

FABIO LUIS RACT

TRANSMITÂNCIA NA ALUMINA TRANSLÚCIDA

SÃO PAULO

2000

FABIO LUIS RACT

**ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
PMT – 596 – TRABALHO DE FORMATURA**

TRANSMITÂNCIA NA ALUMINA TRANSLÚCIDA

ORIENTADORES:

Prof. Dr. Hélio Goldenstein

Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura

SÃO PAULO

2000

"Quanto mais aprendemos mais descobrimos o quanto não sabemos"

**À meus pais
Celso e Elza**

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura pela orientação, incentivo e acompanhamento ao longo de todo o trabalho, pela idealização do projeto, e pelas diversas horas dedicadas ao meu aprendizado.

Ao Prof. Dr. Hélio Goldenstein pela orientação e confiança depositada na realização deste projeto.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT pelo uso de seus equipamentos de análise.

Aos colegas do Laboratório de Caracterização Física de Materiais – LCFM pelo apoio e incentivo ao trabalho.

Aos meus pais que sempre me apoiaram nos estudos.

Á todos que de uma forma ou de outra colaboraram para que este trabalho se realizasse.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 – ASPECTOS GERAIS	4
2.1.1 – Alumina Translúcida	6
2.2 – PROPRIEDADES ÓPTICAS	8
2.2.1 – Transmitância	8
2.2.2 – Outros fenômenos ópticos	11
2.2.3 – Birrefringência	12
2.2.4 – Translucidez	14
2.2.5 – Espalhamento de luz	14
2.2.6 – Leis fundamentais	14
2.3 – ESPECTROFOTÔMETRO	15
2.3.1 – Introdução	15
2.3.2 – Definição	16
2.3.3 – <i>Slit</i>	16
2.3.4 – Velocidade de varredura	16
2.3.5 – <i>White diffused plate</i> (placa difusora branca) e <i>Ligth trap</i> ("armadilha" de luz)	17
2.3.6 – Componentes básicos	17
2.3.7 – Esfera integradora	18

3- EFEITOS DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL NA TRANSMITÂNCIA

LUMINOSA DO VIDRO. _____22

4- ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DA ALUMINA

TRANSLÚCIDA_____33

4.1 – MATERIAIS E MÉTODOS_____34

4.1.1 – MATERIAIS_____34

4.1.2 – RESULTADOS PRÉVIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS
MATERIAIS_____35

4.1.3 – ANÁLISE DE TRANSMITÂNCIA _____36

4.2 – RESULTADOS_____40

4.2.1 – TRANSMITÂNCIA EM LINHA EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE
ONDA_____40

4.2.2 – TRANSMITÂNCIA TOTAL EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE
ONDA_____45

4.3 – DISCUSSÃO_____51

4.4 – CONCLUSÃO_____62

APENDICE I	65
-------------------	-----------

APENDICE II	66
--------------------	-----------

4.5 – BIBLIOGRAFIA	67
---------------------------	-----------

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Esquema de um espectrofotômetro de feixe duplo (no espaço) Cary, Modelo 14, após ref [37] (capítulo 3 - pagina 87 - figura 3-28)_____18
- Figura 2:** Transmitância em linha em 600nm em função do tempo de sinterização das amostras N (300ppm MgO-150ppm CaO), O (300ppm MgO-100ppm Y_2O_3 -50ppm CaO) e P (300ppm MgO) sinterizadas a 1850°C em vácuo com espessuras de 0,5mm^[4]_____37
- Figura 3:** Esquema da seção de uma alumina com formação da camada superficial de grãos enormes ao redor da região interna policristalina de pequenos grãos_____38
- Figura 4:** Tamanho de grão médio em função do tempo de sinterização das amostras N, O e P sinterizadas a 1850°C em vácuo_____39
- Figura 5:** Curva espectral da transmitância em linha, nas amostras N(a), O(b) e P(c), com 3 horas de sinterização e 0,5, 0,7, 1,0mm de espessura, mostrando o efeito da espessura_____42
- Figura 6:** Curva espectral da transmitância em linha, nas amostras N(a), O(b) e P(c), com 0,7mm de espessura e sinterizadas a 1, 3 e 8 horas, mostrando o efeito do tempo de sinterização_____43

Figura 7: Curva espectral da transmitância em linha em função do comprimento de onda, das amostras N, O e P com 1h de sinterização e 1,0mm (a), com 3h de sinterização e 0,7mm (b), com 8h de sinterização e 0,5mm(c), mostrando o efeito do sistema de aditivos e de sinterização_____ **44**

Figura 8: Curvas espectrais das transmitância em linha e total, nas amostras N com 1h de sinterização (a), O com 3h de sinterização (b) e P com 8h de sinterização (c) com 0,5, 0,7, 1,0mm de espessura, mostrando as diferenças entre os dois tipos de transmitância__ **47**

Figura 9: Curva espectral da transmitância total, nas amostras O com 1h de sinterização (a), N com 3h de sinterização (b), P com 3h de sinterização (c) com 0,5, 0,7, 1,0mm de espessura_____ **48**

Figura 10: Curva espectral da transmitância total, nas amostras N com 0,7mm (a), O com 0,7mm (b) e P com 0,5mm (c) sinterizadas por 1,3 e 8h mostrando o efeito do tempo de sinterização_____ **49**

Figura 11: Curva espectral da transmitância total, nas amostras com 1h de tempo de sinterização (a), com 3h de tempo de sinterização (b), com 8h de tempo de sinterização (c) das amostras N, O, P com 0,5mm de espessura, mostrando o efeito do teor de aditivos__ **50**

Figura 12: Transmitância em linha e total em função da espessura mostrando a mesma tendência para diferentes comprimentos de onda_____ **55**

Figura 13: Transmitância total em função da transmitância em linha para as amostras sinterizadas com 1, 3 e 8 horas, com diferentes teores de aditivos (N, O e P), e com 0,5, 0,7 e 1,0mm de espessura _____ **59**

Figura 14: Reflectância aparente R' e fator exponencial α' em função do comprimento de onda _____ **60**

Figura 15: Transmitância total em função da espessura para amostras onde foi possível o ajuste exponencial. A aproximação exponencial também é mostrada _____ **61**

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais desenvolvimentos que tem sido realizado na alumina translúcida é o aumento da sua transmitância, pois acarreta no aumento da eficácia luminosa da lâmpada de sódio^[1-3]. Este desenvolvimento tem sido realizado principalmente pela otimização dos teores (e sistemas) de aditivos e otimização da microestrutura, mas praticamente não existem análises quantitativas dos efeitos dos diferentes mecanismos de espalhamento na transmitância da alumina. A quantificação pode permitir uma análise mais detalhada e segura para se verificar a efetividade de melhorias introduzidas, em relação à análise qualitativa, e pode possibilitar a correlação com modelos, o que favorece a compreensão dos mecanismos envolvidos e permite realizar extrapolações (ou interpolações) para otimização das melhorias. Além disso, a maioria dos estudos têm sido realizados apenas com a análise da transmitância em linha.

Neste trabalho pretende-se dar continuidade ao estudo e à compreensão das propriedades ópticas da alumina translúcida, que teve início no âmbito do Projeto-Tipo realizado em cooperação entre o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e a JICA (*Japan International Cooperation Agency*), intitulado Capacitação Tecnológica em Materiais (alumina translúcida) no período de 1993 a 1997 e que culminou com a Tese de Doutorado^[4] de Yoshimura intitulado "Alumina translúcida com adição de MgO, CaO, Y₂O₃".

Neste trabalho, Yoshimura^[4] mediu a transmitância em linha de amostras de alumina translúcida em um comprimento de onda fixo (600nm) e analisou os resultados em termos de uma equação "ampliada" de Beer-Lambert, o que permitiu a quantificação dos coeficientes de espalhamento destas amostras. Alguns questionamentos que surgiram após este trabalho⁽⁴⁾ foram: como varia o coeficiente de espalhamento com o comprimento de onda?; qual o melhor comprimento de onda para se avaliar as propriedades óticas da alumina translúcida?; qual é a relação entre transmitância em linha e transmitância total?; como variam a transmitância em linha e a transmitância total com o comprimento de onda?; é possível aplicar a equação do tipo Beer-Lambert para

interpretar os resultados de transmitância total e determinar os coeficientes de espalhamento ou verificar a influência da rugosidade superficial?.

Neste trabalho serão utilizadas as mesmas amostras analisadas por Yoshimura em sua primeira série experimental, amostras com sistemas de aditivos MgO , MgO-CaO e $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Em particular a influência da rugosidade superficial será avaliada em amostras de vidro. Optou-se neste estágio pelo vidro (e não pela alumina translúcida), por ele ser opticamente mais homogêneo, e assim não apresenta outros fatores, como por exemplo partículas de segunda fase e contornos de grãos, que possam ter potencial de interagir com a rugosidade.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- i) avaliar a influência da rugosidade superficial na transmitância em linha e na transmitância total.
- ii) avaliar a influência do comprimento de onda na transmitância em linha e na transmitância total na faixa visível em amostras de alumina translúcida com o intuito de se determinar o(s) melhor(es) comprimentos de onda para análise das propriedades ópticas.
- iii) analisar comparativamente a transmitância em linha e a transmitância total nas amostras.
- iv) interpretar os resultados de transmitância em linha e transmitância total pela equação de Beer-Lambert e avaliar a influência do comprimento de onda nos coeficientes de absorção e/ou espalhamento.
- v) correlacionar os resultados de propriedades ópticas com a microestrutura.

Quanto à organização do trabalho, inicialmente será apresentada uma revisão bibliográfica dos principais assuntos que devem ser de conhecimento do leitor para um amplo entendimento do trabalho. Primeiramente será mostrado um pequeno resumo de sinterização e microestrutura relacionados com os efeitos dos aditivos na alumina. Apresentaremos também uma breve explicação de algumas das principais propriedades ópticas bem como uma noção sobre o que é, e como funciona um espectrofotômetro. Por fim serão apresentadas as justificativas para a realização do trabalho.

A parte experimental é dividida em duas partes. A primeira parte é um trabalho onde se verificou a influência da rugosidade superficial na transmitância do vidro. Este trabalho será apresentado no 44^o Congresso

Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, a ser realizado entre 03 e 06 de dezembro de 2000, em São Pedro - São Paulo.

Na segunda parte apresenta-se os resultados e as análises relativos às amostras de alumina translúcida.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. ASPECTOS GERAIS

Muitos materiais cerâmicos policristalinos produzidos a partir de sinterização de pós são opacos. Entretanto, a maioria dos materiais cerâmicos cristalinos apresentam certo grau de transparência à luz, principalmente quando na forma de monocristal, como é o caso da safira (monocristal de alumina). Em geral os materiais dielétricos apresentam boa transmissão na parte óptica do espectro de comprimento de onda, que envolve as regiões do ultravioleta, visível e infravermelho^[5]. Assim, a maioria dos materiais cerâmicos apresenta intrinsecamente certo grau de transparência à luz visível. As cerâmicas policristalinas geralmente são opacas por conterem heterogeneidades ópticas, como poros, contornos de grão, impurezas e segundas fases, que atuam como centros de absorção e/ou de espalhamento da luz. A questão central para obtenção de cerâmicas policristalinas transparentes é como produzir uma cerâmica a partir de um pó de elevada pureza que apresente densificação total na sinterização. O avanço na compreensão dos fenômenos envolvidos na sinterização possibilitou a produção de cerâmicas policristalinas transparentes ou translúcidas (também conhecidas como cerâmicas ópticas).

A cerâmica policristalina óptica dominante em termos de uso é o Al_2O_3 devido à sua estabilidade termodinâmica e boas propriedades físicas^[6]. A principal aplicação da alumina translúcida é em lâmpada de sódio (de alta pressão) como material de contenção do arco elétrico. Quando o vapor de sódio é estimulado sob alta pressão (e temperatura), a linha espectral de emissão do vapor de sódio é alargada, produzindo luz dourada-branca. Nestas condições, os vidros de soda-cal e de sílica utilizados como tubos de descarga elétrica em lâmpadas de sódio de baixa pressão e de mercúrio de alta pressão, respectivamente, não resistem à forte ação corrosiva do sódio. Recentemente a alumina translúcida também tem sido cogitada para ser aplicada em lâmpada de haleto metálico.

A alumina translúcida foi descoberta a pouco mais de quarenta anos, por R.L. Coble que mostrou que adições de pequena quantidade de MgO no pó de alumina pura inibia a ocorrência do crescimento anormal de grãos enormes, possibilitando que a alumina fosse sinterizada em temperaturas elevadas, atingindo densidade próxima da teórica. Antes dele St. Pierre et al propuseram um processo de produção desta alumina, mas a partir dos resultados de Coble que se verificou que era o MgO provindo das paredes de refratários dos fornos que "contaminava" as amostras puras de alumina e permitia a densificação total. Isto não era possível sem a presença do MgO, pois a ocorrência do crescimento anormal de grãos antes da amostra alcançar densificação total causa aprisionamento de poros nos interiores do grão, e estes não são eliminados com facilidade, devido a lenta difusão das lacunas pela rede cristalina. Os poros ocasionam grande espalhamento de luz, o que prejudica as propriedades ópticas como a transmitância.

Desde a publicação do trabalho de Coble, diversos trabalhos tentam otimizar o processo de produção da alumina, bem como melhorar suas propriedades finais, como aumentar a transmissão de luz, aumentar a resistência ao choque térmico, aumentar a resistência à corrosão por sódio, diminuir a temperatura de sinterização e atingir o teor de aditivos ideal. O principal efeito do MgO é homogeneizar o desenvolvimento da microestrutura, inibindo a formação dos grãos grandes anisotrópicos^[7].

O principal mecanismo proposto para o efeito do MgO na sinterização no estado sólido da alumina é a diminuição da mobilidade do contorno de grão por arraste de soluto^[8]. Outros mecanismos que também parecem atuar são^[8]: i) ancoramento do contorno pela mudança da forma do poro de equilíbrio devido à alteração dos valores relativos de energia de superfície e energia de contorno de grão; ii) aumento da taxa de densificação em relação à taxa de crescimento de grão; e iii) aumento da mobilidade do poro pelo aumento da taxa de difusão superficial.

Resultados recentes mostram entretanto que o crescimento anormal de grão na alumina parece estar relacionado com a presença de fase líquida formada principalmente com as impurezas Ca e Si. Muitas vezes os grãos grandes crescidos anormalmente na alumina apresentam morfologia alongada

com contornos facetados^[9], sendo que geralmente as facetas longas são paralelas ao plano basal e contém um filme de fase amorfa contendo Al, Si e Ca^[9-11]. Estas facetas basais com filme de fase vítrea são observadas tanto em alumina sinterizada com fase líquida^[10] quanto em alumina contendo apenas teores residuais de Si e Ca^[9,11].

A observação de fase amorfa nos contornos de grão facetados, que induzem o crescimento anormal de grão na alumina, aumentou a complexidade do estudo do efeito do MgO. Vários mecanismos têm sido propostos para explicar o efeito do MgO na sinterização da alumina contendo fase líquida, como^[9,11,12]: i) aumento da solubilidade de impurezas formadoras de fase líquida; ii) promoção de molhamento uniforme dos contornos de grão pela fase líquida alterando as energias de interface líquido-sólido; iii) cristalização parcial da fase líquida que bloqueia o transporte de matéria de um grão para o outro; e iv) inibição do transporte de matéria pelo líquido aumentando sua viscosidade ou bloqueando as reações de dissolução-reprecipitação na interface grão-líquido. Ainda existem poucos estudos experimentais relativos à influência destes mecanismos na alumina. Aparentemente a interpretação do(s) efeito(s) do MgO na sinterização da alumina ainda está longe de ser finalizada.

2.1.1. Alumina Translúcida

Neste trabalho estuda-se a alumina translúcida para uso principalmente em lâmpadas de vapor de sódio de alta pressão, onde se quer transparência à luz, para um melhor aproveitamento de energia da lâmpada. Outros fatores como resistência a corrosão por sódio, resistência mecânica, processabilidade, que também são importantes, não serão analisados, já que este estudo tem outro enfoque.

A presença do MgO é considerada quase que obrigatória quando se deseja a produção de alumina translúcida, desde que se começou a sua produção. No início não se tinha certeza do que causava a sua translucidez, porém Coble em 1959 verificou que era o MgO proveniente dos refratários do forno o principal responsável por este fato, pois inibia o crescimento anormal de

grão na alumina, impedindo o aprisionamento de poros, principal obstáculo da transmissão da luz.

A rota descrita por Coble para produção da alumina translúcida envolve^[4]:

- i) utilização de pó de alumina de alta pureza com partículas submicrométricas;
- ii) preparação de uma mistura de pó de alumina com até 0,5% em peso de MgO finamente disperso;
- iii) prensagem da mistura para formação de um compactado com densidade a verde de pelo menos 35% da densidade teórica;
- iv) pré-queima do compactado em atmosfera contendo oxigênio entre 1000° e 1200°C; (aparentemente nesta faixa de temperatura ocorre uma boa redistribuição do MgO no corpo verde[13]);
- v) sinterização do compactado entre 1700° e 1950°C em vácuo ou hidrogênio; (para que o poro seja totalmente eliminado é necessário que o gás aprisionado no seu interior tenha solubilidade na alumina, como é o caso do hidrogênio e do oxigênio).

Embora, após ~40 anos de intenso estudo, ainda não se tenha elucidado o mecanismo pelo qual o MgO atua, houve muitos desenvolvimentos relativos à produção de alumina com elevada transparência à luz visível. Foram desenvolvidos novos sistemas de aditivos de sinterização (por ex. refs.[14-16]), otimização de parâmetros de sinterização, como refs. [17,18], e novos processos complementares, como polimento químico^[19].

Apesar de todos estes desenvolvimentos, existem poucos estudos fundamentais sobre a influência das heterogeneidades ópticas nas propriedades ópticas da alumina translúcida, e em geral de cerâmicas policristalinas. Por exemplo, praticamente não existem avaliações quantitativas das influências da rugosidade superficial e dos microconstituintes (por ex., contorno de grão, poro e partícula de segunda fase) nos diferentes coeficientes de espalhamento da luz.

2.2.PROPRIEDADES ÓPTICAS

Para uma boa compreensão dos efeitos analisados neste trabalho (a transmitância na alumina translúcida), é necessário um entendimento básico das propriedades ópticas para posteriormente podermos compreender suas causas e conseqüências e assim corrigi-las, melhorando as características do material, dentre elas sua transparência.

2.2.1.Transmitância (T)

Um feixe de luz, ou qualquer radiação eletromagnética, é atenuado ao passar por um sólido pela absorção intrínseca do material e pelo espalhamento por heterogeneidades ópticas. Nas cerâmicas sinterizadas as principais heterogeneidades ópticas são as superfícies, as fases secundárias (incluindo poros) e os contornos de grão. Em cada um destes sítios ocorre uma mudança de índice de refração e portanto uma certa quantidade de espalhamento. As impurezas podem contribuir na atenuação diretamente por absorção, quando em solução, ou por absorção e espalhamento, quando presente como fase secundária^[20,21].

Basicamente existem dois tipos de transmitância: em linha e total. A transmitância em linha pode ser definida como a razão (inversa) da quantidade de energia radiante que incide em uma dada amostra, dentro de um cone de entrada especificado, pela energia radiante emergente contida dentro de um cone com o mesmo limite angular do cone de entrada, em geral inferior a 10°. A transmitância total é definida como a razão (inversa) da quantidade de energia radiante que incide em uma dada amostra pela energia radiante emergente contida em todos os ângulos determinada com o auxílio de uma esfera integradora^[22]. Um equipamento bastante utilizado para medição de transmitância é o espectrofotômetro. Os materiais transparentes, como a safira e o vidro, apresentam transmitância em linha próxima à transmitância total, mas os materiais que apresentam centros de espalhamento podem apresentar transmitância em linha inferior à transmitância total. Segundo Coble^[23] a transmitância em linha é mais significativa para representar a transparência de

corpos de alumina do que a transmitância total, pois valores de transmitância total bem acima de 90% podem ser obtidos em um material, como o vidro fosco, sem que se alcance qualquer grau substancial de transparência. Segundo Rhodes e Wei^[1], quando a aplicação é em lâmpada, a transmitância total é mais crítica do que a transmitância em linha. Entretanto, Maekawa^[2] mostrou que é necessário aumentar tanto a transmitância total quanto a transmitância em linha do tubo de alumina policristalina para que a lâmpada que utiliza este tubo alcance eficácia luminosa similar às das lâmpadas que utilizam tubos de safira ou de alumina polida quimicamente.

No caso da incidência normal em uma cerâmica policristalina com espessura e , a fração de luz transmitida (transmitância) T é dada pela equação de Beer-Lambert^[21]:

$$T = I / I_0 = (1 - R)^2 \exp[-(\alpha + Sp + Sb) \cdot e]; \quad (1)$$

onde, I_0 é a intensidade inicial, I é a intensidade transmitida, R é a reflectância, α é o coeficiente de absorção, Sp é o coeficiente de espalhamento por partículas de segunda fase (incluindo poros) e Sb é o coeficiente de espalhamento por contornos de grão. R e α são propriedades intrínsecas do material, e os coeficientes Sp e Sb estão relacionados com a microestrutura da amostra^[21].

O fator de espalhamento por partículas de segunda fase depende do tamanho da partícula em relação ao comprimento de onda da radiação incidente e do índice de refração relativo entre a partícula e o meio^[5,21]. O espalhamento é maior quanto maior é a diferença entre os índices de refração da partícula e do meio em que está incorporada. Há várias evidências de que o poro é o principal centro de espalhamento de luz na alumina sinterizada translúcida, pois a diferença entre os índices de refração de ambos é muito elevada. Fases secundárias, como espinélio, decorrente de impurezas e/ou aditivos de sinterização também causam espalhamento da luz. O mecanismo de espalhamento por partícula pode ser reconhecido pela sua dependência com o comprimento de onda da radiação incidente λ ^[5,20]: para os centros de espalhamento muito menores que λ , a teoria de Rayleigh prevê que o espalhamento é proporcional a λ^{-4} e aumenta com o aumento do tamanho da partícula; para os centros de espalhamento da ordem de λ , vale a teoria de

espalhamento de Mie, que é uma função complexa de λ e mostra que o espalhamento é máximo quando o tamanho de partícula é aproximadamente igual a λ ; e para os centros de espalhamento maiores que λ , o espalhamento é independente de λ e diminui com o aumento do tamanho da partícula.

Budworth^[21] introduziu o conceito do coeficiente de espalhamento por contorno de grão. Segundo este autor, o espalhamento pelos contornos é dada por:

$$T = I / I_0 = \exp(-x \cdot e/l). \quad (2)$$

onde, x é o fator de espalhamento por contorno de grão, e é a espessura e l é o tamanho de grão médio determinado pelo método do intercepto linear. O termo x/l foi denominado coeficiente de espalhamento por contornos de grão S_b , em analogia ao coeficiente de espalhamento por partículas de segunda fase S_p ^[21].

Budworth^[21] considera que a influência do espalhamento por contornos de grão só é observada em amostras praticamente isentas de poros. Ele considera que o espalhamento pelos contornos de grão em amostras de magnésia (MgO) não deve ser um processo intrínseco, por ela ser opticamente isotrópica, mas pode ser decorrente da heterogeneidade óptica causada pela provável presença de aditivo residual nos contornos de grão. O efeito do espalhamento por contorno de grão na alumina tem sido pouco estudado, mas há algumas indicações de que as impurezas segregadas nos contornos de grão influenciam a transmitância da alumina^[3]. Kwon et al.^[24] observaram elevada transmitância em linha em amostra de alumina com tamanho de grão submicrométrico preparada por *sinter forging* de alumina derivada de sol-gel (sem o uso de aditivos). Consideraram que este resultado foi decorrente do baixo nível de impureza contida na alumina que diminuiu o efeito de espalhamento no contorno de grão^[24].

2.2.2.Outros fenômenos ópticos

A reflexão é dada quando um raio luminoso incide sobre a superfície de separação de dois meios. A luz refletida sobre a primeira superfície de contato toma o nome de componente difusa, e é medida pela reflexão em linha com o uso de um *light trap*^[25]. A luz refletida em todas as direções constitui a componente total(difusa e especular) e é responsável pela cor, sendo medida com *white diffused plate*^[25].

A absorção é o logaritmo na base dez do recíproco da transmitância, sendo a fração de energia nem transmitida, nem refletida, mas sim absorvida pelo material^[4].

Quando a luz passa de um meio para outro, ou seja atravessa uma interface, ocorre um fenômeno chamado refração, ocasionado por uma mudança de densidade entre as fases.

O índice de refração (n) está relacionado com a velocidade da luz no material, sendo uma propriedade intrínseca do material. Logo qualquer superfície interna muda a trajetória do feixe e o ângulo de refração, pois a velocidade da luz é diferente.

O índice de refração varia com o comprimento de onda da luz. Para as frequências mais altas, e comprimentos de onda menores, os índices de refração são mais altos^[26]. A dispersão é definida como a variação do índice de refração (δn) pela variação do comprimento de onda ($\delta \lambda$), a dispersão ($\delta n / \delta \lambda$) também é maior para os menores comprimentos de onda^[26].

O brilho, ou reflexão especular pode ser definido como o grau até o qual determinada superfície possui a propriedade de refletir a luz como um espelho perfeito^[4].

2.2.3. Birrefringência

A birrefringência é a diferença entre o índice de refração do raio mais rápido e o índice de refração do mais lento^[26]. A birrefringência ocorre na alumina, pois ela apresenta estrutura hexagonal e anisotropia óptica e é considerada importante por alguns autores para o estudo das propriedades ópticas, porém é considerada desprezível na alumina por outros autores por apresentar valores próximos. Quando medidos na região do visível, a 589,3nm apresenta índice de refração de 1,7686 na direção perpendicular ao eixo c (da estrutura hexagonal) e 1,7604 na paralela, resultando num valor de birrefringência de $\Delta n = 0,0082$ ^[26].

Os cristais que são opticamente anisotrópicos apresentam o fenômeno de birrefringência ou refração dupla, onde cada onda incidente resulta em duas ondas refratadas^[27]. Como a alumina tem estrutura hexagonal e apresenta anisotropia óptica, a estrutura policristalina pode apresentar o fenômeno de refração dupla ou birrefringência da luz também nos contornos de grão. O contorno de grão na alumina pode, assim, ser um centro de espalhamento de luz devido à birrefringência^[3]. Algumas cerâmicas policristalinas com estruturas cúbicas e sem anisotropia óptica têm sido preparadas com elevada transparência na região do visível (transmitância em linha próxima à total) por meio de sinterização normal, como as cerâmicas MgO ^[28] e Y_2O_3 ^[29]. Alguns trabalhos^[24,30,31] denominam a alumina como transparente, mas apresentam transmitâncias em linha na região do visível não muito elevadas (<50%), indicando nestes casos que se trata de alumina translúcida no visível. Outros trabalhos^[8,32] indicam que a maioria da alumina policristalina densa é translúcida. Na literatura existem duas correntes de trabalhos: os que consideram desprezível o efeito da birrefringência na alumina e os que consideram significativo o espalhamento por este efeito.

Grimm et al.^[33], Budworth^[21] e Peelen (segundo ref. [34]) argumentaram que o espalhamento causado pela birrefringência no contorno de grão é desprezível na alumina, pois a sua anisotropia óptica é pequena (birrefringência $\Delta n = 0,0082$ ^[30]). Estimando-se a perda por reflexão em cada contorno pela relação de Fresnel, constata-se que a perda por reflexão nos

contornos de grão é desprezível em amostra de 1mm de espessura com tamanho de grão da ordem de $1\mu\text{m}$ ou mais^[4]. Esta estimativa mostra que o retro espalhamento devido à reflexão nos contornos de grão é desprezível na alumina translúcida sinterizada, que apresenta geralmente tamanho de grão de dezenas de micrômetros.

Rhodes et al.^[35] analisaram amostras de alumina policristalina produzidas por forjamento a quente, que apresentaram forte textura {0001} normal à direção de conformação. As amostras analisadas nas direções \underline{c} e \underline{a} apresentaram transmitâncias totais próximas ($\sim 77\%$ em $0,55\mu\text{m}$), e transmitâncias em linha de 61% e 54%, respectivamente. Aparentemente esta diferença só pode ter sido causada pela diferença no espalhamento por refração nos contornos de grão nestas duas orientações, e é forte evidência de que a birrefringência afeta significativamente a transmitância em linha da alumina policristalina^[35]. As elevadas transmitâncias em linha observadas devem ter sido decorrentes da redução da birrefringência causada pela textura cristalográfica^[35]. Como as transmitâncias totais foram aproximadamente iguais, o espalhamento por refração birrefringente nos contornos de grão da alumina foi considerado um processo de espalhamento avante (influencia apenas a transmitância em linha), diferente da porosidade, que causa significativo retro espalhamento^[35].

Segundo Charles et al.^[16] a alumina policristalina sinterizada (com aditivo) com tamanho de grão médio inferior a $\sim 15\mu\text{m}$ apresenta baixas propriedades ópticas. Yamamoto^[3] observou aumento da transmitância em linha com o aumento do tamanho de grão na alumina e considerou que isto foi decorrente da diminuição do espalhamento pela birrefringência e da diminuição do espalhamento devido à camada segregada de MgO nos contornos de grão. Os resultados apresentados indicam que a influência da birrefringência deve ser desprezível na transmitância total, mas pode ser significativo na transmitância em linha. Logo, mesmo que a alumina policristalina seja totalmente densa (sem segunda fase), ela não é totalmente transparente, mas sim translúcida, devido ao espalhamento por birrefringência^[8].

2.2.4. Translucidez

Um material translúcido é definido como aquele em que a luz o atravessa, dando uma imagem difusa do que está do outro lado ou seja não permite uma clara visão, dos objetos que não estão em contato com ele^[36].

2.2.5. Espalhamento de luz

São diversos os fatores que podem causar o espalhamento da luz, numa estrutura como a alumina, tais como birrefringência, já citado, espalhamento por contornos de grão, por ser uma região com alto índice de defeitos, espalhamento por partículas de segunda fase, apesar destas se encontrarem em pequena quantidade neste trabalho, espalhamento por poros, e espalhamento por rugosidade superficial, que recebeu um estudo específico, feito em vidros, que foi agregado a este trabalho.

2.2.6. Leis fundamentais

Neste trabalho utilizaremos principalmente a lei de Beer-Lambert, que pode ser descrita, para um material policristalino, como a alumina, na forma:

$$T = (1 - R)^2 \exp [-(\alpha + Sp + Sb).e] \quad (1)$$

onde, T é a transmitância, R é a reflectância, α é o coeficiente de absorção do material, Sp é o coeficiente de espalhamento por partículas de segunda fase, Sb é o coeficiente de espalhamento por contornos de grão, e e é a espessura do material, sendo os outros espalhamentos considerados desprezíveis para este estudo.

Neste trabalho utilizaremos também, para efeito de comparação, a equação proposta por Yoshimura^[4], parecida com a de Beer-Lambert, porém acrescida de um termo de espalhamento superficial microestrutural pré-exponencial, assim definido, que nos leva a equação:

$$T = (1 - R)^2 \cdot (1 - Ss)^2 \exp [-(\alpha + Sp + Sb) \cdot e] \quad (2)$$

onde se repetem os termos da equação de Beer-Lambert, e Ss é o fator de espalhamento superficial microestrutural, que independe da espessura do material. Este fator está relacionado com as duas superfícies do material, como a reflectância, por isso é elevado a segunda potência, e ocorre na alumina translúcida devido a formação de uma microestrutura anômala, constituída de uma camada de grãos enormes na superfície com poros subsuperficiais, fato constatado por Yoshimura.

2.3.ESPECTROFOTÔMETRO

2.3.1.Introdução

Em 1941 foi criado o espectrofotômetro Becman DU , com óptica de quartzo e fonte para medidas no ultravioleta, isso fez com que os espectros obtidos tivessem maior credibilidade e pudessem ser obtidos em tempo razoável, permitindo o desenvolvimento desta área da caracterização de materiais.^[37]

Certas alterações da configuração eletrônica e da energia das moléculas são a origem dos espectros na região visível e ultravioleta do espectro eletromagnético^[37]. Neste trabalho será estudada apenas a faixa de 350 a 750nm, banda espectral do espectrofotômetro convencional para medidas no visível.

O espectrofotômetro mede através de sensores ópticos a fração de luz que atravessa o material ou que por ele é refletida, sendo a absorção medida indiretamente como a fração não transmitida, ou não refletida. Sua grande

utilização consiste em estudos de suspensões líquidas onde se quer definir a concentração, diretamente relacionada com a absorção, de uma fase no líquido. Neste trabalho porém será utilizado como uma comparação direta de uma propriedade do material, a transmissão de luz.

2.3.2.Definição^[37]

Para este trabalho se definirá espectrofotômetro como um instrumento com uma fenda de entrada, um sistema dispersante e uma ou duas fendas de saída, com as quais se efetuam medidas em determinados comprimentos de onda, associadas a um dispositivo que permite determinar a relação das energias radiantes de dois feixes eletromagnéticos, em função do comprimento de onda.

2.3.3.Slit

O *slit* (abertura) é definido como a abertura de fenda pela qual o feixe eletromagnético de luz irá passar para se tornar paralelo, o que significa na prática que este não pode exceder um cone de 10°. A importância desta abertura é dar foco ao feixe, ou seja não pode ser tão pequena que impeça a passagem do feixe completo, nem tão grande que espalhe o feixe; sua variação é ajustada pelo nível de ruído do sinal de saída. Escolhe-se um *slit* que resulte em um baixo nível de ruídos.

2.3.4.Velocidade de varredura

O *scan speed* (velocidade de varredura) é a velocidade da variação do feixe que incide na amostra e é importante na precisão da análise principalmente quando temos picos em determinados comprimentos de onda que precisam ser identificados e não podem ser ocultos por uma varredura rápida.

2.3.5. *White diffused plate* (placa difusora branca) e *Ligth trap* ("armadilha" de luz)

Quando são feitas medidas de reflectância com auxílio da esfera integradora, podemos optar por medir a reflectância total com o *white diffused plate*, que é uma superfície totalmente branca que reflete 100% da luz incidente nele, fazendo com que a luz refletida pela amostra em todas as direções seja totalmente captada, ou medir a reflectância difusa, com o *ligth trap*, pois este absorve os feixes de luz que refletem especularmente. O *white diffused plate* é utilizado também nas medidas de transmitância total.

2.3.6. Componentes básicos^[37]

Em todos os instrumentos de medição de absorção tem de existir uma fonte de radiações que cobre a região espectral a explorar, com um dispositivo que permite a discriminação entre as diversas frequências, por meio da dispersão do feixe, à custa de um prisma ou de uma rede de difração, com separação das diferentes radiações que o constituem, de acordo com o comprimento de onda (ou a frequência). Uma fenda (*slit*) ajustável de modo a permitir a passagem de qualquer largura de banda (de 0.1nm a 5nm) posicionados anteriormente à amostra.

No modo de detecção da transmitância, a amostra absorve certa fração da luz incidente, reflete uma parte, e transmite o restante, que vai sensibilizar um detetor, no qual é transformada em um sinal elétrico, que é enviado a um amplificador e daí parte para um computador que através de um software apropriado converte o sinal em uma informação (medida).

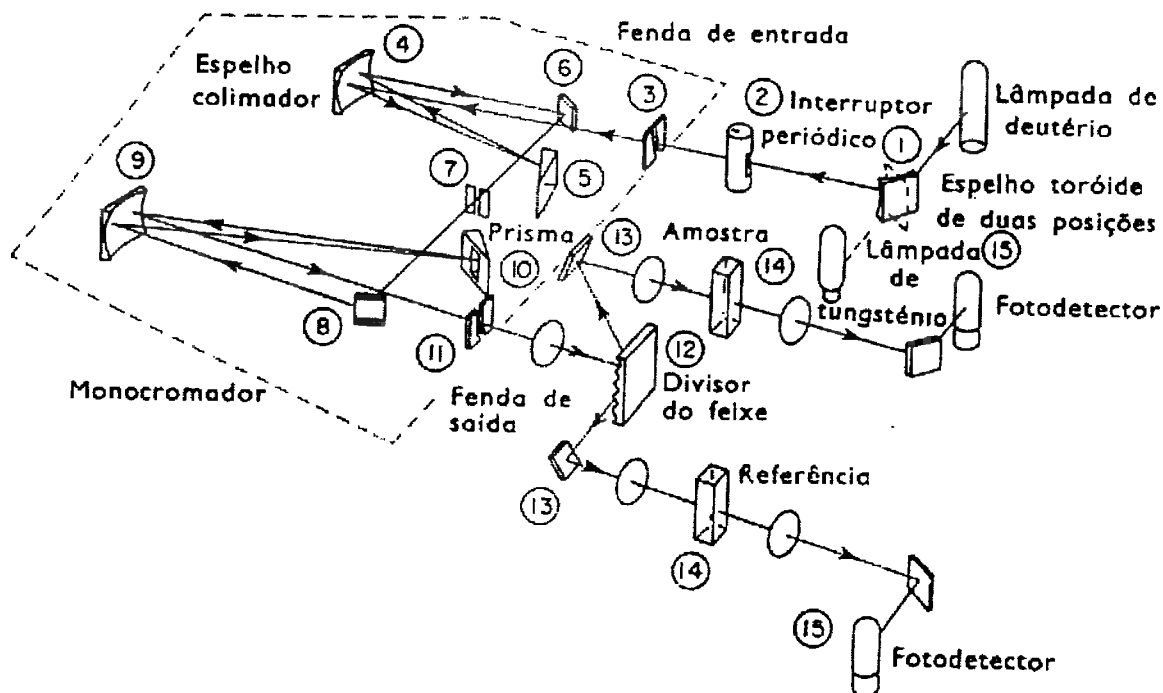


Figura 1: Esquema de um espectrofotômetro de feixe duplo (no espaço) Cary, Modelo 14, após ref [37] (capítulo 3 - pagina 87 - figura 3-28).

2.3.7.Esfera integradora

Para medidas de transmitância total e reflectância é fundamental o uso da esfera integradora, que capta todas as direções em que a luz é emitida após a sua passagem ou reflexão na amostra. Para o caso da transmitância total, objeto de estudo neste trabalho, tanto a transmitância em linha como a luz espalhada são somadas e captadas através das sucessivas reflexões perfeitas ocorridas na parede da esfera, que é revestida por uma camada de óxido de magnésio.

2.4.JUSTIFICATIVAS PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho é um complemento do trabalho: ALUMINA TRANSLÚCIDA COM ADIÇÃO DE MgO, CaO, Y₂O₃, tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Humberto Naoyuki Yoshimura no ano 2000. Tendo em vista que o trabalho aqui presente é uma continuação deste estudo, e que vários resultados, análises, e até amostras desta tese serão utilizadas para dar continuidade ao estudo, segue-se um pequeno resumo do que já foi feito por Yoshimura. Porém para um entendimento completo do assunto, e não só deste trabalho, recomenda-se a leitura da referida tese^[4], ressaltando que continuamente haverá referência à ela, bem como utilização de dados nela contidos.

Diversas amostras foram utilizadas na tese, porém as amostras utilizadas para este trabalho, compõem a primeira série experimental com amostras de alumina translúcida denominadas N, O, P, que diferem pelos sistemas de aditivos de sinterização utilizados, onde N é uma amostra com teores iniciais de 300ppm de MgO e 150ppm de CaO, a amostra O com 300ppm de MgO, 100ppm de Y₂O₃ e 50ppm de CaO, e amostra P com apenas 300ppm de MgO (amostra de referência). O intuito de Yoshimura era analisar o efeito destes aditivos, CaO e Y₂O₃, na presença de MgO, na translucidez da alumina, através das medidas de transmitância em linha na faixa do visível, mais precisamente à 600nm. O estudo dos diversos efeitos causados pelos aditivos, condições de sinterização e espessura, levaram a proposição de um termo pré exponencial na equação de Beer-Lambert, equação que relaciona a transmitância em função da espessura da amostra. Foram obtidos diversos outros resultados nesta tese, porém daremos enfoque aos já citados pois este trabalho visa complementar esta tese com as medidas de transmitância total nas amostras N, O, P, já citadas, medição da transmitância em linha em outros comprimentos de onda do visível, não só à 600nm, e analisar o efeito da rugosidade superficial na transmitância em linha e total.

Poucos trabalhos apresentam estimativas quantitativas relativas aos coeficientes de espalhamento em cerâmicas policristalinas. No caso da transmitância em linha, Grimm et al.^[33] denominaram o termo ($\alpha+Sp+Sb$) da equação 1 de coeficiente de perda em linha. Grimm et al.^[33] e Rhodes et al.^[35]

observaram boa correlação dos valores de transmitância em linha em $4,5\mu\text{m}$ de comprimento de onda (região do infravermelho) com a equação 1, e determinaram o coeficiente de perda em linha ($\alpha+Sp+Sb$) de: $0,30\text{mm}^{-1}$ em amostras de alumina sinterizadas^[33], e de $0,15\text{mm}^{-1}$ em amostras de alumina forjadas a quente^[35]. Yoshimura et al.^[38] também observaram boa correlação em $0,7\mu\text{m}$ (região do visível), e determinaram o coeficiente de perda em linha ao redor de $1,0\text{mm}^{-1}$ em amostras de alumina sinterizadas com diferentes sistemas de aditivos.

Yoshimura constatou que a evaporação de MgO , durante a sinterização, pode resultar na formação de uma microestrutura anômala constituída de uma camada superficial de grãos enormes (da ordem de milímetros no plano da superfície e com espessura ao redor de $100\mu\text{m}$) ao redor da região interna policristalina (tamanho de grão ao redor de $30\mu\text{m}$). Uma das principais características microestruturais, em termos ópticos, associada a esta camada foi a formação de poros na região subsuperficial (em geral a uma distância de algumas dezenas de micrômetros em relação à superfície), decorrente do crescimento anormal de grãos antes da densificação total da alumina nesta região, sendo que o restante da amostra era praticamente isenta de poros. Observou-se que a densidade de poros subsuperficiais, que era praticamente constante ao redor da amostra, depende em parte do sistema e da quantidade de aditivos, mas praticamente independe da espessura da amostra. As amostras de alumina dopadas com MgO e CaO apresentaram menos poros subsuperficiais do que a amostra dopada apenas com MgO , e as amostras dopadas com MgO , CaO e Y_2O_3 praticamente não apresentaram poros. Apenas a amostra deste último sistema de aditivos apresentou valores de transmitância em linha em 600nm seguindo a equação (1). No caso das amostras dos outros dois sistemas de aditivos, os resultados de transmitância foram interpretados com a introdução de um novo termo de espalhamento na equação de Beer-Lambert, que passou a ser descrita pela equação (2).

A análise por esta equação possibilitou determinar o coeficiente de perda em linha ($\alpha+Sp+Sb$) e o fator de espalhamento superficial microestrutural Ss , que nas amostras estudadas variaram entre ~ 1 e 3mm^{-1} e entre ~ 0 e $0,5$, respectivamente. Ainda neste trabalho^[4], os coeficientes de espalhamento por

contorno de grão S_b foram estimados com base na equação 2, e os coeficientes de espalhamento por partículas de segunda fase S_p foram estimados pela subtração dos coeficientes $(\alpha + S_p + S_b)$ e S_b , desprezando o coeficiente de absorção intrínseco α . Os valores dos coeficientes S_b e S_p variaram entre $\sim 0,6$ e $2,2 \text{ mm}^{-1}$ e entre ~ 0 e $0,8 \text{ mm}^{-1}$, respectivamente^[4].

Este trabalho tem por fim continuar a avançar na compreensão dos mecanismos de espalhamento da luz na alumina translúcida, e sempre que possível quantificar a influência destes mecanismos.

3.EFEITOS DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL NA TRANSMITÂNCIA LUMINOSA DO VIDRO DE SODA CAL.

(trabalho apresentado no 44º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências
dos Materiais, 2000)

EFEITOS DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL NA TRANSMITÂNCIA LUMINOSA DO VIDRO DE SODA-CAL

Ract, F.L. (1); Da Costa, V.L.C. (1); Luiz, M.L. (2); Ferreira Júnior, A.F.G. (3); Martins, O.L.B. (3); Goldenstein, H. (4); Yoshimura, H.N. (1)

(1) Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT-SP - Divisão de Química - Agrupamento de Materiais Inorgânicos

(2) CEBRACE - Cristal Plano Ltda. - Unidade Jacareí, Grupo Saint Gobain

(3) Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT-SP - Divisão de Mecânica - Laboratório de Óptica

(4) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Resumo

Neste trabalho investiga-se a influência de diferentes níveis de rugosidade na transmitância em linha e na transmitância total, na faixa do visível, em amostras de vidros de soda-cal com diferentes espessuras. As superfícies das amostras de espessura igual a 1,5, 12, 15 e 19mm foram sucessivamente lixadas com lixas grau 400, 320 e 220, para alteração da rugosidade superficial. Após cada etapa de lixamento foram medidas a rugosidade (R_a), espessura, transmitância em linha e transmitância total. As amostras antes de serem lixadas apresentaram valores de transmitância em linha e total muito próximos, e a magnitude destes valores diminuíram com o aumento da espessura. A análise pela equação de Beer-Lambert resultou em valores de coeficiente de absorção de $\sim 0,01\text{mm}^{-1}$ e de reflectância de $\sim 0,03$. O aumento da rugosidade por lixamento causou diminuição mais acentuada da transmitância em linha do que a total. Além disso, a transmitância em linha praticamente não variou com a espessura, enquanto que a transmitância total diminuiu com o aumento da espessura. A análise dos resultados de transmitância total com a equação de Beer-Lambert mostrou que o aumento da rugosidade causou aumento do coeficiente de absorção e da reflectância. Em relação às amostras com superfícies lisas, as amostras lixadas com lixa 220 ($R_a \sim 0,7\mu\text{m}$) apresentaram aumento de $\sim 100\%$ no coeficiente de absorção e de $\sim 260\%$ na reflectância.

Palavras chaves: vidro, transmitância, rugosidade.

Abstract

The influence of different levels of roughness on in-line transmittance and total transmittance is investigated in this work for different-thick sodium-lime glass samples. The surface of samples with thickness measuring 1.5, 12, 15, and 19mm were continuously abraded with sandpapers grade 400, 320, and 220 to change the surface roughness. After each polishing step, the roughness (R_a), thickness, in-line transmittance, and total transmittance were measured. The as received samples (with smooth surfaces) showed similar in-line and total transmittance values, which reduced as the thickness increased. The analysis by the Beer-Lambert's equation resulted in absorption factors of $\sim 0.01\text{mm}^{-1}$ and reflectance factors of ~ 0.03 . The roughness increase by abrasion caused a more marked decrease of in-line transmittance than the total transmittance. Besides, the in-line transmittance practically showed no variation with thickness, while the total transmittance decreased as the thickness increased. The total transmittance result analysis performed using the Beer-Lambert's equation has showed that the roughness increasing caused the increase of absorption and reflectance factors. For samples with smooth surfaces, the samples polished with sandpaper 200 ($R_a \sim 0.7\mu\text{m}$) showed an increase of $\sim 100\%$ on the absorption coefficient and $\sim 260\%$ on reflectance.

Key words: glass, transmittance, and roughness.

Introdução

A rugosidade superficial em materiais cerâmicos ópticos e em materiais vítreos tem grande importância para o estudo da transmitância da luz, pois ela altera a fração de luz que é transmitida pelo material.

A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida pelo material e a que sobre ela incide, podendo ser em linha (somente uma fração transmitida dentro de um cone com ângulo definido, por exemplo 5°) ou total (a energia transmitida em todas as direções). Um equipamento muito utilizado para medir a transmitância é o espectrofotômetro, sendo que o de feixe duplo compara um feixe de referência com o feixe que atravessa a amostra. A medição da transmitância total requer o uso de uma esfera integradora para captar a radiação transmitida em todas as direções.

A energia incidente no material não é transmitida totalmente, pois parte dela se perde devido a vários fatores, como absorção intrínseca, poros, rugosidade, contornos de grão em materiais policristalinos, impurezas ou presença de segundas fases, ou seja qualquer fator que possa causar absorção ou desvio do feixe incidente por espalhamento pela mudança local no índice de refração ^(1,2).

O espalhamento pode ser retro ou avante, sendo que o retroespalhamento influi tanto na transmitância total como na em linha e o espalhamento avante, influi praticamente apenas na transmitância em linha, visto que ele desvia a trajetória da luz, porém atravessa a amostra.

A transmitância T em um material com espessura (ou caminho óptico) t segue a equação de Beer-Lambert ^(2,3):

$$T = (1-R)^2 \cdot \exp(-\alpha t), \quad \text{Equação 1}$$

onde, R é a reflectância e α é o coeficiente de absorção do material.

Estudos envolvendo a transmitância muitas vezes tratam apenas da transmitância em linha ⁽⁴⁻⁶⁾. Para se analisar a transparência ou a translucidez de um material, ambas as transmitâncias, em linha e total, são importantes, pois a total quantifica a luz total que passa pelo material, enquanto que a em linha indica o quanto o feixe de luz desvia da sua direção inicial, dando uma idéia da sua translucidez, ou seja do nível de definição da imagem a uma distância da interface. No caso de uma janela de banheiro é necessário uma alta transmitância total, para se aproveitar a luz do dia, porém uma baixa transmitância em linha, para que os objetos não tenham boa definição quando visualizados através deste vidro. Por outro lado se o objetivo é a construção de uma lente, tanto a transmitância total como a em linha devem ser altas.

Parte do grupo envolvido neste trabalho vem desenvolvendo estudos sobre propriedades ópticas da alumina translúcida ^(5,6). Cerâmicas ópticas policristalinas apresentam diversos centros de espalhamento, como poros, partículas de segunda fase e contornos de grão. Além disso, a alumina por ser opticamente anisotrópica também apresenta o fenômeno da birrefringência nos contornos de grão, que causa espalhamento da luz ⁽⁶⁾. Neste trabalho, no intuito de se verificar isoladamente a influência da rugosidade sem que houvesse uma possível interação com outras heterogeneidades ópticas, optou-se em estudar um material opticamente mais homogêneo do que a alumina translúcida, no caso o vidro.

Assim, investiga-se aqui a influência da rugosidade na transmitância em linha e total de amostras de vidro de soda-cal. A análise é realizada com a equação de Beer-Lambert para

se avaliar quantitativamente a influência da rugosidade nas propriedades ópticas do material. No conhecimento dos autores esta forma de análise ainda não foi aplicada para avaliar o efeito da rugosidade.

Procedimento Experimental

Quatro amostras de vidro sodo-cálcicas produzidas pelo processo *float* ⁽⁷⁾ com espessuras de 1,5, 12, 15, e 19mm foram escolhidas para o estudo, sendo que todas apresentavam superfícies com praticamente a mesma rugosidade inicial. As amostras foram sucessivamente lixadas manualmente com lixas 400, 320 e 220. Após cada lixamento foram medidas a rugosidade, a espessura e as transmitâncias em linha e total.

Utilizou-se um espectrofotômetro (U-3000 Hitachi) para medição da transmitância em linha. A medição da transmitância total foi realizada com uma esfera integradora de diâmetro 150mm acoplada ao mesmo equipamento. Realizou-se uma varredura na faixa de 350 a 750nm, com abertura (*slit*) de 2,0mm, lâmpada de tungstênio, velocidade de varredura de 300nm/min., intervalo de medição de 0,5nm e seguindo recomendações da norma ASTM E 903-96. As análises foram realizadas no comprimento de onda da linha D do sódio ($\lambda=589\text{nm}$).

Para as medidas de rugosidade utilizou-se um perfilômetro (Surftest 301 Mitutoyo), onde se mediu a rugosidade média R_a . As espessuras das amostras foram medidas com um micrômetro digital (Mitutoyo).

Resultados e Discussão

A figura 1 apresenta as curvas espectrais da transmitância em linha na faixa de 350 a 750nm das amostras com superfícies lisas, sem lixamento. Observou-se (como esperado) que a transmitância foi menor quanto mais espessa a amostra em toda a faixa de comprimento de onda estudada (figura 1). As curvas de transmitância total das amostras com superfícies lisas foram próximas das em linha.

Os valores médios de rugosidade e da espessura das amostras com superfícies lisas ou lixadas se encontram na tabela I. A espessura praticamente não foi alterada com o lixamento. As amostras com superfícies lisas ou lixadas com lixa 400, 320, 220 apresentaram rugosidade R_a média de 0,05, 0,26, 0,59 e 0,74 μm , respectivamente.

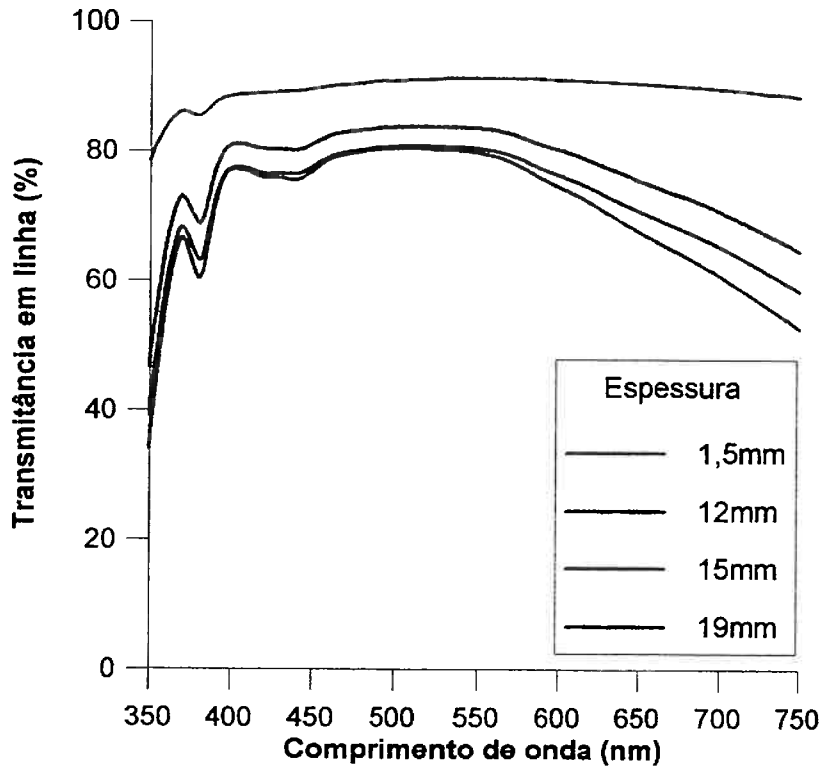


Figura 1 – Transmitância em linha em função do comprimento de onda das amostras com superfícies lisas com diferentes espessuras.

Tabela I– Rugosidade média Ra e espessura t das amostras.

t nominal (mm)	1,5	12	15	19
t medida (mm)	1,54	11,98	15,24	18,88
Ra (μm) - lisa	0,05	0,05	0,05	0,05
Ra (μm) - lixa 400	0,36	0,20	0,20	0,30
Ra (μm) - lixa 320	0,47	0,62	0,63	0,65
Ra (μm) - lixa 220	0,76	0,63	0,68	0,79

A figura 2 apresenta a transmitância total em função da espessura e da rugosidade das amostras de vidro. Para cada rugosidade foi ajustada uma curva exponencial sobre os resultados experimentais. As curvas ajustadas apresentaram coeficiente de correlação (R^2) superior a 98%. Os termos pré-exponencial e exponencial das equações destas curvas foram correlacionados com a equação de Beer-Lambert (equação 1) para determinação da reflectância R e do coeficiente de absorção α , que estão apresentados na tabela II. O valor da

reflectância R da amostra com superfície lisa de 0,03 se aproxima do limite teórico mínimo de 0,04 determinado pela Lei de Brewster ⁽⁸⁾.

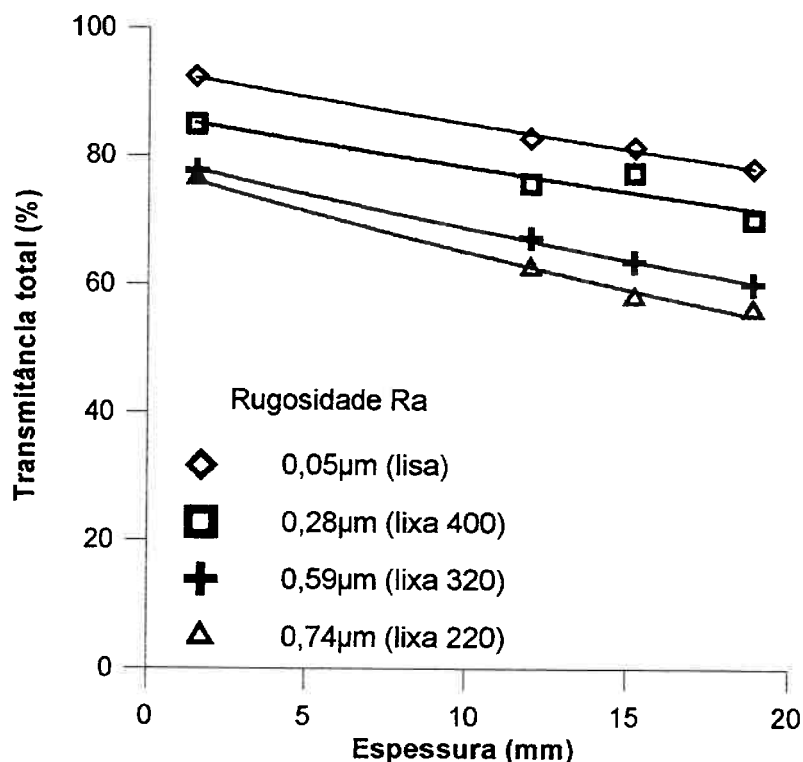


Figura 2 – Transmitância total em 589nm em função da espessura e da rugosidade. Foram ajustadas curvas exponenciais sobre os valores experimentais.

Tabela II – Valores do termo $(1-R)^2$, da reflectância R e do coeficiente de absorção α da equação de Beer-Lambert em função da rugosidade estimados pelas curvas exponenciais ajustadas na figura 2.

Rugosidade média - R_a	0,05µm	0,28µm	0,59µm	0,74µm
$(1-R)^2$	0,937	0,822	0,797	0,783
Reflectância (R)	0,032	0,093	0,107	0,115
Absorção (α)	0,009	0,009	0,015	0,019

A figura 3 apresenta a reflectância R e o coeficiente de absorção α , estimados pelos resultados da transmitância total, em função da rugosidade. Por esta análise notou-se que a reflectância R aumentou conforme se aumentou a rugosidade, sendo que aumento expressivo foi observado na passagem da superfície lisa para a superfície lixada com lixa 400. Isto indicou que o aumento da rugosidade aumenta o retroespalhamento e diminui a transmitância.

Uma possível explicação para este efeito seria a mudança do ângulo de incidência do feixe de luz, uma vez que o lixamento causa formação de relevos e altera localmente a normalidade do plano de superfície. Como a perda por reflexão é mínima quando a incidência do feixe é normal à superfície (considerando o feixe de luz não polarizado) ⁽⁸⁾, os relevos tendem a aumentar esta perda.

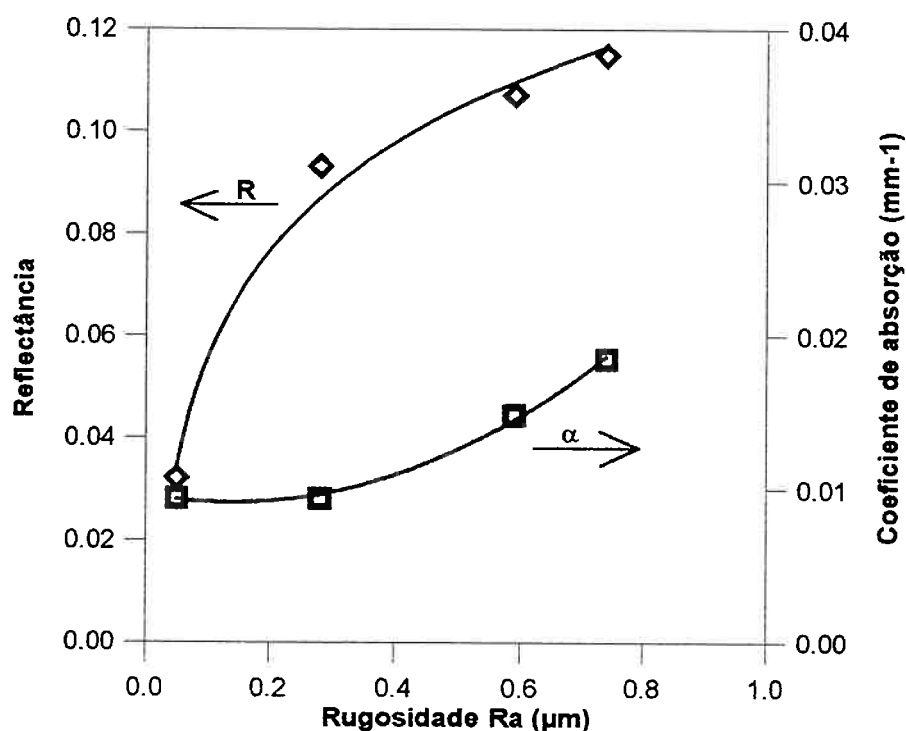


Figura 3 - Reflectância R e coeficiente de absorção α em função da rugosidade. (Valores estimados pelos resultados da transmitância total.)

O coeficiente de absorção α também apresentou tendências de aumento com o aumento da rugosidade (figura 3). Neste caso, os relevos superficiais parecem agir como centros de espalhamento avante, o que poderia causar o aumento do caminho óptico percorrido pelo feixe. Outra possibilidade seria o aprisionamento do feixe de luz entre os relevos superficiais que teria o efeito de aumentar o coeficiente de absorção ⁽⁹⁾. Não foi possível avaliar o efeito da rugosidade na transmitância em linha com base na equação de Beer-Lambert, como realizado com a transmitância total, pois não se obteve bons ajustes de curvas exponenciais de transmitância em linha com a espessura.

Observou-se entretanto ao se plotar a transmitância em linha em função da rugosidade (figura 4) que a diminuição da transmitância em linha foi muito mais acentuada com a rugosidade do que com a espessura, podendo considerar como pequeno o efeito da espessura

na transmitância em linha frente ao efeito da rugosidade. Observou-se bom ajuste de diminuição da transmitância em linha com potência negativa da rugosidade (figura 4). Este resultado mostra que os relevos superficiais causam forte espalhamento avante, o que acarreta na diminuição acentuada da transmitância em linha.

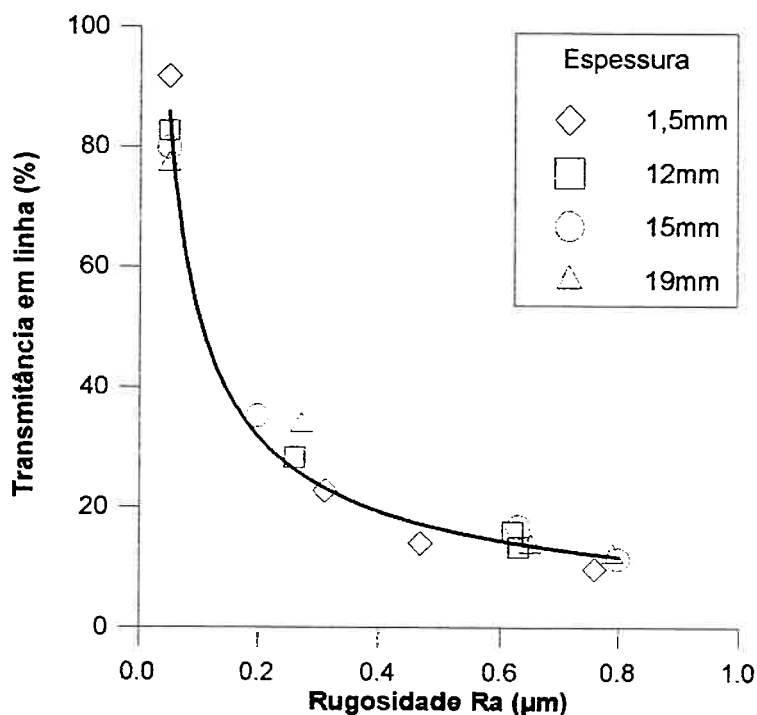


Figura 4 - Transmitância em linha em 589nm em função da rugosidade de amostras com diferentes espessuras. A curva de potência foi ajustada sobre todos os valores experimentais.

A figura 5 mostra que para amostras com superfície lisas a transmitância em linha é próxima da total, o que é típico de material transparente, e para amostras com superfícies rugosas a transmitância em linha é muito menor que a transmitância total, típico de amostras translúcidas.

Este resultado têm implicação prática importante, pois para converter uma amostra transparente em translúcida é importante aumentar a rugosidade, mas para manter elevada a claridade interna de um espaço físico delimitado por esta amostra, é importante espessura fina.

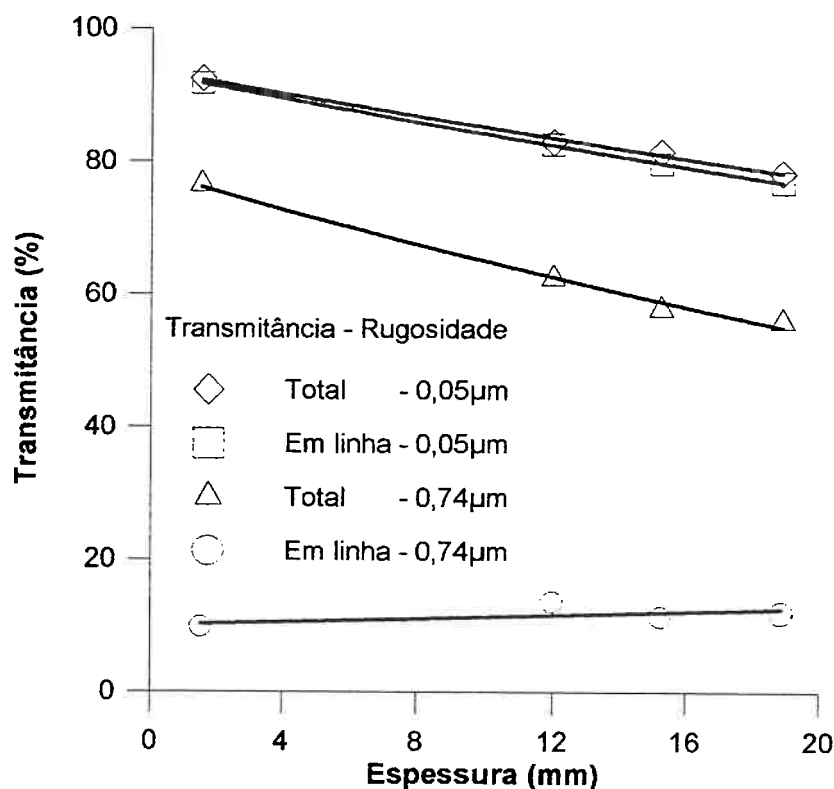


Figura 5 – Transmitância em linha e total em função da espessura de amostras com superfícies lisas ou rugosas.

Conclusões

A análise da transmitância na faixa do visível (especificamente a 589nm) de amostras de vidro com espessura variando entre 1,5 e 19mm e com diferentes níveis de rugosidade média Ra alterada por lixamento mostrou que:

- i) o aumento da rugosidade diminuiu tanto a transmitância total como a em linha, sendo que a diminuição foi mais acentuada na transmitância em linha;
- ii) a transmitância total das amostras em uma dada rugosidade variou exponencialmente com a espessura; a análise pela equação de Beer-Lambert mostrou que o aumento da rugosidade causou aumento tanto da reflectância como do coeficiente de absorção relacionados com a transmitância total;
- iii) somente as amostras com superfícies lisas apresentaram transmitância em linha seguindo a equação de Beer-Lambert; a transmitância em linha das amostras com superfícies rugosas (lixadas) foi determinada principalmente pela rugosidade, sendo praticamente independente da espessura.

Referências Bibliográficas

1. Savage, J.A., In "Optical Materials: a series of advances", New York, Marcel Dekker, ed. S. Musikant, v.1, p.323-419, 1990.
2. Budworth, D.W., In "Special Ceramics 5", British Ceram. Res. Assoc., ed. P. Popper, p.185-92, 1972.
3. Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R., Introduction to Ceramics, New York, John Wiley & Sons, 2 ed., p.646-703, 1976.
4. Grimm, N., Scott, G.E., Sibold, J.D., Ceramic Bulletin, v.50, p.962-65, 1971.
5. Yoshimura, H.N., Camargo, A.C., Goulart, E.P., Maekawa, K., Materials Science Forum, v.299-300, p.35-40, 1999.
6. Yoshimura, H.N., Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 228p., 2000.
7. Luiz, M.L.N., Lori, C.A.M., Yoshimura, H.N., Goldenstein, H., Anais em CD do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica.
8. Hecht, E., Zajac, A., Optics, Massachussets, Addison-Wesley, p.219-74, 1974.
9. Bennett, J.M., Bennet, H.E., In "Handbook of Optics", New York, McGraw-Hill, ed. W.G. Driscoll, sponsored by Optical Society of America, p.10-1 - 10-164, 1978.

4. ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DA ALUMINA TRANSLÚCIDA.

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1. MATERIAIS

Serão analisadas amostras de alumina translúcida preparadas anteriormente por Yoshimura^[4] na sua primeira série experimental, onde ele analisou comparativamente a influência dos sistemas de aditivos MgO, MgO-CaO e MgO-Y₂O₃-CaO na evolução da microestrutura e na transmitância em linha da alumina. As amostras foram preparadas a partir de um pó de alumina de elevada pureza (Showa Denko UA 5105), no qual se adicionou os aditivos na forma de solução dos respectivos nitrato ou cloreto. O corpo verde na forma de disco de diâmetro 15mm, obtido por prensagem uniaxial com 200MPa, foi inicialmente pré-queimado em ar a 1100°C e em seguida sinterizado a 1850°C por tempos de 1, 3 e 8h sob vácuo em um forno elétrico (Nems NM-15). As amostras denominadas N, O e P, cujas composições nominais iniciais de aditivos estão apresentados na tabela 1, foram ajustadas de forma a apresentar espessuras nominais após sinterização de 0,5, 0,7 e 1,0mm. Informações adicionais podem ser obtidas na ref. [4].

Tabela 1: Composições nominais iniciais de aditivos das amostras de alumina translúcida N, O e P.

Amostra	MgO (ppm)	CaO (ppm)	Y ₂ O ₃ (ppm)
N	300	150	---
O	300	50	100
P	300	---	---

4.1.2.RESULTADOS PRÉVIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Apresenta-se aqui as principais observações relativas às amostras N (300ppm MgO-150ppm CaO), O (300ppm MgO-100ppm Y_2O_3 -50ppm CaO) e P (300ppm MgO) realizadas por Yoshimura^[4]:

i) em todas as amostras, a transmitância em linha em 600nm aumentou com o aumento do tempo de sinterização e diminuiu com o aumento da espessura da amostra; as amostras N (MgO-CaO) e O (MgO- Y_2O_3 -CaO) apresentaram maiores valores de transmitância em linha do que a amostra P (MgO), e a amostra O apresentou, a partir de 3h, maiores valores do que a amostra N, quando comparadas em condições iguais de espessura e tempo de sinterização (figura 2); a análise dos resultados de transmitância em linha em 600nm em função da espessura mostrou que apenas a amostra O (MgO- Y_2O_3 -CaO) apresentou conformidade com a equação de Beer-Lambert (equação 1), enquanto as demais amostras foram interpretadas com a equação ampliada de Beer-Lambert (equação 2);

ii) algumas amostras apresentaram formação de uma microestrutura anômala que Yoshimura^[4] denominou de camada superficial de grãos enormes, envolvendo a região interna de grãos pequenos; os grãos enormes apresentaram dimensões da ordem de milímetros no plano da superfície e espessura ao redor de 100 μ m; a formação desta camada é decorrente da evaporação do MgO durante a sinterização; esta microestrutura é apresentada esquematicamente na figura 3; a formação desta camada pode deixar poros residuais concentrados próximos à superfície, denominada por Yoshimura^[4] de poros subsuperficiais; a diferença entre as quantidades destes poros foi a principal responsável pela diferença de transmitância entre as amostras, seguida pelo efeito do tamanho de grão; a variação do tamanho de grão médio da região interna de pequenos grãos com o tempo de sinterização é apresentada na figura 4; todas as amostras apresentaram poucas partículas de segunda fase e poros em seu interior.

4.1.3. ANÁLISE DE TRANSMITÂNCIA

A análise da transmitância foi realizada em um espectrofotômetro de feixe duplo (Hitachi U-3000) acoplado a um microcomputador PC com um programa formato Windows que convertia as informações recebidas em gráficos do tipo %T por λ capaz de operar na faixa de comprimento de onda entre 190 e 900nm, sendo que a fonte de luz utilizada na região do visível foi uma lâmpada de iodeto de tungstênio. Para medição da transmitância total foi acoplada ao espectrofotômetro uma esfera integradora de 150mm de diâmetro.

A escolha dos parâmetros foi feita com base em outros experimentos semelhantes, e pré-análises realizadas anteriormente aos experimentos. Com isto usou-se o *slit*, *scan speed*, *sampling interval*, etc de forma a minimizar os ruídos e obter uma melhor definição das diferenças entre cada amostra, sendo conservado os mesmos parâmetros para todas as amostras, salvo o tipo de transmitância medida (em linha ou total).

A análise dos resultados foi realizada com o auxílio do programa comercial e do Excel.

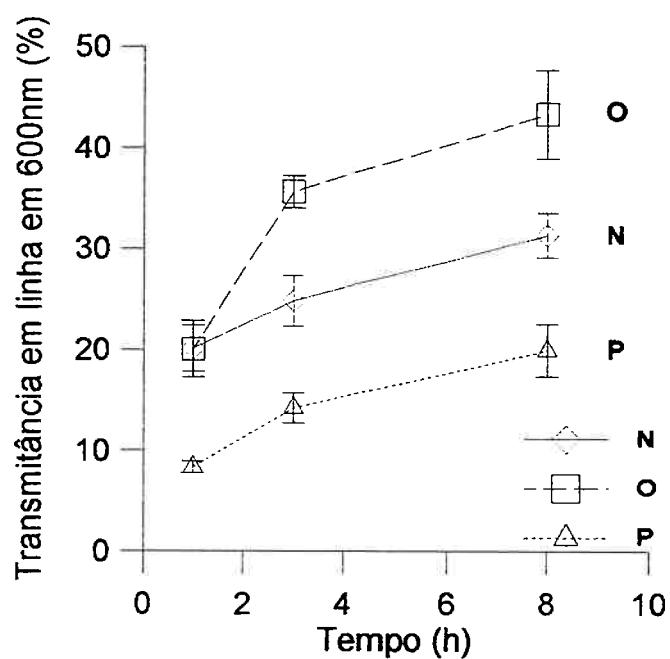


Figura 2: Transmitância em linha em 600nm em função do tempo de sinterização das amostras N (300ppm MgO-150ppm CaO), O (300ppm MgO-100ppm Y₂O₃-50ppm CaO) e P (300ppm MgO) sinterizadas a 1850°C em vácuo com espessuras de 0,5mm^[4].

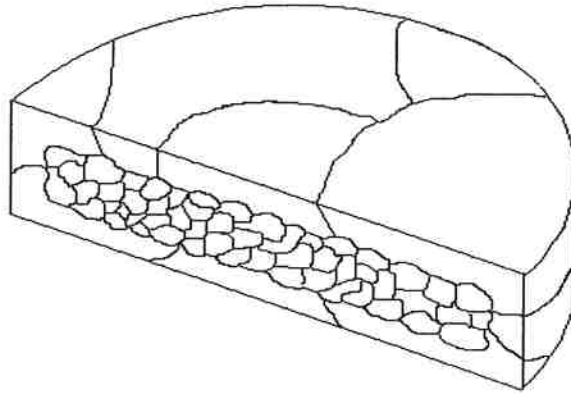


Figura 3: Esquema da seção de uma alumina com formação da camada superficial de grãos enormes ao redor da região interna policristalina de pequenos grãos.

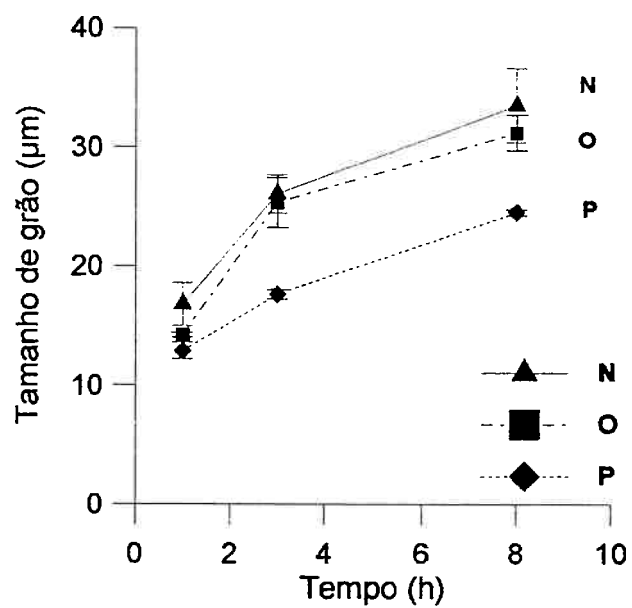


Figura 4: Tamanho de grão médio em função do tempo de sinterização das amostras N, O e P sinterizadas a 1850°C em vácuo.

4.2.RESULTADOS

Os resultados serão apresentados em duas partes: a primeira contém os resultados de transmitância em linha e a segunda contém os resultados de transmitância total. Ambas são apresentadas em função do efeito da espessura, teor de aditivos, e tempo de sinterização. Os Apêndices I e II apresentam os valores de transmitância que são apresentados graficamente a seguir.

4.2.1.TRANSMITÂNCIA EM LINHA EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA

Na análise da transmitância em linha na faixa de comprimento de onda λ de 350 a 750nm de amostras N (300ppm MgO e 150ppm CaO), O (300ppm MgO, 100ppm Y_2O_3 e 50ppm de CaO) e P (300ppm MgO) sinterizadas a 1850°C em vácuo por tempos de 1, 3 e 8h com espessuras de 0,5, 0,7 e 1,0mm, observou-se que:

i) Efeito global:

- a transmitância em linha diminuiu com a diminuição do comprimento de onda para todas as amostras nas diversas condições e espessuras. (figura 5, 6, 7)

ii) Efeito da espessura:

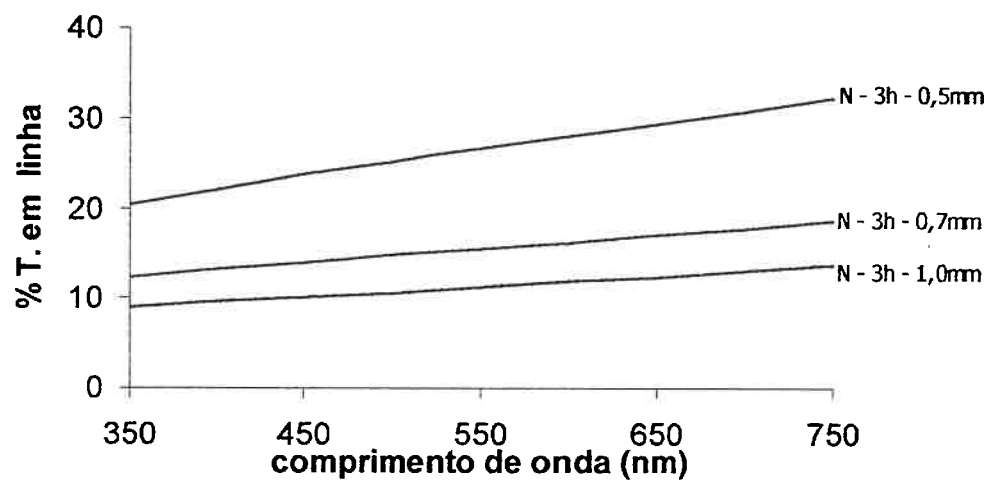
- nas amostras N, O e P, sinterizadas em 1, 3 e 8 horas, a transmitância em linha diminuiu com o aumento da espessura da amostra ao longo de toda faixa de comprimento de onda estudada. (Figura 5)

iii) Efeito do tempo de sinterização:

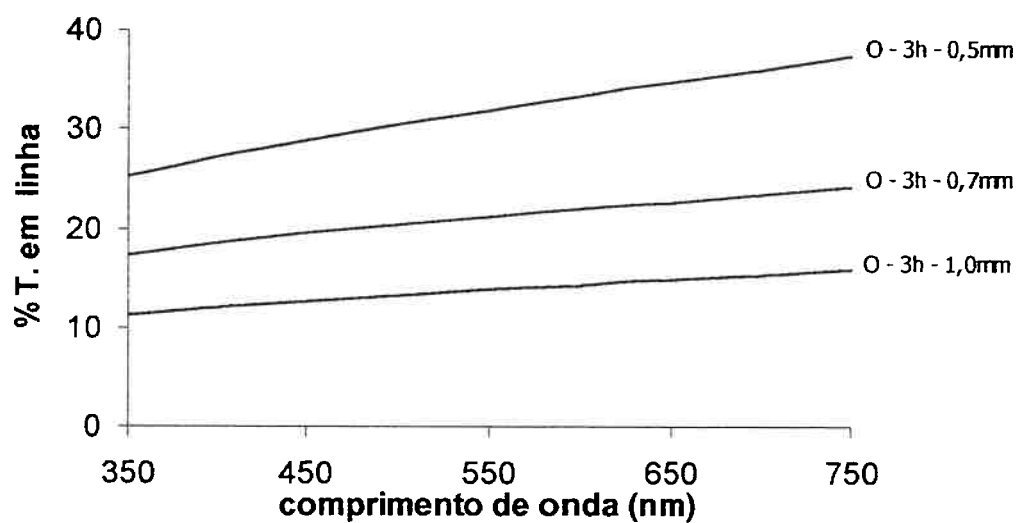
- o aumento do tempo de sinterização causou aumento na transmitância em linha, independente da espessura e do sistema de aditivos, ao longo de toda faixa de comprimento de onda estudada. (Figura 6)
- este aumento foi menor nas amostras N. (Figura 6c)

iv) Efeito do teor de aditivos:

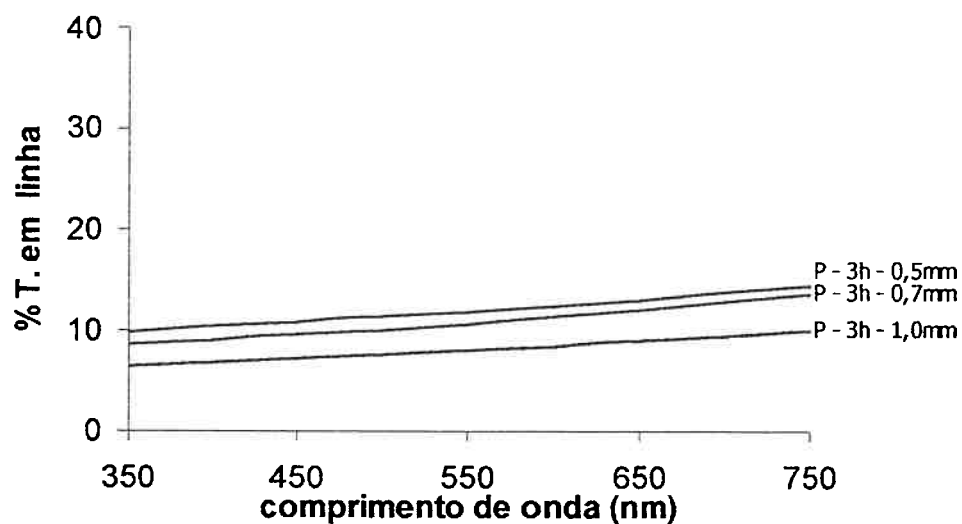
- a amostra O, com MgO, Y_2O_3 e CaO, para 3h (Figura 7b) e 8h (Figura 7c) de sinterização apresentou maior transmitância em linha que as demais, porém para 1h (figura 7a) de sinterização a amostra N, com MgO e CaO, apresentou maior transmitância em linha, ficando a amostra P, só com MgO, sempre com transmitância em linha abaixo das demais, para qualquer comprimento de onda.



(a)

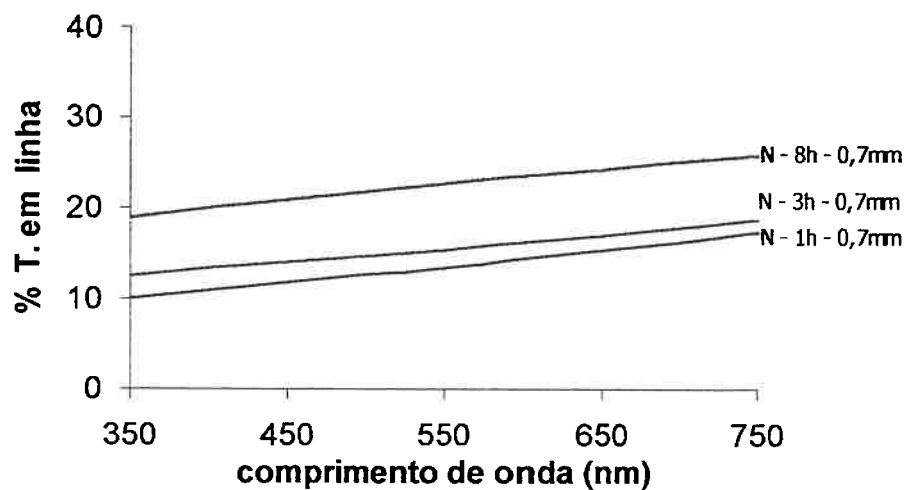


(b)

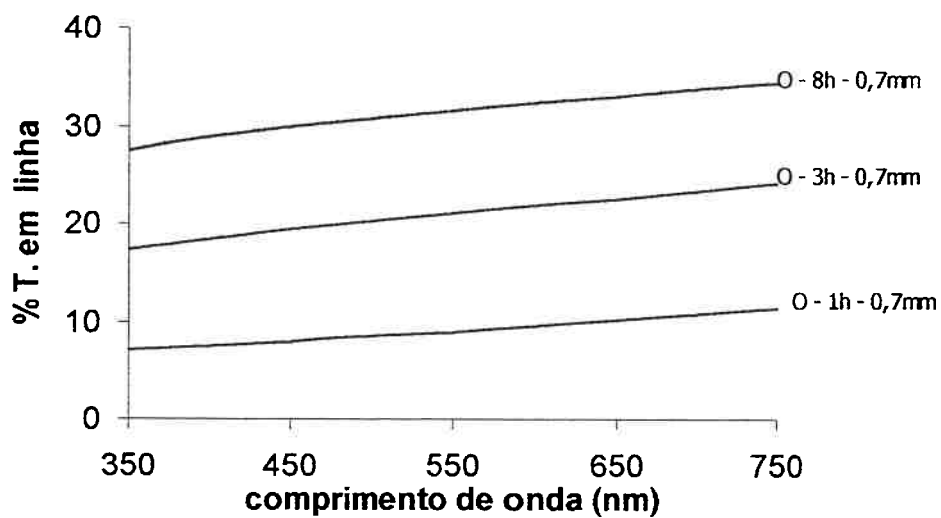


(c)

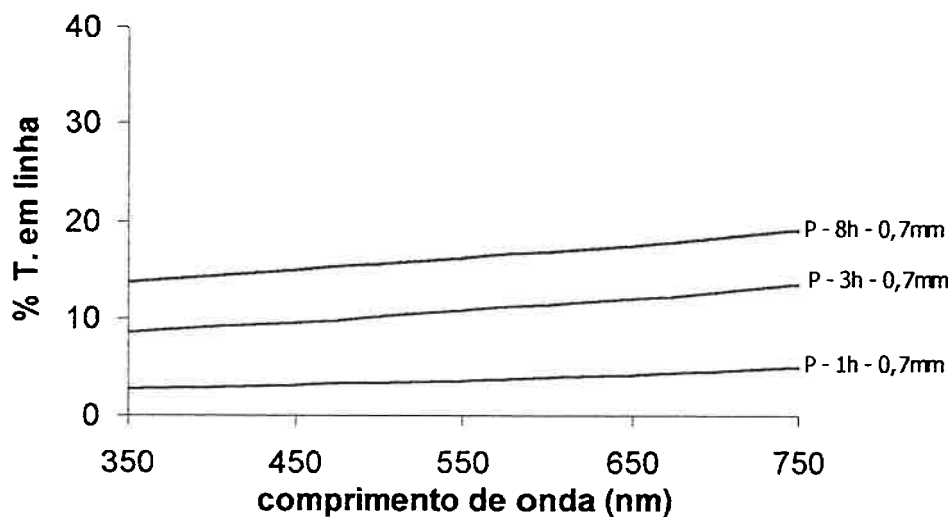
Figura 5 – Curva espectral da transmitância em linha, nas amostras N(a), O(b) e P(c), com 3 horas de sinterização e 0,5, 0,7, 1,0mm de espessura, mostrando o efeito da espessura.



(a)

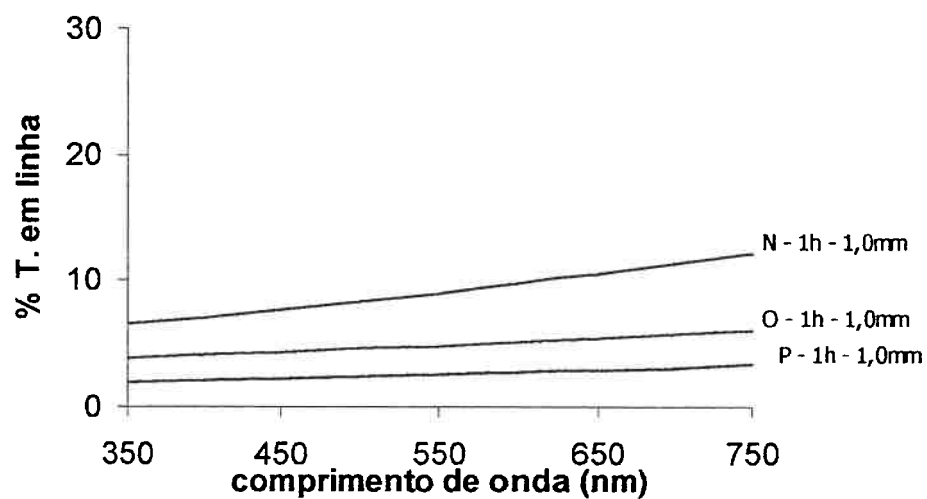


(b)

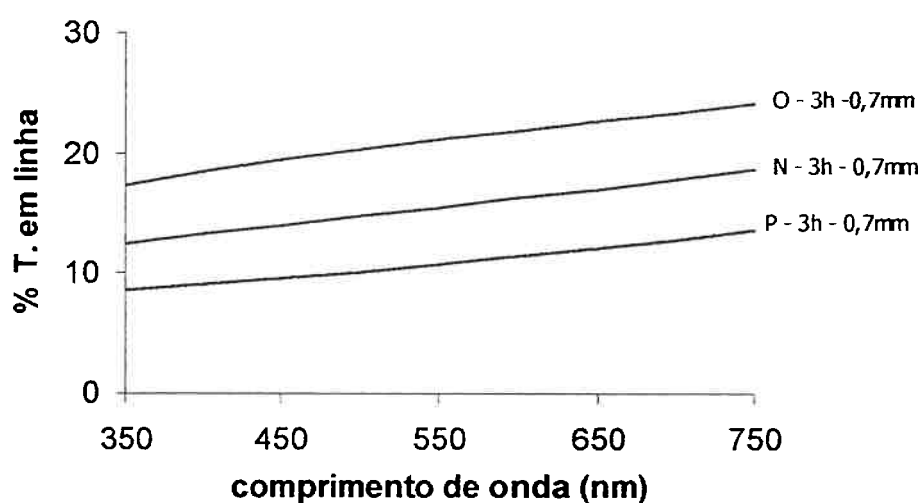


(c)

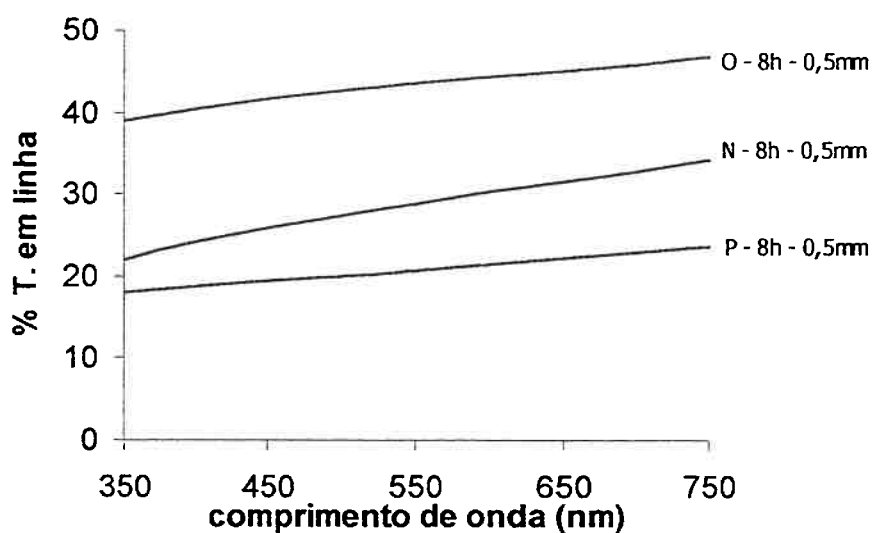
Figura 6 - Curva espectral da transmitância em linha, nas amostras N(a), O(b) e P(c), com 0,7mm de espessura e sinterizadas a 1, 3 e 8 horas, mostrando o efeito do tempo de sinterização.



(a)



(b)



(c)

Figura 7 - Curva espectral da transmitância em linha em função do comprimento de onda, das amostras N, O e P com 1h de sinterização e 1,0mm (a), com 3h de sinterização e 0,7mm (b), com 8h de sinterização e 0,5mm(c), mostrando o efeito do sistema de aditivos e de sinterização.

4.2.2. TRANSMITÂNCIA TOTAL EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA

Foram levantadas curvas de transmitância total em função do comprimento de onda para cada amostra N, O e P, nas suas diversas espessuras e diferentes tempos de sinterização. Observou-se que:

i) Efeito global;

- a transmitância total decresce com a diminuição do comprimento de onda, com uma taxa de diminuição menor do que a observada na transmitância em linha, para as três amostras, nas diversas condições e diferentes espessuras. (figura 8)
- a transmitância total mostrou-se sempre maior que a transmitância em linha, conforme era esperado pela própria definição das mesmas. (figura 8)
- na faixa entre 450 e 700nm a transmitância total é aproximadamente constante (varia no máximo ~2%)(figura 8).

ii) Efeito da espessura:

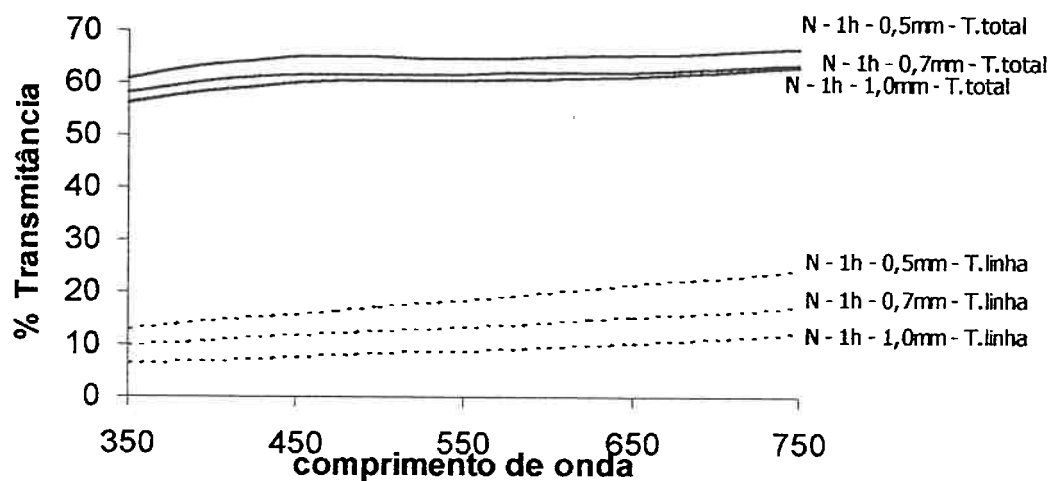
- em geral a transmitância total aumentou com o aumento da espessura semelhante ao ocorrido com a transmitância em linha.(Figura 9a e 9c), mas em alguns casos esta tendência não foi observada (figura 9b).

iii) Efeito do tempo de sinterização:

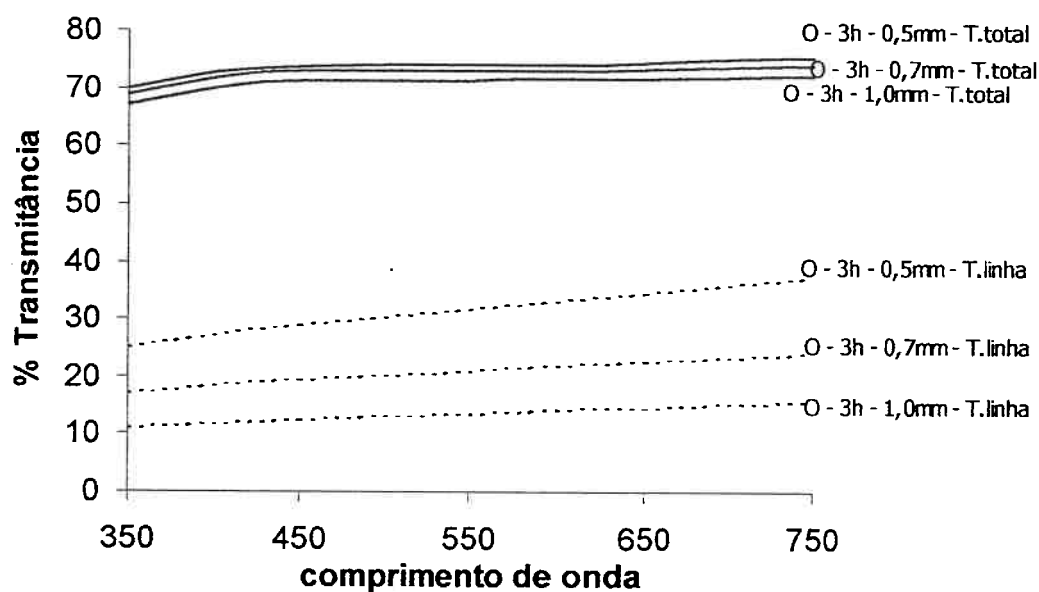
- o aumento do tempo de sinterização causou de forma geral, um aumento na transmitância total das amostras. (figura 10a e 10b).
- o aumento da transmitância total com o aumento do tempo de sinterização, teve um efeito maior entre os tempos de 1h para 3h, do que de 3h para 8h. (figuras 10b e 10c).

iv) Efeito do teor de aditivos:

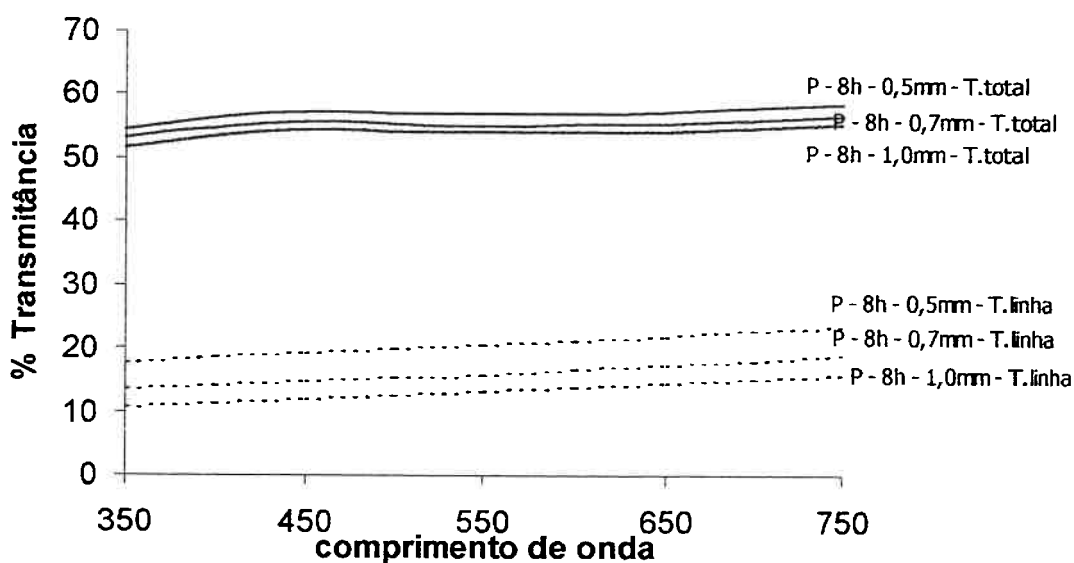
- em geral a amostra P apresentou sempre menor transmitância total que as demais. (figura 11).
- as amostras O de 1h e 3h apresentaram maiores transmitâncias totais que as amostras N de 1h e 3h respectivamente, quando comparadas no mesmo tempo de sinterização e na mesma espessura.(Figuras 11a e 11b). Já para 8h ambas apresentaram valores similares quando comparadas nas mesmas condições de espessura e comprimento de onda. (figura 11c).



(a)

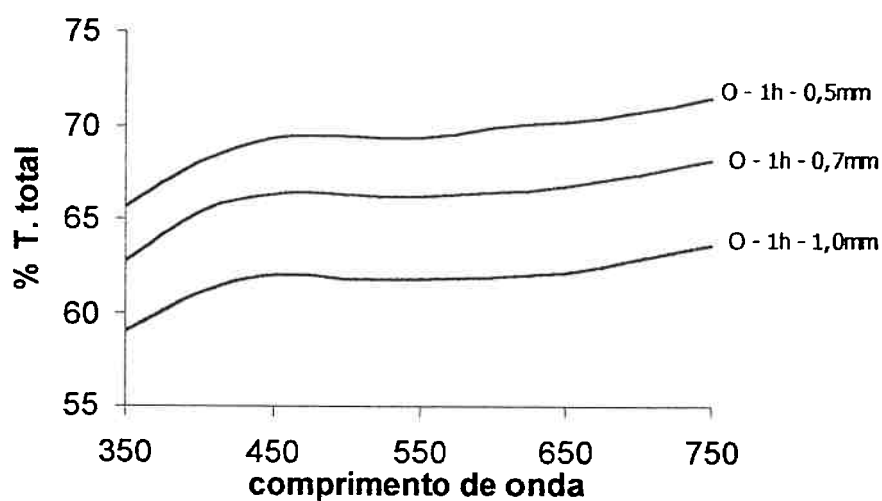


(b)

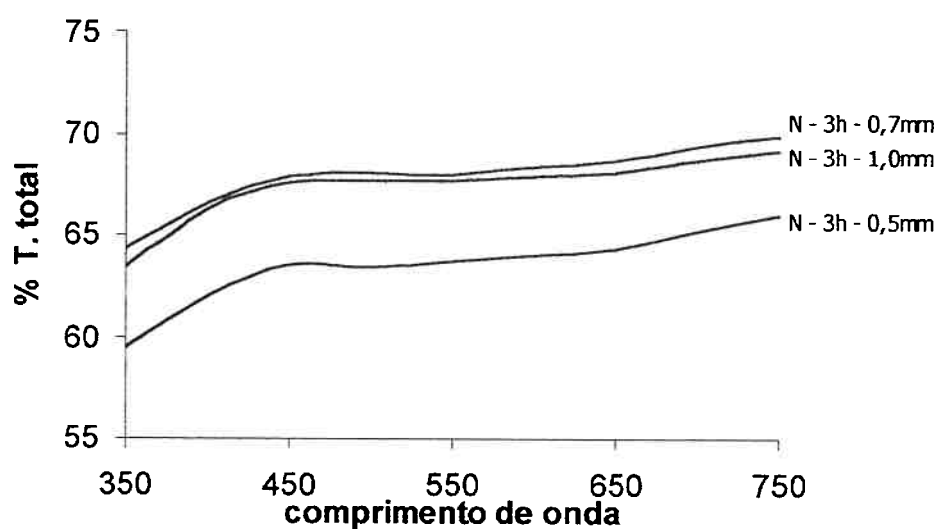


(c)

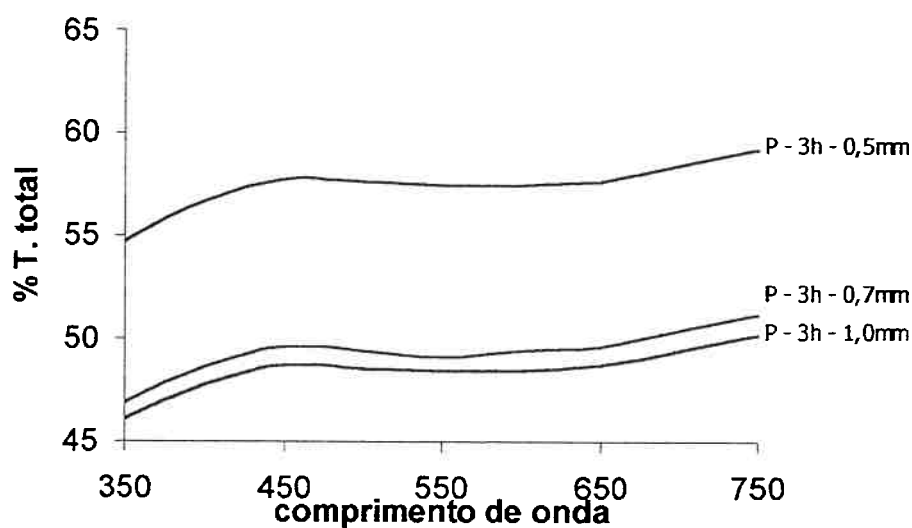
Figura 8 - Curvas espectrais das transmitância em linha e total, nas amostras N com 1h de sinterização (a), O com 3h de sinterização (b) e P com 8h de sinterização (c) com 0,5, 0,7, 1,0mm de espessura, mostrando as diferenças entre os dois tipos de transmitância.



(a)

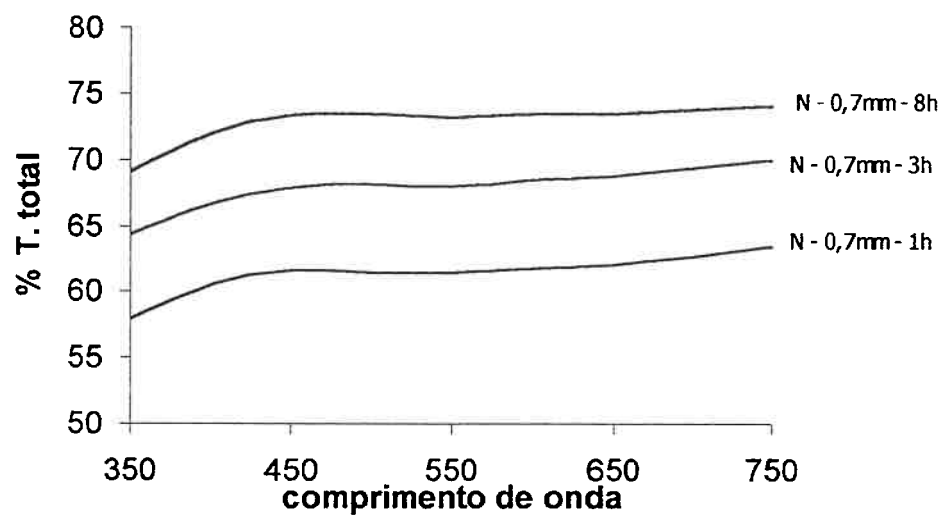


(b)

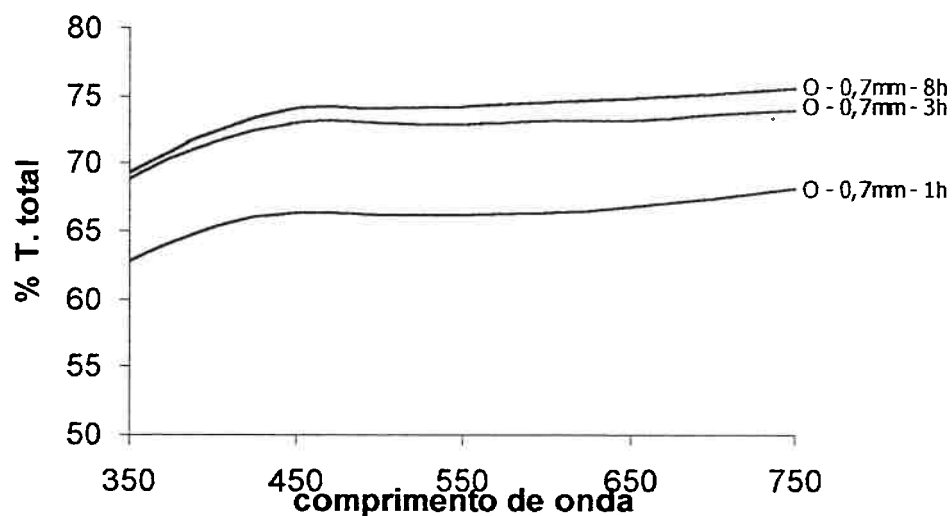


(c)

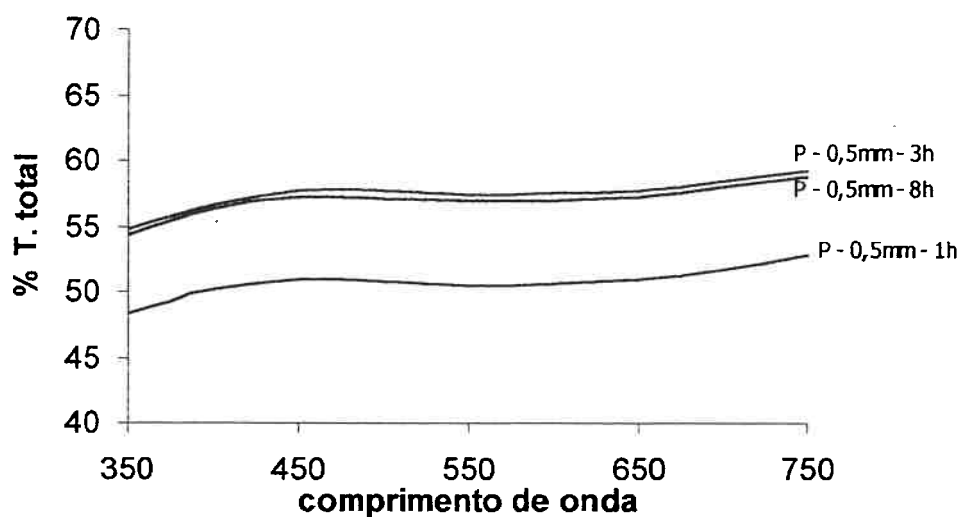
Figura 9 - Curva espectral da transmitância total, nas amostras O com 1h de sinterização (a), N com 3h de sinterização (b), P com 3h de sinterização (c) com 0,5, 0,7, 1,0mm de espessura.



(a)

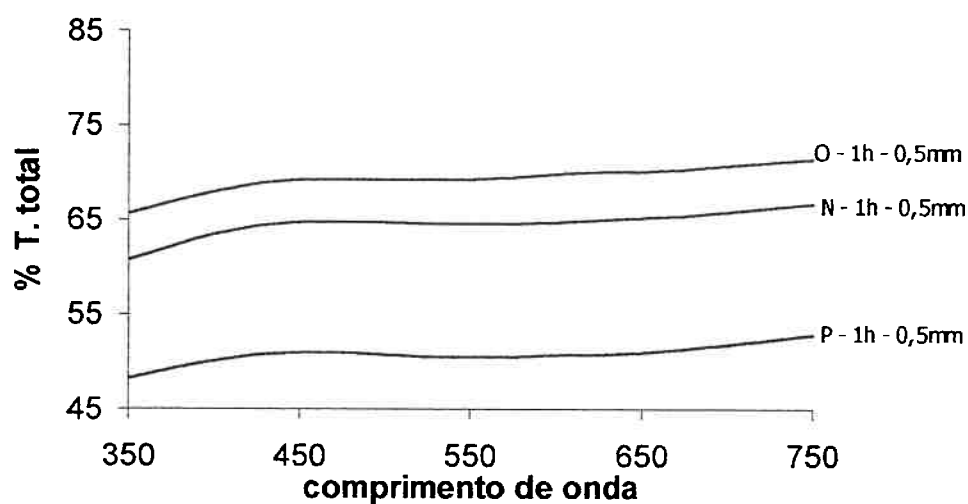


(b)

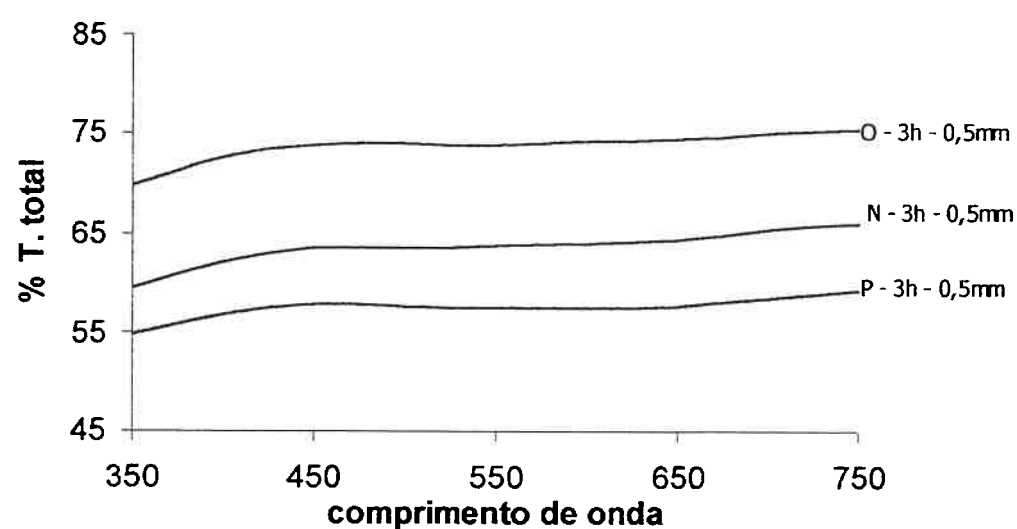


(c)

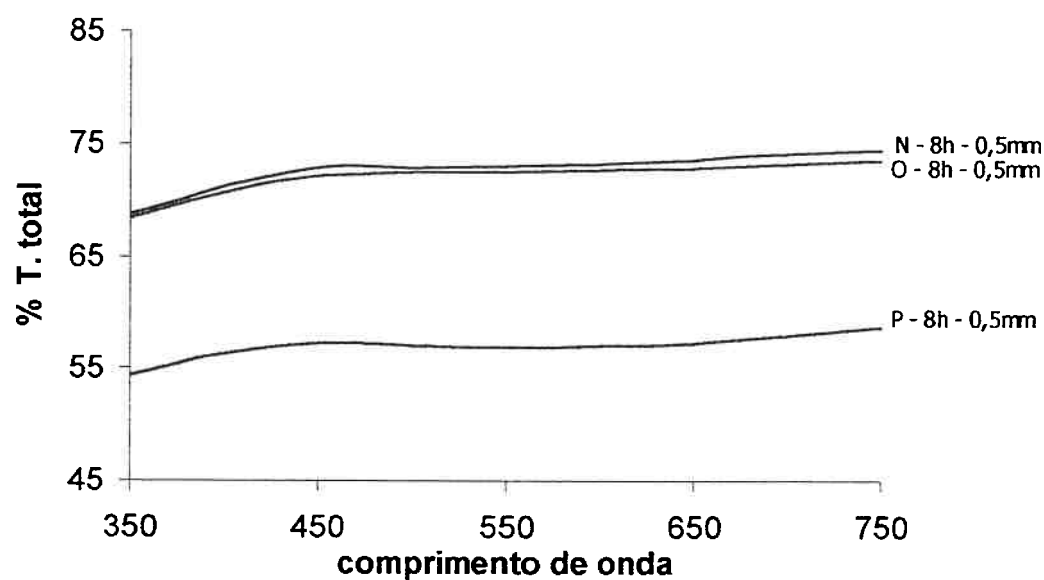
Figura 10 - Curva espectral da transmitância total, nas amostras N com 0,7mm (a), O com 0,7mm (b) e P com 0,5mm (c) sinterizadas por 1,3 e 8h mostrando o efeito do tempo de sinterização.



(a)



(b)



(c)

Figura 11 - Curva espectral da transmitância total, nas amostras com 1h de tempo de sinterização (a), com 3h de tempo de sinterização (b), com 8h de tempo de sinterização (c) das amostras N, O, P com 0,5mm de espessura, mostrando o efeito do teor de aditivos.

4.3.DISSCUSSÃO

Um dos objetivos deste trabalho era verificar qual o comprimento de onda mais conveniente para estudo das propriedades óticas da alumina translúcida para aplicação em lâmpadas. Observou-se que a transmitância (em linha e total) decrescia com a diminuição do comprimento de onda para todos os casos estudados conforme visto na figura 8.

As curvas de transmitância em função do comprimento de onda apresentavam uma variação sutil com o comprimento de onda, com tendência similar entre duas amostras com o mesmo tempo de sinterização e o mesmo teor de aditivos, como na figura 8.

Diversos comprimentos de onda (400, 600 e 700nm) foram escolhidos para analisar o efeito dos aditivos, tempo de sinterização e espessura na transmitância em linha e total. Conforme vemos na figura 12 a escolha de qualquer comprimento de onda na faixa do visível para análise qualitativa dos efeitos na transmitância nos indica a mesma tendência.

Após a análise nos diversos comprimentos de onda optou-se por estudar as variações da transmitância em linha e total em 600nm, conforme já havia sido feito por Yoshimura^[4] em seu estudo de transmitância em linha com as mesmas amostras.

Um outro objetivo deste estudo era a determinação da melhor transmitância (em linha ou total) para a análise comparativa entre amostras a fim de se determinar a de maior eficiência na passagem da luz para lâmpadas. Foi realizada à 600nm uma análise da relação da transmitância em linha e da transmitância total (figura 13). Observando as figuras 13b e 13c nota-se um agrupamento das amostras com 0,5mm e das amostras com MgO (P). A tendência aparente destas amostras nos fornece uma relação entre os dois tipos de transmitância estudados para os casos da amostra com MgO e das amostras com 0,5mm de espessura. Havendo uma relação entre as transmitâncias pode-se definir, para estes casos citados especificamente, um valor aproximado da transmitância total dada a sua transmitância em linha e vice-versa.

Outras tendências não ficaram tão explícitas nas amostras N e O, porém a figura 9c indica que a relação entre as transmitâncias parece ser diferente da relação encontrada nas amostras P.

Para a maioria das amostras observou-se que as amostras de maior transmitância em linha eram também as de maior transmitância total. Além de termos algumas exceções a esta regra, notou-se que a variação da transmitância em linha com a espessura, tempo de sinterização e teor de aditivos não era a mesma que a variação da transmitância total para estes fatores.

O estudo das duas transmitâncias mostrou-se necessário para uma melhor definição de qual amostra apresentava maior translucidez, visto que não se definiu uma relação direta entre as transmitâncias em linha e total. A análise das duas transmitâncias também foi importante para uma melhor compreensão de alguns fenômenos ópticos.

Analizando somente a transmitância em linha em função da espessura em um único comprimento de onda não se observou uma boa relação com a equação de Beer-Lambert (equação 1). Essa falta de relação é devido ao fato do valor pré exponencial encontrado ser diferente de acordo com o teor de aditivos; era esperado que todas as amostras tivessem a mesma refletância e que esta fosse a mesma refletância da safira, cristal de alumina translúcida, pois a refletância foi considerada uma característica do material. Introduzimos então, tal qual Yoshimura^[4], um termo pré-exponencial $(1-S_s)^2$ (equação 2) relacionado a camada superficial de poros subsuperficiais na equação de Beer-Lambert referente a um fator pré exponencial característico destas amostras; a junção dos termos pré exponenciais (equação 2) nos fornece um valor de refletância aparente chamada de R' .

O valor de R' também foi calculado para transmitância em linha em função da espessura para outros comprimentos de onda. Para cada amostra de alumina translúcida, com diferentes teores de aditivos e diferentes tempos de sinterização foi feita uma aproximação exponencial de sua transmitância em linha em função da espessura da amostra; este mesmo estudo se repetiu em diversos comprimentos de onda (350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 e 750nm). Embora

qualitativamente para todos os comprimentos de onda estudados se tenha obtido tendências parecidas, os valores pré exponencial de refletância aparente (R') bem como o exponencial (α') variaram ao longo do comprimento de onda. Na figura 14a observamos a variação de R' em função do comprimento de onda, R' tem uma tendência a diminuir com o aumento do comprimento de onda para todas as aluminas analisadas. A figura 14b nos mostra a variação de α' com o comprimento de onda onde o fator exponencial aparentemente varia pouco com o comprimento de onda, não mostrando nenhuma tendência de variação com o comprimento de onda.

Na análise particular da transmitância total pela espessura pretendia-se desenvolver o mesmo tratamento dado a transmitância em linha. Esperava-se obter o mesmo valor de reflexão e diferentes valores do fator exponencial (α'), pois este trata da soma da absorção e do espalhamento. A absorção é intrínseca do material e não varia com a mudança da transmitância medida, mas o espalhamento varia com a microestrutura da amostra e é a principal variação denotada quando medimos transmitância total ao invés de transmitância em linha.

A aproximação exponencial não teve bom ajuste para a maioria das amostras (R^2 menor que 0,6), apenas três dos nove conjuntos de amostras estudadas apresentaram bom ajuste exponencial, conforme figura 15. Nas amostras onde houve um bom ajuste exponencial observou-se que o fator exponencial ligado a absorção e ao espalhamento diminuiu cerca de dez vezes. Considerando o espalhamento a causa mais provável da diferença entre as transmitâncias em linha e total temos um indício da importância do espalhamento avante nas amostras de alumina translúcida estudadas.

O espalhamento avante é causado principalmente por contorno de grão e partículas de 2ª fase. Entre 3 e 8 horas se nota em algumas amostras (figuras 10b e 10c) uma saturação na transmitância total, indicando uma possível densificação máxima da alumina. É provável que não haja diminuição do número de poros; se isto ocorresse haveria diminuição no retro espalhamento com efeito na transmitância total, entretanto nota-se para estas mesmas amostras uma significativa alteração na transmitância em linha, que foi relacionada a um

espalhamento avante, consequência provável de um aumento do tamanho de grão, fato notado em análises microestruturais da tese de Yoshimura^[4].

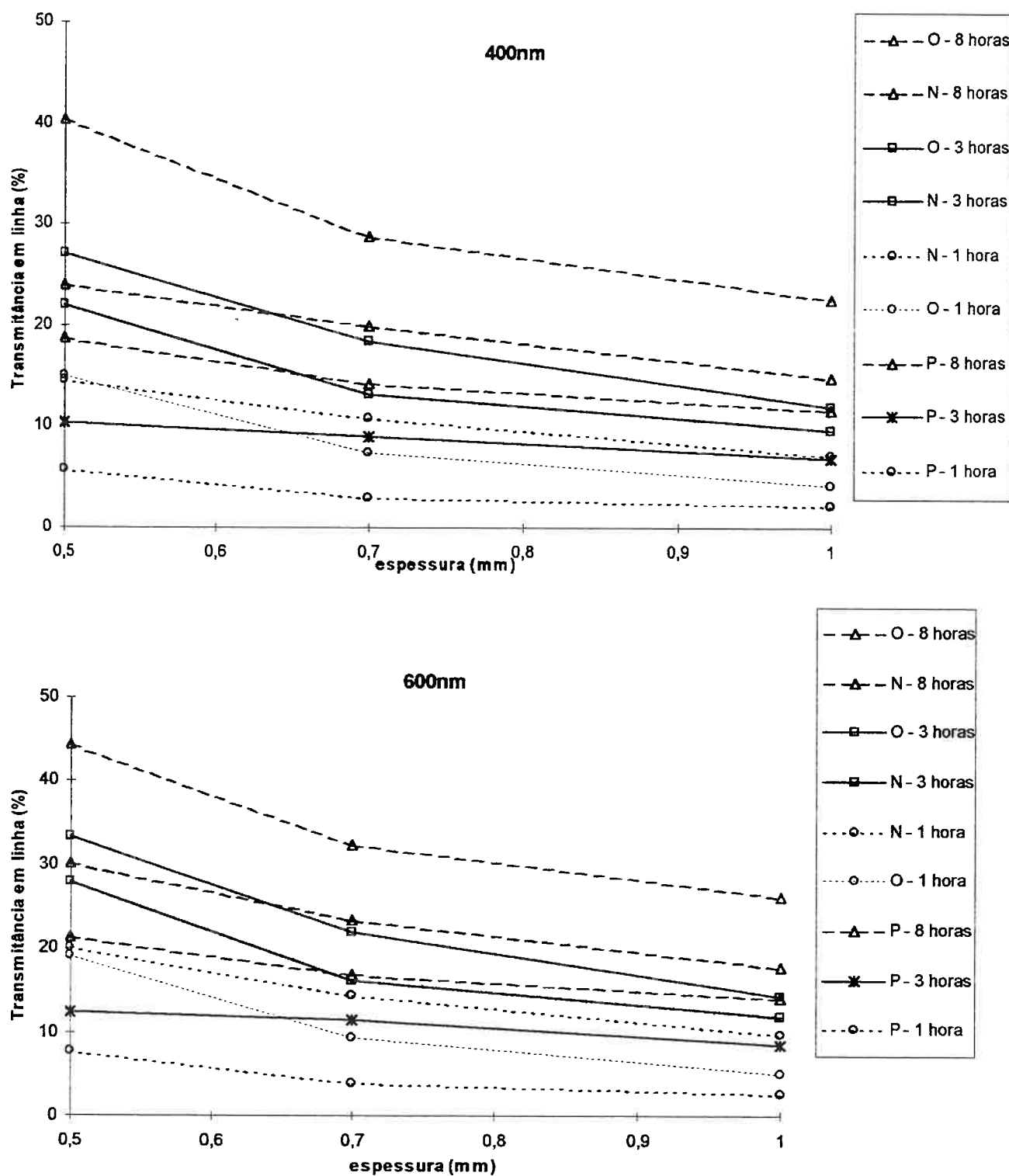


Figura 12 – Transmitância em linha em função da espessura mostrando a mesma tendência para diferentes comprimentos de onda.

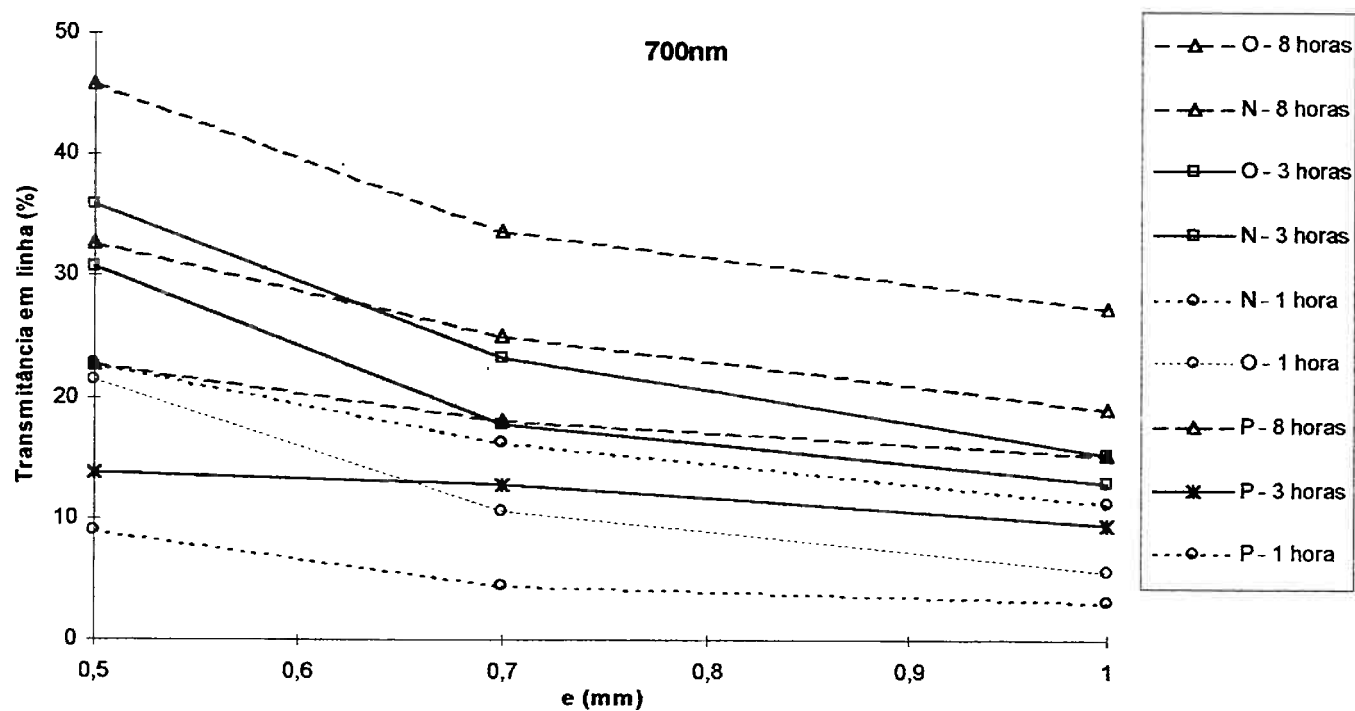


Figura 12 (continuação) – Transmitância em linha em função da espessura mostrando a mesma tendência para diferentes comprimentos de onda.

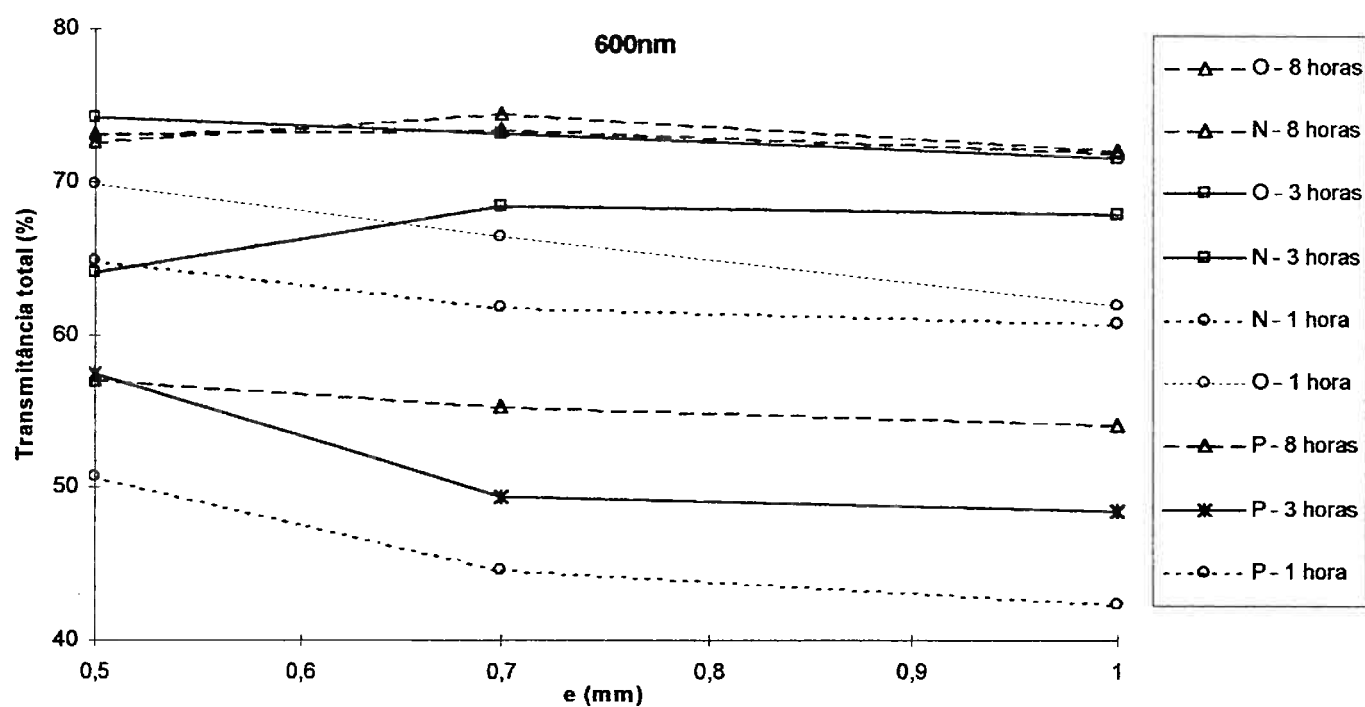
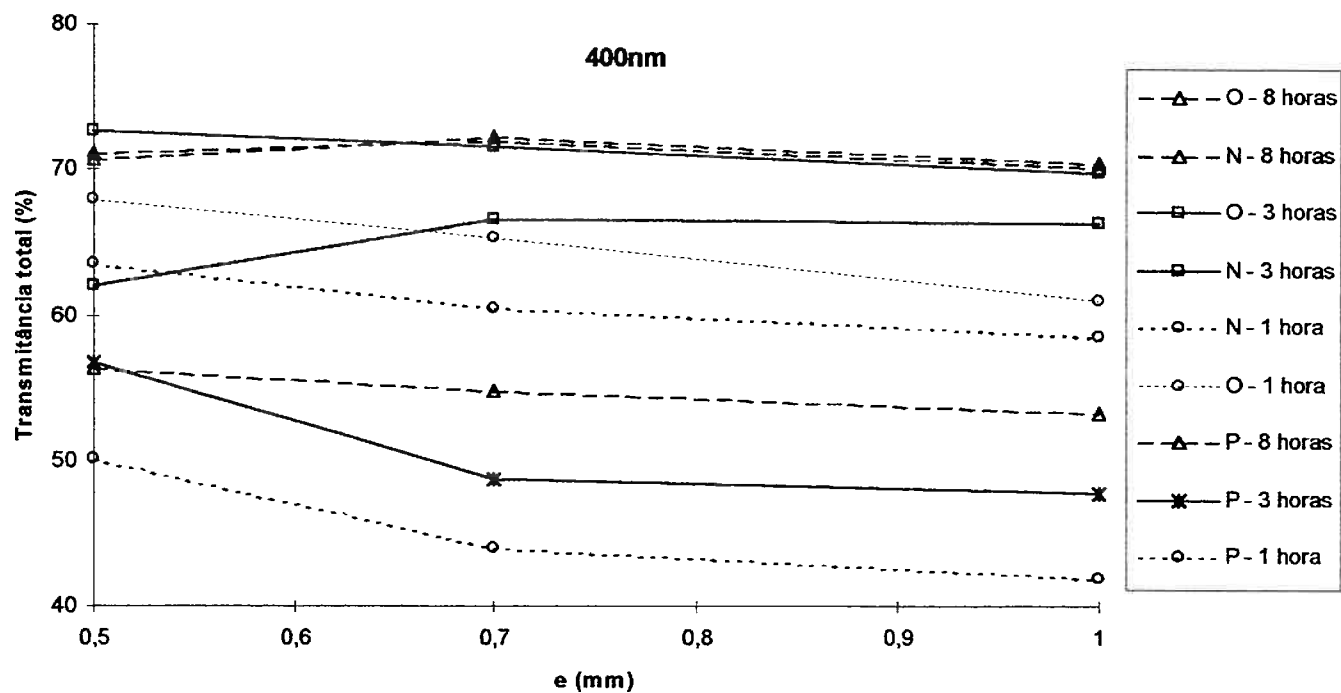


Figura 12 (continuação) – Transmitância total em função da espessura mostrando a mesma tendência para diferentes comprimentos de onda.

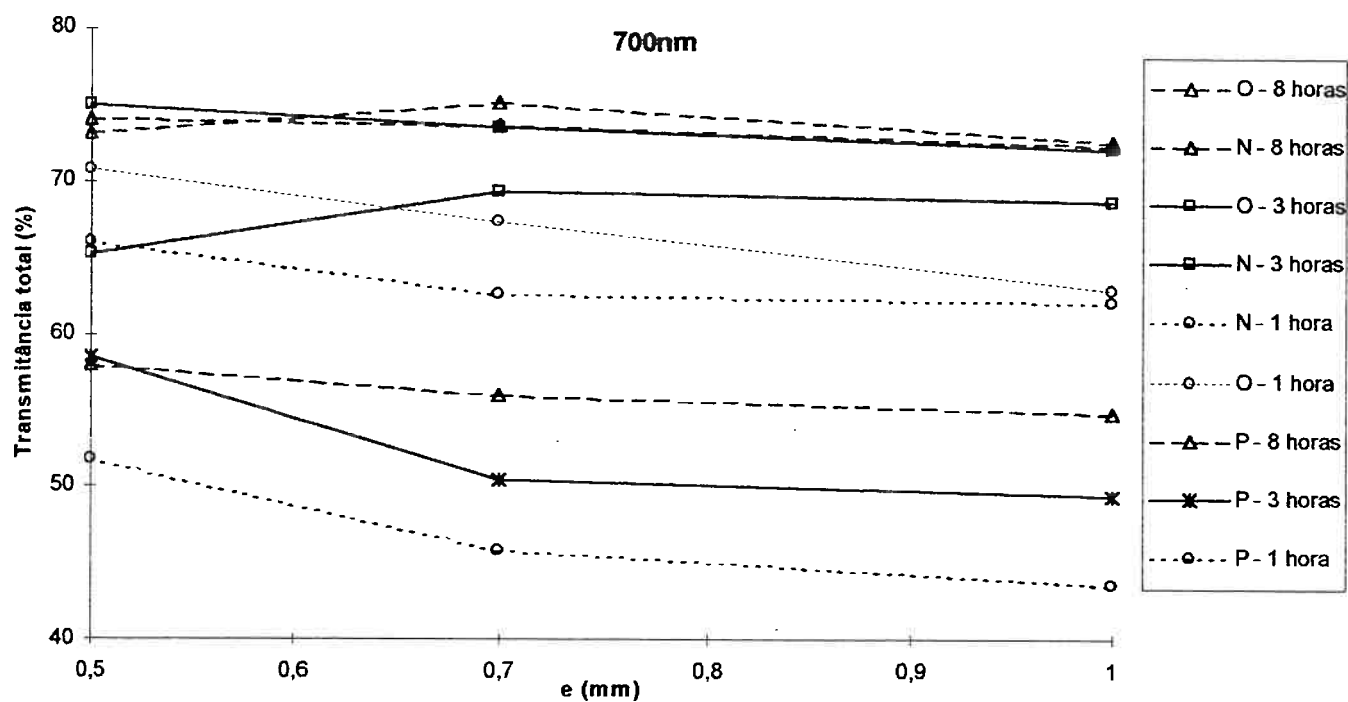


Figura 12 (continuação) – Transmitância total em função da espessura mostrando a mesma tendência para diferentes comprimentos de onda.

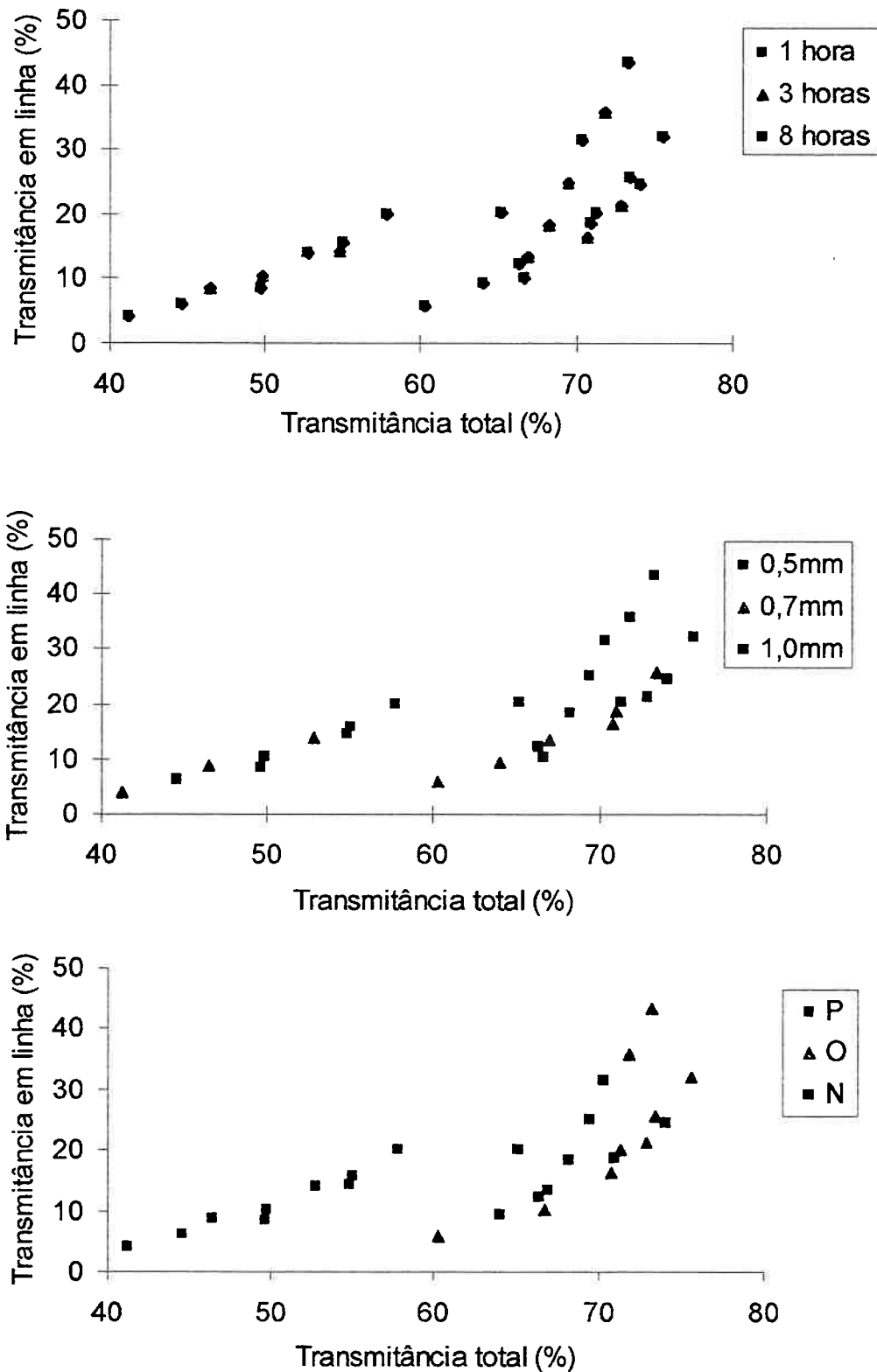


Figura 13 – Transmitância total em função da transmitância em linha para as amostras sinterizadas com 1, 3 e 8 horas, com diferentes teores de aditivos (N, O e P), e com 0,5, 0,7 e 1,0mm de espessura.

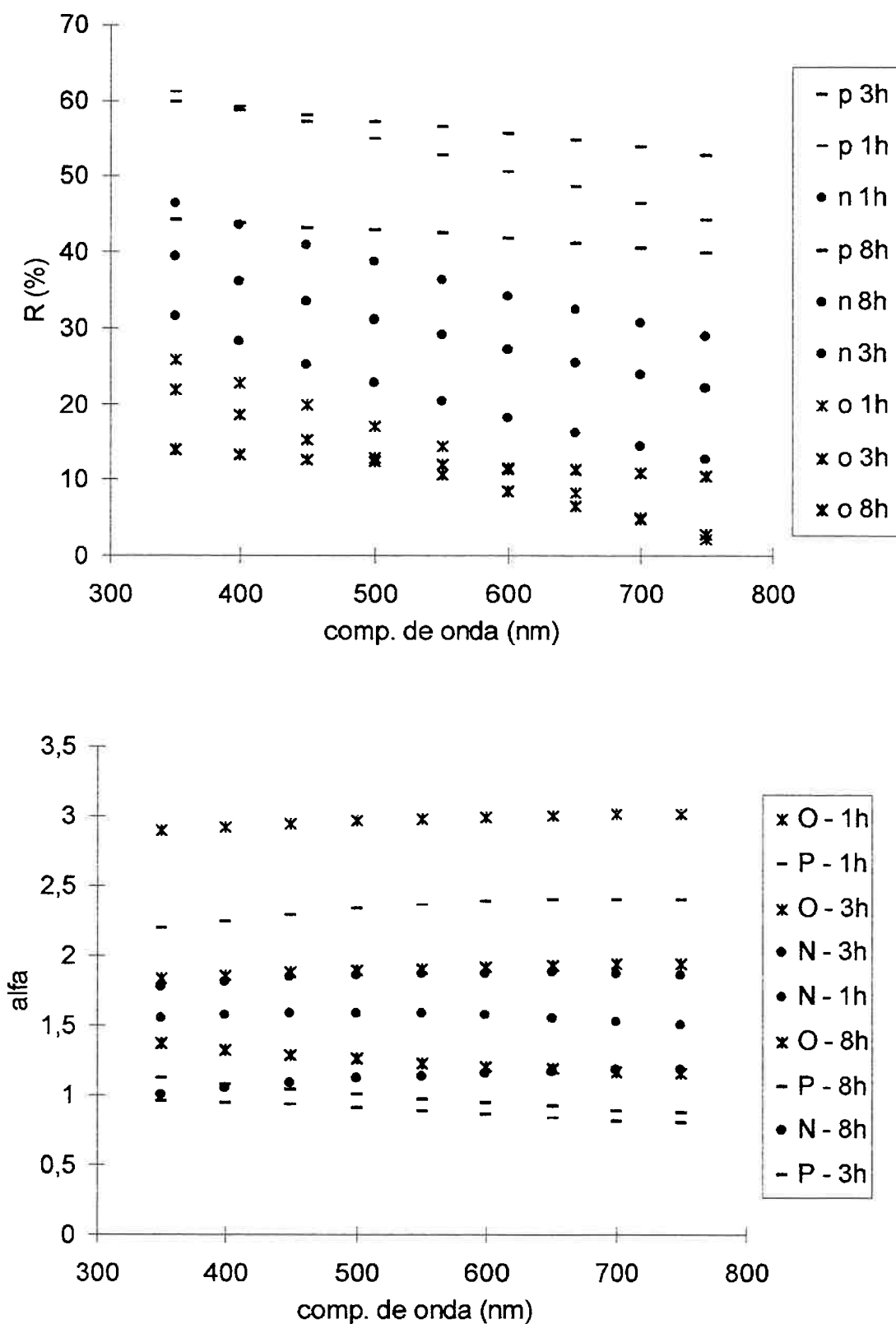


Figura 14 – Reflectância aparente R' e fator exponencial α' em função do comprimento de onda.

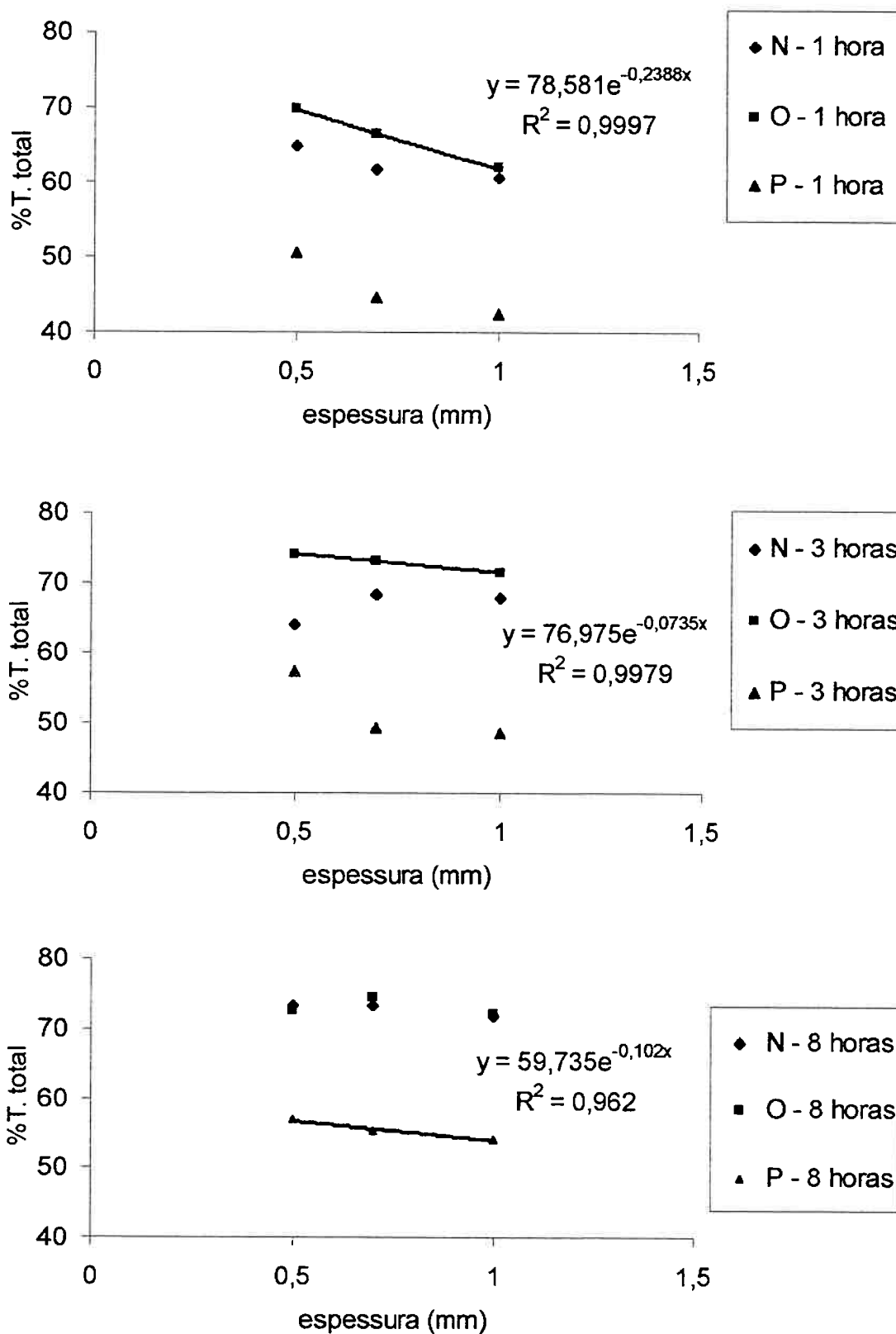


Figura 15 – Transmitância total em função da espessura para amostras onde foi possível o ajuste exponencial. A aproximação exponencial também é mostrada.

4.4.CONCLUSÃO

Para as amostras deste trabalho de alumina translúcida, com aditivos de 300ppm de MgO, 300ppm de MgO-150ppm de CaO, e 300ppm de MgO-100ppm Y_2O_3 -50ppm de CaO, com espessuras de 0,5, 0,7 e 1,0mm, sinterizadas por 1, 3 e 8 horas, em vácuo à 1850°C, observou-se que:

A) A transmitância em linha diminuiu com a diminuição do comprimento de onda para todas as amostras nas diversas condições. Apesar desta diminuição não ser constante ao longo do comprimento de onda, nem ter a mesma inclinação em todas as condições estudadas, notou-se que, para qualquer comprimento de onda escolhido, as análises qualitativas indicavam os mesmos resultados. Para a transmitância total o fato se repetiu, houve diminuição da transmitância com a diminuição do comprimento de onda.

Para estudos qualitativos, em casos similares ao apresentado, recomenda-se o uso de apenas um comprimento de onda para cada tipo de transmitância, em linha e total. Especificamente para o caso de alumina translúcida que atuará em lâmpadas de sódio recomenda-se o uso do comprimento de onda de 589,3nm, ou próximo a este, como 600nm por exemplo, por dois motivos: o primeiro é que este valor de 589,3nm é o pico máximo do sódio, conhecido como linha D do sódio; e o segundo é que este valor já vem sendo utilizado em outros trabalhos.

B) Ao cruzarmos as curvas de transmitância total com as de transmitância em linha, em 600nm, observamos duas tendências: primeiro que as amostras só com MgO apresentaram uma tendência de variação diferente das amostras N e O; e segundo que as amostras de 0,5mm de espessura apresentaram uma tendência diferente das de 0,7 e 1,0mm de espessura.

Muitos estudos tratam apenas da transmitância em linha, outros só da total, e não há um consenso na literatura de qual dos dois tipos de transmitância é mais indicado para informar, neste caso, qual a melhor transmitância a ser estudada para tornar a alumina mais translúcida. As diferentes tendências das

curvas de transmitância total por transmitância em linha nos indicam que, neste caso, não há uma regra geral que relaciona diretamente a transmitância total com a em linha. Por não ter sido ainda encontrada uma relação direta entre as transmitâncias, se faz por necessário o estudo das duas transmitâncias na determinação da melhor translucidez.

- C) Na avaliação da transmitância em linha (em diversos comprimentos de onda) em função da espessura, as amostras de alumina translúcida não apresentaram boa relação com a equação de Beer-Lambert (equação 1); introduzimos então, tal qual Yoshimura^[4], um termo pré-exponencial $(1-Ss)^2$ (equação 2); a multiplicação dos termos pré exponenciais (equação 2) nos fornece um valor de reflectância aparente chamada de R' .

A reflectância aparente R' sofreu variação com o comprimento de onda, diminuindo com o aumento do comprimento de onda, variação esta similar ao comportamento do índice de refração em vidros^[26,39].

Na análise do comportamento do ajuste exponencial, seguindo a equação de Beer-Lambert, vemos que o fator de absorção (α) pouco varia com o comprimento de onda, ora crescente, ora decrescente.

- D) Na avaliação da transmitância total em função da espessura das amostras de alumina translúcidas apenas algumas apresentaram bom ajuste exponencial (em qualquer comprimento de onda), porém nas amostras onde foi possível este ajuste notou-se uma acentuada queda no α . Este fator (α) considera além da absorção intrínseca do material o seu espalhamento (retro e avante); para transmitância total a variação do fator α é menor pois não há influência do espalhamento avante.

Portanto o alto valor de α na transmitância em linha (em relação a total) indica que grande parte dele é dado pelo espalhamento avante.

- E) Entre 3 e 8 horas se nota em algumas amostras uma saturação na transmitância total, indicando uma possível densificação máxima da amostra,

pois não havendo alteração na transmitância total é provável que não haja diminuição do número de poros, que causaria retro espalhamento com efeito detectável na transmitância total. Nota-se para estas mesmas amostras uma significativa alteração na transmitância em linha, que foi relacionada a um espalhamento avante, consequência provável de um aumento do tamanho de grão, fato notado em análises microestruturais da tese de Yoshimura.

1 hora de sinterização		N	
comp. de onda (nm)		0,5mm	1,0mm
350		13,158	10,087
400		14,488	10,909
450		15,836	11,752
500		17,141	12,56
550		18,516	13,415
600		19,968	14,349
650		21,383	15,263
700		22,808	16,23
750		24,317	17,28

O	
0,5mm	1,0mm
13,96	7
14,982	7,467
15,949	7,929
16,886	8,384
17,885	8,881
19,026	9,456
20,225	10,034
21,501	10,685
22,859	11,429

P	
0,5mm	1,0mm
5,315	2,741
5,724	2,916
6,15	3,086
6,625	3,3
7,16	3,551
7,747	3,842
8,371	4,153
9,037	4,493
9,75	4,883

3 horas de sinterização		N	
comp. de onda (nm)		0,5mm	1,0mm
350		20,326	12,363
400		22,005	13,223
450		23,613	13,942
500		25,05	14,674
550		26,52	15,427
600		27,95	16,192
650		29,339	16,958
700		30,705	17,753
750		32,114	18,61

O	
0,5mm	1,0mm
25,108	17,278
27,117	18,413
28,934	19,407
30,436	20,275
31,909	21,072
33,333	21,87
34,633	22,574
35,962	23,301
37,352	24,13

P	
0,5mm	1,0mm
9,862	8,508
10,374	9,02
10,82	9,531
11,311	10,092
11,848	10,685
12,438	11,354
13,048	12,013
13,707	12,73
14,418	13,508

8 horas de sinterização		N	
comp. de onda (nm)		0,5mm	1,0mm
350		22,022	18,857
400		24,049	19,986
450		25,745	20,963
500		27,275	21,803
550		28,736	22,636
600		30,178	23,482
650		31,475	24,232
700		32,786	25,04
750		34,169	25,875

O	
0,5mm	1,0mm
38,879	27,392
40,388	28,765
41,708	29,898
42,642	30,777
43,519	31,583
44,404	32,421
45,139	33,077
45,895	33,749
46,714	34,534

P	
0,5mm	1,0mm
17,874	13,602
18,677	14,262
19,391	14,843
19,993	15,446
20,633	16,065
21,371	16,768
22,07	17,409
22,811	18,159
23,676	18,982

1 hora de sinterização	N		
	0,5mm	0,7mm	1,0mm
comp. de onda (nm)			
350	60,738	57,943	56,19
400	63,581	60,512	58,574
450	64,817	61,514	60,117
500	64,83	61,466	60,333
550	64,662	61,444	60,407
600	64,881	61,739	60,768
650	65,3	62,079	61,295
700	65,957	62,633	62,054
750	66,652	63,363	62,898

O		
0,5mm	0,7mm	1,0mm
65,609	62,774	59,029
67,961	65,3	60,969
69,287	66,315	62,006
69,357	66,261	61,722
69,335	66,142	61,785
69,789	66,397	61,917
70,136	66,764	62,088
70,699	67,349	62,835
71,413	68,078	63,55

P		
0,5mm	0,7mm	1,0mm
48,276	42,412	40,487
50,104	44,011	41,905
50,975	44,869	42,666
50,806	44,638	42,462
50,507	44,545	42,308
50,69	44,667	42,436
50,912	44,969	42,679
51,738	45,825	43,547
52,806	46,784	44,514

3 horas de sinterização	N		
	0,5mm	0,7mm	1,0mm
comp. de onda (nm)			
350	59,477	64,281	63,435
400	62,048	66,622	66,33
450	63,482	67,852	67,559
500	63,429	68,072	67,632
550	63,707	67,928	67,639
600	63,984	68,371	67,861
650	64,298	68,684	68,026
700	65,214	69,322	68,692
750	65,946	69,881	69,158

O		
0,5mm	0,7mm	1,0mm
69,783	68,831	67,005
72,649	71,516	69,751
73,759	73,011	71,216
74,002	73,006	71,222
73,908	72,889	71,115
74,155	73,187	71,494
74,448	73,192	71,477
74,981	73,561	72,054
75,442	73,937	72,325

P		
0,5mm	0,7mm	1,0mm
54,728	46,905	46,096
56,69	48,675	47,723
57,73	49,569	48,684
57,65	49,388	48,56
57,42	49,144	48,435
57,479	49,363	48,462
57,62	49,567	48,686
58,475	50,374	49,397
59,25	51,216	50,164

8 horas de sinterização	N		
	0,5mm	0,7mm	1,0mm
comp. de onda (nm)			
350	68,679	69,09	67,907
400	71,189	71,932	70,155
450	72,866	73,234	71,973
500	72,776	73,42	71,829
550	72,958	73,119	71,617
600	73,178	73,403	71,896
650	73,529	73,437	72,035
700	74,119	73,696	72,401
750	74,487	74,099	72,825

O		
0,5mm	0,7mm	1,0mm
68,241	69,331	67,439
70,658	72,229	70,466
72,081	73,989	71,829
72,415	74,091	71,906
72,418	74,177	71,852
72,554	74,453	72,024
72,714	74,764	72,161
73,1	75,168	72,661
73,588	75,608	73,009

P		
0,5mm	0,7mm	1,0mm
54,257	53,209	51,703
56,299	54,822	53,343
57,2	55,638	54,394
57,069	55,439	54,154
56,894	55,189	53,952
56,965	55,295	54,07
57,229	55,424	54,102
57,936	55,971	54,777
58,694	56,648	55,373

4.5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RHODES, W.H.; WEI, G.C. Lamp envelopes. In: **Concise encyclopedia of advanced ceramic materials**. Oxford, Pergamon Press, ed. R.J. Brook, 1991. p.273-76.
- [2] MAEKAWA, K. Recent progress in ceramic materials for lamp application. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE SCIENCE & TECHNOLOGY OF LIGHT SOURCES (LS:7), 7., Kyoto, 1995. **Proceedings**. Tokyo, The Illuminating Engineering Institute of Japan, ed. R. Itatani e S. Kamiya, 1995. p.293-302.
- [3] YAMAMOTO, N. Translucent polycrystalline alumina ceramics. In: SYMPOSIUM ON RESEARCH AND DEVELOPMENT TREND ON OPTOCERAMICS, Tokyo, 1984. **Proceedings**. Electronic Materials Manufacturers Association, 1984. p.22-30.
- [4] YOSHIMURA, H.N. **Alumina translúcida com adição de MgO, CaO e Y₂O₃**. São Paulo, 2000. 228p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [5] KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics**. New York, John Wiley & Sons, 1976. 2 ed. p.646-703.
- [6] RHODES, W.H. Polycrystalline oxides for optical applications. In: **Ceramics: today and tomorrow**. Tokyo, The Ceramic Society of Japan, 1986. ed. S. Naka et al. p.149-64.
- [7] BENNISON, S.J.; HARMER, M.P. Effect of MgO solute on the kinetics of grain growth in Al₂O₃. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.66, n.5, p.C90-C92, May 1983.

- [8] CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, III, D.P.; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York, John Wiley & Sons, 1997. p.351-513.
- [9] HARDWERKER, C.A.; MORRIS, P.A.; COBLE, R.L. Effects of chemical inhomogeneities on grain growth and microstructure in Al_2O_3 . **J. Am. Ceram. Soc.**, v.72, n.1, p.130-36, Jan. 1989.
- [10] KAYSSER, W.A.; SPRISLER, M.; HANDWERKER, C.A.; BLENDALL, J.E. Effect of a liquid phase on the morphology of grain growth in alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.70, n.5, p.339-43, March 1987.
- [11] BATEMAN, C.A.; BENNISON, S.J.; HARMER, M.P. Mechanism for the role of magnesia in the sintering of alumina containing small amounts of a liquid phase. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.72, n.7, p.1241-44, July 1989.
- [12] BAE, S.I.; BAIK, S. Critical concentration of MgO for the prevention of abnormal grain growth in alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.77, n.10, p.2499-504, Oct. 1994.
- [13]PRENDERGAST, I.D.; BUDWORTH, D.W.; BRETT, N.H. Densification and grain size control in alumina. **Trans. J. Br. Ceram. Soc.**, v.71, n.1, p.31-36, Jan. 1972.
- [14] MAEKAWA, K.; ASSAI, M.; HIROSE, S. Ceramic materials for lamp application. In: SYMPOSIUM ON THE SCIENCE & TECHNOLOGY OF LIGHT SOURCES, 1995. **Proceedings**. Tokyo, The Illuminating Engineering Institute of Japan, 1995. p.16-25.

- [15] NGK INSULATORS, KOBAYASHI, K.; KANENO, M. **Utilizing mixtures of yttria, magnesia, and lanthanum oxide in manufacture of transparent alumina.** US 3,792,142. Feb. 12, 1974.
- [16] GENERAL ELECTRIC COMPANY, CHARLES, R.J.; PROCHAZKA, S.; SCOTT, C.E. **Alumina ceramic.** US 4,285,732. Aug. 25, 1981.
- [17] NIPPON GAISHI KABUSHIKI KAISHA. **A high pressure metal vapour lamp and a transparent polycrystalline alumina tube therefor.** LP 1,475,866. June 10, 1977.
- [18] GENERAL ELECTRIC COMPANY, SCOTT, C.E.; LEVINSON, L.M.; MAXWELL, R.E.; KALISZEWSKI, M.S. **Solid state thermal conversion of polycrystalline alumina to sapphire.** EP 0,645,476 A2. March 29, 1995.
- [19] GENERAL ELECTRIC COMPANY, SCOTT, Jr., G.E.; LEVENSON, M.K. **Chemically polished polycrystalline alumina material.** US 4,033,743. July 5, 1977.
- [20] SAVAGE, J.A. Crystalline optical materials for ultraviolet, visible, and infrared applications. In: **Optical materials: a Series of Advances.** New York, Marcel Dekker, 1990. Ed. S. Musikant. v.1, p.323-419.
- [21] BUDWORTH, D.W. Transparency of polycrystalline ceramics. In: SPECIAL CERAMICS 5, Stoke-on-Trent, 1970. **Proceedings.** The British Ceramic Research Association, 1972. Ed. P. Popper. p.185-92.
- [22] KANENO, M.; KOBAYASHI, K.; YAMAMOTO, N. The preparation of translucent alumina. **NGK Technical Report**, n.R-72-3, 8p., March 1972. NGK Insulators, Nagoya.

- [23] GENERAL ELECTRIC COMPANY, COBLE, R.L. **Transparent alumina and method of preparation**. US 3,026,210. March 20, 1962.
- [24] KWON, O.-H.; NORDAHL, C.S.; MESSING, G.L. Submicrometer transparent alumina by sinter forging seeded γ -Al₂O₃ powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.78, n.2, p.491-94, 1995.
- [25] HITACHI. **Instruction Manual**. Model U-3000/U-3300 Spectrophotometer.
- [26] Van Vlack, L.H. **Propriedade dos Materiais Cerâmicos**. Cap11 – propriedades óticas dos materiais cerâmicos. Traduzido de Physical Ceramics for Engineers, em 1973.
- [27] BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics**: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Oxford, Pergamon Press, 1980. 6 ed. p.665-718.
- [28] BANERJEE, M.; BUDWORTH, D.W. The preparation of transparent magnesia bodies: II. by sintering. **Trans. J. Br. Ceram. Soc.**, v.71, n.2, p.51-53, 1972.
- [29] GRESKOVICH, C.; WOODS, K.N. Fabrication of transparent ThO₂-doped Y₂O₃. **Ceramic Bulletin**, v.52, n.5, p.473-78, 1973.
- [30] PEELEN, J.G.J.; METSELAAR, R. Light scattering by pores in polycrystalline materials: transmission properties of alumina. **Journal of Applied Physics**, v.45, n.1, p.216-20, Jan. 1974.
- [31] YOLDAS, B.E. A transparent porous alumina. **Ceramic Bulletin**, v.54, n.3, p.286-88, 1975.

- [32] MIZUTA, H.; ODA, K.; SHIBASAKI, Y.; MAEDA, M.; MACHIDA, M.; OHSHIMA, K. Preparation of high-strength and translucent alumina by hot isostatic pressing. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.75, n.2, p.469-73, Feb. 1992.
- [33] GRIMM, N.; SCOTT, G.E.; SIBOLD, J.D. Infrared transmission properties of high density alumina. **Ceramic Bulletin**, v.50, n.12, p.962-65, 1971.
- [34] GENOVA, L.A. **Efeito de aditivos nas características microestruturais e ópticas da alumina**. São Paulo, 1993. 105p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [35] RHODES, W.H.; SELLERS, D.J.; VASILOS, T. Hot-working of aluminum oxide: II, optical properties. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.58, n.1-2, p.31-34, Jan.-Feb. 1975.
- [36] Norma ASTM E 284-99a. **Standard Terminology of Appearance**.
- [37] Willard, H.; Jr. Merritt, L.; Dean, J. **Análise Instrumental**. Fundação Calouste Gulbenkian – Lisboa, 2ª Edição. Traduzida da 5ª Edição de Instrumental Methods of analysis, 1974, NY, USA.
- [38] YOSHIMURA, H.N.; CAMARGO, A.C.; GOULART, E.P.; MAEKAWA, K. Translucent polycrystalline alumina: influence of roughness and thickness on in-line transmittance. **Materials Science Forum**, v.299-300, p.35-40, 1999.
- [39] RACT, F.L.; DA COSTA, V.L.C.; LUIZ, M.L.; FERREIRA JÚNIOR, A.F.G.; MARTINS, O.L.B.; GOLDENSTEIN, H.; YOSHIMURA, H.N. **Efeitos da rugosidade superficial na transmitância luminosa do vidro de soda cal**. 44^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2000.