que sucede com outras distribuições estatísticas (por exemplo a distribuição normal).

A função $F(\sigma)$ que aparece na equação (VI-9), segundo Weibull deve ser positiva, não decrescente e anular-se para um

valor $\underline{\alpha}$ que não é necessariamente igual a zero. A função mais simples que satisfaz estas condições é dada pela equação:

$$f(\sigma) = [(\sigma - \underline{\alpha})^m] / \alpha_0 \quad (V-10)$$

e assim,

$$F(\sigma) = 1 - e^{-[(\sigma - \underline{\alpha})^m] / \alpha_0} \quad (VI-11)$$

Esta distribuição não tem bases teóricas, no entanto segundo Weibull, quando as variáveis são aleatórias o melhor procedimento é escolher uma função simples, testá-la empiricamente e utilizá-la até que se encontre uma melhor.

Considerando $\underline{\alpha}_0 = 0$ e substituindo a equação (VI-11) na equação (VI-9) tem-se a distribuição de Weibull:

$$P_n = 1 - \exp [-n(\sigma / \sigma_0)^m] \quad (VI-12)$$

Na equação anterior admite-se que as amostras têm todas o mesmo volume e apresentam o mesmo estado de tensões prévias antes do ensaio. Além disso considerou-se $\underline{\alpha} = 0$, o que corresponde a sobreestimar a probabilidade de fractura uma vez que $\underline{\alpha}$ é a tensão máxima à qual a probabilidade de ruptura é ainda igual a zero. Deste modo introduz-se um factor de segurança recomendável em cálculos de dimensionamento. A equação (VI-12) corresponde à distribuição de Weibull bi-parâétrica, em que m é conhecido por módulo de Weibull e α_0 é um parâmetro de escala.

Aplicando logaritmos à equação (VI-12) tem-se:

$$\ln \ln [1 / (1 - P_n)] = m \ln \sigma - m \ln \alpha_0 \quad (VI-13)$$

A representação gráfica de $\ln \ln [1 / (1 - P_n)]$ em função de $\ln \sigma$ é uma recta com declive igual a m .

Normalmente procura-se ajustar esta distribuição a dados de testes de determinação do módulo de ruptura, $\underline{\sigma}$.

Os resultados são ordenados em ordem crescente a partir do menor valor obtido para o módulo de ruptura. A forma mais simples de cálculo da probabilidade cumulativa de falha, P_j , corresponde a $P_j = j / (N + 1)$, sendo N o número de testes e j o número cumulativo para tensões inferiores ou iguais a $\underline{\sigma}_j$.

Sullivan e Lauzon (1986), através da simulação de dados em computadores por técnicas de Monte Carlo e de experimentação com um conjunto de 100 amostras obtiveram

$$P_j = (j-0,5) / n \quad (VI-14)$$

tendo constatado que para este estimador se obtinham módulos de Weibull independentes do número de testes, desde que $N \geq 20$. Para valores $N \approx 10$ os autores aconselham a utilização do estimador seguinte:

$$P_j = (j-3/8) / (n+1/4) \quad (VI-15)$$

Outros autores referem igualmente que a equação (VI-14) permite obter a melhor estimativa do módulo de Weibull (Bergman, 1986 e 1987 e Leppin, 1988).

Por vezes a representação gráfica de $\ln \ln[1/(1-P_n)]$ em função de $\ln \sigma$ desvia-se da linearidade o que, segundo Calvo (1989), significa a existência de diferentes tipos de falha. Orgaz e Capel (1986) atribuíram esses desvios à alteração da distribuição de fissuras existentes no substracto vítreo provocada pelo revestimento do vidro por "sol-gel" com filmes finos vítreos.

O significado físico do módulo de Weibull foi apresentado por Jayatilaka e Trustum (1977) e Trustum e Jayatilaka (1979). Segundo estes autores o módulo de Weibull não tem relação com a micro- ou macroestrutura do material. No entanto, está relacionado com a distribuição do tamanho de fissuras dum material frágil.

Petrovic e Stout (1981) consideram que o módulo de Weibull é um índice do grau de dispersão dos valores medidos de resistência.

Vários autores criticaram a aproximação de Weibull referindo concretamente que esta aproximação não é aplicável a estados de tensão multiaxial (Lamon, 1988; Petrovic e Stout, 1981 e Jayatilaka e Trustum, 1977). Além disso, Lamon (1988) refere que esta aproximação não tem base física e considera a resistência como um dado estatístico heurístico. Petrovic e Stout (1981) referem que na aproximação de Weibull não há qualquer tentativa para fazer uma descrição física das fissuras iniciadoras da fractura.

Orgaz e Capel (1986) utilizaram a distribuição de Weibull para analisar os dados de resistência por eles obtidos.

Na discussão que se segue estes autores designaram por distribuição unimodal uma distribuição em que a representação de $\ln\ln[1/(1-P_r)]$ em função de $\ln\sigma$ não apresenta variação de declive. Quando há variação de declive designam a distribuição por distribuição bimodal.

Segundo Orgaz e Capel (1986) as diferenças de m e σ_0 nas representações de Weibull obtidas para amostras não revestidas e para amostras revestidas a partir de soluções com diferentes valores da razão molar $H_2O/TEOS$ indicam que o revestimento por "sol-gel" alterou a distribuição de fissuras existentes na superfície do substrato vítreo.

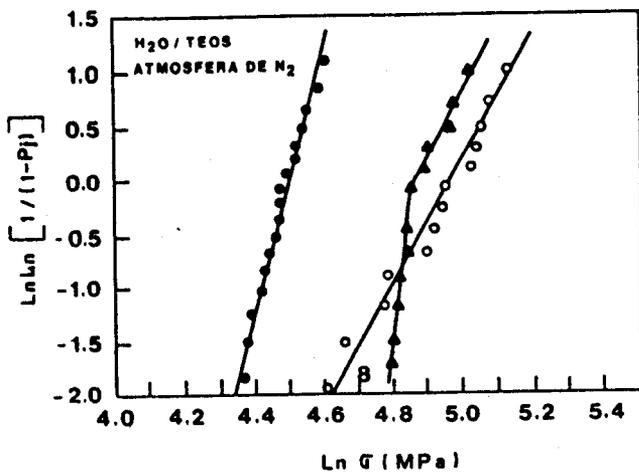
Os autores observaram ainda que os vidros revestidos a partir de soluções com razões molares $H_2O/TEOS$ baixas (=2) apresentam uma distribuição bimodal de fissuras, enquanto os revestidos a partir de soluções preparadas com razões molares $H_2O/TEOS$ elevadas (=7) apresentam uma distribuição unimodal, fig.VI-6a. A medida que a razão molar $H_2O/TEOS$ aumenta as representações de Weibull têm tendência a ser unimodais, o que os autores explicam admitindo que se formam ligações mais fortes entre o revestimento e as paredes laterais das fissuras, devido à maior concentração de grupos OH^- que aumenta a aderência filme-substrato. Esta explicação está de acordo com Fabes et al. (1986) que observaram um aumento da resistência com a razão molar $H_2O/TEOS$.

Orgaz e Capel (1986) observaram ainda que os revestimentos obtidos para velocidades de extracção muito elevadas (30 cm.min^{-1}) apresentavam sempre distribuições de Weibull bimodais, figura VI-6b. Estes revestimentos apresentavam pouca aderência.

Estes autores utilizaram o seguinte estimador para o cálculo do módulo de Weibull:

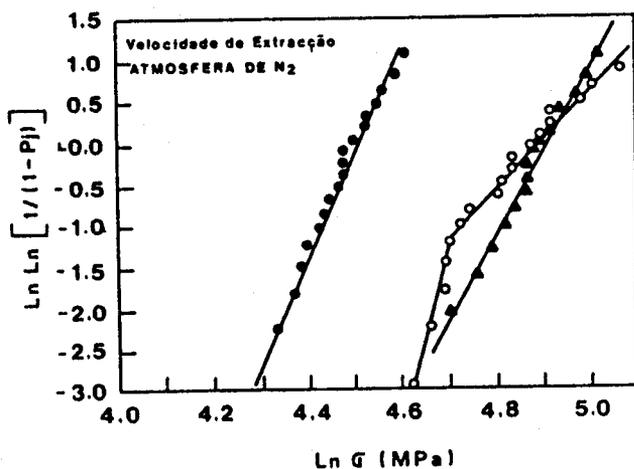
$$P_j = j/(n+1) \quad (VI-16)$$

o que de acordo com estudos de Bergman (1986) não conduz a melhor estimativa do módulo de Weibull.



(a)

● provetes não revestidos
 $H_2O/TEOS=2$
 ▲ $H_2O/TEOS = 7$



(b)

● provetes não revestidos
 $v = 5 \text{ cm.min}^{-1}$
 ▲ $v = 21 \text{ cm.min}^{-1}$

Figura VI-6 - Distribuições de Weibull. Influência da razão molar $H_2O/TEOS$ e da velocidade de extracção (Orgaz e Capel, 1986).

Os autores baseando-se nos resultados anteriores concluem que é possível que os revestimentos de SiO_2 provoquem uma redução do tamanho das fissuras superficiais, ao preencherem essas fissuras. No entanto, este tipo de revestimento origina uma maior dispersão de fissuras como consequência da microestrutura destes filmes vítreos. Após observação por microscopia electrónica de transmissão os autores verificaram que a microestrutura dos filmes é constituída por microporos interligados e que por coalescência destes microporos se podem formar poros de maiores dimensões. Obviamente isto tem efeitos negativos nas propriedades protectoras do filme além de produzir revestimentos desiguais.

VI-5 - PARTE EXPERIMENTAL.

VI-5.1 - SELECÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES.

Na primeira parte deste estudo estabeleceram-se as condições de obtenção de geles nos sistemas de composição escolhidos, estudou-se a evolução térmica desses geles e caracterizaram-se os materiais obtidos.

Pretende-se agora estudar a aplicação do método dos alcóxidos na deposição de filmes finos vítreos sobre vidro comum tendo em vista o aumento da sua resistência mecânica.

Para a preparação de geles monolíticos realizou-se um número considerável de ensaios o que corresponde a um igual número de condições de preparação de soluções. Assim, foi necessário seleccionar, para cada sistema e para cada composição, as condições de preparação das soluções a utilizar na deposição de filmes finos vítreos sobre vidro pelo método de imersão ("dip-coating").

Os critérios gerais utilizados nessa escolha foram: baixas razões molares $H_2O/Alcóxido(s)$, e hidrólise realizada em meio ácido, que seriam as condições mais adequadas à preparação de soluções estáveis.

Realizaram-se ensaios prévios de deposição em que as condições de preparação das soluções eram exactamente iguais às utilizadas na preparação de geles monolíticos. Os teores em etanol dessas soluções correspondem à quantidade mínima de etanol necessária para garantir a miscibilidade das várias fases presentes e/ou para assegurar a solubilidade de alguns dos compostos utilizados. Verificou-se na maior parte dos casos que, para teores tão baixos em etanol como os usados na obtenção de blocos monolíticos, os filmes obtidos não eram aderentes, sendo necessário alterar as condições de preparação das soluções. Além disso, também outras propriedades directamente relacionadas com a qualidade dos filmes: homogeneidade, ausência de precipitados e transparência, vieram acrescentar alterações ao processo de preparação das soluções.

A análise destas propriedades teve um carácter eminentemente empírico baseando-se em microscopia óptica dos filmes obtidos. Nomeadamente em relação à aderência não se realizaram ensaios quantitativos considerando-se aderentes os

filmes que, após tratamento térmico, não se destacavam do substrato.

Para efectuar a deposição utilizou-se o elevador apresentado na figura VI-7.

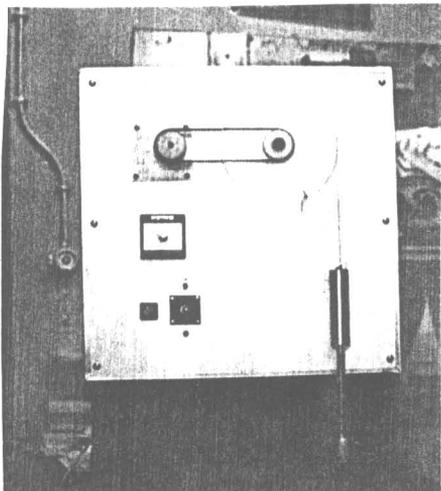


Figura VI-7 - Elevador utilizado na deposição dos filmes.

Depois da deposição os provetes cilíndricos de vidro Pyrex destinados à realização de ensaios de resistência mecânica, eram colocados verticalmente, apoiados no extremo não recoberto, em placas de fibra cerâmica e mantidos durante 60 minutos a 60°C. Em seguida foram tratados termicamente num forno de Kanthal.

Para determinar as espessuras dos filmes obtidos realizou-se a deposição sobre lâminas de microscópio de vidro sódico-cálcico, devido à dificuldade em efectuar medidas em provetes cilíndricos com o método utilizado. Após a deposição, decorridos 1 a 2 minutos, riscava-se a superfície com um estilete de aço inoxidável (bisturi), medindo-se a seguir o perfil da superfície com um rugosímetro da marca Perthometer (Perthen-Mahr), modelo S6P, equipado com um apalpador microgeométrico padrão, tipo RT, de duplo patim.

Efectuaram-se 3 a 4 medidas em cada amostra verificando-se que os valores obtidos não se diferenciavam significativamente. Cada uma das medidas foi realizada em zonas diferentes do "risco" a fim de evitar que as medidas de espessura fossem influenciadas por quaisquer inomogeneidades localizadas. As espessuras obtidas referem-se a amostras tratadas a 500°C. Neste estudo considera-se que os valores de espessura dos

filmes tratados a 550 e a 600°C são semelhantes aos valores que se obtêm após tratamento a 500°C de acordo com resultados obtidos por Fabes et al. (1986).

Outra aproximação que se faz neste estudo é considerar-se que a espessura dos filmes que se obtêm é a mesma quer a deposição se efectue sobre vidro de silicato sódico-cálcico ou sobre vidro Pyrex.

Em seguida descreve-se a realização de ensaios preliminares de deposição que tinham como objectivo escolher as condições experimentais de preparação das soluções que permitiam obter filmes aderentes, homogêneos e transparentes e com valores de espessura o mais elevados possível.

VI-5.1.1 - SISTEMA SiO_2 - ZrO_2 .

O estudo de deposição de filmes finos vítreos sobre vidro iniciou-se a partir de soluções preparadas com AcAcZr. Posteriormente, de acordo com as observações atrás mencionadas referentes à obtenção de blocos monolíticos optou-se pela substituição do AcAcZr pelo PrZr. Anteriormente à substituição do AcAcZr pelo PrZr realizou-se uma série de ensaios preliminares de deposição para estudar a influência de diversos parâmetros experimentais na espessura dos filmes.

VI-5.1.1.1 - Ensaios efectuados com o AcAcZr. Parâmetros que influenciam a espessura.

De acordo com ensaios prévios de deposição verificou-se que a utilização de razões molares EtOH/TEOS superiores a 9 permitia obter filmes aderentes com composição $90\text{SiO}_2.10\text{ZrO}_2$, para velocidades de extracção até $23\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Estudou-se em seguida a variação da espessura de filmes de composição $90\text{SiO}_2.10\text{ZrO}_2$ em função da razão molar EtOH/TEOS, do tempo de envelhecimento da solução e em função da velocidade de extracção.

Segundo os resultados representados graficamente na figura VI-8 a espessura do filme obtido diminui com o teor em etanol da solução e de acordo com a figura VI-9 aumenta com o tempo de envelhecimento da solução. Esta variação da espessura com o

teor em etanol e o tempo de envelhecimento da solução está de acordo com os estudos citados no Capítulo II.

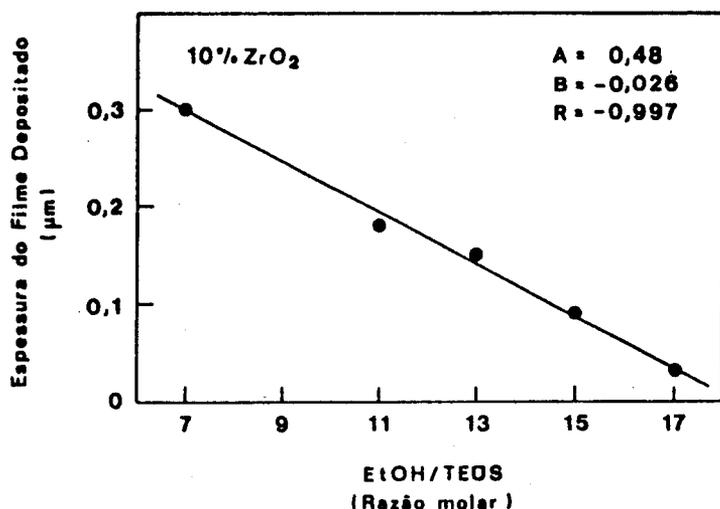


Figura VI-8 - Variação da espessura do filme depositado com o teor em etanol da solução.

Na figura VI-10 representam-se graficamente os valores do logaritmo da espessura em função do logaritmo da velocidade de extracção. Verifica-se que se obteve uma relação linear do tipo:

$$\log d \approx \log k + n \log v, \quad (\text{VI-18})$$

tendo-se obtido um declive igual a 0,64, aproximadamente igual ao valor de 2/3 proposto por Pulker (1984). Esta representação corresponde às espessuras da tabela VI-1.

Para a composição $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{ZrO}_2$ verificou-se que uma solução preparada com as seguintes razões molares: $\text{EtOH}/\text{TEOS}=17$, $\text{H}_2\text{O}/(\text{TEOS}+\text{AcAcZr})=4$ e $\text{HCl}/(\text{TEOS}+\text{AcAcZr})=0,8$ permitia obter filmes aderentes. Esta solução foi escolhida para a realização duma primeira série de ensaios mecânicos.

Devido às condições experimentais existentes no laboratório onde estes ensaios foram realizados não foi possível efectuar o envelhecimento das soluções a temperatura controlada.

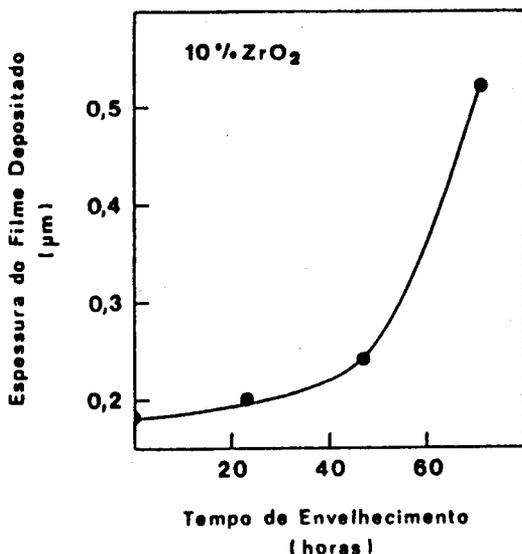


Figura VI-9 - Variação da espessura do filme com o tempo de envelhecimento da solução.

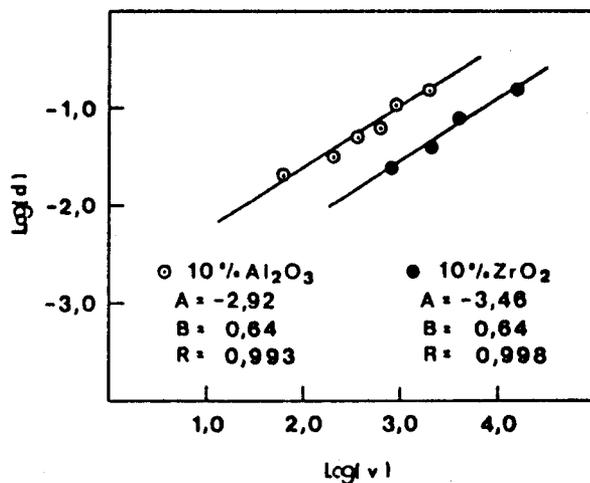


Figura VI-10 - Variação da espessura do filme em função da velocidade de extracção.

Tabela VI-1 - Variação da espessura do filme em função da velocidade de extracção.

Composição do filme (% molar)	Velocidade de extracção (cm.min ⁻¹)	Espessura (µm)
90SiO ₂ .10ZrO ₂	19	0,20
	26	0,26
	37	0,33
	66	0,46
90SiO ₂ .10Al ₂ O ₃	6	0,18
	10	0,22
	13	0,27
	16	0,30
	19	0,37
	26	0,44

VI-5.1.1.2 - Ensaios efectuados com o PrZr.

Para efectuar a deposição utilizou-se uma solução preparada em condições semelhantes às do ensaio 10Zr-11, tabela III-2, Capítulo III, excepto no referente aos valores das razões molares $H_2O/Alcóxidos$ e $EtOH/TEOS$ que, neste caso, são iguais a 4 e 11, respectivamente. Para controlar a viscosidade das soluções e a espessura dos filmes envelheceram-se as soluções a $30^\circ C$ durante 24 horas, antes de se efectuar a deposição do filme. Durante a deposição manteve-se a solução imersa em gelo fundente para impedir o avanço das reacções de hidrólise e/ou polimerização.

Na tabela VI-2 apresentam-se as espessuras obtidas para filmes com 10% molar em ZrO_2 para três razões molares $EtOH/TEOS$ e para diferentes velocidades de extracção. A solução A corresponde às seguintes razões molares: $H_2O/Alk.=4$, $HCl/TEOS=0.03$, $HNO_3/PrZr=1$ e $EtOH/TEOS=9$. A solução resultante foi mantida a $30^\circ C$ durante 24 horas, antes da deposição com velocidade de extracção igual a 10, 16 e 26 $cm.min^{-1}$. As soluções B e C correspondem a diluição com etanol da solução A, envelhecida durante 24 horas a $30^\circ C$, até obter razões molares $EtOH/TEOS$ iguais a 11 e 13, respectivamente. As soluções B e C foram homogeneizadas por agitação magnética, o que permitiu manter os recipientes que continham as soluções permanentemente tapados e evitar desta forma a evaporação dos constituintes voláteis. A seguir a cada uma das diluições efectuava-se a deposição para as velocidades de extracção anteriormente referidas. Durante o tempo em que decorreu a deposição dos filmes mantiveram-se as soluções em gelo.

Tabela VI-2 - Espessuras de filmes com 10% molar em ZrO_2 obtidos a partir de soluções com razões molares: $H_2O/Alc.=4$, $HCl/TEOS=0,03$ e $HNO_3/PrZr=1$, envelhecidas a $30^\circ C$ (24 horas).

Velocidade de extracção ($cm.min^{-1}$)	Espessura (μm)		
	$EtOH/TEOS=9$	$EtOH/TEOS=11$	$EtOH/TEOS=13$
10	0,27	0,20	0,18
16	0,32	0,26	0,20
26	---	0,32	0,20

(*) filme sem aderência.

A razão EtOH/TEOS=11 foi escolhida para efectuar a deposição de filmes de composição $90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{ZrO}_2$ sobre provetes cilíndricos de vidro Pyrex com vista à realização posterior de ensaios mecânicos (2ª série).

Prepararam-se ainda soluções com 20 e 30% molar em ZrO_2 . As condições experimentais utilizadas na preparação das soluções das três composições estão indicadas na tabela VI-3 e na tabela VI-4 indicam-se as espessuras obtidas. A diferença observada nas espessuras obtidas para as três composições deste sistema não se deve atribuir à diferença no teor em ZrO_2 mas à diferente viscosidade das soluções que é influenciada pelas condições de preparação, como se referiu em VI-2.1.

A segunda série de ensaios mecânicos foi realizada com soluções preparadas com PrZr devido a ter-se observado que os blocos monolíticos preparados a partir de TEOS e PrZr se apresentavam transparentes até $\approx 850^\circ\text{C}$, independentemente da composição (Capítulo III). Pelo contrário, os materiais preparados com TEOS e AcAcZr com teores iguais ou superiores a 30% molar em ZrO_2 apresentavam-se a partir de 450°C brancos, opacos e com fraca resistência mecânica, desagregando-se facilmente durante o seu manuseamento.

Verificou-se ainda, por observação no microscópio óptico, que os filmes obtidos a partir de soluções preparadas com AcAcZr apresentavam inomogeneidades devidas, possivelmente, a segregação do ZrO_2 . Os filmes finos obtidos a partir de PrZr apresentam-se mais homogéneos e em princípio deverão conferir ao substracto melhores propriedades de resistência mecânica e possivelmente química.

Tabela VI-3 - Condições de preparação de soluções de $(100-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{ZrO}_2$ utilizadas no revestimento de provetes cilíndricos de vidro Pyrex (2ª série de ensaios mecânicos).

Composição do filme (% molar)	Razões Molares			
	EtOH/TEOS	H ₂ O/Alk.	HCl/Alk.	HNO ₃ /Alk.
90SiO ₂ . 10ZrO ₂	11,0	4,0	0,027	0,1
80SiO ₂ . 20ZrO ₂	19,0	"	0,024	0,2
70SiO ₂ . 30ZrO ₂	25,0	"	0,021	0,3

Tabela VI-4 - Espessuras de filmes com composição $(100-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{ZrO}_2$ obtidos para a 2ª série de ensaios mecânicos. Condições de preparação das soluções indicadas na tabela VI-2.

Composição do filme (% molar)	Espessura (μm)		
	Velocidade de extracção ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$)		
	10	16	26
$90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{ZrO}_2$	0,20	0,26	0,32
$80\text{SiO}_2 \cdot 20\text{ZrO}_2$	0,22	0,27	0,37
$70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{ZrO}_2$	0,20	0,27	0,36

VI-5.1.2 - SISTEMA SiO_2 - TiO_2 .

Para a composição $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{TiO}_2$ foi possível depositar filmes a partir de uma solução preparada com razões molares: $\text{EtOH}/\text{TEOS}=15$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Alk}=4,0$ e $\text{HCl}/\text{Alk}=0,070$ e envelhecida durante 24 horas a temperatura ambiente. Para a realização da primeira série de ensaios mecânicos, parágrafo VI-5.2.1, depositou-se sobre provetes cilíndricos de vidro Pyrex um filme de composição $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{TiO}_2$ a partir de uma solução preparada nestas condições. As velocidades de extracção utilizadas foram iguais a 10, 16 e 23 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e as espessuras obtidas estão indicados na tabela VI-11. O facto de se envelhecer esta solução sem controlo da temperatura não permitiu a reprodução das condições experimentais quando se realizou uma segunda série de ensaios mecânicos. Neste caso efectuou-se o envelhecimento das soluções em condições controladas, 30°C durante 24 horas, verificando-se que só era possível obter filmes aderentes de composição $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{TiO}_2$ para razões molares $\text{EtOH}/\text{TEOS} \geq 21$, tabela VI-6.

Tabela VI-5 - Espessura de filmes de composição $90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{TiO}_2$ para diferentes velocidades de extracção. Razões molares $\text{EtOH}/\text{TEOS} = 11$ e 13 , $\text{H}_2\text{O}/\text{Alk}.=4$ e $\text{HCl}/\text{Alk}.=0,085$.

Velocidade de extracção ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$)	Espessura (μm)	
	$\text{EtOH}/\text{TEOS}=11$	$\text{EtOH}/\text{TEOS}=13$
10	0,19	0,16
16	0,26	0,21
23	0,32	0,25
26	0,34	0,29

Para a composição $90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{TiO}_2$ escolheu-se o ensaio 10Ti-2, tabela IV-1, Capítulo IV, anteriormente utilizado na preparação de blocos monolíticos e que corresponde à preparação de uma solução com as seguintes razões molares: $\text{EtOH}/\text{TEOS}=3,0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Alk.}=4,0$ e $\text{HCl}/\text{Alk.}=0,085$. Em seguida diluiu-se esta solução até atingir as razões molares $\text{EtOH}/\text{TEOS} = 11$ e 13 . O procedimento seguido para a deposição de filmes foi idêntico ao descrito para a obtenção de filmes de composição $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ a partir de soluções preparadas com PrZr, isto é envelhecimento da solução durante 24 horas a 30°C e permanência em gelo fundente durante o processo de deposição.

Na tabela VI-5 indicam-se as espessuras obtidas para os filmes depois de tratados termicamente a 500°C durante 60 minutos. Para a deposição de filmes desta composição sobre provetes destinados à realização de ensaios mecânicos escolheu-se a solução preparada com razão molar $\text{EtOH}/\text{TEOS} = 11$ porque permite obter filmes com espessuras aproximadamente iguais às obtidas para os filmes de composição $90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{ZrO}_2$.

Tabela VI-6 - Condições de preparação de soluções de composição $(100-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ utilizadas na deposição de filmes (2ª série de ensaios mecânicos).

Composição do filme (% molar)	Razões Molares		
	EtOH/TEOS	H ₂ O/Alk.	HCl/Alk.
$90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{TiO}_2$	11,0	4,0	0,085
$80\text{SiO}_2 \cdot 20\text{TiO}_2$	17,0	"	0,080
$70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{TiO}_2$	21,0	"	0,070

Tabela VI-7 - Espessuras de filmes com composição $(100-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ (2ª série de ensaios mecânicos). Condições de deposição indicadas na tabela VI-5.

Composição do filme (% molar)	Espessura (μm)		
	Velocidade de extracção ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$)		
	10	16	26
$90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{TiO}_2$	0,19	0,26	0,34
$80\text{SiO}_2 \cdot 20\text{TiO}_2$	0,18	0,23	0,28
$70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{TiO}_2$	0,19	0,23	0,31

Para as composições com 20 e 30% molar em TiO_2 utilizaram-se as condições de preparação referidas na tabela VI-6 e na tabela VI-7 indicam-se as espessuras obtidas. As

condições experimentais referidas na tabela VI-6 foram as utilizadas na realização da segunda série de ensaios mecânicos.

VI-5.1.3 - SISTEMA SiO_2 - Al_2O_3 .

Iniciou-se o estudo das condições de deposição de filmes para a composição 70SiO_2 - $30\text{Al}_2\text{O}_3$. O único ensaio em que se obtiveram filmes "semi-transparentes" corresponde às razões molares: $\text{EtOH}/\text{TEOS}=20$, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=10$ e $\text{HCl}/\text{TEOS}=0,2$ e foi escolhido para revestir provetes cilíndricos de vidro Pyrex destinados à realização da primeira série de ensaios mecânicos. No entanto estes filmes apresentavam inomogeneidades que não foi possível eliminar, atribuindo-se a sua presença ao teor elevado em Al_2O_3 . Além disso foi necessário aumentar o teor em água para diminuir a opacidade dos filmes.

Para a realização da segunda série de ensaios mecânicos prepararam-se soluções com 10 e 20% molar em Al_2O_3 com condições experimentais mais rigorosas: envelhecimento a temperatura constante (30°C) e deposição efectuada com as soluções imersas em gelo fundente, tabela VI-8. Na tabela VI-9 indicam-se as espessuras dos filmes obtidos. Na figura VI-10 em que se representa $\log d$ em função de $\log v$ observa-se que se obtém uma relação aproximadamente linear ($R=0,993$) com um declive igual a $0,64$ ($\approx 2/3$) tal como se obteve para filmes com 10% molar em ZrO_2 e foi proposto por Pulker (1984).

Tabela VI-8 - Condições de preparação de soluções com 10 e 20% molar em Al_2O_3 utilizadas na deposição de filmes. (2ª série de ensaios mecânicos). Envelhecimento das soluções a 30°C durante 24 horas.

Composição do filme (% molar)	Razões Molares		
	EtOH/TEOS	$\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$	HCl/TEOS
90SiO_2 - $10\text{Al}_2\text{O}_3$	18,0	4,0	0,2
80SiO_2 - $20\text{Al}_2\text{O}_3$	18,0	10,0	0,2

Tabela VI-9 - Espessuras de filmes com 10 e 20% molar em Al_2O_3 (2ª série de ensaios mecânicos). Condições de deposição indicadas na tabela VI-7.

Composição do filme (% molar)	Espessura (μm)		
	Velocidade de extracção ($cm.min^{-1}$)		
	10	16	26
90SiO ₂ .10Al ₂ O ₃	0,18	0,24	0,45
80SiO ₂ .20Al ₂ O ₃	0,26	0,32	0,44

VI-5.1.4 - SISTEMA SiO₂.

Para estudar o efeito da composição dos filmes na resistência mecânica do substrato depositaram-se filmes de sílica pura.

Na tabela VI-11 indicam-se os valores de espessura de filmes de 100SiO₂ correspondente a uma primeira série de ensaios mecânicos. Estes filmes correspondem às seguintes razões molares: EtOH/TEOS=9, H₂O/TEOS=4 e HCl/TEOS=0,2. Devido a impossibilidade de utilização prolongada numa estufa não foi possível envelhecer esta solução a temperatura controlada.

VI-5.2 - EFEITO DOS FILMES NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DO SUBSTRATO.

Para verificar se a deposição de filmes finos vítreos pelo método dos alcóxidos exerce alguma influência sobre a resistência mecânica do substrato vítreo determina-se o módulo de ruptura de provetes cilíndricos de Pyrex revestidos por estes filmes.

VI-5.2.1 - ENSAIOS I.

VI-5.2.1.1 - Condições de deposição e de realização dos ensaios mecânicos.

Na tabela VI-10 resumem-se as condições de preparação das soluções utilizadas na deposição de filmes finos vítreos sobre provetes de vidro Pyrex. Estas condições correspondem à obtenção das espessuras mais elevadas sem a ocorrência de

separação do filme do substracto. Na tabela VI-11 indicam-se as espessuras obtidas.

Para efectuar a deposição utilizaram-se provetes cilíndricos de vidro Pyrex comercial com 4 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento. Antes de se efectuar a deposição os provetes foram lavados com água e detergente e passados por etanol sendo secos a 60°C. Para assegurar uma velocidade de extracção constante utilizou-se o elevador apresentado na figura VI-7 com velocidades de extracção de 10, 16 e 23 cm.min⁻¹. Depois de efectuada a deposição os provetes foram colocados a 60°C durante uma hora e em seguida tratados termicamente, em ar, num forno de Kanthal com uma câmara com as seguintes dimensões: 120x225x360mm. A velocidade de aquecimento foi igual a 10°C.min⁻¹ seguido de patamar a 500, 550 ou 600°C, durante uma hora. Provetes de referência (não revestidos) foram tratados simultâneamente com os provetes revestidos. Este procedimento destinava-se a evitar que o recozimento mascarasse os efeitos dos filmes.

Tabela VI-10 - Condições de preparação de soluções utilizadas na deposição de filmes (1ª série de ensaios mecânicos). Envelhecimento das soluções a temperatura ambiente durante 24 horas.

Composição do filme (% molar)	Razões Molares		
	EtOH/TEOS	H ₂ O/TEOS	HCl/TEOS
100SiO ₂	9,0	4,0	0,2
70SiO ₂ .30ZrO ₂	17,0	6,0	0,8*
70SiO ₂ .30TiO ₂	15,0	6,0	0,1
70SiO ₂ .30Al ₂ O ₃	20,0	10,0	0,2

Tabela VI-11 - Espessuras de filmes depositados a partir das soluções indicadas na tabela VI-10.

Composição do filme (% molar)	Espessura (µm)		
	Velocidade de extracção (cm.min ⁻¹)		
	10	16	23
100SiO ₂	0,20	0,25	0,32
70SiO ₂ .30ZrO ₂	0,21	0,28	0,34
70SiO ₂ .30TiO ₂	0,23	0,30	0,35
70SiO ₂ .30Al ₂ O ₃	0,27	0,32	0,40

Para calcular o módulo de ruptura, σ , utilizou-se a Norma ASTM, C158-80:

$$\sigma = (5,09 Q.A) / B.D^2 \quad (V-19)$$

em que Q , é a carga de ruptura, A , é a separação entre os extremos adjacentes dos apoios de carga e de suporte, e B e D , são respectivamente, o diâmetro horizontal e vertical dos provetes cilíndricos. Expressando Q em Newton e A , B e D em milímetros, σ expressa-se em N/mm^2 ou seja em MPa.

A carga de ruptura, Q , determinou-se experimentalmente a partir do método de flexão a quatro apoios, utilizando-se uma máquina universal de ensaios Instron, modelo 1114. A velocidade de ensaio foi igual a $0,01cm.min^{-1}$ e $A = 6mm$.

A geometria dos pontos de apoio era a disponível no laboratório onde se realizaram os ensaios.

Nesta fase do trabalho utilizaram-se oito amostras para cada determinação do módulo de ruptura.

VI-5.2.1.2 - Resultados e discussão.

Para analisar os resultados calculou-se o aumento de resistência, % Res., que se definiu da seguinte forma:

$$\% \text{ Res.} = [(\bar{\sigma}_t - \bar{\sigma}_r) / \bar{\sigma}_r] (x100) \quad (V-20)$$

em que $\bar{\sigma}_t$, é o módulo de ruptura médio obtido para os provetes de vidro revestidos por um filme com uma dada composição e, $\bar{\sigma}_r$, é o módulo de ruptura médio obtido para os respectivos provetes de referência.

Na tabela VI-12 indicam-se os valores de módulo de ruptura médio ($\bar{\sigma}$) obtidos e o respectivo desvio padrão, θ_{n-1} . Neste caso em que o tamanho da amostra é inferior a 30, θ_{n-1} permite uma melhor estimativa do desvio padrão da população do que θ_n . Os valores de desvio padrão obtidos variam entre 4 a 18, para provetes revestidos e entre 6 a 14 para os provetes de referência. O revestimento origina, na maior parte dos casos, uma diminuição do desvio padrão. No entanto, em alguns casos, os provetes revestidos por filmes mais espessos apresentam maior desvio padrão. Esta tendência é mais notória para os

provetes tratados a 600°C e aparentemente não depende da composição do filme. O facto de os valores de θ_{n-1} serem mais elevados para os provetes revestidos por filmes mais espessos pode dever-se a falta de reproducibilidade das condições de deposição. O facto de isto se observar principalmente para os filmes mais espessos pode dever-se ao facto destes filmes serem obtidos para maiores velocidades de extracção, em que a interacção entre o filme e o substracto é prejudicada porque o tempo de contacto é menor. Além disso, uma maior velocidade pode originar o aparecimento de inomogeneidades no filme.

Observa-se também, em alguns casos, que se obtiveram maiores desvios padrão para provetes revestidos do que para provetes de referência, o que pode ser uma consequência de as microfissuras poderem permanecer activas mesmo quando cobertas por uma película de filme devido a diferenças na interacção filme-microfissura provocadas pela deposição.

Na tabela VI-13 apresentam-se os valores de percentagem de aumento de resistência, % Res., obtidos para provetes revestidos com filmes de diferente composição e espessura após tratamento térmico durante 1 hora a 500, 550 e 600°C. Na figura VI-11 representam-se graficamente estes valores em função da espessura do filme depositado e na figura VI-12 representam-se em função da temperatura de tratamento térmico.

Tabela VI-12 - Módulo de ruptura médio ($\bar{\sigma}$) e desvios padrão (θ_{n-1}) obtidos após tratamento térmico a 500, 550 e 600°C durante 1 hora.

Composição do filme (% molar)	T (°C)	Velocidade de extracção (cm.min ⁻¹)						Provetes de Referência	
		10		16		23			
		$\bar{\sigma}$ (MPa)	θ_{n-1}	$\bar{\sigma}$ (MPa)	θ_{n-1}	$\bar{\sigma}$ (MPa)	θ_{n-1}	$\bar{\sigma}$ (MPa)	θ_{n-1}
100SiO ₂	500	118	7	121	9	120	4	86	14
	550	114	12	121	11	112	6	87	12
	600	130	15	132	14	144	16	82	11
70SiO ₂ .30ZrO ₂	500	107	6	106	8	104	4	86	14
	550	107	4	107	9	110	7	89	13
	600	121	12	136	9	121	14	82	11
70SiO ₂ .30TiO ₂	500	80	16	100	8	97	13	86	14
	550	100	9	109	11	102	10	89	13
	600	113	14	135	11	137	18	82	11
70SiO ₂ .30Al ₂ O ₃	500	117	8	116	15	105	6	99	6
	550	115	10	112	13	111	9	87	12
	600	101	8	114	5	117	13	109	7

Na figura VI-11 observa-se que o maior aumento de resistência (% Res.) não corresponde sempre à maior espessura do filme, independentemente da sua composição e da temperatura de tratamento térmico. Em alguns casos, para provetes revestidos com filmes de composição $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{ZrO}_2$, tratados a 500°C e de composição $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Al}_2\text{O}_3$, tratados a 500 e 550°C , os valores de %Res. apresentam uma tendência para diminuir com o aumento de espessura do filme. Contudo, na maior parte dos casos, os valores de %Res. apresentam um máximo para uma espessura intermédia. Apenas no caso de provetes revestidos com filmes de sílica pura tratados a 600°C se verificou um aumento relativamente acentuado de %Res. com a espessura do filme.

Tabela VI-13 - Aumento de resistência, % Res., obtido para provetes de vidro Pyrex revestidos com filmes com diferentes composições após tratamento térmico a 500 , 550 e 600°C durante 1 hora.

Composição do filme (% molar)	T ($^\circ\text{C}$)	Velocidade de extracção ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$)					
		10		16		23	
		% Res.	d(μm)	% Res.	d(μm)	% Res.	d(μm)
100SiO_2	500	37		41		40	
	550	31	0,20	39	0,25	29	0,32
	600	58		61		76	
$70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{ZrO}_2$	500	24		23		21	
	550	20	0,21	20	0,28	24	0,34
	600	48		66		48	
$70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{TiO}_2$	500	0		16		13	
	550	12	0,23	22	0,30	15	0,35
	600	38		65		67	
$70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Al}_2\text{O}_3$	500	18		17		6	
	550	32	0,27	29	0,32	28	0,40
	600	0		5		7	

Para os provetes revestidos com filmes de composição $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{ZrO}_2$ tratados a 550°C e de composição $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{TiO}_2$ e $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Al}_2\text{O}_3$ tratados a 600°C , verificou-se também um aumento de % Res. com a espessura do filme. No entanto este aumento é muito pouco acentuado.

Os valores de % Res. mais elevados obtiveram-se para provetes revestidos com filmes de composição 100SiO_2 para todas as temperaturas de tratamento térmico. A influência das outras

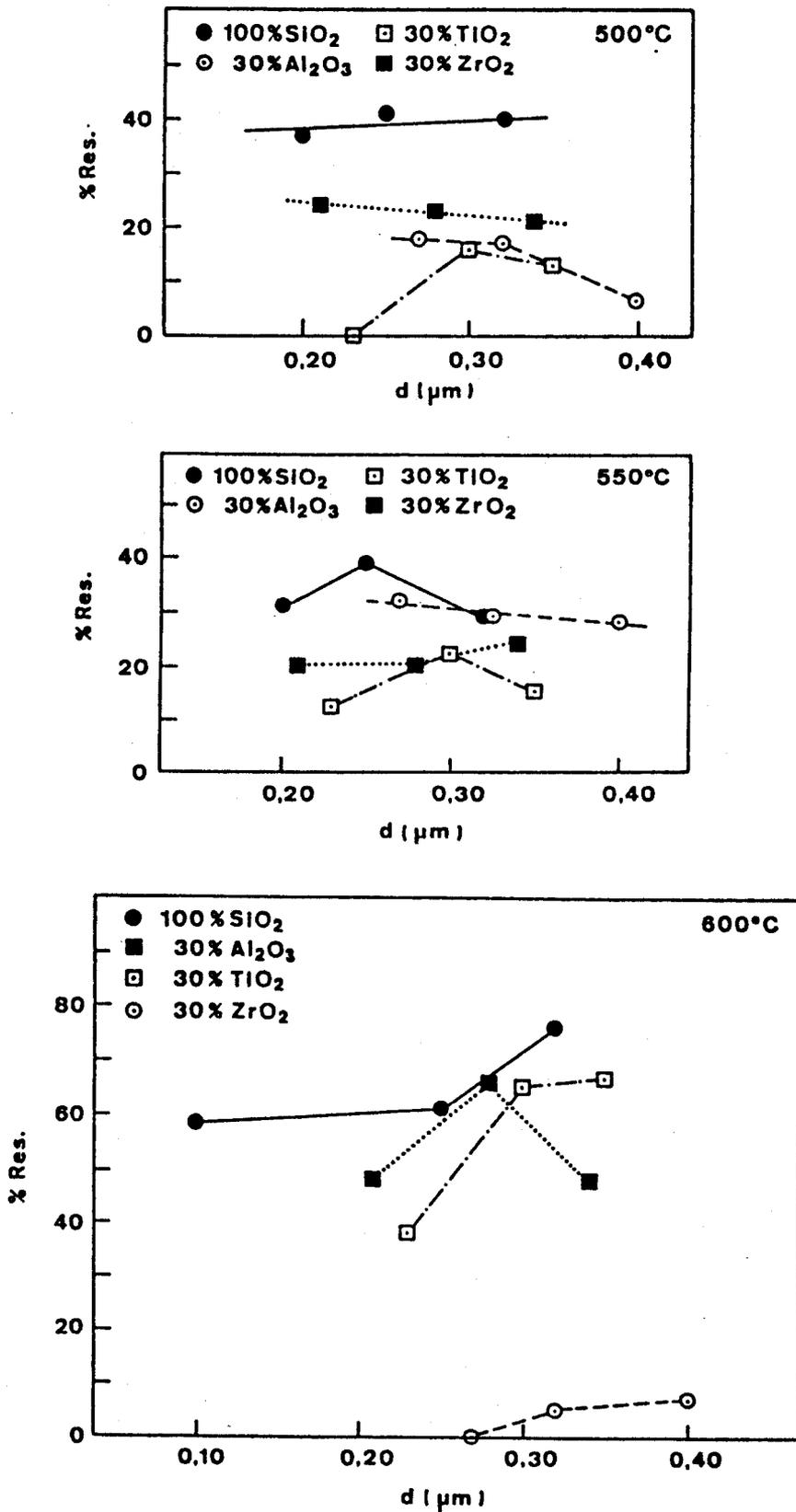


Figura VI-11 - Aumento de resistência (%) em função da espessura do filme depositado, para filmes com diferentes composições, tratados 1 hora a (a)- 500°C, (b)- 550°C e (c)- 600°C.

composições não é tão clara e aparentemente varia com a temperatura de tratamento térmico.

Na figura VI-12 observa-se que existe uma tendência para o aumento de % Res. com a temperatura de tratamento térmico dos provetes. Os valores obtidos para os provetes tratados a 600°C são notoriamente mais elevados, excepto no caso dos provetes revestidos com filmes de composição $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Al}_2\text{O}_3$ em que o valor mais elevado de % Res. se obteve para provetes tratados a 550°C. Este aumento de % Res. com a temperatura de tratamento térmico está de acordo com resultados obtidos por Fabes et al. (1986) e pode explicar-se como sendo devido à formação de ligações entre o substracto e o filme e também à densificação do próprio filme, processos que são favorecidos pelo aumento da temperatura de tratamento térmico. Neste estudo a influência da temperatura não é tão notória como no estudo de Fabes et al. (1986) porque o intervalo de temperaturas escolhido foi muito restrito.

No caso de provetes revestidos com filmes de composição $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{TiO}_2$ com espessura igual a $0,23\mu\text{m}$, tratados a 500°C e de composição $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Al}_2\text{O}_3$ com espessura igual a $0,27\mu\text{m}$, tratados a 600°C, não se observa qualquer melhoria na resistência mecânica.

O aumento de resistência obtido por deposição de filmes de sílica é superior ao obtido por deposição de filmes com 30% molar em Al_2O_3 , TiO_2 ou ZrO_2 . Isto pode explicar-se admitindo que a incorporação destes óxidos leva à formação de estruturas de rede descontínuas. Seria de esperar, então, que com menores teores se obtivesse um maior reforço mecânico uma vez que a adição destes óxidos, em pequenas quantidades, a vidros obtidos por fusão conduz a um aumento das propriedades mecânicas e químicas dos vidros. De qualquer a comparação da influência da composição do filme nos valores de % Res. não é simples, uma vez que as condições de preparação variam bastante com a composição, alterando significativamente as condições de hidrólise e polimerização das soluções de que depende a viscosidade da solução que, por sua vez, determina as propriedades do filme (densificação, homogeneidade e adesão, por exemplo).

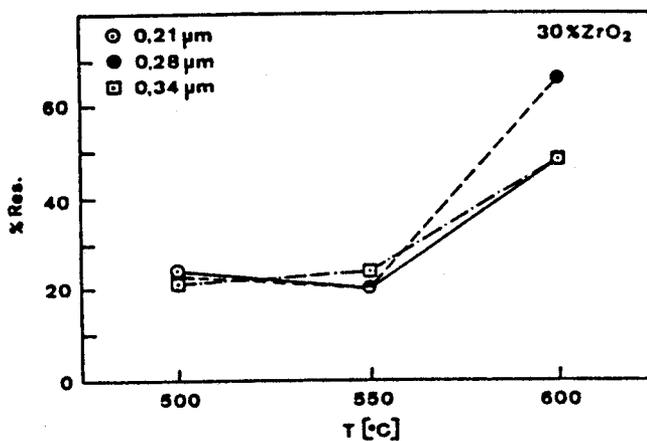
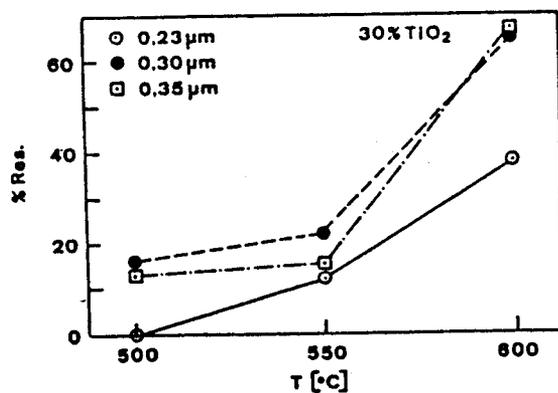
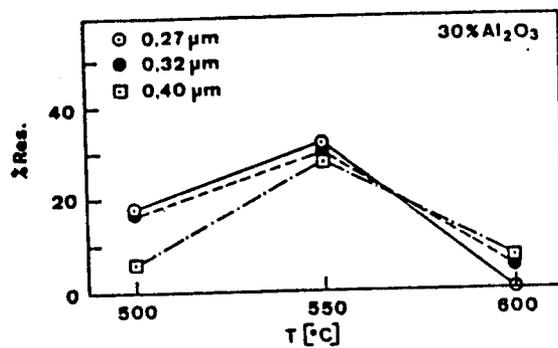
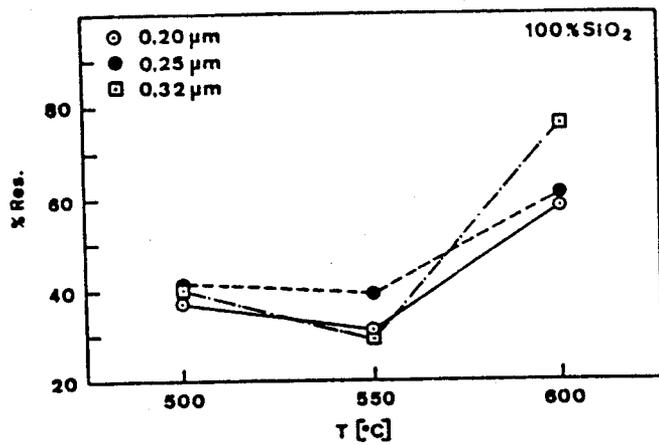


Figura VI-12 - Aumento de resistência (%) em função da temperatura de tratamento térmico, para filmes com diferentes espessuras. (a)- 100SiO₂, (b)- 70SiO₂.30Al₂O₃, (c)- 70SiO₂.30TiO₂ e (d)- 70SiO₂.30ZrO₂.

VI-5.2.1.3 - Distribuição de Weibull.

Neste caso em que o tamanho da amostra é igual a g o estimador a ter em conta, segundo os resultados de Sullivan e Lauzon (1986), pode ser obtido a partir de:

$$P_j = (j-3/8) / (n+1/4) \quad (\text{VI-21})$$

sendo P_j , a probabilidade cumulativa de falha do resultado de ordem j , no conjunto de n amostras. Este estudo é feito apenas para os provetes tratados a 600°C que conduziram aos melhores resultados, excepto no caso do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nas tabelas VI-14 e VI-15 indicam-se os valores obtidos para o módulo de Weibull, verificando-se que os valores variam entre 9 e 28 para os provetes revestidos. O aumento do módulo de Weibull deverá corresponder a decréscimo na dispersão dos resultados (Petrovic e Stout, 1981). No entanto, de acordo com os coeficientes de correlação linear (R) obtidos, tabelas VI-14 e VI-15, o ajuste dos dados experimentais à distribuição de Weibull não é possível. Nas figuras VI-13(a), VI-13(b) e VI-14 pode observar-se que existe uma elevada dispersão de resultados. Atendendo aos valores do coeficiente de correlação, R , não se pode efectuar uma discussão baseada nos valores de m , apesar dos valores de m obtidos serem da ordem de grandeza que é de esperar para estes materiais ($m \approx 5-20$). Relativamente à variação destes valores e apesar das limitações impostas a qualquer conclusão pelos valores de R , observa-se que os maiores valores de m se obtêm para menores espessuras e/ou espessuras intermédias. Isto significa que a dispersão de resultados é menor nestes casos. Isto está de acordo com os valores de desvio padrão referidos no parágrafo anterior. A razão para este comportamento foi explicada nesse mesmo parágrafo.

Tabela VI-14 - Módulo de Weibull, m , e coeficientes de correlação linear, R , obtidos para a 1ª série de ensaios mecânicos. O módulo de Weibull dos provetes de referência foi igual a 8 e $R=0,861$.

Composição do filme (% molar)	Espessura (μm)	m	R
100SiO ₂	0,20	9	0,936
	0,25	10	0,958
	0,32	9	0,952
70SiO ₂ .30ZrO ₂	0,21	10	0,967
	0,28	16	0,972
	0,34	9	0,926
70SiO ₂ .30TiO ₂	0,23	17	0,967
	0,30	13	0,971
	0,35	6	0,927

Tabela VI-15 - Módulo de Weibull, m , e coeficientes de correlação linear, R , obtidos para a 1ª série de ensaios mecânicos. Para os provetes de referência $m=16$ e $R=0,963$.

Composição do filme (% molar)	Espessura (μm)	m	R
70SiO ₂ .30Al ₂ O ₃	0,27	13	0,986
	0,32	28	0,944
	0,40	9	0,928

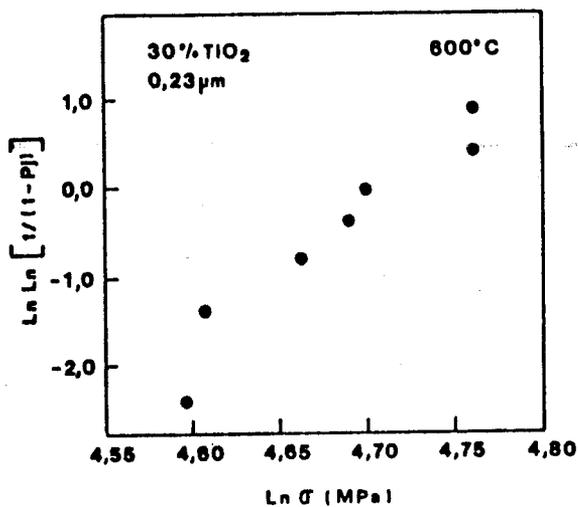
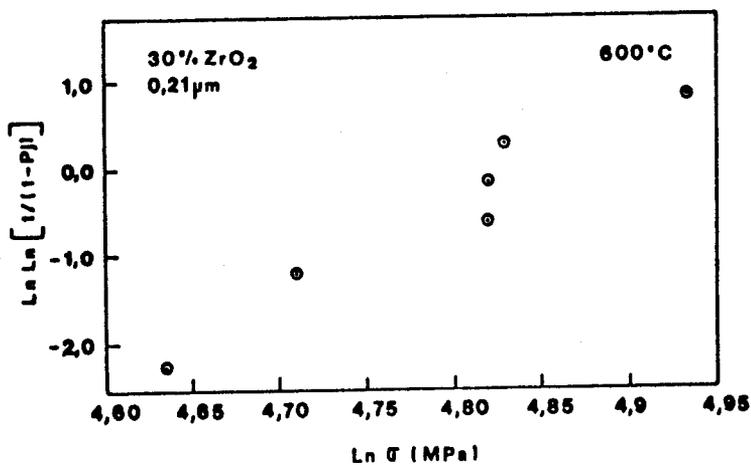
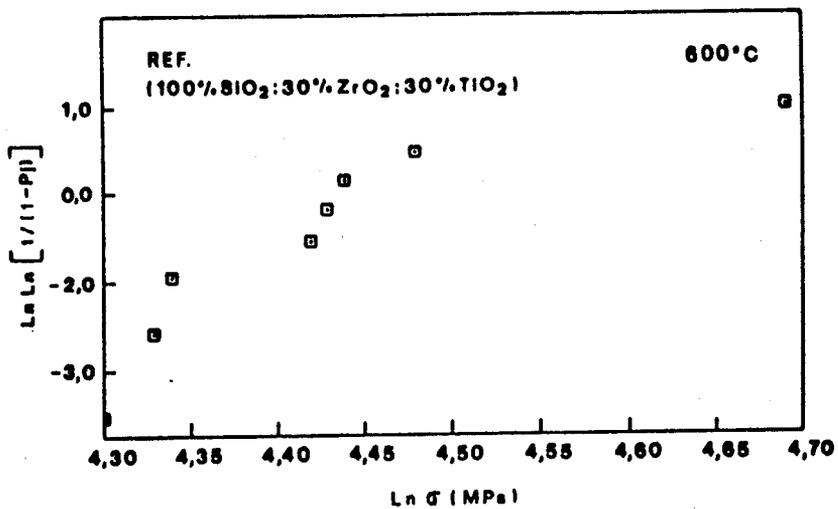


Figura VI-13 (a) - Representações de Weibull de provetes revestidos com filmes de diferente composição e de provetes de referência, tratados durante 1 hora a 600°C.

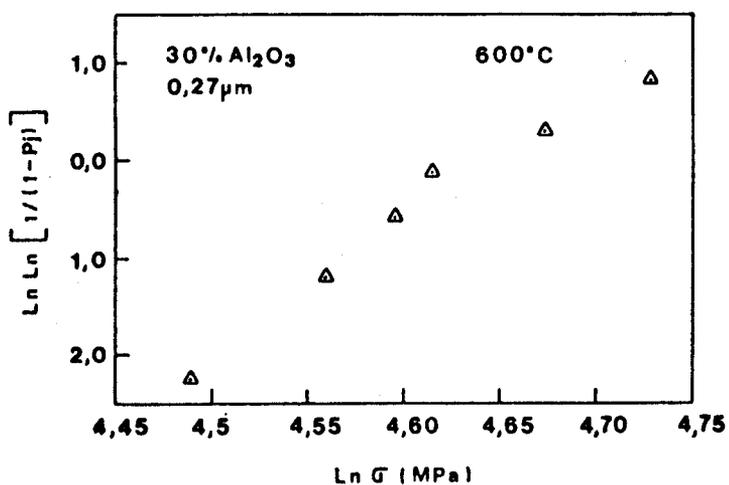
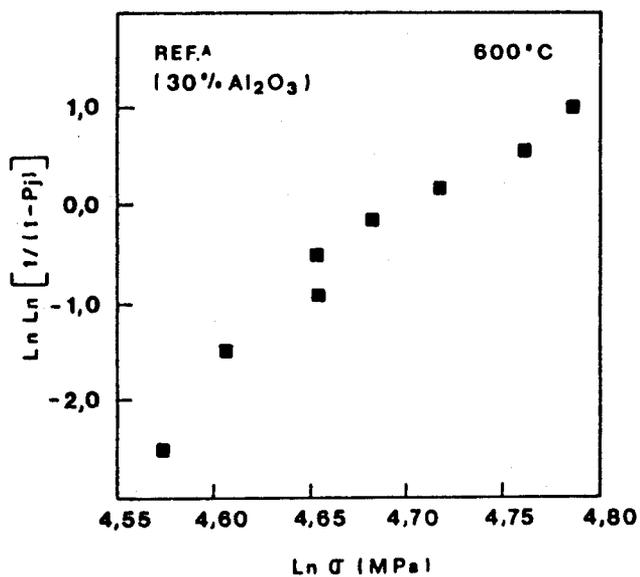


Figura VI-13 (b) - Representações de Weibull de provetes revestidos com filmes com 10% molar em Al₂O₃ e dos respectivos provetes de referência, tratados 1 hora a 600°C.

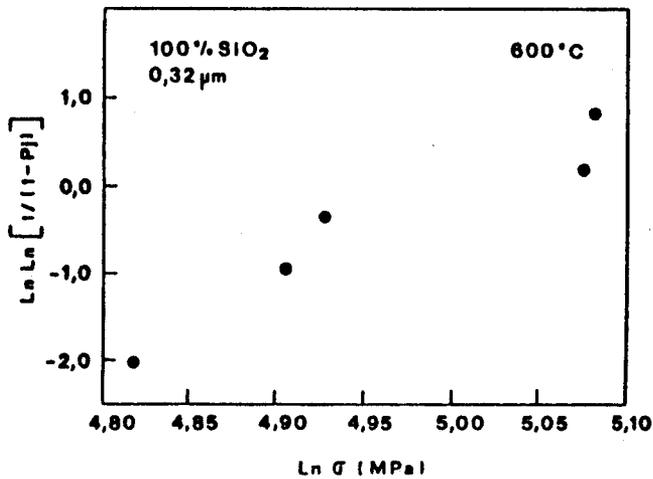
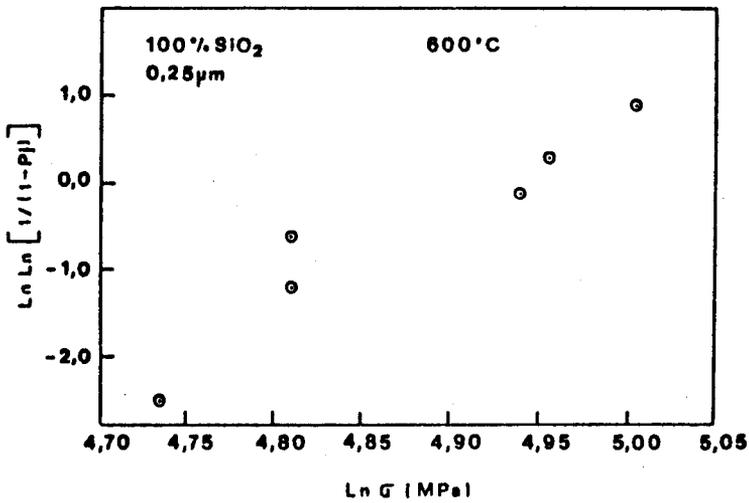
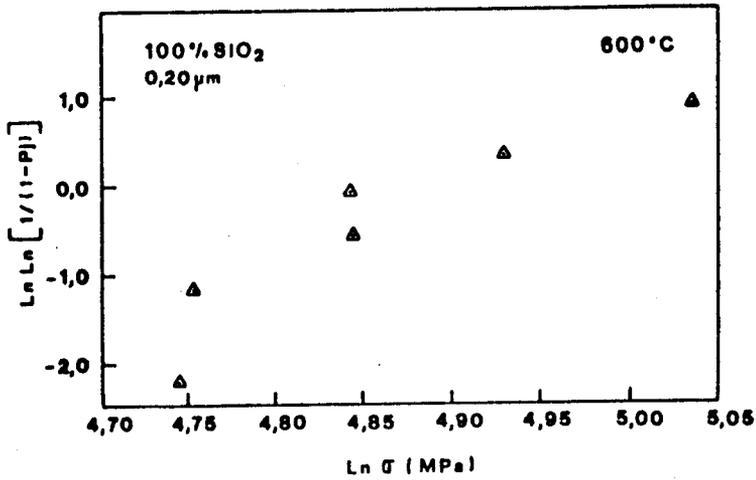


Figura VI-14 - Representações de Weibull de provetes revestidos com filmes de sílica pura com diferentes espessuras, tratados durante 1 hora a 600°C.

VI-5.2.2 - ENSAIOS II.

VI-5.2.2.1 - Condições de deposição e de realização dos ensaios mecânicos.

Os resultados obtidos nos primeiros ensaios indicavam que a introdução de óxidos de zircónio, titânio ou alumínio provocava uma diminuição dos valores de % Res. obtidos, comparativamente aos obtidos para provetes revestidos com filmes de sílica pura. Para confirmar esta tendência efectuaram-se ensaios com provetes de vidro Pyrex revestidos por filmes com teores dos respectivos óxidos iguais a 10 e 20 e 30% molar.

Uma vez que as condições experimentais utilizadas nos ensaios anteriores não puderam ser reproduzidas e, para permitir a comparação com os ensaios realizados nas novas condições, optou-se pela repetição dos ensaios realizados para as composições com 30% molar em TiO_2 e ZrO_2 . Não se repetiram os ensaios para a composição com 30% molar em Al_2O_3 porque a qualidade dos filmes obtidos não era aceitável.

Nesta segunda série de ensaios uma das alterações foi a de manter as soluções durante 24 horas a temperatura controlada o que permitiu um maior contróle da viscosidade da solução. Outra alteração foi a utilização de outra máquina de ensaios universal. Nestes ensaios a máquina utilizada era da marca Shimadzu Autograph, tipo AG-25 TA, com aquisição digital de dados. Esta substituição deveu-se ao facto de estes ensaios se terem efectuado noutra laboratório e levou à necessidade de modificação do arranjo dos pontos de apoio, tendo sido desenhadas duas peças em aço para a realização dos ensaios a quatro apoios segundo a NORMA ASTM C158-80. Esta norma refere-se a ensaios de determinação do módulo de ruptura em vidros por resistência à flexão de provetes cilíndricos. Neste caso os provetes tinham 4mm de diâmetro e 100mm de comprimento.

De acordo com a norma referida, utilizou-se uma separação entre os extremos adjacentes dos apoios de carga e de suporte, A , igual a 18mm e uma distância entre os cutelos superiores igual a 22mm, sendo o diâmetro dos mesmos cutelos igual a 10mm. O número de amostras utilizado para cada determinação do módulo de ruptura foi igual a 30 (trinta), número mínimo exigido pela norma. A velocidade de ensaio foi igual a $0,5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabela VI-16 - Condições experimentais de preparação de soluções utilizadas no revestimento de provetes de vidro Pyrex para a realização da 2ª série de ensaios mecânicos.

Composição do filme (% molar)	Razões Molares			
	EtOH/TEOS	H ₂ O/Alk.	HCl/Alk.	HNO ₃ /Alk. ⁺
90SiO ₂ .10ZrO ₂	11,0	4,0	0,027	0,10
80SiO ₂ .20ZrO ₂	19,0	"	0,024	0,20
70SiO ₂ .30ZrO ₂	25,0	"	0,021	0,30
90SiO ₂ .10TiO ₂	11,0	4,0	0,085	-----
80SiO ₂ .20TiO ₂	17,0	"	0,080	-----
70SiO ₂ .30TiO ₂	21,0	"	0,070	-----
90SiO ₂ .10Al ₂ O ₃	18,0	4,0 ⁺	0,200 ⁺	-----
80SiO ₂ .20Al ₂ O ₃	18,0	10,0 ⁺	0,200 ⁺	-----

(*) tem significado só para o sistema SiO₂-ZrO₂.

(+) neste caso a razão molar é, respectivamente, H₂O/TEOS e HCl/TEOS.

As condições de preparação das soluções encontram-se resumidas na tabela VI-16 e baseiam-se nos resultados dos ensaios preliminares de obtenção de filmes referidos anteriormente. Foram escolhidas tal como as velocidades de extracção, 10, 16 e 26 cm min⁻¹, de forma a ter-se para o mesmo teor molar em Al₂O₃, TiO₂ ou ZrO₂, espessuras o mais próximas possível. Assim, por exemplo, para as composições com 10% molar em Al₂O₃, TiO₂ e ZrO₂ obtiveram-se para as velocidades atrás referidas espessuras aproximadamente semelhantes. Conforme se pode ver pela análise da tabela VI-17, alguns valores diferem entre si de ≈0,14µm e a diferença entre as espessuras é maior para velocidades de extracção mais elevadas. Procurou-se também que as espessuras fossem semelhantes às dos filmes utilizados na primeira série de ensaios mecânicos.

Analogamente ao procedimento seguido no parágrafo anterior utilizaram-se nestes ensaios amostras de referência. Todos os provetes foram tratados a 600°C durante 1 hora, em atmosfera de ar, num forno de enrolamento de Kanthal, com as seguintes dimensões: 120x225x360mm. A baixa velocidade de aquecimento de 2°C.min⁻¹ destina-se a evitar o aparecimento de tensões no filme, segundo recomendação de Cerqua et al. (1988).

Tabela VI-17 - Espessuras de filmes depositados nas condições experimentais da tabela VI-15. 2ª série de ensaios mecânicos.

Composição do filme (% molar)	Espessura (μm)		
	Velocidade de extracção ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$)		
	10	16	26
90SiO ₂ .10ZrO ₂	0,20	0,26	0,32
80SiO ₂ .20ZrO ₂	0,22	0,27	0,37
70SiO ₂ .30ZrO ₂	0,20	0,27	0,36
90SiO ₂ .10TiO ₂	0,19	0,26	0,34
80SiO ₂ .20TiO ₂	0,18	0,23	0,28
70SiO ₂ .30TiO ₂	0,19	0,23	0,31
90SiO ₂ .10Al ₂ O ₃	0,18	0,24	0,45
80SiO ₂ .20Al ₂ O ₃	0,26	0,32	0,44

VI-5.2.2.2 - Resultados e discussão.

Na tabela VI-18 indicam-se os módulos de ruptura médio, $\bar{\sigma}$, obtidos para provetes revestidos e provetes de referência, indicando-se igualmente os respectivos desvios padrão. Neste caso em que o número de amostras testadas foi igual a 30 o desvio padrão calculado foi σ_n , verificando-se que os seus valores variam entre 13,0 e 31,6 para varetas revestidas e entre 12,3 e 26,0 para os provetes não revestidos.

Na tabela VI-19 indicam-se os valores de %Res. conseguida para provetes revestidos com filmes de diferentes composições.

Na figura VI-15 representa-se a variação de % Res. conseguida em função da espessura dos filmes para os três sistemas de composição escolhidos. Com base na análise dessa figura verifica-se que na maior parte dos casos a espessura máxima não corresponde ao máximo de % Res. conseguido. Por observação ao microscópio óptico, figuras VI-16 e VI-17, verifica-se que os filmes de maior espessura apresentam uma superfície sulcada por fendas o que pode ser um sinal da menor aderência destes filmes. Verificou-se também que à medida que o teor em TiO₂ aumenta, a superfície do filme apresenta-se mais fendilhada, figura VI-17. Obviamente nas zonas estaladas qualquer beneficiação proveniente da deposição do filme não existe. O aspecto dos filmes das outras composições era idêntico ao apresentado nas figuras VI-16 e VI-17.

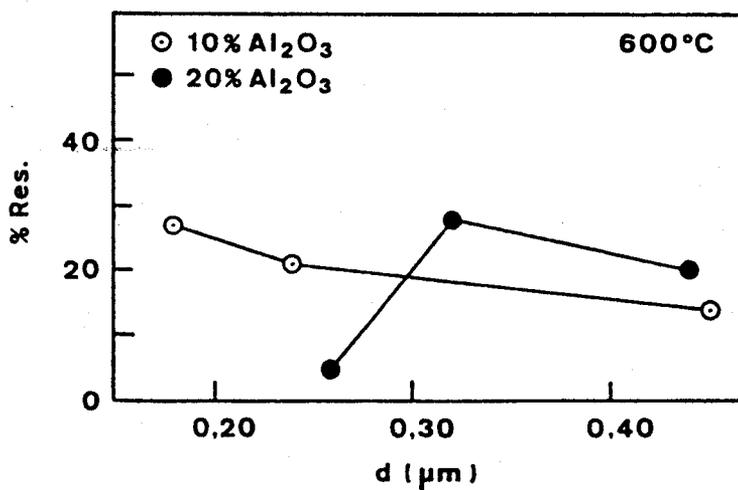
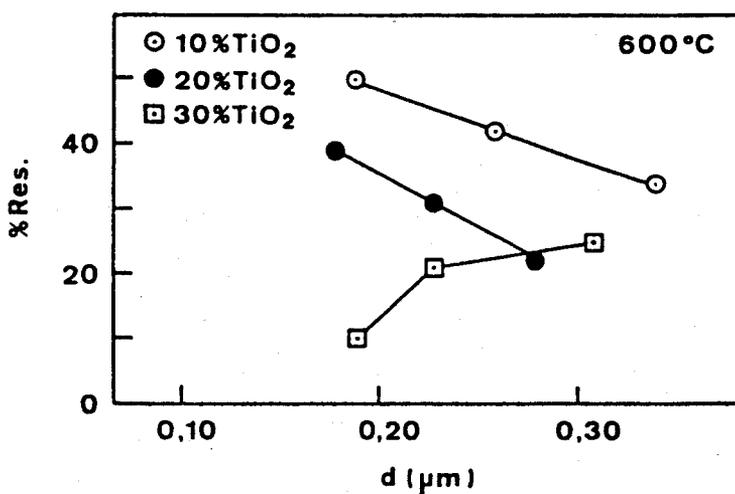
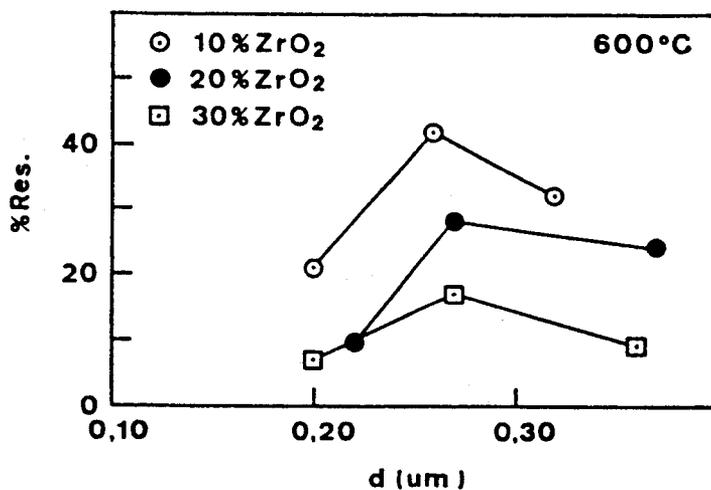


Figura VI-15 - Variação do aumento de resistência (%) com a espessura do filme depositado observada para provetes revestidos com filmes de diferente composição e tratados durante 1 hora a 600°C.

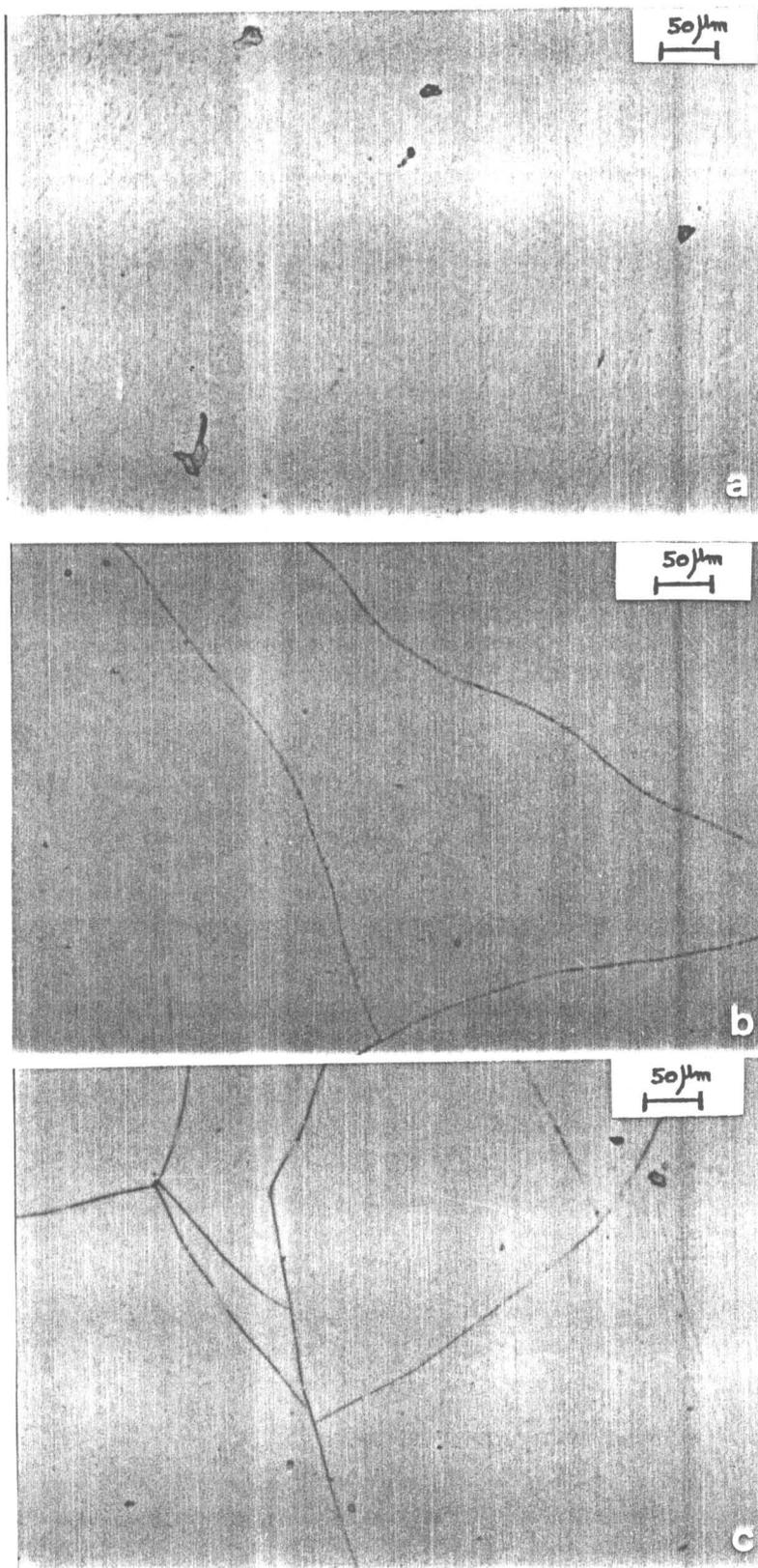


Figura VI-16 - Aspecto dos filmes com composição $90\text{SiO}_2.10\text{TiO}_2$ observados ao microscópio óptico. Espessura do filme depositado (a)- $0,19\mu\text{m}$, (b)- $0,26\mu\text{m}$ e (c)- $0,34\mu\text{m}$.

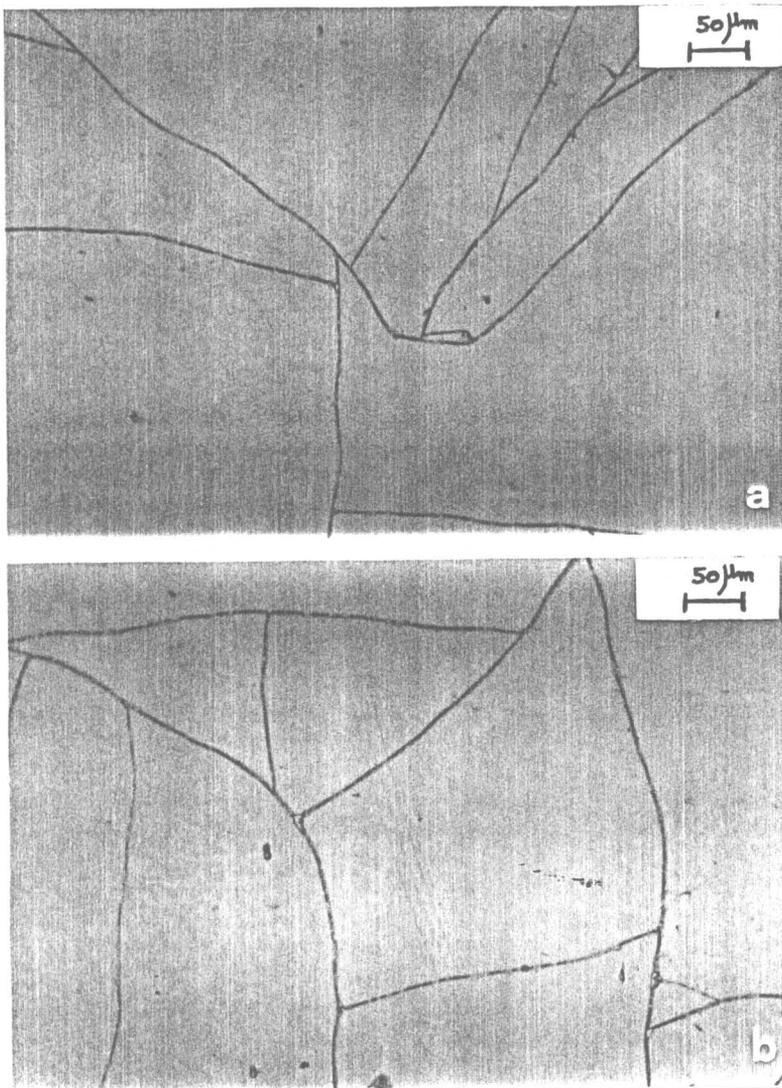


Figura VI-17 - Aspecto dos filmes com (a)- 20 e (b)- 30% molar em TiO_2 observados ao microscópio óptico. Espessura dos filmes: $\approx 0,19\mu\text{m}$.

Tabela VI-18 - Módulo de ruptura médio (MPa) de provetes revestidos, $\bar{\sigma}_a$, e dos respectivos provetes de referência, $\bar{\sigma}_r$. Desvios padrão dos provetes revestidos, θ_{na} e dos provetes de referência θ_{nr} .

Composição do filme (%molar)	Velocidade de extracção (cm.min ⁻¹)											
	10				16				26			
	$\bar{\sigma}_a$	θ_{na}	$\bar{\sigma}_r$	θ_{nr}	$\bar{\sigma}_a$	θ_{na}	$\bar{\sigma}_r$	θ_{nr}	$\bar{\sigma}_a$	θ_{na}	$\bar{\sigma}_r$	θ_{nr}
10%ZrO ₂	81	19	67	14	92	27	65	16	86	20	65	16
20%ZrO ₂	91	21	83	12	95	17	74	15	91	20	74	15
30%ZrO ₂	82	16	76	15	91	13	78	15	85	16	78	15
10%TiO ₂	99	26	66	14	94	24	66	14	88	18	67	14
20%TiO ₂	134	25	96	24	82	17	62	14	117	26	96	24
30%TiO ₂	118	23	107	28	120	32	99	26	124	26	99	26
10%Al ₂ O ₃	100	17	79	19	95	19	79	13	90	21	79	13
20%Al ₂ O ₃	118	30	112	25	110	24	86	17	112	24	93	24

Tabela VI-19 - Aumento de resistência, %Res., de provetes revestidos com filmes de diferente composição e com diferentes valores de espessura, tratados a 600°C durante 1 hora.

Composição do filme (% molar)	Velocidade de extracção (cm.min ⁻¹)					
	10		16		26	
	% Res.	d (µm)	% Res.	d (µm)	% Res.	d (µm)
10%ZrO ₂	21,00	0,20	42,00	0,26	32,00	0,32
20%ZrO ₂	9,60	0,22	28,00	0,27	24,00	0,37
30%ZrO ₂	7,20	0,20	17,00	0,27	9,00	0,36
10%TiO ₂	50,00	0,19	42,00	0,26	34,00	0,34
20%TiO ₂	39,00	0,18	31,00	0,23	22,00	0,28
30%TiO ₂	10,00	0,19	21,00	0,23	25,00	0,31
10%Al ₂ O ₃	27,00	0,18	21,00	0,24	14,00	0,45
20%Al ₂ O ₃	5,00	0,26	28,00	0,32	20,00	0,44

Considerando de novo a figura VI-15 observa-se que, para os filmes de composição SiO₂-ZrO₂, existe uma espessura intermédia ($\approx 0,250 - 0,275\mu\text{m}$) que permitiu obter o maior valor de % Res. Para os provetes revestidos com um filme de composição 90SiO₂.10TiO₂ ou 80SiO₂.20TiO₂ o aumento de resistência decresce com o aumento da espessura e para 70SiO₂.30TiO₂ aumenta, mantendo-se aproximadamente constante para as espessuras mais elevadas. Para provetes revestidos por filmes de composição 90SiO₂.10Al₂O₃ observa-se a diminuição da % Res. com o aumento de espessura e, no caso de filmes com composição 80SiO₂.20Al₂O₃, observa-se igualmente a existência de uma espessura intermédia que conduz a melhores resultados.

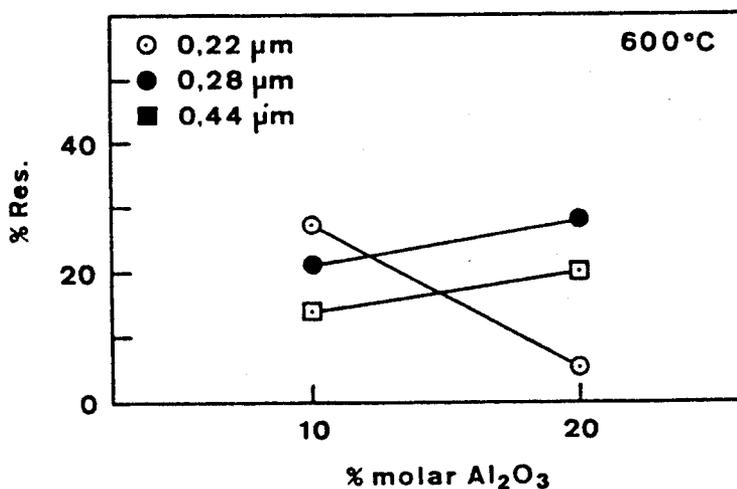
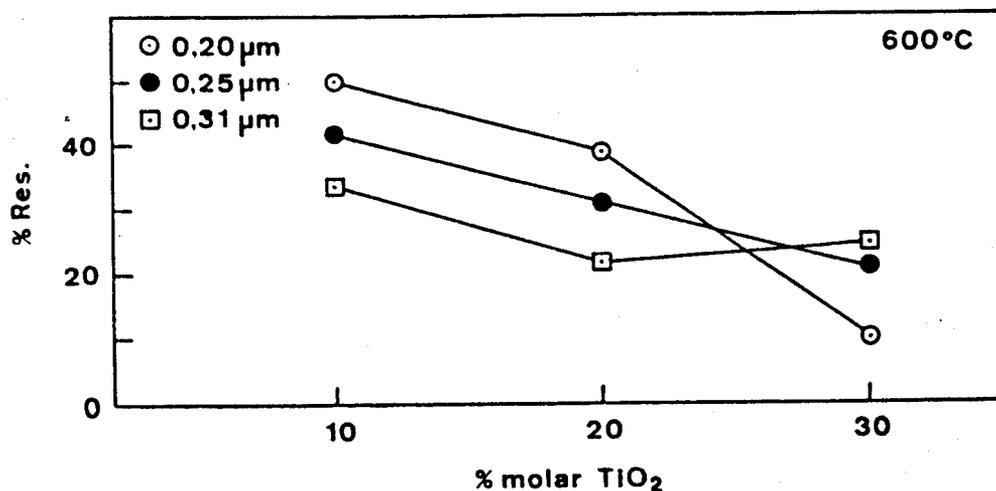
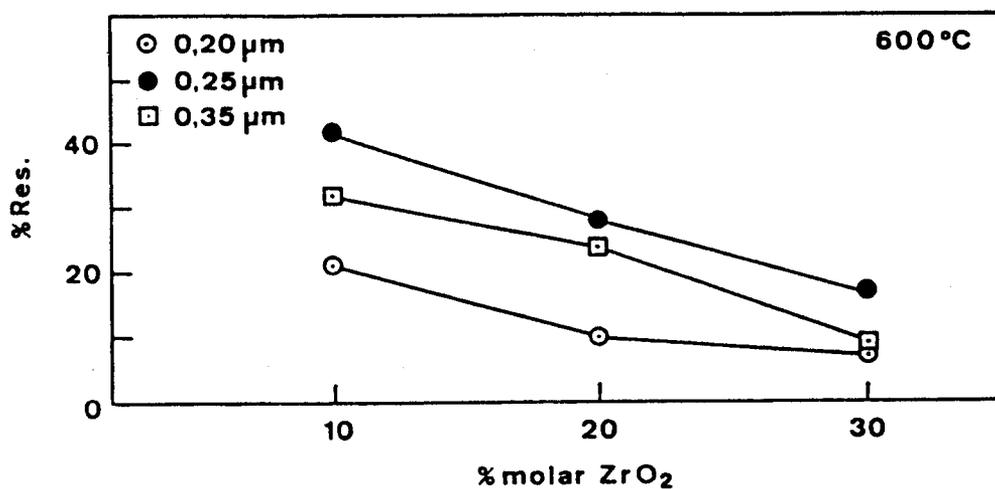


Figura VI-18 - Aumento de resistência (%) em função do teor em (a)- ZrO₂, (b)- TiO₂ e (c)- Al₂O₃ dos filmes depositados.

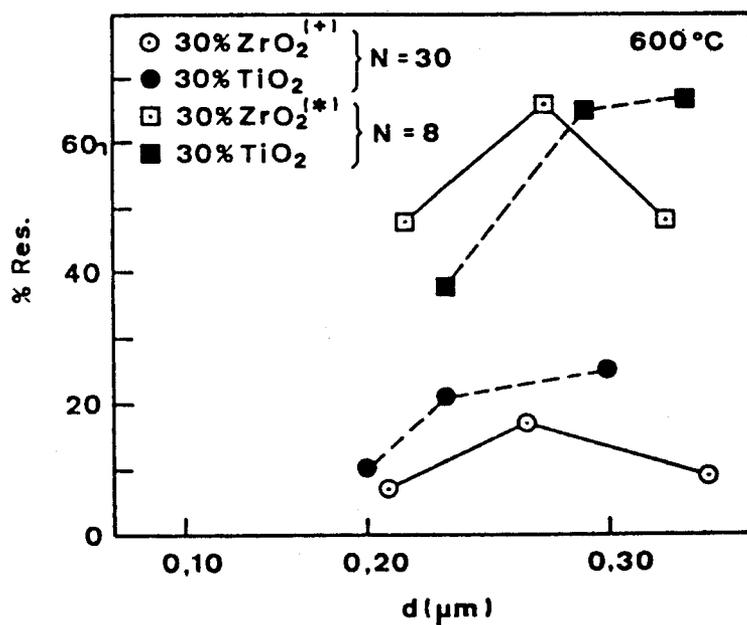


Figura VI-19 - Comparação dos resultados obtidos na 1ª e 2ª série de ensaios mecânicos. (○; ●) - N=30 e (□; ■) - N=8; N é o número de testes utilizado para determinar os valores do módulo de ruptura.

Na figura VI-18 observa-se a variação da % Res. em função do teor em ZrO_2 , TiO_2 e em Al_2O_3 . Para os provetes revestidos com filmes de composição SiO_2-ZrO_2 pode observar-se que o aumento do teor em ZrO_2 conduz a uma diminuição da % Res. para todas as espessuras; o que está de acordo com os resultados de infra-vermelho realizados com blocos monolíticos em que não se detectou, a estas temperaturas ou até à temperatura de $850^\circ C$, a presença de ligações Si-O-Zr. Isto significa que não há incorporação do ZrO_2 na rede e que quanto maior for o teor em ZrO_2 maior será a descontinuidade da rede nos filmes dessa composição. Observou-se o mesmo comportamento para provetes revestidos com filmes de composição SiO_2-TiO_2 . Para o sistema $SiO_2-Al_2O_3$ utilizaram-se apenas duas composições, verificando-se que para uma espessura $\approx 0,22\mu m$ a % Res. diminui com o aumento do teor em Al_2O_3 .

Na figura VI-19 comparam-se os resultados obtidos para as composições com 30% molar em ZrO_2 e TiO_2 obtidos para um conjunto de 8 e de 30 amostras. Verifica-se que, apesar de os valores obtidos para $N=30$ serem francamente inferiores aos obtidos para $N=8$, a tendência apresentada é a mesma. Em qualquer dos casos parece existir um valor óptimo de espessura para o qual a aderência deverá ser elevada, contribuindo para um reforço do substracto vítreo.

VI-5.2.2.3 - Distribuição de Weibull.

Neste caso em que o número de amostras é igual a 30 utiliza-se, de acordo com Sullivan e Lauzon (1986), o seguinte estimador:

$$P_j = (j - 0,5) / n \quad (VI-22)$$

A análise da tabela VI-20 permite observar que neste caso ($N=30$) se obtiveram em geral, maiores coeficientes de correlação linear, R . No entanto a maioria dos valores obtidos de R pode considerar-se baixa, pelo que a análise dos valores de m não tem significado. Contudo, pode observar-se, tabela VI-20, que não há uma grande variação do módulo de Weibull obtido para os provetes revestidos e para os provetes de referência, o

que seria uma indicação de que a deposição de filmes finos vítreos não alterou a distribuição inicial de microfissuras do substrato, devido possivelmente aos baixos valores de espessura que se obtêm com este método de deposição. O módulo de Weibull também não apresenta variação significativa com a espessura.

Da tabela VI-20 sobressai o facto de os valores de R mais próximos de 0,990 terem sido obtidos principalmente para os provetes não revestidos. Além disso, os valores de R mais elevados para os provetes revestidos foram obtidos para as menores espessuras de filme e/ou para espessuras intermédias (excepto num caso, $80SiO_2 \cdot 20Al_2O_3$, $d=0,44\mu m$). Este facto pode ser devido, como apontado anteriormente, a diferenças na interacção filme-substrato provocadas pela deposição, que terão maior influência para maiores velocidades de extracção.

Nas figuras VI-20, VI-21 e VI-22 apresentam-se distribuições de Weibull para algumas amostras testadas.

Tabela VI-20 - Módulo de Weibull, m , de provetes revestidos e dos respectivos provetes de referência. R - coeficientes de correlação linear da distribuição de Weibull (2ª série de ensaios mecânicos).

Composição do filme (% molar)	d (μm)	m	R	Provetes de referência	
				m	R
90SiO ₂ . 10ZrO ₂	0,20	5	0,984	6	0,989
	0,26	4	0,990	5	0,993
	0,32	5	0,973	5	0,993
80SiO ₂ . 20ZrO ₂	0,22	4	0,980	8	0,980
	0,27	6	0,989	5	0,974
	0,37	4	0,973	5	0,974
70SiO ₂ . 30ZrO ₂	0,20	6	0,988	6	0,987
	0,27	8	0,970	6	0,976
	0,36	6	0,950	6	0,976
90SiO ₂ . 10TiO ₂	0,19	4	0,986	5	0,986
	0,26	5	0,954	5	0,986
	0,34	6	0,974	6	0,989
80SiO ₂ . 20TiO ₂	0,18	6	0,996	4	0,992
	0,23	5	0,981	5	0,987
	0,28	4	0,894	4	0,992
70SiO ₂ . 30TiO ₂	0,19	6	0,987	4	0,977
	0,23	4	0,987	4	0,988
	0,31	5	0,984	4	0,988
90SiO ₂ . 10Al ₂ O ₃	0,18	7	0,991	5	0,993
	0,24	6	0,986	7	0,990
	0,45	5	0,972	7	0,990
80SiO ₂ . 20Al ₂ O ₃	0,26	4	0,975	5	0,971
	0,32	6	0,967	5	0,989
	0,44	5	0,988	5	0,989

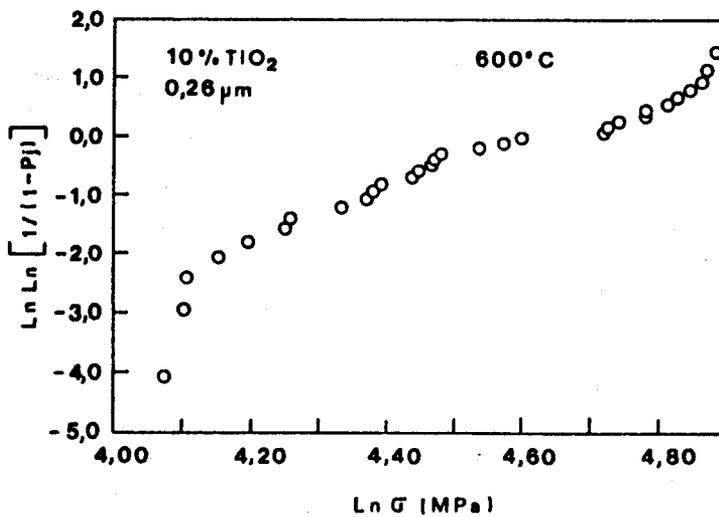
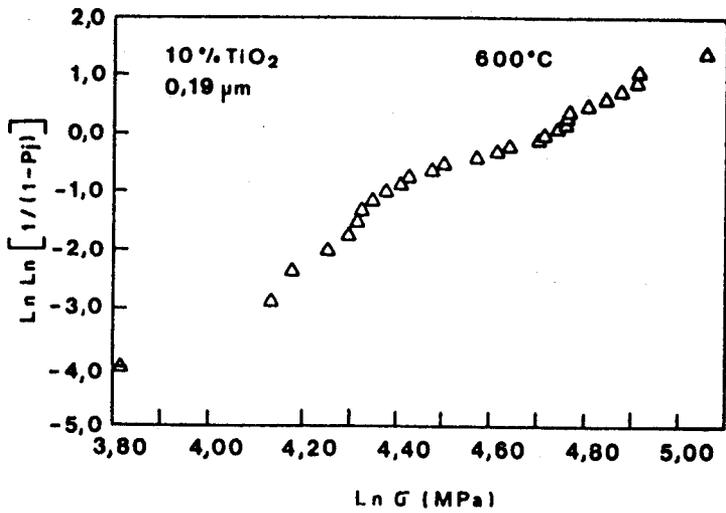
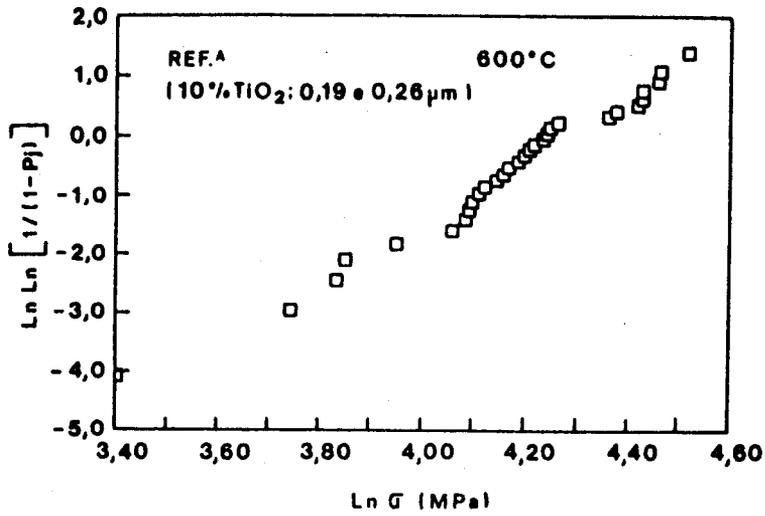


Figura VI-20 (a) - Representações de Weibull de provetes revestidos com filmes com 10% molar em TiO₂ e dos respectivos provetes de referência, tratados durante 1 hora a 600°C.

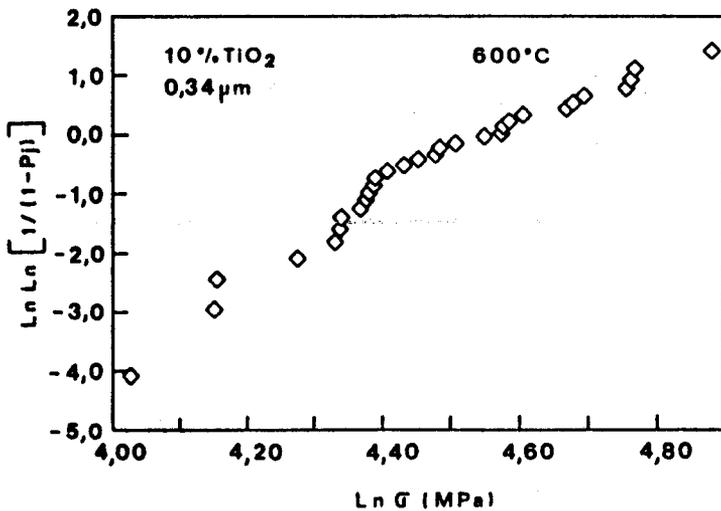
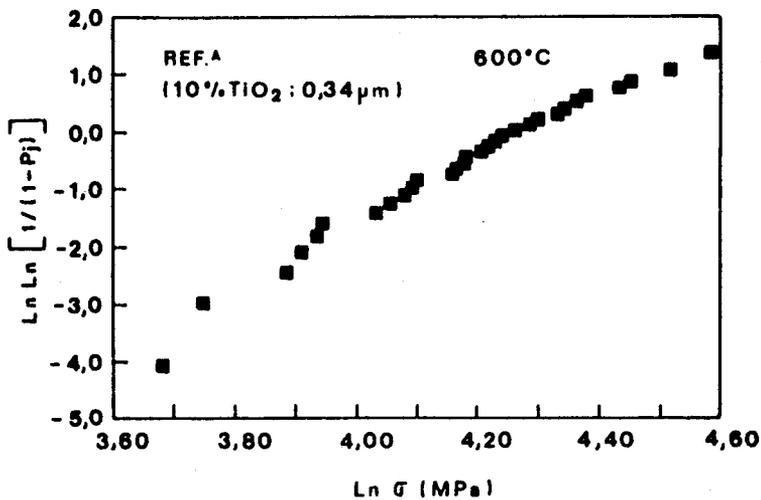


Figura VI-20 (b) - Representações de Weibull de provetes revestidos com filmes com 10% molar em TiO₂ e dos respectivos provetes de referência, tratados 1 hora a 600°C.

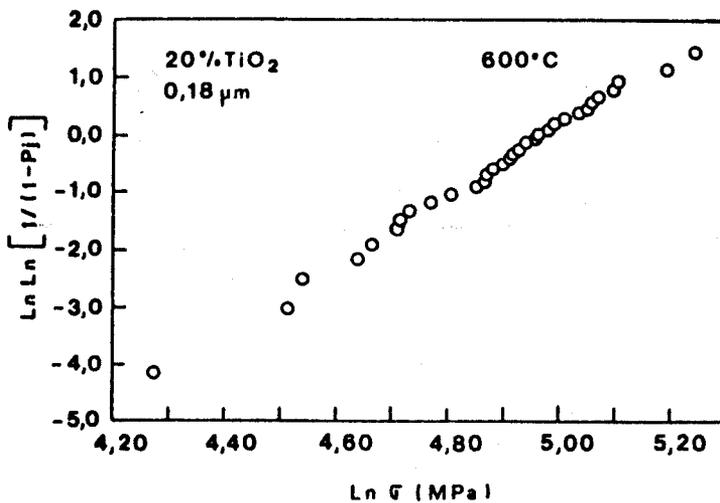
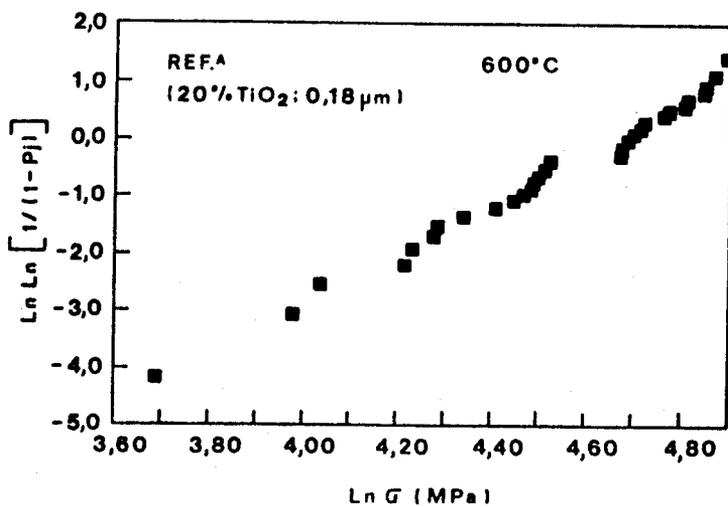


Figura VI-21 (a) - Representações de Weibull de provetes revestidos com 20% molar em TiO₂ e dos respectivos provetes de referência, tratados 1 hora a 600°C.

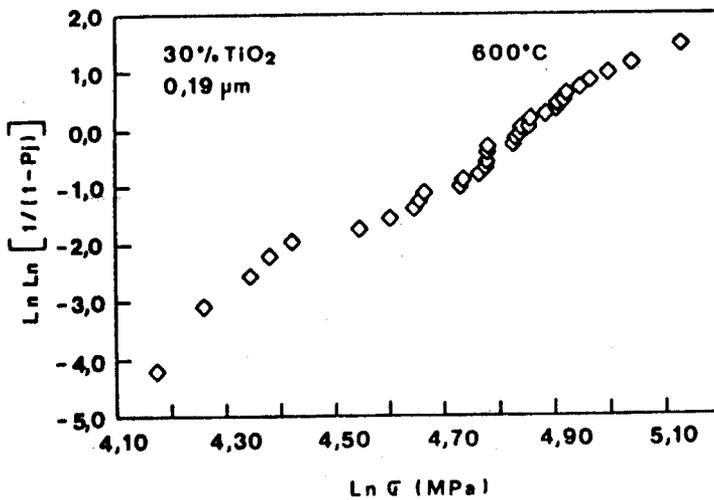
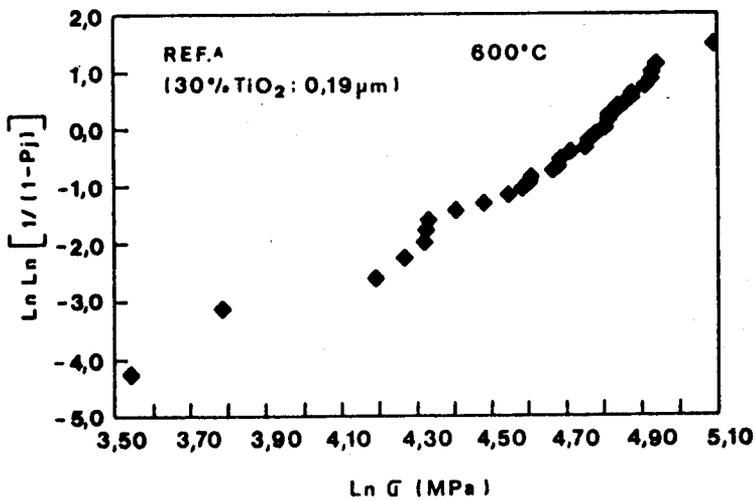


Figura VI-21 (b) - Representações de Weibull de provetes revestidos com filmes com 30% molar em TiO₂ e dos respectivos provetes de referência, tratados 1 hora a 600°C.

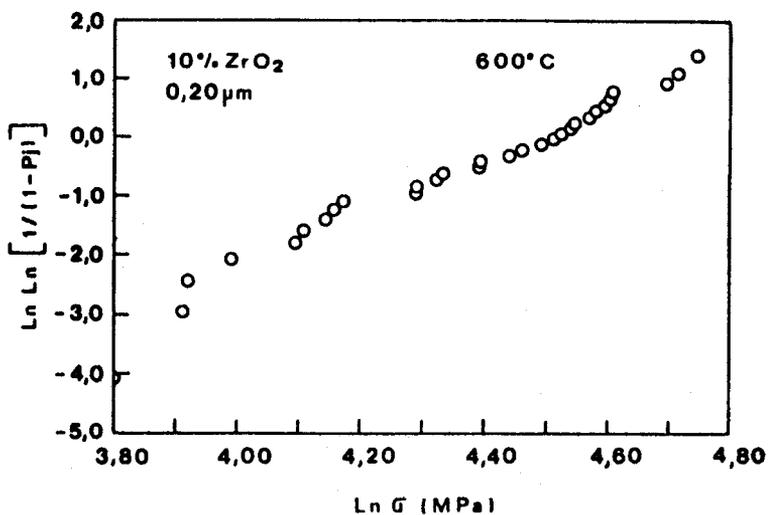
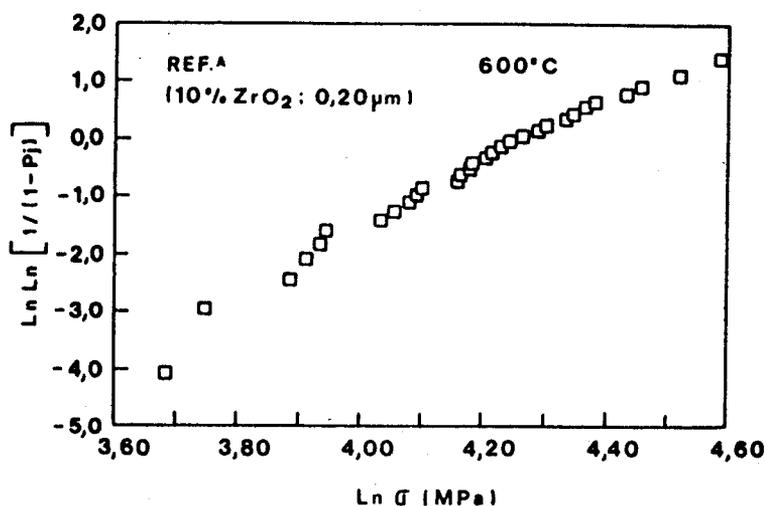


Figura VI-22 (a) - Representações de Weibull de provetes revestidos com filmes com 10% molar em ZrO₂ e dos respectivos provetes de referência, tratados 1 hora a 600°C.

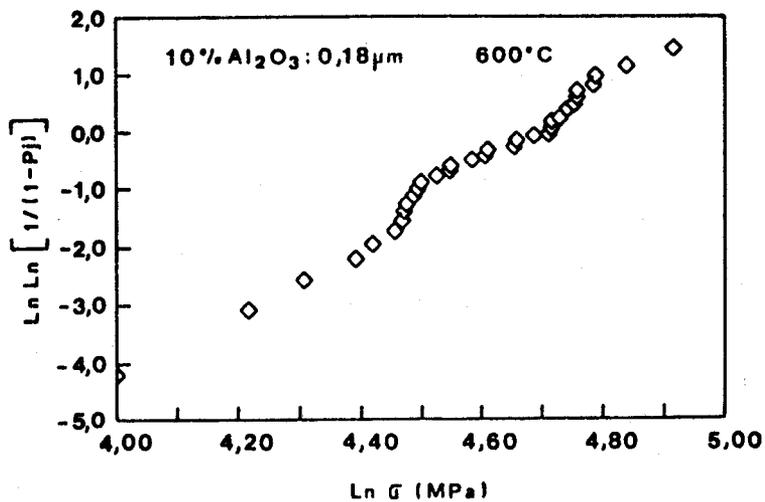
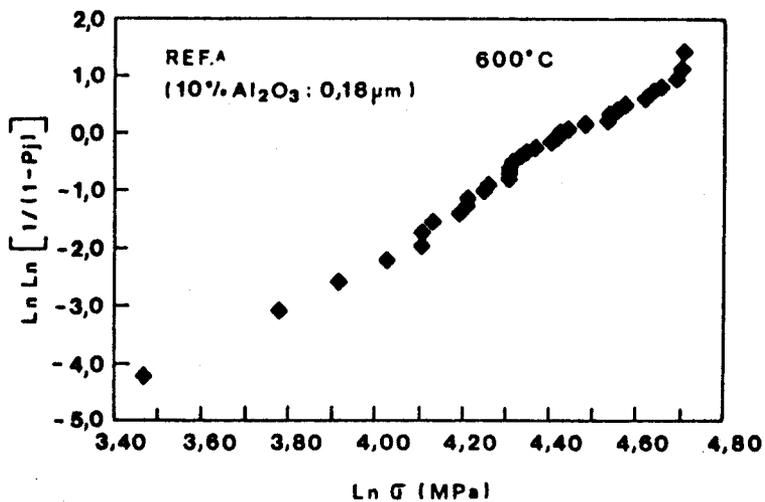


Figura VI-22 (b) - Representações de Weibull de provetes com 0% molar em Al₂O₃ e dos respectivos provetes de referência tratados 1 hora a 600°C.

VI-5.3 - Influência do tratamento prévio do substracto na resistência mecânica de provetes revestidos pelo método dos alcóxidos.

Para verificar se o mecanismo de aumento da resistência se devia ao preenchimento das fissuras superficiais, efectuaram-se ensaios de deposição sobre provetes tratados previamente com ácido fluorídrico a 10% durante 30 minutos. Após o tratamento com o ácido os provetes eram manuseados cuidadosamente e um conjunto de 30 provetes foi revestido por um filme de composição $90SiO_2.10TiO_2$.

A razão de escolha desta composição deveu-se ao facto de ter conduzido ao valor mais elevado de % Res. na 2ª série de ensaios mecânicos, parágrafo VI-5.2.2.2.

Tabela VI-21 - Módulo de ruptura médio, $\bar{\sigma}$, de provetes com diferente tratamento superficial. Indicam-se também os respectivos valores de desvio padrão, σ_n , e de módulo de Weibull, m .

Ensaio	Tratamento superficial do substracto	$\bar{\sigma}$ (MPa)	σ_n	m	R
HF ₁	HF(30 min.) + filme	84	24	3	0,948
	HF(30 min.)	84	21	5	0,979
	sem tratamento	65	13	5	0,990
HF ₂	HF(30 min.) + filme	82	20	4	0,974
	HF(30 min.)	86	19	5	0,986
	sem tratamento	68	12	5	0,927

Os resultados obtidos foram confirmados pela repetição dos ensaios indicando-se na tabela VI-21 os valores obtidos.

Os desvios padrão aumentam para os provetes tratados com ácido fluorídrico o que indica que existe maior dispersão de resultados para estes provetes. A deposição do filme sobre os

provetes tratados com HF conduziu ainda a maiores desvios padrão.

Tabela VI-22 - Aumento de resistência, %Res., obtidos para provetes com diferente tratamento superficial.

Ensaio	Tratamento superficial do substracto	% Res.	
		referida a provetes sem tratamento	referida a provetes tratados em HF
HF ₁	HF(30 min.) + filme	29	0
	HF(30 min.)	29	---
HF ₂	HF(30 min.) + filme	21	0
	HF(30 min.)	26	---

Na tabela VI-22 indicam-se os valores de % Res. referidos a provetes sem tratamento e referidos aos provetes tratados em HF durante 30 minutos. Verifica-se que a deposição do filme não afecta o comportamento mecânico dos provetes tratados previamente com ácido fluorídrico.

O tratamento com ácido fluorídrico não eliminou todas as fissuras porque a dispersão de resultados aumentou, segundo indicam os valores de σ_r obtidos. O tratamento pode ter eliminado apenas as fissuras menos profundas.

Por outro lado, o aumento da dispersão de resultados verificado para os provetes tratados com ácido e revestidos por um filme de composição $90SiO_2 \cdot 10TiO_2$ pode dever-se à falta de reproducibilidade da deposição e/ou a inomogeneidades do próprio filme e da interface substracto-filme.

De acordo com estes resultados pode concluir-se que os filmes preparados nas condições referidas neste estudo não tiveram nenhuma influência no aumento de resistência mecânica dos substractos previamente tratados com HF sobre os quais foram depositados. Os valores de correlação linear da distribuição de Weibull obtidos para estes provetes são muito baixos, tabela VI-21; o que indica que os resultados não se ajustam a esta distribuição. A elevada dispersão dos resultados pode observar-se na figura VI-23.

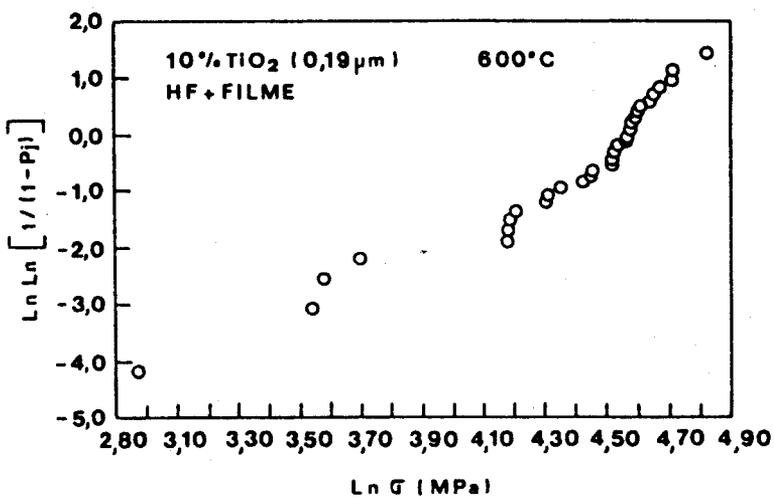
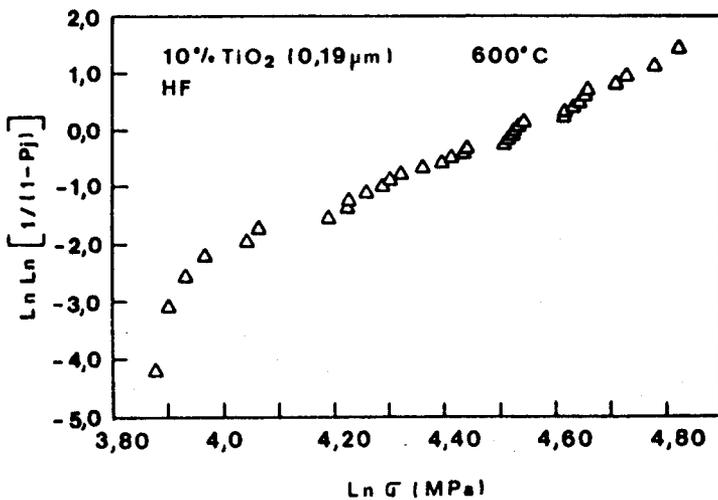
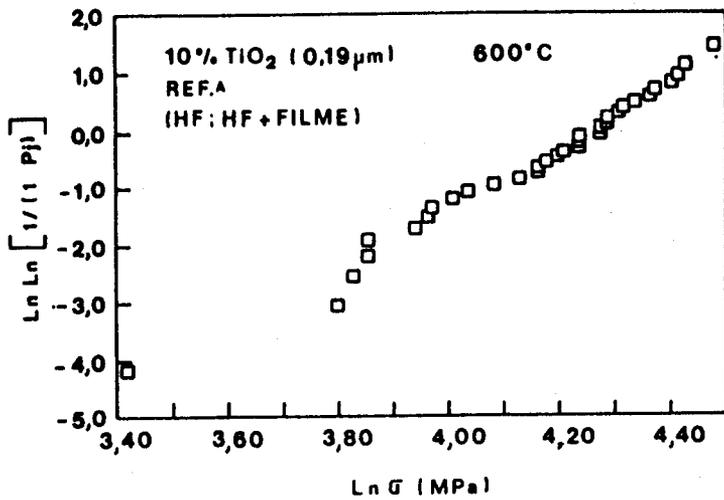


Figura VI-23 - Representações de Weibull de provetes imersos em HF, de provetes imersos em HF e revestidos por um filme com 10% molar em TiO₂ e dos respectivos provetes de referência, tratados 1 hora a 600°C.

Resumindo, foi possível obter aumentos de resistência de $\approx 50-70\%$ para filmes de sílica e de sílica-titânia com espessuras iguais a $\approx 0,20-0,30\mu\text{m}$, preparados nas condições deste estudo. O valor de 50% obtido para filmes de sílica-titânia foi obtido com menor dispersão de resultados que o valor de 70% obtido para filmes de sílica. No entanto, a maioria dos resultados apresenta uma elevada dispersão, pelo que, antes de tirar qualquer conclusão definitiva é necessário estudar mais detalhadamente a influência da forma de preparação das soluções e de deposição de filmes na microestrutura e adesão dos filmes, a fim de determinar quais as melhores condições para a obtenção de filmes aderentes e homogêneos, em condições de reproducibilidade.

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com estudos anteriores realizados por outros autores.

Os valores de espessura máxima conseguida com uma única deposição estão de acordo com resultados obtidos por Sakka (1982), Pulker (1984) e Strawbridge e James (1986a) que indicam como máximo o valor de $0,40-0,50\mu\text{m}$. Um estudo que interessaria continuar seria o dos parâmetros que influenciam a adesão filme-substrato de forma a saber se é possível obter maiores espessuras sem prejuízo da aderência e homogeneidade do filme.

Resultados obtidos neste estudo relativamente à dependência entre a espessura e o aumento de resistência conseguido estão de acordo com os resultados de Orgaz e Capel (1986) e Maddalena et al. (1988). O valor máximo de % Res. foi obtido na maior parte dos casos para uma espessura intermédia.

Teria interesse complementar este estudo com a verificação do efeito dos filmes sobre a degradação lenta dos provetes revestidos provocada pela utilização e manuseamento. Este estudo poderia realizar-se através de testes de degradação mecânica.

CAPÍTULO VII

CAPITULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO.

VII-1 - CONCLUSÕES.

VII-1.1 - SISTEMA SiO_2 - ZrO_2 .

- A evolução térmica e as características finais dos materiais deste sistema dependem do tipo de compostos utilizados na sua preparação.

- A utilização de um agente estabilizador, HNO_3 , na preparação de amostras com PrZr permite reduzir o teor em etanol e diminuir a fragmentação.

- Nas amostras preparadas com AcAcZr observa-se uma tendência para a segregação de ZrO_2 .

A preparação destas amostras com concentrações elevadas em ácido acentua a segregação de ZrO_2 que evolui para formar $\text{ZrO}_2(m)$ com o aumento de temperatura.

- Em materiais deste sistema preparados com AcAcZr, tratados termicamente a temperaturas inferiores a 450°C , observa-se a formação de zircónia não estequiométrica com defeito de oxigénio, que origina o aparecimento duma coloração âmbar.

- A fase de ZrO_2 tetragonal permanece estável até 1100°C em todas as amostras preparadas com AcAcZr e nas amostras preparadas com PrZr com 55% molar em ZrO_2 . Nas amostras preparadas com PrZr com 10 e 30% molar em ZrO_2 esta fase cristalina permanece estável até 1300°C .

- A presença de SiO_2 estabiliza a fase tetragonal do ZrO_2 .

- Nas amostras preparadas com PrZr forma-se uma rede vítrea mista com ligações Si-O-Zr, como indica a presença da banda de absorção no infra-vermelho situada a $\approx 600-620\text{cm}^{-1}$.

- Para a preparação de materiais vítreos e homogéneos neste sistema é preferível utilizar PrZr em substituição do AcAcZr.

- As densidades obtidas para as amostras deste sistema aumentam com o teor em ZrO_2 e com a temperatura de tratamento térmico.

- A existência de grupos OH^- residuais nestes materiais provoca a diminuição da temperatura Liquidus.

- A partir de temperaturas superiores a 850°C estes materiais apresentam um efeito de expansão, devido a ocorrer

simultaneamente a formação duma fase líquida e a libertação de gases ocluídos nos microporos, de água livre, de água devida a condensação de grupos OH^- e de grupos orgânicos residuais.

- A dureza Vickers, H_V , e a tenacidade à fractura, K_{IC} , obtidas para amostras deste sistema aumentam com a temperatura e o teor em ZrO_2 , devido à densificação do material e/ou à formação de $\text{ZrO}_2(t)$.

- A dureza Vickers, H_V , e a tenacidade à fractura, K_{IC} , mais elevadas obtidas para estes materiais sem recorrer a prensagem isostática são iguais, respectivamente a $H_V=2,8\text{GN.m}^{-3/2}$ e $K_{IC}=7,5\text{MN.m}^{-3/2}$.

- Com a utilização de prensagem isostática e tratamento térmico posterior a 1600°C (10 horas) a dureza Vickers, H_V , mais elevada obtida é igual a $14\text{GN.m}^{-3/2}$.

- Nas amostras preparadas com PrZr verifica-se, para as três composições estudadas, a ocorrência de separação de fases a temperaturas muito inferiores às indicadas pelo diagrama de equilíbrio.

- A fase separada é constituída maioritariamente por ZrO_2 .

- A separação de fases aumenta com o teor em ZrO_2 para as composições estudadas.

- A prensagem isostática das amostras favorece o aparecimento de separação de fases em todas as amostras a 1600°C .

- As condições mais favoráveis para a obtenção de materiais neste sistema, sem recorrer a prensagem isostática, verificaram-se para a amostra com composição $70\text{SiO}_2.30\text{ZrO}_2$, tratada termicamente a 850°C durante 30 horas e preparada a partir de PrZr, com razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Alc.}=10$; $\text{EtOH}/\text{Alc.}=0,8$; $\text{HCl}/\text{Alc.}=0,02$.

VII-1.2 - SISTEMA SiO_2 - TiO_2 .

- Nas amostras deste sistema observa-se que um aumento da diluição das soluções, provocado por teores elevados em água e/ou etanol, favorece a formação de rútilo.

- A formação de anatase observa-se nas amostras tratadas a temperaturas iguais ou superiores a 550°C e não é influenciada pelas condições de preparação.

- A presença de sílica estabiliza a fase cristalina de anatase a temperaturas superiores à temperatura de transformação de anatase em rútilo.

- Nas amostras preparadas neste estudo obtém-se uma solução sólida de TiO_2 e α -cristobalite que coexiste, conforme a temperatura de tratamento térmico, o teor em TiO_2 e as condições de preparação, com anatase ou anatase e rútilo.

- A partir de $550^\circ C$ forma-se uma rede vítrea mista de SiO_2 e TiO_2 , como indica o aparecimento duma banda de absorção no infra-vermelho a $\approx 930\text{cm}^{-1}$, atribuída a ligações Si-O-Ti. Simultaneamente ocorre a precipitação de óxido de titânio na forma de anatase ou anatase e rútilo.

- A densidade final de amostras com a mesma composição depende da proporção de água e de etanol utilizada na preparação das amostras.

- Da mesma forma que para o sistema SiO_2-ZrO_2 as amostras deste sistema apresentam um efeito de expansão que se observa a temperaturas superiores a $850^\circ C$, devido à acção simultânea da formação duma fase líquida e da libertação de gases ocluídos nos microporos, de água livre, de água devida a condensação de grupos OH^- e de grupos orgânicos residuais.

- A dureza Vickers, H_v , e a tenacidade à fractura, K_{Ic} , obtidas para amostras com a mesma composição molar em TiO_2 , são influenciadas pelos teores em água e em etanol utilizados na sua preparação.

Teores elevados em água conduzem a uma diminuição da dureza e da tenacidade, enquanto teores elevados em etanol apresentam o efeito contrário.

- Para este sistema e duma forma evidente para a composição $70SiO_2.30TiO_2$ também se observa a ocorrência de separação de fases a temperaturas inferiores à temperatura Liquidus.

- A fase separada é constituída maioritariamente por TiO_2 .

- As condições mais favoráveis para a preparação de materiais neste sistema, sem recorrer a prensagem isostática, verificaram-se para a amostra com composição $70SiO_2.30TiO_2$, tratada termicamente a $850^\circ C$ durante 5,5 horas e preparada na forma de lâmina com razões molares $H_2O/Alc.=4$; $EtOH/Alc.=29$ e $HCl/Alc.=0,07$.

VII-1.3 - SISTEMA SiO_2 - Al_2O_3 .

- A preparação de materiais neste sistema com teores em Al_2O_3 superiores ou iguais a 30% molar conduz à obtenção de materiais muito friáveis.

- As amostras preparadas em meio básico apresentam maiores perdas em peso durante o tratamento térmico, devido ao facto de a hidrólise nestas condições não se realizar de forma completa.

- A 1100°C a formação de mulite está favorecida para amostras preparadas em meio ácido e tanto mais quanto menor for o teor em água das amostras.

- A 1100°C observa-se a formação duma estrutura de rede mista em que os iões alumínio se encontram em coordenação tetraédrica e octaédrica.

- As amostras preparadas em meio ácido apresentam durezas Vickers mais elevadas.

Tanto nas amostras preparadas em condições ácidas como em condições básicas a dureza diminui com o aumento da razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$.

Em todos os casos a dureza Vickers aumenta com a temperatura de tratamento térmico.

- Neste sistema a ocorrência do efeito de expansão observa-se para as amostras com 10% molar em Al_2O_3 tratadas a 1300°C. Nas amostras com teores em Al_2O_3 iguais ou superiores a 30% molar não se observa este efeito a essa temperatura.

- As condições mais favoráveis para a preparação de materiais neste sistema verificaram-se para a composição com menor teor em Al_2O_3 e para as amostras preparadas com menores teores em água e preparadas em meio ácido.

VII-1.4 - DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS VÍTREOS.

- É possível efectuar a deposição de filmes finos vítreos e transparentes com composição SiO_2 - ZrO_2 e SiO_2 - TiO_2 sobre lâminas de vidro sódico-cálcico e sobre varetas de vidro Pyrex (borossilicato) pelo método de imersão.

- Confirma-se que a espessura dos filmes obtidos depende da diluição e do tempo de envelhecimento da solução e da velocidade de extracção.

- A espessura máxima obtida para filmes aderentes é aproximadamente igual para todas as composições; 0,30-0,40µm.

- A deposição de filmes finos vítreos sobre varetas de vidro de borossilicato conduz a um aumento do seu módulo de ruptura, da ordem de 50%.

- Em geral o maior aumento de resistência corresponde a menores espessuras ou a espessuras intermédias, excepto no caso dos provetes revestidos por filmes de sílica tratados a 600°C.

- Ao aumentar o teor em sílica dos filmes observa-se o aumento da resistência mecânica das varetas revestidas.

- Quando as amostras de vidro são submetidas a um tratamento prévio com ácido fluorídrico não há aumento de resistência.

- A distribuição de Weibull não se aplica aos resultados obtidos neste estudo que apresentam uma elevada dispersão.

VII-2 - SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO.

- Como se viu no presente trabalho, no processo "sol-gel" as características estruturais do produto final são condicionadas pelas reacções de hidrólise e condensação.

Por este motivo, para controlar melhor este processo de preparação, tem especial importância o estudo destas reacções em solução e o estudo da evolução do gel até à obtenção do produto final.

- Concretamente, pensa-se iniciar o estudo da evolução destas reacções no "sol" e continuar o estudo da evolução microestrutural dos geles até à obtenção do produto final, por difracção de raios X de pequeno ângulo ("SAXS") e por dispersão de neutrões de pequeno ângulo.

- Sugere-se ainda a preparação de materiais com baixo coeficiente de dilatação no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ cujo estudo, aliás, já se iniciou.

- Relativamente ao método de deposição de filmes finos vítreos sugere-se a continuação do estudo das condições de deposição e de preparação de soluções e, ainda, a preparação de

filmes com novas composições e novas aplicações.

- Com base no estudo anterior verificou-se que é necessário aumentar a densificação e a espessura dos filmes obtidos para que possam actuar como recobrimentos protectores eficientes.

Para aumentar a densificação sugere-se o tratamento térmico em atmosfera controlada para eliminação dos grupos OH^- e/ou a introdução na composição dos filmes de pequenas percentagens de P_2O_5 ou B_2O_3 que favorecem a densificação a menores temperaturas.

- O aumento de espessura, por alteração das condições de preparação da solução e/ou pela deposição sucessiva de várias camadas, requiere em estudo mais profundo dos mecanismos de aderência filme-substrato e entre camadas de filme.

Para estudar os mecanismos de aderência e a natureza das interfaces vidro-filme e filme-filme pode recorrer-se a técnicas de estudo de superfícies, tais como espectroscopia de fotoelectrões de raios X ("XPS"), espectroscopia de electrões Auger ("AES"), retrodifusão Bohr e espectrometria de massa de iões secundários ("SIMS"), entre outras.

- Sendo este método de deposição de filmes finos muito fácil de utilizar e não necessitando de equipamento sofisticado sugere-se a sua aplicação na deposição de filmes com outras composições.

Presentemente está em estudo a obtenção de filmes biocompatíveis de hidroxiapatite sobre titânio.

A médio/longo prazo sugere-se a deposição de filmes para aplicações ópticas, tais como camadas reflectoras (TiO_2), anti-reflectoras (borossilicato), fotocromicas (halogenetos de prata) e electrocromicas (WO_3).

No caso de ser possível eliminar a microporosidade dos filmes pretende-se estudar o efeito da deposição de filmes com as composições preparadas neste trabalho nas propriedades de resistência química do substrato.

Bibliografia

- Abdrashitova, E. I.
J. Non-Cryst. Sol. (1980) 38 & 39 75-80
- Abe, Y.; Sugimoto, N.; Nagao, Y. e Misono, T.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 104 164-169
- Abe, Y.; Sugimoto, N.; Nagao, Y. e Misono, T.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 108 150-156
- Adachi, T. e Sakka, S.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 250-253
- Artaki, I.; Bradley, M.; Zerda, T. W. e Jonas. J.
J. Phys. Chem. (1985) 89 4399-4404
- Artaki, I.; Sinha, S.; Irwin, A. D. e Jonas, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1985) 72 391-402
- Avnir, D. e Kaufman, V. R.
J. Non-Cryst. Sol. (1987) 92 180-182
- Beier, W. Goktas, A. A. e Frischat, G. H.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 531-537
- Bel Hadj, F.; Sempere, R. e Phalippou, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 417-425
- Best, M. F. e Condrate Sr., R. A.
J. Mater. Sci. Lett. (1985) 4 994-998
- Bihuniak, P. P. e Condrate, R. A.
J. Non-Cryst. Sol. (1981) 44 331-343
- Biswas, P. K.; Kundu, D. e Ganguli, D.
J. Mater. Sci. Lett., (1987) 6 1481-1482
- Blum, J. B. e Gurkovich, S. R.
J. Mater. Sci. (1985) 20 4479-4483
- Boonstra, A. H. e Baken, J. M. E.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 109 1-8
- Boulton, J. M.; Jones, K.; Emblem, H. G.
J. Mater. Sci. Lett. (1989) 8 1087-1088
- Branda, F.; Aronne, A.; Marotta, A. e Buri, A.
J. Mater. Sci. Lett. (1987) 6 203-206
- Brinker, C. J.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 31-50
- Brinker, C. J.; Keefer, K. D.; Schaeffer, D. W. e Ashley, C. S.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 47-64
- Brinker, C. J.; Keefer, K. D.; Schaeffer, D. W.; Assink, R. A.; Kay, B. D. e Ashley, C. S.
J. Non-Cryst. Sol. (1984) 63 45-59

- Brinker, C. J. e Mukherjee, S. P.
J. Mater. Sci. (1981) 16 1980-1988
- Brinker, C. J. e Scherer, G. W.
J. Non-Cryst. Sol. (1985) 70 301-322
- Brinker, C. J. e Scherer, G. W.
J. Am. Ceram. Soc. (1986) 69 111 C-12-C14
- (a) Brinker, C. J.; Roth, E. P.; Scherer, G. W. e Tallant, D.R.
J. Non-Cryst. Sol. (1985) 71 171-185
- (b) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. e Roth, E. P.
J. Non-Cryst. Sol. (1985) 72 345-368
- Butterman, W. C. e Foster, W. R.
Am. Mineralogist (1967) 52 pg.884 in "Phase Diagrams for Ceramist", (1969) Supplement, Edit. by The Am. Ceram. Soc., Inc., Columbo, Ohio
- Butts, D. I.; La Course, W. C. e Kim, S.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 514-518
- Careless, C. M.
Glass. Tech. (1987) 28 141 175-179
- Carturan, G.; Della Mea, G.; Paccagnella, A.; Sorarú, G. D. e Rizzo, C.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 111 91-97
- Cerqua, K. A.; Hayden, J. E. e La Course. W. C.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 471-478
- Chakravorty, A. K. e Ghosh, D. K.
J. Am. Ceram. Soc. (1988) 71 1111 978-987
- Chen, K. C., Tsuchiya, T. e Mackenzie, J. D.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 81 227-237
- Cheng, J. e Wang, D.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 288-291
- Chou, K.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 110 122-124
- Clasen, R.
Glastech. Ber. (1987) 60 141 125-132
- Clasen, R.
J. Mater. Sci. Lett. (1988) 7 477-478
- Claussen, N. e Ruhle, M.
"Design of transformation-toughened ceramics" in Advances in Ceramics, vol. 3, Science and Technology of Zirconia II (1981) ed. by Heuer, A. H. e Hobbs, L. W., The Amer. Ceram. Soc. Inc., Columbus, Ohio.
- Colby, M. W.; Osaka, A. e Mackenzie, J. D.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 99 129-139

- Courtens, E.; Pelous, J.; Phalippou, J.; Vacher, R.;
 Woignier, T.
 J. Non-Cryst. Sol. (1987) 95 & 96 1175-1180
- Covino, J.; De Laat, F. G. A. e Welsbie, R. A.
 J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 329-342
- Dal Maschio, R; Pegoretti, A.; Rizzo, C.; Sorarú, G. D. e
 Carturan, G.
 J. Am. Ceram. Soc. (1989) 72 |12| 2388-2390
- Damyanov, D.; Velikova, M.; Ivanova, Iv. e Vlaev, L.
 J. Non-Cryst. Sol. (1988) 105 107-113
- Datta, G.; Maiti, H. S. e Paul, A.
 J. Mater. Sci. Lett. (1987) 6 787-790
- Datta, S.; Mitra, S. S.; Chakravorty, D.; Ram, S. e
 Bahadur, D.
 J. Mater. Sci. Lett. (1986) 5 89-90
- Davé, S. e MacCrone, R. K.
 J. Non-Cryst. Sol. (1985) 71 303-310
- Davis, M. W.; Smay, G. L. e Wasylyk, J. S.
 Am Ceram. Soc. Bull. (1987) 66 |11| 1627-1630
- DeLambilly, H. e Klein, L. C.
 J. Non-Cryst Sol. (1988) 102 269-274
- Debsikdar, J. C.
 J. Mater. Sc. (1985) 20 4454-4458
- Debsikdar, J. C.
 J. Mater. Sci. (1985) 20 4454-4458
- Debsikdar, J. C.
 J. Non-Cryst. Sol. (1986) 86 231-240
- Deng, Z.; Breval, E. e Pantano, C. G.
 J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 364-370
- Deslandes, Y. e Sabir, F.- N.
 J. Mater. Sci. Lett. (1990) 9 127-129
- DeVries, R. C. e Roy, R.
 Am. Ceram. Soc. Bull., (1954) 33 |12| 370-372 in "Phase
 Diagrams for Ceramists" (Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio,
 1964)
- DeVries, R. C.; Roy, R. e Osborn, E. F.
 Trans. Br. Ceram. Soc. (1954) 53 pg. 531 in "Phase Diagrams
 for Ceramists" (Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1964)
- Diko, P.; Zezula, I.; Batko, I.; Kavecansky, V.; Csach, K.;
 Miskuf, J.
 J. Mater. Sc. Lett. (1989) 8 979-980

- Dislich, H.
Angew. Chemie, Int. Ed. (1971) 10 161 363-434
- Dislich, H.
J. Non-Cryst. Sol. (1983) 57 371-388
- Dislich, H.
"Coatings on Glass" in Glass: Science and Technology, vol. 2 (1984), Academic Press, Inc.
- Dislich, H.; Hinz, P.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 11-16
- (a) Doeuff, S.; Henry, M.; Sanchez, C. e Livage, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1987) 89 84-97
- (b) Doeuff, S.; Henry, M.; Sanchez, C. e Livage, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1987) 89 206-216
- Donald, I. W.
J. Mater. Sci. (1989) 24 4177-4208
- Dumas, J.; Quinson, J. F.; Bovier, C.; Baza, S. e Serughetti, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 220-224
- Dumas, T.; Ramos, A.; Gandais, M.; Petiau, J.
J. Mater. Sc. Lett. (1985) 4 129-132
- Dúran, A.; Fernandez-Navarro, J. M.; Casariego, P. e Joglar, A.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 391-399
- Dwivedi, R. K. e Gouda, G.
J. Mater. Sci. Lett. (1985) 4 331-334
- D'yakonov, S. S.; Lygin, V. I.; Shalumov, B. Z.; Shepalin, K. L.; Kuznetsov, A. I.; Kostina, V. M. e Rastorguev, Y. I.
Inorg. Mater. (1984) 20 111 79-83
- Eagan, R. J. e Bergeron, C. G.
"Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses", Symposium of The Glass Div. of the Am. Ceram. Soc., 26-28 April (1971), ed. by The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio.
- Edney, C. V.; Condrate, R. A.; Crandall, W. B. e Washburn, M. E.
J. Mater. Sci. Lett. (1987) 6 308-312
- Emili, M.; Incoccia, L.; Mobilio, S.; Fagherazzi, G. e Guglielmi, M.
J. Non-Cryst. Sol. (1985) 74 129-146
- Esquivias, L. e Zarzycki, J.
"Study of silica gels obtained by ultrasonic treatment of a silicon alkoxide" in Proc of the First Int. Workshop on Non-Cryst. Sol. (1986) San Feliú de Guixols, Spain, ed. by World Scientific Pu. Co. Pte Ltd.

Evans, A. G.
"Fracture Toughness: The Role of Indentation Techniques" in
Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials, Proc. of
the 11th National Symposium on Fracture Mechanics: Part II
(1979), ed. by Amer. Soc. for Testing and Materials, pg.
112-135.

Fabes, B. D.; Doyle, W. F.; Zelinski, B. J. J.; Silverman,
L. A. e Uhlmann, D. R.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 349-355

Farmer, V. C.
"The Infrared Spectra of Minerals" (1974) Publ. by the
Mineralogical Society, London

Francois, J.- P. e McLaren, J. R.
Proc. Brit. Ceram. Soc. (1982) 32 227-236

Fricke, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 169-173

Fricke, J.; Caps, R.; Büttner, D.; Heinemann, U.; Hümmer,
E.
J. Non-Cryst. Sol. (1987) 95 & 96 1167-1174

Fricke, J. e Reichenauer, G.
J. Non-Cryst. Sol. (1987) 95 & 96 1135-1142

Frischat, G. H.
"Load-independent microhardness of glasses" in Strength of
Inorg. Glass, Nato Conf. Series VI, (1985) Plenum Press

Fu, G.; Du, J.; Pan, D. e He, O.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 112 454-457

Fujii, K. e Ishido, Y.
J. Ceram. Assoc. Japan (1965) 73 |1| 13-16

Gallo, T.A. e Klein, L.C.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 198-204

Garvie, R. C.
J. Phys. Chem. (1965) 69 |4| 1238-1243

Gerlich, D.; Wolf, M.; Yaacov, I. e Nissenson, B.
J. Non-Cryst. Sol. (1976) 21 243-249

González-Oliver, C. J. R.; James, P. F. e Rawson, H.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 129-152

González-Oliver, C. J. R.; Johnson, P. S. e James, P. F.
J. Mater. Sci. (1979) 14 1159-1169

González-Oliver, C. J. R. e Kato, I.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 400-410

González-Oliver, C. J. R.; Schneider, M.; Navata, K. e
Kusano, H.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 274-277

- Gottardi, V.; Guglielmi, M.; Tiziani, A. e Carturan, G.
J. Non-Cryst. Sol. (1981) 43 105-114
- Guglielmi, M. e Carturan, G.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 16-30
- Guglielmi, M. e Maddalena, A.
J. Mater. Sci. Lett. (1985) 4 123-124
- Guglielmi, M.; Scarinci, G.; Maliavski, N.; Bertoluzza, A.;
Fagnano, C. e Morelli, M. A.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 292-297
- Guizard, C.; Cygankiewicz, N.; Larbot, A. e Cot, L.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 86-91
- Hayashi, Y. e Blum, J. B.
J. Mater. Sci. (1987) 22 2655-2660
- Hayashi, T.; Saito, H.
J. Mater. Sci. (1980) 15 1971-1977
- Hayashi, T.; Yamada, T. e Saito, H.
J. Mater. Sci. (1983) 18 3137-3142
- Hayri, E. A.; Greenblatt, M.; Pruna, P. e Gerhardt, R.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 11 167-172
- Hench, L. L. e Orcel, G.
J. Non-Cryst Sol. (1986) 82 1-10
- Hetherington, G.; Jack, K. H. e Kennedy, J. C.
Phys. Chem. Glasses (1964) 5 151 130-136
- Higby, P. L.; Shelby, J. E. e Condrate Snr, R. A.
Phys. and Chem. of Glasses (1987) 28 131 115-120
- Hinz, P. e Dislich, H.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 411-416
- Hirano, S.; Hayashi, T. e Kageyama, T.
J. Am. Ceram. Soc. (1987) 70 131 171-174
- Hirano, S. e Kato, K.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 538-541
- Hoffman, D. W.; Roy, R. e Komarneni, S.
J. Am. Ceram. Soc. (1984) 67 171 468-471
- Hou, L. e Sakka, S.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 112 424-427
- Huling, J. C. e Messing, G. L.
J. Am. Ceram. Soc. (1989) 72 191 1725-29
- Iino, A.; Mizuike, A.
Bull. Chem. Soc. Japan (1979) 52 2433-2434

- Iler, R. K.
"The Chemistry of Silica - Solubility, Polymerization,
Colloid and Surface Properties and Biochemistry", (1979)
John Wiley and Sons
- Irwin, A. D.; Holmgren, J. S. e Jonas, J.
J. Mater. Sci. (1988) 23 2908-2912
- Ismail, M.G.M.U.; Nakai, Z. e Somiya, S.
J. Am. Ceram. Soc. (1987) 70 111 C-7-C-8
- Iura, J.; Hishikura, H.; Kamikatano, M. e Kawaguchi, T.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 241-246
- Jada, S. S.
J. Mater. Sci. Lett. (1987) 6 1368-1370
- Jean, J.- H.
J. Mater. Sci. Lett. (1990) 9 127-129
- Jean, J.- H.
J. Mater. Sci. (1990) 25 859-864
- Jelacic, C. e Barisin, D.
Silicates Industriels (1985) 11-12 149-159
- Jouenne, C. A.
"Traité de Céramiques et matériaux minéraux" (1975)
Editions Septima, Paris
- Kamiyama, T.; Itoh, T. e Suzuki, K.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 466-470
- Kamiya, K. e Sakka, S.
J. Mater. Sci. Lett. (1980) 15 2937-2939
- Kamiya, K. e Sakka, S.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 52 357-363
- Kamiya, K.; Sakka, S. e Tatemichi, Y.
J. Mater. Sci. (1980) 15 1765-1771
- Kamiya, K.; Yoko, T. e Bessbo, M.
J. Mater. Sci. (1987) 22 937-941
- Kanno, Y. e Suzuki, T.
J. Mater. Sc. Lett. (1988) 7 386-388
- Kanzaki, S.; Tabata, H.; Kumazawa, T. e Ohta, S.
J. Am. Ceram. Soc., (1985) 68 111 C-6-C-7
- Kawaguchi, T.; Hishikura, H.; Iura, J. e Kokubu, Y.
J. Non-Cryst. Sol. (1984) 63 61-69
- Kelts, L. W.; Effinger, N. J. e Melpolder, S. M.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 83 353-374
- Kezuka, K.; Hayashi, Y. e Yamaguchi, T.
J. Am. Ceram. Soc. (1989) 72 191 1660-1663

- Khan, S. A.; Barboux, P.; Bagley, B. G. e Torres, F. E.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 110 142-152
- Klein, L. C.; Gallo, T. A. e Garvey, G. J.
J. Non-Cryst. Sol. (1984) 63 23-33
- Klein, L. C. e Garvey, G. J.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 97-104
- Kokubo, T.; Teranishi, Y. e Maki, T.
J. Non-Cryst. Sol. (1983) 56 411-416
- Kokubu, T. e Yamane, M.
J. Mater. Sci. (1987) 22 2583-2588
- Komarneni, S.; Roy, R. e Breval, E.
J. Am. Ceram. Soc. (1985) 68 |2| C-41-C-42
- Komarneni, S.; Suwa, Y. e Roy, R.
J. Am. Ceram. Soc. (1986) 69 |7| C-155-C-156
- Konijnendijk, W. L.; van Duuren, M. e Groenendijk, H.
Verres et Réfract. (1973) 27 |1| 11-14
- Konishi, S.; Shingyouchi, K. e Makishima, A.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 511-513
- (a) Krol, D. M. e van Lierop, J. G.
J. Non-Cryst. Sol. (1984) 63 131-144
- (b) Krol, D. M. e van Lierop, J. G.
J. Non-Cryst. Sol. (1984) 68 163-166
- Krol, D. M.; Rabinovich, E. M. e Kopylov, N. A.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 111 1-6
- Kruyt, H. R.
"Colloid Science, Vol. I - Irreversible Systems" (1974)
American Elsevier Publ. Co., Inc.
- Kundu, D.; Biswas, P. K. e Ganguli, D.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 110 13-16
- Kundu, P.; Pal, D. e Sen, S.
J. Mater. Sci. (1988) 23 1539-1546
- Kwon, S. H. e Chung, S. J.
Phys. and Chem. of Glasses (1987) 28 |1| 28-33
- Labarbe, P. D.; Lin, J. S. e Wright, A. F.
Phys. and Chem. of Glasses (1988) 29 |3| 91-99
- Łączka, M.; Beier, W. e Stoch, L.
Glastech. Ber. (1989) 62 |9| 320-327
- Lambilly, H. e Klein, L. C.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 102 269-274
- Lambilly, H. e Klein, L. C.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 109 69-78

- Larbot, A.; Alary, J. A.; Guizard, C.; Cot, L. e
Gillot, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 104 161-163
- Larner, L. J.; Speakman, K. e Majumdar, A.J.
J. Non-Cryst. Sol. (1976) 20 43-74
- Lee, S. W. e Condrate Sr., S. A.
J. Mater. Sc. (1988) 23 2951-2959
- van Lierop, J. G., Huizing, A.; Meerman, W. C. P. M. e
Mulder, C. A. M.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 265-270
- Lintner, B.; Arfsten, N.; Dislich, H.; Philipp, G. e
Seiferling, B.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 378-382
- López, T.; López-Gaona, A. e Gómez, R.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 110 170-174
- Lours, T. e Zarzycki, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1987) 95 & 96 1151-1158
- Low, I. M. e Mcpherson, R.
J. Mater. Sc. (1989) 24 1648-1652
- Luo, S. e Tian K.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 254-262
- Mackenzie, J. D.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 1-10
- Mackenzie, J. D.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 162-168
- Mackenzie, R. C.
"Differential Thermal Analysis - Fundamental Aspects",
vol. 1 (1970) Academic Press
- Mackenzie, R. C.
"Differential Thermal Analysis - Applications", vol. 2
(1972) Academic Press
- Maddalena, A.; Guglielmi, M.; Raccanelli, A. e Colombo, P.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 461-465
- Maki, T. e Sakka, S.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 239-245
- Maki, T. e Sakka, S.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 303-308
- Makishima, A.; Asami, M. e Wada, K.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 321-324
- Makishima, A. e Nagata, T.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 519-522

- Makishima, A.; Shingyouchi, K. Kitami, Y. e Tsutsumi, M.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 102 275-279
- Mari, E. A.
"Los Vidrios - Propiedades, Tecnologías de Fabricación y Aplicaciones" (1982) Ed. Américalee, S. R. L., Buenos Aires
- Marion, R. H.
"Use of Indentation Fracture to Determine Fracture Toughness" in Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials, Proc. of the 11th National Symposium on Fracture Mechanics: Part II (1979) ed. by the Amer. Soc. for Testing and Materials, pg. 103-11.
- Matsuda, A.; Matsuno, Y.; Katayama, S. e Tsuno, T.
J. Mater. Sci. Lett. (1989) 8 902-904
- Matsuzaki, K.; Arai, D.; Taneda, N.; Mukaiyama, T. e Ikemura, M.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 112 437-441
- Mazdyasni, K. S. e Brown, L. M.
J. Am. Ceram. Soc. (1972) 55 111 548-552
- Mizuno, T.; Nagata, H. e Manabe, S.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 236-240
- Mizuno, T.; Phalippou, J. e Zarzycki, J.
Glass Tech. (1985) 26 11 39-45
- Mohallem, N. D. S. e Aegerter, M. A.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 526-530
- Mori, T.; Toki, M.; Ikejiri, M.; Takei, M.; Aoki, M.; Uchiyama, S. e Kanbe, S.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 523-525
- Morikawa, H.; Osuka, T.; Marumo, F.; Yasumori, A.; Yamane, M. e Momura, M.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 97-102
- Morsi, M. M. e El-Shennawi, A. W. A.
Physics and Chemistry of Glasses (1984) 25 131 64-68
- Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.; Galy, J.; Strehlow, P. e Schmidt, H.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 339-344
- Mukherjee, S. P.
J. Non-Cryst. Sol. (1980) 42 477-488
- Mukherjee, S. P.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 293-300
- (a) Mukherjee, S. P. e Lowdermilk, W. H.
Applied Optics (1982) 21 121 293-296
- (b) Mukherjee, S. P. e Lowdermilk, W. H.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 177-184

- Mukherjee, S. P.; Mohr, R. K.
J. Non-Cryst. Sol. (1984) 66 523-527
- (a) Mukherjee, S. P.; Zarzycki, J.; Badie, J. M. e Traverse, J. P.
J. Non-Cryst. Sol. (1976) 20 455-458
- (b) Mukherjee, S. P.; Zarzycki, J. e Traverse, J. P.
J. Mater. Sci. (1976) 11 341-355
- Mulder, C. A. M.; van Leewen-Stienstra, G.; van Lierop, J. G. e Woerdman, J. P.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 148-153
- Nagarajan, V. S. e Rao, K. J.
J. Mater. Sci. (1989) 24 2140-2146
- Nassau, K.; Rabinovich, E. M.; Miller, A. E. e Gallagher, P. K.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 78-85
- Navarro, J. M. F.
"El Vidrio - Constitución. Fabricación. Propiedades"
(1985) Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Instituto de Cerámica y Vidrio (Madrid)
- Niihara, K.; Morena, R. e Hasselman, D. P. H.
J. Mater. Sci. Lett. (1982) 1 13-16
- Nogami, M.
J. Amer. Ceram. Soc. (1984) 67 |12| C-258-C-259
- Nogami, M.
J. Non-Cryst. Sol. (1985) 69 415-423
- Nogami, M.
J. Mater. Sci. (1986) 21 3513-3516
- Nogami, M.; Hayakawa, J.; Moriya, Y.
J. Mater. Sc. (1982) 17 2845-2849
- Nogami, M. e Moriya, T.
Yogyo-Kyokai-Shi (1977) 85 |2|
- Nogami, M. e Moriya, Y.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 359-366
- Nogami, M. e Nagasaka, K.
J. Mater. Sci. Lett. (1987) 6 1479-1480
- Nogami, M. e Nagasaka, K.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 109 79-84
- Nogami, M.; Nagasaka, K.; Kadono, K. e Kishimoto, T.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 298-302
- Nogami, M.; Ogawa, S. e Nagasaka, K.
J. Mater. Sci. (1989) 24 |12| 4339-4342

- Nogami, M. e Tomozawa, M.
J. Am. Ceram. Soc. (1986) 69 |2| 99-102
- Ogihara, T.; Ikeda, M.; Kato, M. e Mizutani, N.
J. Am. Ceram. Soc. (1989) 72 |9| 1598-1601
- Oka, Y.; Wahl, J. M. e Tomozawa, M.
J. Non-Cryst. Sol. (1980) 38 & 39 397-402
- Okada, K.; Hoshi, Y. e Otsuka, N.
J. Mater. Sci. Lett. (1986) 5 1315-1318
- Okada, K. e Otsuka, N.
J. Am. Ceram. Soc. (1986) 69 |9| 652-656
- Okada, K. e Otsuka, N.
J. Am. Ceram. Soc. (1987) 70 |10| C-245-C-247
- Orcel, G. e Hench, L. L.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 79 177-194
- Orcel, G. Phalippou, J. e Hench, L. L.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 301-306
- Orgaz, F.
"Cambio iónico en vidrios. Estudio de la cinética, del equilibrio y de las posibilidades de reforzamiento mecánico." tese de doutoramento. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas. (1981)
- Orgaz-Orgaz, F.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 263-268
- Orgaz, F. e Capel, F.
Rivista della Staz. Sper. Vetro (1986) 16 |6| 147-152
- Orgaz, F. e Capel, F.
J. Mater. Sci. (1987) 22 1291-1294
- Orgaz, F. e Corral, M. P.
"Processing of silica glasses from colloids" in Proc. of the First Int. Work. on Non-Cryst. Sol. (1986) San Feliú de Guixols, Spain, ed. by World Scientific Publ. Co. Pte Ltd
- Orgaz, F. e Rawson, H.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 378-390
- Osaka, A.; Yuasa, M.; Miura, Y. e Takahashi, K.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 409-412
- Osendi, M. I.; Moya, J. S.; Serna, C. J. e Soria, J.
J. Am. Ceram. Soc. (1985) 68 |3| 135-139
- Osuka, T.; Morikawa, H.; Marumo, F.; Tohji, K.; Udagawa, Y.; Yasumori, A. e Yamane, M.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 154-159
- Padday, J. F.
"Wetting, Spreading and Adhesion" (1978), Academic Press

- Park, S. Y. e Lee, B. I.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 345-351
- Partlow, D. P. e Yoldas, B. E.
J. Non-Cryst. Sol. (1981) 46 153-161
- Pask, J. A.; Zhang, X. W.; Tomsia, A. P. e Yoldas, B. E.
J. Am. Ceram. Soc. (1987) 70 1101 704-707
- Paul, A.
"Chemistry of Glasses" (1982) Chapman and Hall Ltd.,
London, New York.
- Pavlova, G. A.
Fizika e Khimiya Stekla (1982) 8 141 395-405
- Petrovic, J. J. e Stout, M. G.
J. Am. Ceram. Soc. (1981) 64 1111 661-666
- Phalippou, J.; Prassas, M. e Zarzycki, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 17-30
- Philipp, G. e Schmidt, H.
J. Non-Cryst. Sol. (1984) 63 283-292
- Phillippi, C. M.; Mazdiyasni, K. S.
J. Am. Ceram. Soc. (1971) 54 254-258
- Phule, P. P.; Raghavan, S. e Risbud, S. H.
J. Am. Ceram. Soc. (1987) 70 151 C-108-C-109
- Pierre, A. C. e Uhlmann, D. R.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 271-276
- (a) Pouxviel, J. C.; Boilot, J. P.; Beloeil, J. C. e Lallemand,
J. Y.
J. Non-Cryst. Sol. (1987) 89 345-360
- (b) Pouxviel, J. C.; Boilot, J. P.; Poncelet, O.; Hubert-
Pfalzgraf, L. G.; Lecomte, A.; Dauger, A. e Beloeil, J. C.
J. Non-Cryst. Sol. (1987) 93 277-286
- (a) Pouxviel, J. C.; Boilot, J. P.; Dauger, A. e Wright, A.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 103 331-340
- (b) Pouxviel, J. C.; Boilot, J. P.; Smahi, M. e Dauger, A.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 106 147-152
- Prassas, M.; Phalippou, J.; Hench, L. L. e Zarzycki, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 79-95
- Prassas, M.; Phalippou, J. e Zarzycki, J.
J. Mater. Sci. (1984) 19 1656-1665
- Pulker, H. K.
"Coatings on Glass" in Thin Films, Science and Technology,
(1984) 6, Elsevier Sc. Publ. Co.
- (a) Rabinovich, E. M.
J. Mater. Sci. (1985) 20 4259-4297

- (b) Rabinovich, E. M.
J. Non-Cryst. Sol. (1985) 71 187-193
- Rabinovich, E. M.; Nassau, K.; Miller, A. E. e Gallagher, P. K.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 104 107-111
- Rabinovich, E. M.; Wood, D. L.; Johnson Jr., D. W.; Fleming, D. A.; Vincent, S. M. e Macchesney, J. B.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 42-49
- Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C.; Shinde, S. L. e Tewari, P. H.
J. Am. Ceram. Soc. (1988) 71 171 C-338-C-341
- Rama Rao, G. V.; Venkadesan, S. e Saraswati, V.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 111 103-112
- Rawson, H.
"Glass Science and Technology 3 - Properties and Applications of Glass" (1980) Elsevier Scientific Publishing Company
- Risbud, S. H.; Kirkpatrick, R. J.; Tagliavere, A. P. e Montez, B.
J. Am. Ceram. Soc. (1987) 70 111 C-10-C-12
- Sakka, S.
"Gel Method for Making Glass" in Treatise on Materials Science and Technology, 22, Glass III (1982) ed. by M. Tomozawa and R. Doremus
- Sakka, S.
J. Non-Cryst. Sol. (1985) 73 651-660
- Sakka, S.; Ito, S. e Kamiya, K.
J. Non-Cryst. Sol. (1985) 71 311-315
- Sakka, S. e Kamiya, K.
J. Non-Cryst. Sol. (1980) 42 403-422
- Sakka, S. e Kamiya, K.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 31-46
- Sakka, S.; Kamiya, K.; Makita, K. e Yamamoto, Y.
J. Non-Cryst. Sol. (1984) 63 223-235
- Salvado, I. M. M.; Duran, A.; Navarro, J. M. F.
"Mechanical Behaviour of Glass Rods Coated by Sol-Gel" in Proc. of the First Int. Workshop on Non-Cryst. Sol., San Feliú de Guixols, (1986) World Sc. Publ. Co. Pte Ltd.
- Salvado, I. M. M.; Serna, C.; Navarro, J. M. F.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 330-338
- Sanchez, C.; Livage, J.; Henry, M. e Babonneau, F.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 65-76
- Santos, D. I. e Aegerter, M. A.
J. Non-Cryst. Sol. (1987) 95 & 96 1143-1150

- Sanz, J.; Madani, A.; Serratosa, J. M.; Moya, J. S. e Aza, S.
J. Am. Ceram. Soc. (1988) 71 |10| C-418-C-421
- Saraswati, V.; Rao, G. V. N. e Rama Rao, G. V.
J. Mater. Sci. (1987) 22 2529-2534
- Satoh, S.; Susa, K.; Matsuyama, I. e Suganuma, T.
J. Non-Cryst. Sol. (1983) 55 455-457
- Scarinci, G.
Riv. della Staz. Sper. Vetro (1988) 18 |4| 167-170
- Scherer, C. P. e Pantano. C. G.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 246-255
- Scherer, G. W.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 87 199-225
- (a) Scherer, G. W.
ibid, (1987) 89 217-238
- (b) Scherer, G. W.
ibid (1987) 91 83-100
- (c) Scherer, G. W.
ibid (1987) 91 101-121
- (d) Scherer, G. W.
ibid (1987) 92 122-144
- (e) Scherer, G. W.
ibid (1987) 92 375-382
- (a) Scherer, G. W.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 99 324-358
- (b) Scherer, G. W.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 77-92
- Scherer, G. W.; Brinker, C. J. e Roth, E. P.
J. Non-Cryst. Sol. (1985) 72 369-389
- Schmidt, H.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 51-64
- Schmidt, H.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 112 419-423
- Schmidt, H.; Scholze, H. e Kaiser, A.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 65-77
- Scholze, H.
"Le Verre - Nature, Structure et Propriétés" (1969)
Institut du Verre, Paris
- Schultz, P. C.
J. Am. Ceram. Soc. (1976) 59 |5-6| 214-219

- Schultz, P. C. e Smyth, H. T.
 "ULE glasses and their structure in the TiO_2-SiO_2 system"
 in *Amorphous Materials*, (1972) ed. by R. W. Douglas and B. Ellis, Wiley-Interscience
- Schwartz, I.; Anderson, P.; de Lambilly, H. e Klein, L. C.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 83 391-399
- Shafer, M. W.; Awschalom, D. D. e Warnock, J.
J. Appl. Phys. (1987) 61 |12| 5438-5446
- Sheng, L. e Zarzycki, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 112 428-431
- Shibata, S.; Kitagawa, T. e Horiguchi, M.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 269-273
- Shingyouchi, K.; Makishima, A.; Tutumi, M. e Takenouchi, S.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 383-387
- Sigel Jr., G. H.
 "Optical absorption of glasses" in *Treat. on Mater. Sci. and Tech.*, vol. 12 - Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation, ed. by Tomozawa e Doremus, (1977) Academic Press
- Silva, A. A.; Santos, D. I.; Aegerter, M. A.
J. Non-Cryst. Sol. (1987) 95 & 96 1159-1166
- Silva, M. G. F. e Navarro, J. M. F.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 447-452
- Simhan, R. G.
J. Non-Cryst. Sol. (1983) 54 335-343
- Smith, Jr., C. F.; Condrate, Sr., R. A. e Votava, W. E.
Applied Spectroscopy (1975) 29 |1| 79-81
- Song, Y. - C.; Hasegawa, Y.; Yang, S.- J. e Sato, M.
J. Mater. Sci. (1988) 23 1911-1920
- Sorarú, G. D.; Guglielmi, M. e Dal Maschio, R.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 440-446
- Strawbridge, I.; Craievich, A. F. e James, P. F.
J. Non-Cryst. Sol. (1985) 72 139-157
- (a) Strawbridge, I. e James, P. F.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 366-372
- (b) Strawbridge, I. e James, P. F.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 86 381-393
- Strawbridge, I.; Phalippou, J. e James, P. F.
Phys. and Chem. of Glasses (1984) 25 |5| 134-141
- Stubican, V. e Roy, R.
J. Am. Ceram. Soc., (1961) 44 |12| 625-627

- Subbarao, E. C.
 "Zirconia - an overview" in Advances in Ceramics, vol. 3,
 Science and Technology of Zirconia (1981) ed. by Heuer e
 Hobbs. The Amer. Ceram. Soc. Inc., Columbus, Ohio.
- Sullivan, J. D. e Lauzon, P. H.
 J. Mater. Sci. Lett. (1986) 5 1245-1247
- Susa, K.; Matsuyama, I.; Satoh, S. e Suganuma, T.
 J. Non-Cryst. Sol. (1986) 79 165-176
- Suzuki, H., Saito, H. e Hayashi, T.
 J. Mater. Sci. (1984) 19 396-402
- Takahashi, Y. e Matsuoka, Y.
 J. Mater. Sci. (1988) 23 2259-2266
- Takamori, T. e Roy, R.
 J. Am. Ceram. Soc. (1973) 56 |12| 639-644
- Tanabe, S.; Hirao, K. e Soga, N.
 J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 388-393
- Thomas, I. M.
 Applied Optics (1987) 26 |21| 4688-4691
- Tohge, N.; Mackenzie, J. D.
 J. Non-Cryst. Sol. (1984) 68 411-418
- Tohge, N.; Matsuda, A. e Minami, T.
 J. Am. Ceram. Soc. (1987) 70 |11| C-13-C-15
- Tohge, N.; Matsuda, A.; Minami, T.; Matsuno, Y.; Katayama,
 S. e Ikeda, Y.
 J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 501-505
- Tohge, N. e Minami, T.
 J. Non-Cryst. Sol. (1989) 112 432-436
- Tohge, N.; Moore, G. S. e Mackenzie, J. D.
 J. Non-Cryst. Sol. (1984) 63 95-103
- Toki, M.; Miyashita, T.; Takeuchi, T.; Kanbe, S. e Kochi,
 A.
 J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 479-482
- Tredway, W. K. e Risbud, S. H.
 J. Non-Cryst Sol. (1988) 100 278-283
- Tsuchiya, T.; Yoshino, S.; Fukuoka, M. e Mackenzie, J. D.
 J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 284-287
- Tsukada, T.; Shinmei, M. e Yokokawa, T.
 J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 435-439
- Uhlmann, D. R.; Weinberg, M. C. e Teowee, G.
 J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 154-161

- Unuma, H.; Tonooka, K.; Suzuki, Y.; Furusaki, T.; Kodaira, K. e Matsushita, T.
J. Mater. Sci. Lett. (1986) 5 1248-1250
- Vega, A. J. e Scherer, G. W.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 111 153-166
- Vesteghem, H.; DiGiampaolo, A. R.; Dager, A.
J. Mater. Sci. Lett. (1987) 6 1187-1189
- Vieira, J. M.
"The Hot-Pressing and Fast Firing of High-Purity Magnesium Oxide" (1981) Ph. D. Thesis, University of Leeds.
- Villegas, M. A. e Navarro, J. M. F.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 453-460
- (a) Wei, W. C. e Halloran, J. W.
J. Am. Ceram. Soc. (1988) 71 131 166-172
- (b) Wei, W. C. e Halloran, J. W.
J. Am. Ceram. Soc. (1988) 71 171 581-587
- Weinberg, M. C.; Neilson, G. F.; Smith, G. L.; Dunn, B.; Moore, G. S.; Mackenzie, J. D.
J. Mater. Sc. (1985) 20 1501-1508
- Weyl, W. A. e Marboe, E. C.
"The Constitution of Glasses. A dynamic interpretation. Vol. II. Part 1 (1964) John Wiley & Sons. Inc. pg. 609
- Wies, Ch.; Meise-Gresch, K.; Muller-Warmuth, W.; Beier, W.; Wellbrock, U. e Frischat, G. H.
J. Non-Cryst. Sol. (1990) 116 161-166
- Woignier, T.; Lespade, P.; Phalippou, J. e Rogier, R.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 325-329
- Woignier, T.; Pelous, J. Phalippou, J.; Vacher, R. e Courtens, E.
J. Non-Cryst. Sol. (1987) 95 & 96 1197-1202
- Woignier, T.; Phalippou, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1987) 93 17-21
- Woignier, T. e Phalippou, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 404-408
- Woignier, T.; Phalippou, J. e Zarzycki, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1984) 63 117-130
- Wolf, A. A.; Friebelle, E. J.; Tran, D.C.
J. Non-Cryst. Sol. (1985) 71 345-350
- Yamaguchi, O.; Tomihisa, D.; Kawabata, H.; Shimizu, K.
J. Am. Ceram. Soc. (1987) 70 151 C-94-C-96
- Yamane, M.; Aso, S.; Okano, S. e Sakaino, T.
J. Mater. Sci. (1979) 14 607-611

- Yamane, M.; Aso, S. e Sakaino, T.
J. Mater. Sci. (1978) 13 865-870
- Yamane, M.; Inoue, S. e Nakazawa, K.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 153-159
- Yamane, M.; Inoue, S. e Yasumori, A.
J. Non-Cryst. Sol. (1984) 63 13-21
- Yamane, M.; Kawazoe, H.; Yasumori, A. e Takahashi, T.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 506-510
- Yamane, M.; Okano, S.
Yogyo-Kyokai-Shi (1979) 87 181 434-439
- Yang, L. e Cheng, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1989) 112 442-448
- Yasumori, A.; Kawazoe, H. e Yamane, M.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 215-219
- Yoko, T.; Kamiya, K.; Yuasa, A.; Tanaka, K. e Sakka, S.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 483-489
- Yoldas, B. E.
J. Mater. Sci. (1975) 10 1856-1860
- Yoldas, B. E.
J. Mater. Sci. (1977) 12 1203-1208
- (a) Yoldas, B. E.
J. Non-Cryst. Sol. (1980) 38 & 39 81-86
- (b) Yoldas, B. E.
Ceram. Bull. (1980) 59 141 479-483
- (c) Yoldas, B. E.
Applied Optics (1980) 19 191 1425-1429
- (a) Yoldas, B. E.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 51 105-121
- (b) Yoldas, B. E.
J. Am. Ceram. Soc. (1982) 65 181 387-393
- Yoldas, B. E.
J. Non-Cryst. Sol. (1984) 63 145-154
- (a) Yoldas, B. E.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 82 11-23
- (b) Yoldas, B. E.
J. Mater. Sci. (1986) 21 1080-1086
- (c) Yoldas, B. E.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 83 375-390
- (d) Yoldas, B. E.
J. Mater. Sci. (1986) 21 1087-1092

- Yoldas, B. E. e O'Keeffe, T. W.
Appl. Opt. (1979) 18 |18| 3133-3138
- Yoshimatsu, H.; Yabuki, T. e Kawasaki, H.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 413-417
- Yu, P.; Liu, H. e Wang, Y.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 52 511-520
- Yuan, L. e Yao, G.
J. Non-Cryst. Sol. (1988) 100 309-315
- Yuan, Q.; Tan, J.; Shen, J.; Zhu, X. e Yang, Z.
J. Am. Ceram. Soc. (1986) 69 |3| 268-269
- Zarzycki, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48 105-116
- Zarzycki, J.
"Processing of gel glasses" in Glass Science and
Technology, vol. 2 (1984) Academic Press, Inc.
- Zarzycki, J.
"Synthesis of glasses from gels. Theory and practice." in
Proc. of the First Int. Workshop on Non-Cryst. Sol. (1986)
San Feliú de Guixols, Spain, ed. by World Scientific Pu.
Cò. Pte. Ltd.
- Zarzycki, J.; Prassas, M. e Phalippou, J.
J. Mater. Sci. (1982) 17 3371-3379
- Zerda, T. W.; Artaki, I. e Jonas, J.
J. Non-Cryst. Sol. (1986) 81 365-379
- Zhu, C.; Hou, L.; Gan, F. e Jiang, Z.
J. Non-Cryst. Sol. (1984) 63 105-115

APENDICE I - Marcas e características dos produtos utilizados.

- Tetraetilortosilicato - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, p/ síntese (98%)
Marca: Merck
- Etanol absoluto - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, p. a. (99,8%)
Marca: Merck
- Acido clorídrico - HCl , p. a.
Marca: Pronalab
Concentração: 37%
- Acido nítrico - HNO_3 , p. a.
Marca: Merck
Concentração: 65%
- Hidróxido de amónio - NH_4OH , p. a.
Marca: Merck
Concentração: 25%
- Acetilacetato de zircónio (IV) - $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Zr}$, p/ síntese (98% Zr)
Marca: Merck
- Propóxido de zircónio (IV) - $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Zr}$, techn.
Marca: Fluka AG
- Isopropóxido de titânio - $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$, p/ síntese (≥98% Ti)
Marca: Merck
- Nitrato de alumínio nona-hidratado - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, p. a. (≥98,5%)
Marca: Merck

UA/SD
N° 65404
Date 11 FEV. 1982
Code PAC 92