

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos
20Li₂O-80TeO₂**

Elio Idalgo Júnior

**Ilha Solteira – SP
2005**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos
20Li₂O-80TeO₂**

Elio Idalgo Júnior

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

**Ilha Solteira – SP
2005**

Dedico este trabalho a minha família: Elio Idalgo, Elizabeth Idalgo, Rodrigo, João Henrique e Fernando, que souberam compreender a minha ausência, e principalmente pelo seu amor, que foi sem dúvida o suporte para realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo por sua dedicação como orientador e principalmente pela sua amizade, o qual não mediu esforços para me proporcionar à oportunidade de adquirir novos conhecimentos e evoluir como pessoa.

Aos Professores Doutores do Departamento de Física e Química: Carlos Alberto Picon, Cláudio Luiz Carvalho, Darcy Hiroe Fujii Kanda, Edinilton Moraes Cavalcante, Keizo Yukimitu, Haroldo Naoyuki Nagashima, Hermes Adolfo de Aquino, Jean Richard Dasnoy Marinho, João Carlos Silos Moraes, João Manoel Marques Cordeiro, José Antônio Malmonge, Lizete Maria Orquiza de Carvalho, Luiz Francisco Malmonge, Maria Ângela de Moraes Cordeiro, Mário Susumo Haga, Newton Luiz Dias Filho, Victor Ciro Solano Reynoso, Walter Katsumi Sakamoto, Washington Luiz Pacheco de Carvalho, Laércio Caetano pelas cooperações diretas no desenvolvimento desse trabalho, os quais, sempre que procurados não mediram esforços para me ajudar, e principalmente pela suas amizades.

Às secretárias do Departamento de Física e Química, Nancy de Fátima Villela Torres e Rosimary Galana Gerlin e à servidora Elza Coletti dos Santos pela atenção e amizade.

Às secretárias da seção de Pós-Graduação, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino e Onilda de Oliveira Akasaki, pela atenção.

Aos servidores administrativos da biblioteca, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva e Terezinha Alves de Souza, pelo atendimento e atenção.

Aos ex-professores de graduação Luiz Carlos Baida, Antônio José Manzato pelo apoio e incentivo e por sempre confiarem em meu potencial.

Aos técnicos de laboratório Gilberto Antonio Brito e Erlon Batista Nogueira, pela amizade e orientações prestadas.

Aos colegas e amigos, Cristiano, Joelson, Reginaldo Naves, Michela, Erick, Egiane, Patrini, William, Cleber, Augusto, Paulo, Cícero, Gilson, Norberto, Marcos, Alailson, Luciene, Fernanda, Gilson, Giovana, Antonio Rafael, Denise, Fabiane, Leandro, Geovanna, Luiz Henrique, Nair, Patrícia, Idalci, Reginaldo Mendonça, Nilcynéia, Renata, Renato, Sílvia, Francisco, Raphael, Célio, Moisés, Ana Paula, Ana P. Prudencio, Vabson, Eduardo, Salmo, Márcio, Roberto, Bacus, Fábio, César, Fabiano, Sibéle, Elton, Anderson, Rodrigo, Daniel, Ana Carla, Mércia pela feliz convivência, pelo companheirismo no decorrer do curso e durante a conclusão das disciplinas.

Aos demais colegas e amigos de curso que muito me ajudaram, em todos os aspectos para que pudesse concluir o curso.

Aos meus amigos e amigas, Regis, Serjão, Serginho, Wanderley, Sérgio Henrique, Kátia Antônia, Julio, Savana, Nancy, Karisa, André, Renata, Fabia, Juliana Velludo, Laércio, Regiane, Juliana Dias, Juliana Laves, Karina.

Aos companheiros de república Rafael, Elrick, pela amizade oferecida durante os meses de convivência.

Agradeço a empresa Acumuladores Ajax Ltda e a CAPES pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste projeto, especialmente pela concessão da bolsa a mim atribuída.

Aos colegas do Colégio “Anita Gamo” pela feliz convivência.

Aos meus avós: João Dantas, Eunice Dantas, José Idalgo, Maria Idalgo, juntamente com meus tios, tias, primos e primas, que sempre acreditaram em mim, e estiveram sempre a rezar pelo meu sucesso.

Aos demais familiares e amigos, que mesmo a distância contribuíram para o sucesso aqui conquistado.

E principalmente a Deus e aos meus pais Elio Idalgo e Elizabeth Idalgo, juntamente com meus irmãos Rodrigo, João Henrique e Fernando, por seus incentivos, apoio e compreensão nos momentos mais difíceis, as quais espero um dia poder retribuir todo esse carinho, mas por enquanto só posso dizer que vocês foram sem dúvida às pessoas mais importantes na realização deste sonho. Obrigado por vocês existirem em minha vida!

Resumo

Os vidros teluretos têm despertado grande interesse entre os pesquisadores por possuírem propriedades de interesse tecnológico como alta transmissão no infravermelho, altos índices de refração linear e não-linear, estabilidade térmica, resistência à corrosão, altos coeficientes de expansão térmica e alto valor de sua constante elétrica em comparação com o valor para os vidros silicatos. Neste trabalho, as propriedades estruturais e térmicas da matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ foram investigadas. A matriz foi preparada pela técnica do “melt quenching” e estudada com o objetivo de entender a cinética de nucleação e cristalização. A amostra foi granulada na forma de partículas em diferentes tamanhos e em seguida submetidas a tratamentos térmicos entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de início da cristalização (T_x). Por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia no infravermelho (FT-IR) a nucleação e a cristalização foram monitoradas verificando que a temperatura de início da cristalização (T_x) ocorre por volta de 338°C com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Por outro lado, a temperatura de transição vítrea (T_g) manteve-se por volta de 264°C com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ para as amostras com diferentes tamanhos de partículas. O estudo em função do tamanho de partícula permitiu estabelecer que nesta matriz vítrea favorece a cristalização da fase TeO_2 (rutilo), como resultado, as assimetrias observadas nos picos de cristalização deve-se à formação de diferentes fases cristalinas.

Abstract

The tellurite glasses have awake great interest in the researchers for have properties of technological interest as high transmission in the infrared, high linear and nonlinear refractive indices, thermal stability, resistance to the corrosion, high coefficients of thermal expansion and high value of its electric constant in comparison with the value for glasses silicates. In this work, the structural and thermal properties of the matrix $20\text{LiO}_2\text{-}80\text{TeO}_2$ had been investigated. The matrix was prepared by the technique of melt quenching and studied with the objective to understand kinetic of nucleation and the crystallization. The sample was granulated in the particle form in different sizes and after that submitted the thermal treatments between the glass transition temperature (T_g) and temperature of crystallization onset (T_x). Through the technique of differential scanning calorimetry (DSC) and spectroscopy in the infrared (FT-IR) the nucleation and the crystallization had been monitored verifying that the temperature of crystallization onset (T_x) occurs for return of 338°C with precision of $\pm 0,1^\circ\text{C}$. On the other hand, the glass transition temperature (T_g) was remained for return of 264°C with precision of $\pm 0,1^\circ\text{C}$ for the samples with different sizes of particles. The study in function of the size of particle it allowed to establish that in this glass matrix it favors the crystallization of the TeO_2 phase (rutilo), as resulted, the asymmetric observed in the crystallization peaks must it the formation of different crystalline phases.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS.....	3
2.1.	A natureza do vidro e o estado vítreo.....	3
2.2.	Regras de vitrificação.....	5
2.3.	A temperatura de transição vítrea.....	9
3.	FUNDAMENTOS DOS MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO.....	11
3.1.	A nucleação em vidros.....	12
3.2.	Nucleação homogênea e heterogênea.....	14
3.3.	A cristalização em vidros.....	16
3.4.	Considerações da cinética de cristalização.....	18
4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS.....	21
4.1.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	21
4.2.	Espectroscopia no infravermelho.....	25
4.3.	Difratometria de raios-X.....	27
5.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	29
5.1.	Preparação dos vidros 20Li ₂ O-80TeO ₂	29
5.2.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	31
5.3.	Espectroscopia no infravermelho.....	31
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
6.1.	Estudos por difração de raios-X.....	33
6.2.	Propriedades térmicas: influência do tratamento térmico.....	36
6.3.	Propriedades térmicas: efeito do tamanho de partícula.....	38
6.4.	Estudo da nucleação e cristalização.....	48
6.5.	Estudo detalhado da cristalização.....	54
6.6.	Cristalização em função do tamanho de partícula.....	60
6.7.	Espectroscopia no infravermelho dos vidros teluretos.....	67
7.	CONCLUSÕES.....	70
8.	REFERÊNCIAS.....	72

1. INTRODUÇÃO

O vidro, do latim *vitrum*, refere-se a um material dos mais antigos conhecidos da humanidade. Os vidros nem sempre foram fabricados pelo homem, existem vidros naturais formados quando alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente. Essas situações podem ocorrer nas erupções vulcânicas, esses vidros naturais recebem o nome de *obsidian* e *tektites*, permitiram aos humanos na Idade da Pedra confeccionar ferramentas de corte para o uso doméstico e para sua defesa.¹ Plínio, o grande naturalista romano, nascido no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis História* atribui aos fenícios a obtenção dos vidros. Segundo o relato, ao desembarcarem nas costas da Síria há cerca de 7000 anos a.C., os fenícios improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que, passando algum tempo de fogo vivo escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno, chegando à obtenção de materiais utilizáveis. Porém, peças de vidro foram descobertas no antigo Egito que datam 3000 a.C. Não obstante, há indícios de que a descoberta e manufatura do vidro provêm da Mesopotâmia a aproximadamente 4500 a.C. Esses vidros eram basicamente constituídos de $\text{Na}_2\text{CaO-SiO}_2$ (sodalina) composição que ainda hoje é usada nos vidros industriais.

Nos últimos tempos o vidro tem despertado grande interesse nos pesquisadores, particularmente vidros óticos, sendo muitas vezes empregado como material fotônico não linear.² Com a evolução das comunicações por meio de dispositivos óticos, os esforços têm-se concentrado no estudo de novos materiais, a partir de vidros modificados, procurando-se otimizar as propriedades já estabelecidas.³ Alguns vidros apresentam o fenômeno de chaveamento elétrico *switching* (é um fenômeno apresentado pelo material quando está sujeito a um intenso campo elétrico de tal forma que ao atingir determinado valor a

condutividade elétrica aumenta abruptamente por várias ordens de grandeza e o material então passa de um estado de alta resistência para um estado de condução), que permite sua utilização em dispositivos elétricos, outros, porém são utilizados como materiais sujeitos a tensões, utilizados em dispositivos de segurança para a prevenção de acidentes, que permitam a fragmentação controlada do vidro.

A aplicabilidade do vidro é mais diversificada possível. No início foi usado como objetos de corte e armamento, pontas de flechas, passando por objetos ornamentais, utilitários domésticos, lentes e finalmente chegando à tecnologia como matéria prima das modernas fibras óticas.⁴ Existem vidros clássicos a base de silicatos e boratos, sendo que algumas matrizes vítreas a base de fosfatos e teluretos despertaram grande interesse entre os pesquisadores, estas matrizes apresentam algumas vantagens sobre as matrizes clássicas de silicatos e boratos. Os vidros teluretos possuem propriedades de interesse tecnológico como alta transmissão no infravermelho, altos índices de refração linear e não-linear, estabilidade térmica, resistência à corrosão, altos coeficientes de expansão térmica e alto valor de sua constante elétrica em comparação com o valor para os vidros silicatos.^{5,6} Vidros teluretos são tecnologicamente materiais importantes pois apresentam baixa temperatura de transição vítrea, baixa temperatura de fusão, fácil fabricação de fibras ou guias de ondas, alta transparência, alta durabilidade química e térmica, e relativamente dureza e rigidez.^{7,8} Nesta dissertação, investigaremos propriedades estruturais e térmicas da matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ denominada TL, com o objetivo de entender a nucleação e a cinética de cristalização. As propriedades térmicas estudadas incluirão a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c), para o estudo da cinética de cristalização das matrizes, será utilizado um tratamento térmico entre as propriedades térmicas temperatura transição vítrea (T_g) e a temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c), e acompanhar a

cinética de nucleação e cristalização por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia no infravermelho (FT-IR).

2. ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS

Sobre considerações da estrutura vítrea um pesquisador de nome Goldschmidt acreditava que para formação de vidros óxidos deveriam existir uma relação dos raios iônicos, algum tempo depois outro pesquisador por argumentos empíricos provou que o critério de Goldschmidt era inadequado, sugerindo algumas regras para a formação de vidros óxidos. Um procedimento clássico para se obter vidro, consiste do resfriamento rápido de um líquido sem que haja o fenômeno da cristalização. Como a temperatura diminui, o aumento contínuo da viscosidade resulta num progressivo resfriamento do líquido até a solidificação final. Para que este estudo seja compreendido, é conveniente introduzirmos as seguintes variáveis termodinâmicas: volume específico versus função de temperatura.⁹

2.1. A natureza do vidro e o estado vítreo

Inicialmente, as definições de vidro basearam-se no conceito de viscosidade de sólidos, tendo em vista que, até então, os vidros eram preparados unicamente por fusão – resfriamento. Segundo o critério de viscosidade, um sólido é um material rígido, que não escoia quando submetido a forças moderadas.¹ Quantitativamente, um sólido pode ser definido como um material com viscosidade maior do que 10^{15} P (poises), sabemos que 1 poise é igual a 10^{-1} N/m².s ou 1 dPa.s. Na realidade existem duas definições:

1. Uma operacional: Um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido sem cristalização.
2. A estrutural: Vidro é um sólido não-cristalino.

Não esqueçamos que nem todo sólido não-cristalino é necessariamente um vidro, como é o caso do gel (metais ou polímeros).^{9, 10}

Nas definições modernas de vidro identificamos o uso freqüente das expressões sólido não-cristalino, sólido amorfo, material vítreo (ou simplesmente vidro), tais expressões são usualmente utilizadas como sinônimas. Mas em 1996, Gupta¹¹ publicou um artigo no qual mostra que cada uma dessas expressões implica num conceito específico e, portanto, não podem ser tomadas como sinônimas. De acordo com Gupta, um sólido não-cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não-cristalinos seriam todos aqueles materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Considerando-se o aspecto termodinâmico, um sólido não-cristalino seria um vidro quando este apresentasse o fenômeno de transição vítrea. Conseqüentemente, sólidos amorfos seriam sólidos não-cristalinos que não exibissem a transição vítrea. Não há uma definição que seja unanimidade entre os cientistas, vejamos algumas definições de vidros encontradas em livros textos¹ publicadas na década de 90:

1. Elliott (1990) “Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma transição vítrea”.
2. Zarzycki (1991) “Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea”.

3. Doremus (1994) “Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo”.
4. Varshneya (1994) “Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido não-cristalino ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X”.
5. Shelby (1997) “Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”.

2.2. Regras de vitrificação

Na busca de condições de vitrificação para óxidos simples com fórmula estequiométrica A_mO_n , Goldschmidt⁹ (1926) pensou que o critério poderia ser a relação dos raios iônicos $\frac{r_A}{r_O}$ de cátion e oxigênio. Para o óxido formador de vidro, este raio deve ser entre 0,2 e 0,4. Seguindo considerações clássicas do cristal químico para estrutura iônica, o raio $\frac{r_A}{r_O}$ está diretamente relacionado com o número de coordenação do cátion central. O raio proposto acima implica coordenação tetraédrica.

Um exame completo de diferentes casos mostrou que o critério de Goldschmidt era inadequado: o óxido BeO por exemplo, satisfaz o critério, mas não pode ser vitrificado.

Zachariasen¹² reconsiderou o problema e, por argumentos empíricos, estabeleceu algumas regras que tiveram impacto substancial sobre a investigação vítrea.

Esta análise baseou-se nas seguintes considerações:

1. A força de ligação interatômica no vidro e cristais devem ser similares, dando propriedades mecânicas similares de dois tipos de sólidos.
2. Assim como o cristal, o vidro consiste da extensão da rede em três dimensões, mas o caráter difuso do espectro de difração de raios-X ilustra que a rede não é simétrica e periódica como no cristal (isto é, não há ordem de longo alcance).

Uma análise detalhada de estruturas formadas por diferentes coordenações levou Zachariasen a estabelecer as seguintes regras para a formação de vidros:

1. Os átomos metálicos devem ter um número de oxidação reduzido.
2. Nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions.
3. Os poliedros devem ligar-se pelos vértices, não pelas arestas ou faces.
4. Pelo menos três vértices de cada poliedro deve ser compartilhado com outros poliedros.

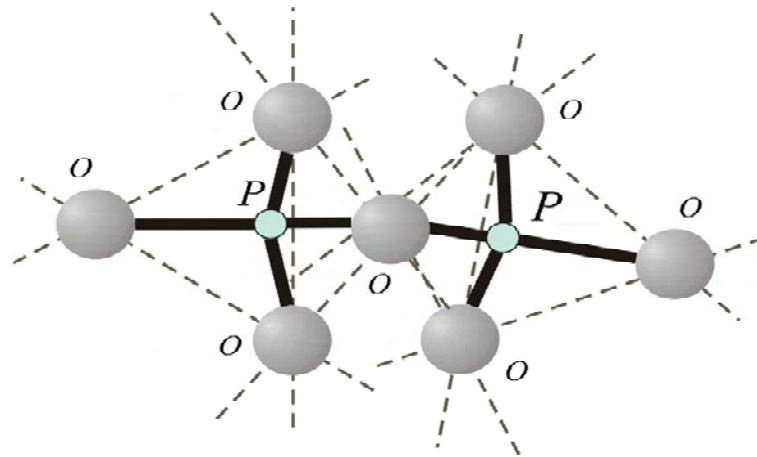
As regras 2, 3, 4 são satisfeitas para óxidos do tipo A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A, para os óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos AO_3 e A_2O_7 , onde os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica. Depois de Zachariasen foram introduzidos os termos formadores de estrutura, para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea, e deformadores ou modificadores de estrutura para os óxidos que não participam diretamente da estrutura básica. Os cátions que, por si, só não formam vidros com facilidade, mas que, misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, deu-se o nome de intermediários. Conforme relacionados na Tabela 1, temos os clássicos óxidos formadores e modificadores de estrutura.^{4,9}

Tabela 1: Óxidos formadores e modificadores.⁴

FORMADORES DE VIDRO	MODIFICADORES	INTERMEDIÁRIOS
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

Para melhor visualizar a ação do modificador reportamo-nos à atuação do Li₂O sobre o P₂O₅ durante a formação do vidro Li₂O-P₂O₅, conforme a Figura 1.

(a)



(b)

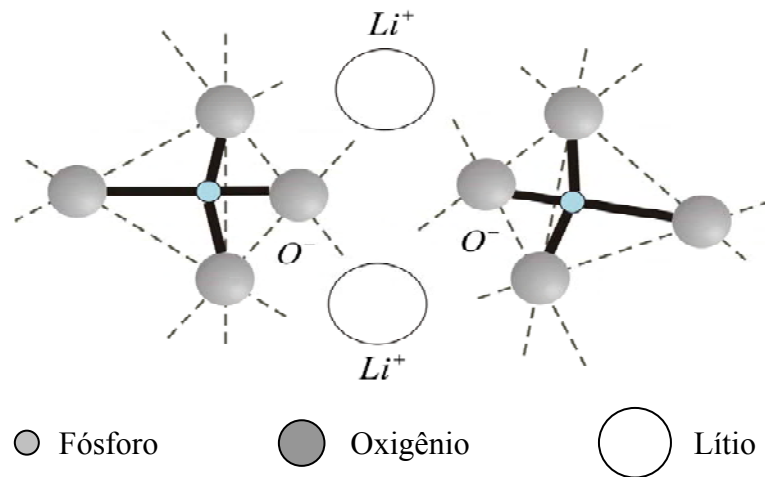


Figura 1: Quebra da ligação P-O-P devido ao modificador Li₂O, (a) cadeia sem sofrer ação do modificador e (b) formação do par de oxigênios não ligante P-O⁻.⁴

A ação do modificador na cadeia do sistema $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ observado na Figura 1 causa uma ruptura nas ligações P-O-P, oxigênio ligante, entre os tetraedros, formando com isso duas ligações não ligantes P-O⁻. As duas cargas negativas são compensadas pela presença do par de cátions Li^+ , que restabelece a neutralidade eletrostática requerida pelo conjunto. Zachariasen sugeriu que os cátions modificadores ocupem as vacâncias que se formam na estrutura vítrea e que os mesmos se distribuem aleatoriamente.⁴ Zachariasen admitiu que o problema de formação de vidros óxidos mais complexos fossem obtidos pela adição de vários outros óxidos, metal alcalino, alcalino terroso etc. Para formar vidros óxidos complexos é necessário que:

1. A amostra contenha uma porcentagem suficiente de cátions ao redor do tetraedro ou dos triângulos de oxigênio.
2. O tetraedro ou triângulo tem somente vértices em comum.
3. Alguns átomos de oxigênio são somente ligados por dois destes cátions e não formam novas ligações com outros cátions.⁹

Ao adicionar um modificador, geralmente um óxido alcalino ou alcalino terroso na rede do TeO_2 , algumas ligações $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ das bipirâmides trigonais são estiradas e rompidas, dando origem a pirâmides trigonais TeO_3 (tp).¹³

O modificador é incorporado a partir da região quimicamente mais ativa da rede rompendo as ligações das bipirâmides trigonais, fazendo com que o óxido de telúrio passe de TeO_4 para TeO_{3+1} e depois para TeO_3 na forma de pirâmide trigonal,¹⁴ conforme a Figura 2.

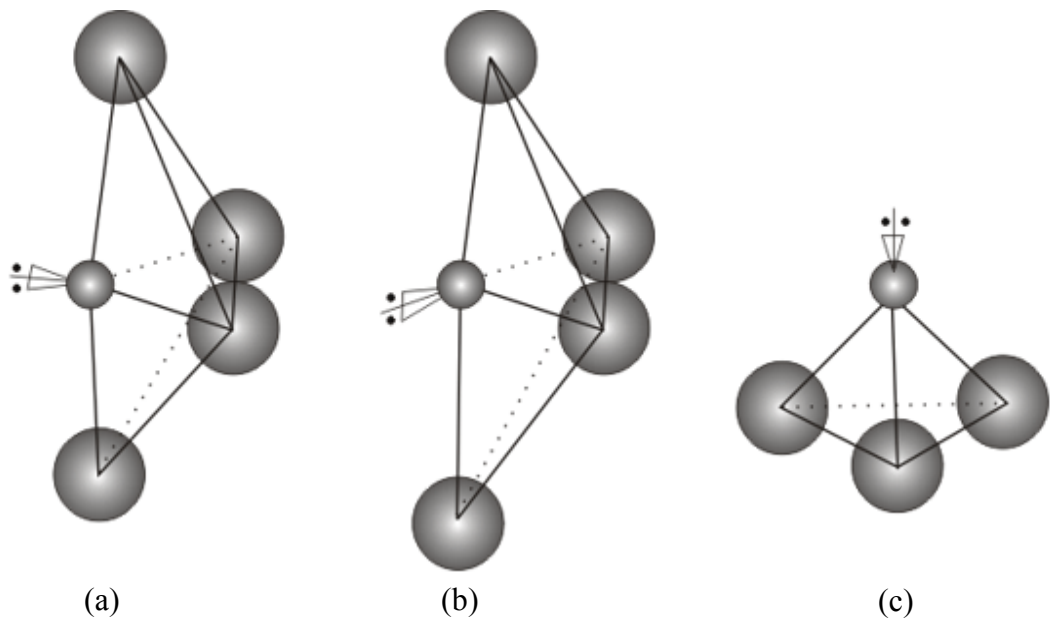


Figura 2: Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} , (c) TeO_3 , pirâmide trigonal.¹⁵

A ação dos cátions modificadores pode mudar a coordenação dos átomos de Te e alterar a estrutura dos vidros, bem como suas propriedades físicas e ópticas.¹⁶ Tais alterações podem contribuir diretamente no aumento dos índices de refração não-linear dos vidros,¹⁷ além de favorecer o surgimento de propriedades como a condutividade iônica¹⁸ e a geração de segundo¹⁹ e de terceiro harmônico.

2.3. A temperatura de transição vítrea

Considerando um material no estado líquido e decrescendo gradativamente a temperatura até alcançar o ponto de fusão (ou solidificação) T_f , dois fenômenos podem ocorrer: o líquido cristaliza devido a uma descontinuidade no volume específico ΔV_f (geralmente isto se deve a uma contração), ou a cristalização é evitada e o líquido passa para o estado de líquido super-resfriado, neste caso, não ocorre a descontinuidade da T_f (temperatura

de fusão), ou seja, o líquido super-resfriado permanece com a mesma taxa de contração no volume do líquido inicial,⁴ como observamos na Figura 3.

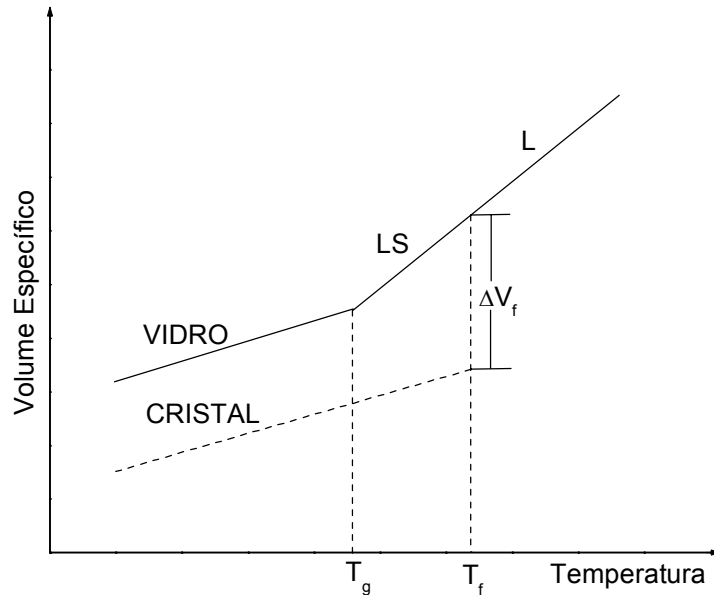


Figura 3: Definição da temperatura de transição vítrea (L: líquido, LS: líquido super-resfriado).⁴

À medida que a temperatura decresce há um aumento contínuo da viscosidade e a uma determinada temperatura T_g (o que corresponde a uma viscosidade de $\approx 10^{13}$ dPa.s) ocorre uma mudança de fase. O líquido super-resfriado passa ao estado vítreo e em virtude disso a T_g é definida como temperatura de transição vítrea.

Em pressão constante, a posição do ponto de transição vítrea (T_g) não é bem definida como a temperatura de fusão (T_f), mas varia ligeiramente com a taxa de resfriamento (β) em que o líquido é resfriado. Um rápido resfriamento desloca a T_g para altas temperaturas enquanto um resfriamento mais lento desloca T_g para baixas temperaturas⁴ como visto na Figura 4, por esta razão é preferível substituir o conceito de T_g por intervalo de transição ou por intervalo de transformação $[T_g]$, onde o limite superior e inferior é definido respectivamente por uma alta e baixa taxa de resfriamento usada para determinar a T_g , portanto o estado estrutural do vidro depende da história térmica.

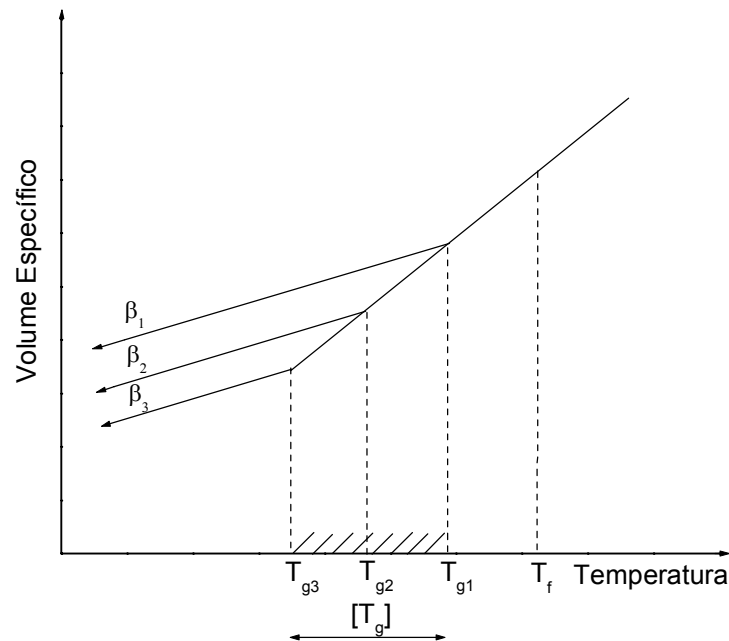


Figura 4: Influência da taxa de resfriamento na posição do ponto de transição, (T_g). β : taxa de resfriamento onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$. Porção hachurada: intervalo de transição $[T_g]$.⁴

3. FUNDAMENTOS DOS MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO

Os mecanismos de cristalização envolvem as etapas de nucleação e crescimento de cristais, mas a grande maioria das pesquisas sobre cristalização de matrizes vítreas concentra-se na cinética de cristalização, por este motivo a importância em estudar nucleação. A cristalização de matrizes vítreas pode ser descrita quantitativamente pelo modelo de Kolmogorov (1937), Johnson e Mehl (1939) e Avrami (1939-1941). A expressão de JMAK estabelece que a cristalinidade desenvolvida por um material aquecido em regime isotérmico, por um tempo t , pode ser correlacionado com o tipo e a cinética de nucleação e crescimento cristalino. Assim, quando as suposições da teoria JMAK são satisfeitas, isto é amostra infinitamente grande, nucleação espacialmente randômica e taxas de nucleação e crescimento independentes do tempo.²⁰

3.1. A nucleação em vidros

Quando existe condição favorável, ocorre o surgimento de pequenos aglomerados que constituem o ponto de partida para o desenvolvimento de regiões ordenadas. Esses aglomerados, ou embriões, apresentam flutuações constantes no tamanho e são criados ou destruídos de acordo com flutuações estruturais produzidas por agitação térmica. Existe, portanto, certo tamanho crítico do embrião a partir do qual será desenvolvida uma nova fase cristalina denominada núcleo.³

O processo que leva a formação de núcleos chama-se nucleação. A nucleação que ocorre de uma forma totalmente aleatória por meio de um sistema denomina-se homogênea. Para que isto ocorra é necessário que todo elemento de volume da fase inicial seja estruturalmente, quimicamente e energeticamente idêntica. Outro processo de nucleação que se dá por meio de imperfeições, impurezas etc (essas impurezas ou imperfeições estruturais são conhecidos como nucleadores, que se transformam em posições para que o crescimento possa prosseguir, em princípio, os nucleadores proporcionam a superfície necessária, de forma que o menor resfriamento se faz preciso),²¹ ocorre preferencialmente por meio das interfaces dá-se o nome de nucleação heterogênea. Esta é difícil de ser evitada, e por este motivo é questionável se, e somente se, ocorre a nucleação homogênea em um dado sistema.

Para melhor compreendermos os fenômenos que ocorrem na vitrificação introduziremos a Figura 5 onde está representada a taxa de nucleação (I), que é o número de núcleos produzidos em uma unidade de volume por unidade de tempo, e a taxa de crescimento (U), que significa a taxa na qual essas partículas crescem.

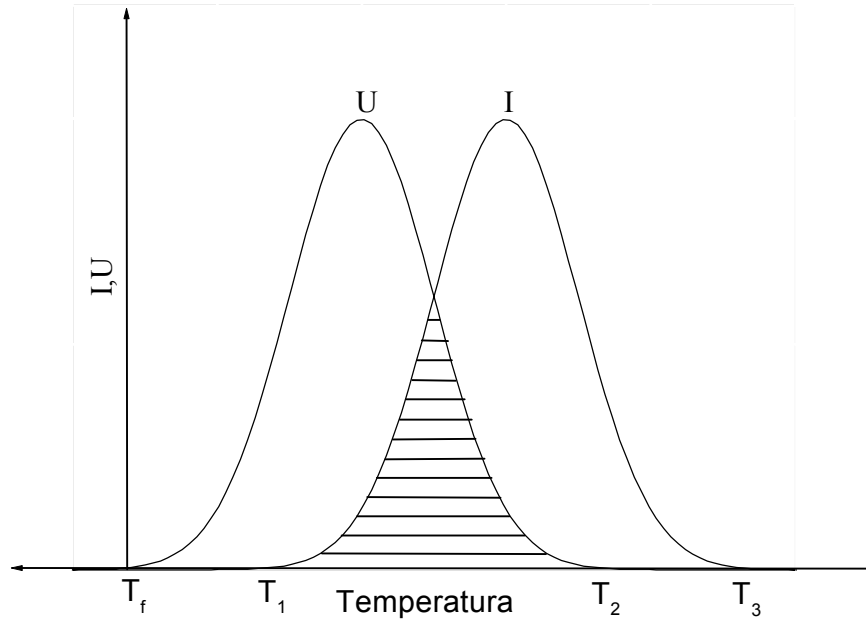


Figura 5: Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (U) em função da temperatura.³

Para a formação de um vidro a partir da fase líquida é necessário resfriar rapidamente o líquido sem que haja a cristalização. Onde T_f representa a temperatura de fusão, acima da qual o líquido permanece em uma fase estável. Quando o líquido é rapidamente resfriado abaixo da T_f , o crescimento de cristais é teoricamente possível entre T_f e T_2 . Contudo, a formação inicial de núcleos ocorre entre T_1 e T_3 . Essa formação inicial é uma condição necessária antes que o crescimento seja possível. Existe uma região crítica entre T_1 e T_2 que possibilita a cristalização. Dessa forma, a cristalização dependerá da maneira na qual as curvas I e U se superponham e também dos valores absolutos de I e U na região superposta (área hachurada). Se a região entre o intervalo T_1 - T_2 for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorrerá e o sistema passará para o estado vítreo. Se I e U são grandes e há uma superposição razoável entre as curvas, haverá grande possibilidade de uma completa cristalização.

Se no intervalo T_1 - T_2 a taxa I for pequena e U for grande, ocorrerá à formação de um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa. Finalmente, se I for grande e U for pequeno o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos.³ As

curvas para I e U podem ser determinadas experimentalmente com certa facilidade e precisão usando análise térmica diferencial. Para este trabalho com o vidro 20Li₂O-80TeO₂ foi utilizado o método inverso, ao invés de partir de um líquido e resfriar rapidamente tendo a taxa de crescimento (U) e a taxa de nucleação (I), partiu-se do vidro 20Li₂O-80TeO₂ e por meio de tratamentos térmicos a taxa de nucleação (I) e a taxa de crescimento (U).

3.2. Nucleação homogênea e heterogênea

Na temperatura onde há mobilidade atômica apreciável, no caso dos vidros acontecem a partir da temperatura de transição vítrea (T_g), onde ocorre o rearranjo contínuo dos átomos via agitação térmica. Se a fase é termodinamicamente instável, este domínio de rearranjo tem uma existência temporária e eles são destruídos e substituídos por outros. Quando a fase é metaestável, tal flutuação será de origem potencial da fase estável e pode tornar-se permanente. Esta flutuação pode tornar-se diferente no tamanho, forma, estrutura ou composição.

No simples modelo clássico, proposto por Volmer e Weber,²² Becker e Doring,²³ o embrião tem estrutura uniforme, composição e propriedades idênticas para fases futuras e diferem somente na forma e tamanho. Se a energia interfacial é independente da orientação cristalográfica e a energia é devido à deformação negligenciável, os embriões terão forma esférica. A transformação do líquido super-resfriado para o cristal é acompanhada pela mudança da energia livre negativa Δg_v por unidade de volume.

Para embrião esférico de raio r , esta correspondência para liberação da quantidade de energia é igual a $\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v$. Porém, a formação dos embriões é acompanhada pela criação da interface que tenha energia Δg_s por unidade de superfície. Para embriões de raio r , a energia

utilizada para criar a interface é igual a $4\pi r^2 \Delta g_s$. A energia total Δg_r exigida para formação de núcleos⁹ no raio r é dado pela equação abaixo:

$$\Delta g_r = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \Delta g_s \quad (\text{Equação 1})$$

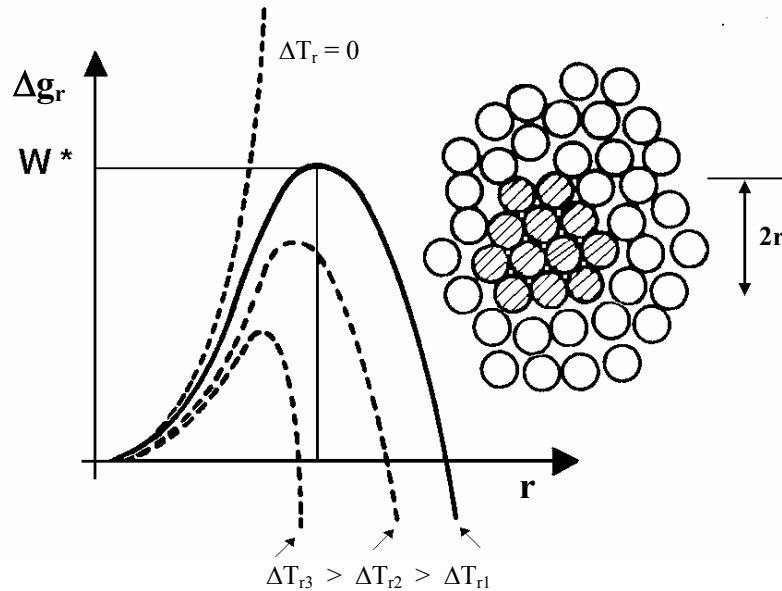


Figura 6: Variação da energia livre Δg_r para a formação de núcleos como a função de raio r do núcleo.⁹ As curvas tracejadas correspondem os diferentes valores do super-resfriamento ΔT_r .

A Figura 6 representa a forma da variação de Δg_r com r . Para núcleos pequenos, o termo superfície (em r^2) predomina, e o aumento Δg_r para núcleos maiores, o termo volume predominante é negativo (em r^3). Entre as duas situações, existe a máxima correspondência para tamanhos de núcleos críticos r^* : qualquer tamanho superior a r^* é acompanhado pela diminuição de energia total (Δg_r), e algumas flutuações têm transposto este estado (Δg_r) tendo uma forte possibilidade de crescimento. Portanto, r^* indica o tamanho do embrião e este podendo caminhar para tornar-se um núcleo, onde r^* é definido pela condição:

$$\frac{\partial \Delta g_r}{\partial r} = 0 \quad (\text{Equação 2})$$

que dá:

$$r^* = -2 \frac{\Delta g_s}{\Delta g_v} \quad (\text{Equação 3})$$

Correspondendo para o tamanho r^* será o valor crítico W^* (barreira de energia para nucleação) de Δg_r igual a:

$$W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\Delta g_s^3}{\Delta g_v^2} \quad (\text{Equação 4})$$

A Figura 6 ilustra a forma da função Δg_r para graus diferentes de super-resfriamento (ΔT_r). No equilíbrio, para $\Delta T_r = 0$, a curva não possui máxima, r^* e W^* são infinitos. Com aumento ΔT_r , o raio crítico diminui e a nucleação torna-se possível.⁹

A nucleação da fase de transformação toma lugar heterogeneamente sobre a parede do recipiente, partículas impuras, ou imperfeições estruturais (nucleadores). A ação geral de como a nucleação do substrato é reduzida à barreira de nucleação, representada pela energia superficial. Quando o núcleo forma sobre o substrato, na adição para a criação da interface núcleo-matriz, alguma energia alta da superfície do substrato-matriz é reportada pela energia baixa da superfície do substrato-matriz, assim resultando em uma pequena contribuição da energia superficial total.

3.3. A cristalização em vidros

O fato de o vidro formar-se a partir de um líquido super-resfriado, o qual implica em ser o vidro somente metaestável e poder, portanto, cristalizar-se sob condições favoráveis. Quatro fatores afetam a devitrificação: (1) tempo, (2) temperatura, (3) nucleação e (4) estrutura interna.²¹ O tempo necessário à devitrificação é simplesmente uma medida da velocidade (núcleos por tempo) com a qual ela ocorre. Quanto maior o tempo, mais extensivo é o arranjo dos átomos numa estrutura cristalina. O fato de que os vidros primitivos,

históricos, tenham sido encontrados intactos, indica que, sob determinadas condições, o tempo é imensamente grande. Entretanto, devemos esperar que a cristalização venha eventualmente a ocorrer, pois, à temperatura ambiente, a energia livre do vidro é superior à energia livre das fases cristalinas correspondentes. As temperaturas elevadas produzem rápidas velocidades de cristalização, como podemos observar em muitos vidros que, durante o uso, são reaquecidos. Podemos esperar as seguintes relações para a energia de ativação:

$$\text{Velocidade} = Ae^{\frac{-E}{KT}} \quad (\text{Equação 5})$$

ou

$$\text{Log}_e\left(\frac{\text{núcleos}}{t}\right) = A' - \frac{E}{KT} \quad (\text{Equação 6})$$

Nesta equação, t é o tempo necessário para se atingir um dado estágio da reação: E é a energia de ativação para o caso particular; K é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e $A' = \log A$ é uma constante.²⁴ As temperaturas elevadas favorecem rápida devitrificação porque há grande probabilidade de que qualquer ligação particular da rede possa ganhar a energia suficiente para sua ruptura, permitindo a formação de uma estrutura com ordem em grandes distâncias, de menor energia. Porém, uma velocidade máxima é alcançada de tal forma que, para temperaturas ainda mais elevadas, essa velocidade diminui, pois a cristalização não depende tão somente da probabilidade de ruptura de ligação e ordenamento a grandes distâncias, mas também da formação de uma nova superfície entre as fases vítrea e cristalina. Entretanto, a esta altura, deve-se notar que a formação de tal superfície requer uma energia adicional, que deve provir da energia livre liberada pela cristalização.

Nas proximidades da temperatura real de cristalização, o valor de ΔF (isto é, $F_{\text{vidro}} - F_{\text{cristal}}$) é tão pequeno que há uma “força motriz” muito fraca para promover nucleação

e novas superfícies. Isso significa que o tempo de transformação, exatamente abaixo da temperatura real de cristalização, precisa ser muito longo.²¹

3.4. Considerações da cinética de cristalização

Dos vários métodos analíticos para análises de estudos isotérmicos e não-isotérmicos de cristalização em matrizes vítreas destacam-se a teoria clássica de nucleação (CNT), método de Kissinger e a teoria de Johnson – Mehl – Avrami – Kolmogorov (JMAK).²⁵

A energia de ativação de crescimento de cristais e a cinética de nucleação e cristalização podem ser encontradas por meio da teoria cinética de Johnson – Mehl – Avrami (JMA), em geral, expressa como função da fração convertida x num tempo t , durante a transformação de fase em condições isotérmicas:

$$x(t) = 1 - e^{(-kt)^n} \quad (\text{Equação 7})$$

onde, n é o parâmetro de Avrami que está relacionado com a dimensão de crescimento de cristal m (1, 2 e 3 para unidimensional, bidimensional e tridimensional para o crescimento do cristal, respectivamente), k é a função de temperatura, definido como a taxa de reação efetiva, é atribuída para a dependência da temperatura de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (\text{Equação 8})$$

onde, k_0 é constante, E é a energia de ativação para o processo de cristalização, k é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura em Kelvin.²⁵ A equação JMA foi desenvolvida quando núcleos são distribuídos aleatoriamente e a taxa de crescimento é dependente da temperatura sobre as condições isotérmicas. Contudo, k não exibiu dependência na temperatura de Arrhenius sobre condições não-isotérmicas. Uma das aproximações cinéticas

comuns utilizadas para analisar dados de DTA é o método de Kissinger, que é escrita da seguinte maneira:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E_k}{kT_p} + cte \quad (\text{Equação 9})$$

onde, ϕ é a taxa de aquecimento, T_p é a temperatura de pico e E_k é a energia de ativação do crescimento do cristal.²⁴ As relações lineares de dependência de Arrhenius são feitas com o gráfico de $\frac{T_p^2}{\phi}$ versus T_p^{-1} .

A energia de ativação é obtida por meio do coeficiente angular da reta que acontece no mecanismo de cristalização. Portanto, enquanto ocorre simultaneamente a cristalização superficial e a cristalização volumétrica, o mecanismo de cristalização está diretamente relacionado com a alta taxa de aquecimento e o domínio da cristalização volumétrica em baixa taxa de aquecimento. Em geral, a temperatura de pico varia para baixas temperaturas com aumento na taxa de aquecimento e a forma do pico torna-se largo com aumento do tamanho dos micro-cristais. Esta relação pode ser expressa da seguinte forma:²⁵

$$\ln N - \ln \phi = \frac{E_c}{RT_p} + cte \quad (\text{Equação 10})$$

$$\delta T = \frac{nE_c}{RT} + cte \quad (\text{Equação 11})$$

na qual, n é o número de núcleos e δT é o início da altura de pico, a equação (10) e (11) ilustra que três fatores devem ser aplicados para análise da cinética de dados de DTA. Onde a equação modificada de Kissinger considera o crescimento dimensional m do cristal como:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi^n}\right) = \frac{mE_m}{kT_p} + cte \quad (\text{Equação 12})$$

Em trabalhos recentes tem confirmados que a aplicação da equação de Kissinger é limitada tanto para os casos nos quais predomina a cristalização superficial ($m=n=1$) ou o

número de núcleos não varia durante a cristalização superficial ($m = n$). Também foi dito que a energia de ativação estimada pela equação de Kissinger,²⁴ não estará correta se ocorrer simultaneamente à nucleação e a cristalização durante a aplicação de uma técnica de análise térmica, ou seja, o número de núcleos varia durante a análise térmica. Da teoria cinética formal, a equação de Kissinger²⁴ e a equação modificada de Kissinger, chegou-se a seguinte relação:

$$E_k \approx \frac{(E_n + mE_G)}{n} \approx \frac{m}{n} E_m \quad (\text{Equação 13})$$

A equação (13) indica que a energia de ativação E_k obtida pela equação de Kissinger é a energia de ativação total E , e a energia de ativação E_m é a energia de ativação E_G de crescimento de cristais, quando a energia de ativação de nucleação, E_n , é negligenciada. Entretanto, os resultados da energia de ativação na cristalização, obtidos pela aplicação da equação de Kissinger, só podem ser razoavelmente considerados corretos, quando condições limites são aplicadas ($E_n \approx 0$ e $m \approx n$). Lee e colaboradores²⁵ sugerem que ao analisar dados obtidos a partir de análises térmicas, algumas considerações devem ser obedecidas para se obter mais precisamente o valor da energia de ativação de um sistema:

1. A dimensionalidade do tamanho do cristal m varia de 1 para 3 com o aumento do crescimento dimensional. Cristalização superficial: $n = m = 1$, cristalização volumétrica: $m = 3$.
2. Quando um número de núcleos é fixado durante as medidas de análise térmica em diferentes taxas de aquecimento, $n = m$.
3. Quando o número de núcleos é inversamente proporcional à taxa de aquecimento, $n = m + 1$.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

Algumas técnicas de análise térmica têm sido utilizadas na obtenção de informações sobre mecanismos de nucleação de matrizes vítreas. Dentre essas técnicas de caracterização, destacam-se a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC), por apresentarem vantagens consideráveis tais como: facilidade de aplicação, sensibilidade e a necessidade de trabalhar com pouca quantidade de amostra na realização das medidas.²⁵ Uma das motivações de se utilizar tais técnicas é de se estimar a energia de ativação do crescimento de cristais, durante as transições de fases.

Uma técnica baseada em vibrações de átomos e de moléculas denomina-se espectroscopia infravermelho (FT-IR). O espectro infravermelho é obtido por passagem de radiação através da amostra e determinando qual fração da radiação incidente é absorvida em uma energia particular.

4.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para suprir a carência de informações do DTA (análise térmica diferencial), foi desenvolvido um procedimento alternativo conhecido como calorimetria diferencial de varredura (DSC). As curvas obtidas por meio desta técnica são similares às do DTA, mas representam realmente a quantidade de energia elétrica fornecida para o sistema, e não apenas δT (variação da temperatura), dessa forma as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação.

A amostra é colocada no equipamento e aquecida a uma velocidade de aquecimento constante. A temperatura da amostra é monitorada por meio de um sensor de platina e

comparada com a temperatura da referência inerte²⁶, a qual esta submetida ao mesmo programa linear de aquecimento. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente uma cápsula vazia. À medida que a temperatura do local onde estão as cápsulas é elevada, a uma velocidade de aquecimento constante, a temperatura da amostra (T_a) e da referência (T_r) irão se manter iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a variação for exotérmica, a amostra irá liberar calor e T_a será maior que T_r por um curto período de tempo. No caso da variação ser endotérmica, T_a será temporariamente menor que T_r .

A Figura 7 ilustra o diagrama dos compartimentos da amostra (A) e referência (R) com fontes de aquecimento individuais, em que a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, que atuam como termômetros resistivos e aquecedores.

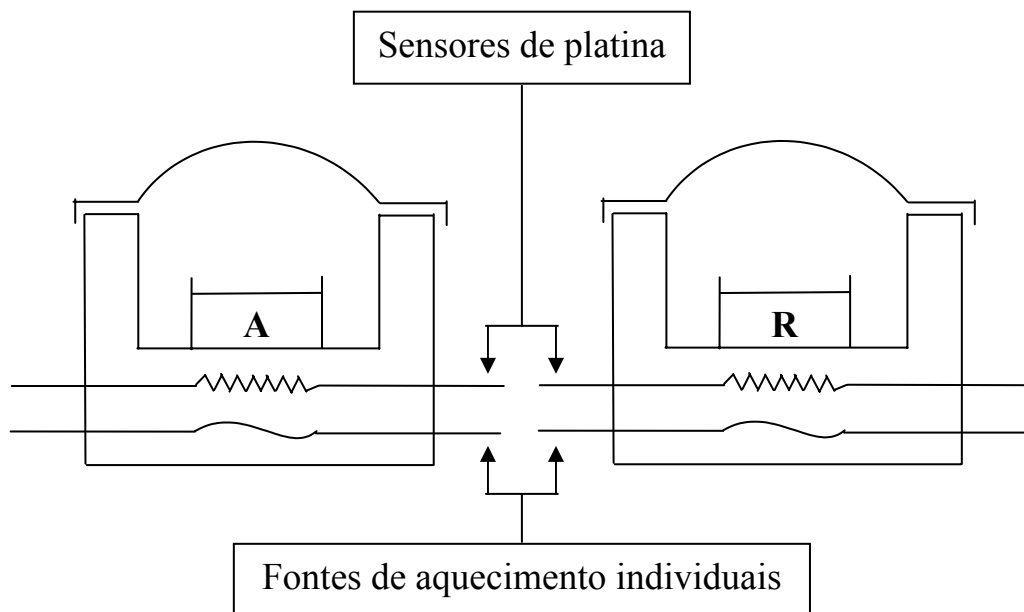


Figura 7: Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DSC.²⁶

Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura durante a transformação que ocorre na amostra, um sistema de controle aumenta

imediatamente a energia fornecida para a amostra ou para a referência, dependendo do processo envolvido ser endotérmico ou exotérmico. Isto tem como finalidade manter a amostra e a referência com a mesma temperatura. Outra definição para DSC, encontrada na literatura é a de que nesta técnica a temperatura da amostra acompanha a temperatura da referência por meio do ganho ou perda de calor controlado pelo equipamento. Dentre inúmeras aplicações de DSC destacam-se:

- Versáteis dispositivo de resfriamento;
- Capacidade calorífica;
- Medidas quantitativas (calor específico (C_p), calor de fusão (ΔH_f), calor de cristalização (ΔH_c), calor de reação (ΔH_r));
- Condutividade térmica;
- Controle de qualidade;
- Determinação de pureza;
- Diagramas de fase;
- Determinação das temperaturas de transição (transição vítrea (T_g), temperatura de início da cristalização (T_c ou T_x), temperatura de fusão (T_f ou T_m));
- Grau de cristalinidade;
- Intervalo de fusão.

O registro da curva de DSC é expresso em termos de fluxo de calor (miliwatts, mW) versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$) ou tempo (minutos). Em DTA, o fluxo de calor, dQ/dt , é derivado da medida da diferença de temperatura entre um material de referência e a amostra. Uma outra diferença entre o DTA e o DSC é quanto à faixa de temperatura de operação que, de um modo geral, varia de -170 a 1600 $^{\circ}\text{C}$ para o DTA e de -170 a 700°C para o DSC.

A Figura 8 ilustra uma típica curva de DSC obtida de um vidro, como exemplo de aplicação da técnica no estudo de materiais. Essa figura esboça três tipos distintos de

transições: uma transição de segunda ordem (T_g , temperatura de transição vítrea) que corresponde a uma mudança na linha de base, um pico exotérmico causado pela cristalização (T_c ou T_x , temperatura de início da cristalização) e um pico endotérmico devido a fusão do material (T_f ou T_m , temperatura de fusão).

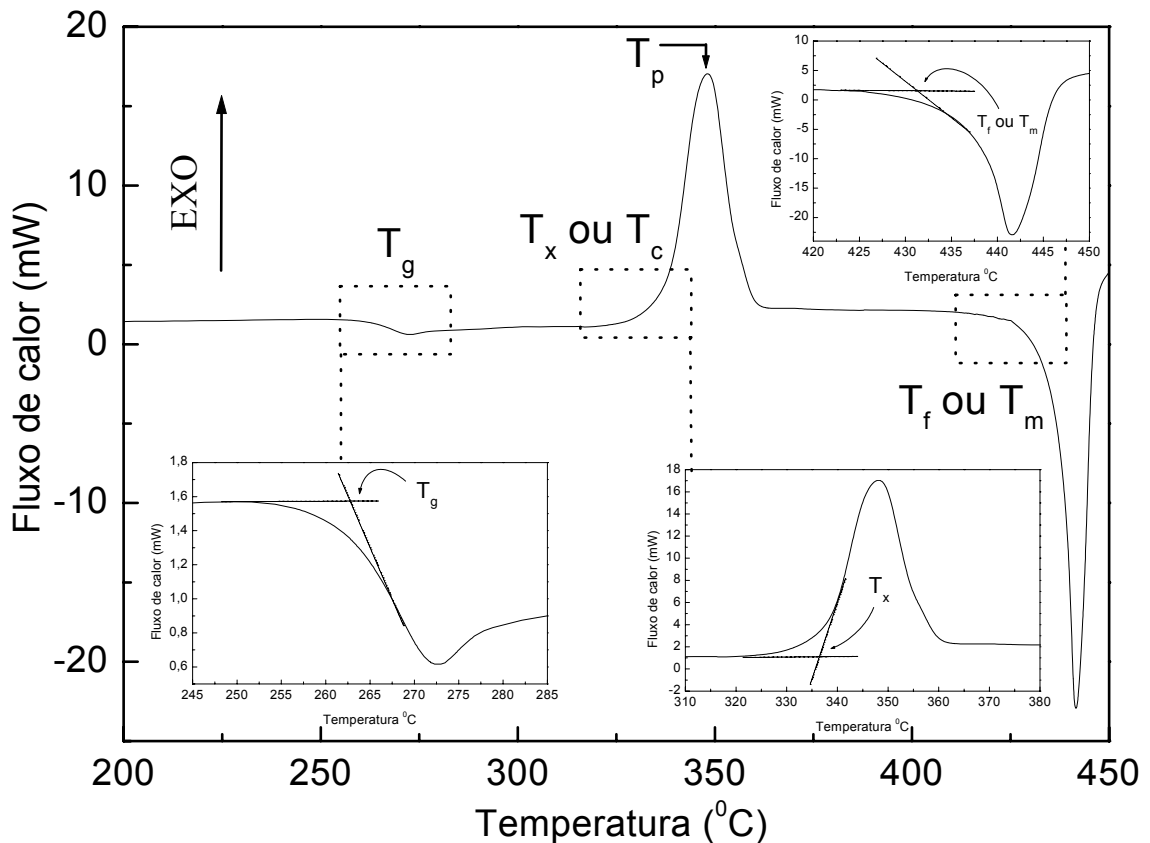


Figura 8: Curva de DSC do vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL), tamanho de partícula $45-38\mu\text{m}$ (reportado a uma taxa de aquecimento de 10°Cmin^{-1}). Nesta figura são indicados a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c), o pico de cristalização (T_p) e a temperatura de fusão (T_f ou T_m).

Para a determinação de T_g extrapola-se um segmento de reta para o patamar superior da curva e outro segmento tangente ao ponto de inflexão da curva (veja na Figura 8 para essa discussão). A intersecção dos dois segmentos de reta determina a temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c) é determinada de forma análoga, porém para o pico exotérmico correspondente à transição. A temperatura de fusão (T_f) também pode ser determinada de forma análoga à temperatura de início da cristalização, porém desta vez para um pico endotérmico.

4.2. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma importante técnica para se obter informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas. A técnica de infravermelho está baseada em vibrações moleculares, e estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. No caso de moléculas, a região espectral, onde estas transições são observadas, depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (em casos particulares também no infravermelho longínquo). As análises das diferentes regiões espectrais exigem espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados.²⁷ O espectro infravermelho refere-se ao intervalo de onda variando de 10^{-3} m a $7,8 \cdot 10^{-7}$ m. Este pode ser dividido em três regiões: infravermelho distante ($400 - 20 \text{ cm}^{-1}$), infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e infravermelho próximo ($14285 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).²⁸

A interação de radiação eletromagnética com o movimento vibracional das estruturas moleculares origina o espectro vibracional no infravermelho. A maneira usual de se observar os espectros vibracionais no infravermelho é por absorção, mas é possível observar espectros de emissão.²⁹ Um espectro de infravermelho é obtido pela passagem de radiação por uma amostra e determinando qual a porcentagem de radiação é absorvida pela amostra.²⁸ A absorção no infravermelho ocorre quando a frequência da radiação multiplicada pela constante de Planck tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais. Entretanto, não basta que a frequência da luz coincida com a frequência da vibração para que o fóton seja absorvido. Para haver absorção além dessa coincidência de frequências (ou energia), é necessário que haja variação do momento de dipolo elétrico durante essa vibração.

Classicamente, a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devido a variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica à da oscilação do dipolo.²⁸ Assim, desde que o momento de dipolo, ou uma de suas três componentes, possa oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação. O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear e quando a molécula vibra o momento de dipolo pode sofrer variação. Tomemos como exemplo uma molécula de CO₂, onde duas vibrações *stretching* são possíveis, uma simétrica e outra assimétrica, como ilustra a Figura 9:

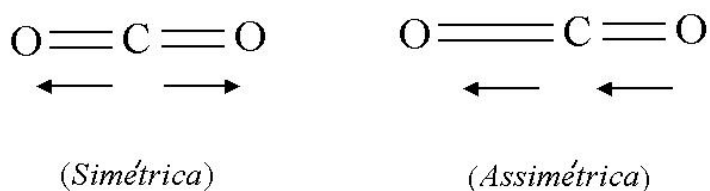


Figura 9: Exemplos de modos de vibrações simétrica e assimétrica na molécula de CO₂. As setas representam o sentido do deslocamento e não o vetor momento de dipolo elétrico.²⁷

O momento de dipolo é um vetor, assim, quando as duas ligações C=O estão alongadas simetricamente a resultante do momento de dipolo da molécula é nulo, conseqüentemente, o modo de vibração simétrico não é ativo no infravermelho. Por outro lado quando a vibração é assimétrica, ou seja, nas duas ligações C=O os oxigênios movimentam-se no mesmo sentido em relação ao carbono, a molécula passa a ter um momento de dipolo resultante não nulo, dessa forma a vibração assimétrica é ativa no infravermelho. No estudo de vibrações moleculares sabe-se que o movimento total de uma molécula resulta da combinação do movimento de translação, rotação e vibração. Em qualquer molécula, com N átomos, existem 3N graus de liberdade. Dessa forma: movimento de vibração = 3N – (movimento de translação + rotação).²⁷

4.3. Difratometria de raios-X

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Konrad Roentgen descobriu raios cuja natureza não era conhecida, fato que o levou a batizá-los Raios-X. Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Logo depois Sir William Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg determinaram experimentalmente a constante de rede do reticulado cristalino de alguns cristais utilizando a difração de Raios-X.³⁰ A difração de raios-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. Os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de 1Å (um Ângstrom). A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (Equação 14).³¹ A teoria da difração é detalhada por Cullity³¹ (1967). Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, tem-se:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen } \theta \quad \text{(Equação 14)}$$

onde, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração. A Figura 10 representa a lei de Bragg.

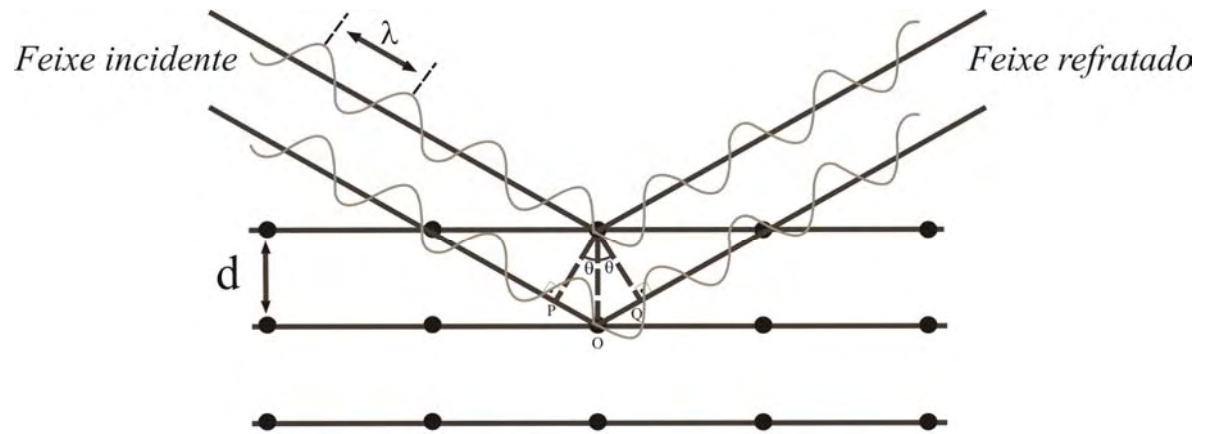


Figura 10: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).

5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção, os procedimentos experimentais envolvidos na preparação e caracterização dos vidros estudados neste trabalho serão descritos em detalhes.

5.1. Preparação dos vidros 20Li₂O-80TeO₂

Os vidros estudados no presente trabalho foram preparados a partir de carbonatos e óxidos. Os reagentes analíticos padrão P.A. utilizados foram o carbonato de lítio, Li₂CO₃ (Alfa Aesar, 99%), e o dióxido de telúrio, TeO₂ (Alfa Aesar, 99%). Os vidros foram preparados pela convencional técnica *melt quenching*.

Os reagentes foram inicialmente misturados estequiometricamente em um almofariz, usando uma massa total de 20 gramas, na composição nominal de 20Li₂O-80TeO₂ e levados a um forno elétrico para fusão. Após a completa homogeneização dos pós, a mistura foi colocada em um cadinho de platina e a seguir no interior do forno elétrico. Para a fusão dos vidros, a mistura foi inicialmente aquecida a uma taxa de 5°C/min até atingir a temperatura de 400°C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Este procedimento inicial é realizado para calcinar eventuais resíduos orgânicos e evitar perda descontrolada de massa durante a liberação de gás carbônico (CO₂). Vencido o patamar de 1 hora a 400°C, a temperatura foi elevada até 800°C, à mesma taxa de aquecimento, e permanecendo nesta temperatura por 30 minutos até a completa fusão dos reagentes. Ao final deste tempo, o líquido foi retirado do forno elétrico e o cadinho vertido em um molde de aço inoxidável Figura 11 (*melt quenching*). Os vidros estudados neste trabalho foram preparados em forno elétrico Nabertherm (Modelo: HT07/17).

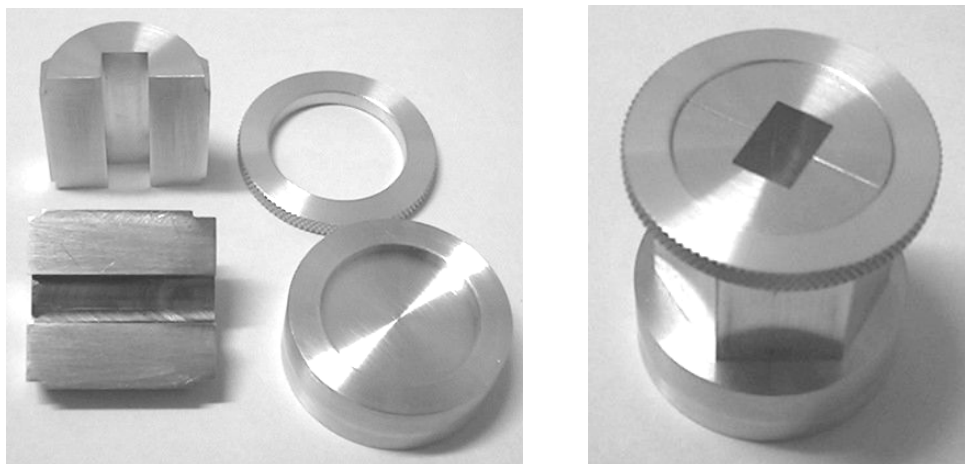


Figura 11: Molde de aço inoxidável para obtenção de vidro por meio da técnica de resfriamento rápido (*melt quenching*).

Tabela 2: Resumo das condições de preparação dos diferentes conjuntos de vidros teluretos estudados neste trabalho.

Código das amostras	Composição nominal	Condições de preparação	Massa de reagentes	
			Li ₂ CO ₃	TeO ₂
TL1	20Li ₂ O-80TeO ₂	Com tratamento térmico após a fusão, para aliviar as tensões.	2,211 g	19,106 g
TL2	20Li ₂ O-80TeO ₂	Sem tratamento térmico após a fusão, para aliviar as tensões.		

Para o estudo aqui realizado, duas matrizes vítreas foram preparadas. O primeiro vidro sofreu um tratamento térmico (recozimento) em um forno elétrico convencional (EDG Modelo: EDGCON 3P) a 264°C por 2 horas após o *quenching*. Este tratamento foi realizado para aliviar as tensões no vidro, que são introduzidas durante o rápido resfriamento. Ao longo deste trabalho, este vidro será referenciado como TL1. O segundo vidro foi preparado segundo as mesmas condições do primeiro, porém não sofreu tratamento térmico (recozimento) após o *quenching*. Este vidro será referenciado no trabalho como amostra TL2. A Tabela 2 faz um resumo das condições de preparação dos vidros estudados neste trabalho, bem como define os códigos para as amostras a serem usados ao longo do texto.

5.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para o estudo realizado pela técnica DSC, um volume das amostras TL1 e TL2 foi macerado em um almofariz de ágata e em seguida separados nos seguintes tamanhos de partículas: 75-63 μm , 63-45 μm , 45-38 μm e < 38 μm . Os estudos aqui apresentados foram realizados em um equipamento TA Instruments – DSC 2920, cuja precisão na temperatura é $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Em todas as medidas de DSC utilizou-se 20mg de vidro das amostras TL1 e TL2, hermeticamente arranjadas em um cadinho de alumínio sob fluxo de N_2 seco (50 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Os ensaios DSC foram realizados a diferentes taxas de aquecimento, a saber 2,5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 7,5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ e 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os tratamentos térmicos aplicados nos estudos pela técnica DSC foram realizados entre 239 $^\circ\text{C}$ e 294 $^\circ\text{C}$, durante 20 minutos cada tratamento, no interior do próprio forno do equipamento DSC. Em todos os estudos, foram empregadas amostras com tamanho de partícula no intervalo de 75-63 μm .

5.3. Espectroscopia no infravermelho

Os estudos por espectroscopia no infravermelho foram realizados utilizando-se um equipamento Nicolet Nexus 670 FT-IR sobre amostras TL1 e TL2 com tamanho de partículas menores do que 38 μm . Os tratamentos térmicos sobre as amostras utilizadas neste estudo foram realizadas no interior de um forno elétrico EDG – Modelo EDGCON 3P em diferentes temperaturas durante 5 minutos (cada tratamento térmico). As temperaturas para os tratamentos térmicos foram selecionadas entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de início da cristalização (T_x).

Os estudos por espectroscopia no infravermelho foram realizados em amostras TL1 e TL2 dispersas em pastilhas de KBr (brometo de potássio), prensadas em uma prensa uniaxial a uma pressão de 10MPa. Para o empastilhamento foi utilizada a proporção de 150mg de KBr para cada 0,6mg de vidro telureto (TL1 e TL2).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão detalhados nesta seção os resultados obtidos neste trabalho subdivididos em: influência do tratamento térmico e efeito do tamanho de partícula na nucleação e cristalização de vidros teluretos (TL1 e TL2). A principal justificativa para os procedimentos aqui empregados está no fato da investigação dos processos de nucleação e cristalização serem implementados por técnicas combinadas tais como: calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia no infravermelho (FT-IR).

Ensaio preliminares pela técnica DSC foram realizados com o objetivo de encontrar os parâmetros iniciais como temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de início da cristalização (T_x). Analisados estes parâmetros, procedeu-se uma separação dos vidros TL1 e TL2 por tamanho de partícula, com o intuito de verificar as propriedades térmicas em função do tamanho de partícula nestes vidros. Os diferentes resultados obtidos são apresentados a seguir.

6.1. Estudos por difração de raios-X

Os vidros estudados neste trabalho foram inicialmente caracterizados pela técnica de difração de raios-X com o objetivo de verificar o estado vítreo e também eventuais fases cristalinas formadas na matriz durante os tratamentos térmicos induzidos. A Figura 12 apresenta diferentes difratogramas de raios-X para diferentes amostras do vidro TL1, previamente tratados termicamente nas temperaturas de 274°C, 304°C, 314°C e 319°C durante 5 minutos em forno elétrico convencional. Esta figura apresenta ainda o difratograma de raios-X do vidro no estado natural (como preparado).

Os difratogramas apresentados na Figura 12 para o vidro TL1 caracterizam-se por não apresentarem picos característicos de fases cristalinas, evidenciando o estado amorfo nestas amostras, verificado tanto no vidro natural (Figura 12-A) quanto nas amostras tratadas termicamente entre 274°C e 314°C durante 5 minutos. Esta figura, além de comprovar o estado amorfo para o vidro natural, comprova ainda que esta amostra, sob as condições de tratamento térmicos usadas, não apresenta fases cristalinas dispersas na matriz vítrea.

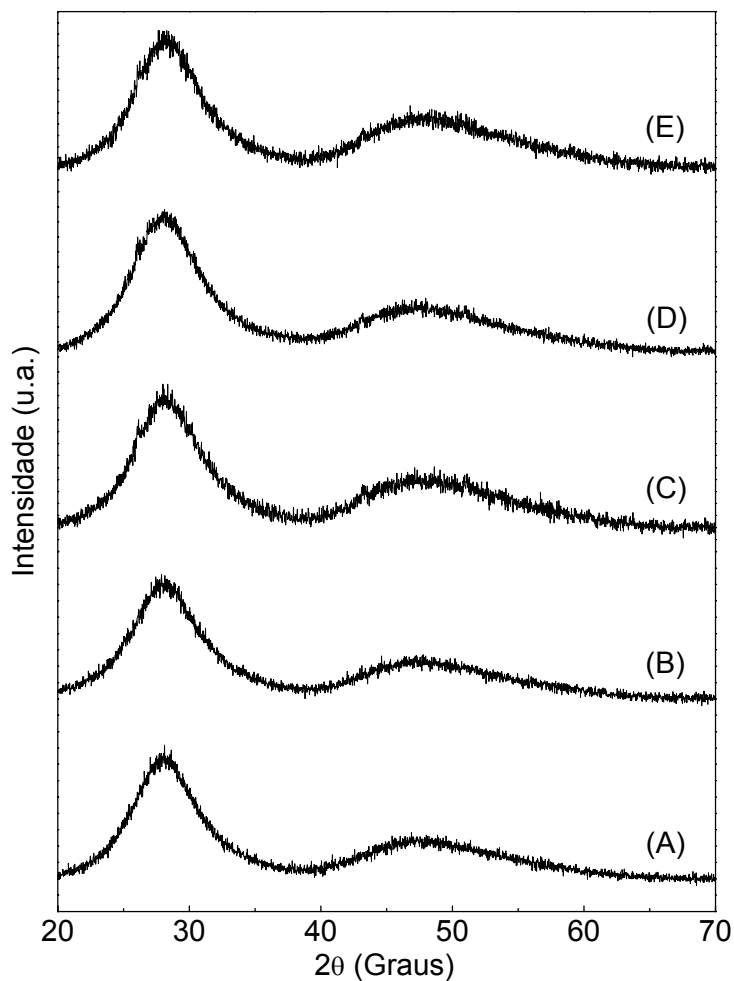


Figura 12: Difratogramas de raios-X para os vidros $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL1), apresentados em função de diferentes tratamentos térmicos durante 5 minutos. Na figura: (A) vidro natural (como preparado), (B) 274°C/5min, (C) 304°C/5min, (D) 314°C/5min e (E) 319°C/5min.

A Figura 13 ilustra os difratogramas de raios-X obtidos para o vidro TL2, em função de diferentes tratamentos térmicos. Observa-se que o difratograma para o vidro natural (como

preparado) (Figura 13-A) apresenta características de um material amorfo. Os difratogramas para os vidros tratados termicamente a 274°C/5min e 304°C/5min (Figura 13-B e Figura 13-C, respectivamente), também apresentam características de um material amorfo. Por outro lado, o difratograma para o vidro tratado termicamente a 314°C/5min (Figura 13-D) apresenta características de uma vitrocerâmica, uma matriz amorfa com a fase cristalina TeO₂ (rutilo) dispersa pelo seu volume.

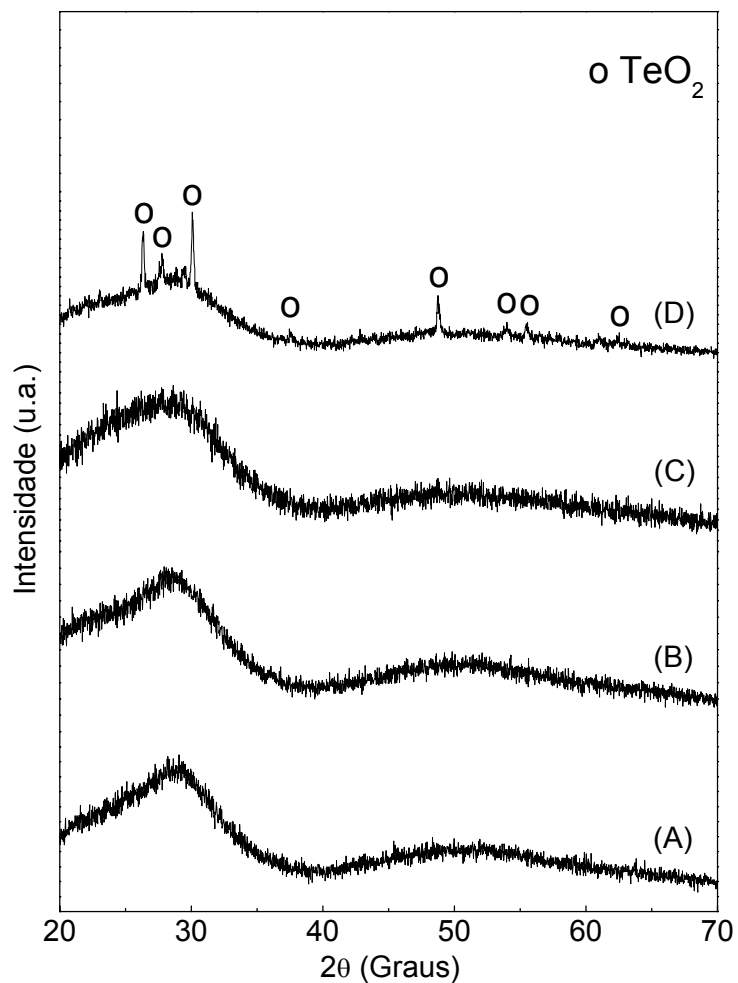


Figura 13: Difratograma de raios-X da matriz 20Li₂O-80TeO₂ (TL2), tratados termicamente por 5 minutos em diferentes temperaturas: (A) vidro natural, (B) 274°C, (C) 304°C e (D) 314°C.

6.2. Propriedades térmicas: influência do tratamento térmico

A Figura 14 e Figura 15 ilustram uma típica curva de DSC obtidas para as amostras TL1 e TL2, respectivamente. Nestas figura dois tipos distintos de transições pode ser observado: uma transição de segunda ordem, que corresponde a uma mudança na linha de base, caracterizando a temperatura de transição vítrea (T_g), e uma transição de primeira ordem com um pico exotérmico de cristalização.

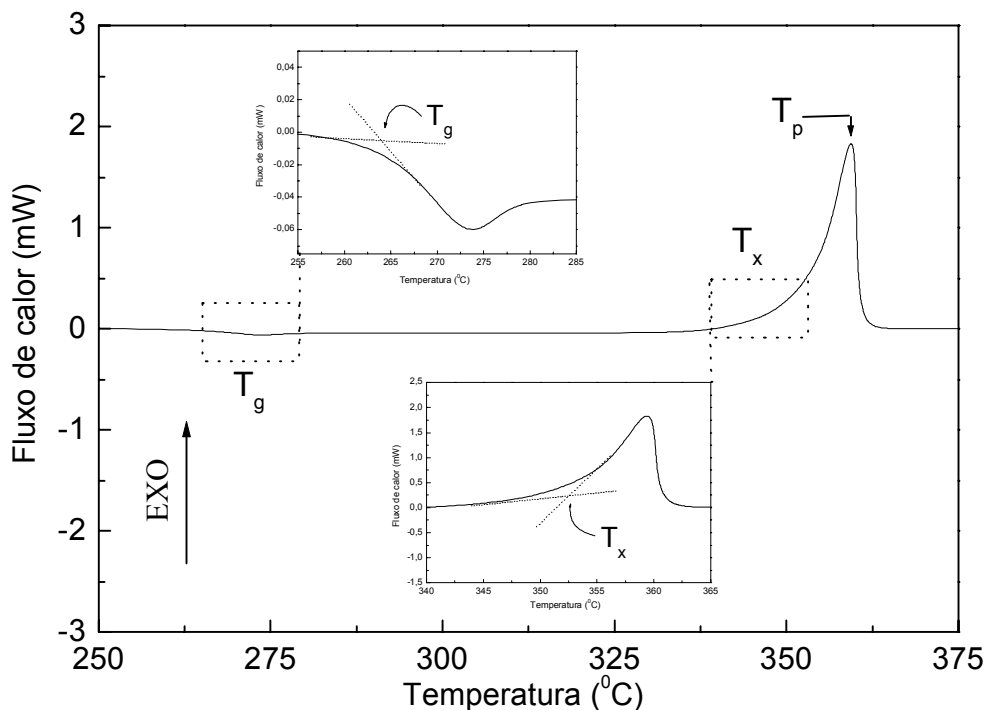


Figura 14: Curva de DSC do vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ com recozimento (TL1), com tamanho de partícula $75-63\mu\text{m}$ (reportado com taxa de aquecimento de 10°Cmin^{-1}). Nesta figura são indicadas a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c) e a temperatura de pico (T_p).

A Figura 14 e Figura 15 apresentam em detalhes as temperaturas de interesse exploradas neste estudo. A temperatura T_g é determinada em cada gráfico a partir da extrapolação de um segmento de reta para o patamar superior da curva e outro segmento tangente ao ponto de inflexão da curva (veja na Figura 14 e Figura 15, para essa discussão). A intersecção dos dois segmentos de reta determina a temperatura de transição vítrea (T_g). A

temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c) é determinada de forma análoga, porém para o pico exotérmico correspondente à transição.

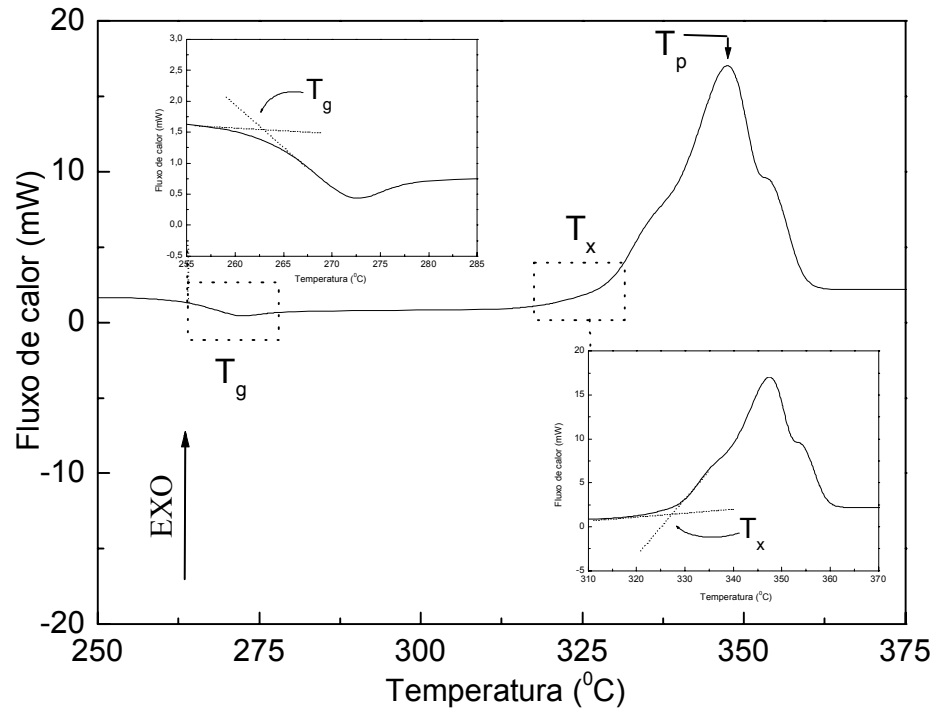


Figura 15: Curva de DSC do vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ sem recozimento (TL2), com tamanho de partícula $75-63\mu\text{m}$ (reportado com taxa de aquecimento de 10°Cmin^{-1}). Nesta figura são indicadas a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c) e a temperatura de pico (T_p).

Comparando a Figura 14 e a Figura 15, observa-se claramente a influência do tratamento térmico realizado para aliviar as tensões sobre a forma dos picos de cristalização destes vidros. Ao contrário do observado para a amostra TL1 (veja a Figura 14), que exibe pico de cristalização distinto com máximo em torno de 356°C , verifica-se para a amostra TL2 um pico exotérmico formado por um pico central em torno de 344°C e dois ombros em torno de 335°C e 355°C , sugerindo nitidamente a presença de pelo menos três picos de cristalização para essa (veja a Figura 15).

A razões que explicam as diferenças observadas na Figura 14 e Figura 15 ainda não estão completamente esclarecidas. Entretanto, observa-se claramente a influência do

tratamento térmico após o *quenching* destes vidros para aliviar as tensões. Este tratamento térmico, além de aliviar as tensões presentes nos vidros altera de alguma forma a estrutura interna da matriz vítrea que conduz a uma cinética de cristalização diferente nos vidros estudados. Observa-se ainda que para a amostra TL1 a temperatura de início da cristalização (T_x) localiza-se em torno de 348°C enquanto para a amostra TL2 a temperatura T_x desloca-se para 328°C. Completando, a partir da Figura 14 e Figura 15, constata-se que a temperatura de transição vítrea para ambos os vidros permanece inalterada, por volta de 264°C, para os vidros TL1 e TL2. Estes fatos reforçam a hipótese que o tratamento térmico dado à amostra TL1 altera profundamente a cinética de cristalização no vidro estudado.

6.3. Propriedades térmicas: efeito do tamanho de partícula

A Figura 16, apresenta termogramas DSC para o vidro TL1, obtidos para uma taxa de aquecimento de 10°C/min, para diferentes tamanhos de partículas (75-63µm, 63-45µm, 45-38µm e menores do que 38µm). Como pode ser observado nesta figura, quando o tamanho médio das partículas diminui, o pico de cristalização mantém a sua forma e desloca ligeiramente o seu máximo de 357°C para 349°C, para partículas com tamanho entre 75-63µm e 45-38µm, respectivamente. Entretanto, para o vidro com tamanho de partículas menores do que 38µm, o mesmo pico de cristalização desloca-se para 344°C, aumenta a largura e esboça um ombro em torno de 346°C, sugerindo que este pico de cristalização seja uma composição de, no mínimo, dois outros picos de cristalização. Tal modificação na forma do pico de cristalização pode estar relacionada à cristalização de fases distintas durante a transformação ou mecanismos distintos de cristalização. Alternativamente, a mudança observada no pico de

cristalização pode ainda estar relacionada com uma distribuição não homogênea no tamanho das partículas menores do que $38\mu\text{m}$.

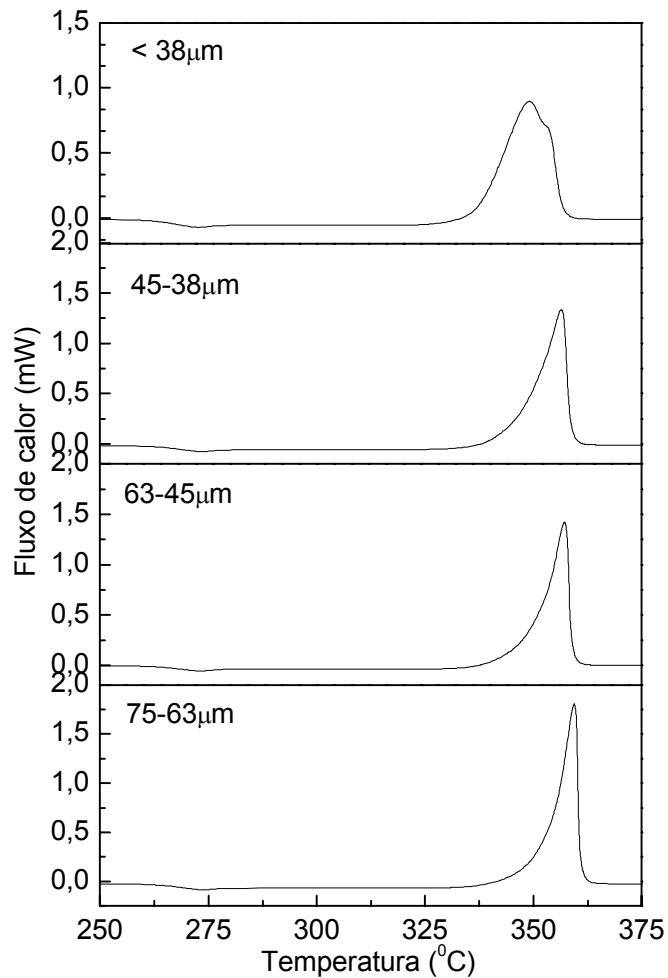


Figura 16: Curva de DSC para matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ com recozimento (TL1), em função do tamanho de partícula a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

A Figura 17 apresenta os resultados de um estudo similar pela técnica DSC para o vidro TL2 em função do tamanho de partícula. As curvas apresentadas nesta figura foram coletadas para uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Como observado nesta figura, ao contrário do que foi observado para o vidro TL1, a forma dos picos de cristalização sofre forte influência em função do tamanho das partículas; em todos os tamanhos de partículas fica evidente a presença de assimetrias entre as curvas sugerindo a presença de mais de pico na

cristalização. À medida que o tamanho de partícula se aproxima para valores próximos a $38\mu\text{m}$, essas assimetrias no pico exotérmico de DSC se tornam bem evidentes com a separação do ombro observado dois picos distintos de cristalização em torno de 349°C e 353°C . Como no caso anterior, este fenômeno pode estar relacionado tanto com a presença de fases distintas de transformação ou a mecanismos distintos de cristalização.

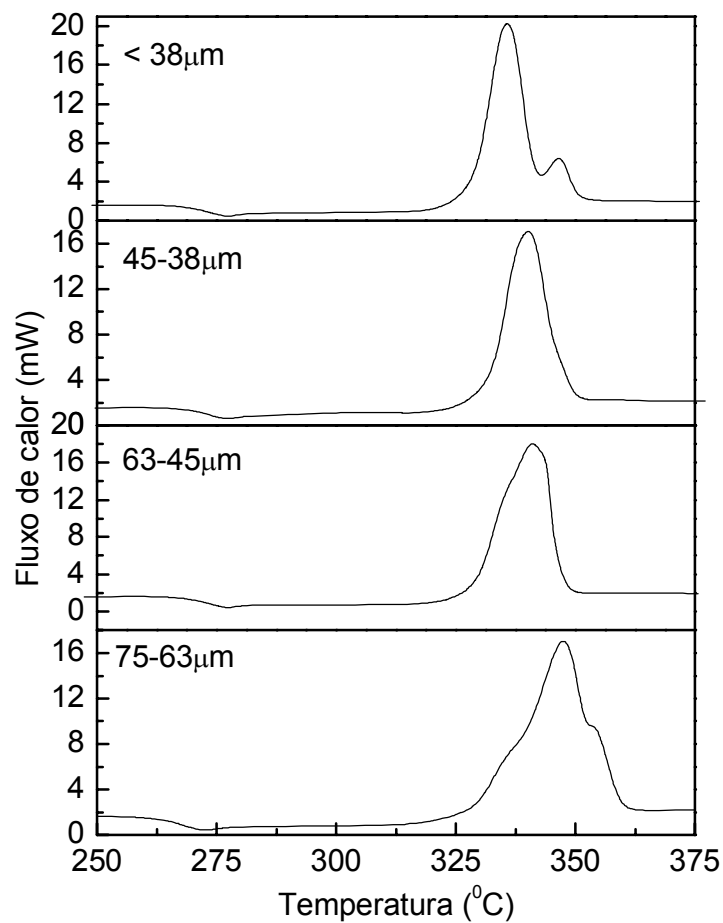


Figura 17: Curva de DSC para matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ sem recozimento (TL2), em função do tamanho de partícula a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Usando as curvas DSC da Figura 16 e Figura 17 extraiu-se os valores para a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início da cristalização (T_x) e a estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$), em função do tamanho de partículas, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resumo dos parâmetros DSC para os vidros TL1 e TL2 em função do tamanho de partícula. Estes parâmetros foram registrados para uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Tamanho de partícula	TL1			TL2		
	T _g (°C)	T _x (°C)	ΔT (°C)	T _g (°C)	T _x (°C)	ΔT (°C)
75-63μm	264	348	84	264	328	64
63-45μm	264	345	81	266	333	67
45-38μm	263	341	78	266	337	71
<38μm	263	336	73	265	333	68

Verifica-se na Tabela 3 que a temperatura de transição vítrea para as duas matrizes não apresentaram mudanças significativas, apresentando T_g em torno de 264°C. Por outro lado, a temperatura de início da cristalização apresentou algumas alterações em termos do tamanho de partículas e da história térmica do vidro. Observa-se que T_x varia de 336°C a 348°C para o vidro TL1 enquanto para o vidro TL2 varia de 328°C a 337°C. O deslocamento T_x para altas temperaturas para o vidro TL1, se comparado com o vidro TL2, reflete diretamente na estabilidade térmica do vidro. Essencialmente o vidro TL1 tem maior estabilidade térmica se comparado ao vidro TL2, para todos os tamanhos de partícula. Entretanto, se comparado com vidros clássicos como o dissilicato de lítio³² (Li₂O-2SiO₂), que apresenta ΔT ≈ 140°C, os vidros aqui estudados têm estabilidade muito mais baixa.

Visando estudar em detalhes o comportamento da cristalização dos vidros TL1 e TL2 e obter informações como a energia de ativação, vários ensaios de DSC foram realizados para estes vidros considerando diferentes tamanhos de partículas e diferentes taxas de aquecimento. A Figura 18 apresenta um conjunto de curvas de DSC para o vidro TL1 para partículas com o tamanho de 75-63μm, 63-45μm, 45-38μm e menor que 38μm, arquivadas para as taxas de aquecimento φ de 2,5°C/min, 5,0°C/min, 7,5°C/min e 10°C/min.

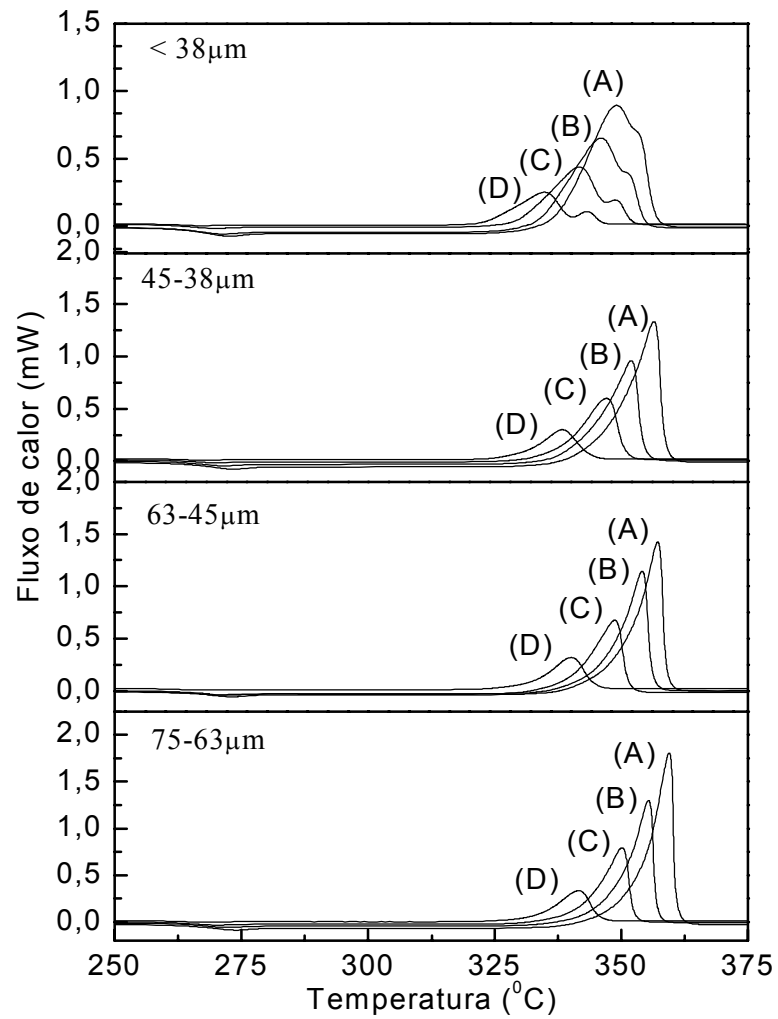


Figura 18: Curva de DSC para matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ com recozimento (TL1), em função do tamanho de partícula, reportadas em diferentes taxas de aquecimento (A) $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, (B) $7,5^\circ\text{C}/\text{minuto}$, (C) $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$, (D) $2,5^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Considerando a Figura 18, vê-se que baixas taxas de aquecimento na varredura DSC leva a um pico de cristalização mais largo enquanto a altura do pico diminui proporcionalmente. Observa-se a partir das curvas DSC para os vidros com tamanhos de partículas de $75-63\mu\text{m}$, $63-45\mu\text{m}$ e $45-38\mu\text{m}$, um decréscimo aproximadamente linear na altura do pico quando a taxa de aquecimento diminui de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ enquanto a largura do pico aumenta com o mesmo decréscimo na taxa de aquecimento. Nestas três amostras do vidro TL1, observou-se claramente um único pico de cristalização, fato que

sugere a presença de um único mecanismo de cristalização ou a cristalização de uma única fase cristalina nestas amostras. Entretanto, para a amostra TL1 com tamanhos de partículas menores do que $38\mu\text{m}$ observa-se que ao reduzir a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ o ombro observado inicialmente define-se nitidamente em dois picos de cristalização nas curvas DSC, como suposto anteriormente. Dessa forma, no mínimo duas fases cristalinas distintas ou dois mecanismos de cristalização estão presentes no vidro TL1 com tamanhos de partículas menores do que $38\mu\text{m}$. Portanto, assim suposto, no mínimo duas energias de ativação com valores distintos estão associadas aos dois picos de cristalização observados na Figura 18, como será determinado adiante.

A Figura 19 apresenta um estudo análogo ao apresentado na Figura 18, porém para o vidro TL2. O resultado apresentado nesta figura evidencia claramente a separação em dois picos de cristalização em função do decréscimo da taxa de aquecimento no arranjo DSC. Para todos os tamanhos de partículas observou-se claramente a separação dos picos de cristalização nas curvas DSC, sendo um pico com altura maior a mais baixa temperatura e outro pico com altura menor a mais alta temperatura.

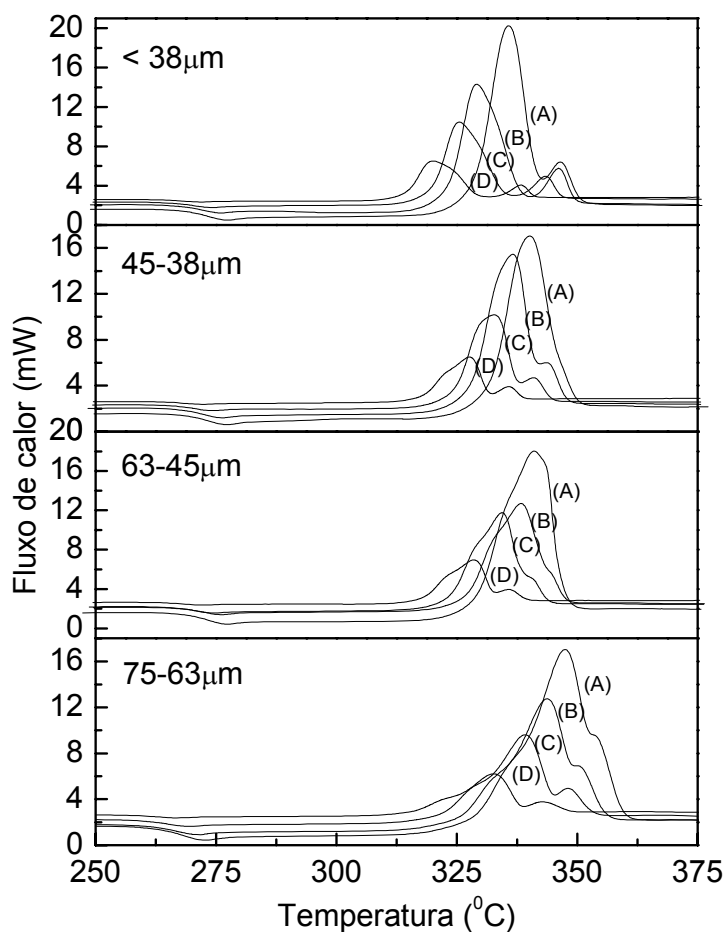


Figura 19: Curva de DSC para matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ sem recozimento (TL2), em função do tamanho de partícula, reportadas em diferentes taxas de aquecimento (A) $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, (B) $7,5^\circ\text{C}/\text{minuto}$, (C) $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$, (D) $2,5^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

A presença de dois picos de cristalização bem definidos na Figura 18, para partículas menores que $38\mu\text{m}$, e também na Figura 19 para qualquer tamanho de partícula é um forte indício de presença de fases distintas de transformação na matriz vítrea ou a presença de mecanismos distintos de cristalização, como foi reportado na literatura em um trabalho recente realizado com o vidro TL1, hipótese que pode ser estendida também ao vidro TL2 por se tratarem de composições estequiométricas idênticas.

Geralmente a cristalização ocorre por dois mecanismos: cristalização superficial e cristalização volumétrica. A cristalização superficial é difícil de ser evitada e é questionado, se e somente se, a cristalização volumétrica ocorre em um processo de cristalização.⁹ Dessa

forma, a suposição da cristalização de fases distintas nas matrizes dos vidros aqui estudados ganha força e é a mais provável.

Outras informações podem ainda ser obtidas a partir da análise dos picos de cristalização. Verificando o comportamento dos picos de cristalização (T_p) na Figura 19, considerando um dado tamanho de partícula, observa-se que à medida em que a taxa de aquecimento aumenta ocorre um deslocamento na temperatura de pico para temperaturas mais elevadas. Este fenômeno pode estar relacionado com o efeito da transferência de calor que está correlacionado com o tamanho de partícula de vidro. Considerando uma dada taxa de aquecimento, partículas maiores oferecem grande resistência à transferência de calor, durante uma varredura de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), se comparado com partículas menores. Por esta razão, observa-se o deslocamento no pico de cristalização em função do tamanho de partícula.

Considerando os resultados apresentados na Figura 18 e também na Figura 19, construiu-se a Tabela 4 com valores da temperatura de pico de cristalização (T_p) em relação a diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento (ϕ), para ambas as matrizes vítreas $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL1 e TL2). Partículas menores que $38\mu\text{m}$, por apresentarem dois picos de cristalização, receberam os números (1) e (2) que estão associados aos picos a mais baixa e mais alta temperatura, respectivamente.

Tabela 4: Resumo da temperatura de pico de cristalização (T_p) em função de diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento.

Tamanho de partícula	Temperatura de pico (°C) (TL1)				Temperatura de pico (°C) (TL2)			
	$\phi=2,5$ (°C/min)	$\phi=5$ (°C/min)	$\phi=7,5$ (°C/min)	$\phi=10$ (°C/min)	$\phi=2,5$ (°C/min)	$\phi=5$ (°C/min)	$\phi=7,5$ (°C/min)	$\phi=10$ (°C/min)
75-63 μm	332	339	343	347	342	350	355	359
63-45 μm	334	341	346	348	340	349	354	357
45-38 μm	333	340	344	349	338	347	352	356
<38 μm (1)	328	335	339	344	335	342	346	349
<38 μm (2)	345	351	355	356	344	349	351	353

Considerando os valores apresentados na Tabela 4 e a Equação 9, descrita anteriormente, as energias de ativação E de ambos os vidros foram calculadas a partir de ajustes lineares dos gráficos de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1000/T_p$ na Figura 20, para o vidro TL1, e na Figura 21, para o vidro TL2, em função dos diferentes tamanhos de partículas. Em cada caso, a energia de ativação foi calculada considerando o coeficiente angular da reta dos dados experimentais, utilizando a equação de Kissinger²⁴ (Equação 9).

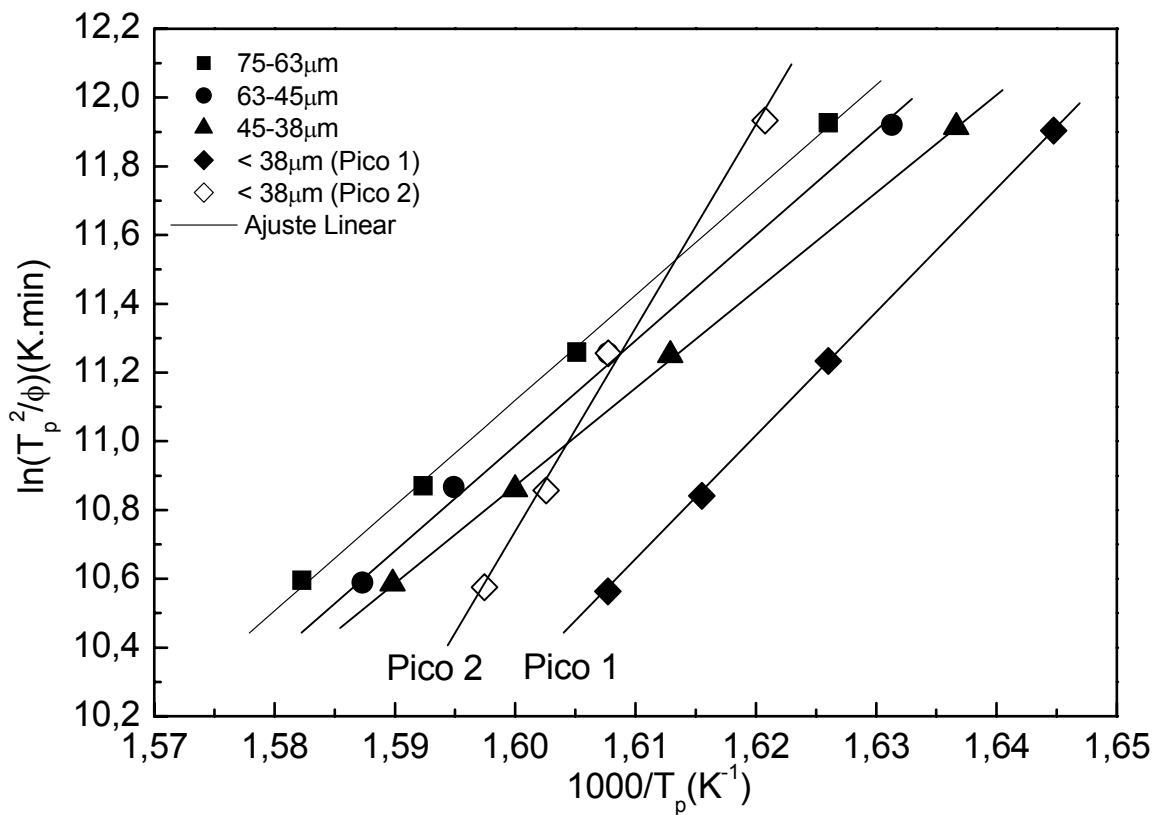


Figura 20: Gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ em função $1000/T_p$ na matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ com recozimento (TL1) em função do tamanho de partícula.

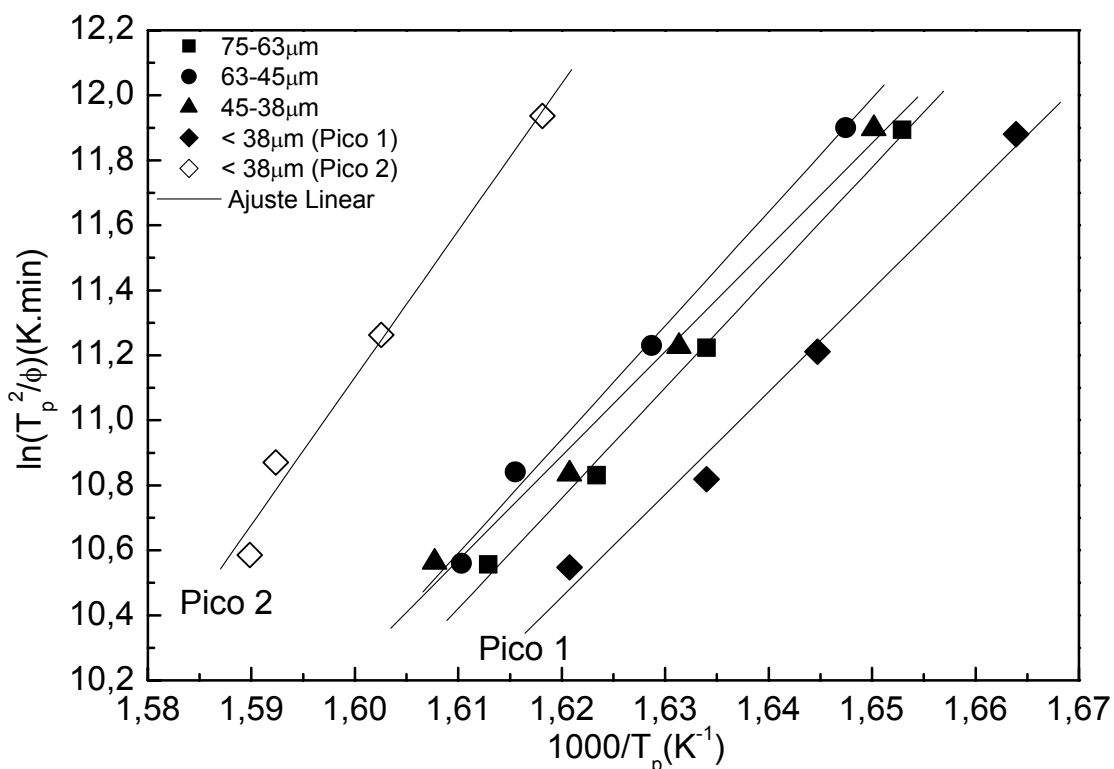


Figura 21: Gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ em função $1000/T_p$ na matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ sem recozimento (TL2) em função do tamanho de partícula.

Tabela 5: Resumo das energias de ativação da matriz TL1 e TL2 em função do tamanho de partícula.

Tamanho de partícula	Energia de ativação (KJ.mol^{-1}) (TL1)	Energia de ativação (KJ.mol^{-1}) (TL2)
75-63 μm	254 ± 1	282 ± 1
63-45 μm	248 ± 1	290 ± 2
45-38 μm	$237 \pm 0,3$	266 ± 3
<38 μm (1)	$301 \pm 0,2$	262 ± 3
<38 μm (2)	488 ± 1	376 ± 2

A Tabela 5 faz um resumo dos valores das energias de ativação encontradas com base nos resultados acima. Na Tabela 5, para o vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL1) observou-se que a energia de ativação diminuiu de 254 KJ.mol^{-1} para 237 KJ.mol^{-1} no intervalo de tamanho de partícula de $75-63\mu\text{m}$ para $45-38\mu\text{m}$, enquanto para partículas menores que $38\mu\text{m}$ foi possível calcular duas energias de ativação distintas em 301 KJ.mol^{-1} e 488 KJ.mol^{-1} . Para o vidro

20Li₂O-80TeO₂ (TL2) observou-se que a energia de ativação apresenta valores maiores do que para o vidro TL1, variando de 282 KJ.mol⁻¹ a 290 KJ.mol⁻¹ para tamanhos de partículas de 75-63µm e 63-45µm. Para partículas do vidro TL2 com tamanho de 45-38µm a energia de ativação decresce para 266 KJ.mol⁻¹. Este efeito pode estar relacionado com a baixa estabilidade térmica do vidro, como observado anteriormente. Finalmente, para o vidro TL2, considerando partículas menores que 38µm, foi possível obter duas energias de ativação distintas em 262 KJ.mol⁻¹ e 376 KJ.mol⁻¹, fato que também pode estar relacionado com a presença de fases distintas durante a cristalização.

6.4. Estudo da nucleação e cristalização

Visando avaliar o efeito da nucleação induzida sobre os vidros teluretos, usando a técnica DSC, amostras dos vidros TL1 e TL2, com tamanho de partícula 75-63µm, foram tratadas termicamente por 20 minutos no próprio forno DSC em diferentes temperaturas escolhidas entre T_g e T_x. Dessa forma, parâmetros como a temperatura do pico de cristalização (T_p), a meia largura do pico de cristalização (W) e a altura do pico de cristalização (H), referente às curvas DSC obtidas para cada amostra, foram coletados e dispostos na Tabela 6. A taxa de aquecimento adotada nestes ensaios DSC foi 10°C/minuto.

Tabela 6: Parâmetros para os vidros TL1 e TL2, tratadas em diferentes temperaturas de nucleação. T_p é temperatura do pico de cristalização, W é meia largura e H a altura do pico de cristalização.

Temperatura de nucleação (°C)	VIDRO: TL1			VIDRO: TL2		
	T_p (°C)	W (°C)	Altura H (mW)	T_p (°C)	W (°C)	Altura H (mW)
239	355,3	5,83	24,56	347,2	11,73	13,84
244	355,5	5,24	29,50	347,9	12,13	12,78
249	355,7	6,02	29,55	347,7	13,87	14,06
254	355,8	6,04	24,28	347,8	12,66	13,70
259	355,7	5,40	29,45	347,6	12,39	13,58
264	356,0	5,64	25,29	347,5	11,87	13,56
274	355,9	5,97	24,78	347,6	14,13	12,67
284	355,4	6,02	28,46	347,5	12,43	13,98
294	355,0	5,49	25,17	347,2	11,63	13,17

Para uma visualização gráfica dos dados apresentados na Tabela 6, os parâmetros dispostos nesta tabela foram também apresentados nos gráficos a seguir em função da temperatura.

A Figura 22 ilustra o comportamento da temperatura do pico de cristalização versus temperatura de tratamento térmico para os vidros TL1 e TL2. Observa-se que as variações ocorridas nas diferentes amostras foram pequenas porém um comportamento distinto pode ser constatado. Para a amostra TL1 observa-se claramente que T_p assume um máximo valor em torno de 265°C, enquanto para a amostra TL2 a temperatura de pico esboça um decaimento ligeiramente linear com o aumento da temperatura de nucleação.

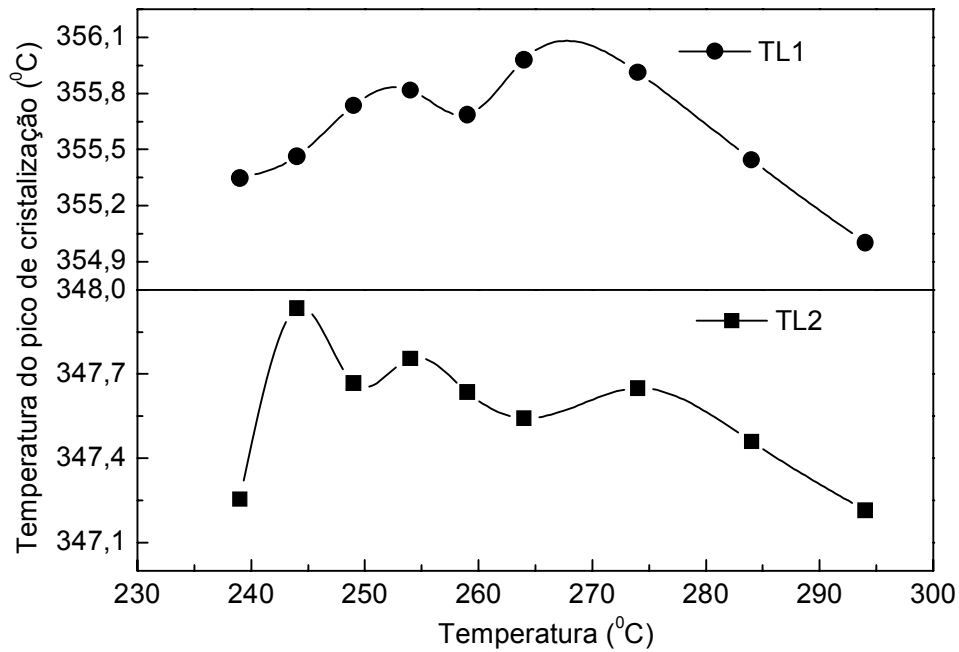


Figura 22: Temperatura do pico de cristalização para os vidros TL1 e TL2 versus temperatura de nucleação. A linha é apenas uma guia para os olhos.

A Figura 23 ilustra o comportamento da meia largura (W) em função da temperatura de nucleação nos vidros TL1 e TL2, construída a partir dos dados apresentados na Tabela 6. Ao contrário do observado na Figura 22, o comportamento da meia largura em função da temperatura de nucleação não ficou claramente definido porque os valores obtidos apresentaram variações tais que não permitem estabelecer outro comportamento senão um esboço linear, como indicado na Figura 23. Portanto, para amostra TL1 a meia largura manteve-se constante em torno de $5,5^{\circ}\text{C}$ enquanto para a amostra TL2 o valor da meia largura manteve-se aproximadamente constante em torno de $13,0^{\circ}\text{C}$.

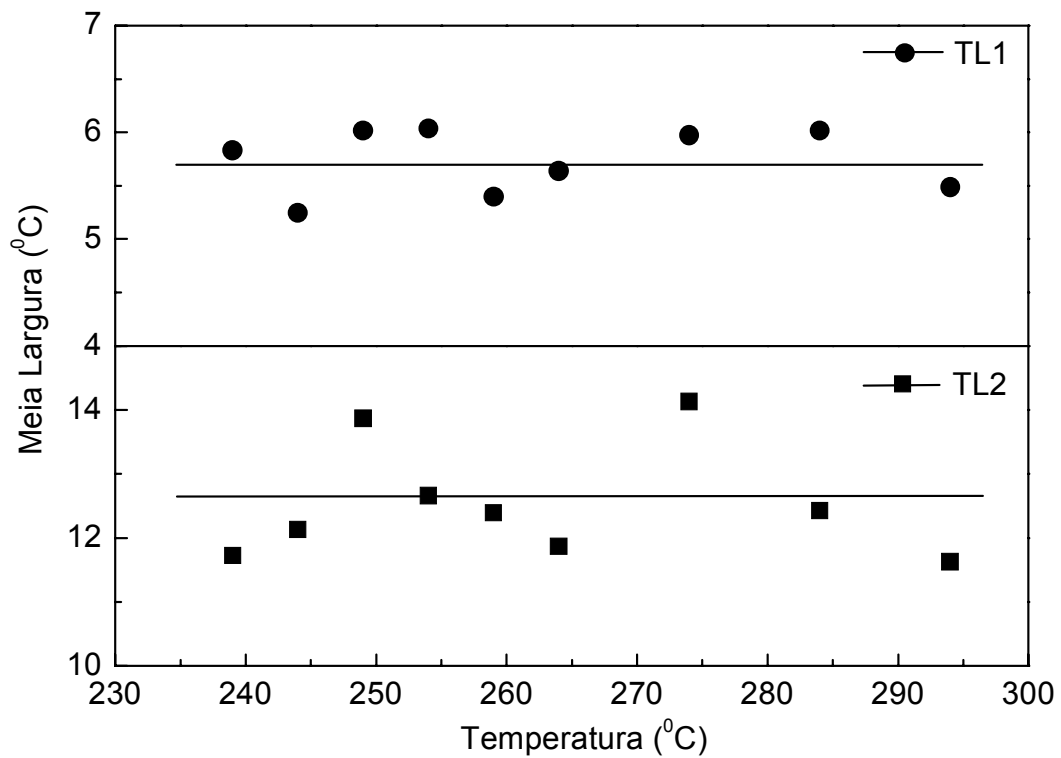


Figura 23: Gráfico da meia largura (W) do vidro TL1 e TL2 versus temperatura de nucleação. A linha é apenas uma guia para os olhos.

A Figura 24 ilustra o comportamento da altura do pico de cristalização (H) em função das temperatura de nucleação para os vidros TL1 e TL2. Para ambas as amostras observa-se um decréscimo aproximadamente linear em função do aumento da temperatura de nucleação. As variações observadas em H para as diferentes temperaturas de nucleação estão dentro do erro experimental de tal forma que o comportamento linear esboçado em cada caso pode ser assumido.

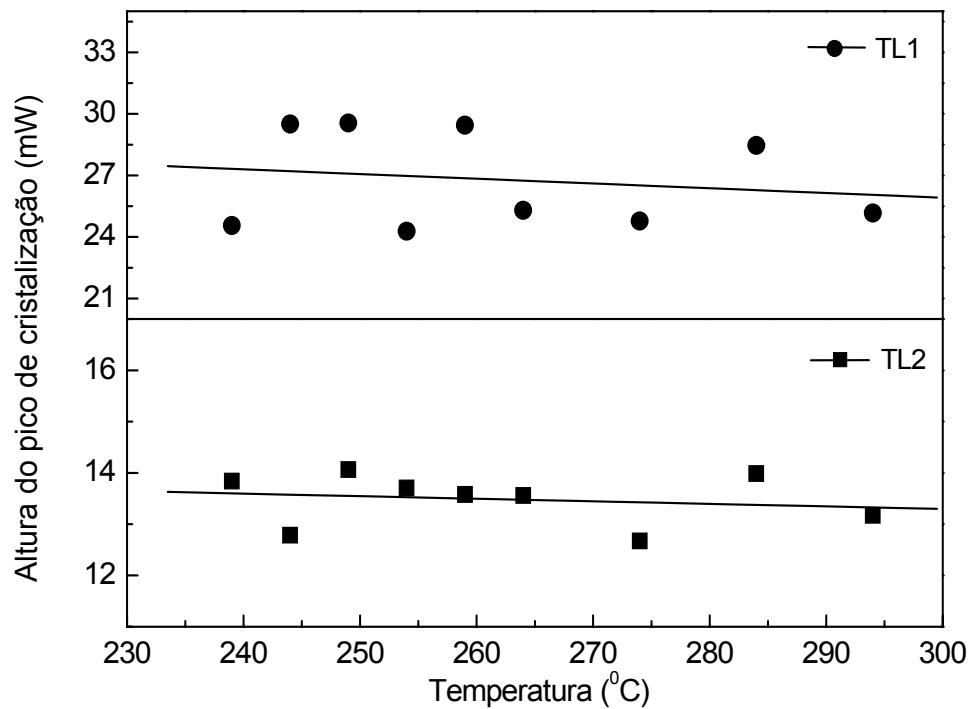


Figura 24: Gráfico da altura do pico de cristalização (H) do vidro TL1 e TL2 versus temperatura de tratamento térmico, a linha é apenas uma guia para os olhos.

A discussão sobre os resultados apresentados acima deve levar em conta que em um processo não isotérmico, utilizado aqui a técnica DSC, estão presentes a nucleação e o crescimento de cristais. Em um vidro, o número total de núcleos por unidade de volume (N) é dado pela soma de uma contribuição de nucleação superficial N_S , uma contribuição de nucleação volumétrica N_V e o número de núcleos formado no volume N_A durante a corrida DSC, tal que $N = N_S + N_V + N_A$.³³ Portanto, para estudos envolvendo processos não isotérmicos não deve ser desconsiderada a contribuição de N_A durante a interpretação dos resultados.

Recentemente, Ray e Day³² sugeriram uma maneira rápida e eficiente, usando Análise Térmica Diferencial (DTA), para a determinação da máxima taxa de nucleação em vidros, que posteriormente foi também estendido para a máxima taxa de crescimento.³⁴ Trata-se de um procedimento mais rápido e eficiente do que o caso usual para o estudo da nucleação em vidros. O método convencional para estudar a nucleação é baseado em etapas que envolvam

tratamentos térmicos prolongados seguidos de tratamentos térmicos específicos para crescimento para posterior contagem dos núcleos,³⁵ usando etapas de corte, polimento e observação por microscopia eletrônica de varredura. Os vidros estudados neste trabalho foram submetidos a procedimentos de tratamentos térmicos com posteriores ensaios DSC, como a proposta de Ray e Day.

A essência do método proposto por Ray e Day consiste em associar a altura do pico de cristalização (H) com a concentração de núcleos na matriz vítrea de tal forma que a altura do pico de cristalização seja proporcional à concentração de núcleos no vidro. Dessa forma, a medida da altura do pico de cristalização é uma medida direta da concentração de núcleos no vidro. Portanto, medindo-se a altura do pico de cristalização DSC para diferentes temperaturas de nucleação obtém uma representação da chamada curva de nucleação do vidro, representada por um gráfico H *versus* temperatura de nucleação.

A taxa de nucleação em um vidro (número de núcleos formados por unidade de volume por segundo) é função da temperatura e apresenta um máximo próximo da temperatura na qual a nucleação é máxima. O número de núcleos desenvolvidos em volume particular do vidro para temperaturas diferentes terá uma dependência idêntica à observada na curva da taxa de nucleação. Logo, espera-se que a altura do pico de cristalização H tenha um comportamento similar quando avaliado em função da temperatura de nucleação.³²

O estudo realizado no presente trabalho, além de procurar definir a curva de nucleação para os vidros $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$, teve o propósito de investigar outras propriedades também associadas aos picos de cristalização em uma curva DSC, como a temperatura do pico (T_p) e a meia largura do pico de cristalização (W), também em função da temperatura de nucleação. Da mesma forma que a altura do pico de cristalização H, os parâmetros T_p e W são sensíveis e respondem à temperatura de nucleação. O aumento na concentração de núcleos em um vidro causa um decréscimo em T_p e W de tal forma que um gráfico de T_p e W *versus* temperatura de

nucleação também pode ser usado para determinar a máxima temperatura de nucleação.³² Assim sendo, espera-se observar um mínimo em T_p e W versus temperatura de nucleação em torno da máxima temperatura de nucleação.

Na Figura 22 tem-se T_p versus temperatura de nucleação para os vidros TL1 e TL2. Para a amostra TL1 observa-se um ponto de mínimo local em torno de 259°C e para a amostra TL2 um mínimo local em torno de 264°C. Na Figura 23 tem-se W versus temperatura de nucleação para os vidros TL1 e TL2. Uma direta para ambas as amostras, a partir deste gráfico, e conclusiva não é possível, considerando as variações observadas. Entretanto, para a amostra TL2, nesta figura, os resultados experimentais sugerem que o mínimo observado em torno de 264°C provavelmente seja atribuído à máxima temperatura de nucleação, por apresentar um mínimo que concorda com o mínimo observado para mesma amostra na Figura 22. A Figura 24 apresenta uma tentativa de esboçar a curva de nucleação para os vidros TL1 e TL2. A possível explicação da não observação de um máximo nessas curvas, característico da máxima temperatura de nucleação, está no fato do baixo tempo de nucleação (20 minutos) usado nos ensaios. Estudos posteriores devem revelar também a influência do tempo de nucleação e esclarecer os resultados aqui obtidos.

6.5. Estudo detalhado da cristalização

Esta seção é dedicada ao estudo detalhado da cristalização no vidro TL2, em função do tamanho de partícula e da temperatura de nucleação, considerando a existência de três picos de cristalização, tomando a Figura 19 como referência. Para a análise da cristalização do vidro TL2, cada pico de cristalização na Figura 19 foi separado em três outros picos, considerando ajustes computacionais por mínimos quadrados utilizando-se 3 funções de Lorentz. Tal procedimento foi realizado com o objetivo de evidenciar os diferentes processos

de cristalização que o vidro sugere apresentar. Para os ajustes computacionais foi introduzida uma linha base como guia, delimitando um intervalo para o ajuste (truncamento) entre 300°C e 360°C. A Figura 25 ilustra o uso das funções de Lorentz utilizadas nos ajustes dos picos de cristalização.

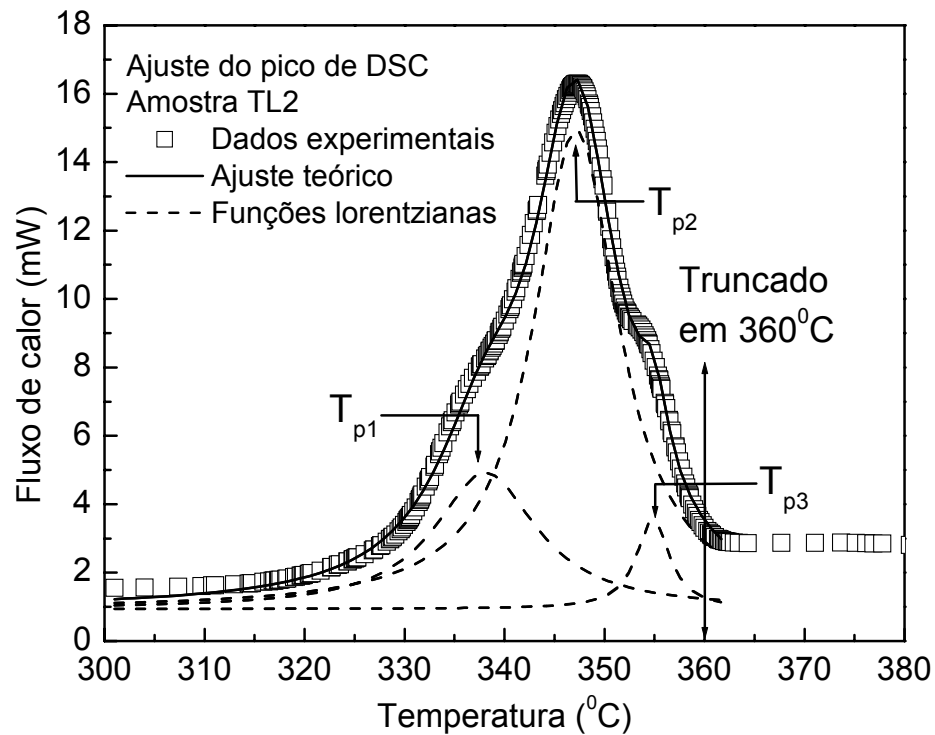


Figura 25: Ajustes computacionais do pico de cristalização do vidro TL2 utilizando três funções de Lorentz.

Usando o procedimento ilustrado na Figura 25, os dados apresentados na Figura 19 foram tratados e os resultados obtidos para as temperaturas associadas aos diferentes picos de cristalização (T_{p1} , T_{p2} e T_{p3}) foram resumidos na Tabela 7, em função do tamanho de partículas e das diferentes taxas de aquecimento (ϕ) na varredura DSC.

Tabela 7: Resumo das temperaturas para os picos de cristalização (T_{p1} , T_{p2} e T_{p3}) do vidro TL2, em função do tamanho de partículas e da taxa de aquecimento DSC.

Tamanho de partícula	$\phi = 2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$			$\phi = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$			$\phi = 7,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$			$\phi = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$		
	T_{p1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p3} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p3} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p3} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{p3} ($^{\circ}\text{C}$)
75-63 μm	325	332	344	331	339	349	334	343	351	338	347	354
63-45 μm	328	334	343	335	341	349	339	346	353	342	348	352
45-38 μm	328	333	343	335	340	349	340	344	353	344	349	361
<38 μm	323	328	345	330	335	351	334	339	355	341	344	356

Com os parâmetros resumidos na Tabela 7, as energias de ativação associadas aos três picos de cristalização no vidro TL2 foram determinadas a partir da Equação 9. A Figura 26 ilustra o gráfico de $\ln(T_{p1}^2/\phi)$ versus $1000/T_{p1}$, considerando o pico a mais baixa temperatura (pico 1), onde os pontos representam os resultados experimentais extraídos da Tabela 7 e as retas são os ajustes lineares realizados para diferentes tamanhos de partículas. A Figura 27 e a Figura 28 ilustram gráficos similares para os picos 2 e 3, respectivamente a temperatura intermediária e a mais alta temperatura. Como descrito anteriormente, a energia de ativação pode ser calculada por meio do coeficiente angular das retas encontradas por regressão linear nos gráficos das Figuras 26, 27 e 28. usando a Equação 9, esses valores determinados para diferentes tamanhos de partículas estão resumidos na Tabela 8:

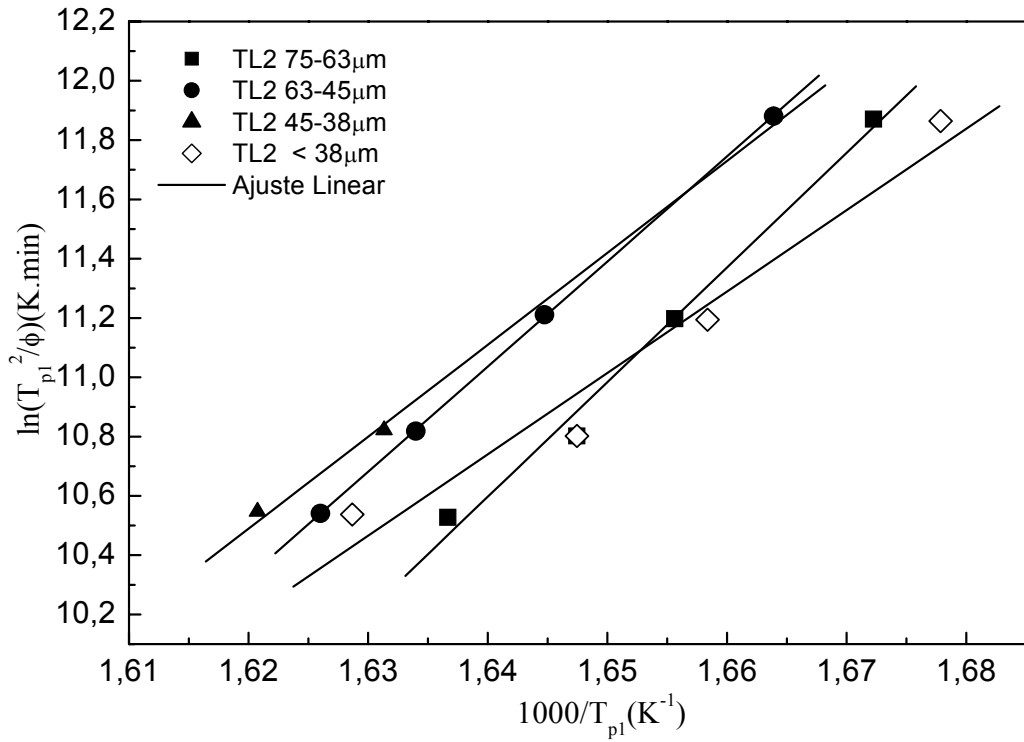


Figura 26: Gráfico de $\ln(T_{p1}^2/\phi)$ em função $1000/T_{p1}$ na matriz TL2 em função do tamanho de partícula.

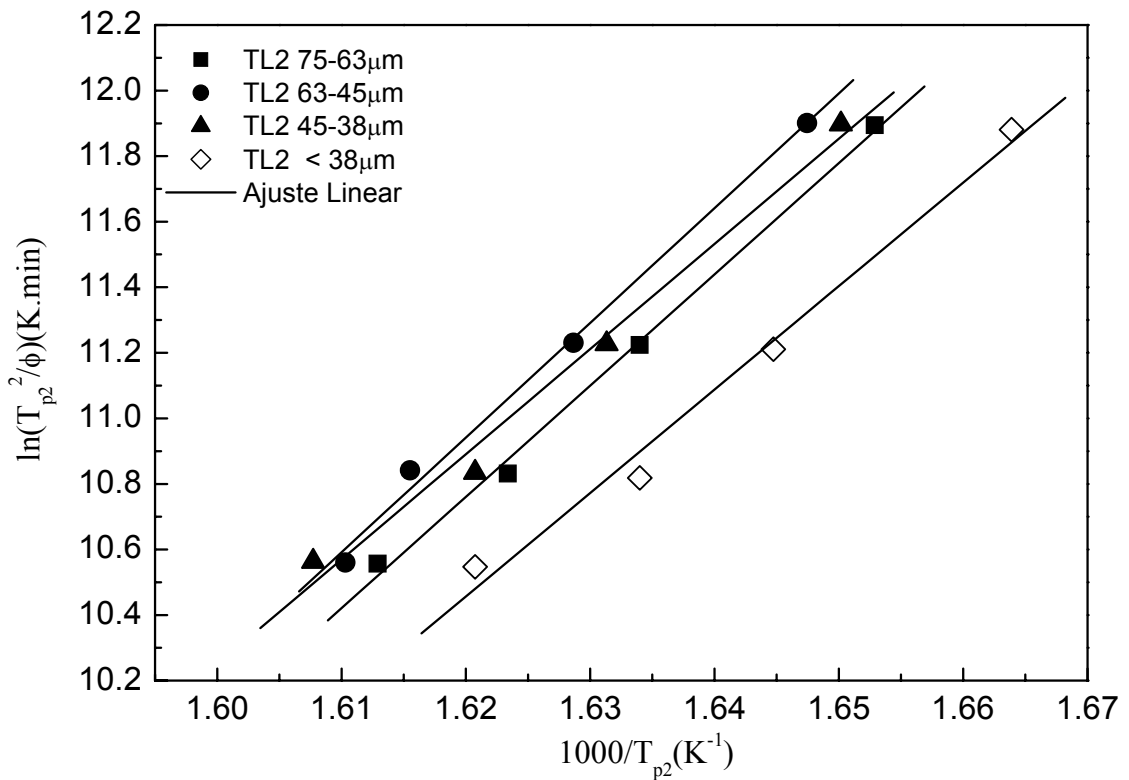


Figura 27: Gráfico de $\ln(T_{p2}^2/\phi)$ em função $1000/T_{p2}$ na matriz TL2 em função do tamanho de partícula.

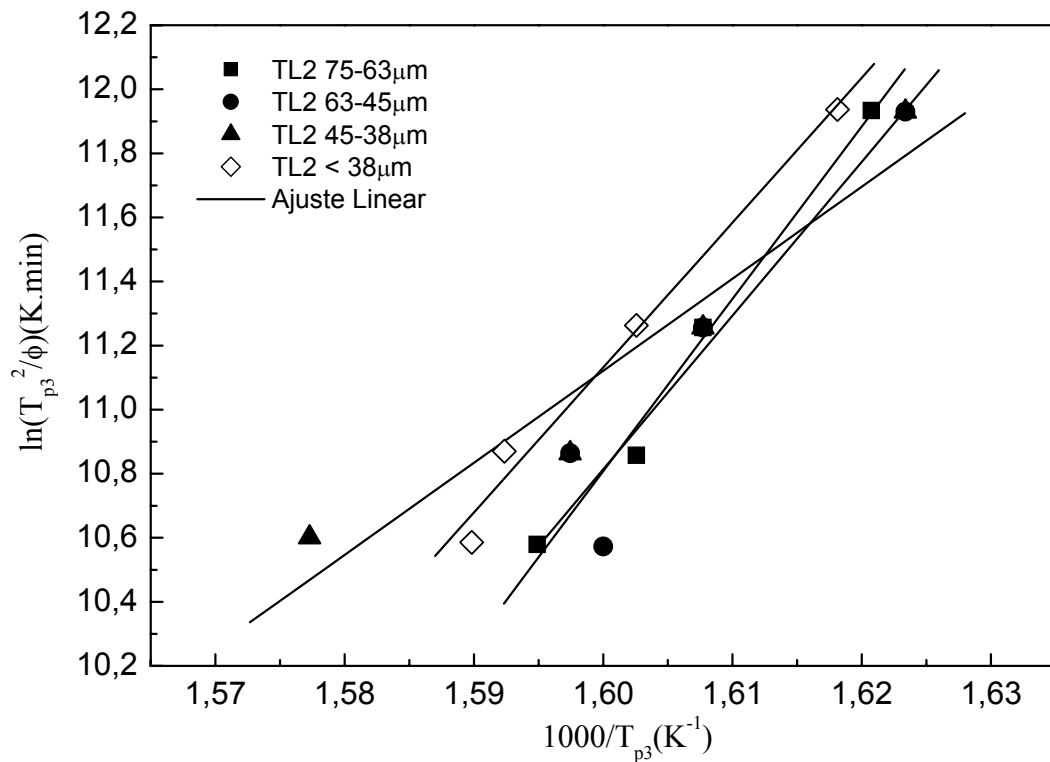


Figura 28: Gráfico de $\ln(T_{p3}^2/\phi)$ em função $1000/T_{p3}$ na matriz TL2 em função do tamanho de partícula.

Finalmente, as energias de ativação E_1 , E_2 e E_3 , associadas aos três picos de cristalização, foram dispostas na Tabela 8. Com base nesta tabela, a energia associada ao primeiro pico de cristalização (E_1) decresce de 321 KJ.mol^{-1} para 228 KJ.mol^{-1} à medida que diminui o tamanho de partícula. Para o segundo pico observa-se um pequeno aumento na energia para a amostra com tamanho de partícula $75\text{-}63\mu\text{m}$, apresentando o valor máximo de 290 KJ.mol^{-1} . Por outro lado, observa-se para o terceiro pico um valor mínimo de $E_3 = 238 \text{ KJ.mol}^{-1}$ para amostras com tamanho de partícula de $45\text{-}38\mu\text{m}$. Todavia, de um modo geral os valores de energia para os três picos de cristalização decrescem para partículas menores. Este fato pode ser explicado considerando que para partículas menores a transferência de calor é mais efetiva e como consequência, a energia necessária para a cristalização é menor.

Tabela 8: Valores das energias de ativação associadas aos três picos de cristalização, em função de diferentes tamanhos de partículas.

Tamanho de partícula	E_1 (KJ.mol ⁻¹)	E_2 (KJ.mol ⁻¹)	E_3 (KJ.mol ⁻¹)
75-63µm	321 ± 3	282 ± 1	447 ± 4
63-45µm	294 ± 0,2	290 ± 2	398 ± 10
45-38µm	257 ± 1	266 ± 3	238 ± 6
< 38µm	228 ± 4	262 ± 3	376 ± 4

A partir dos valores das energias de ativação (E_1 , E_2 e E_3 na Tabela 8), calculou-se o parâmetro de Avrami n usando a seguinte expressão:³⁶

$$n = \frac{2,5}{W} * \frac{RT_p^2}{E}, \quad (\text{Equação 15})$$

onde W representa a meia largura do pico de cristalização, R é a constantes dos gases, T_p representa a temperatura de pico e E a energia de ativação. O valor de n é uma referência que sugere o mecanismo de cristalização. Valores de n próximos de 2 indica cristalização superficial e valores próximos de 3 implica em cristalização volumétrica. Em outras palavras, um pico de cristalização estreito (W pequeno, n grande) implica cristalização volumétrica enquanto um pico largo (W grande, n pequeno) significa cristalização superficial.³² Considerando a Equação 15 e dos dados da Tabela 7 e da Tabela 8, os parâmetros de Avrami associados foram calculados e dispostos finalmente na Tabela 9.

Tabela 9: Cálculo do parâmetro de Avrami n , para os diferentes picos de cristalização em função do tamanho de partícula. Para o cálculo de n foram considerados os dados de DSC coletados a uma taxa de 10°C/minuto.

Tamanho de partícula	n_1	n_2	n_3
75-63µm	1,6	2,7	4,8
63-45µm	2,7	4,1	5,5
45-38µm	4,1	2,9	4,2
< 38µm	4,0	5,7	3,6

Observa-se na Tabela 9 que n_1 cresce de 1,6 até $\sim 4,0$ quando o tamanho de partícula diminui. Exceto para n_3 , que apresenta valores acima de 3,0 para todos os tamanhos de partícula, um comportamento similar também é observado para n_2 que cresce de 2,7 até 5,7 quando o tamanho de partícula diminui. Entretanto, os resultados sugerem que para partículas grandes a cristalização predominante é superficial enquanto para partículas pequenas a cristalização predominante é volumétrica. A razão para essa observação também pode ser atribuída ao fato que para partículas menores a transferência de calor se processa mais efetivamente e dessa forma, como há uma competição entre a cristalização superficial e volumétrica, a cristalização volumétrica prevalece sobre a cristalização superficial.

6.6. Cristalização em função do tamanho de partícula

Para o estudo detalhado da cristalização, os vidros $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL1 e TL2), com tamanho de partícula de $75-63\mu\text{m}$, foram tratados termicamente por 20 minutos em diferentes temperaturas entre T_g e T_x , e a seguir uma corrida DSC foi realizada para cada amostra. Os picos de cristalização nas curvas DSC foram ajustadas por funções lorentzianas, para os diferentes ensaios, com o objetivo de separar parâmetros como a temperatura de pico (T_p), a altura (H) e meia largura (W) de cada pico de cristalização. A Figura 29 apresenta um resumo para os vários picos de cristalização nas curvas DSC, para diferentes temperaturas de nucleação, como indicado nas legendas de cada gráfico. Observou-se que em todos os casos as temperaturas T_g e T_x mantiveram-se por volta de 264°C e 328°C , respectivamente. A Figura 30 segue as mesmas linhas que a Figura 29, contudo na Figura 30 foi ajustada somente com uma função lorentziana pois não houve presença de assimetrias para tamanho de partícula maior (Figura 18) observou-se que em quase todos os casos as temperaturas T_g e T_x mantiveram-se constantes em 264°C e 339°C , somente na temperatura de nucleação 319°C

foram usadas três ajustes computacionais, pois nesta temperatura ocorreu assimetrias, isto pode estar relacionado a um alto tempo de tratamento térmico. Se TL1 e TL2 forem comparados verifica-se que o tratamento térmico deslocou a temperatura do pico de cristalização para alta temperatura de 328°C (TL2) para 339°C (TL1).

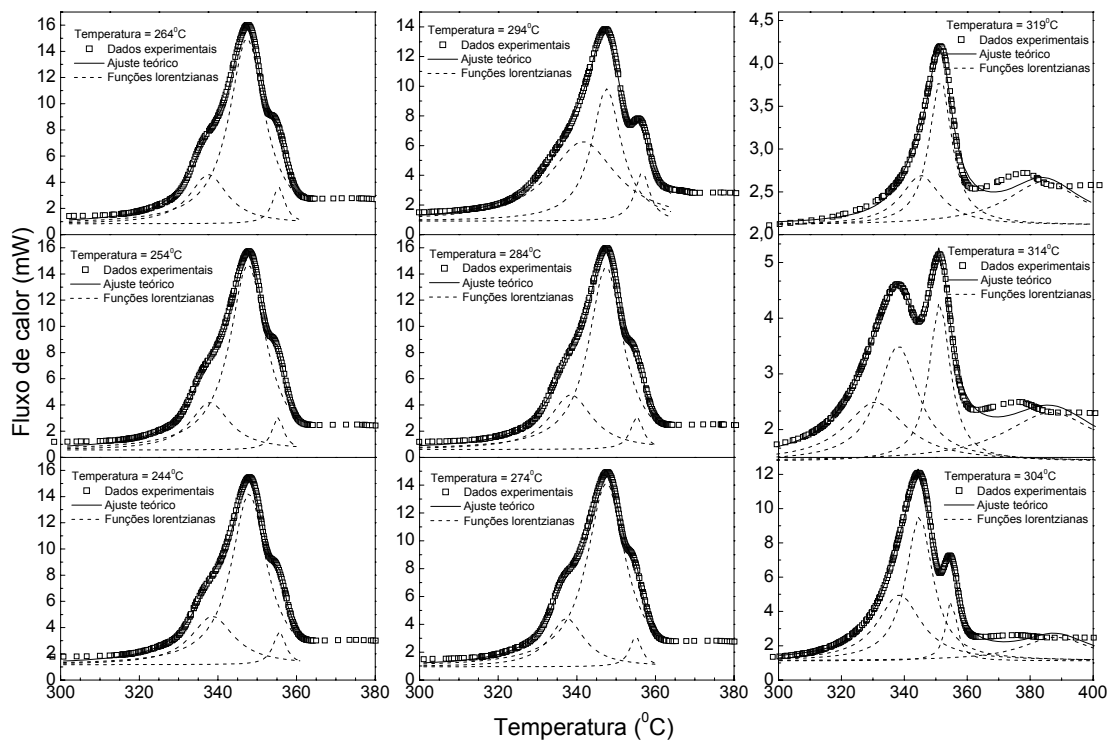


Figura 29: Picos de cristalização DSC para o vidro TL2, incluindo os ajustes computacionais usando funções lorentzianas, para diferentes temperaturas de nucleação. As curvas apresentadas foram coletadas a uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto.

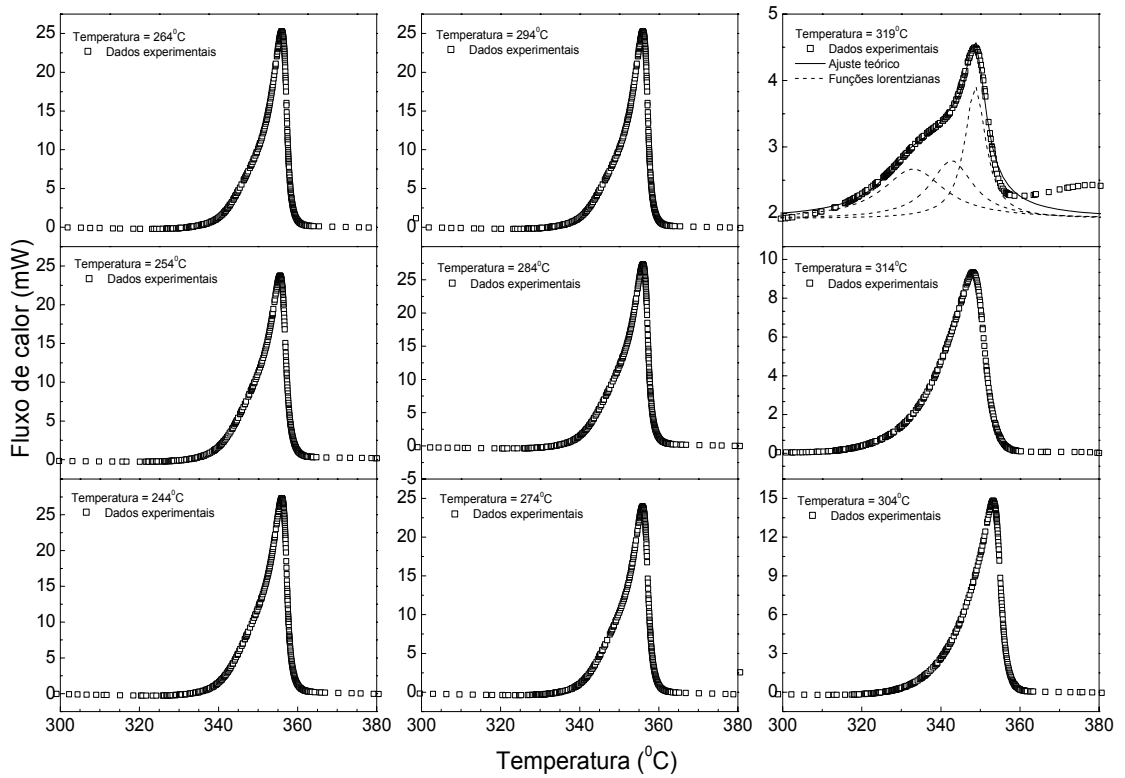


Figura 30: Picos de cristalização DSC para o vidro TL1, incluindo o ajuste computacional usando função lorentziana, para diferentes temperaturas de nucleação. As curvas apresentadas foram coletadas a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

A Figura 31, ilustra em detalhes como os parâmetros T_p , H e W foram obtidos a partir de cada função de Lorentz no ajuste computacional.

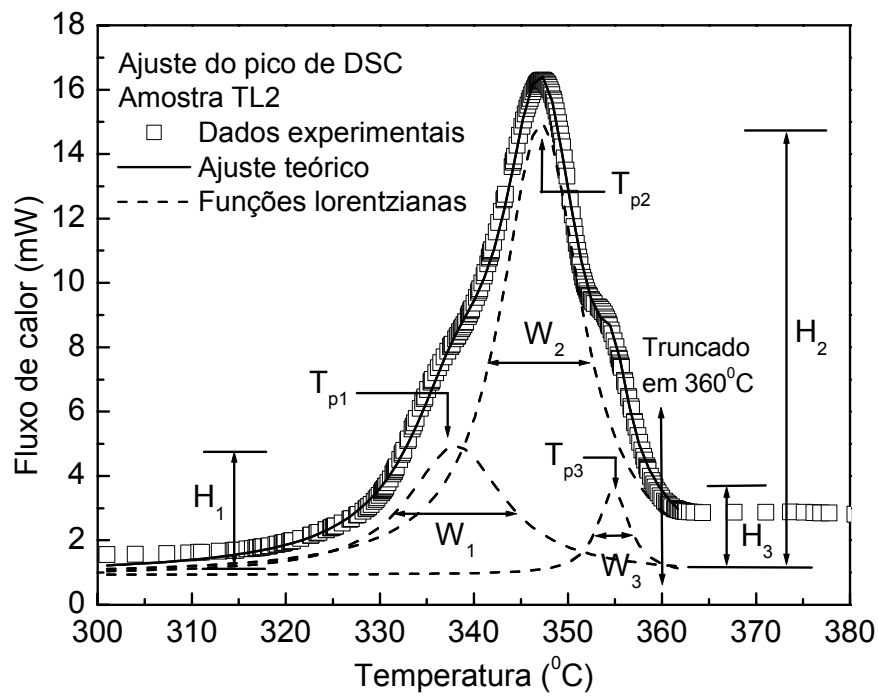


Figura 31: Figura ilustrativa do ajuste computacional do pico de cristalização do vidro TL2 utilizando três funções de Lorentz truncada em 360°C, onde H_n é a altura do pico de cristalização, T_{pn} é a temperatura do pico de cristalização e W_n é a meia largura, sendo n igual a 1, 2 e 3.

A partir dos ajustes computacionais dos picos de cristalização nas curvas DSC apresentadas na Figura 31, os parâmetros T_p , H e W foram obtidos. A Figura 32 e apresenta a dependência da temperatura dos três picos de cristalização T_p em função da temperatura de nucleação do vidro TL2.

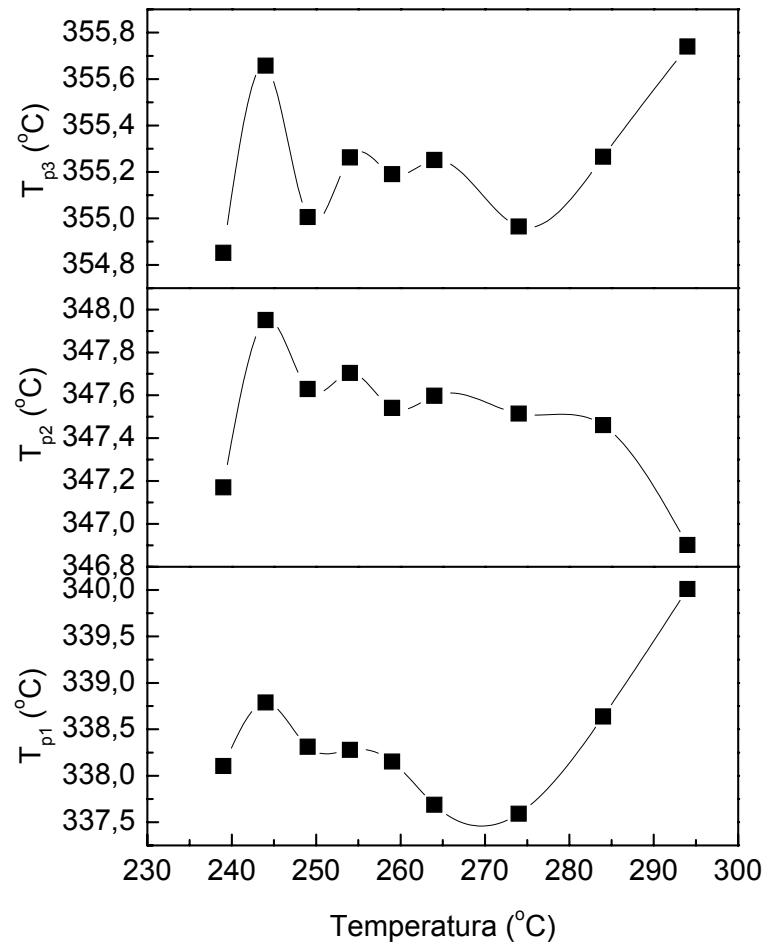


Figura 32: Gráficos do vidro TL2 temperatura do pico de cristalização (T_{p1} , T_{p2} e T_{p3}) versus temperatura de nucleação. A linha é apenas uma guia para os olhos.

Observa-se na Figura 32 que a temperatura de pico T_{p2} mantém-se aproximadamente constante em torno de $347,6^{\circ}\text{C}$ até a temperatura de nucleação de 284°C , quando esboça um deslocamento para $347,0^{\circ}\text{C}$. Por outro lado, T_{p3} e T_{p1} apresentam um mínimo característico em torno da temperatura de nucleação de 270°C .

A Figura 33 apresenta a dependência das meias largas W_1 , W_2 e W_3 em função da temperatura de nucleação enquanto a Figura 34 apresenta a dependência das alturas H_1 , H_2 e H_3 em função da temperatura de nucleação do vidro TL2.

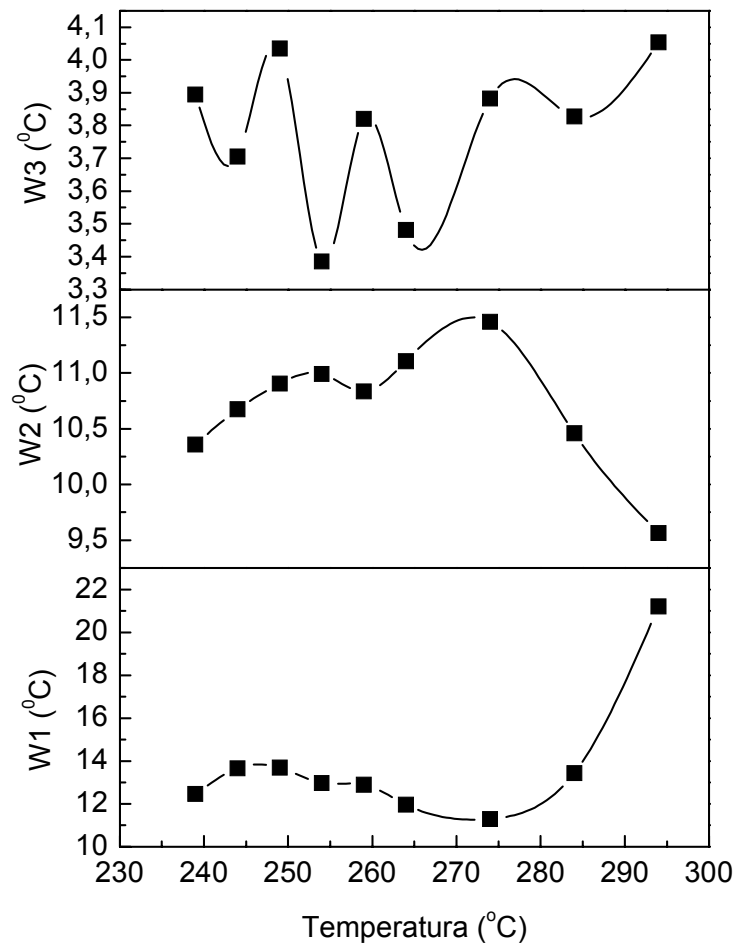


Figura 33: Gráficos de meia largura (W_1 , W_2 e W_3) do vidro TL2 versus temperatura de nucleação. A linha é apenas uma guia para os olhos.

Na Figura 33 observa-se que a meia largura W_3 não apresenta um padrão definido em função da temperatura de nucleação. Porém, observa-se claramente um máximo para W_2 e um mínimo para W_1 em torno da temperatura de nucleação de 274°C .

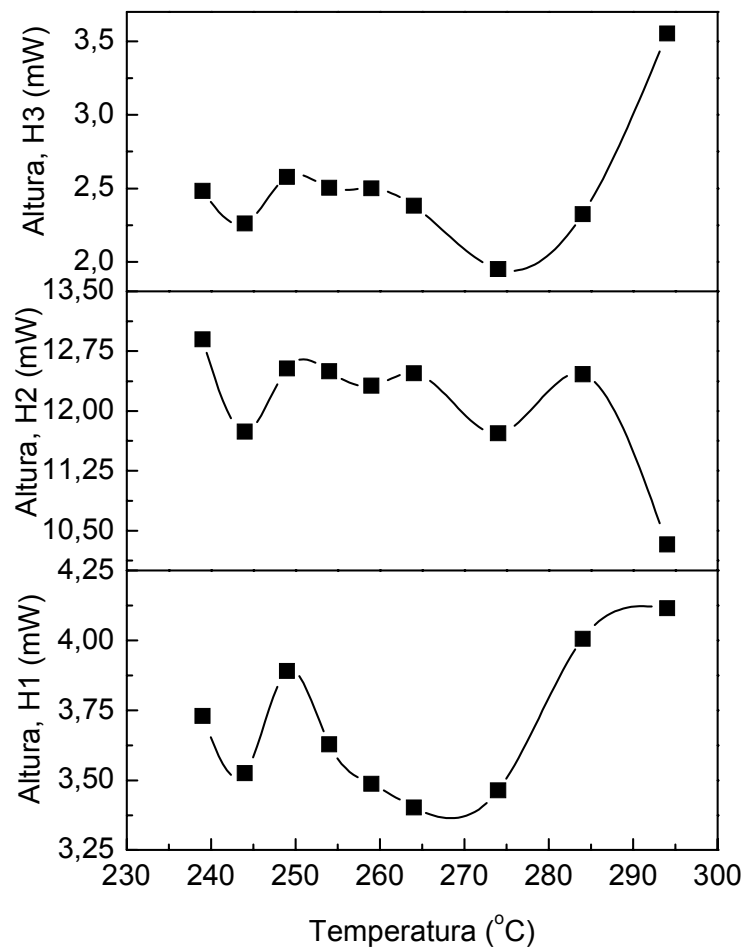


Figura 34: Gráficos da altura do pico de cristalização (H_1 , H_2 e H_3) do vidro TL2 versus temperatura de nucleação. A linha é apenas uma guia para os olhos.

Na Figura 34 observa-se claramente um mínimo local em torno de 270°C para H_1 e 274°C para H_2 e H_3 , em contraste com o comportamento esperado. Os parâmetros T_p , H e W aqui apresentados não devem ser avaliados isoladamente. Enquanto se espera um aumento progressivo na altura do pico de cristalização (H) na curva DSC com o aumento da temperatura de nucleação, passando por um máximo quando a nucleação for máxima, a temperatura do pico (T_p) desloca-se para baixas temperaturas, passando por um mínimo quando a nucleação for máxima. Analogamente, a meia largura (W) também exibe um mínimo quando a nucleação no vidro for máxima.³² Na Figura 34 não se observa explicitamente o máximo esperado para a altura do pico (H) em função da temperatura de nucleação, porém na Figura 32 e na Figura 33 observa-se um mínimo em torno de 270°C para

T_p e W , para o primeiro pico de cristalização. Para atribuir com certeza esta temperatura como a máxima temperatura de nucleação no vidro, necessariamente um máximo deveria ser observado para H , referente ao mesmo pico de cristalização. O fato de não ser observado explicitamente tal comportamento pode ser atribuído a dois fatores: *i*) o baixo tempo utilizado para a nucleação dos vidros (20 minutos) e *ii*) a interconexão entre os parâmetros dos diferentes picos de cristalização durante os ajustes computacionais.

Para vidros com elevada estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$), como os silicatos, o tempo de nucleação não desempenha um papel decisivo nos estudos por processos não isotérmicos. Porém, em vidros com baixa estabilidade térmica este fato não pode ser desprezado. Se a estabilidade térmica é baixa há uma flutuação grande no número de núcleos para uma dada temperatura de nucleação. Portanto, em tais casos, há a necessidade de, para cada temperatura de nucleação, saturar o número de núcleos na matriz vítrea como uma forma de normalizar o número de núcleos.

6.7. Espectroscopia no infravermelho dos vidros teluretos

A estrutura dos vidros teluretos (TL1 e TL2) foi analisada ainda por espectroscopia no infravermelho na região do infravermelho médio no intervalo de $1000-400\text{cm}^{-1}$. A Figura 35 apresenta os espectros no infravermelho para o vidro TL1 em função de tratamentos térmicos realizados a 274°C , 304°C , 314°C e 319°C por 5 minutos, em forno elétrico convencional. Esta figura ilustra ainda o espectro infravermelho para o vidro natural (como preparado). A Figura 36, por sua vez, apresenta os espectros no infravermelho para o vidro TL2 em função de diferentes temperaturas de tratamento térmico.

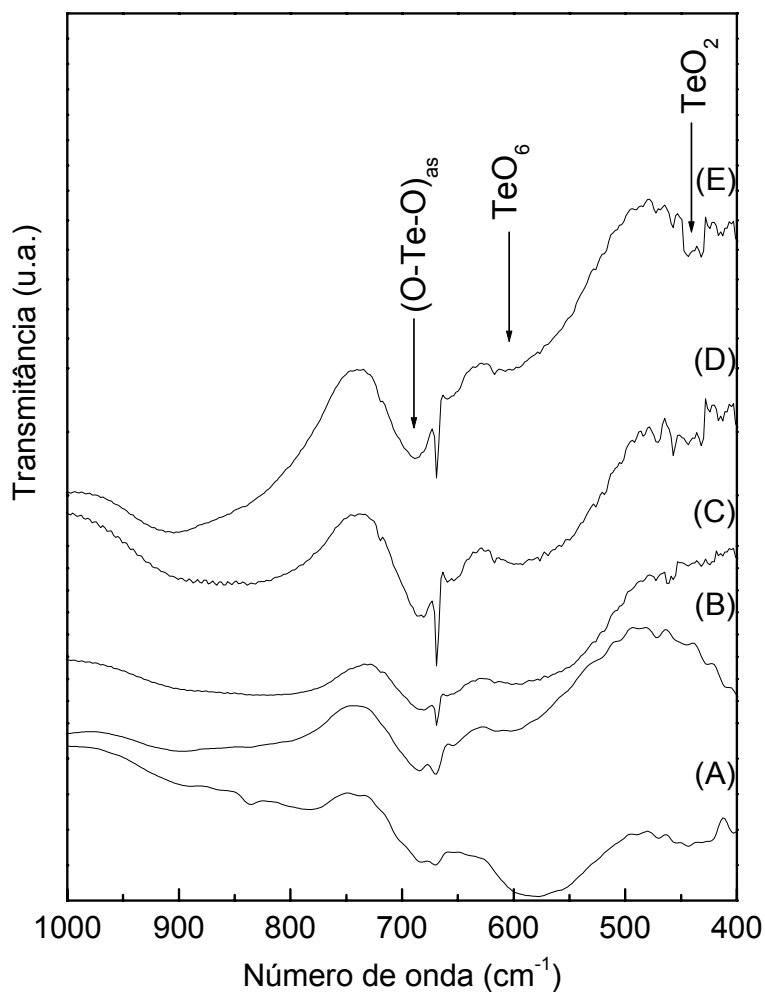


Figura 35: Espectros no infravermelho da matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ com recozimento (TL1), tratados termicamente por 5 minutos em diferentes temperaturas: (A) vidro natural, (B) 274°C , (C) 304°C , (D) 314°C , (E) 319°C .

Com base na literatura especializada, as bandas de absorção do infravermelho localizadas em 730 cm^{-1} , para vidros teluretos, estão associadas ao *stretching* assimétrico nas ligações O-Te-O ou Te-O⁻, enquanto as bandas localizadas em torno de 610 cm^{-1} referem-se a vibrações do grupo TeO_6 .³⁷ Por outro lado, as bandas localizadas em torno de $440-470\text{ cm}^{-1}$ e $680-750\text{ cm}^{-1}$ referem-se a vibrações do grupo TeO_2 ,³⁸ e ainda bandas próximas de 660 cm^{-1} e 780 cm^{-1} referem-se ao *stretching* simétrico no grupo TeO_2 , no tetraedro TeO_4 .³⁹

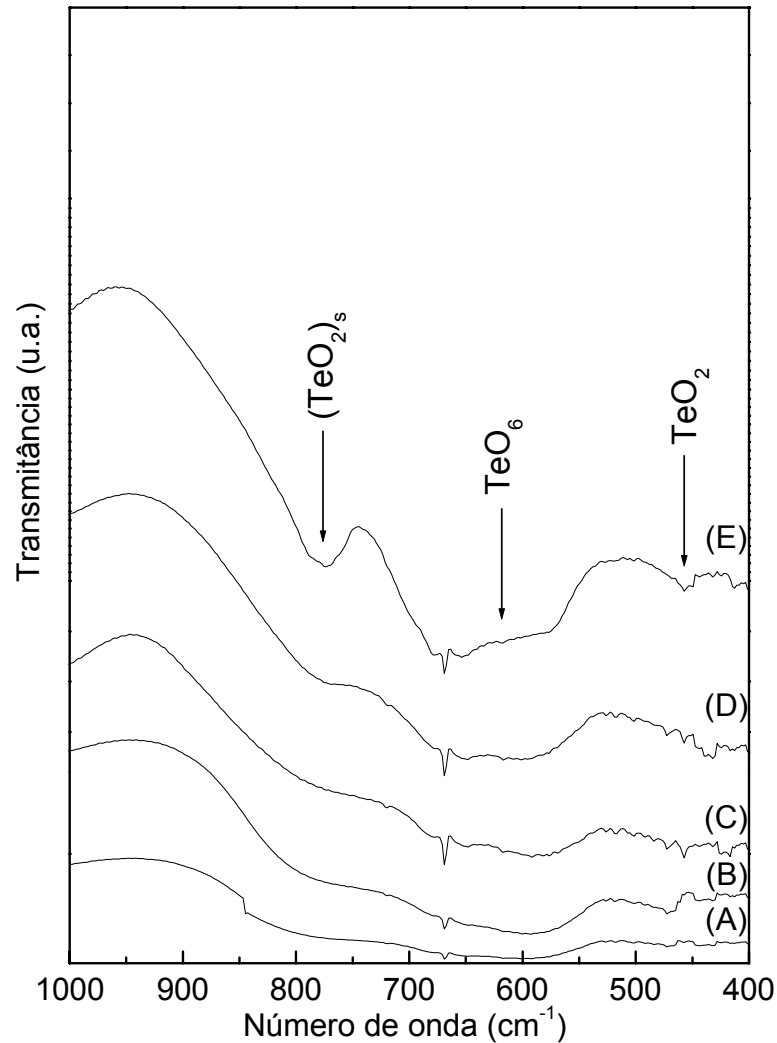


Figura 36: Espectro no infravermelho da matriz 20Li₂O-80TeO₂ sem recozimento (TL2), tratados termicamente por 5 minutos em diferentes temperaturas: (A) vidro natural, (B) 274°C, (C) 304°C, (D) 314°C, (E) 319°C.

Na Figura 35 e na Figura 36, as bandas de absorção no infravermelho foram indexadas considerando as referências 37, 38 e 39. As principais bandas de absorção para o vidro TL1 (Figura 35) estão em torno de 680 cm⁻¹, 610 cm⁻¹ e 460 cm⁻¹. Exceto pela banda localizada em torno de 460 cm⁻¹, as demais permanecem inalteradas com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A presença destas bandas nos espectros da amostra TL1 indica que a estrutura do vidro continua em um estado amorfo mesmo quando o vidro é submetido a um tratamento térmico à temperatura de 319°C.

Para o vidro TL2 (Figura 36) as mesmas bandas observadas no vidro TL1 também estão presentes. Porém, observa-se o surgimento de uma banda em torno de 760 cm^{-1} , referente ao *stretching* simétrico no grupo TeO_2 , com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A presença desta banda no espectro infravermelho do vidro TL2 é uma característica da presença da fase cristalina do rutilo (TeO_2).⁴⁰

Os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho, para os vidros TL1 e TL2, concordam com os resultados obtidos anteriormente por difração de raios-X. Em resumo, enquanto na amostra TL1 as alterações estruturais não conduzem a uma ordem de longo alcance, mantendo a característica amorfa neste vidro, na amostra TL2 o efeito de um tratamento térmico a 314°C leva à cristalização da fase TeO_2 dispersa na matriz vítrea, resultando em uma vitro-cerâmica.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ foram preparados pelo método de resfriamento rápido (*melt quenching*) e estudados segundo suas propriedades estruturais e térmicas. Os estudos estruturais, utilizando-se a técnica de difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho, revelaram que os vidros previamente tratados termicamente (TL1), para aliviar as tensões, após preparação, mostraram-se mais resistentes à cristalização, mantendo-se um estado amorfo mesmo quando tratado termicamente a temperaturas bem próximas, à T_x deste vidro, enquanto os vidros que não receberam este tratamento térmico (TL2) favorecem a cristalização da fase TeO_2 na matriz vítrea, dando origem a uma vitro-cerâmica.

A razão das conclusões apresentadas no parágrafo anterior foi elucidada considerando estudos das propriedades térmicas destes vidros a partir da técnica de Calorimetria Diferencial

de Varredura (DSC). Com esta técnica foi possível verificar que, enquanto a temperatura de transição vítrea mantém-se essencialmente a mesma para ambas as amostras estudadas, o vidro TL1 exibe uma temperatura de início da cristalização (T_x) aproximadamente 20°C acima daquela exibida para o vidro TL2. Estes resultados sugerem que o tratamento térmico dado ao vidro TL1 para aliviar as tensões destrói grande parte dos núcleos instáveis formados durante o processo de *quenching*, deslocando com isso a temperatura de início da cristalização para temperaturas mais elevadas.

Os estudos realizados nos vidros TL2 em função do tamanho de partículas e da temperatura de nucleação permitiram avaliar separadamente os picos de cristalização DSC para estes vidros e estimar, a partir de mínimos locais observados nas temperaturas dos picos de cristalização e das correspondentes meias-larguras, em função da temperatura de nucleação, que a nucleação é máxima neste vidro em torno de 270°C, embora tal fato não tenha sido claramente evidenciado no parâmetro altura do pico de cristalização.

As propriedades dos vidros teluretos aqui investigadas estimulam o estudo detalhado como uma continuidade deste trabalho, considerando que algumas delas não foram satisfatoriamente compreendidas, especialmente os mecanismos que envolvem a nucleação e cristalização nestes vidros.

8. REFERÊNCIAS

- 1 ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O. Vidros, *Química Nova na Escola*, p.9-19, 2001.
- 2 VOGEL, E.M. Glasses as Nonlinear Photonic Materials, *Journal of the American Ceramic Society*, v.72, p.719-724, 1989.
- 3 ARAÚJO, E.B. Estudando Vidros por Meio de Análise Térmica Diferencial, UFSCar, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v.20, p.359-362, 1998.
- 4 ARAÚJO, E.B. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia, UFSCar, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v.19, p.325-330, 1997.
- 5 WENG, L.; HODGSON, S.N.B. Multicomponent Tellurite Thin Film Materials With High Refractive Index, *Optical Materials*, v.19, p.313-317, 2002.
- 6 SABADEL, J.C.; ARMAND, P.; CACHAU-HERREILLAT, D.; BALDECH, P.; DOCLLOT, O.; IBANEZ, A.; PHILIPPOT, E. Structural and Nonlinear Optical Characterizations of Tellurium Oxide-Based Glasses: TeO₂-BaO-TiO₂, *Journal of Solids State-Chemist*, v.132, p.411-419, 1997.
- 7 YAKHKIND, A.K. Tellurite Glasses, *Journal of the American Ceramic society*, v.49, p.670-678, 1966.
- 8 LINES, M.E. Oxide Glasses for Fast Photonic Switching-A Comparative-Study, *Journal of Applied Physics*, v.69, p.6876-6884, 1991.
- 9 ZARZYCKI, J. **Glasses and Vitreous State**, Cambridge University Press Cambridge, 1982.
- 10 DOREMUS, R. H. **Glass Science**, John Wiley & Sons, Inc, NY, 1973.
- 11 GUPTA, P.K. Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.195, p.158-164, 1996.
- 12 ZACHARIASEN, W.H., *Journal of Americ Chemist Society*, v.54, p.3841, 1932.

- 13 SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OHTSUKA, A; TONOKAWA, M Raman-Spectra of $\text{MO}(1/2) - \text{TeO}_2$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs and TL) Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.144, p.128-144, 1992.
- 14 NEOV, S.; GERASSIMOVA, I; KREZHOV, K; SYDZHIMOV, B; KOZHUKHAROV, V Atomic Arrangement in Tellurite Glasses Studied by Neutron-Diffraction, *Physica Status Solid A-Applied Research*, v.47, p.743-750, 1978.
- 15 BRADY, G. W. Structure of Tellurium Oxide Glass, *Journal of Chemical Physics*, v.27, p.300-303, 1957.
- 16 BALAYA, P.; SUNANDANA, C. S. Mixed Alkali Effect in the $30[(1-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}]:70\text{TeO}_2$ Glass System, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.175, p.51-58, 1994.
- 17 WENG, L.; HODGSON, S.N.B. Multicomponent Tellurite thin Film Materials with High Refractive Index, *Optical Materials*, v.19, p.313-317, 2002.
- 18 JAYASINGHE, G. D. L. K.; BANDARANAYAKA, P.W.S.K.; DISSANAYAKE, M.A.K.L.; GUNAWARDANE, R.P. Ionic Conductivity of Glasses in the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$, *Solid State Ionics*, v.78, p.199-202, 1995.
- 19 TANAKA, K. et al. Second Harmonic generation in electrically poled $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.185, p.123-126, 1995.
- 20 ZANOTTO, E.D.; GUIMARÃES, L.M. Cristalização e taxa Crítica de Resfriamento para Vitrificação do Poli (Sebacato de Decametileno), *Química Nova*, v.26, p.202-207, 2003.
- 21 VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**, Ed. Edgard Blucher Ltda., 1973.
- 22 VOLMER, M.; WEBER, A., *Z. Physics Chemist*, v.119, p.277, 1925.
- 23 BECKER, R.; DORING, W., *Ann. Physics*, v.24, p.719, 1935.

- 24 KISSINGER, H.E. Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v.57, p.217-221, 1956.
- 25 LEE, S.W.; SHIM, K.B.; AUH, K.H.; KNOTT, P. Activation Energy of Crystal Growth in PbTiO₃ Glass Using Differential Thermal Analysis, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.248, p.127-136, 1999.
- 26 LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, Série Instituto de Macromoléculas, Ed. e-papers, p.247-253, 2001.
- 27 PELAIO, L.H.Z. *Transições de Fases Estruturais em Cerâmicas de PbZr(1-x)Ti(x)O₃ (PZT) Estudadas por Espectroscopia no Infravermelho*, Ilha Solteira, 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.
- 28 STUART, B. **Modern Infrared Spectroscopy**, 2nd edition, p.1-18, 1996.
- 29 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**, Editora Unesp, São Paulo, p.13-31, 1996.
- 30 VAN VLACK, LAWRENCE H. **Ordenação Atômica nos Sólidos**. In: Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais. Rio de Janeiro-RJ: Campus, p. 115-119, 1988.
- 31 GOBBO, L.A. *Os Compostos do Clínquer Portland: Sua Caracterização por Raios-X e quantificação por Refinamento de Rietveld*, São Paulo, 2003. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia), – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- 32 RAY, C.S.; DAY, D.E. Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal Analysis, *Journal of Americ Ceramic Society*, v.73, p.439-442, 1990.

- 33 MAROTTA, A.; BURI, A.; BRANDA, F. Nucleation in Glass and Differential Thermal-Analysis, *Journal of Materials Science*, v.16, p.341-344, 1981.
- 34 MA, H.L.; MATECKI, M. , ZHANG, X.H.; ROGARD, S. Determination on the Nucleation and Crystal Growth Rate Curves of a Chalcogenide Glass from DSC Experiments, *Journal of Materials Science Letters*, v.16, p.21-22, 1997.
- 35 ZANOTTO, E.D.; GALHARDI, A. Experimental Test of General Theory of Transformation Kinetics: Homogeneous Nucleation in a $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ Glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.104, p.73-80, 1988.
- 36 AUGIS, J.A.; BENNETT, J.E. Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method, *Journal of Thermal Analysis*, v.13, p.283-292, 1978.
- 37 O'DONNELL, M.D.; MILLER, C.A.; FURNISS, D.; TIKHOMIROV, V.K.; SEDDON, A.B. Fluorotellurite Glasses With Improved Mid-Infrared Transmission, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.331, p.48-57, 2003.
- 38 NOGUERA, O.; MERLE-MÉJEAN, T.; MIRGORODSKY, A.P.; SMIRNOV, M.B.; THOMAS, P.; CHAMPARNAUD-MESJARD, J.C. Vibrational and Structural Properties of Glass and Crystalline Phases of TeO_2 , *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.330, p.50-60, 2003.
- 39 SHALTOUT, I.; YI TANG; BRAUNSTEIN, R.; SHAISHA, E.E. FTIR Spectra and Some Optical Properties of Tungstate-Tellurite Glasses, *Journal Physics Chemist Solids*, v.57, p.1223-1230, 1996.
- 40 NYQUIST, R.A.; KAGEL, R.O. **Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm^{-1})**, New York and London, 1971.