



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
Faculdade de Ciências – Campus de Bauru
Faculdade de Engenharia – Campus de Ilha Solteira

Elio Idalgo

Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos

Ilha Solteira – SP

2009

Elio Idalgo

Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo.

Ilha Solteira – SP

2009

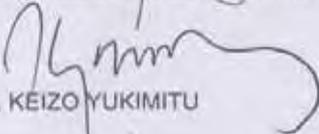
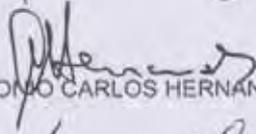
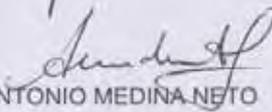
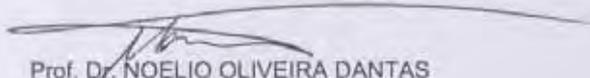
FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

I18p	<p>Idalgo, Elio. Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos / Elio Idalgo. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2009. 128 f. : il.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009</p> <p>Orientador: Eudes Borges de Araújo Bibliografia: p. 121-128</p> <p>1. Telúrio. 2. Vidro. 3. Cristalização. 4. Calorimetria diferencial de varredura (DSC). 5. Raman, Espectroscopia de.</p>
------	---

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ELIO IDALGO JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 06 dias do mês de março do ano de 2009, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Biblioteca - UNESP/Ilha Solteira, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Prof. Dr. ANTONIO CARLOS HERNANDES do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. ANTONIO MEDINA NETO do(a) Universidade Estadual de Maringá, Prof. Dr. NOELIO OLIVEIRA DANTAS do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de Uberlândia, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de ELIO IDALGO JUNIOR, intitulado "PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DE VIDROS TELURETOS". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO
Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Prof. Dr. ANTONIO CARLOS HERNANDES
Prof. Dr. ANTONIO MEDINA NETO
Prof. Dr. NOELIO OLIVEIRA DANTAS

Dedico este trabalho a minha família: Elio Idalgo, Elizabeth Idalgo, Rodrigo Idalgo, João Idalgo e Fernando Idalgo, 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 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 Rosemary Galana Gerlin e Tarsília Maria de Souza pela atenção e amizade.

Às secretárias da seção de Pós-Graduação de Bauru e Ilha Solteira: Andressa Castro Talon, Djanira Maria Amaral, Ana Lúcia G. Crivellari, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino, Onilda de Oliveira Akasaki pela atenção fornecida em todas as ocasiões necessárias.

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, Mário Pinto Carneiro Júnior e Levi Jacinto Vieira Júnior pela amizade e orientações prestadas.

Agradeço aos Professores Dr. Antonio Gomes de Souza Filho e Dr. Josué Mendes Filho, da Universidade Federal do Ceará (UFC), pela cooperação científica e pelas discussões sobre os resultados de espectroscopia Raman. Agradeço também a Dr. Arian Paulo de Almeida Moraes pela realização das medidas de espectroscopia Raman.

Aos colegas e amigos: Reginaldo Naves, Lidiane Reis, Clara Reis, Banarji Behera, Michela, William, Cícero, Augusto, Paulo, Alailson, Giovana, Aline, Denise, Nair, Reginaldo Mendonça, Sílvia, Raphael, Eduardo Gonçalves, Salmo, Homero, Tiago, Maria Carolina, Elton, Anderson Felix, Anderson Maurity, Ângelo, Bruno, Ellen, Gilberto, Fabrícia, Rudi, Fernando, Francine, Cristiano, Daniela, Acelino, Lucas, Guilherme Torsoni, Guilherme Ferreira, João Borges, Ricardo de Brito, Juliana, Julio, Niléia, Suelino, Valdecir, Vanessa Orsi, Ivan, Reginaldo Soares, Milena, Renata, Andréia, Adriano, Michael, Larissa, Juliana Jorge 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.

Agradeço a Maristela dos Santos que gentilmente atendeu o meu pedido com amor e carinho.

Aos meus amigos e amigas: Fábía Garcia, Regis, Serjão, Serginho, Wanderley, Sérgio Henrique, Kátia Antônia, Julio Cabral, Tatyane, Savana, Nancy, Karisa, André Manhani, Laércio, Juliana Dias, Juliana Laves, Angélica.

Aos companheiros de república Rafael Martelo, Elrick Pereira, pela amizade oferecida durante os anos de convivência.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste projeto, especialmente pela concessão da bolsa a mim atribuída, a Fapesp e ao CNPq pelo apoio aos projetos financiados.

Aos amigos e ex-alunos do C.E.A. “Centro Educacional de Andradina” 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.

A família Roque: José Augusto Roque, Fátima, Viviane, Matheus, Cristiane, Marcelo, Rafael e Lidiane pelo carinho, amizade, compreensão e amor onde sempre estiveram ao meu lado me apoiando e incentivando, o muito obrigado.

E principalmente a Deus e aos meus pais Elio Idalgo e Elizabeth Idalgo, juntamente com meus irmãos Rodrigo Idalgo, João Idalgo e Fernando Idalgo, 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

No presente estudo, quatro vidros 20Li₂O-80TeO₂ foram preparados com composição nominal idêntica mas com diferentes histórias térmicas. As técnicas de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman e calorimetria diferencial de varredura foram usadas para compreender os efeitos da história térmica sobre as propriedades térmicas e estruturais dos vidros estudados. Observou-se que as propriedades investigadas dependem fortemente da história térmica dos vidros. Os resultados de difração de raios-X revelaram a presença de três fases cristalinas distintas γ -TeO₂, α -TeO₂ e α -Li₂Te₂O₅ nos vidros estudados com a seguinte seqüência de cristalização α -TeO₂ \rightarrow γ -TeO₂ \rightarrow α -Li₂Te₂O₅. A fase γ -TeO₂ é metaestável enquanto as fases cristalinas α -TeO₂ e α -Li₂Te₂O₅ persistem até os estágios finais da cristalização. A estrutura das bandas no espectro infravermelho é similar àquelas observadas em vidros TeO₂. Para vidros selecionados, as energias de ativação associadas as fases cristalinas foram calculadas considerando que os picos de cristalização das curvas de DSC possam ser representados por três funções lorentzianas reportados em diferentes tamanhos de partículas. Os resultados de DSC sugerem ainda que tratamentos térmicos a longos tempos, em torno de T_g, imediatamente após o *quenching* são favoráveis para a produção de regiões ordenadas nos vidros sem necessariamente aumentar o número de núcleos na matriz vítrea.

Palavras-chave: Telúrio, vidro, cristalização, DSC e Raman.

ABSTRACT

In the present study, four 20Li₂O-80TeO₂ glasses were prepared with identical nominal composition but with different thermal histories. X-Ray Diffraction, Infrared Spectroscopy, Raman Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry techniques were used to understand the effects of the thermal histories on the thermal and structural properties of the studied glasses. It was observed that investigated properties depend strongly on the thermal histories of the glasses. X-ray Diffraction results reveal the presence of three distinct γ -TeO₂, α -TeO₂ and α -Li₂Te₂O₅ crystalline phases in the studied glasses with the following crystallization α -TeO₂ \rightarrow γ -TeO₂ \rightarrow α -Li₂Te₂O₅ sequence. The γ -TeO₂ is a metastable phase while α -TeO₂ and α -Li₂Te₂O₅ crystalline phases persist up to the final stages of the in situ bulk crystallization. The infrared band structure of the studied glasses is similar to the one observed in glassy TeO₂. For selected glasses, activation energies were evaluated from lorentzian three-peak deconvolution of the DSC crystallization peak recorded at different particle sizes. DSC results suggested that heat annealing immediately after *quenching* at temperatures around T_g and longer times are favorable to produce local ordered regions in the glass without necessarily increasing the nuclei number in the glass matrix.

Keywords: Tellurium, Glass, Crystallization, DSC and Raman.

Produção científica relacionada ao trabalho

Artigos completos publicados em periódicos

1. ARAUJO, E.B.; IDALGO, E. Non-isothermal studies on crystallization kinetics of tellurite 20Li₂O-80TeO₂ glass. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 95, p. 37-42, 2009.
2. IDALGO, E.; ARAUJO, E.B. Induced crystallization on tellurite 20Li₂O-80TeO₂ glass. Journal of Physics. D, Applied Physics, v. 40, p. 3494-3499, 2007.
3. IDALGO, E.; ARAUJO, E.B. Structural and thermal properties of tellurite 20Li₂O-80TeO₂. Cerâmica, v. 53, p. 325-333, 2007.
4. IDALGO, E.; ARAUJO, E.B.; YUKIMITU, K.; MORAES, J.C.S.; REYNOSO, V.C.S.; CARVALHO, C.L. Effects of the particle size and nucleation temperature on tellurite 20Li₂O-80TeO₂ glass crystallization. Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing, v. 434, p. 13-18, 2006.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. IDALGO, E.; SIDEL, S.M.; ARAUJO, E.B. Determinação do parâmetro de AVRAMI no sistema vítreo 20Li₂O-80TeO₂. 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas - PE. 18 CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008.
2. SANCHES, R.C.; IDALGO, E.; ARAUJO, E.B. Estudo da cristalização em vidros teluretos 20Li₂O-80TeO₂. 17º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu - PR. 17 CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

Artigo aceito para publicação

1. ARAUJO, E.B.; IDALGO, E.; MORAES, A.P.A.; SOUZA FILHO, A.G.; MENDES FILHO, J. Crystallization kinetics and thermal properties of 20Li₂O-80TeO₂ glass. Materials Research Bulletin, 2009.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	16
2.1	Definição de vidro.....	16
2.2	Regras de vitrificação.....	18
2.3	A temperatura de transição vítrea (T_g).....	21
2.4	Estrutura dos vidros teluretos (TeO_2).....	23
2.5	Telúrio com coordenação 4.....	26
2.6	Telúrio com coordenação 3 + 1.....	27
2.7	Telúrio com coordenação 3.....	28
2.8	Nucleação.....	28
2.9	Teoria clássica da nucleação homogênea.....	30
2.10	Teoria clássica da nucleação heterogênea.....	33
2.11	Crescimento de cristais.....	35
2.12	Mecanismos de cristalização.....	35
3	CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO.....	38
3.1	Modelo de Kissinger.....	39
3.2	Modelo de Avrami: caso isotérmico e o não-isotérmico.....	43
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	55
4.1	Difração de raios-X (DRX).....	55
4.2	Espectroscopia no infravermelho.....	56
4.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	59
4.4	Efeito Raman.....	63
5	OBJETIVOS DO TRABALHO.....	66
6	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	67
6.1	A preparação dos vidros.....	67
6.2	Difração de raios-X (DRX).....	69
6.3	Espectroscopia no infravermelho.....	70
6.4	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	70
6.5	Espectroscopia Raman.....	71
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72

7.1	Caracterização estrutural	72
7.2	Estudo por difração de raios-X (DRX)	72
7.3	Estudo por espectroscopia no infravermelho.....	82
7.4	Estudo por espectroscopia Raman	86
7.5	Estudo por calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	93
7.5.1	Influência da história térmica sobre as propriedades térmicas dos vidros.....	93
7.5.2	Estudo dos picos de cristalização.....	97
7.5.3	Estudo do efeito do tamanho de partícula	100
7.5.4	Estudo da nucleação e cristalização.....	107
7.5.5	Determinação do expoente de Avrami.....	111
8	CONCLUSÃO	120
9	REFERÊNCIAS	121

1 INTRODUÇÃO

Vidros teluretos $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ são conhecidos pelas excelentes propriedades ópticas não lineares e, dependendo da composição, apresentam geração de terceiro harmônico (χ^3) pelo menos uma ordem de grandeza maior do que alguns importantes vidros óxidos^[1, 2]. Vidros TeO_2 reportam altos coeficientes de expansão térmica e alto valor de sua constante dielétrica em comparação com o valor para os vidros silicatos^[3, 4]. Matrizes vítreas que apresentam alta porcentagem em óxido de telúrio (TeO_2) são denominadas vidros teluretos^[5]. No entanto, as aplicações tecnológicas destes vidros exigem uma profunda compreensão das características fundamentais, como estrutural^[6, 7], térmica^[8], óptica^[9] e as propriedades elétricas^[10]. Atualmente, o uso da tecnologia em fibras ópticas baseadas em vidros teluretos é uma realidade que justifica progressivamente investigações sobre as propriedades óptica, estruturais e elétricas^[11, 12]. As principais características que um vidro necessita para um bom candidato a fibra óptica é: fator de estabilidade térmica grande ($\Delta T = T_x - T_g$), transparentes nas janelas ópticas, baixa atenuação nas janelas ópticas, baixa densidade de hidroxilas e baixa frequência de fônons. Embora as principais aplicações envolvam o campo da óptica, outras importantes aplicações também são encontradas em outros campos. Alguns vidros apresentam o fenômeno de chaveamento elétrico^[10] *switching* (fenômeno apresentado pelo material quando está sujeito a 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 do estado de alta resistência elétrica para o estado de condução), permitindo sua utilização em dispositivos elétricos, outros, porém, são utilizados como materiais sujeitos a tensões, como dispositivos de segurança para a prevenção de acidentes, que permitam a fragmentação controlada do vidro.

O conhecimento dos mecanismos de nucleação e cinética de cristalização nos vidros é essencial para o desenvolvimento de modernos materiais, ou seja, preparar um vidro de alta

qualidade. Neste caso, é importante reconhecer as características físicas e térmicas dos vidros que serão usados na tecnologia, com interesse em controlar os processos de nucleação e crescimento de determinadas fases cristalinas contendo microcristalitos dispersos pela matriz vítrea: as vitrocerâmicas. Tais materiais, são fabricadas por meio de tratamentos térmicos especiais da matriz vítrea contendo composições particulares.

Vitrocerâmicas são definidas como “produtos policristalinos resultantes da cristalização controlada dos vidros”^[13]. Uma característica notável das vitrocerâmicas é o fato de apresentarem propriedades sobremodo superiores às dos vidros que lhes deram origem, como resistência ao impacto, baixa reatividade química, alta resistividade elétrica, ampla faixa do coeficiente de expansão térmica, além de uma gama de propriedades ópticas, que vão desde a transparência, passando pelo opaco e indo até o branco, como resultado do espalhamento de luz pelos cristais^[14] e o aspecto que distingue estes materiais das cerâmicas tradicionais é justamente o fato que as fases cristalinas são produzidas inteiramente pelo crescimento de cristais a partir de uma fase vítrea homogênea^[15].

As formas mais estáveis do TeO_2 aparecem como duas modificações, $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelureto)^[16] e o $\beta\text{-TeO}_2$ (telureto)^[17]. No entanto, a constituição dos vidros teluretos sempre foi diretamente relacionada somente à primeira estrutura^[18]. Nenhum fato ou teoria oferece argumentos coerentes para isto, contudo, indiretamente pode-se notar que com o aquecimento a estrutura do vidro TeO_2 transforma-se na fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$, desde que, a fase $\beta\text{-TeO}_2$ não seja observada durante este processo^[18]. A estrutura básica é constituída pela bipirâmide trigonal $[\text{TeO}_4]$, ligadas por vértices no $\alpha\text{-TeO}_2$ e por aresta no $\beta\text{-TeO}_2$. Recentemente, nos estudos da cristalização dos vidros teluretos, novos polimorfos cristalinos, $\delta\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$, foram descobertos^[19, 20]. A estrutura $\gamma\text{-TeO}_2$ é constituída por uma bipirâmide trigonal distorcida $[\text{TeO}_4\text{E}]$ com um vértice ocupado por um par de elétrons livres.

O estudo da cinética de cristalização em vidros foi amplamente discutido na literatura^[21, 22], utilizando métodos isotérmicos e não-isotérmicos. Estudos não-isotérmicos oferecem algumas vantagens, se comparado com estudos isotérmicos. Desta forma, recentemente vários estudos de cristalização foram implementados com base nas técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). A cinética de cristalização de vários vidros foi extensamente investigada a partir destas técnicas em estudos isotérmica. No entanto, medidas não-isotérmica de DSC utilizando uma taxa de aquecimento constante até a completa cristalização, normalmente são aplicados para estudos de diferentes vidros. Medidas de DSC são preferencialmente realizadas em pó e, por conseguinte, a interpretação da cinética de cristalização de vidros exige cautela, a fim de compreender o efeito do tamanho das partículas durante a cristalização.

O seguinte trabalho adotou-se a seguinte metodologia em preparar matrizes vítreas de mesma composição $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$, estabelecendo diferentes formas de preparação após o *quenching*, enfocando alguns importantes parâmetros e suas inter-relações. Por outro lado, a cristalização induzida e a estrutura dos vidros foram estudadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman. As propriedades térmicas dos vidros foram investigadas usando-se a técnica calorimetria diferencial de varredura (DSC), no estudo foram avaliados os efeitos do tratamento térmico após o *quenching*, do tamanho de partícula e da história térmica sobre as diferentes propriedades térmicas dos vidros.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nesta seção foi realizada uma revisão da literatura com o intuito de fundamentar a compreensão do trabalho.

2.1 Definição de vidro

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^[23]. 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 escoar quando submetido a forças moderadas^[23]. Quantitativamente, um sólido pode ser definido como um material com viscosidade superior a 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 esquecer que nem todo sólido não-cristalino é necessariamente um vidro, como é o caso do gel (metais ou polímeros)^[24, 14].

Nas definições modernas de vidro é identificado 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, Gupta^[25] publicou um artigo no qual reporta 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. Consequentemente, 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 textos^[23] 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 exibe 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 , Goldschmidt^[24] (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, esta razão deve ser entre 0,2 e 0,4. Seguindo considerações clássicas do cristal químico para estrutura iônica, a razão $\frac{r_A}{r_O}$ está diretamente relacionado com o número de coordenação do cátion central. A razão proposta acima implica em coordenação tetraédrica.

Um exame completo de diferentes casos mostrou que o critério de Goldschmidt era inadequado, pois o óxido BeO satisfaz o critério, ou seja a razão $\frac{r_A}{r_O} \approx 0,221$ e não pode ser vitrificado por não apresentar coordenação tetraédrica. Zachariasen^[26] 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 nos dois tipos de sólidos.
2. Assim como o cristal, o vidro consiste da extensão da rede tridimensional, 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 devem ser compartilhados com outros poliedros.

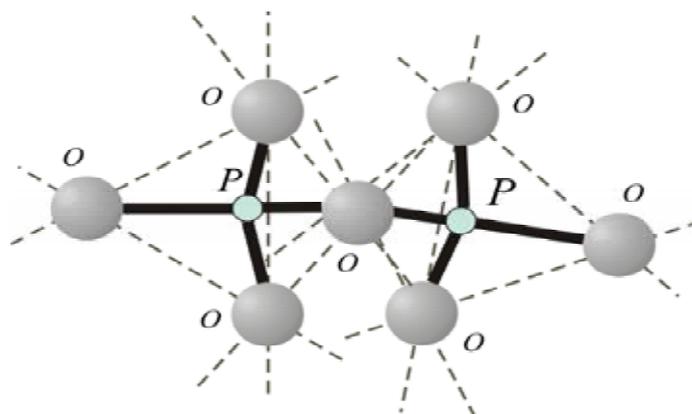
As regras 2, 3, 4 são satisfeitas para óxidos do tipo A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A, para os óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos AO_3 e A_2O_7 , onde os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica. Depois de Zachariasen foram introduzidos os termos formadores de estrutura, para designar os óxidos que participam diretamente 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, têm-se os clássicos óxidos formadores e modificadores de estrutura^[24, 27].

Tabela 1: Óxidos formadores e modificadores^[27].

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)

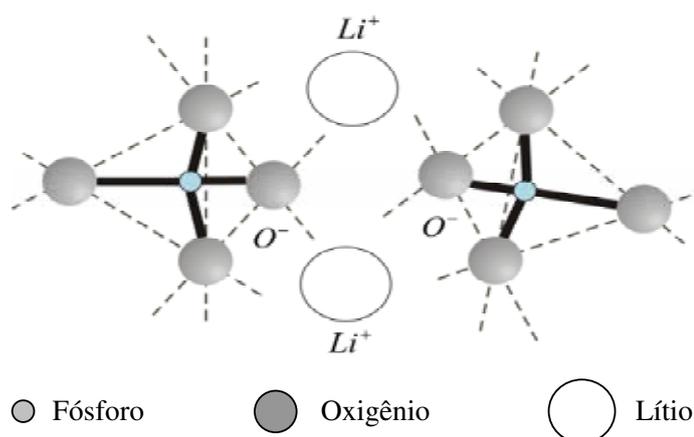


Figura 1: Quebra da ligação P-O-P devido ao modificador Li₂O, (a) cadeia sem sofrer ação do modificador e (b) formação do par de oxigênios não ligante P-O⁻^[27].

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^[27]. 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.

2.3 A temperatura de transição vítrea (T_g)

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 à 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^[27], como ilustrado na Figura 2.

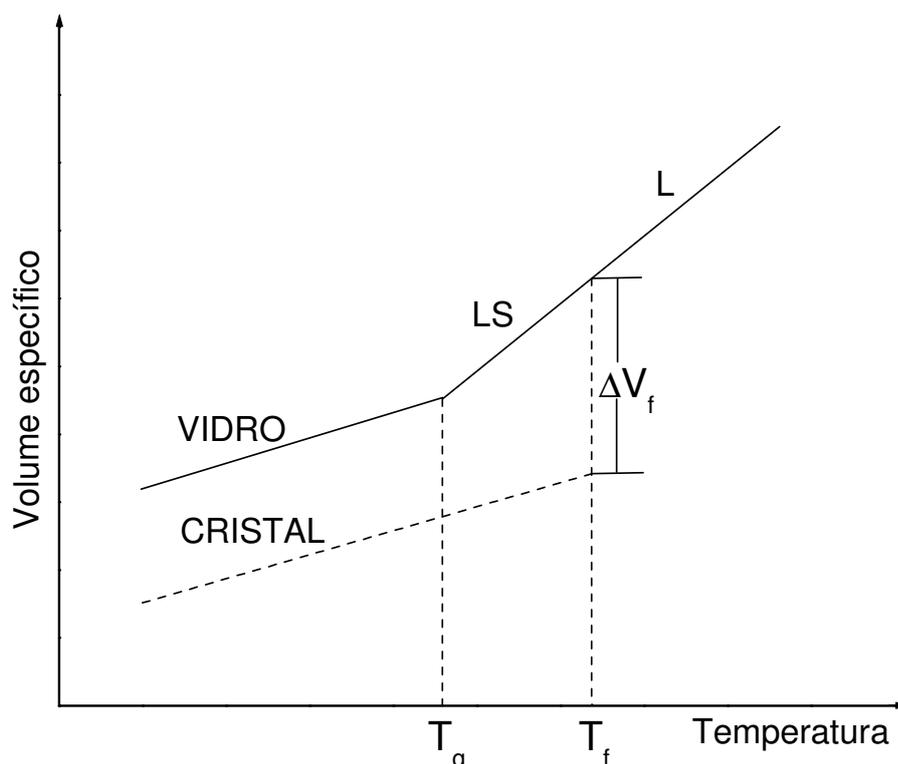


Figura 2: Definição da temperatura de transição vítrea (L: líquido, LS: líquido super-resfriado)^[27, 28].

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 temperaturas^[27] como observado na Figura 3, 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.

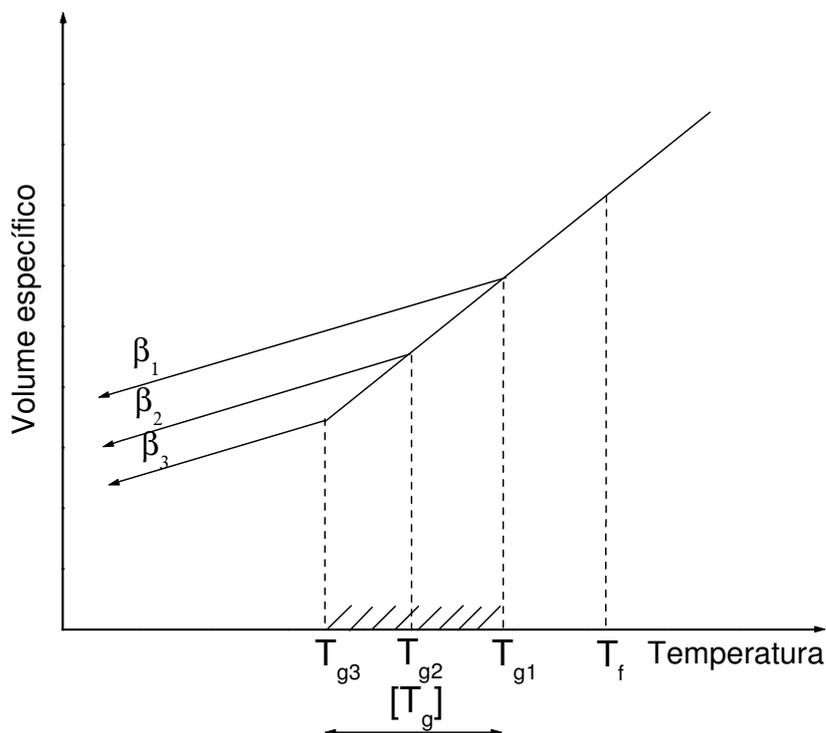


Figura 3: Influência da taxa de resfriamento na posição do ponto de transição, (T_g). β : taxa de resfriamento onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$. Porção hachurada: intervalo de transição $[T_g]$ ^[27].

2.4 Estrutura dos vidros teluretos (TeO_2)

A matriz vítrea escolhida no presente trabalho foi a matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$, por se tratar de uma matriz telureto é necessário conhecer a estrutura desses vidros, ou seja, em temperaturas mais elevadas a forma mais estável é o TeO_2 , a altas temperaturas o TeO é naturalmente oxidado à TeO_2 , enquanto que o TeO_3 é decomposto à TeO_2 e oxigênio. O pentóxido (Te_2O_5) foi o último a ser descoberto, é um dos produtos da decomposição térmica do ácido telúrico (H_6TeO_6). O TeO_2 é um sólido cristalino branco, que quando aquecido adquire coloração amarela, funde-se a aproximadamente $733\text{ }^\circ\text{C}$, tornando-se um líquido vermelho escuro. As formas mais estáveis do TeO_2 aparecem como duas modificações, o α - TeO_2 (paratelureto)^[16], β - TeO_2 (telureto)^[17].

Deste modo, considera-se que os vidros geralmente contêm telúrio na forma de TeO_2 , por apresentar uma alta estabilidade a temperaturas elevadas. Várias técnicas experimentais

(difração de raios-X, espectroscopia Raman) têm sido usadas para investigar a estrutura dos teluretos. Conclui-se que a estrutura vítrea contém unidades que possuem alguma similaridade com aquelas encontradas nos polimorfismos de TeO_2 . Ela é mais bem descrita como uma distorção da estrutura cristalina do paratelureto^[16, 29]. Três estruturas para TeO_n foram relatadas como ilustrado na Figura 4. O número de coordenação do Te^4 pode ser igual a 4, 3 ou um intermediário entre 3 e 4 (descrito como 3 + 1).

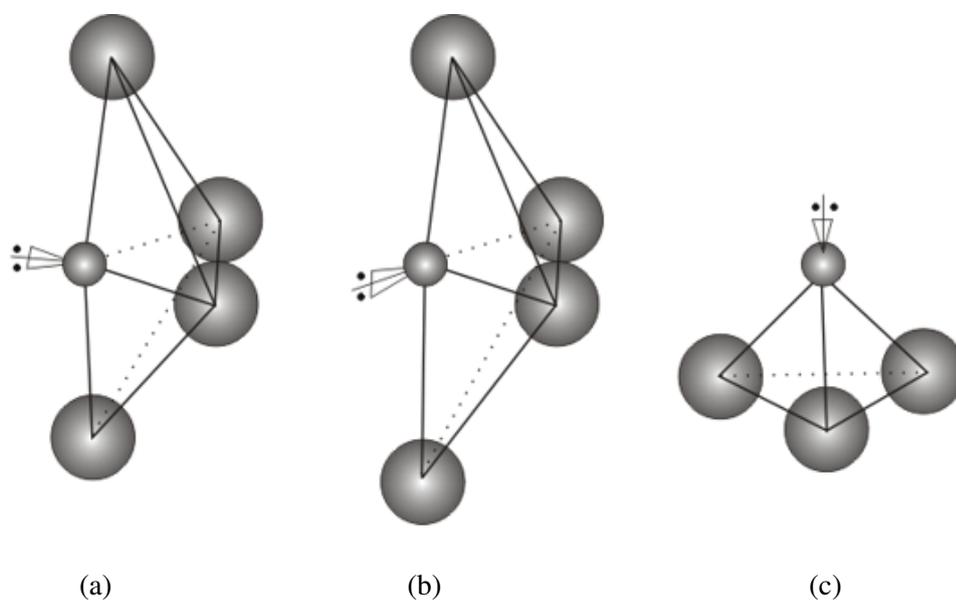


Figura 4: Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} , (c) TeO_3 , pirâmide trigonal^[30, 31].

A Figura 5 ilustra em duas dimensões as fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelureto)^[16] e $\beta\text{-TeO}_2$ (telureto)^[17], e em três dimensões a fase $\gamma\text{-TeO}_2$.

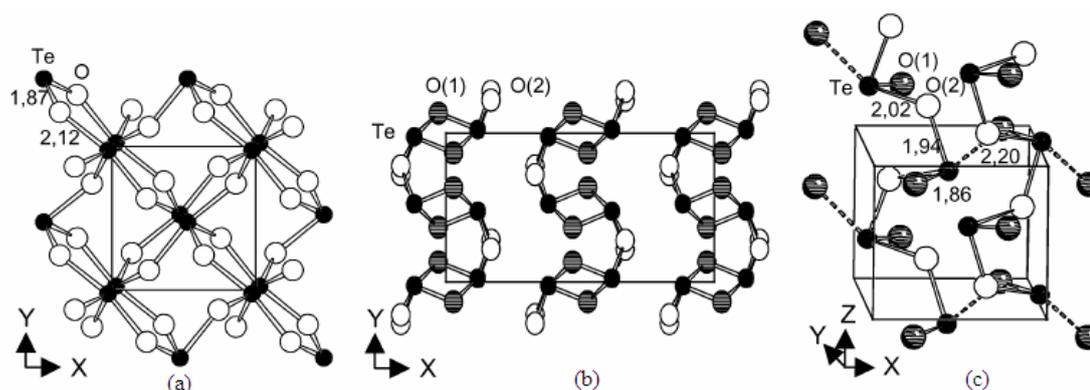


Figura 5: Estrutura dos diferentes polimorfos cristalinos TeO_2 : projeção bidimensional da rede (a) $\alpha\text{-TeO}_2$ e (b) $\beta\text{-TeO}_2$; (c) estrutura espacial da rede $\gamma\text{-TeO}_2$ (os contatos entre as cadeias vizinhas TeO_2 são ilustradas pelas linhas tracejadas)^[18].

Na Figura 5 (a) os átomos de telúrio estão ilustrados pelas esferas em negrito e os átomos de oxigênio pelas esferas vazias. A Figura 5 (b) e (c) os átomos de telúrio também estão em negrito, os dois oxigênios do sítio O(1) são representados pelas esferas hachuradas e os dois do sítio O(2) pelas esferas vazias. As ligações Te-O(1) e Te-O(2) representam as ligações equatoriais e as ligações axiais, respectivamente. A Figura 5 (c) os contatos entre as cadeias são ilustrados pelas linhas tracejadas. Uma comparação da estrutura $\gamma\text{-TeO}_2$ com a paratelueto e a telureto, revela uma analogia geral entre seus constituintes. Estudos atuais indicam que essas estruturas são constituídas de unidades básicas semelhantes interconectadas da mesma maneira^[19], por pontes simples de oxigênio $\text{Te}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$. Entretanto, a estrutura $\alpha\text{-TeO}_2$ contém um conjunto de pontes de oxigênio que são essencialmente assimétricas (1,87-2,12 Å). Considerando a fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$, suas unidades $[\text{TeO}_4\text{E}]$ são unidas alternadamente por pontes de oxigênios quase simétricas (1,95-2,02 Å) e altamente assimétricas (1,86-2,20 Å), formando assim uma rede estrutural particular, sendo que as cadeias citadas são identificadas com muita facilidade.

2.5 Telúrio com coordenação 4

O número de coordenação 4 foi observado pela primeira vez no paratelueto α - TeO_2 ^[32]. O telúrio está no centro de uma bipirâmide trigonal TeO_4 conforme a Figura 4 (a), apresentando 2 átomos de oxigênio axiais e 2 átomos de oxigênio equatoriais onde a distância da ligação Te-O é maior na ligação axial ($\text{Te-O}_{\text{ax}} = 2,12\text{\AA}$) e menor na ligação equatorial ($\text{Te-O}_{\text{eq}} = 1,87\text{\AA}$).

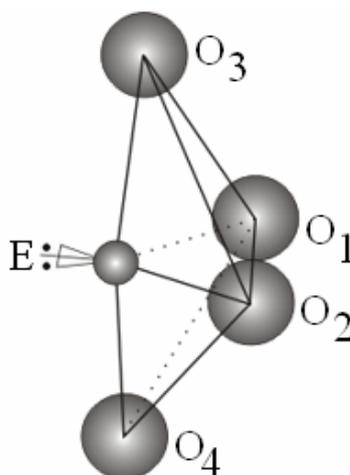


Figura 6: TeO_2 e suas ligações Te-O^[30].

Um par eletrônico livre, representado por E na Figura 6 ocupa a terceira posição equatorial^[29]. Verificando a Tabela 2 as distâncias e os ângulos de ligação da estrutura α - TeO_2 .

Tabela 2: Distância e ângulos de ligação da estrutura α - TeO_2 ^[29, 32].

Distâncias (Å)	Te – O ₁ = Te – O ₂	1,87
	Te – O ₃ = Te – O ₄	2,12
Ângulos (graus)	O ₁ – Te – O ₂	102
	O ₃ – Te – O ₄	168

A Tabela 3 apresenta alguns compostos oxigenados nos quais o átomo de telúrio apresenta coordenação 4.

Tabela 3: Compostos oxigenados nos quais o átomo de telúrio apresenta coordenação 4^[29].

Composto	Distância (Å)	Distância (Å)
	Te – O _{eq}	Te – O _{ax}
TiTe ₃ O ₈	1,85	2,12
ZrTe ₃ O ₈	1,95	2,16
SnTe ₃ O ₈	1,87	2,12

2.6 Telúrio com coordenação 3 + 1

Nesse valor de coordenação o telúrio apresenta um valor intermediário entre 3 e 4. É um poliedro TeO₃₊₁ assimétrico onde uma distância de ligação axial Te-O é menor e a outra mais alongada. O átomo de telúrio é ligado a 3 átomos de oxigênio e um quarto à uma distância superior à 2,18Å, conforme a estrutura ilustrada na Figura 4 (b). A Tabela 4 apresenta compostos nos quais os átomos de telúrio apresentam coordenação 3 + 1.

Tabela 4: Compostos oxigenados nos quais o átomo de telúrio apresenta coordenação 3 + 1^[29].

Composto	Distância (Å)	Distância (Å)
	Te – O _{eq}	Te – O _{ax}
Zn ₂ Te ₂ O ₅	1,84 e 1,87	2,04 e 2,36
β-TeO ₂	1,88 e 1,93	2,07 e 2,19
γ-TeO ₂	1,86 e 1,94	2,02 e 2,20

2.7 Telúrio com coordenação 3

Quando a quarta distância Te-O torna-se superior a 2,58Å, considera-se que o telúrio é tricoordenado. O Te-O_{ax} é suficientemente grande fazendo com que sua interação com o telúrio seja despercebida. O agrupamento se descreve então como uma pirâmide trigonal TeO₃, onde no topo temos o átomo de telúrio e a base contém os átomos de oxigênio. As três ligações curtas Te-O apresentam uma distância em torno de 1,88Å. Pode-se dizer que essa coordenação resulta de uma evolução progressiva^[29]:



A Tabela 5 apresenta alguns exemplos de compostos oxigenados onde o telúrio apresenta esse tipo de coordenação.

Tabela 5: Compostos oxigenados nos quais o átomo de telúrio apresentam coordenação 3^[29].

Composto	Distância (Å)	Ângulos (graus)
	Te – O	O – Te – O
BaTeO ₃	1,86 e 1,86 e 1,88	98,4 – 99,7 – 89,1
ZnTeO ₃	1,86 e 1,88 e 1,90	98,4 – 99,7 – 89,1
Li ₂ TeO ₃	1,93 e 1,85 e 1,87	98,9 – 99,7 – 100,7

2.8 Nucleação

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^[33].

Nucleação é a etapa do processo de cristalização em que embriões são formados, tornando-se, subsequentemente, núcleos cristalinos em grande número. É composta de três fases: reunião de certas espécies de átomos por difusão ou outro tipo de movimento; mudança estrutural em uma ou mais estruturas intermediárias instáveis; formação de núcleos da nova fase, onde estas fases cada uma apresenta uma energia de ativação característica, e a fase de maior energia de ativação representa a etapa limitante da nucleação. A nucleação pode ser classificada como: nucleação homogênea ou nucleação heterogênea dependendo da origem dos primeiros núcleos formados.

A nucleação homogênea é aquela em que os núcleos são formados a partir dos próprios constituintes do fundido, isto é, apresentam a mesma composição química do vidro precursor. Para que isto ocorra é necessário que todo elemento de volume da fase inicial seja estruturalmente, quimicamente e energeticamente idêntico.

Por outro lado, a nucleação heterogênea ocorre com maior frequência que a homogênea, pois a nucleação heterogênea é aquela em que os núcleos formam-se sobre interfaces existentes, ou seja, bolhas, imperfeições, impurezas, e possuem composição química diferente do vidro precursor (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)^[34].

2.9 Teoria clássica da nucleação homogênea

A teoria clássica de nucleação (CNT) enfoca o processo de nucleação homogênea, onde núcleos são formados com igual probabilidade em todo volume da massa fundida. Existem duas barreiras para a formação de um núcleo: a termodinâmica (W^*) e a cinética (ΔG_D). A barreira termodinâmica (W^*) envolve a mudança na energia livre do sistema quando um núcleo é formado. Já a barreira cinética (ΔG_D) é resultado da necessidade da massa movimentar-se ou rearranjar-se para permitir o crescimento de uma partícula ordenada (um cristal) a partir de um líquido desordenado.

Em temperaturas onde há mobilidade atômica apreciável, ocorre o rearranjo contínuo dos átomos via agitação térmica^[35]. No caso dos vidros esta mobilidade ocorre a partir da temperatura de transição vítrea, possibilitando a nucleação. Nesse processo ocorrerá uma mudança de fase, e a energia necessária para essa transição foi descrita por Gibbs, conhecida como energia livre de Gibbs (ΔG)^[24, 36].

Termodinamicamente, ocorrerá uma diminuição da energia livre, que é expressa como sendo a energia livre de Gibbs, ΔG_v , por unidade de volume, contribuindo para a estabilidade da nova fase, constituindo a nucleação homogênea. Porém, a região da nova fase está em contato com o meio através da superfície, apresentando um valor positivo para a energia livre de Gibbs por unidade de área, proporcional à tensão superficial γ . De acordo com a teoria clássica de nucleação o estado estacionário da nucleação homogênea (I), onde I representa o número de núcleos formados por unidade de volume por unidade de tempo, pode ser descrito como^[35]:

$$I = A \exp[-(W^* + \Delta G_D) / RT] \quad (1)$$

onde A é uma constante. W^* e ΔG_D são as barreiras termodinâmica e cinética, respectivamente; R é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. Nesse caso, W^* é o trabalho necessário para formar um núcleo de tamanho crítico, ou seja, um núcleo que crescerá em vez de ser dissolvido no material fundido.

Quando o núcleo ainda está em formação com raio muito pequeno, a razão superfície versus volume é alta, e a energia livre superficial desses núcleos se torna importante. Mudanças de volume podem acompanhar a mudança de fase, gerando tensões de curtas ou longas distâncias, aumentando o valor de energia livre média dos núcleos. Este fato torna o processo inicial de formação de núcleo termodinamicamente não espontâneo^[35, 37]. O crescimento de um núcleo torna-se termodinamicamente favorável somente após este atingir certo valor de energia livre de Gibbs para a razão superfície versus volume, a partir do qual a variação da energia livre de Gibbs para o crescimento do núcleo expressa um valor negativo.

Para a solidificação^[37] de um material puro, o processo torna-se mais simples e problemas de tensões provocadas por variação de volume na transformação podem ser eliminados. Sendo ΔG_v , a variação de energia livre de Gibbs por unidade de volume transformado, e os núcleos sendo esféricos, ocorrendo uma queda brusca na temperatura para valores abaixo do ponto de fusão, a variação de energia livre de Gibbs total referente ao volume transformado será negativa, apresentando um valor total de $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$, para núcleo com raio r . A variação de ΔG da partícula de raio r é dada pela seguinte equação^[24]:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma. \quad (2)$$

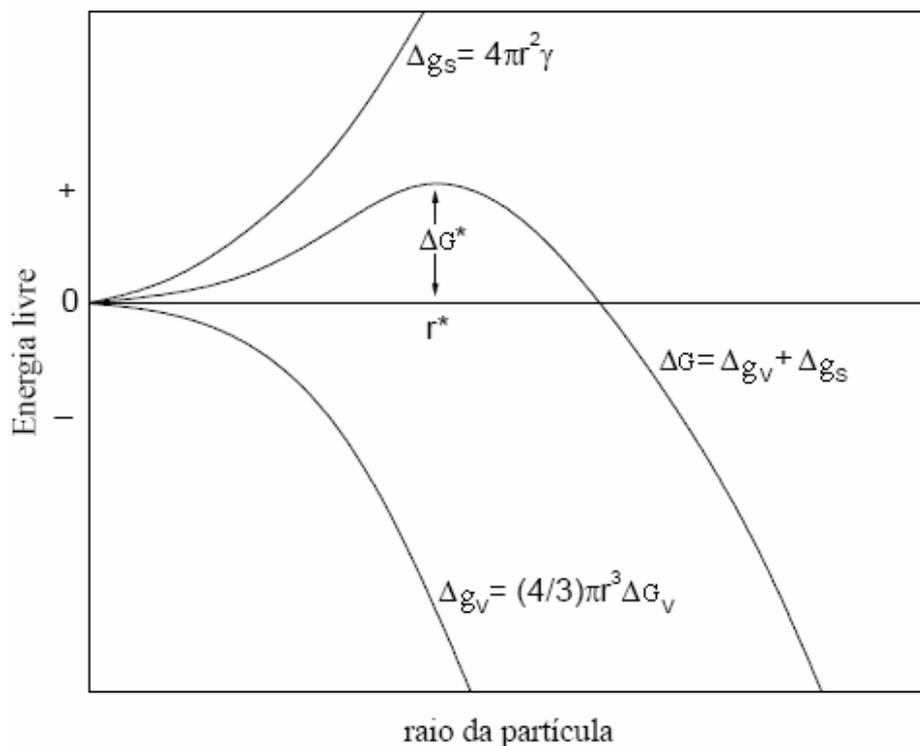


Figura 7: Variação de energia livre com o raio da partícula para a formação de um núcleo sólido esférico a partir de um líquido^[37].

Cada termo desta equação está representado graficamente na Figura 7. Enquanto partículas aumentam de tamanho, a energia livre também aumenta até os núcleos atingirem o raio crítico r^* . Partículas com raio menor que r^* tendem a dissolver, transferindo sua energia a outras regiões estáveis, e partículas com raio maior que r^* tendem a crescer. Partículas subcríticas, $r < r^*$, são chamadas de embriões, e para o caso oposto, $r > r^*$, as partículas são chamadas núcleos. Na formação de um núcleo é fornecido um acréscimo na energia livre, ΔG^* , normalmente essa energia é fornecida através de calor.

Na Figura 7, a coordenada de reação é representada pelo raio da partícula e, ΔG^* é a energia de ativação relativa ao processo de nucleação. Pelo gráfico fica claro que ΔG^* e r^* são calculados pelo máximo da Equação (2). Igualando-se a zero a primeira derivada em relação à r , obtém-se^[24]:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0, \quad (3)$$

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (4)$$

e substituindo a Equação (4) em (2), temos:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2}. \quad (5)$$

2.10 Teoria clássica da nucleação heterogênea

No caso da nucleação heterogênea^[35], os núcleos são formados a partir das interfaces (impurezas, bolhas e agentes nucleadores), que possuem composição química diferente do vidro precursor. O cálculo completo torna-se complicado devido à variação na energia interfacial e da geometria superficial do embrião. Pode-se, no entanto, utilizar um tratamento simplificado^[24]. Supondo um núcleo cristalino de forma esférica, representado na Figura 8, como sendo o sólido em contato com a superfície de uma impureza (agente nucleante) e tanto o núcleo cristalino quanto a impureza estando em contato com o material líquido.

Tendo θ como ângulo de contato, o equilíbrio das forças onde as três superfícies se encontram é dado por:

$$\gamma_{anS} = \gamma_{anL} - \gamma_{SL} \cos \theta, \quad (6)$$

onde, γ_{anS} é a tensão superficial entre o agente nucleador e o sólido, γ_{anL} é a tensão superficial entre o agente nucleador e o líquido e γ_{SL} é a tensão superficial entre o sólido (núcleo cristalino) e o líquido.

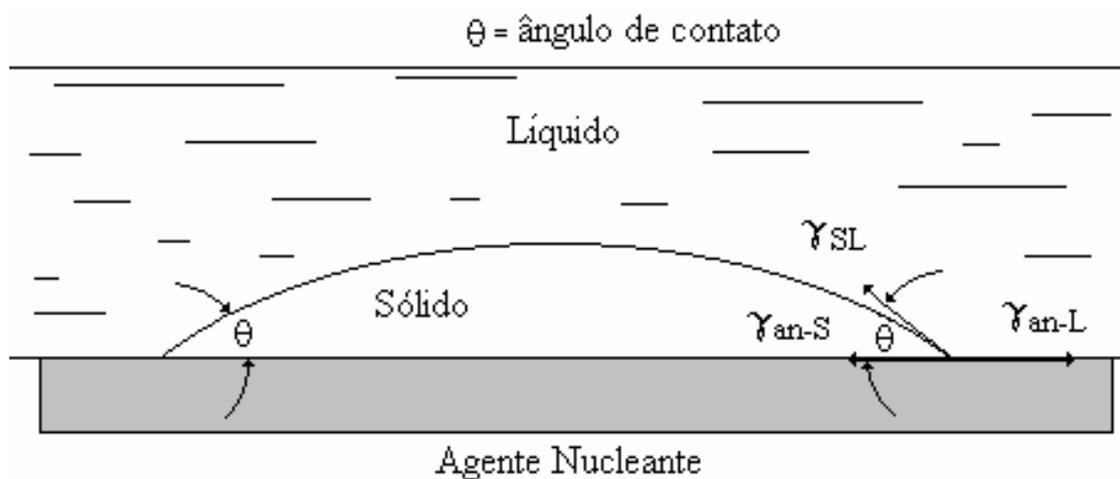


Figura 8: Nucleação heterogênea de um sólido em um líquido^[37].

Usando o cálculo da formação de um núcleo esférico crítico da nucleação homogênea e, aplicando para o caso da nucleação heterogênea verifica-se a seguinte relação:

$$\Delta G^*_{(heterog\tilde{e}neo)} < \Delta G^*_{(homog\tilde{e}neo)}. \quad (7)$$

A nucleação heterogênea reduz e, algumas vezes, elimina o super-resfriamento. Portanto pode-se concluir que a grande maioria dos processos de mudança de fase ocorre por meio de nucleação heterogênea^[35].

Contudo, a cinética com que ocorrem ambos os processos de nucleação e crescimento de cristais influenciam enormemente sobre o resultado final da cristalização, sendo que a taxa de resfriamento do material fundido interfere, diretamente, sobre o tamanho e a quantidade de cristais formados. Além disso, a taxa de resfriamento define-se um líquido (ou fundido) transformar-se-á em um sólido cristalino ou um vidro.

Materiais com menor tendência à formação de vidros, como no caso dos metais, necessitam de elevadas taxas de resfriamento para evitar a cristalização. A cristalização pode

ser volumétrica ou superficial. A cristalização volumétrica ocorre quando os cristais se formam ao longo de todo o volume de um componente originalmente constituído pelo vidro precursor. Por outro lado, a cristalização superficial ocorre na superfície livre do componente e seu crescimento é perpendicular à superfície livre.

2.11 Crescimento de cristais

Na literatura podem ser encontradas várias expressões que descrevem a velocidade de crescimento, ou taxa de crescimento de cristais. Muitas dessas equações tratam com modelos para diferentes mecanismos de crescimento de cristais. Dentre os vários modelos para o cálculo da taxa de crescimento de cristais existem alguns modelos que utilizam argumentos semelhantes aos usados para a taxa de nucleação^[36], onde a equação geral para a taxa de crescimento de cristais é dada pela expressão:

$$U = a_0 A \exp(-\Delta G_D / RT) [1 - \exp(W^* / RT)], \quad (8)$$

onde a_0 é a distância de separação interatômica, A é a frequência vibracional, ΔG_D e W^* são as barreiras cinética e termodinâmica para o crescimento de cristais, respectivamente, R é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin.

2.12 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 energia de ativação ocorrida no processo global será a etapa determinante da velocidade de

transformação. Para melhor compreender os fenômenos que ocorrem na vitrificação introduziu-se a Figura 9 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.

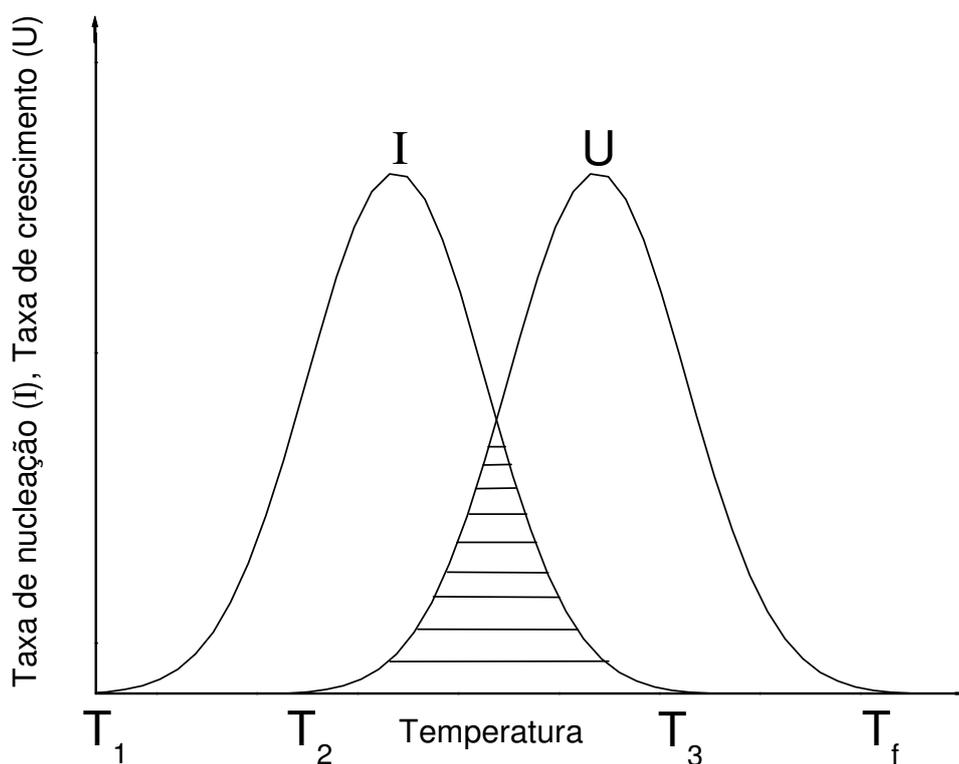


Figura 9: Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (U) em função da temperatura^[24].

Com o aumento da temperatura acima da temperatura de transição vítrea (T_g), 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. O crescimento de cristais é teoricamente possível entre T_2 e T_f . Existe uma região crítica entre T_2 e T_3 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_2 - T_3 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_2-T_3 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^[33]. Neste trabalho com o vidro $20Li_2O-80TeO_2$ foi realizado tratamentos térmicos no aparelho de análise térmica (DSC), onde a taxa de nucleação (I) e a taxa de crescimento (U) foram obtidas experimentalmente com certa facilidade.

3 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

Dentre inúmeros métodos analíticos para análises de estudos isotérmicos e não-isotérmicos de cristalização em matrizes vítreas destacam-se a teoria clássica de nucleação (CNT)^[35], método de Kissinger^[38, 39], a teoria de Johnson – Mehl – Avrami – Kolmogorov (JMAK)^[40, 41, 42], entre outros.

Em geral, a energia de ativação pode ser considerada como uma barreira oposta à cristalização, pois, para o processo de cristalização ter início é necessário uma quantidade mínima de energia. Portanto, a energia de ativação é compreendida como a energia mínima necessária para iniciar o processo de cristalização. A energia de ativação de crescimento de cristais e a cinética de nucleação e cristalização podem ser encontradas por meio do modelo de Johnson – Mehl – Avrami (JMA)^[40, 41, 42]. A equação JMA foi desenvolvida quando núcleos são distribuídos aleatoriamente e a taxa de crescimento é dependente da temperatura sobre as condições isotérmicas. A mudança da fração de cristalização (x) em relação ao tempo é expressa pela Equação (9):

$$x = 1 - \exp[-(Kt)^n] \text{ ou } (1 - x) = \exp[-(Kt)^n], \quad (9)$$

onde (n) é o expoente de Avrami que está relacionado com a dimensão de crescimento do cristal (m), (K) é uma constante em função da temperatura, definido como a taxa de reação efetiva.

$$K = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (10)$$

Onde na Equação (10) (E) representa a energia de ativação, (R) a constante de Boltzmann, (T) é a temperatura em Kelvin (expressa como a dependência de Arrhenius) e (A)

o fator de frequência, é a medida da probabilidade que uma molécula com energia E participará da reação. A aplicação do método JMA^[40, 41, 42] sobre as condições de cristalização não-isotérmica assume que a taxa de aquecimento (ϕ) seja uma constante. Por essa razão, a temperatura muda durante o período de tempo a partir de um valor inicial T_0 de acordo com a relação:

$$T = T_0 + \phi t. \quad (11)$$

3.1 Modelo de Kissinger

Uma das aproximações cinéticas comuns utilizadas para analisar dados de análise térmica é o modelo de Kissinger^[38, 39]. Supondo que a temperatura no ponto máximo da curva de cristalização é também a temperatura na qual a taxa de cristalização é máxima, neste caso é permitido encontrar uma expressão que permita calcular a energia de ativação. Considere a cristalização sendo uma reação de primeira ordem, logo a lei de transformação, segue:

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_T = K_T (1 - x), \quad (12)$$

onde x é a fração de cristalização, e K_T é a constante da taxa de reação efetiva ou simplesmente velocidade da reação. A dimensão de K_T pode ser dada pela Equação (10) de Arrhenius.

Quando a temperatura varia com o tempo, a taxa de reação é:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_t \frac{dT}{dt}. \quad (13)$$

A taxa de mudança de x com a temperatura e com o tempo fixo é zero segundo a Equação (14), ou seja, conforme é fixado o tempo o número e a posição das partículas do sistema também é fixado.

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_t = 0. \quad (14)$$

Logo substituindo a Equação (14) na Equação (13), tem-se:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_T. \quad (15)$$

Usando a igualdade da Equação (15) na Equação (12), obtém:

$$\frac{dx}{dt} = K(1-x). \quad (16)$$

O único efeito de mudança instantânea na temperatura é a velocidade de movimento térmico das partículas. A taxa total de reação pode ser então expressa reescrevendo a Equação (16) e substituindo o termo da Equação (10):

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (17)$$

A expressão acima vale para qualquer valor de T , se for constante ou variável, quando x e T são medidos simultaneamente. Logo, tomando a segunda derivada da Equação (17), obtém:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{d}{dt}(A - A.x) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + (A - A.x) \frac{d}{dt} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \quad (18)$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = -A \frac{dx}{dt} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + (A - A.x) \frac{E}{RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{dT}{dt}; \quad (19)$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = -A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{dx}{dt} + A(1-x) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt}. \quad (20)$$

Substituindo o termo da Equação (20) pelo termo da Equação (17), tem-se:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = -A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{dx}{dt} + \frac{dx}{dt} \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt}. \quad (21)$$

Colocando o termo $\frac{dx}{dt}$ em evidência a Equação (21) torna-se:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{dx}{dt} \left[-A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} \right]. \quad (22)$$

No instante em que a taxa de reação é máxima sua derivada em relação ao tempo é igual à zero, onde define a temperatura em que taxa de reação é máxima (T_p), sabendo que

$\frac{dT}{dt} = \phi$, logo a Equação (22) torna-se:

$$0 = \left[-A \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) + \frac{E\phi}{RT_p^2} \right], \quad (23)$$

$$A \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) = \frac{E\phi}{RT_p^2}. \quad (24)$$

Aplicando \ln em ambos os lados, sob a suposição que $\frac{E}{RT^2} \ll 1$, a Equação (24) torna-se:

$$\ln(A) - \frac{E}{RT_p} = \ln\left(\frac{E}{R}\right) + \ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right), \quad (25)$$

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln(A) - \frac{E}{RT_p} - \ln\left(\frac{E}{R}\right). \quad (26)$$

Sabendo que $\ln(A)$ e $-\ln\left(\frac{E}{R}\right)$ são constantes, logo a Equação (27) concorda com o modelo de Kissinger^[38, 39]:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + cte \quad \text{ou} \quad \ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E}{RT_p} + cte, \quad (27)$$

onde, ϕ é a taxa de aquecimento, T_p é a temperatura de pico e E é a energia de ativação do crescimento do cristal^[38]. As relações lineares de dependência de Arrhenius são calculadas a

partir do ajuste linear dos dados experimentais dispostos no gráfico de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right)$ versus T_p^{-1} .

A energia de ativação (E) é obtida por meio do coeficiente angular da reta que acontece no mecanismo de cristalização. Portanto, enquanto ocorre simultaneamente à cristalização

superficial e à 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 (T_p) varia para baixas temperaturas com diminuição da taxa de aquecimento (ϕ) e a forma do pico torna-se largo com aumento do tamanho dos micro-cristais^[40].

3.2 Modelo de Avrami: caso isotérmico e o não-isotérmico

O modelo proposto por Avrami parte do princípio de que um sistema passível de transformação de fase é composto por embriões da nova fase. Estes embriões são arranjos aleatórios e transitórios de moléculas, que se assemelham as moléculas da nova fase, que se formam e se dissolvem devido a flutuações térmicas estatísticas, enquanto muitos permanecem em estado latente, sem crescer.

Quando por algum motivo a mudança de fase se inicia, alguns desses embriões começam a crescer, até atingir um tamanho crítico, quando adquirem estabilidade termodinâmica e não se dissolvem, transformando-se em núcleos. Nesse processo, o número de embriões vai decaindo com o passar do tempo, devido a dois mecanismos: embriões que se transformam em núcleos e embriões que são absorvidos por núcleos em crescimento.

Caso isotérmico

Conforme as considerações acima, Avrami obteve uma expressão da velocidade de transformação de matéria de uma fase antiga para uma nova fase, elaborando a teoria de Johnson – Mehl – Avrami – Kolmogorov (JMAK). A equação de Avrami é válida estritamente para reações isotérmicas, nas quais se separa uma única fase, e que constitui o ponto de partida para inúmeros estudos conforme a Equação (9). Avrami observou que, se a temperatura de um sistema é mantida ligeiramente abaixo do ponto de equilíbrio de

transformação, mantendo as condições externas constantes, a nova fase começa a surgir inicialmente com uma velocidade baixa. Isso é devido ao processo de incubação, em que pequenas partículas com a estrutura da nova fase começam a aparecer na fase antiga. Esse processo é ilustrado na Figura 10, na parte inicial da curva até a região de t_a .

Logo após, o número máximo de núcleos é atingido e começam a crescer, isso faz com que a velocidade de transformação aumente significativamente. Como pode ser visto na ilustração da Figura 10, na região entre t_a e t_b . A variação da velocidade de transformação é facilmente notada com a visível mudança na inclinação da curva.

Já no final do processo de transformação a velocidade de transformação diminui, como ilustrado na parte final da curva (Figura 10), partindo da região de t_b . A taxa de transformação volta a diminuir porque ocorre uma saturação, ou seja, os núcleos cresceram ou foram absorvidos por outros núcleos em crescimento, fazendo com que haja pouco espaço e matéria da fase antiga para continuar o processo de transformação. Nesta parte do processo a velocidade depende principalmente da “rigidez” das fases em relação ao movimento das partículas constituintes do meio em transformação.

A curva da fração cristalizada em função do tempo possui a forma sigmoidal (forma de “S”), sendo característica de mudanças de fase em sistemas super-resfriados, temos na Figura 10 uma ilustração da curva genérica da fração cristalizada em função do tempo.

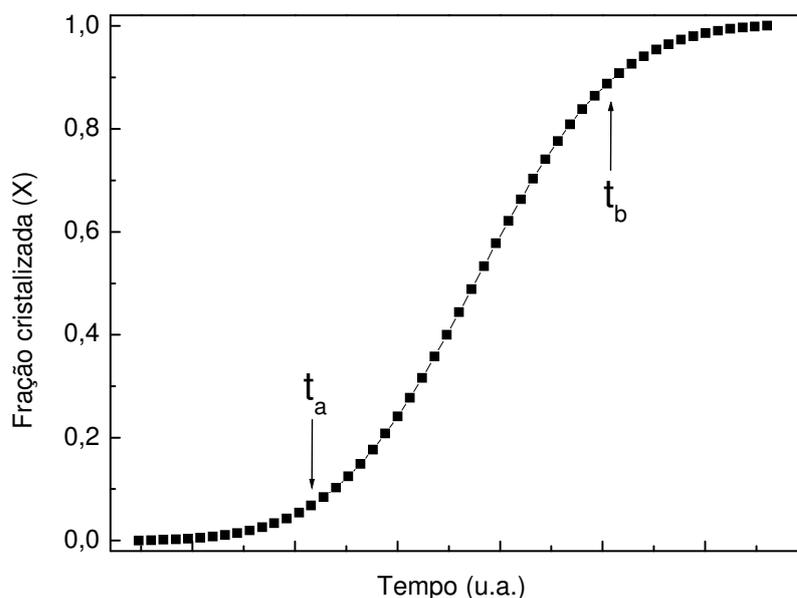


Figura 10: Curva genérica para a fração cristalizada em função do tempo.

Essa curva para a fração cristalizada em função do tempo pode ser obtida a partir dos picos de cristalização obtidos com DSC. Os valores da cristalinidade podem ser determinados pela seguinte equação^[43]:

$$x_c(t) = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt} = \frac{A_0}{A_\infty}, \quad (28)$$

onde, t_0 e t_∞ representam os tempos de início e término da cristalização, respectivamente e t um tempo intermediário qualquer, A_0 e A_∞ são as áreas parciais e total sob a curva de DSC. Determinando as áreas parciais e aumentando-se gradativamente até a área total, então é possível obter-se a fração cristalizada fazendo a razão dos diferentes valores de áreas parciais versus o valor da área total, como ilustrado na Figura 11 (onde o tempo (t) esta diretamente

correlacionado com a temperatura (T), basta uma transformação de tempo em temperatura ou vice-versa).

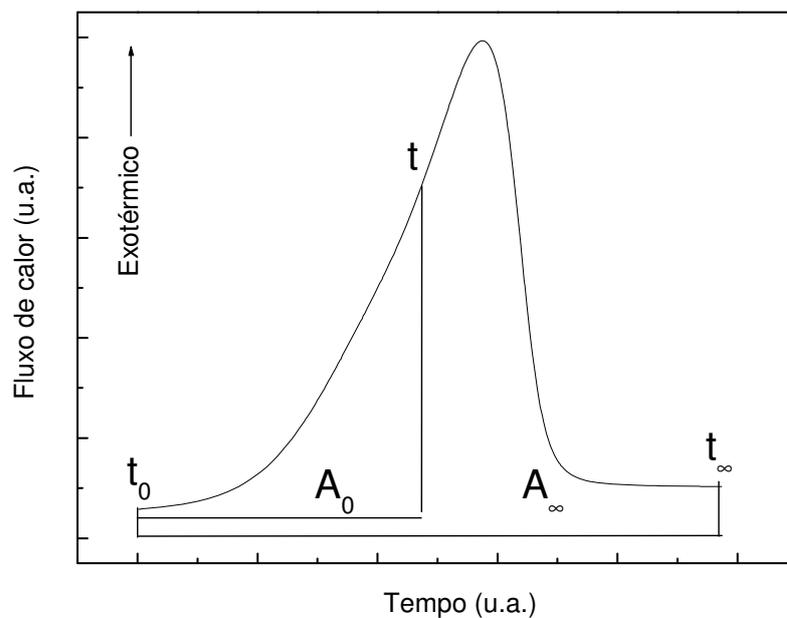


Figura 11: Ilustração do cálculo da fração cristalizada a partir do pico de cristalização.

Para o estudo da cristalização em vidros é necessário aplicar o logaritmo e rearranjar a Equação (9) resultando:

$$\begin{aligned}
 -(Kt)^n &= \ln(1-x), \\
 (Kt)^n &= -\ln(1-x).
 \end{aligned}
 \tag{29}$$

Aplicando o logaritmo novamente na Equação (29):

$$\begin{aligned}
 n(\ln K + \ln t) &= \ln[-\ln(1-x)], \\
 n \ln K + n \ln t &= \ln[-\ln(1-x)].
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

A Equação (30) permite obter o expoente de Avrami (n) por meio do coeficiente angular da reta na parte linear do gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$ (conforme Figura 12), assim como a constante de velocidade de reação (K). Aplicando o logaritmo na Equação (10), esta equação pode ser reescrita como:

$$\ln K = \ln(A) - \frac{E}{RT}. \quad (31)$$

O gráfico de $\ln K$ versus $1/T$ para diferentes temperaturas isotérmicas é esperado ser um gráfico linear. Este gráfico o valor de E e A podem ser obtidos por método isotérmico.

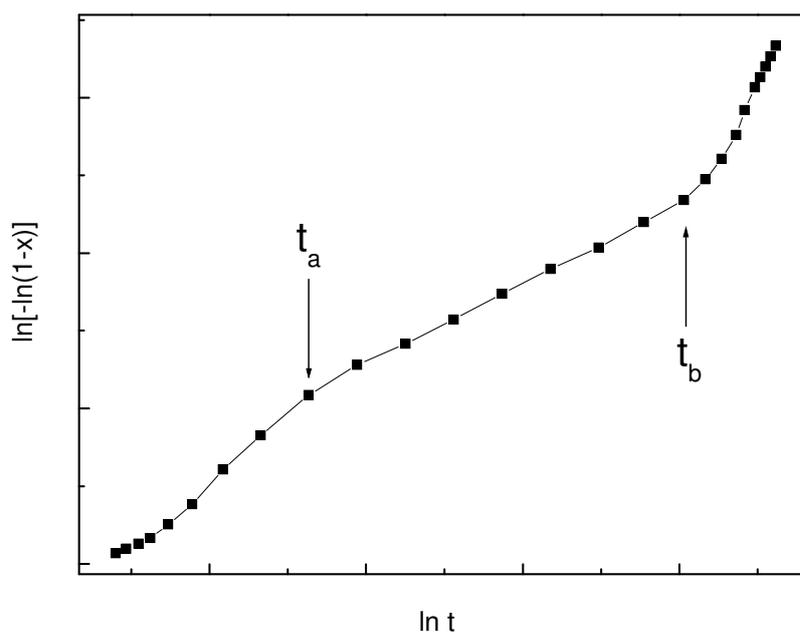


Figura 12: Ilustração da linearização da curva da fração cristalizada.

Note que a Figura 12 não fornece uma reta. No entanto, são observadas três regiões: as partes iniciais ($< t_a$) e finais ($> t_b$) não apresentam a linearidade proposta pela teoria de JMAK, entretanto a região central é linear ($t_a - t_b$). Na parte inicial do pico de cristalização, medidas de pequenas áreas sob o pico para se determinar o valor de x são muito difíceis e, como

pequenas diferenças de x afetam fortemente os valores de $\ln[-\ln(1-x)]$, esses valores tendem a se desviar da linearidade. Na parte final, a saturação dos sítios de nucleação e o contato mútuo dos cristais, também levam ao desvio da linearidade para os valores de $\ln[-\ln(1-x)]$. Como isso não é previsto pela teoria de JMAK^[42, 44], somente a região central da curva ilustrada pela Figura 12 é utilizada para o cálculo de n e K .

O expoente de Avrami (n) depende do mecanismo de crescimento e da dimensão do crescimento dos cristais (m). Quando um vidro é aquecido a uma taxa constante, núcleos no cristal são formados somente em temperaturas mais baixas e partículas de cristais crescem em dimensões de temperaturas mais elevadas sem qualquer aumento no número^[45]. Aqui $n = m + 1$, para o resfriamento rápido (*quenching*) que não contenha núcleos e $n = m$ para vidros que contenham um número suficientemente grande de núcleos. Também, $m = 3$ para crescimento de partículas de cristal tridimensional, $m = 2$ para crescimento bidimensional, por exemplo, em um fino filme de vidro, e $m = 1$ para crescimento unidimensional, por exemplo, em fibra de vidro ou cristalização superficial. Teoricamente o valor máximo de n pode ser 4 e o valor mínimo é 1 e, nestes casos, o valor correspondente de m deve ser 3 e 1, respectivamente. Mas quando $n = 2$, o valor correspondente de m é 2 ou 1, e quando $n = 3$, o valor correspondente de m é 3 ou 2. Uma forma de determinar o valor de m é observar a mudança no valor de n com reaquecimento na temperatura de nucleação. Se n não muda com o reaquecimento, um grande número de espécime de núcleos já existe $n = m$. Se n diminui com o reaquecimento, não existe muito espécime de núcleos. Neste caso, antes do reaquecimento $m < n \leq m + 1$ e depois do reaquecimento $n = m$ ^[45].

Caso não-isotérmico

A maioria dos estudos da cinética de cristalização utiliza dados de análise térmica, que, geralmente, são estudos não-isotérmicos. Por essa razão, torna-se necessário fazer algumas considerações que permitam utilizar as considerações de Avrami acerca da transformação de fases em regimes não-isotérmico. Basicamente, é necessário considerar-se que, com a temperatura aumentando com taxa constante (uma leitura típica em análise térmica de DSC ou DTA), a taxa de reação K (conforme Equação (10)) varia em função do tempo, esta deve ser considerada em todo intervalo de leitura. Tornando^[42, 46, 47] a Equação (12):

$$x = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t A \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) dt \right)^n \right]. \quad (32)$$

Admitindo-se que K (ver Equação (10)) tenha uma dependência de Arrhenius a Equação (32) resulta:

$$x = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t A \exp \left(- \frac{E}{R(T_0 + \phi t)} \right) dt \right)^n \right]. \quad (33)$$

Supondo que $I = \int_0^t A \exp \left(- \frac{E}{R(T_0 + \phi t)} \right) dt$, logo a Equação (33) torna-se:

$$x = 1 - \exp(-I^n) \text{ ou } \exp(-I^n) = (1-x). \quad (34)$$

A derivada da Equação (34) precede:

$$\frac{dx}{dt} = nKI^{n-1} \exp(-I^n), \quad (35)$$

$$\frac{dx}{dt} = nKI^{n-1}(1-x). \quad (36)$$

A máxima taxa de cristalização é alcançada na temperatura de cristalização (T_p), ou seja, no ponto de inflexão da curva $\left[\left(\frac{d}{dt} \right) \left(\frac{dx}{dt} \right) = \ddot{x} = 0 \right]$ a derivada de segunda ordem da

Equação (36), resulta:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dt} [nKI^{n-1}(1-x)] = 0, \quad (37)$$

$$\begin{aligned} & \left[nI^{n-1}(1-x) \frac{dK}{dt} \right] + \left[nK(1-x) \frac{dI^{n-1}}{dt} \right] + \\ & + \left[nKI^{n-1} \frac{d}{dt}(1-x) \right] = 0. \end{aligned} \quad (38)$$

Separando cada expressão da Equação (38) (em a , b , c) recordando a Equação (10), resulta:

$$a = \left[nI^{n-1}(1-x) \frac{dK}{dt} \right]; \quad (39)$$

$$b = \left[nK(1-x) \frac{dI^{n-1}}{dt} \right]; \quad (40)$$

$$c = \left[nKI^{n-1} \frac{d}{dt}(1-x) \right]. \quad (41)$$

Derivando as Equações (39), (40) e (41), precede:

$$a = nI^{n-1}(1-x)K \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt}; \quad (42)$$

$$b = nK(1-x)(n-1)I^{n-2}K; \quad (43)$$

$$c = nKI^{n-1} \frac{dx}{dt}. \quad (44)$$

Logo a Equação (38) torna-se

$$\begin{aligned} nI^{n-1}(1-x)K \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} + \\ + nK(1-x)(n-1)I^{n-2}K - nKI^{n-1} \frac{dx}{dt} = 0. \end{aligned} \quad (45)$$

Voltando na Equação (36) a Equação (45) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} + \frac{dx}{dt} (n-1)I^{-1}K - nKI^{n-1} \frac{dx}{dt} = 0, \\ \frac{dx}{dt} \left[\frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} + (n-1)I^{-1}K - nKI^{n-1} \right] = 0. \end{aligned} \quad (46)$$

Sabendo que a taxa de aquecimento de um processo não-isotérmico é $\frac{dT}{dt} = \phi$, e

utilizando a T_p onde ela é máxima, a Equação (46), torna-se:

$$nK_p I_p^{n-1} = \frac{E}{RT_p^2} \phi + (n-1) I_p^{-1} K_p,$$

$$nK_p I_p^n = \frac{E\phi I_p}{RT_p^2} + (n-1) K_p. \quad (47)$$

o subscrito p denota a magnitude de valores na taxa máxima de cristalização.

A integral I não pode ser calculada de forma trivial. É necessário que se faça uma troca de variáveis que permita representar a integral por uma série alternada^[46]. Fazendo $y = \frac{E}{RT}$ a integral I pode ser representada pela seguinte série alternada:

$$I = -\exp(-y) y^{-2} \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^i (i+1)!}{y^i} \right]. \quad (48)$$

Utilizaram este tipo de série alternada e tendo em mente que a reação de cristalização $y = \frac{E}{RT} \gg 1$, usualmente $\frac{E}{RT} \geq 25$, é possível utilizar apenas os dois primeiros termos desta série que o erro não é superior a 1 %.

$$I = -\exp(-y) y^{-2} + \exp(-y) y^{-2} \frac{2}{y},$$

$$I = -\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(\frac{RT}{E}\right)^2 + \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \frac{2RT}{E}. \quad (49)$$

Empregando $\frac{K}{\phi} = -\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{R}{E}$ e rearranjando a Equação (49) resulta:

$$I = \frac{RT^2 K}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right). \quad (50)$$

O termo $\frac{2RT}{E}$ é desprezível quando comparado à unidade, pois verifica-se experimentalmente que $\frac{E}{RT} \gg 1$ (usualmente $\frac{E}{RT} \geq 25$) para taxas de aquecimento utilizadas comumente ($\leq 100K/\text{min}$)^[38, 46]. Logo a Equação (50) para a taxa máxima de cristalização pode ser reescrita como:

$$I_p = \frac{RT_p^2 K_p}{\phi E}. \quad (51)$$

Substituindo o valor de I_p da Equação (51) na Equação (47), resulta:

$$nK_p I_p^n = \frac{E\phi}{RT_p^2} \frac{RT_p^2 K_p}{\phi E} + (n-1)K_p;$$

$$I_p^n = \frac{K_p}{nK_p} + \frac{(n-1)K_p}{nK_p};$$

$$I_p^n = \frac{1}{n} + 1 - \frac{1}{n};$$

$$I_p = 1. \quad (52)$$

Após essa consideração de que $I_p = 1$, reescrevendo a Equação (36) precede:

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_p = nK_p (1-x)_p,$$

$$n = \left(\frac{dx}{dt} \right)_p \frac{1}{K_p (1-x)_p}. \quad (53)$$

Segundo Gao e Wang^[48] o valor de $x_p = 0,63$, utilizando a Equação (51) com o valor de $I_p = 1$ e isolando $K_p \left(K_p = \left(\frac{\phi E}{RT_p^2} \right) \right)$, a Equação (53) torna-se:

$$\begin{aligned} n &= \left(\frac{dx}{dt} \right)_p \frac{1}{K_p (1-0,63)_p}, \\ n &= \left(\frac{dx}{dt} \right)_p \frac{1}{K_p 0,37}, \\ n &= \left(\frac{dx}{dt} \right)_p \frac{RT_p^2}{0,37\phi E}. \end{aligned} \quad (54)$$

Finalmente a Equação (54) permite calcular o expoente de Avrami (n) a partir da intensidade da derivada da curva da fração cristalizada $\left(\frac{dx}{dt} \right)_p$, onde (R) é a constante de Boltzmann, (T_p) a temperatura de pico de cristalização, (ϕ) é a taxa de aquecimento e (E) a energia de ativação para cristalização^[46].

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Dentre inúmeras técnicas utilizadas na obtenção de informações sobre mecanismos de nucleação e cristalização de matrizes vítreas destacam-se: a difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) estas três técnicas estudam o comportamento estrutural por meio da interação de radiação com a amostra (matéria). Outra técnica de caracterização de destaque para o trabalho é a calorimetria diferencial de varredura (DSC), por apresentar vantagens consideráveis tais como: facilidade de aplicação, sensibilidade e a necessidade de trabalhar com pouca quantidade de amostra na realização das medidas. Uma das motivações de se utilizar tal técnica é de se estimar a energia de ativação para o crescimento de cristais, durante as transições de fases.

4.1 Difração de raios-X (DRX)

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 William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg determinaram experimentalmente a constante de rede do reticulado cristalino de alguns cristais utilizando a difração de raios-X^[49]. 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 (55). Considere uma dada família de planos $[h k l]$ de um material, espaçados por uma distância denotada por d_{hkl} , 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:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (55)$$

onde, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, n a ordem de difração. A Figura 13 representa a difração em um cristal.

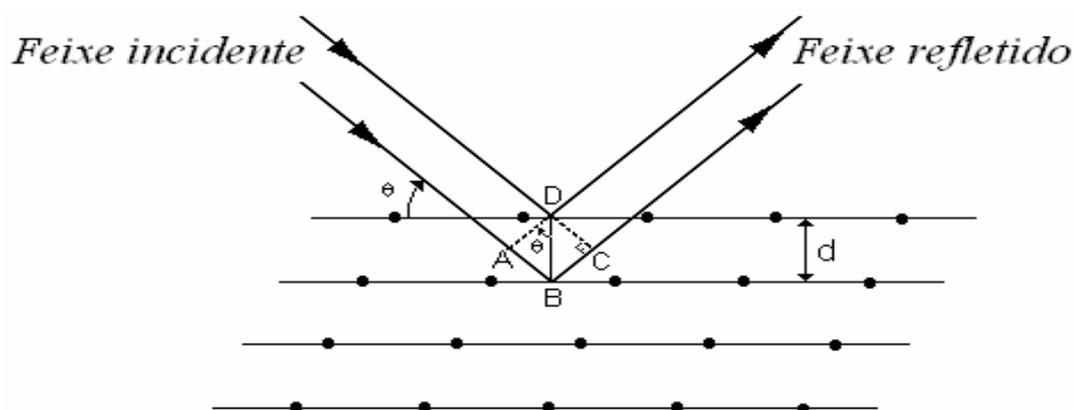


Figura 13: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).

4.2 Espectroscopia no infravermelho

Isaac Newton foi o primeiro a demonstrar que a luz branca visível na verdade é composta por diferentes cores. Posteriormente, Herschel, aproximadamente em 1800, descobriu que a luz branca não era somente composta por cores visíveis, mas possuía uma

componente abaixo do vermelho. Essa “cor” foi detectada por um termômetro e chamada por Herschel de infravermelho. A luz branca é composta por uma infinidade de cores e a parte visível é apenas uma pequena parte do espectro eletromagnético. O comportamento ondulatório da luz foi descrito pela primeira vez por Maxwell. Maxwell admitiu que a luz comportava-se como uma onda eletromagnética composta por um campo elétrico (\vec{E}) e um campo magnético (\vec{B}) perpendiculares entre si e vibrando em uma mesma direção de propagação. As investigações de absorção no infravermelho para moléculas começaram por volta de 1900, e Colblentz foi o primeiro a obter espectros de absorção de um grande número de compostos orgânicos^[50].

A Figura 14 representa o espectro eletromagnético conhecido, destacando a região correspondente à radiação infravermelha, que é definida entre 4 cm^{-1} e 14000 cm^{-1} e, é dividida em três regiões^[51]: infravermelho próximo ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e distante ($400 - 4 \text{ cm}^{-1}$). Por uma questão de praticidade se utiliza a notação de número de onda ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) em lugar de comprimento de onda (λ), por levar vantagem de ser proporcional à energia ou a sua frequência.

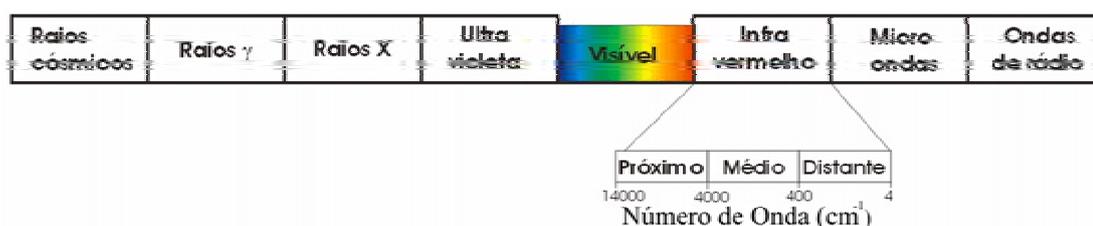


Figura 14: Espectro eletromagnético.

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no acoplamento entre a frequência de vibração da radiação infravermelha e a frequência vibracional da matéria. A radiação infravermelha quando absorvida pela amostra converte-se em energia vibracional molecular, entretanto existem vários tipos de vibrações moleculares. Absorção no infravermelho exige

que um modo vibracional da molécula tenha uma variação no momento de dipolo ou na distribuição de cargas associada a ele. Os modos ativos no infravermelho para a matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ são: vibrações da ligação Te-O-Te, vibrações da ligação Te-O, vibrações do grupo TeO_6 , as deformações axiais ou estiramento (*stretching*) são movimentos rítmicos ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente, exemplo a ligação O-Te-O da matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$, e as vibrações de deformações angulares (*bending*) correspondem às vibrações dos ângulos das ligações, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo, exemplo a ligação Te-O-Te da matriz $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$.

Somente as vibrações que resultam em uma variação do momento dipolar são ativas no infravermelho. No espectro de infravermelho as bandas de absorção são apresentadas em comprimento de onda ou número de onda (diretamente proporcional a energia e a frequência). O espectrômetro de infravermelho consiste normalmente em cinco partes principais^[50, 51]:

Fonte de radiação: onde a radiação infravermelha é produzida por uma fonte aquecida eletricamente a temperaturas que alcançam de 1.000 a 1.800 °C. Se permitido um tempo adequado para seu aquecimento esta fonte é capaz de produzir um mesmo padrão de intensidade em um determinado intervalo de comprimento de onda;

Compartimento de amostras: nesta área podem-se acomodar vários acessórios para realizar medidas de amostras gasosas, líquidas e sólidas;

Banco óptico: constituído basicamente de um interferômetro de Michelson e um conjunto de espelhos responsáveis pela divisão e recombinação dos feixes produzidos pela fonte que serão analisados antes e depois de terem passado pela amostra. O interferômetro de Michelson é o dispositivo fundamental no espectrômetro, por ser o responsável em separar os comprimentos de ondas, presentes na radiação infravermelha, gerados pela fonte. Nele, um “*beamsplitter*” separa o feixe de radiação infravermelha em duas partes. Um deles incide em

um espelho fixo e o outro em um espelho móvel, ambos retornando para o “*beamsplitter*”. Quando estes feixes se recombinam uma diferença de fase entre eles será introduzida devido à diferença de caminho ótico percorrido pelos dois feixes, gerando uma interferência construtiva ou destrutiva. Para cada comprimento de onda do feixe infravermelho haverá uma única posição do espelho móvel que produzirá, na recombinação dos feixes, uma interferência construtiva;

Detector: instrumento usado para medir a energia radiante por meio de seu efeito térmico. O detector produz um sinal elétrico em resposta à intensidade de cada comprimento de onda que nele chega. Como resultado, um interferograma é gerado e enviado para o computador que faz a transformada de Fourier;

Computador: por meio da transformada de Fourier o computador será responsável pela transformação do interferograma, fornecendo então, um espectro de absorção, caracterizando a amostra estudada quanto à intensidade em relação ao comprimento de onda.

4.3 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 inerte^[52], 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 15 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.

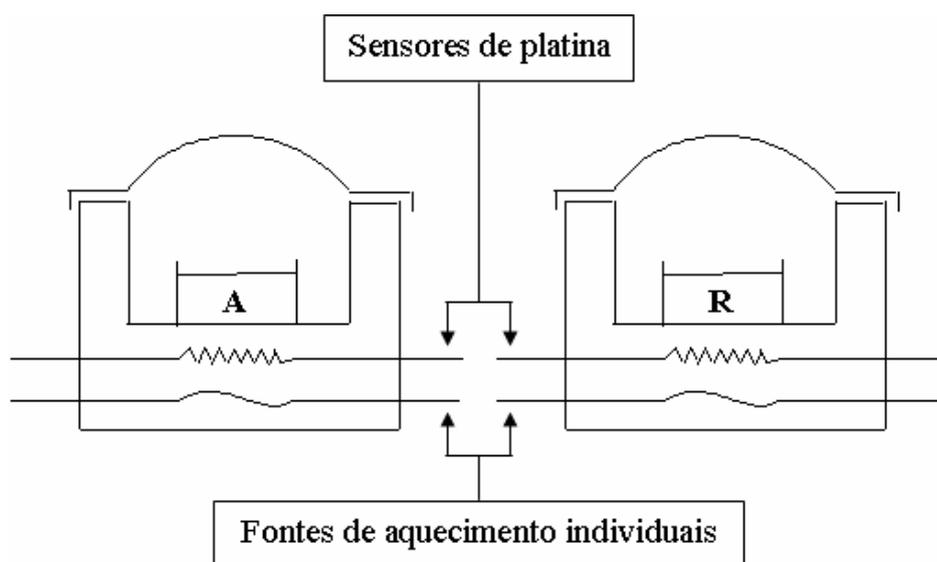


Figura 15: Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DSC^[52].

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)), 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 $^{\circ}\text{C}$ para o DSC.

A Figura 16 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, e duas transições de primeira ordem, um pico exotérmico causado pela cristalização (T_x , temperatura de início da cristalização) e um pico endotérmico devido a fusão do material (T_f , temperatura de fusão).

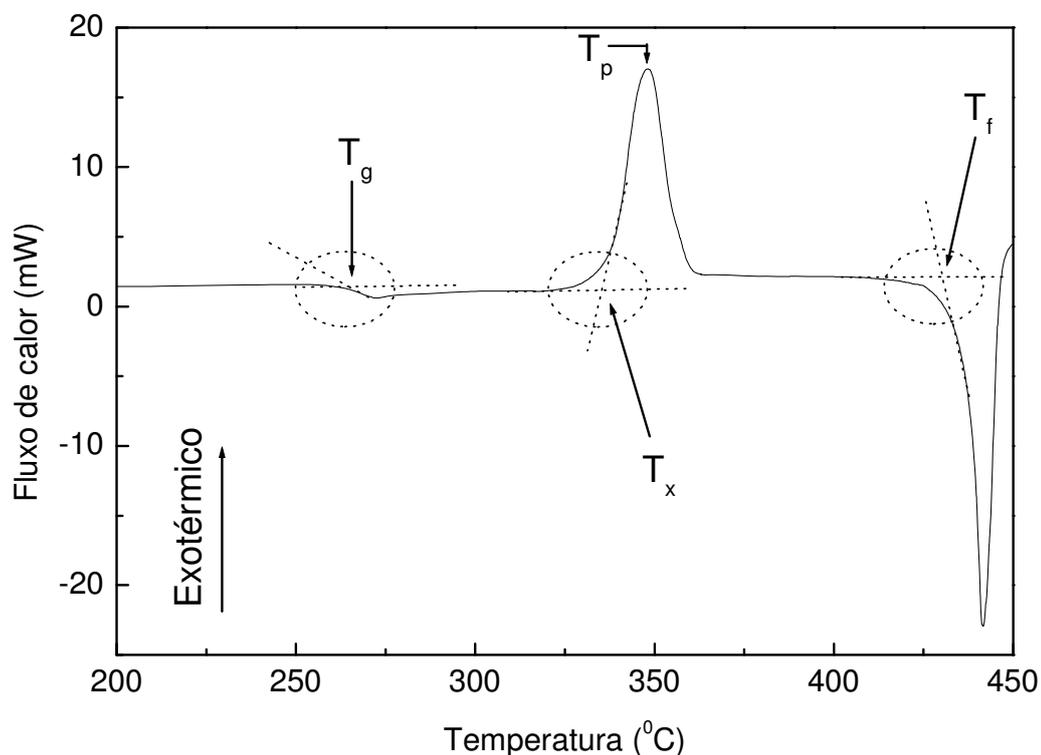


Figura 16: Curva de DSC do vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL1), tamanho de partícula $45-38\mu\text{m}$ (reportado a uma taxa de aquecimento de 10°Cmin^{-1}). Nesta figura são indicados a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início da cristalização (T_x), o pico de cristalização (T_p) e a temperatura de fusão (T_f).

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 16 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) 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.

4.4 Efeito Raman

Um interessante efeito que fornece muita informação sobre os estados quânticos moleculares foi descoberto experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman^[53]. Muitos fenômenos resultam da simples incidência de luz na superfície de um material. Parte da luz é absorvida, parte é refletida e parte transmitida, seguindo as regras de reflexão e refração. Porém, existem ainda alguns fenômenos mais raros que, devido à baixa eficiência destes, apresentam dificuldade em serem detectados. Trata-se do espalhamento de luz, que pode ocorrer sem mudança na energia (elástica) ou com a mudança de energia dos fótons espalhados pela matéria (inelástico). Quando um feixe de luz monocromática incide em um dado material ocorre uma interação entre os fótons da luz incidente e as vibrações da rede, os fônons, que dá origem a um espalhamento de luz. Quando a luz espalhada tem a mesma frequência que a luz incidente, o fenômeno é chamado de espalhamento elástico (espalhamento *Rayleigh*, veja Figura 17 (a)).

Entretanto, no efeito Raman, a frequência da luz espalhada é diferente da frequência da luz incidente, mas esta frequência incidente não está relacionada com alguma frequência característica da molécula espalhadora. Contudo, em alguns casos, o espalhamento ocorre com o deslocamento da frequência originando um espalhamento inelástico entre a molécula e o fóton, por meio da perda de energia com a excitação dos modos vibracionais da molécula, sendo este fenômeno conhecido como efeito Raman^[54]. Se a radiação incidente for intensa e monocromática com frequência (ν), observa-se que a luz espalhada a 90° com a direção incidente contém além da radiação de frequência (ν), espalhamento *Rayleigh*, radiações mais fracas de frequência ($\nu \pm \nu'$), espalhamento Raman. O espectro de espalhamento apresenta, portanto linhas Raman fracas de cada lado da linha de *Rayleigh*. Se a frequência da luz incidente mudar será observada novamente linhas fracas de cada lado da linha de *Rayleigh* no espectro espalhado, com a mesma diferença em frequência que antes. A diferença de

freqüência (ν') entre a luz incidente e espalhada no efeito Raman é característica de transições na molécula espalhadora. Durante o processo de espalhamento a molécula pode mudar seu estado de uma energia permitida a outra. Para que a energia seja conservada no processo, o fóton espalhado deverá ter uma energia diferente do fóton incidente de uma quantidade igual e em sentido oposto a mudança da energia molecular^[53].

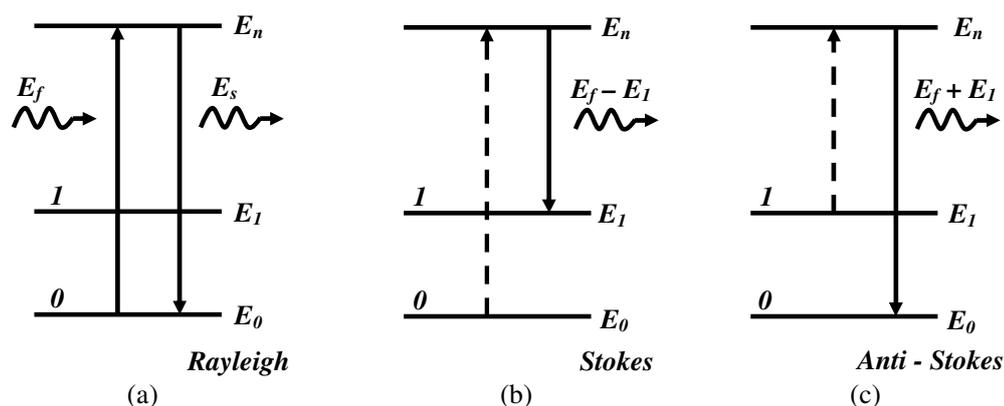


Figura 17: Espalhamento elástico (*Rayleigh*) (a), espalhamento Raman *Stokes* (b) e espalhamento Raman *anti-stokes*, (E_f) energia incidida, (E_s) energia espalhada, (E_n) enésimo nível de energia.

Dentre as técnicas espectroscópicas, a espectroscopia Raman ocupa lugar privilegiado devido à sua alta resolução em energia e sensibilidade à simetria no centro da zona de *Brillouin*. Deste modo, com esta técnica, é possível obter de modo relativamente simples e direto a energia, tempo de vida e propriedades de simetria destas excitações. Atualmente, está bem estabelecido que a luz é espalhada inelasticamente pelas flutuações espaciais e temporais nas contribuições eletrônicas à susceptibilidade elétrica, que estão por sua vez associadas às excitações elementares.

No espalhamento Raman a radiação que interage com a molécula é espalhada com freqüência ligeiramente modificada. Esta variação da freqüência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais, a qual leva a matéria para um nível de energia excitado, o que resulta em uma perda de energia do fóton, e este espalhamento com

freqüências menores que a incidente, sendo estas freqüências Raman conhecidas com linhas de *Stokes* como mostrado na Figura 17 (b). Se a matéria está em um estado excitado, a colisão com um fóton pode causar uma perda de energia e os elétrons sofrem uma transição para um estado de energia mais baixa. Neste caso, as freqüências Raman são conhecidas com *Anti-Stokes*, como é indicado na Figura 17 (c) abaixo.

O espalhamento Raman envolve a indução do momento de dipolo elétrico, mudando a polarizabilidade, seguida por reemissão da radiação enquanto a ligação volta ao seu estado normal.

5 OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho de pesquisa foi centrado na preparação de vidros teluretos com a seguinte composição nominal $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ e no estudo da influência da história térmica sobre as propriedades térmicas e estruturais dos vidros. Os principais objetivos estabelecidos para o trabalho foram:

- i) Determinar os principais parâmetros térmicos dos vidros estudados;
- ii) Estudar o efeito das propriedades térmicas e estruturais dos vidros;
- iii) Estudar a cinética de nucleação e a cristalização induzida dos vidros;
- iv) Compreender o efeito de diferentes histórias térmicas sobre as propriedades térmicas e estruturais dos vidros estudados.

6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção os procedimentos experimentais envolvidos na preparação e caracterização dos vidros $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ serão descritos em detalhes.

6.1 A preparação dos vidros

Vidros teluretos com diferentes histórias térmicas, porém com a composição nominal $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$, foram estudados no presente trabalho. Os vidros foram preparados a partir do carbonato de lítio Li_2CO_3 (CBMM, 99%) e do dióxido de telúrio TeO_2 (Alfa Aesar, 99,95%). As diferentes amostras estudadas neste trabalho serão tratadas ao longo do texto como TL1, TL2, TL3 e TL4. Estes vidros receberam diferentes tratamentos térmicos imediatamente após o *quenching*. A Tabela 6 resume as diferentes condições de preparação destas amostras.

Tabela 6: Resumo das condições de preparação dos diferentes conjuntos de vidros teluretos estudados neste trabalho.

Amostras	História térmica dos vidros (após o <i>quenching</i>)	Temperatura do molde durante o <i>quenching</i>
TL1	Sem tratamento térmico	~ 25 °C
TL2	Tratamento térmico a 250 °C por 12 h	250 °C
TL3	Tratamento térmico a 290 °C por 2 h	~ 25 °C
TL4	Tratamento térmico a 260 °C por 10 min	~ 25 °C

A seguinte massa de reagentes foi utilizada para a preparação de todos os vidros estudados neste trabalho: 1,658 g de Li_2CO_3 e 14,329 g de TeO_2 . Estas proporções permitem a obtenção de uma amostra final de vidro com massa de 15 g. Os reagentes foram inicialmente misturados em um almofariz 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 (*EDG Modelo: Edgcon 3P*). A seguir, a mistura foi aquecida a uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Este procedimento inicial foi realizado para calcinar eventuais resíduos orgânicos e evitar perda descontrolada de massa durante a liberação de gás carbônico (CO_2). Percorrido o patamar de 1 hora a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, a temperatura foi elevada até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, à mesma taxa de aquecimento, e permanecendo nesta temperatura por 30 minutos até a completa fusão dos reagentes. Vencido este tempo, o fundido foi retirado do forno elétrico e o cadinho vertido em um molde de latão (Figura 18) à temperatura ambiente e mantido em repouso até atingir o equilíbrio térmico. O vidro preparado nestas condições será referido ao longo do texto como amostra TL1. As outras amostras foram preparadas seguindo o mesmo procedimento descrito para o vidro TL1. Entretanto, imediatamente após o *quenching* as demais amostras receberam tratamentos térmicos específicos, conforme apresentado na Tabela 6.

Para o vidro referido no texto como amostra TL2, na etapa final da fusão, verteu-se o fundido no molde metálico previamente aquecido a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e imediatamente retornou-se o conjunto ao forno elétrico aquecido a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, no qual o vidro permaneceu sob tratamento térmico a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas. Ao final deste tempo, o forno foi desligado e o vidro retirado após o resfriamento completo do forno.

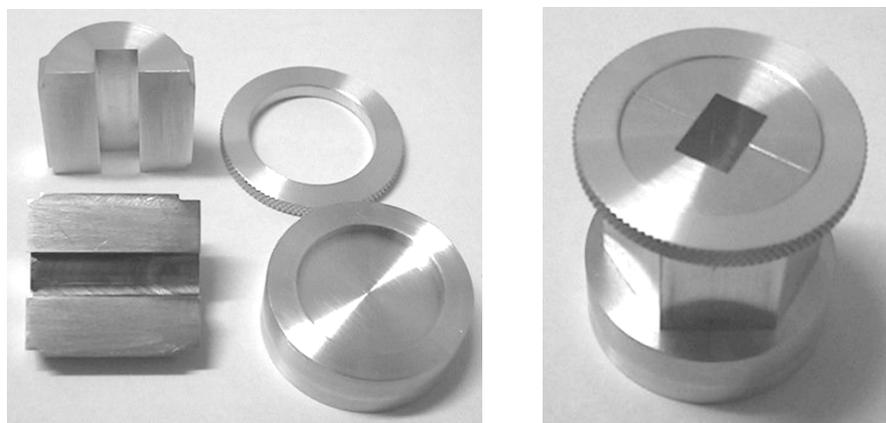


Figura 18: Molde metálico para obtenção de vidro por meio da técnica de resfriamento rápido (*melt quenching*).

Para o vidro referido no texto como amostra TL3, na etapa final da fusão, verteu-se o fundido no molde metálico a temperatura ambiente e imediatamente retornou-se o conjunto ao forno elétrico previamente aquecido a 290 °C, permanecendo nesta temperatura durante 2 horas. A amostra foi removida do forno a temperatura ambiente. Finalmente, em um procedimento análogo, a amostra TL4 foi tratada termicamente a 260 °C durante 10 minutos.

Os tratamentos térmicos após a fusão tiveram como objetivo modificar a história térmica da matriz vítrea estudada. A presença ou liberação de tensões mecânicas das amostras finais são conseqüências diretas dos tratamentos térmicos dados aos vidros após o *quenching*. Experimentalmente observou-se um baixo nível de tensão mecânica para os vidros TL2 e TL4 e um alto nível de tensão mecânica para os vidros TL1 e TL3; pois foi possível cortar e polir os dois primeiros para a obtenção de finas placas para estudo enquanto os dois últimos estilhaçaram ao menor contato físico do disco de corte. Todos os vidros apresentaram uma coloração amarelo pálido.

6.2 Difração de raios-X (DRX)

A estrutura dos vidros TL1, TL2, TL3 e TL4 estudados foi analisada utilizando-se a técnica de difração de raios-X (DRX), usando radiação $\text{CuK}\alpha$ em um equipamento *Rigaku Ultima IV*. Para o estudo da cristalização, os vidros foram submetidos a tratamentos térmicos 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 temperatura de fusão (T_f). No estudo pela técnica DRX foram empregados vidros com tamanho de partícula 63-75 μm .

6.3 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada como técnica complementar para o estudo da estrutura dos vidros teluretos. Os vidros foram dispersos em pastilhas de *KBr* e os espectros foram coletados usando-se um espectrômetro *Nicolet Nexus 670 FTIR*. Os espectros IR foram coletados à temperatura ambiente no modo transmissão com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de $1000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos 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). No estudo pela técnica IR foram empregados vidros com tamanho de partícula $63\text{-}75 \mu\text{m}$.

6.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi empregada neste trabalho para o estudo das propriedades térmicas dos vidros. As medidas foram realizadas em um equipamento *TA Instruments DSC 2920* (precisão de $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$). Em cada ensaio de DSC utilizou-se a massa constante de 20 mg de amostra, hermeticamente fechada em uma panela de alumínio sob fluxo de nitrogênio de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Os estudos usando a técnica DSC foram centrados nas amostras TL1 e TL2, nas quais foram realizados estudos adicionais em função dos tamanhos de partículas.

Para determinar a energia de ativação (E) para a cristalização, medidas de DSC foram realizadas para os vidros TL1 e TL2 com diferentes tamanhos de partículas a quatro taxas de aquecimento ϕ (2,5; 5,0; 7,5 e $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). Os dados foram analisados considerando-se a Equação (27). As relações lineares de dependência de Arrhenius são calculadas a partir do

ajuste linear dos dados experimentais dispostos no gráfico de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right)$ versus $\frac{1}{T_p}$. A energia de ativação (E) foi obtida por meio do coeficiente angular da reta que acontece no mecanismo de cristalização. As amostras TL3 e TL4 foram submetidas à medida de DSC somente no maior tamanho de partícula (63-75 μm) a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com o intuito de comparar o efeito em torno da temperatura de transição vítrea (T_g) com as demais amostras, TL1 e TL2, sob as mesmas condições.

6.5 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho em cooperação com a equipe do Laboratório de Espalhamento Raman, do Departamento de Física, da Universidade Federal do Ceará (UFC), sob a coordenação do Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho. O estudo da cristalização dos vidros, usando esta técnica, ficou restrito aos vidros TL2 e TL4 porque, em virtude dos tratamentos térmicos distintos após o *quenching*, observou-se uma mudança significativa nas propriedades térmicas da matriz vítrea estudada. Neste estudo foram empregadas pequenas placas de vidros polidos com dimensões $1 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$.

Os espectros de Raman foram excitados por laser de Argônio (Ar), com resolução de linha de excitação de 514.5 nm e densidade do feixe $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ na superfície da amostra. A densidade do feixe foi determinada para aperfeiçoar a relação *senal-ruído* sem superaquecer a amostra. A luz espalhada foi analisada por espectrômetro triplo Jobin Yvon modelo T64000, um detector CCD (*charge-coupled device*) resfriado a nitrogênio líquido. Os estudos dependentes da temperatura foram executados em um forno caseiro. O controlador da Eurotherm foi usado para controlar a temperatura. Alcançada a temperatura desejada, um tempo de 5 minutos foi usado para coletar os espectros de Raman.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção foram apresentados os resultados e discussões decorrentes das diferentes técnicas experimentais desenvolvidas neste trabalho.

7.1 Caracterização estrutural

A cristalização induzida e a estrutura dos vidros $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ foram estudadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman.

7.2 Estudo por difração de raios-X (DRX)

A cristalização induzida nos vidros foi inicialmente estudada pela técnica de difração de raios-X (DRX) com o objetivo de determinar as fases cristalinas formadas nas matrizes vítreas TL1, TL2, TL3 e TL4 submetidos a diversos tratamentos térmicos. Para este estudo foram empregados vidros com tamanhos de partículas de 63-75 μm . Os tratamentos térmicos foram realizados em forno elétrico convencional por 5 minutos.

A Figura 19 apresenta os difratogramas de raios-X dos vidros TL1 submetidos a diferentes tratamentos térmicos. As temperaturas para os tratamentos térmicos foram escolhidas tomando-se como referência o intervalo entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura do início da cristalização (T_x), parâmetros estes obtidos a partir de curvas de DSC (Figura 29 e Figura 30), cujos resultados serão detalhadamente apresentados adiante. A Figura 19-I refere-se ao difratograma do vidro TL1 como preparado. A ausência de picos nesta figura e a presença de duas bandas largas entre $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$ e $40^\circ < 2\theta < 70^\circ$ evidencia claramente o estado amorfo do vidro TL1 como preparado. Também estão dispostos na Figura 19 os difratogramas obtidos para os vidros tratados termicamente a 274°C (II) e

304 °C (III) por 5 minutos. Estes difratogramas também apresentam características típicas de materiais amorfos indicando que os tratamentos térmicos realizados para estas temperaturas não ofereceram energia suficiente para a indução de um estado cristalino na matriz vítrea. Entretanto, quando o vidro TL1 foi tratado termicamente a 314 °C (IV) por 5 minutos observou-se claramente o aparecimento de picos que indicam a presença de uma ou mais fases cristalinas na matriz vítrea.

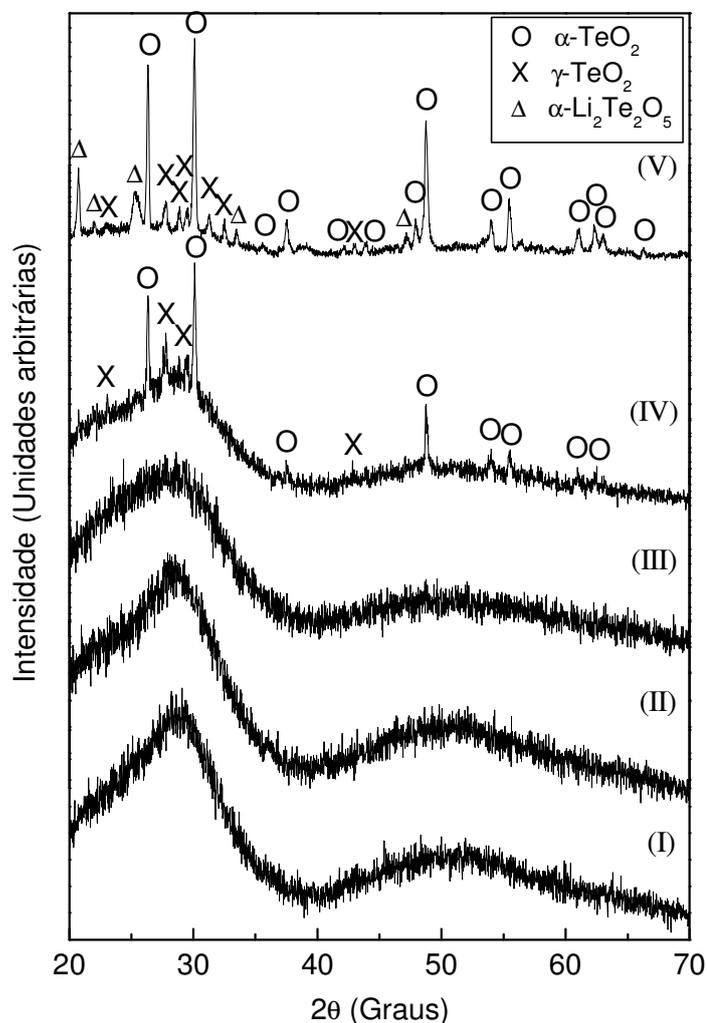


Figura 19: Difratogramas de raios-X do vidro TL1 como preparado (I), e tratado termicamente a 274°C (II), 304°C (III), 314°C (IV) e 319°C (V) por 5 minutos^[55].

A presença dos picos no padrão de difração e a banda larga para $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$ na Figura 19 (IV) sugere a formação de um material parcialmente cristalizado. Neste difratograma foram identificadas as fases cristalinas α -TeO₂ (paratelueto) e γ -TeO₂ permeando a fase amorfa do vidro TL1. As fases cristalinas α -TeO₂ e γ -TeO₂ são fases polimorfas do dióxido de telúrio TeO₂, onde a última fase é considerada uma estrutura metaestável^[16, 19]. Ambas as estruturas são essencialmente construídas a partir de uma estrutura básica TeO₄ interconectada por pontes simples de Te-O-Te com algumas pequenas diferenças. Enquanto a estrutura do α -TeO₂ é formada por uma rede tridimensional de TeO₄ conectadas por pontes essencialmente assimétricas de Te-O-Te, a estrutura γ -TeO₂ é formada por unidades de TeO₄ ligadas alternadamente por pontes quase simétricas de Te-O-Te e altamente assimétricas^[19]. Finalmente, o difratograma da Figura 19 (V) refere-se ao vidro TL1 tratado termicamente a 319 °C por 5 minutos. Observa-se neste difratograma que o tratamento térmico realizado a 319 °C promove o aparecimento da fase cristalina adicional α -Li₂Te₂O₅, coexistindo com as fases α -TeO₂ e γ -TeO₂, tendendo a desaparecer a fase amorfa da matriz vítrea original.

Os resultados de DRX sugerem uma hierarquia na cristalização do vidro TL1. Os tratamentos térmicos aplicados a este vidro induzem inicialmente a cristalização das fases α -TeO₂ e γ -TeO₂ e posteriormente a cristalização da fase α -Li₂Te₂O₅. A literatura reporta que no TeO₂ vítreo a fase γ -TeO₂ cristaliza-se inicialmente^[18]. Entretanto, considerando-se apenas os resultados de DRX deste trabalho pela intensidade do DRX a fase que cristaliza primeiro é α -TeO₂ e posteriormente γ -TeO₂ a diferentes temperaturas no vidro TL1 estudado. Os parâmetros de rede das fases cristalinas observadas foram calculados a partir de um programa de computador baseado no método dos mínimos quadrados. Para as fases α -TeO₂ (tetragonal), γ -TeO₂ (ortorrômbica) e α -Li₂Te₂O₅ (ortorrômbica), os parâmetros de rede foram calculados

considerando os planos (hkl) e os respectivos ângulos 2θ observados na Figura 19 (V), conforme indicado na Tabela 7.

Tabela 7: Planos (hkl), 2θ observados (OBS) e calculados (CAL), e parâmetros de rede das fases cristalinas observadas durante a cristalização do vidro TL1.

α -TeO ₂			γ -TeO ₂			α -Li ₂ Te ₂ O ₅		
hkl	$2\theta_{OBS}$ (°)	$2\theta_{CAL}$ (°)	hkl	$2\theta_{OBS}$ (°)	$2\theta_{CAL}$ (°)	hkl	$2\theta_{OBS}$ (°)	$2\theta_{CAL}$ (°)
110	26.34	26.20	011	22.90	22.79	111	20.76	20.76
102	30.08	29.93	120	27.78	28.39	020	21.92	21.38
200	37.38	37.39	021	28.90	28.44	420	25.38	25.99
004	47.74	47.77	111	31.28	30.86	930	47.04	47.02
212	48.70	48.61	012	43.02	43.09			
220	53.86	53.91						
221	55.36	55.35						
310	60.90	60.90						
311	62.24	62.24						
$a = 4.810(0) \text{ \AA}$ $c = 7.615(1) \text{ \AA}$			$a = 4.327(9) \text{ \AA}$ $b = 9.150(5) \text{ \AA}$ $c = 4.313(1) \text{ \AA}$			$a = 24.267(1) \text{ \AA}$ $b = 8.312(4) \text{ \AA}$ $c = 5.099(4) \text{ \AA}$		

Analogamente ao estudo realizado com o vidro TL1, estudos da cristalização induzida foram também realizados com os vidros TL2, TL3 e TL4. Nestes estudos também foram empregados vidros com tamanhos de partículas de 63-75 μm . A Figura 20 resume os difratogramas de raios-X obtidos para os vidros TL2 tratados termicamente a diferentes temperaturas. Neste caso também as temperaturas para os tratamentos térmicos foram previamente escolhidas com base nos resultados de DSC (Figura 29 e Figura 31). Na Figura 20, os difratogramas (I) e (II) referem-se respectivamente aos resultados obtidos para o vidro como preparado e tratado termicamente a 349 °C por 5 minutos. Essencialmente, ambos os difratogramas exibem características de um material amorfo. Todavia, os difratogramas (III) e (IV) referentes aos vidros TL2 tratados termicamente a 359 °C e 369 °C por 5 minutos exibem claramente a presença das fases α -TeO₂, γ -TeO₂ e α -Li₂Te₂O₅ na matriz do vidro TL2. No caso específico deste vidro, a presença simultânea das fases cristalinas para temperaturas distintas, e muito próximas, sugere que as energias necessárias para a cristalização destas

fases tenham valores muito próximos no vidro TL2. Por esta razão não foi possível determinar com clareza a hierarquia de cristalização neste vidro. Possivelmente, esta dificuldade seja atribuída ao tratamento térmico dado ao vidro TL2 após o *quenching*, para aliviar as tensões mecânicas^[55, 56], que faz com que as energias necessárias para a cristalização das diferentes fases sejam muito próximas.

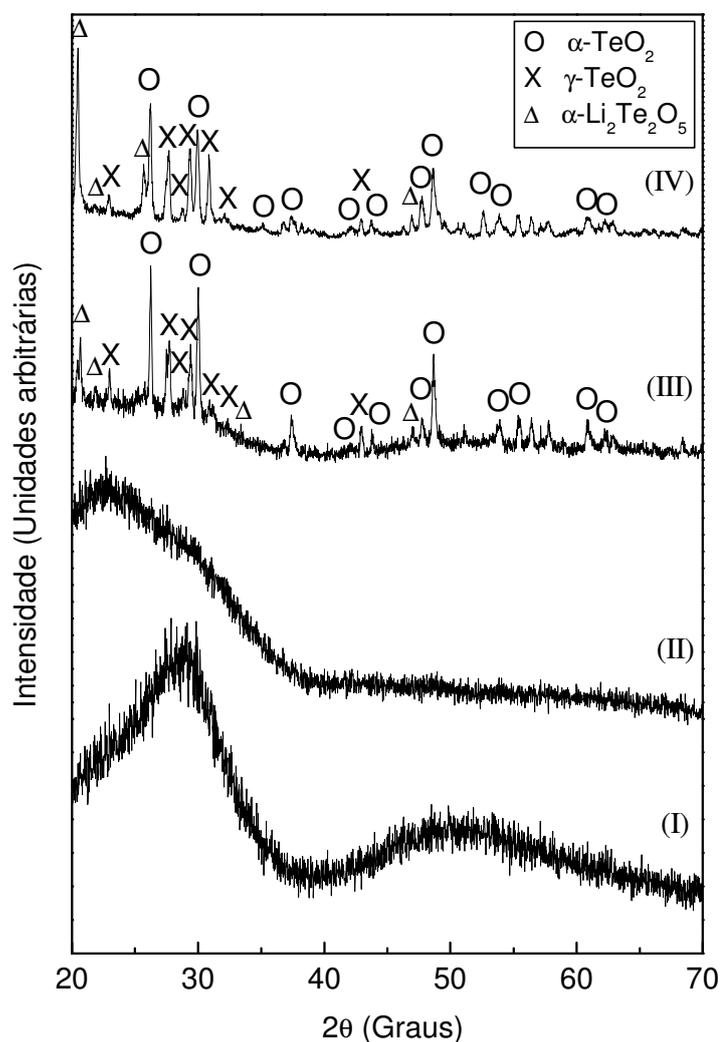


Figura 20: Difratogramas de raios-X do vidro TL2 como preparado (I), e tratado termicamente a 349°C (II), 359°C (III) e 369°C (IV) por 5 minutos^[56].

Um estudo análogo ao realizado para o cálculo dos parâmetros de rede das fases cristalinas observadas na cristalização do vidro TL1, também foi realizado para o vidro

TL2^[57]. A Tabela 8 apresenta um resumo dos planos (*hkl*), dos ângulos 2θ observados e calculados, e dos parâmetros de rede das fases cristalinas observadas durante a cristalização do vidro TL2, tomando como referência o difratograma da Figura 20 (IV).

Tabela 8: Planos (*hkl*), 2θ observados (OBS) e calculados (CAL), e parâmetros de rede das fases cristalinas observadas durante a cristalização do vidro TL2^[57].

$\alpha\text{-TeO}_2$			$\gamma\text{-TeO}_2$			$\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$		
<i>hkl</i>	$2\theta_{\text{OBS}}$ (°)	$2\theta_{\text{CAL}}$ (°)	<i>hkl</i>	$2\theta_{\text{OBS}}$ (°)	$2\theta_{\text{CAL}}$ (°)	<i>hkl</i>	$2\theta_{\text{OBS}}$ (°)	$2\theta_{\text{CAL}}$ (°)
110	26.18	26.20	011	22.96	22.83	111	20.48	20.48
102	29.96	29.93	120	27.68	27.51	020	21.82	21.52
200	37.38	37.39	021	28.76	28.90	420	25.70	26.02
004	47.74	47.77	111	29.38	29.52	930	46.94	46.93
212	48.70	48.61	012	42.90	42.88			
220	53.86	53.91						
221	55.36	55.35						
310	60.90	60.90						
311	62.24	62.24						
$a = 4.801(6) \text{ \AA}$ $c = 7.616(0) \text{ \AA}$			$a = 4.805(8) \text{ \AA}$ $b = 8.785(3) \text{ \AA}$ $c = 4.344(7) \text{ \AA}$			$a = 24.509(6) \text{ \AA}$ $b = 8.258(2) \text{ \AA}$ $c = 5.209(3) \text{ \AA}$		

A Figura 21 resume os difratogramas de raios-X obtidos para o vidro TL3 tratados termicamente a diferentes temperaturas. Aqui também as temperaturas para os tratamentos térmicos foram definidas com base nos resultados de DSC (veja a Figura 29). Nesta figura os difratogramas referem-se aos resultados obtidos para o vidro TL3 como preparado (I), e tratados termicamente a 340 °C (II) e 350 °C (III) por 5 minutos. Como observado, os três difratogramas apresentam características de um material amorfo, indicando que os tratamentos térmicos dados ao vidro TL3 nas temperaturas acima não ofereceram energia suficiente para a indução de cristalização neste vidro. Entretanto, quando tratado termicamente a 360 °C e 370 °C por 5 minutos o vidro TL3 apresenta características de um material policristalino, conforme ilustram os difratogramas (IV) e (V) na Figura 21. Nesta figura, os picos indexados referem-se às fases $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. O aparecimento “simultâneo” destas três fases cristalinas em um intervalo de temperatura muito pequeno (ΔT

$\sim 10^\circ\text{C}$) é um indicativo que no vidro TL3 as energias necessárias para a cristalização destas fases tenham também valores muito próximos, dificultando com isso a discriminação da hierarquia de cristalização neste vidro. Com base no difratograma da Figura 21 (V) os parâmetros de rede das fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ foram calculados e dispostos na Tabela 9.

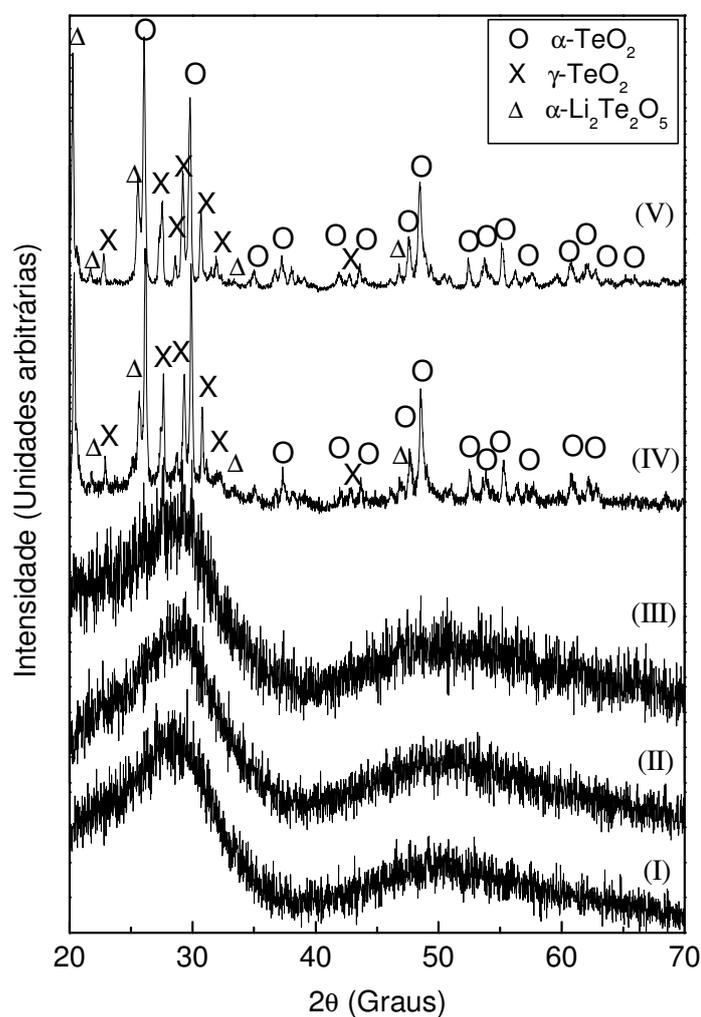


Figura 21: Difratogramas de raios-X do vidro TL3 como preparado (I), e tratado termicamente a 340°C (II), 350°C (III), 360°C (IV) e 370°C (V) por 5 minutos.

Tabela 9: Planos (hkl), 2θ observados (OBS) e calculados (CAL), e parâmetros de rede das fases cristalinas observadas durante a cristalização do vidro TL3.

α -TeO ₂			γ -TeO ₂			α -Li ₂ Te ₂ O ₅		
hkl	$2\theta_{OBS}$ (°)	$2\theta_{CAL}$ (°)	hkl	$2\theta_{OBS}$ (°)	$2\theta_{CAL}$ (°)	hkl	$2\theta_{OBS}$ (°)	$2\theta_{CAL}$ (°)
110	26.04	26.07	011	22.76	22.74	111	20.26	20.26
102	29.80	29.84	120	27.54	27.33	020	21.70	21.35
200	37.24	37.20	021	28.62	28.78	420	25.54	25.91
004	47.62	47.69	111	29.18	29.35	930	46.84	46.83
212	48.48	48.40	012	42.74	42.72			
220	52.40	53.62						
221	55.12	55.06						
310	60.80	60.57						
311	62.18	61.90						
$a = 4.834(0) \text{ \AA}$ $c = 7.627(7) \text{ \AA}$			$a = 4.845(7) \text{ \AA}$ $b = 8.826(7) \text{ \AA}$ $c = 4.360(6) \text{ \AA}$			$a = 24.426(4) \text{ \AA}$ $b = 8.321(7) \text{ \AA}$ $c = 5.275(1) \text{ \AA}$		

A Figura 22 resume os difratogramas de raios-X obtidos para o vidro TL4 tratados termicamente a diferentes temperaturas. Nesta figura, os difratogramas do vidro como preparado (I), e tratados termicamente a 340 °C (II) e 350 °C (III) por 5 minutos exibem características de um material amorfo. Quando tratado termicamente a 360 °C e 370 °C por 5 minutos o vidro TL4 exibe características de um material cristalizado, conforme indicam os difratogramas (IV) e (V) na Figura 22, cujos picos indexados foram atribuídos às fases α -TeO₂, γ -TeO₂ e α -Li₂Te₂O₅.

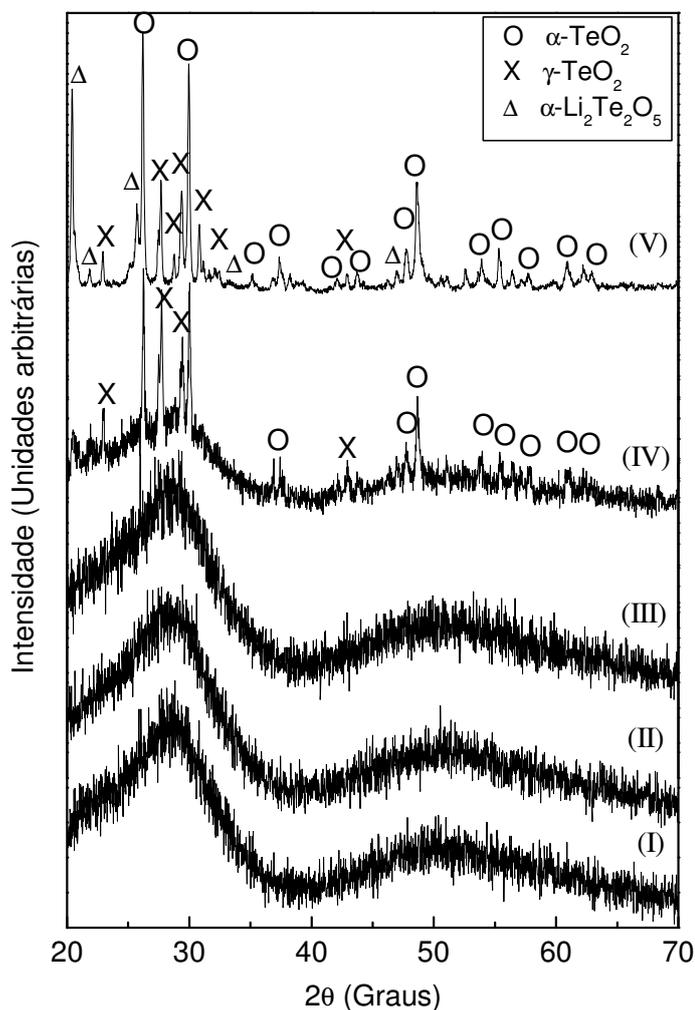


Figura 22: Difratogramas de raios-X do vidro TL4 como preparado (I), e tratado termicamente a 340°C (II), 350°C (III), 360°C (IV) e 370°C (V) por 5 minutos.

Com um procedimento análogo ao realizado anteriormente para os vidros TL1, TL2 e TL3, o difratograma da Figura 22 (V) foi usado como referência para o cálculo dos parâmetros de rede das fases cristalinas α -TeO₂, γ -TeO₂ e α -Li₂Te₂O₅ observados durante a cristalização do vidro TL4. A Tabela 10 resume os resultados encontrados para o vidro TL4. Neste momento é possível fazer uma análise dos resultados obtidos para a cristalização dos vidros TL1, TL2, TL3 e TL4, sob o ponto de vista dos parâmetros de rede. Os parâmetros de rede obtidos para a fase paratelerito concordam relativamente bem com os valores de α -TeO₂ reportados na literatura para monocristais^[16]. Os parâmetros de rede da fase γ -TeO₂ conduzem

a uma célula unitária com volume de $170,81 \text{ \AA}^3$ para o vidro TL1 (Tabela 7), para um volume de aproximadamente $183,43 \text{ \AA}^3$ para os vidros TL2 (Tabela 8) e TL4 (Tabela 10) e $186,51 \text{ \AA}^3$ para o vidro TL3 (Tabela 9). Somente os volumes das células unitárias obtidos para os vidros TL2 e TL4 concordam com o volume da célula unitária ($182,76 \text{ \AA}^3$) reportado na literatura para a fase $\gamma\text{-TeO}_2$ ^[19]. Essa concordância sugere uma relação com a natureza livre de tensões mecânicas dos vidros TL2 e TL4. Finalmente, os parâmetros de rede calculados para a fase $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, observada na cristalização dos vidros aqui estudados, concordam com resultados reportados na ficha cristalográfica JCPDS 25-1381.

Tabela 10: Planos (*hkl*), 2θ observados (OBS) e calculados (CAL), e parâmetros de rede das fases cristalinas observadas durante a cristalização do vidro TL4.

$\alpha\text{-TeO}_2$			$\gamma\text{-TeO}_2$			$\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$		
<i>hkl</i>	$2\theta_{\text{OBS}} (\text{^\circ})$	$2\theta_{\text{CAL}} (\text{^\circ})$	<i>hkl</i>	$2\theta_{\text{OBS}} (\text{^\circ})$	$2\theta_{\text{CAL}} (\text{^\circ})$	<i>hkl</i>	$2\theta_{\text{OBS}} (\text{^\circ})$	$2\theta_{\text{CAL}} (\text{^\circ})$
110	26.20	26.29	011	22.94	22.82	111	20.42	20.42
102	29.96	29.98	120	27.68	27.52	020	21.82	21.52
200	37.46	37.52	021	28.78	28.92	420	25.72	26.04
004	47.78	47.81	111	29.36	29.49	930	47.00	46.99
212	48.66	48.75	012	42.86	42.84			
220	53.90	54.11						
221	55.32	55.55						
310	60.88	61.13						
311	62.92	62.46						
$a = 4.793(9) \text{ \AA}$ $c = 7.610(3) \text{ \AA}$			$a = 4.813(3) \text{ \AA}$ $b = 8.768(8) \text{ \AA}$ $c = 4.349(2) \text{ \AA}$			$a = 24.450(9) \text{ \AA}$ $b = 8.258(4) \text{ \AA}$ $c = 5.231(8) \text{ \AA}$		

O estudo da cristalização induzida nos vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}\text{-}80\text{TeO}_2$, sujeitos a diferentes condições de tratamentos térmicos após o *quenching*, avaliado pela técnica de difração de raios-X, foi importante por permitir avaliar as fases cristalinas que se formam a partir da matriz vítrea e verificar as temperaturas nas quais a cristalização se inicia. Para os vidros TL2, TL3 e TL4, que foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos após o *quenching* buscando minimizar as tensões mecânicas (ver Tabela 6), verificou-se que o início da cristalização ocorre em torno de $360 \text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, no vidro TL1, cujo *quenching* foi

realizado à temperatura ambiente, verificou-se que a temperatura para o início da cristalização deslocou-se para temperaturas mais baixas (~ 314 °C), fato que permitiu identificar a separação das fases cristalinas α -TeO₂, γ -TeO₂ e α -Li₂Te₂O₅ e inferir sobre a existência de uma hierarquia de cristalização nos vidros 20Li₂O-80TeO₂ estudados. Estes resultados reforçam a hipótese que o tratamento térmico dado aos vidros aqui estudados altera a cinética de cristalização que tem uma relação intrínseca com o controle das tensões nestes vidros durante a etapa final da preparação. Os estudos pela técnica de DSC realizados nestes vidros, que serão apresentados adiante, ajudarão a compreender melhor os resultados apresentados nesta seção.

7.3 Estudo por espectroscopia no infravermelho

A técnica FTIR foi utilizada como uma ferramenta complementar para o estudo da cristalização dos vidros 20Li₂O-80TeO₂. Similarmente ao estudo realizado por DRX, para o estudo por FTIR todas as amostras utilizadas apresentaram tamanho de partículas de 63-75 μ m. O estudo por FTIR foi centrado sobre os vidros TL1 e TL2 e para a identificação das bandas de absorção no infravermelho destes vidros considerou-se como referência os espectros e análises do TeO₂ vítreo^[18] reportados na literatura.

A Figura 23 ilustra os espectros de FTIR do vidro TL1 como preparado e tratado termicamente a diferentes temperaturas. Nesta figura, os espectros do vidro TL1 como preparado (I), e tratado termicamente a 274 °C (II) e 304 °C (III) por 5 minutos, exibem características típicas do TeO₂ no estado vítreo, indicando que nenhuma mudança estrutural significativa foi introduzida no vidro TL1 quando tratado termicamente a 274 e 304 °C por 5 minutos. Estes espectros são caracterizados por duas bandas de absorção em torno de 474 cm⁻¹ e 593 cm⁻¹ e um ombro adicional em torno de 773 cm⁻¹. Baseando-se no espectro do vidro TeO₂, as bandas de absorção entre 400 e 500 cm⁻¹ são atribuídas a vibrações da ligação

Te-O-Te, enquanto as bandas entre 600 e 700 cm^{-1} referem-se a vibrações da ligação Te-O^[18]. Em vidros $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$, a banda larga em torno de 610 cm^{-1} é atribuída a vibrações do grupo TeO_6 , o ombro em torno de 790 cm^{-1} é associado ao *stretching* simétrico da ligação O-Te-O e as bandas de absorção em torno de 460 cm^{-1} são atribuídas ao modo *bending* da ligação Te-O-Te no tetraedro TeO_4 ^[58]. Portanto, as bandas 474, 593 e 773 cm^{-1} dos espectros (I), (II) e (III) da Figura 23 foram aqui atribuídos a vibrações da ligação Te-O-Te, a vibrações do grupo TeO_6 e ao *stretching* simétrico da ligação O-Te-O, respectivamente.

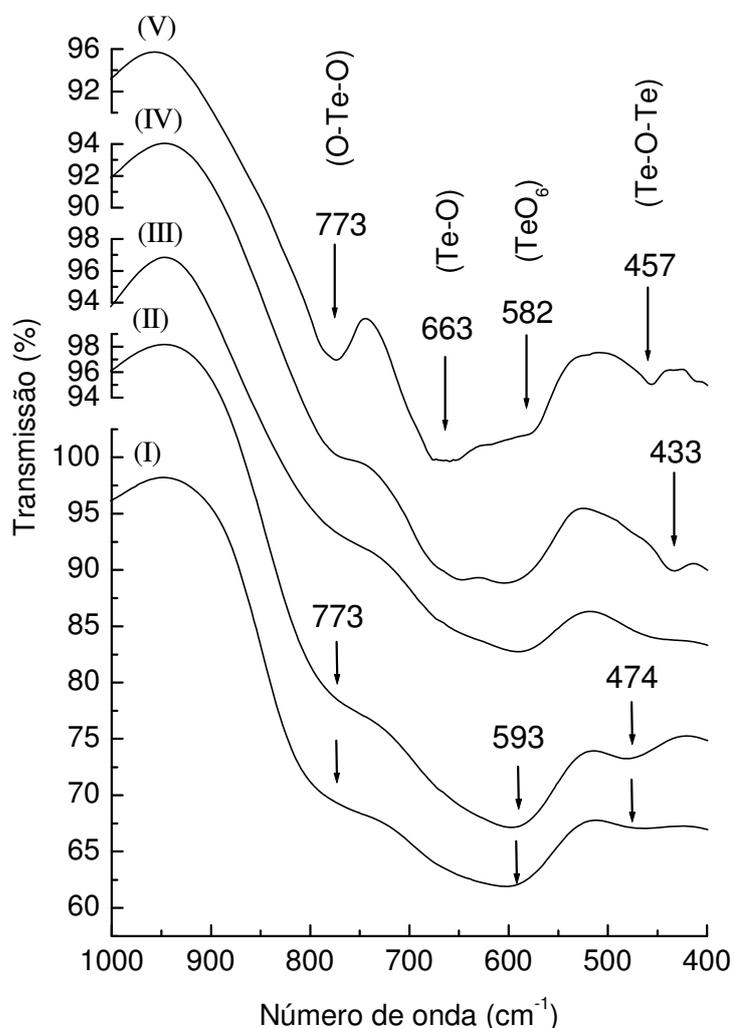


Figura 23: Espectros no infravermelho do vidro TL1 como preparado (I), e tratado termicamente a 274°C (II), 304°C (III), 314°C (IV) e 319°C (V) por 5 minutos^[55].

Os espectros (IV) e (V) na Figura 23, respectivamente associados ao vidro TL1 tratado termicamente a 314 °C e 319 °C por 5 minutos, são caracterizados por bandas de absorções bem definidas em torno de 457, 663 e 773 cm^{-1} e um ombro em torno de 582 cm^{-1} , indicando claramente uma mudança estrutural em relação aos espectros (I), (II) e (III). Como informação do estudo realizado pela técnica DRX na seção anterior sabe-se que os tratamentos térmicos realizados nas temperaturas acima induzem a formação das fases α - TeO_2 e γ - TeO_2 no vidro TL1, além da fase α - $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. Na literatura, o espectro no infravermelho do monocristal paratelueto α - TeO_2 é caracterizado por duas bandas pronunciadas em torno de 660 e 780 cm^{-1} enquanto o espectro da fase γ - TeO_2 é caracterizado por uma banda de absorção larga em torno de 443 cm^{-1} [18, 59]. O aumento da intensidade relativa das bandas 663 cm^{-1} e 773 cm^{-1} , associado à presença da banda 433 cm^{-1} no espectro (IV) da Figura 23, é uma forte evidência da cristalização das fases α - TeO_2 e γ - TeO_2 no vidro TL1. Logo, o espectro (IV) nesta figura pode ser considerado como o espectro resultante da coexistência entre a fase amorfa do vidro e as fases cristalinas descritas. Este resultado está em boa concordância com os resultados de DRX apresentados da Figura 19. Finalmente, no espectro (V) da Figura 23 a banda de absorção bem definida em torno de 773 cm^{-1} foi atribuída ao *stretching* simétrico na estrutura α - TeO_2 e a banda de absorção em torno de 460 cm^{-1} foi atribuída ao modo *bending* do Te-O-Te em unidades de TeO_4 [58]. A explícita observação da absorção em 773 cm^{-1} a altas temperaturas de tratamento térmico resulta do decréscimo da fase amorfa na matriz vítrea e da formação da fase estável α - TeO_2 .

A Figura 24 ilustra os espectros de FTIR para o vidro TL2 tratado termicamente a diferentes temperaturas. As bandas de absorções observadas nos espectros da Figura 24 são essencialmente as mesmas que foram observadas para os vidros TL1 e evoluem em função do tratamento térmico seguindo o mesmo padrão. Os espectros (I), (II) e (III) na Figura 24 referem-se aos vidros TL2 como preparado, e tratados termicamente a 319 °C e 349 °C por 5

minutos, respectivamente. Estes espectros exibem características do estado amorfo do TeO_2 . Por outro lado, os espectros (IV) e (V) exibem bandas características de um vidro parcialmente cristalizado, concordando com os resultados de DRX da Figura 20.

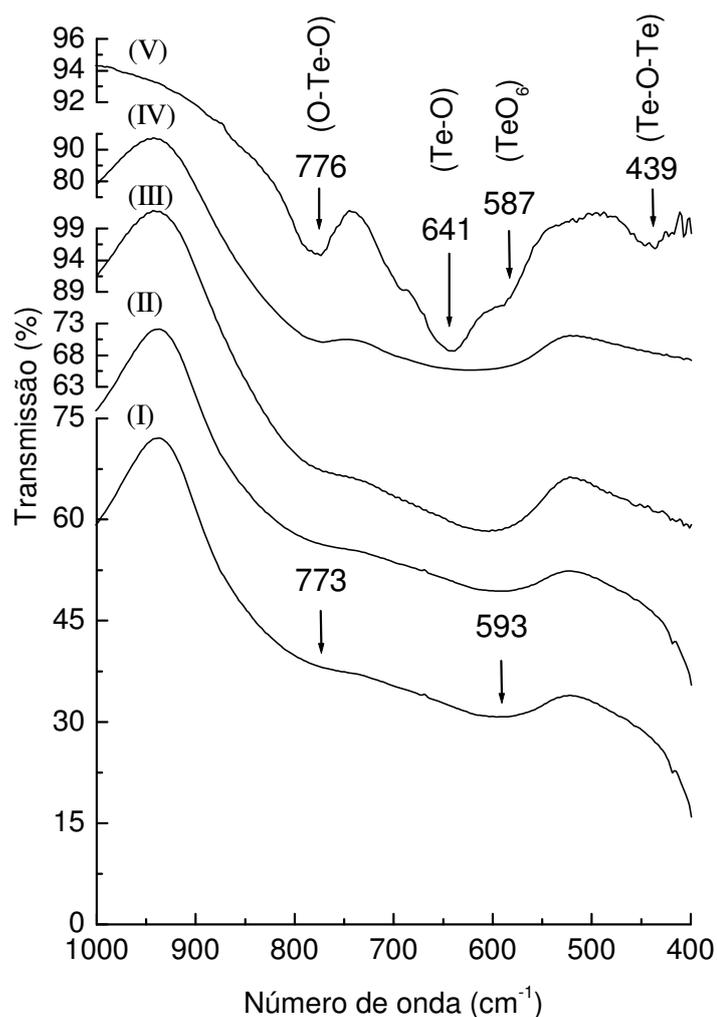


Figura 24: Espectros no infravermelho do vidro TL2 como preparado (I), e tratado termicamente a 319 °C (II), 349 °C (III), 359 °C (IV) e 369 °C (V) por 5 minutos^[56].

Uma informação importante é extraída a partir da comparação direta entre os espectros de FTIR e dos resultados obtidos por DRX para os vidros TL1 e TL2. Os espectros (V) da Figura 23 e Figura 24 indicam um alto grau de cristalização em ambos os vidros. Porém, a discordância entre as bandas 439 cm^{-1} e 457 cm^{-1} dos espectros (V) da Figura 23 e Figura 24

sugere que os vidros TL1 e TL2 possuem graus de cristalização diferentes. O resultado evidencia que a cristalização no vidro TL1 (sujeito a tensões mecânicas) ocorre a temperaturas inferiores se comparado ao vidro TL2 (livre de tensões mecânicas), pois a presença da banda localizada em 439 cm^{-1} no espectro (V) do vidro TL2 (Figura 24) sugere uma cristalização incompleta. Tal proposição ganha consistência a partir de uma observação direta dos espectros (IV) e (V) na Figura 23 para o vidro TL1. Nota-se nesta figura que a banda de absorção localizada em 433 cm^{-1} desloca-se para 457 cm^{-1} quando a temperatura de tratamento térmico aumenta, e conseqüentemente aumenta também a cristalização no vidro TL1. Portanto, suportado por esta discussão, a presença da banda de absorção em 439 cm^{-1} no espectro (V) do vidro TL2 (Figura 24) sugere uma cristalização incompleta neste vidro. Em outras palavras, os resultados obtidos pela técnica de FTIR indicam que o vidro TL1 (sujeito a tensões mecânicas introduzidas durante a preparação) cristaliza-se antes do vidro TL2 (livre de tensões mecânicas). Dessa forma, uma primeira constatação é que a tensão mecânica introduzida no vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ durante a preparação desloca a temperatura do início da cristalização para baixas temperaturas^[55, 56]. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos pela técnica de DRX apresentados na seção anterior.

7.4 Estudo por espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho como técnica adicional para o estudo da cristalização dos vidros $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$. O estudo usando esta técnica ficou restrito aos vidros TL2 e TL4 porque, como será apresentado adiante, em virtude dos tratamentos térmicos distintos após o *quenching* observou-se uma mudança significativa nas propriedades térmicas da matriz vítrea estudada. Para a identificação das bandas de absorção dos espectros Raman tomou-se como referência os estudos realizados na literatura para o TeO_2 vítreo^[19, 20].

A Figura 25-A ilustra os espectros Raman do vidro TL2 para diferentes temperaturas. Os espectros coletados abaixo de 290 °C apresentam características do TeO₂ vítreo, caracterizado por duas bandas largas localizadas em torno de 452 cm⁻¹ e 682-738 cm⁻¹. Estas bandas são atribuídas respectivamente às ligações Te-O-Te e Te-O no vidro estudado. A Figura 25-B ilustra os espectros Raman coletados entre 295 °C e 420 °C, na qual foram observadas algumas bandas de absorção e vários picos bem definidos na região de 50 cm⁻¹ a 815 cm⁻¹. Quando a temperatura de tratamento aumenta até 320 °C, algumas bandas desaparecem enquanto outras surgem. Esta é uma consequência direta do processo de cristalização no vidro.

Comparando os resultados apresentados na Figura 25-B com aqueles reportados na literatura^[19, 20], e considerando os resultados obtidos pela técnica de DRX, os modos observados foram atribuídos às fases cristalinas α -TeO₂, γ -TeO₂ e α -Li₂Te₂O₅ presentes no vidro TL2. Os modos vibracionais localizados em torno de 113, 140, 393 e 642 cm⁻¹ foram atribuídas à fase cristalina paratelueto (α -TeO₂), que apresenta uma série de vibrações na região de 100-800 cm⁻¹. O espectro de Raman da fase paratelueto é caracterizado por um pico de grande intensidade próximo de 650 cm⁻¹ e uma banda de baixa intensidade em torno de 393 cm⁻¹. Então, as bandas observadas em torno de 642 cm⁻¹ e 393 cm⁻¹ são respectivamente associadas ao *stretching* assimétrico ν_a -(Te-O-Te) e simétrico ν_s -(Te-O-Te) da ligação Te-_{ax}O_{eq}-Te^[20]. Ambas as bandas observadas próximo a 140 cm⁻¹ e 113 cm⁻¹ são associadas às vibrações Te-_{eq}O das ligações Te-O-Te da fase cristalina α -TeO₂. Os modos vibracionais localizados em 416, 678 e 814 cm⁻¹ são típicos do polimorfo γ -TeO₂^[20]. Essas bandas observadas para o γ -TeO₂ são essencialmente as mesmas observadas para o vidro TeO₂.

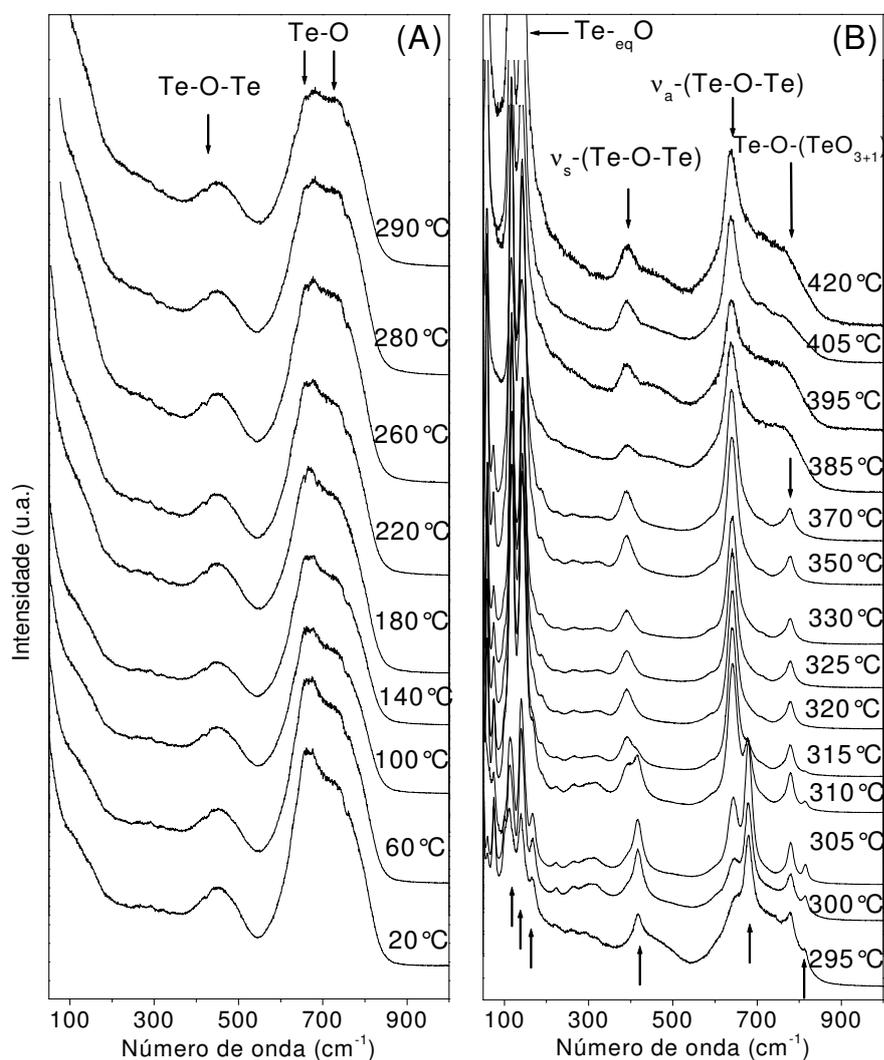


Figura 25: Espectros Raman do vidro TL2 em função da temperatura.

Os modos vibracionais observados em 416 cm⁻¹ correspondem à deformação *stretching* simétrico (v_s) das ligações Te-O-Te, o pico em 678 cm⁻¹ é associado à combinação da vibração *stretching* simétrica (v_s) da ligação Te-O-Te, enquanto a banda observada em torno de 814 cm⁻¹ é atribuída à vibração *stretching* assimétrica (v_a) da ligação Te-O-Te^[19]. Ainda na Figura 25-B, o modo vibracional observado em 779 cm⁻¹ é atribuído ao *stretching* da ligação Te-O do poliedro TeO₃₊₁ no cristal α-Li₂Te₂O₅^[60]. O modo vibracional localizado em 179 cm⁻¹ também foi atribuído a ligações da fase cristalina α-Li₂Te₂O₅. Porém, o modo

vibracional em torno 645 cm^{-1} não foi possível atribuição na Figura 25-B; provavelmente uma sobreposição da vibração *stretching* assimétrica da fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$. Todos os modos vibracionais identificados na Figura 25-B estão em concordância com os resultados obtidos por DRX apresentados anteriormente, que indicou a presença das fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ na matriz vítrea estudada.

A análise dos modos de Raman em função da temperatura é uma ferramenta importante para estudar a transformação de fase que ocorre na matriz vítrea. A Figura 26 resume a dependência dos principais modos observados na Figura 25-B. Baseado na evolução dos picos observados em função da temperatura, os três modos em 814 , 678 e 416 cm^{-1} , associados à fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$, desaparecem completamente a temperaturas superiores a 315 °C (veja a Figura 26), enquanto os quatro modos 642 , 393 , 140 e 113 cm^{-1} , associados à fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$, estão presentes em todo o intervalo de temperatura estudado. Por outro lado, não há informação precisa sobre o modo vibracional localizado em 779 cm^{-1} , associado à fase cristalina $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, pois se observa um alargamento desta banda na região de $642\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ para temperaturas superiores a 385 °C . A presença de ambos os modos vibracionais em torno de 394 cm^{-1} e 640 cm^{-1} , e uma banda ao redor de 779 cm^{-1} , para a temperatura de 420 °C sugere que as fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ persistem até os estágios finais da cristalização do vidro TL2. Além disso, os resultados baseados em espectroscopia Raman não são conclusivos para afirmar qual entre as fases cristalinas observadas cristaliza-se primeiro, mas é evidente que a fase metaestável $\gamma\text{-TeO}_2$ converte na fase $\alpha\text{-TeO}_2$ e por esta razão os modos vibracionais associados à fase $\gamma\text{-TeO}_2$ desaparecem em temperaturas superiores a 315 °C . Este caráter metaestável da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ é consistente com resultados reportados na literatura para cristais de TeO_2 ^[19].

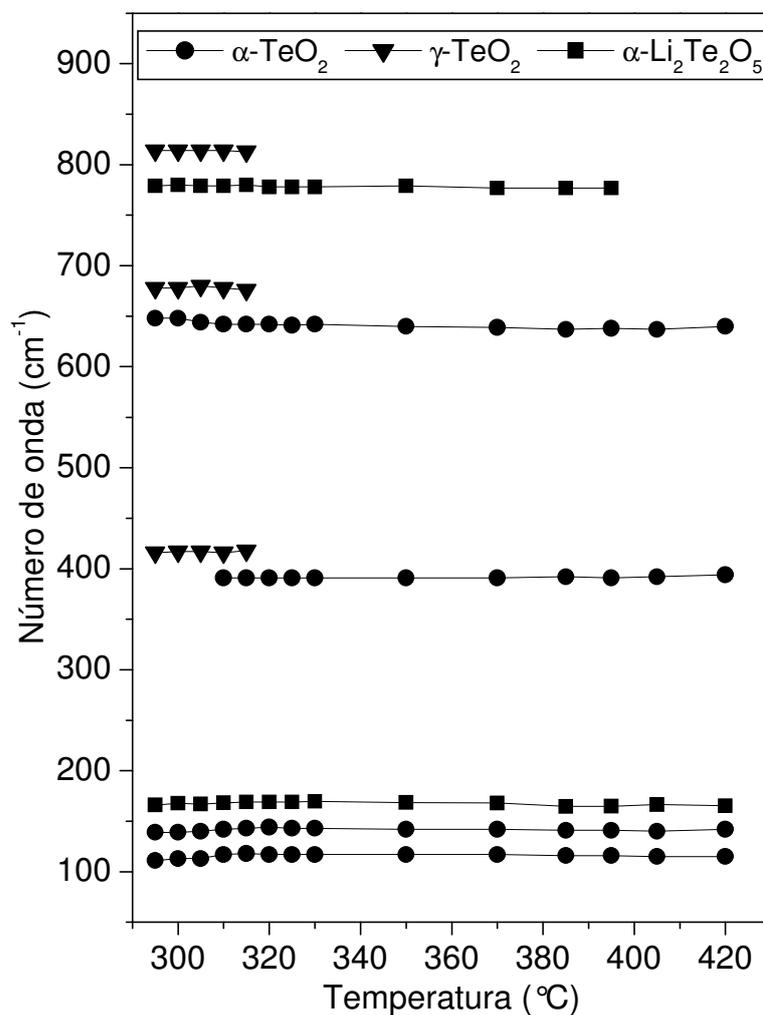


Figura 26: Modos vibracionais Raman observados para o vidro TL2 em função da temperatura.

A Figura 27 ilustra os espectros de Raman para o vidro TL4 em função da temperatura. As bandas de absorções observadas nos espectros da Figura 27 são essencialmente as mesmas que foram observadas para os vidros TL2 e evoluem em função da temperatura seguindo o mesmo padrão. Abaixo de 330 °C os espectros Raman apresentam características do estado vítreo. O estado vítreo nos espectros apresentados na Figura 27-A também é caracterizado por duas bandas largas localizadas em torno de 452 cm⁻¹ e 682-738 cm⁻¹. Enquanto a banda de mais baixa frequência é atribuída a pontes de Te-O-Te no vidro estudado, ambas as bandas de mais alta frequência indica a presença da banda terminal Te-O,

como indicado na Figura 27-A. Os modos vibracionais indicados na Figura 27-B para o vidro TL4 são essencialmente os mesmos que aqueles observados para o vidro TL2.

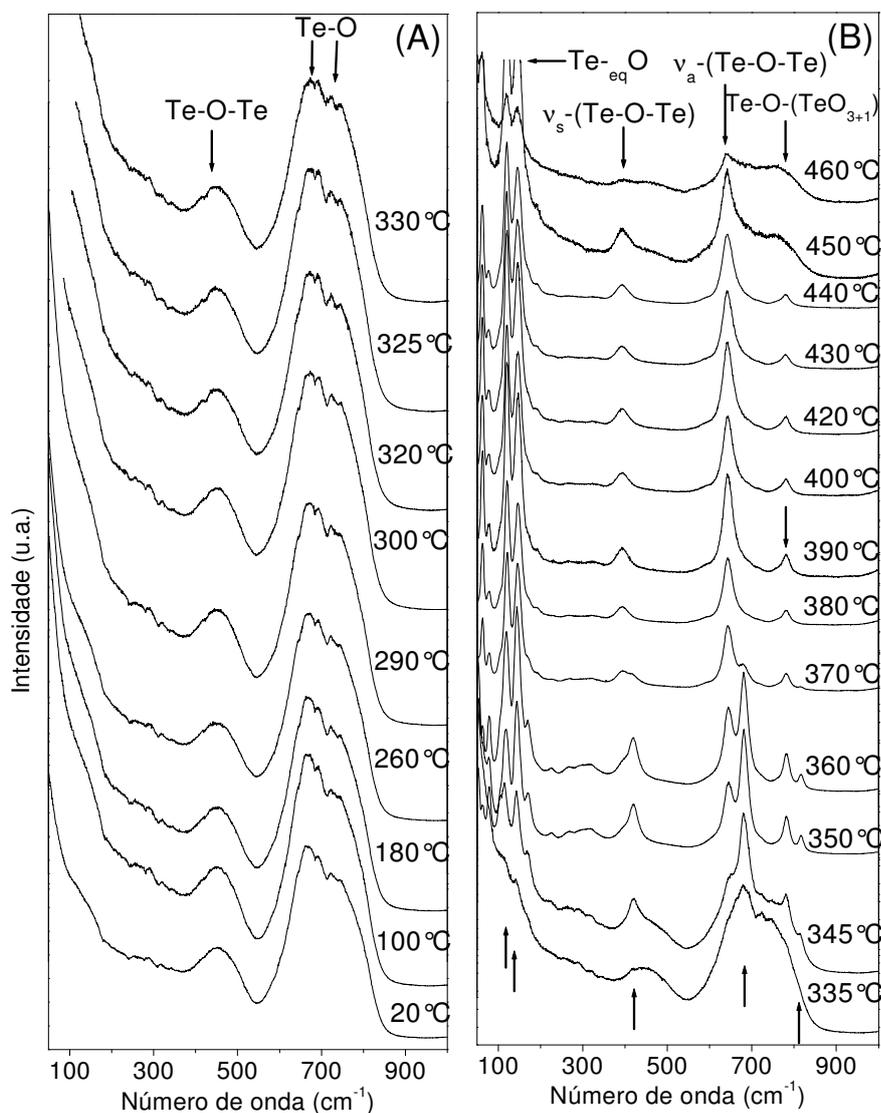


Figura 27: Espectros Raman do vidro TL4 em função da temperatura.

A Figura 28 resume a dependência com a temperatura dos modos vibracionais observados na Figura 27-B após o início da cristalização, na qual se observa um comportamento similar àquele apresentado na Figura 26 para os vidros TL2 e TL4. Entretanto, complementando os resultados apresentados por DRX, a espectroscopia Raman

também evidencia temperaturas diferentes para o início da cristalização nos vidros TL2 e TL4. Os resultados revelaram que o vidro TL2 apresenta características de um material parcialmente cristalizado para temperaturas acima de 295 °C. Ou seja, sob a perspectiva da espectroscopia Raman o processo de cristalização no vidro TL2 inicia-se a 295 °C. Por outro lado, as características que evidenciam a cristalização no vidro TL4 aparecem somente acima de 335 °C. Contudo, não foi possível estabelecer por esta técnica com clareza a hierarquia de cristalização, pois a coleta de cada espectro Raman envolveu um tempo da ordem de minutos, muito longo quando se trata do processo de nucleação nos vidros aqui estudados.

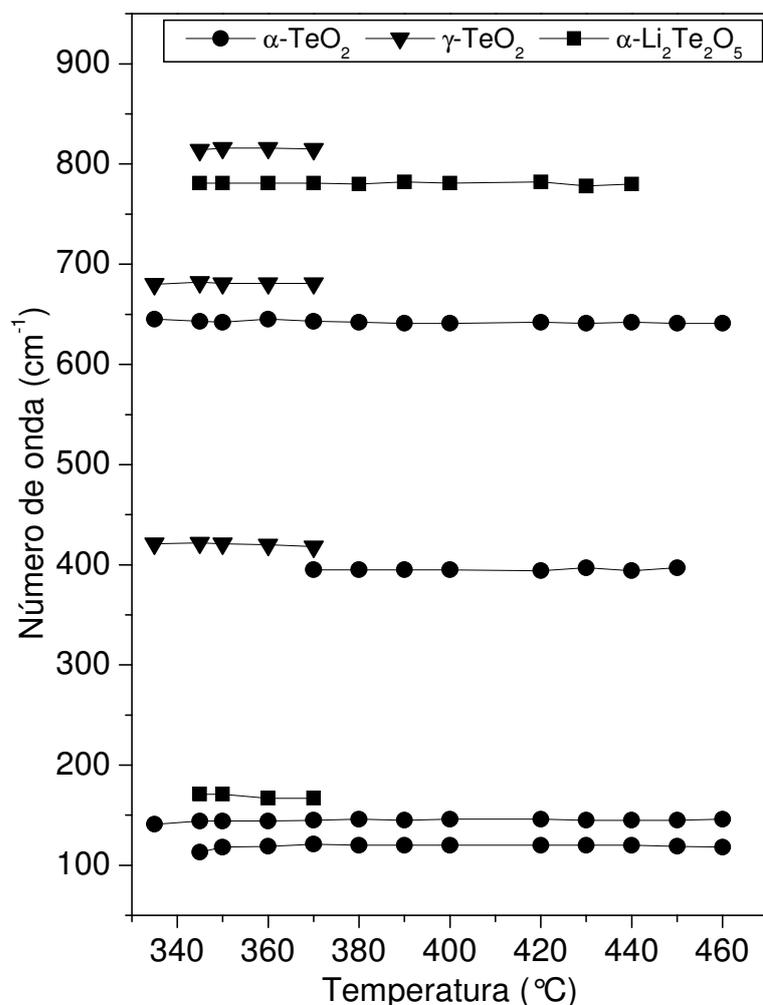


Figura 28: Modos vibracionais Raman observados para o vidro TL4 em função da temperatura.

7.5 Estudo por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As propriedades térmicas dos vidros teluretos estudados neste trabalho foram investigadas usando-se a técnica DSC. Neste estudo foram avaliados os efeitos do tratamento térmico após o *quenching*, do tamanho de partícula e da história térmica sobre as diferentes propriedades térmicas dos vidros, cujos resultados serão apresentados e discutidos dentro das próximas seções.

7.5.1 Influência da história térmica sobre as propriedades térmicas dos vidros

A Figura 29 apresenta curvas de DSC obtidas para os vidros TL1, TL2, TL3 e TL4, com tamanho de partícula 63-75 μm , coletadas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e no intervalo de temperatura de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $375\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta figura apresenta dois tipos distintos de transições: 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 devido à cristalização. As temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura do início da cristalização (T_x) dos diferentes vidros foram determinadas a partir das curvas de DSC da Figura 29 e dispostas na Tabela 11. A tabela inclui também a diferença $\Delta T = T_x - T_g$, um parâmetro geralmente utilizado para determinar a estabilidade térmica de um vidro frente a cristalização. Com base nos parâmetros apresentados na Tabela 11 observa-se que a amostra TL2 possui a menor estabilidade térmica enquanto a amostra TL3 apresenta a maior estabilidade térmica.

Tabela 11: Parâmetros térmicos dos vidros teluretos estudados neste trabalho.

Amostras	T_g	T_x	$\Delta T = T_x - T_g$
TL1	264 °C ± 1	328 °C ± 1	64 °C ± 1
TL2	269 °C ± 1	332 °C ± 1	63 °C ± 1
TL3	264 °C ± 1	347 °C ± 1	83 °C ± 1
TL4	263 °C ± 1	343 °C ± 1	80 °C ± 1

Na Figura 29 observa-se claramente o efeito dos tratamentos térmicos dados aos vidros 20Li₂O-80TeO₂ após o *quenching*, a partir das diferenças observadas nos perfis dos picos de cristalização e dos picos endotérmicos em torno da T_g . Isto demonstra que a história térmica do vidro desempenha uma influência marcante sobre as propriedades térmicas dos vidros estudados. Nesta figura observa-se que os picos de cristalização do vidro TL1 (não tratado termicamente) e do vidro TL2 (tratado termicamente a 250 °C por 12 horas) apresentam essencialmente a mesma altura e o mesmo valor para a temperatura de máximo ($T_p \sim 348$ °C). Porém, a forma destes picos é essencialmente diferente, sugerindo que essas amostras possuem histórias térmicas diferentes. Enquanto o perfil do pico de cristalização do vidro TL1 sugere a formação de pelo menos três fases distintas durante o aquecimento, ou três mecanismos distintos de cristalização, para o vidro TL2 essa informação não está tão evidente. Estes resultados serão tratados em detalhes posteriormente. Por outro lado, embora os picos de cristalização dos vidros TL3 (tratado termicamente a 290 °C por 2 horas) e TL4 (tratado termicamente a 260 °C por 10 minutos) apresentam alturas similares e temperaturas de pico relativamente próximas, $T_p = 358$ °C e $T_p = 356$ °C respectivamente, estes parâmetros são distintos, se comparados àqueles dos vidros TL1 e TL2. Considerando que a altura do pico de cristalização em uma curva de DSC é proporcional à concentração de núcleos presentes na matriz vítrea^[61], vê-se claramente que os vidros estudados possuem concentrações distintas de núcleos.

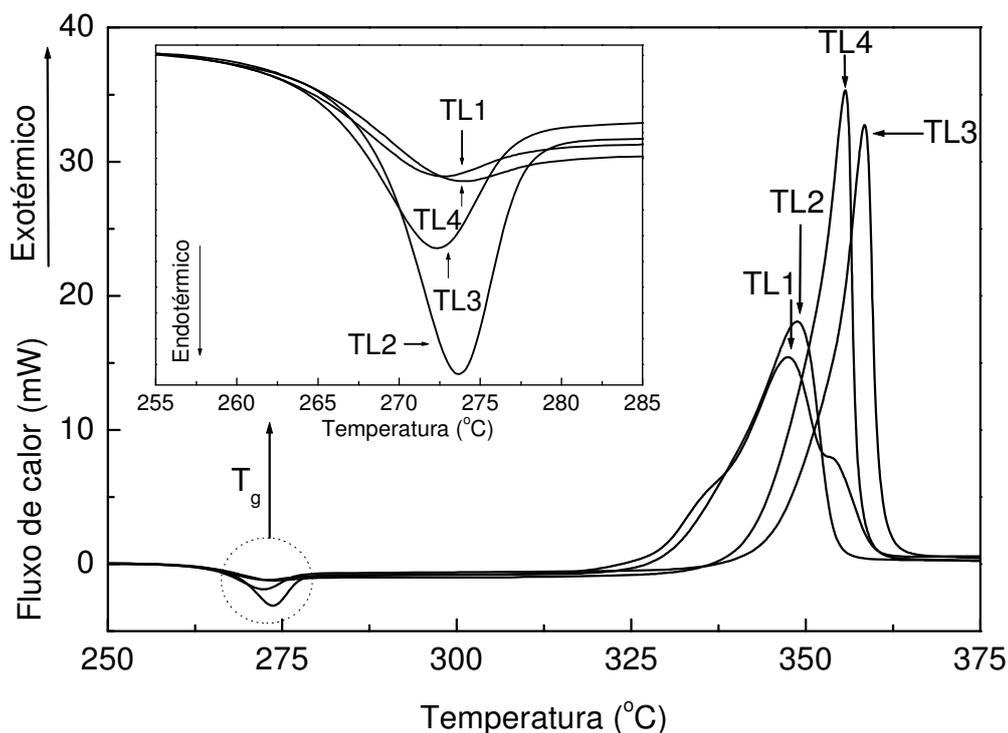


Figura 29: Curvas de DSC dos vidros 20Li₂O-80TeO₂ (TL1, TL2, TL3 e TL4) coletadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Nestas caracterizações foram usadas partículas com tamanho de 63-75 µm.

A ampliação inserida no gráfico da Figura 29, em torno de T_g , destina-se a realçar os efeitos dos tratamentos térmicos dados aos vidros após o *quenching* sobre os picos exotérmicos imediatamente acima da T_g . Nesta figura observa-se que o maior pico endotérmico está associado ao vidro TL2, o segundo pico mais intenso deve-se ao vidro TL3, e que para os vidros TL1 e TL4 os picos praticamente desaparecem dando origem a uma mudança suave na linha de base das curvas de DSC destes vidros, durante o aquecimento. Experimentalmente observou-se um baixo nível de tensão mecânica para os vidros TL2 e TL4 e um alto nível de tensão mecânica para os vidros TL1 e TL3; pois foi possível cortar e polir os dois primeiros para a obtenção de finas placas para estudo enquanto os dois últimos estilhaçaram ao menor contato físico do disco de corte. Portanto, os resultados sugerem que o tamanho dos picos endotérmicos observados na Figura 29 não tem relação apenas com o nível

de tensão mecânica induzida nos vidros estudados mas também com algum outro processo endotérmico.

A interpretação do efeito do tratamento térmico após o *quenching* sobre as curvas de DSC, como observado na Figura 29, não é simples e provavelmente resulta da conjunção de mais de um mecanismo nos vidros estudados. Durante o *quenching* ocorre uma troca de calor vigorosa entre o fundido e o molde de latão usado. Este fenômeno é acompanhado de um decréscimo no volume específico do material e, portanto, a presença do pico endotérmico observado na curva de DSC durante o aquecimento pode, em primeira aproximação, estar associado ao aumento do volume específico dos vidros. Ademais, as condições nas quais o *quenching* é realizado podem induzir tensões de compressão ou distensão no vidro final. Dessa forma, o tratamento térmico após o *quenching* pode eventualmente liberar ou induzir tensões mecânicas adicionais nos vidros^[62]. Porém, a deformação mecânica e a ordenação de cadeias amorfas na matriz vítrea também podem contribuir substancialmente para o aumento ou a supressão do pico endotérmico em torno da T_g , como observado no estudo de alguns polímeros^[63]. Portanto, os resultados obtidos na Figura 29 não podem ser explicados apenas pelo aumento ou redução do volume específico; pois o aparecimento ou não do pico endotérmico na curva de DSC durante o aquecimento, observado imediatamente acima da T_g , está associado também a uma possível reorganização estrutural ou uma reconfiguração da coesão interna dos vidros durante os tratamentos térmicos. Esta hipótese é reforçada verificando-se que as curvas de DSC para os vidros TL2 e TL4 (Figura 29) apresentaram perfis essencialmente diferentes imediatamente acima da T_g . Porém, sob o ponto de vista de tensões mecânicas, relaxados ambos os vidros são essencialmente iguais. Desta forma esperava-se o mesmo comportamento para os picos endotérmicos nas curvas de DSC destes vidros se o fenômeno fosse devido exclusivamente a tensões mecânicas, o que não foi observado. O mesmo comportamento pode ser observado para os vidros TL1 e TL3,

comprovadamente tensionados mecanicamente. Assim, a mesma avaliação também se aplica a estes vidros, cujas curvas de DSC durante o aquecimento apresentam comportamentos distintos em torno da T_g . Em suma, fica evidente que os picos endotérmicos observados nas curvas de DSC possuem uma dependência intrínseca com a história térmica dos vidros estudados.

7.5.2 Estudo dos picos de cristalização

O estudo da cristalização dos vidros foi realizado tomando-se como referência os picos exotérmicos das curvas de DSC. Como exemplo, a Figura 30 ilustra uma curva de DSC obtida para o vidro TL1, com tamanho de partícula 63-75 μm , apresentando em detalhes as temperaturas de interesse exploradas neste trabalho. A T_g é determinada 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 de DSC. A intersecção dos dois segmentos de reta determina a temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura de início da cristalização (T_x) é determinada de forma análoga, porém para o pico exotérmico correspondente à transição, conforme ilustrado na Figura 30.

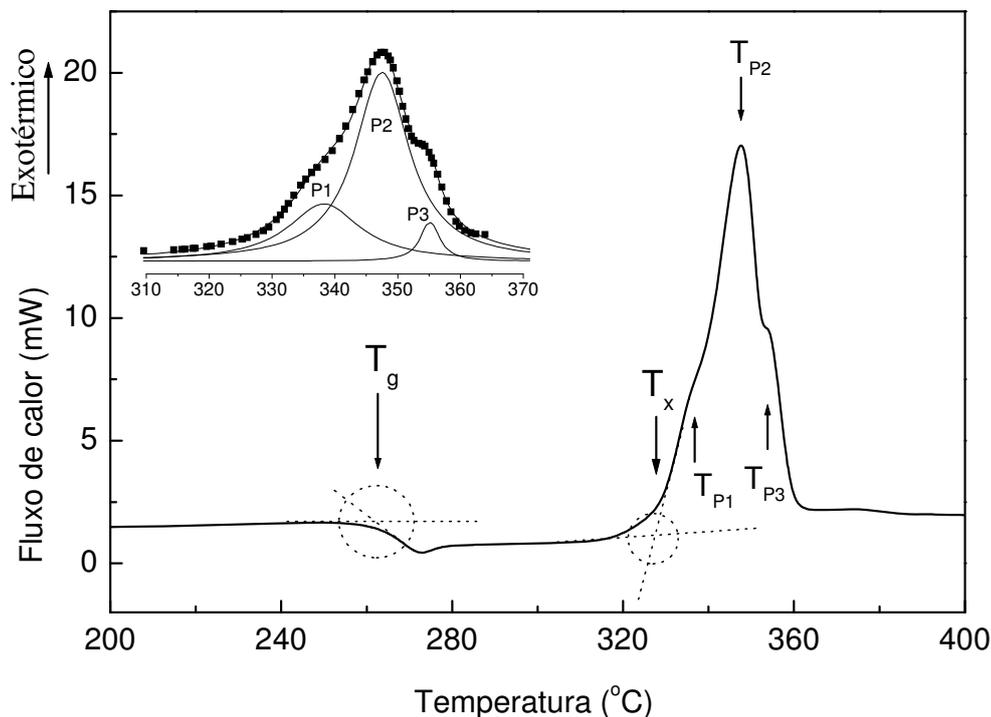


Figura 30: Curva de DSC do vidro TL1 com tamanho de partícula 63-75 μm , para uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Na figura são indicadas a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início da cristalização (T_x) e os três picos de cristalização auxiliares (T_{p1} , T_{p2} , T_{p3}).

O perfil do pico de cristalização da Figura 30 sugere a decomposição de três picos auxiliares, que podem ser atribuídos às diferentes fases cristalinas que se formam nos vidros estudados. Os máximos desses picos de cristalização auxiliares estão dispostos no detalhe gráfico da Figura 30 como T_{p1} , T_{p2} e T_{p3} . Estes pontos foram associados aos máximos de funções *lorentzianas* usadas para ajustar os picos de cristalização observados nas curvas de DSC. Os ajustes dos picos de cristalização nas curvas de DSC foram realizados por um programa de computador baseado no método dos mínimos quadrados usando três funções *lorentzianas*. Portanto, no detalhe gráfico da Figura 30 estão representadas as três funções *lorentzianas*, o ajuste teórico (linha contínua) e os dados experimentais (representados por pontos quadrados).

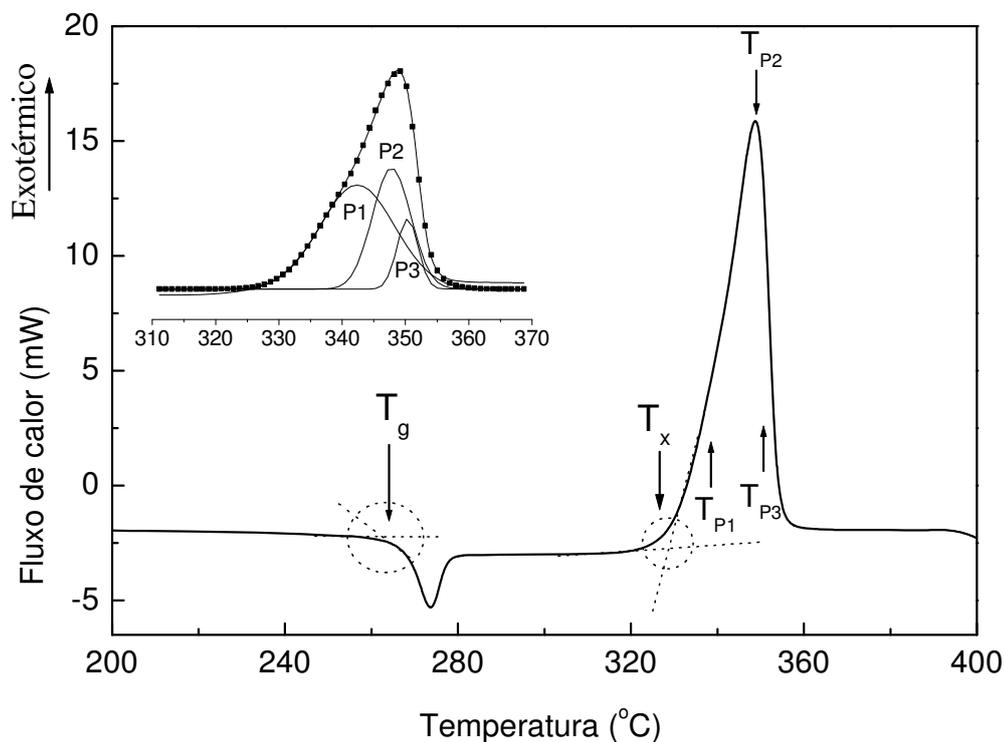


Figura 31: Curva de DSC do vidro TL2 com tamanho de partícula 63-75 μm , para uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Na figura são indicadas a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início da cristalização (T_x) e os três picos de cristalização auxiliares (T_{p1} , T_{p2} , T_{p3}).

O mesmo procedimento descrito acima foi utilizado para interpretar o pico de cristalização do vidro TL2 na curva de DSC, embora a forma dos picos para este vidro não evidencie claramente a cristalização de diferentes fases na matriz vítrea. A Figura 31 ilustra o procedimento usado para o vidro TL2. O uso desta técnica para a interpretação dos picos de cristalização nas curvas DSC dos vidros estudados justifica-se pelos resultados prévios de DRX, que comprovou a formação de três fases cristalinas distintas nos vidros estudados, e pelos resultados de DSC obtidos para o vidro TL1. O fato dos picos de cristalização nas curvas de DSC do vidro TL2 não aclarar as diferentes fases cristalinas neste vidro serão discutidas em detalhes na próxima seção.

7.5.3 Estudo do efeito do tamanho de partícula

Um estudo mais detalhado foi realizado nos vidros TL1 e TL2 em função do tamanho de partículas. Neste estudo foram considerados estes vidros por possuírem características distintas de tensão mecânica. A Figura 32 apresenta curvas de DSC do vidro TL1, para diferentes taxas de aquecimento (ϕ) e diferentes tamanhos de partículas. Nesta figura estão indicadas a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura do início da cristalização (T_x). A assimetria nos picos de cristalização sugere a cristalização de diferentes fases na matriz vítrea. A constatação prévia a partir dos resultados de DRX da formação de três fases cristalinas distintas nos vidros estudados permite associar o pico de cristalização observado nas curvas de DSC como resultado da composição de três picos de cristalização distintos, com temperaturas máximas T_{p1} , T_{p2} e T_{p3} , conforme descrito na seção anterior. Nesta figura observa-se uma estreita dependência dos picos de cristalização com a taxa de aquecimento e o tamanho de partículas do vidro TL1. Para o vidro com tamanho de partícula 63-75 μm a existência de três picos de cristalização fica evidenciada para a taxa de aquecimento de $\phi = 2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (curva IV). Ademais, para os vidros com tamanho de partículas menores do que 38 μm a presença de dois picos de cristalização é evidenciada para qualquer taxa de aquecimento. Portanto, a combinação de tamanho de partícula e taxa de aquecimento influencia fortemente o perfil das curvas de DSC e evidenciam a cristalização de três fases distintas no vidro TL1, resultado este suportado pelos resultados de DRX apresentados na Figura 19.

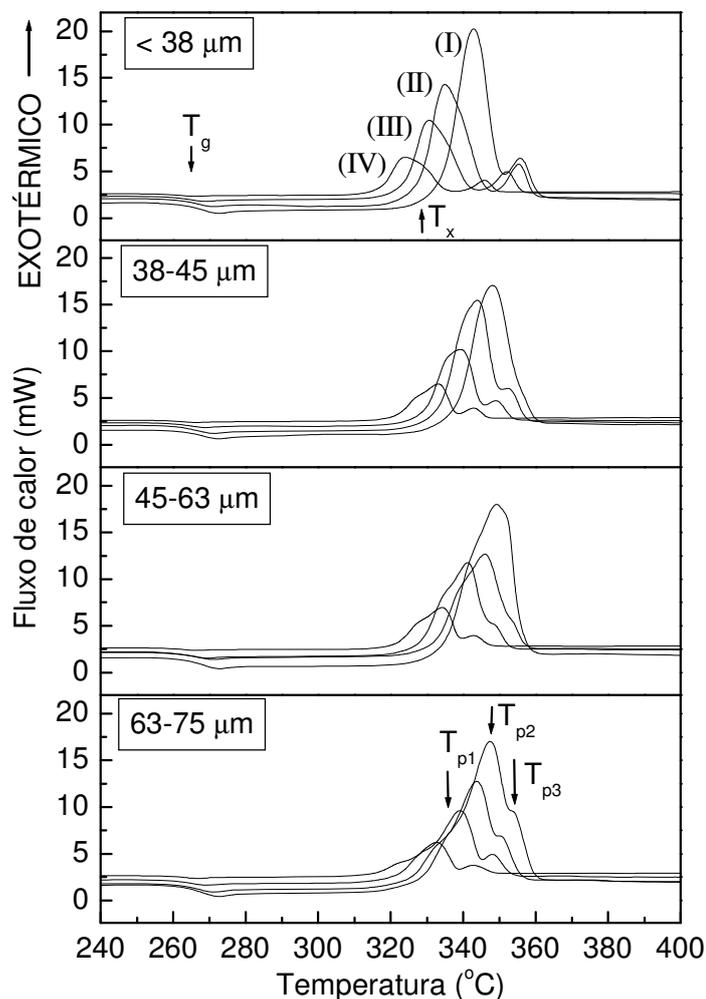


Figura 32: Curvas de DSC dos vidros TL1 em função de diferentes tamanhos de partícula e das seguintes taxas de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (I), $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (II), $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (III) e $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (IV)^[55].

A Figura 33 resume as curvas de DSC para os vidros TL2 em função da taxa de aquecimento e de diferentes tamanhos de partículas. Observa-se uma diferença significativa entre as curvas de DSC para os vidros TL2 e aquelas apresentadas para os vidros TL1 (Figura 32). No vidro TL2, a cristalização das fases $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ durante a varredura da curva DSC ocorrem a temperaturas muito próximas e como consequência um pico de cristalização mais simétrico em relação àquele obtido para o vidro TL1 é esperado, como de fato observado na Figura 33. Como consequência, o decréscimo do tamanho de partícula não

promoveu alterações consideráveis sobre a forma dos picos de cristalização dos vidros TL2^[55].

56]

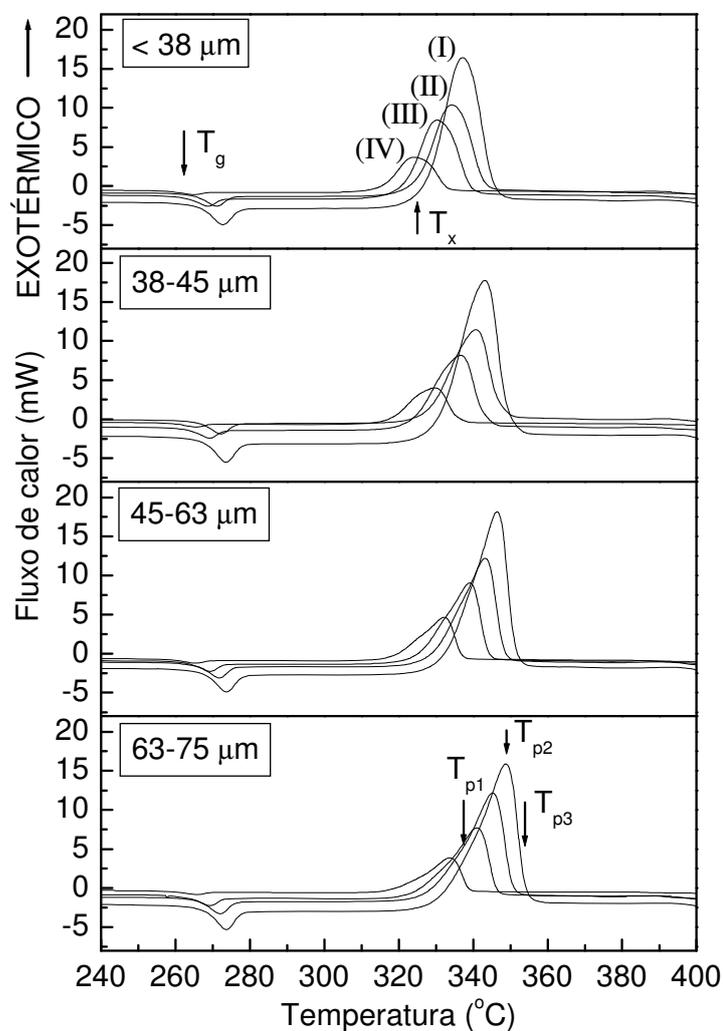


Figura 33: Curvas de DSC dos vidros TL2 em função de diferentes tamanhos de partícula e das seguintes taxas de aquecimento: $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ (I), $7,5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ (II), $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ (III) e $2,5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ (IV)^[56].

Quando uma técnica não-isotérmica é utilizada no estudo da cristalização de vidros o cuidado com o procedimento experimental é fundamental para que informações importantes sobre a cinética de cristalização não sejam negligenciadas. Por esta razão, o estudo aqui realizado levou em conta as possíveis variações nas curvas de DSC em função do tamanho de partícula e da taxa de aquecimento.

Os parâmetros térmicos dos vidros TL1 e TL2 em função do tamanho de partícula, obtidos a partir das curvas de DSC da Figura 32 e Figura 33, foram resumidos respectivamente na Tabela 12 e Tabela 13 para as diferentes taxas de aquecimento (considere a precisão de ± 1 °C para todos os parâmetros térmicos). Comparando os valores de T_g e T_x dispostos em ambas as tabelas, vê-se que os valores de T_x sofrem algumas flutuações em função do tamanho de partículas e apresentam valores muito próximos para ambos os vidros TL1 e TL2.

Tabela 12: Resumo dos parâmetros térmicos do vidro TL1 em função do tamanho de partícula. Os parâmetros foram coletados a partir das curvas de DSC para diferentes taxas de aquecimento. T_g é a temperatura de transição vítrea, T_x é a temperatura de início da cristalização, T_{p1} é a temperatura do pico de cristalização para os diferentes ajustes computacionais e E_n é a energia de ativação.

Tamanho de partícula (μm)	ϕ (°C/min)	T_g (°C)	T_x (°C)	T_{P1} (°C)	T_{P2} (°C)	T_{P3} (°C)	Energias ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)		
							E_1	E_2	E_3
63-75	2,5	263	325	322	332	342	255±4	282±6	385±8
	5,0	263	326	330	339	347			
	7,5	264	327	334	343	351			
	10	264	328	338	347	353			
45-63	2,5	264	324	327	334	343	259±4	277±3	366±5
	5,0	265	328	335	341	349			
	7,5	265	332	339	346	352			
	10	266	333	343	349	355			
38-45	2,5	264	326	328	333	343	257±6	276±3	333±5
	5,0	264	330	335	340	349			
	7,5	266	333	340	345	353			
	10	266	337	344	348	356			
< 38	2,5	264	318	322	328	345	226±6	262±10	336±4
	5,0	264	324	330	335	351			
	7,5	265	327	335	339	355			
	10	265	333	340	344	358			

Tabela 13: Resumo dos parâmetros térmicos do vidro TL2 em função do tamanho de partícula. Os parâmetros foram coletados a partir das curvas de DSC para diferentes taxas de aquecimento. T_g é a temperatura de transição vítrea, T_x é a temperatura de início da cristalização, T_{pn} é a temperatura do pico de cristalização para os diferentes ajustes computacionais e E_n é a energia de ativação.

Tamanho de partícula (μm)	ϕ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_x ($^{\circ}\text{C}$)	T_{P1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{P2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{P3} ($^{\circ}\text{C}$)	Energias ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)		
							E_1	E_2	E_3
63-75	2,5	264	323	327	332	337	296 \pm 3	298 \pm 1	327 \pm 1
	5,0	266	326	333	339	343			
	7,5	268	330	337	343	347			
	10	269	332	341	346	350			
45-63	2,5	260	321	326	330	334	292 \pm 1	296 \pm 1	324 \pm 1
	5,0	264	325	333	337	340			
	7,5	265	329	337	341	344			
	10	269	332	340	344	347			
38-45	2,5	262	320	322	327	331	255 \pm 2	293 \pm 1	297 \pm 1
	5,0	264	324	330	334	338			
	7,5	267	328	334	338	342			
	10	268	331	338	341	345			
< 38	2,5	260	313	318	323	327	246 \pm 3	289 \pm 1	293 \pm 1
	5,0	264	316	327	330	334			
	7,5	264	319	331	334	338			
	10	268	326	334	337	341			

Os valores de T_g são muito próximos para diferentes tamanhos partículas de ambos os vidros. Porém, há uma leve tendência que os valores de T_g obtidos para os vidros TL1 sejam ligeiramente menores do que os valores obtidos para os vidros TL2. Em geral, os vidros que são sujeitos a elevadas taxas de resfriamento durante a preparação têm a transição vítrea T_g deslocada para altas temperaturas^[24]. Portanto, a tendência observada é explicada considerando que vidro TL1, preparado em um molde de latão à temperatura ambiente, foi submetido a uma taxa de resfriamento menor do que o vidro TL2, preparado no mesmo molde previamente aquecido a 250 $^{\circ}\text{C}$, durante o *quenching*.

Na Tabela 12 e Tabela 13 estão dispostos também os valores das temperaturas dos picos de cristalização T_{p1} , T_{p2} e T_{p3} (precisão de ± 1 $^{\circ}\text{C}$), associados aos máximos das funções *lorentzianas* usadas para ajustar os picos de cristalização de DSC apresentados na Figura 32 e Figura 33. Os detalhes para os ajustes das curvas de DSC foram descritos na seção anterior.

Para os valores tabelados observa-se que as temperaturas do pico de cristalização T_{p3} do vidro TL1 são predominantemente maiores do que os valores observados para os vidros TL2, para todos os tamanhos de partículas. Por outro lado, os vidros TL1 e TL2 apresentam valores de T_{p1} e T_{p2} muito próximos para os diferentes tamanhos de partículas. Este resultado reforça o fato que duas estruturas distintas cristalizam-se a temperaturas muito próximas em ambas as matrizes vítreas e uma terceira estrutura cristaliza-se a uma temperatura ligeiramente diferente das duas primeiras^[55, 56].

As energias de ativação para a cristalização induzida nos vidros TL1 e TL2 foram calculadas com base nos parâmetros dispostos na Tabela 12 e Tabela 13. A Figura 34 e Figura 35 apresentam os gráficos de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right)$ versus $\frac{1}{T_p}$ em função dos diferentes tamanhos de partículas, considerando a decomposição dos três picos de cristalização nas curvas de DSC dos vidros TL1 e TL2, respectivamente.

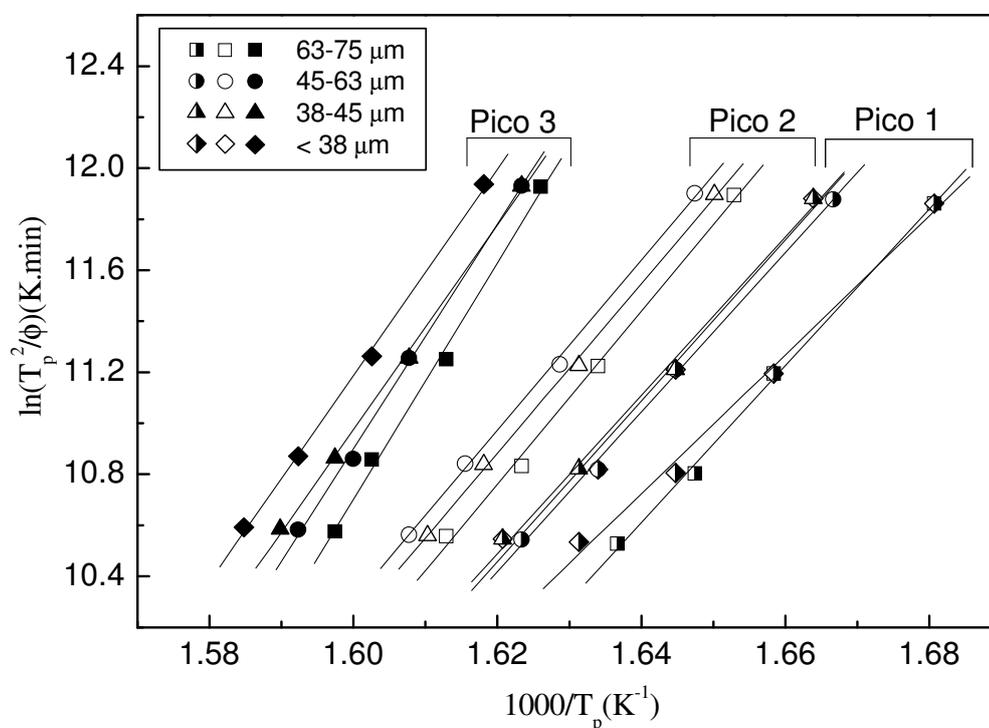


Figura 34: Gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1000/T_p$ para o vidro TL1 em função do tamanho de partícula, considerando a existência de três picos de cristalização^[55].

Comparando ambas as figuras, observa-se que os picos para o vidro TL1 estão mais bem definidos do que os picos observados para o vidro TL2, como esperado. Os valores calculados para as energias de ativação foram também dispostos na Tabela 12 e Tabela 13. A magnitude das energias de ativação obtidas para ambos os vidros é comparada aos valores reportados na literatura^[6, 8] para vidros teluretos $30\text{Li}_2\text{O}-70\text{TeO}_2$.

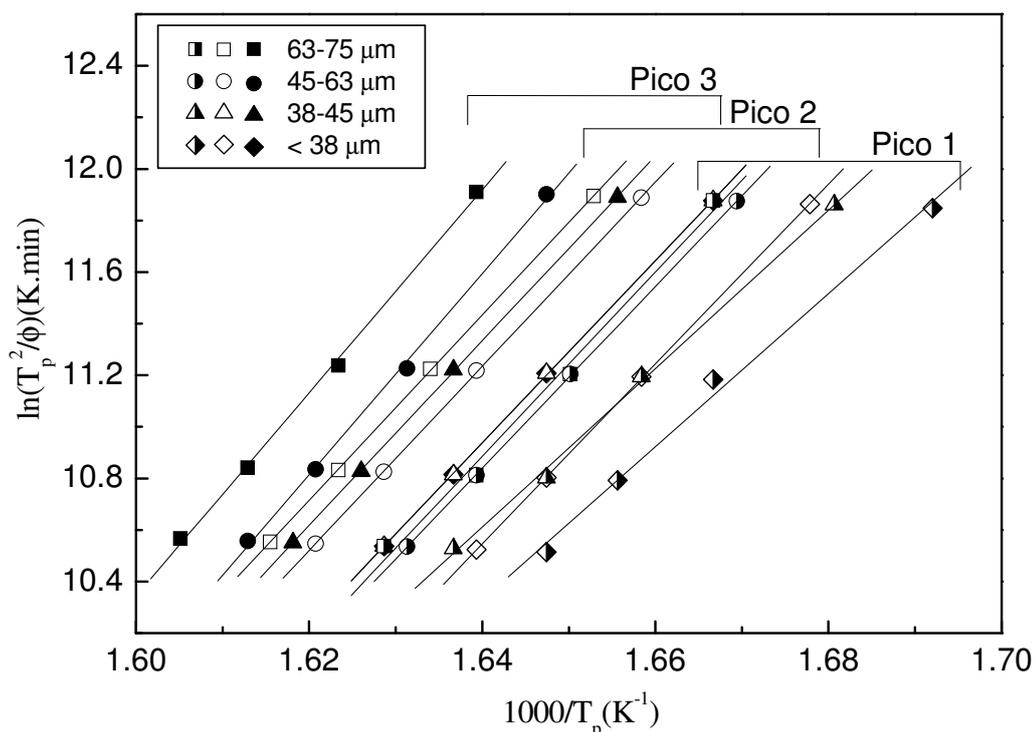


Figura 35: Gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1000/T_p$ para o vidro TL2 em função do tamanho de partícula, considerando a existência de três picos de cristalização^[56].

Considerando a seguinte seqüência de cristalização $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, sugerida pelo conjunto de análises para o vidro TL1, pode-se associar sequencialmente as energias E_1 , E_2 e E_3 a estas fases cristalinas. Para ambos os vidros, um decréscimo nos valores das energias de ativação em função do decréscimo do tamanho de partícula foi observado nas Tabela 12 e Tabela 13. Compreende-se este comportamento peculiar considerando que para uma dada taxa de aquecimento em uma varredura por DSC partículas grandes têm maior resistência na transferência de calor quando comparadas com partículas menores.

Conseqüentemente, valores mais baixos de energia de ativação são observados para vidros com menor tamanho de partículas^[55, 56].

7.5.4 Estudo da nucleação e cristalização

Visando acrescentar informações ao estudo da cristalização usando a técnica de DSC, vidros com tamanhos de partículas de 63-75 μm foram selecionados e tratados termicamente a diferentes temperaturas para induzir a nucleação e a cristalização seletiva nos vidros estudados. Neste estudo, os vidros foram inicialmente tratados termicamente no interior do equipamento de DSC durante 20 minutos para temperaturas entre T_g e T_x . Imediatamente após cada tratamento térmico uma varredura completa de DSC foi realizada, sem remover o vidro do interior do aparato durante todo o processo.

A Figura 36 ilustra o comportamento dos picos de cristalização das curvas de DSC obtidas para os vidros TL1 tratado termicamente a diferentes temperaturas, como descrito no parágrafo anterior. Nesta figura, a curva de DSC do vidro tratado a 244 °C exibe claramente a existência de três picos de cristalização, indicados por P_1 , P_2 e P_3 . Para o vidro tratado a 284 °C, a curva de DSC mantém a mesma forma que o vidro tratado inicialmente a 244 °C, indicando que nenhuma cristalização apreciável foi introduzida na matriz vítrea neste intervalo de temperatura. Os picos P_1 , P_2 e P_3 ainda estão presentes na curva de DSC para o vidro tratado a 294 °C, porém o pico P_3 tornou-se evidente como indicado na Figura 36, sugerindo que o tratamento térmico a esta temperatura favorece ao aparecimento de uma quantidade suficiente de núcleos que induz a cristalização seletiva na matriz vítrea. Para o vidro tratado a 304 °C, os picos P_2 e P_3 sofrem um ligeiro deslocamento para temperaturas mais baixas, 345 °C e 354 °C respectivamente, enquanto este efeito oculta o ombro associado ao pico P_1 . Aumentando-se a temperatura de tratamento térmico para 314 °C, um pronunciado deslocamento foi observado em ambos os picos de cristalização P_2 e P_3 para 337 °C e 351 °C,

deslocamento este acompanhado por uma inversão nas intensidades dos picos. Esta inversão sugere que sob tais condições há a formação de um material parcialmente cristalizado. Tomando-se como referência os resultados de DRX apresentados na Figura 19, a inversão nas intensidades dos picos P_2 e P_3 pode ser atribuída à cristalização das fases $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$ na matriz vítrea. Finalmente, para o vidro tratado a 319 °C a curva de DSC resultante apresenta um único pico de cristalização^[55], atribuído à formação da fase $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$.

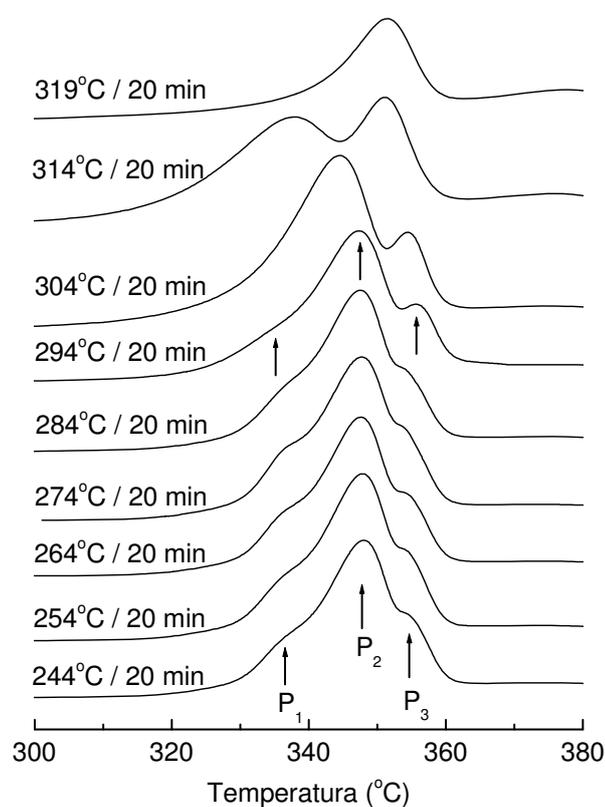


Figura 36: Curvas de DSC para o vidro TL1 em função de diferentes temperaturas de nucleação. Todas as curvas foram coletadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Neste estudo foram utilizados vidros com tamanho de partículas 63-75 μm ^[55].

O deslocamento observado na Figura 36 para baixas temperaturas para os picos de cristalização, em função do aumento da temperatura de tratamento térmico é compreensivo, considerando que o tratamento térmico aumenta a concentração de núcleos no vidro e

conseqüentemente a probabilidade de cristalização no interior da matriz vítrea aumenta. Portanto, o deslocamento de T_p para temperaturas mais baixas é uma conseqüência direta da elevada concentração de núcleos no vidro. Por outro lado, a altura do pico de cristalização em uma curva de DSC é proporcional à concentração de núcleos na matriz vítrea^[61]. Logo, o decréscimo na intensidade do pico P_2 para o vidro tratado a 314 °C é conseqüência da redução da quantidade de núcleos no interior da matriz vítrea devido à cristalização das fases γ -TeO₂ e α -TeO₂.

A Figura 37 apresenta o conjunto de curvas de DSC para o vidro TL2 em função de diferentes temperaturas de nucleação. Para efeito de comparação, os vidros TL2 foram tratados termicamente nas mesmas condições dos vidros TL1. Como antevisto pelos resultados de DRX, FTIR e espectroscopia Raman, o comportamento da cristalização no vidro TL2 é substancialmente diferente do que aquele observado no vidro TL1, diferença essa corroborada a partir de uma comparação direta das curvas de DSC da Figura 36 e Figura 37.

Na Figura 37, a indicação dos picos P_1 , P_2 e P_3 foram atribuídas à cristalização de diferentes fases na matriz vítrea. As curvas de DSC para o vidro TL2 não apresentaram alterações substanciais na sua forma para os vidros tratados entre 244 °C e 294 °C, indicando que a estrutura da matriz vítrea não sofreu alterações perceptíveis para os vidros tratados neste intervalo de temperatura. Todavia, para os vidros tratados a 304 °C e 314 °C observou-se um deslocamento na temperatura de pico T_p para baixas temperaturas, acompanhado de uma redução na altura do pico de cristalização, indicando tratar-se de curvas de DSC de um material parcialmente cristalizado.

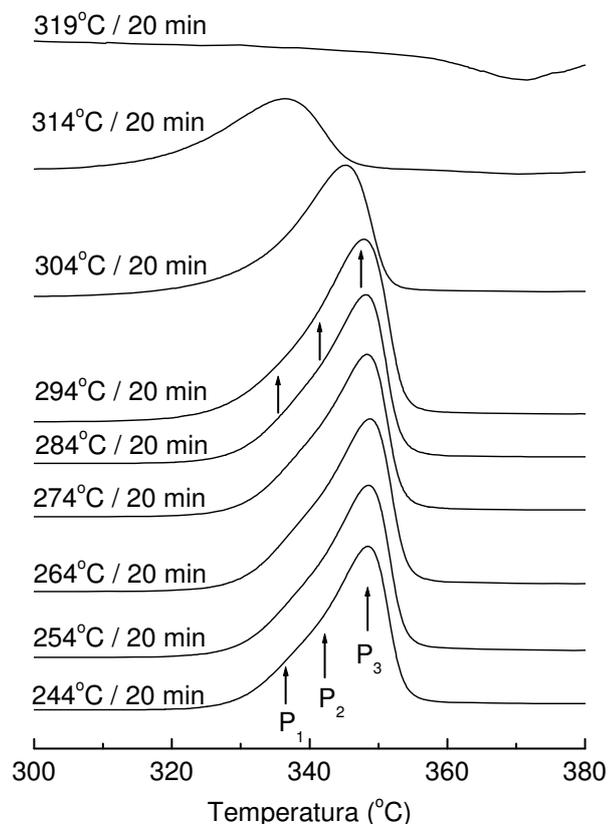


Figura 37: Curvas de DSC para o vidro TL2 em função de diferentes temperaturas de nucleação. Todas as curvas foram coletadas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Neste estudo foram utilizados vidros com tamanho de partículas $63\text{-}75\text{ }\mu\text{m}$ ^[56].

A falta de uma resolução nos picos de cristalização das curvas de DSC das diferentes fases no vidro TL2 está associada ao fato que nesta matriz vítrea as energias de ativação das diferentes fases possuem valores muito próximos, conforme ilustrado na Tabela 13. Deste modo, os picos de cristalização individuais se superpõem durante a varredura de DSC impedindo a separação do pico observado na Figura 37. Finalmente, o pico de cristalização do vidro TL2 desaparece para um tratamento térmico a $319\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando que a matriz vítrea está completamente cristalizada ao final da varredura de DSC^[56]. Finalmente, vale destacar que o procedimento adotado no estudo da cristalização pela técnica DRX revelou a presença da fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$ no vidro $20\text{Li}_2\text{O}\text{-}80\text{TeO}_2$ e não foi observada até então nesta matriz vítrea^[64].

7.5.5 Determinação do expoente de Avrami

Visando compreender os mecanismos de cristalização no vidro TL1, um estudo complementar foi realizado para a determinação do expoente de Avrami, tomando como referência a Equação (54). A Figura 38 ilustra a fração cristalizada (x) em função da temperatura para os três picos e diferentes taxas de aquecimento, com tamanho de partículas do vidro de 63-75 μm , 45-63 μm , 38-45 μm e < 38 μm . Esta fração cristalizada (x) foi obtida a partir de cada ajuste do pico de cristalização das curvas de DSC (Figura 30). A fração cristalizada (x), no tempo t , é dada pela Equação (28)^[43], onde A_∞ é a área total entre o tempo do início da cristalização (t_i) e o tempo final (t_∞), A_0 é a área entre o tempo inicial da cristalização (t_i) e um tempo qualquer t , localizado entre t_i e t_∞ . A área A_0 foi determinada usando um programa de computador escrito em Fortran, com algoritmo baseado na regra de Simpson. Todas as curvas na Figura 38 apresentam a forma *sigmoidal* (forma de um “S”)^[65], características da cristalização volumétrica que exclui por hipótese a cristalização superficial^[66].

A Figura 39 ilustra o comportamento da taxa de cristalização (dx/dt) em função da temperatura para os três picos, diferentes taxas de aquecimento e diferentes tamanhos de partículas. As taxas de cristalização foram obtidas derivando-se em função do tempo cada curva da Figura 38. Considerando a Figura 39, os valores da máxima taxa de cristalização $(dx/dt)_p$ foram resumidos na Tabela 14 para os três picos de cristalização e diferentes taxas de aquecimento. Usando estes resultados e os valores das energias de ativação resumidos na Tabela 12, os expoentes de Avrami (n) foram calculados e finalmente incluídos na Tabela 14 para o vidro TL1.

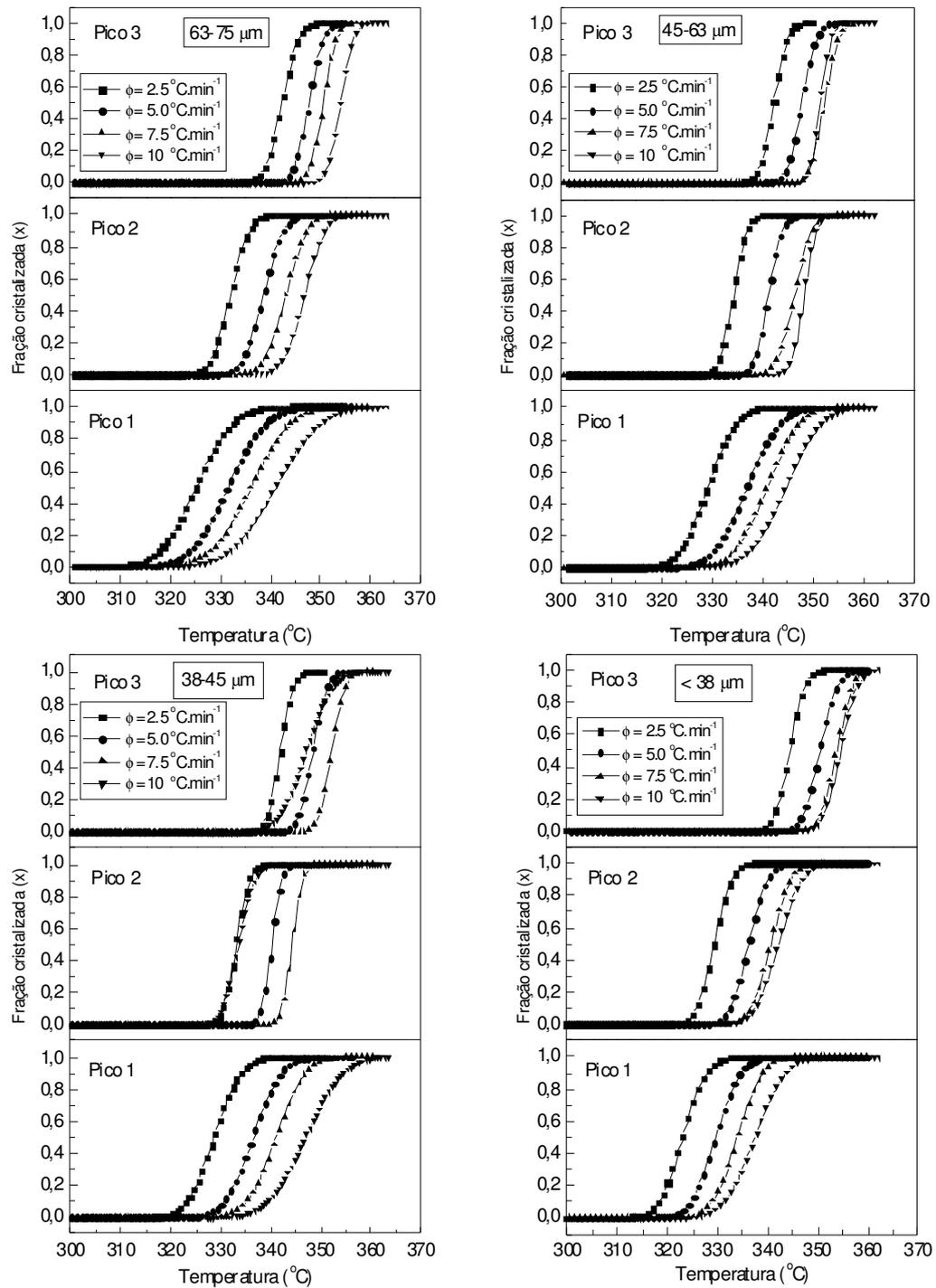


Figura 38: Fração cristalizada para o vidro TL1 em função da temperatura e diferentes taxas de aquecimento.

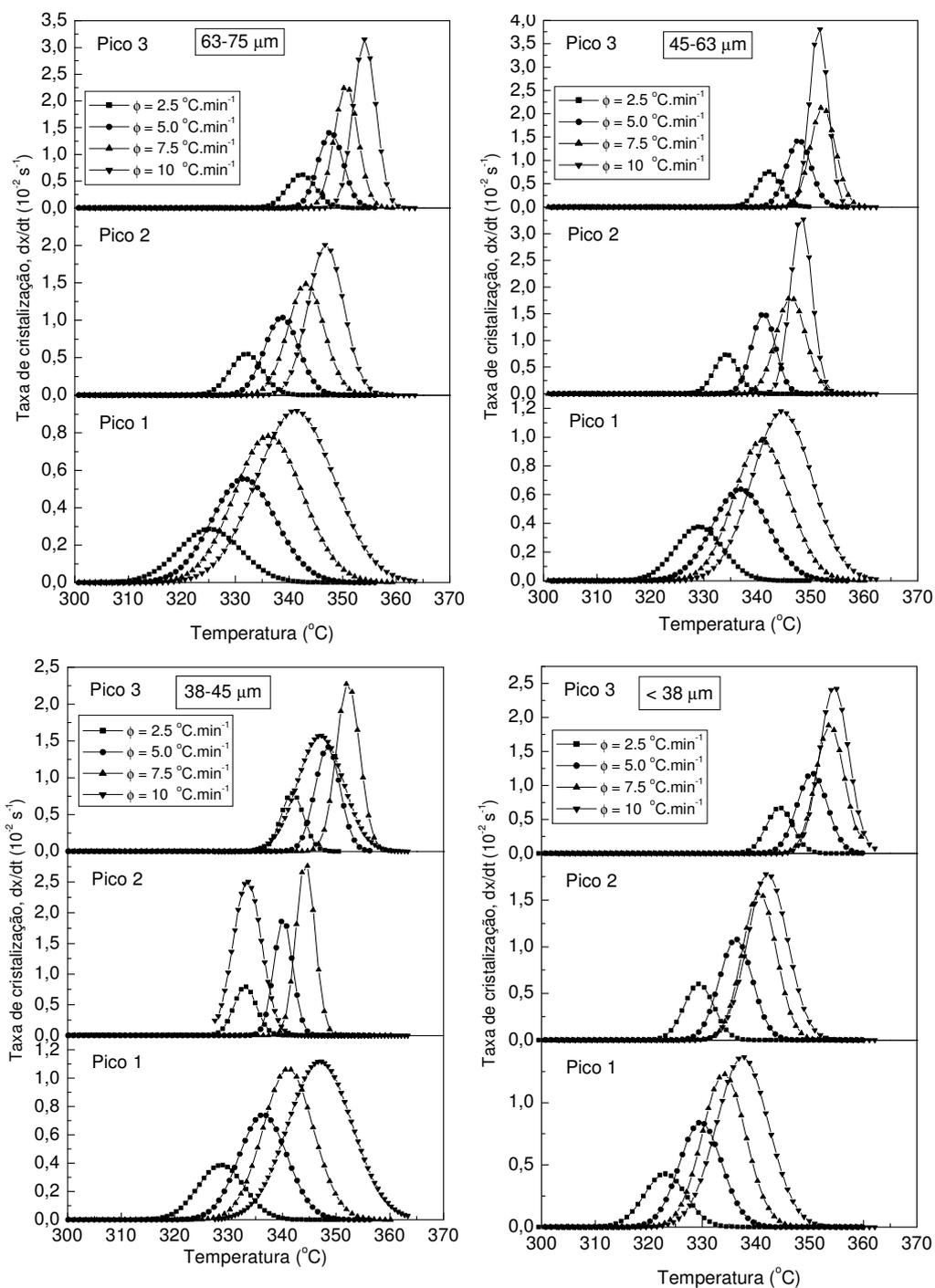


Figura 39: Taxa de cristalização (dx/dt) versus a temperatura dos três picos de cristalização exotérmicos do vidro TL1.

Os parâmetros de Avrami médios (\bar{n}) obtidos para o vidro TL1 foram também incluídos na Tabela 14. Para o vidro com tamanho de partícula entre 63-75 μm observa-se que $\bar{n}_1 \cong 2,0$, $\bar{n}_2 \cong 3,7$ e $\bar{n}_3 \cong 3,8$ enquanto para o vidro com tamanhos de partículas menores do que 38 μm tem-se que $\bar{n}_1 \cong 3,4$, $\bar{n}_2 \cong 4,0$ e $\bar{n}_3 \cong 3,9$. Para ambos os tamanhos de partículas observa-se que $\bar{n}_1 < \bar{n}_2 \approx \bar{n}_3$. Entretanto, para os vidros com tamanhos de partícula entre 45-63 μm ($\bar{n}_1 \cong 2,5$, $\bar{n}_2 \cong 5,3$ e $\bar{n}_3 \cong 4,4$) e 38-45 μm ($\bar{n}_1 \cong 2,7$, $\bar{n}_2 \cong 6,0$ e $\bar{n}_3 \cong 4,1$) os parâmetros de Avrami são diferentes tais que $\bar{n}_1 < \bar{n}_3 < \bar{n}_2$. Segundo a literatura^[8], o vidro 30Li₂O-70TeO₂ apresenta um expoente de Avrami $n \approx 1,4$. Logo, os valores obtidos para o vidro TL1 são superiores àqueles reportados na literatura para um vidro telureto de composição similar. Porém, no vidro estudado na literatura não foi realizado um estudo da decomposição do pico de cristalização na curva de DSC. O fato de $\bar{n}_1 < \bar{n}_2 \approx \bar{n}_3$ é um indicativo de que a nucleação e o crescimento ocorrem por mais de um mecanismo nas fases iniciais da cristalização no vidro TL1. Expoentes de Avrami com valores $n \approx 2$ indica a existência de nucleação volumétrica e mecanismo de crescimento unidimensional a uma taxa constante, $n \approx 3$ indica a existência de nucleação volumétrica e mecanismo de crescimento bidimensional, enquanto $n \approx 4$ indica nucleação volumétrica e mecanismo de crescimento tridimensional^[45]. Para $n > 4$ é esperado a cristalização tridimensional com o aumento da taxa de nucleação seguido de um controlado crescimento do cristal. Assim, os resultados sugerem que os ajustes dos três picos de cristalização apresentam um distinto mecanismo de nucleação e crescimento com tamanho de partículas 63-75 μm e < 38 μm . Consequentemente, o aumento no expoente \bar{n} a partir de n_1 para n_3 nos tamanhos de partículas 63-75 μm e < 38 μm sugerem que o primeiro pico de cristalização ostente uma cristalização unidimensional com uma nucleação constante. Por outro lado, os valores do expoente \bar{n} do segundo e terceiro picos são semelhantes, exibindo um mecanismo de crescimento tridimensional com o

aumento da taxa de nucleação. Entretanto, no vidro TL1 com tamanho de partícula entre 45-63 μm e 38-45 μm a informação extraída dos picos de cristalização sugere nucleação volumétrica e crescimento tridimensional.

Tabela 14: Resumo da taxa de cristalização máxima $(dx/dt)_p$ e expoente de Avrami (n) para os três picos de cristalização em diferentes taxas de aquecimento do vidro TL1.

Tamanho de partícula	ϕ ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	dx_1/dt (s^{-1})	dx_2/dt (s^{-1})	dx_3/dt (s^{-1})	n_1	n_2	n_3
63-75 μm	2,5	0,00286	0,00547	0,00618	2,1	3,8	3,3
	5,0	0,00555	0,01037	0,01402	2,1	3,7	3,8
	7,5	0,00783	0,01486	0,02240	2,0	3,6	4,0
	10	0,00918	0,02009	0,03150	1,8	3,7	4,3
	\bar{n}				2,0	3,7	3,8
45-63 μm	2,5	0,00375	0,00735	0,00757	2,8	5,3	4,2
	5,0	0,00637	0,01477	0,01410	2,4	5,4	4,0
	7,5	0,00974	0,01776	0,02124	2,5	4,4	4,1
	10	0,01180	0,03273	0,03813	2,3	6,1	5,5
	\bar{n}				2,5	5,3	4,4
38-45 μm	2,5	0,00386	0,00793	0,00789	2,9	5,7	4,8
	5,0	0,00738	0,01859	0,01417	2,9	6,8	4,4
	7,5	0,01060	0,02761	0,02271	2,8	6,9	4,8
	10	0,01118	0,02505	0,01571	2,2	4,7	2,5
	\bar{n}				2,7	6,0	4,1
< 38 μm	2,5	0,00429	0,00601	0,00669	3,6	4,5	4,1
	5,0	0,00838	0,01079	0,01174	3,6	4,1	3,7
	7,5	0,01228	0,01574	0,01881	3,6	4,0	4,0
	10	0,01366	0,01778	0,02420	3,0	3,5	3,9
	\bar{n}				3,4	4,0	3,9

Um estudo similar foi conduzido para o vidro TL2, analogamente ao estudo realizado com o vidro TL1. A Figura 40 ilustra a fração cristalizada (x) do vidro TL2 em função da temperatura para os três picos e diferentes taxas de aquecimento, com tamanhos de partículas entre 63-75 μm , 45-63 μm , 38-45 μm e < 38 μm . A Figura 41 ilustra a taxa de cristalização (dx/dt) do vidro TL2 em função da temperatura, apresentado para os três picos, diferentes taxas de aquecimento e todos os tamanhos de partículas. As máximas taxas de cristalização $(dx/dt)_p$ foram resumidas na Tabela 15 e usadas para o cálculo do expoente de Avrami,

juntamente com os valores das energias de ativação resumidos na Tabela 13. Os valores obtidos para n e \bar{n} também foram dispostos na Tabela 15^[57].

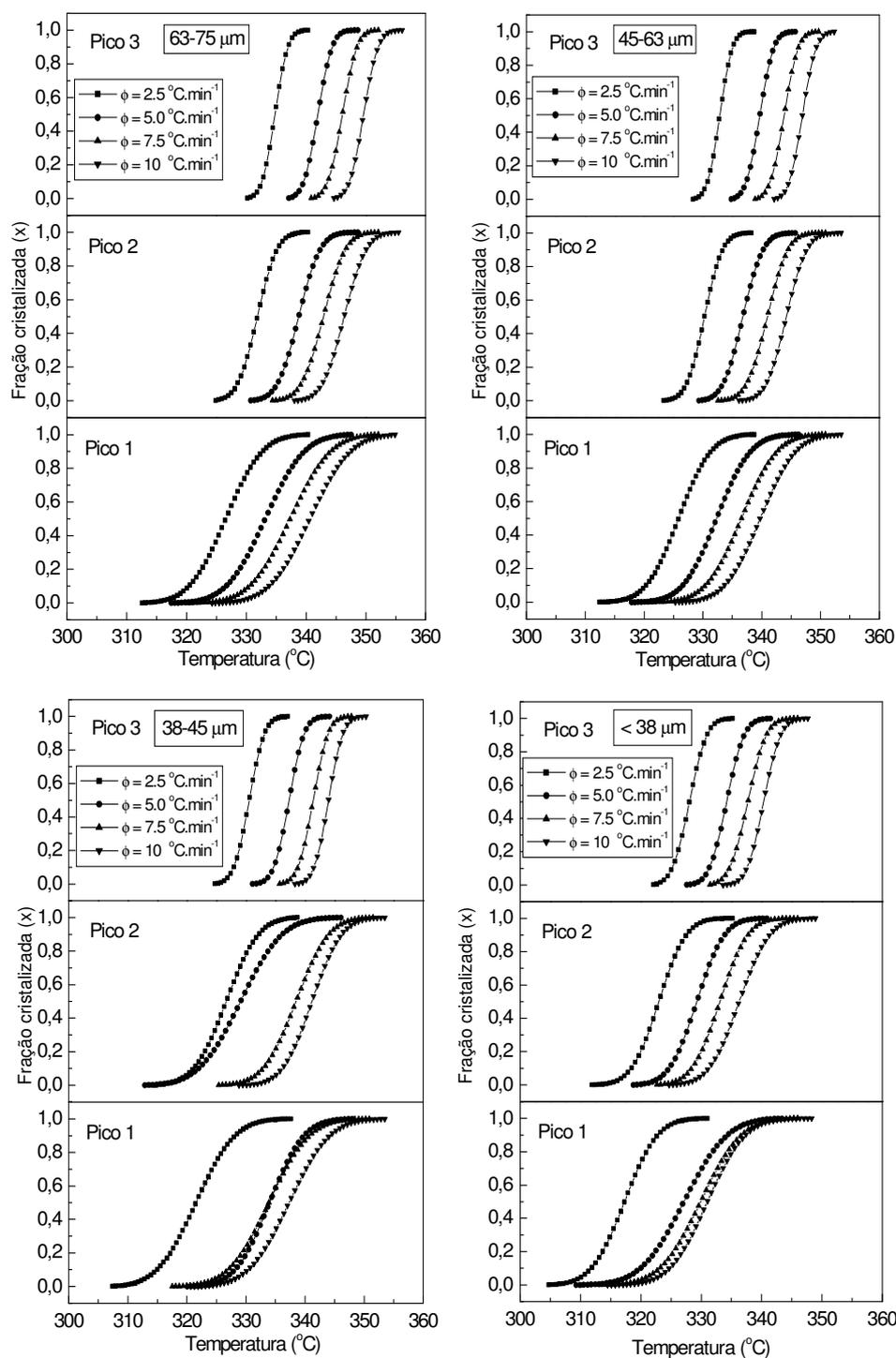


Figura 40: Fração cristalizada para o vidro TL2 em função da temperatura e diferentes taxas de aquecimento.

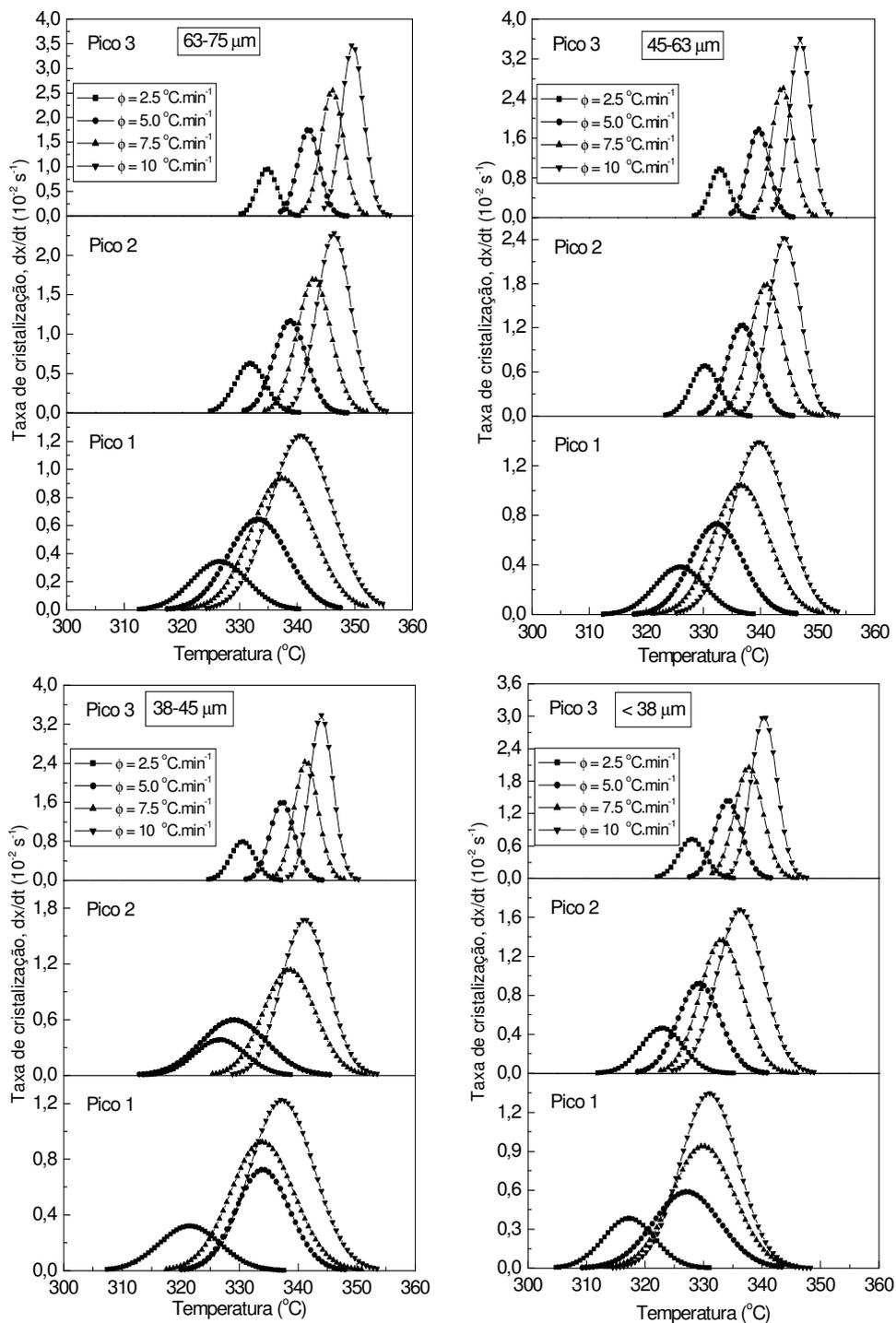


Figura 41: Taxa de cristalização (dx/dt) versus a temperatura dos três picos de cristalização exotérmicos do vidro TL2.

Tabela 15: Resumo da taxa de cristalização máxima (dx/dt)_p e expoente de AVRAMI (n) para os três picos de cristalização em diferentes taxas de aquecimento da matriz TL2^[57].

Tamanho de partícula	ϕ (°C.min ⁻¹)	dx_1/dt (s ⁻¹)	dx_2/dt (s ⁻¹)	dx_3/dt (s ⁻¹)	n_1	n_2	n_3
63-75 μm	2,5	0,00344	0,00630	0,00954	2,3	4,2	5,8
	5,0	0,00646	0,01167	0,01747	2,2	3,9	5,4
	7,5	0,00935	0,01691	0,02550	2,1	3,9	5,4
	10	0,01240	0,02279	0,03466	2,1	4,0	5,5
	\bar{n}				2,2	4,0	5,5
45-63 μm	2,5	0,00374	0,00684	0,00980	2,5	4,5	5,9
	5,0	0,00731	0,01236	0,01779	2,5	4,2	5,6
	7,5	0,01041	0,01783	0,02606	2,4	4,1	5,5
	10	0,01391	0,02420	0,03605	2,4	4,2	5,8
	\bar{n}				2,4	4,2	5,7
38-45 μm	2,5	0,00320	0,00383	0,00798	2,4	2,5	5,3
	5,0	0,00724	0,00724	0,01590	2,8	2,5	5,4
	7,5	0,00924	0,00924	0,02460	2,4	2,1	5,6
	10	0,01220	0,01220	0,03390	2,4	2,1	5,9
	\bar{n}				2,5	2,3	5,5
< 38 μm	2,5	0,00384	0,00463	0,00729	2,9	3,1	4,8
	5,0	0,00587	0,00922	0,01430	2,3	3,1	4,9
	7,5	0,00939	0,01370	0,02060	2,5	3,1	4,7
	10	0,01350	0,01680	0,02980	2,7	2,9	5,2
	\bar{n}				2,6	3,0	4,9

Na Tabela 15, observa-se para os vidros com tamanhos de partículas entre 63-75 μm e 45-63 μm que $\bar{n}_1 < \bar{n}_2 < \bar{n}_3$, onde $\bar{n}_1 \cong 2,2$, $\bar{n}_2 \cong 4,0$ e $\bar{n}_3 \cong 5,5$ para o primeiro, e $\bar{n}_1 \cong 2,4$, $\bar{n}_2 \cong 4,2$ e $\bar{n}_3 \cong 5,7$ para o segundo. O fato $\bar{n}_1 < \bar{n}_2 < \bar{n}_3$ observado no vidro TL2 é um indicativo de que a nucleação e o crescimento ocorrem por mais de um mecanismo nas fases iniciais da cristalização. Assim, os resultados sugerem que os ajustes dos três picos de cristalização apresentam um distinto mecanismo de nucleação e crescimento para o vidro TL2 com tamanho de partículas 63-75 μm e 45-63 μm . Conseqüentemente, o aumento no expoente médio \bar{n} , de n_1 para n_3 neste vidro TL2, sugere que o mecanismo de crescimento mude de uma cristalização unidimensional e nucleação constante para o crescimento tridimensional com o aumento da taxa de nucleação^[57]. Por outro lado, para os vidros com tamanhos de partícula entre 38-45 μm ($\bar{n}_1 \cong 2,5$, $\bar{n}_2 \cong 2,3$ e $\bar{n}_3 \cong 5,5$) e menores do que 38 μm ($\bar{n}_1 \cong 2,6$,

$\bar{n}_2 \cong 3,0$ e $\bar{n}_3 \cong 4,9$) verificou-se que $\bar{n}_1 \approx \bar{n}_2 < \bar{n}_3$. Estes resultados sugerem que, para o vidro TL2 com tamanhos de partículas entre 38-45 μm e menores do que 38 μm , o primeiro e o segundo pico de cristalização exibem uma nucleação semelhante e um crescimento unidimensional enquanto o terceiro pico indica uma nucleação e um mecanismo de crescimento tridimensional^[57].

8 CONCLUSÃO

O estudo sistemático da estrutura e propriedades térmicas de vidros $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ foi realizado usando as técnicas de DRX, FTIR, Raman e DSC como ferramentas de investigação. A história térmica desempenha uma influência marcante sobre as propriedades térmicas e estruturais dos vidros estudados. Os estudos revelaram a seguinte seqüência de cristalização $\alpha\text{-TeO}_2 \rightarrow \gamma\text{-TeO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ nos vidros. O caráter metaestável da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ foi claramente observado no vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ a partir das técnicas de DRX e Raman durante o processo de cristalização. A existência das três fases cristalinas durante o processo de cristalização foi claramente explicitada pela técnica de DSC para os vidros com diferentes tamanhos de partículas. Uma análise detalhada da técnica de DSC foi possível medir a energia de ativação (E) destas fases em função dos diferentes tamanhos de partículas. Finalmente, considerando a formação de três fases cristalinas nos vidros estudados, o parâmetro de Avrami (n) foi determinado a partir do cálculo da fração cristalizada para um vidro livre de tensões mecânicas remanescentes e para outro vidro com tensões induzidas durante o *quenching*. Embora a cristalização ocorra a temperaturas distintas em ambos os vidros, os valores obtidos para n indicam a ocorrência da nucleação volumétrica e do crescimento de cristais por mais de um mecanismo nos estágios iniciais da cristalização. Os resultados sugerem que o tratamento térmico dado após o *quenching*, em torno da temperatura de transição vítrea (T_g), induz a formação de mais regiões ordenadas no vidro sem necessariamente aumentar o número de núcleos, resultando em uma mudança na temperatura de início da cristalização (T_x) para baixas temperaturas.

9 REFERÊNCIAS

- 1 YAKHKIND, A.K. Tellurite glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v.49, n.12, p.670-678, 1966.
- 2 NASU, H.; MATSUSHITA, O.; KAMIYA, K.; KOBAYASHI, H.; KUBODERA, K. 3rd Harmonic-generation from $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-TeO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.124, n.2-3, p.275-277, 1990.
- 3 WENG, L.; HODGSON, S.N.B. Multicomponent tellurite thin film materials with high refractive index. *Optical Materials*, Amsterdam, v.19, n.3, p.313-317, 2002.
- 4 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: $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, San Diego, v.132, n.2, p.411-419, 1997.
- 5 STANWORTH, J.E. Tellurite glasses. *Nature*, London, v.169, n.4301, p.581-582, 1952.
- 6 AVRAMOV, I.; GUINEV, G.; RODRIGUES, A.C.M. Thermal analysis of $\text{Li}_2\text{O-TeO}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.271, n.1-2, p.12-17, 2000.
- 7 TANAGUCHI, T.; INOUE, S; MITSUHASHI, T.; NUKUI, A. Study of thermal behaviour of $30\text{Li}_2\text{O}$ center dot 70TeO_2 glass by X-ray dynamic observation. *Journal of Applied Crystallography*, Copenhagen, v.33, n.1, p.64-70, 2000.
- 8 BALAYA, P.; SUNANDANA, C.S. Crystallization studies of $30\text{Li}_2\text{O-70TeO}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.162, n.3, p.253-262, 1993.
- 9 TONG, L.M.; HU, L.L.; ZHANG, J.J.; QIU, J.R.; YANG, Q.; LOU, J.Y.; SHEN, Y.H.; HE, J.L.; YE, Z.Z. Photonic nanowires directly drawn from bulk glasses. *Optics Express*, Washington, v.14, n.1, p.82-87, 2006.

- 10 MONTANI, R.A.; LÉVY, M.; SOUQUET, J.L. An electrothermal model for high-field conduction and switching phenomena in $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.149, n.3, p.249-256, 1992.
- 11 ZHANG, J.J.; DAI, S.X.; WANG, G.N.; SUN, H.T.; ZHANG, L.Y.; HU, L.L. Fabrication and emission properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped tellurite glass fiber for broadband optical amplification. *Journal of Luminescence*, Amsterdam, v.115, n.1-2, p.45-52, 2005.
- 12 FENG, X.; MONRO, T.M.; FINAZZI, V.; MOORE, R.C.; FRAMPTON, K.; PETROPOULOS, P.; RICHARDSON, D.J. Extruded singlemode, high-nonlinearity, tellurite glass holey fibre. *Electronics Letters*, Hertford, v.41, n.15, p.835-837, 2005.
- 13 MCMILLAN, P.W. *Glass-ceramics*. London: Academic Press, 1979, p.1-229.
- 14 DOREMUS, R. H. *Glass Science*. New York: John Wiley, 1973, p.1-349.
- 15 SILVA, M.A.P. *Estudos estruturais em vidros e vitro-cerâmicas contendo $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2$* , 2000. 177 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.
- 16 THOMAS, P.A. The crystal-structure and absolute optical chirality of paratellurite, $\alpha\text{-TeO}_2$. *Journal of Physics C- Solid State Physics*, Bristol, v.21, n.25, p.4611-4627, 1988.
- 17 BEYER, V.H. Verfeinerung der kristallstruktur von tellurit. *Zeitschrift Für Kristallographie*, Munich, v.124, n.3, p.228-237, 1967
- 18 NOGUERA, O.; MERLE-MEJEAN, 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*, Amsterdam, v.330, n.1-3, p.50-60, 2003.
- 19 CHAMPARNAUD-MESJARD, J.C.; BLANCHANDIN, S.; THOMAS, P.; MIRGORODSKY, A.; MERLE-MÉJEAN, T.; FRIT, B. Crystal structure, Raman spectrum

and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ -TeO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Oxford, v.61, n.9, p.1499-1507, 2000.

20 MIRGORODSKY, A.P.; MERLE-MÉJEAN, T.; CHAMPARMAUD, J.C.; THOMAS, P.; FRIT, B. Dynamics and structure of TeO₂ polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ and δ -phases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Oxford, v.61, n.4, p.501-509, 2000.

21 EL-MALLAWANY, R. Tellurite glasses part 1. elastic properties. *Materials Chemistry and Physics*, Lausanne, v.53, n.2, p.93-120, 1998.

22 EL-MALLAWANY, R. Tellurite glasses part 2. anelastic, phase separation, Debye temperature and thermal properties. *Materials Chemistry and Physics*, Lausanne, v.60, n.2, p.103-131, 1999.

23 ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O. Vidros. *Química Nova na Escola*, São Paulo, p.9-19, 2001.

24 ZARZYCKI, J. *Glasses and vitreous state*, New York: Cambridge University, 1991, p.1-505.

25 GUPTA, P.K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.195, n.1-2, p.158-164, 1996.

26 ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v.54, p.3841-3851, 1932.

27 ARAÚJO, E.B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, São Paulo, v.19, p.325-330, 1997.

28 DEBENEDETTI, P.G.; STILLINGER, F.H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, London, v.410, n.6825, p.259-267, 2001.

- 29 CASSANJES, F.C. *Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos*. 2003. 221 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- 30 NEOV, S.; KOZHUKHAROV, V.; GERASIMOVA, I.; KREZHOV, K.; SIDZHIMOV, B. A model for structural recombination in tellurite glasses. *Journal of Physics C – Solid State Physics*, Bristol, v.12, n.13, p.2475-2485, 1979.
- 31 BRADY, G. W. Structure of tellurium oxide glass. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v.27, n.1, p.300-303, 1957.
- 32 LINDQVIS, O. Refinement of structure of alpha-TeO₂. *Acta Chemica Scandinavica*, Copenhagen, v.22, n.3, p. 977-&, 1968.
- 33 ARAÚJO, E.B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, São Paulo, v.20, p.359-362, 1998.
- 34 VAN VLACK, L.H. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo: Edgard Blucher, 1973, p.1-318.
- 35 FOKIN, V.M.; ZANOTTO, E.D.; YURITSYN, N.S.; SCHMELZER, J.W.P. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: a 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.352, n.26-27, p.2681-2714, 2006.
- 36 SHELBY, J.E. *Introduction to glass science and technology*. New York: The royal society of chemistry, 1997, p.1-244.
- 37 CAMPOS, A. L. *Cinética de cristalização de mulita pelo método de Avrami, utilizando nucleação controlada*. 2002. 133 f. Dissertação (Mestrado em Ciência), Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

- 38 KISSINGER, H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Washington, v.57, n.4, p.217-221, 1956.
- 39 KISSINGER, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Washington, v.29, n.11, p.1702-1706, 1957.
- 40 LEE, S.W.; SHIM, K.B.; AUH, K.H.; KNOTT, P. Activation energy of crystal growth in PbTiO_3 glass using differential thermal analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.248, n.2-3, p.127-136, 1999.
- 41 KOZMIDIS-PETROVIC, A.F.; STRBAC, G.R.; STRBAC, D.D. Kinetics of non-isothermal crystallization of chalcogenide glasses from the $\text{Sb}_{32}\text{As}_5\text{S}_{48}\text{I}_{15}$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.353, n.18-21, p.2014-2019, 2007.
- 42 CHENG, K. Determining crystallization kinetics parameters of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass from derivative differential thermal analysis curves. *Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology*, Lausanne, v.60, n.3, p.194-199, 1999.
- 43 KUO, M.C.; HUANG, J.C.; CHEN, M. Non-isothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle filled Poly (ether ether ketone). *Materials Chemistry and Physics*, Lausanne, v.99, n.2-3, p.258-268, 2006.
- 44 GUIMARÃES, L.M.; ZANOTTO, E.D. Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do Poli (Sebacato de Decametileno). *Química Nova*, São Paulo, v.26, p.1-6, 2003.
- 45 MATUSITA, K.; KOMATSU, T.; YOKOTA, R. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. *Journal of Materials Science*, London, v.19, n.1, p.291-296, 1984.

- 46 VÁZQUEZ, J.; LÓPEZ-ALEMANY, P.L.; JIMÉNEZ-GARAY, R. Generalization of the Avrami equation for the analysis of non-isothermal transformation kinetic. application to the crystallization of the $\text{Cu}_{0,20}\text{As}_{0,30}\text{Se}_{0,50}$ alloy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Oxford, v.61, n.4, p.493-500, 2000.
- 47 SHAABAN, E. R. Non-isothermal crystallization kinetic studies on a ternary, $\text{Sb}_{0,14}\text{As}_{0,38}\text{Se}_{0,48}$ chalcogenide semi-conducting glass. *Physica B*, Amsterdam, v.373, n.2, p.211-216, 2006.
- 48 GAO, Y.Q.; WANG, W. On the activation energy of crystallization in metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.81, n.1-2, p.129-134, 1986.
- 49 VAN VLACK, LAWRENCE H. Ordenação atômica nos sólidos. In: AUTOR. *Princípios de Ciências e tecnologia dos materiais*. Rio de Janeiro: Campus, 1988, p.115-119.
- 50 SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. São Paulo: Ed. UNESP, 1996, p.1-223.
- 51 STUART, B.; GEORGE, W.O.; McINTRYRE, P.S. *Modern infrared spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons, 1998, p.1-180.
- 52 LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Ed. e-papers, 2001, p.247-253. (Série Instituto de Macromoléculas).
- 53 EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*, Rio de Janeiro, 1979, p.548-553.
- 54 HARRIS, D.C.; BERTOLUCCI, M. D. *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. Dover: New York, 1989, p.1-550.
- 55 IDALGO, E.; ARAÚJO, E.B.; YUKIMITU, K.; MORAES, J.C.S.; REYNOSO, V.C.S.; CARVALHO, C.L. Effects of particle size and nucleation temperature on tellurite $20\text{Li}_2\text{O}$ -

- 80TeO₂ glass crystallization. *Materials Science and Engineering: A Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, Lausanne, v.434, n.1-2, p.13-18, 2006.
- 56 IDALGO, E.; ARAÚJO, E.B. Induced crystallization on tellurite 20Li₂O-80TeO₂ glass. *Journal of Physics: D – Applied Physics*, Bristol, v.40, n.11, p.3494-3499, 2007.
- 57 ARAÚJO, E.B.; IDALGO, E. Non-isothermal studies on crystallization kinetics of tellurite 20Li₂O-80TeO₂ glass. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Dordrecht, v.95, n.1, p.37-42, 2009.
- 58 FUXI, G *Optical and spectroscopic properties of glass*. London: Springer, 1992, p.1-283.
- 59 KORN, D.M.; PINE, A.S.; DRESSELHAUS, G.; REED, T.B. Infrared reflectivity of paratellurite – TeO₂. *Physical Review B*, College PK, v.8, n.2, p.768-772, 1973.
- 60 SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OHTSUKA, A.; TONOKAWA, M. Raman spectra of MO_{1/2} – TeO₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.144, n.2-3, p.128-144, 1992.
- 61 RAY, C.S.; DAY, D.E. Determining the nucleation rate curve for Lithium Disilicate glass by differential thermal-analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v.73, n.2, p.439-442, 1990.
- 62 GRIMMETT, H. Relieving stress. *Glass Alchemy Ltd.*, Oregon, p.1-6, 2003.
- 63 Wang, Y.; Shen, D.Y. Effects of mechanical deformation on endothermic peaks in aged amorphous poly (ethylene terephthalate). *Polymer Journal*, Tokyo, v. 29, n.10, p.860-863, 1997.
- 64 TATSUMISAGO, M.; KATO, S.; MINAMI, T.; KOWADA, Y. High-temperature structure and crystallization kinetics of Li₂O-TeO₂ glasses. *Journal Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.193, p.478-481, 1995.

65 POPESCU, C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions a variant on the Ozawa-Flymm-Wall method. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v.285, n.2, p.309-323, 1996.

66 PRATAP, A.; LAD, K.N.; RAO, T.L.S.; MAJMUDAR, P.; SAXENA, N.S. Kinetics of crystallization of amorphous Cu₅₀Ti₅₀ alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.345, p.178-181, 2004.