



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO EM VIDROS TELURITOS DO SISTEMA TLWN

EDI CARLOS PEREIRA DE SOUSA

Ilha Solteira

2013

EDI CARLOS PEREIRA DE SOUSA

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO EM VIDROS TELURITOS DO SISTEMA TLWN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Ilha Solteira

2013

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S725c Sousa, Edi Carlos Pereira de.
 Cinética de cristalização em vidros teluritos do sistema tlwn / Edi Carlos
Pereira de Sousa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2013
 86 f. : il.

 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria
Condensada, 2013

 Orientador: Keizo Yukimitu
 Inclui bibliografia

 1. Vidros teluritos. 2. Nucleação. 3. Cristalização. 4. Dsc. 5. Drx. 6. Energia de
ativação.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

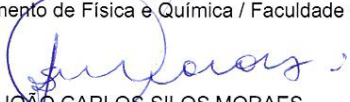
TÍTULO: Cinética de Cristalização em Vidros Teluritos do Sistema TLWN

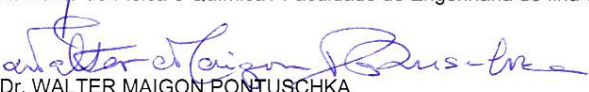
AUTOR: EDI CARLOS PEREIRA DE SOUSA

ORIENTADOR: Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

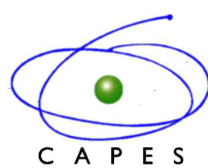

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. JOÃO CARLOS SILOS MORAES
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. WALTER MAIGON PONTUSCHKA
Departamento de Física Geral / Universidade de São Paulo

Data da realização: 05 de março de 2013.

Aos meus pais,
pela edificação dos meus valores.



Este trabalho foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu, meu orientador, pelas valiosas contribuições, direcionamento, empenho, pela amizade e contínuo envolvimento com a pesquisa;

Aos professores Dr. Luis Carlos Barbosa e Dr. Oswaldo Luiz Alves (IQM/Unicamp) por colaborarem para que as dúvidas preliminares sobre a síntese dos vidros pudessem ter sido sanadas;

Ao Prof. Dr. Erich Meyer (IF/UFRJ) pelas oportunas discussões sobre teorias de nucleação, por fornecer cópia de seu artigo publicado recentemente, por sua disposição em ministrar um seminário para o meu grupo de pesquisa e por colaborar com a correção deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira (EMC/UFSC) pelas indicações de valiosas referências bibliográficas, sem as quais este trabalho seria apenas um mero esboço;

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Ferreira Seridonio pela amizade, oportunidade de explorar um pouco mais a física e pelo aprendizado ímpar que me foi proporcionado;

Ao Prof. Dr. Daniel Zanetti de Florio (UFABC) por permitir a realização das medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier;

Aos Professores Dr. Edgar Dutra Zanotto (DEMa/UFSCar) e Dr. Eudes Borges de Araújo pela disponibilização de artigos sobre cristalização em vidros e pelas discussões;

Ao Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka (IF/USP) e Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes por terem aceitado o convite para compor a banca de defesa e ao Prof. Dr. Victor Ciro Solano Reynoso pelas valiosas contribuições como banca do exame geral de qualificação;

Aos demais professores e funcionários do Departamento de Física e Química e da Seção Técnica de Pós-Graduação;

Aos meus pais e irmãs por sempre me apoiarem a prosseguir nos estudos. Tenho certeza de que é com trabalho e estudo que posso retribuir todo o apoio que sempre me proporcionaram;

A Francisco Bezerra de Sousa, meu avô, (*in memoriam*) como a última homenagem que posso prestar a este grande homem, uma das pessoas mais serenas com quem tive o prazer de conviver;

Aos amigos Égon Futigami, Paulo Rossi, Lincon Zadorosny, Natália Novo, Rafael Zadorosny, Francine Bettio Costa e Alex Otávio Sanches por proporcionarem diversos momentos agradáveis durante estes anos;

A Midilane Sena Medina pela sólida amizade, troca contínua de experiências, pela agradável estadia e por ter me ajudado com as medidas de FTIR;

A Fernanda Garcia e Silva, Salmo Moreira Sidel e Aline Alcamin Monteiro por todo o auxílio prestado na parte experimental, meus profundos agradecimentos;

A Deus por permitir esse momento tão importante na minha vida e na minha carreira.

És precária e veloz, Felicidade.
Custas a vir e, quando vens, não te
demoras.
Foste tu que ensinaste aos homens
que havia tempo,
e, para te medir, se inventaram as
horas.

Epigrama número 2.
Cecília Meireles (1901-1964)

RESUMO

Vidros preparados a partir de massa fundida podem nuclear ou cristalizar novas fases quando são submetidos a tratamentos térmicos acima da temperatura de transição vítrea. Neste trabalho foram apresentados estudos sobre a cinética de cristalização de vidros teluritos do sistema $80\text{TeO}_2\text{--}10\text{WO}_3\text{--}(10\text{--}x)\text{Li}_2\text{O--}x\text{Na}_2\text{O}$, $x = 0, 2, 4, 6$ e 10% mol, denominado sistema TLWN. As principais teorias sobre nucleação e cristalização de vidros foram detalhadas, tais como: Teoria Clássica de Nucleação, Teoria Clássica de Nucleação Modificada, Teoria de Nucleação Adiabática e Teoria JMAK. Classicamente, o estudo da cristalização de vidros pode ser realizado através da teoria formulada por Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK), a qual descreve os processos de nucleação e cristalização, por intermédio das curvas de calorimetria exploratória diferencial – DSC. Os vidros foram sintetizados pelo método de resfriamento rápido (melt–quenching). Medidas de DSC foram realizadas a diferentes taxas de aquecimento e com diferentes tamanhos de partículas para estudar a cinética de cristalização dos vidros. Foi evidenciado o caráter amorfo de alguns vidros e para o vidro TLWN6 foram encontradas diferentes fases cristalinas, tais como: $\text{Na}_2(\text{TeW}_2\text{O}_9)$, $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, WO_3 , $\alpha\text{--TeO}_2$ e $\gamma\text{--TeO}_2$, dispersas na matriz devido aos diversos tratamentos térmicos realizados em torno das temperaturas correspondentes aos máximos dos picos de cristalização e evidenciadas por DRX. Deconvoluções foram realizadas utilizando funções gaussianas para separar os picos sobrepostos da amostra TLWN6. Ficou evidente, por intermédio da análise dos termogramas, que o número de picos de cristalização aumenta com o incremento do óxido de sódio e também que os vidros teluritos deste sistema não possuem boa estabilidade térmica, quando comparados a vidros clássicos. As energias de ativação das fases cristalinas foram obtidas utilizando-se o modelo de JMAK. Medidas de FTIR para o vidro TLWN6 mostraram uma banda de absorção em 621 cm^{-1} e outra em 669 cm^{-1} , atribuídas à existência da fase cristalina $\alpha\text{--TeO}_2$ e concorda com os difratogramas de raios X. Também foram evidenciadas bandas em torno de 615 cm^{-1} referentes à vibrações do grupo TeO_6 e em 850 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento assimétricas W–O das ligações W–O–W entre átomos de tungstênio com coordenação seis O=WO₅.

Palavras-Chave: Vidros teluritos. Nucleação. Cristalização. DSC. DRX. FTIR. Energia de ativação.

ABSTRACT

The glasses prepared from the melt mass may crystallize or nuclear new phases when subjected to heat treatment above the glass transition temperature. In this work were presented studies on the kinetics of nucleation and crystallization of glasses tellurite of the system $80\text{TeO}_2\text{--}10\text{WO}_3\text{--}(10\text{--}x)\text{Li}_2\text{O--}x\text{Na}_2\text{O}$, $x = 0, 2, 4, 6$ e 10% mol called TLWN system. The main theories on nucleation and crystallization of glasses have been detailed, such as: Classical Theory of Nucleation, Modified Classical Theory of Nucleation, the Nucleation Adiabatic Theory and Theory JMAK. Classically, the study of crystallization of glasses can be performed by theory formulated by Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK) which describes processes of nucleation and crystallization through of differential scanning calorimetry curves – DSC. The glasses were synthesized by the method of melt - quenching. DSC measurements were made at different heating rates and with different particle sizes to study the crystallization kinetics of glass. It became evident amorphous character of some glasses and glass TLWN6 different crystalline phases have been found, such as $\text{Na}_2(\text{TeW}_2\text{O}_9)$, $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, WO_3 , $\alpha\text{--TeO}_2$ e $\gamma\text{--TeO}_2$, dispersed in the matrix due to the different heat treatments performed in around the temperatures corresponding to the peak maximum crystallization and evidenced by XRD. Deconvolutions were performed using gaussian functions to separate overlapping peaks TLWN6 sample. It became evident through the examination of thermographs, that the number of peaks of crystallization increases with the increase of sodium oxide and also that this system tellurite glasses do not have good thermal stability when compared to traditional glasses. The activation energies of the crystalline phases were obtained using the model JMAK. FTIR measurements for glass TLWN6 showed an absorption band at 621 cm^{-1} and the other at 669 cm^{-1} , attributed to the presence of $\alpha\text{--TeO}_2$ crystal phase and agrees with the X ray diffractograms Bands were also observed around 615 cm^{-1} related to vibrations group TeO_6 and 850 cm^{-1} , attributed to the asymmetrical stretching vibration of W–O bonds of W–O–W tungsten atoms with coordination six O=WO_5 .

Keywords: Tellurite glasses. Nucleation. Crystallization. XRD. FTIR. Activation energy.

Sumário

1	Introdução	11
2	Estudo dos Vidros	14
2.1	Histórico Conciso do Vidro	14
2.2	Natureza do Vidro	16
2.3	Transição Vítreas	17
2.4	Obtenção de Estados Vítreos	19
2.5	Vidros Teluritos	22
2.5.1	Propriedades do TeO_2	22
2.5.2	Aspectos Estruturais	23
3	Mecanismos de Nucleação e Cristalização	26
3.1	Cinética de Formação Vítreas	26
3.2	Processos de Nucleação	27
3.3	Modelos Teóricos de Nucleação	29
3.3.1	Teoria Clássica de Nucleação (CNT)	29
3.3.1.1	Nucleação Homogênea	29
3.3.1.2	Nucleação Heterogênea	33
3.3.1.3	Crescimento de cristais	34
3.3.2	Teoria Clássica de Nucleação, Adaptada por Turnbull e Fischer	39
3.3.3	Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CD-CNT)	40
3.3.4	Teoria de Nucleação Adiabática (TNA)	41
3.4	Cristalização em Vidros	43
3.5	Estudo da Cinética de Cristalização: Teoria JMAK	44
3.5.1	Tratamento Isotérmico	45
3.5.2	Tratamento Não-Isotérmico	47
4	Materiais e Métodos Experimentais	50
4.1	Materiais Utilizados e Preparação das Amostras	50
4.2	Métodos de Caracterização dos Vidros	53
4.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	53
4.2.2	Difratometria de Raios-X (DRX)	54
4.2.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	55
5	Resultados e Discussões	57
5.1	Estudo das propriedades térmicas dos vidros	57

5.2	Difratometria de Raios X	71
5.3	Espectroscopia no Infravermelho	74
6	Considerações Finais	78
	Referências	80

Capítulo 1

Introdução

O vidro é um sólido amorfo ou não cristalino. Um material é caracterizado como amorfo quando não possui simetria de longo alcance, também caracterizado como isotrópico, uma vez que suas propriedades independem da orientação cristalográfica. Historicamente foram atribuídas muitas definições para os vidros, mas muitas não satisfaziam as condições de formação destes. Por muitos anos a definição de que vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional com ausência de simetria e periodicidade foi usada. Anos de pesquisas sobre a concepção vítrea foram empregados, até que se chegou a um consenso sobre a melhor definição: “vidro é um sólido não cristalino que exibe o fenômeno da transição vítrea” [1].

Atualmente, o objetivo de alguns trabalhos é a substituição de sistemas eletrônicos por dispositivos ópticos, cuja intenção é utilizar a luz na transmissão, modulação, amplificação e armazenamento de informações [2, 3]. Dentro do panorama científico atual, o desenvolvimento de fibras ópticas e lasers pulsados têm despertado um grande interesse em pesquisas com óptica não linear em vidros fotônicos. Embora outros tipos de materiais, como polímeros, também apresentem propriedades ópticas interessantes, o vidro é o material que mais se destaca por sua durabilidade e facilidade de emprego prático.

Uma classe especial de vidros é conhecida como *vidros óxidos teluritos*. Vidros teluritos são de interesse na aplicação em fotônica, devido às suas propriedades estruturais e ópticas, tais como: altos valores de índices de refração linear, acentuadas não-linearidades ópticas quando comparados com outros materiais vítreos, baixa estabilidade térmica e resistência química relativamente alta [2, 3, 4].

Como vidro óxido telurito entende-se aquele em que o principal formador da rede é o óxido de telúrio TeO_2 . Os vidros à base de TeO_2 apresentam propriedades interessantes não somente do ponto de vista fundamental, como também do prático. Exibem baixos pontos

de fusão (1073 K) quando comparados com vidros silicatos, altas constantes dielétricas, baixas dispersões, transparência em uma extensa faixa espectral e, dependendo da composição, apresentam a geração do terceiro harmônico ($\chi^{(3)}$) com cerca de uma ordem de magnitude maior do que outros vidros óxidos importantes, como por exemplo, os vidros boratos e silicatos, sendo, portanto, bons candidatos para uso em amplificadores e dispositivos ópticos não lineares [5].

Em determinadas ocasiões, o óxido de telúrio forma vidro sozinho mas, em alguns percentuais, necessita de outros óxidos como o WO_3 , Li_2O , CaO , ZnO ou Na_2O para formar vidro. Uma vez adicionados outros íons modificadores, há uma alteração na estrutura da rede ocasionada pela quebra de ligações entre os átomos. Os vidros teluritos são compostos de unidades estruturais TeO_4 em forma de bipirâmide trigonal (tbp). Acrescendo-se íons alcalinos como modificadores de rede, a estrutura vítrea modifica-se de bipirâmides trigonais TeO_4 para poliedros TeO_{3+1} e então, para pirâmides trigonais (tp) TeO_3 . Os vidros ora apresentados exibem propriedades estruturais que revelam duas formas cristalinas estáveis para o TeO_2 : α - TeO_2 (paratelurito) [6] e β - TeO_2 (telurito) [7]. A estrutura básica é constituída pela bipirâmide trigonal (TeO_4), ligada pelos vértices na fase α - TeO_2 e pelas arestas na fase β - TeO_2 . Trabalhos recentes [8, 9] indicaram a formação de novas fases cristalinas polimórficas: δ - TeO_2 e γ - TeO_2 nos vidros teluritos, sendo que a fase δ aparece exclusivamente em vidros com dopagem em alta gama. A estrutura γ - TeO_2 é constituída por uma bipirâmide trigonal distorcida (TeO_4E), com um dos vértices ocupados por um par de elétrons livres.

A introdução de óxidos alcalinos na estabilização dos vidros teluritos leva a diminuição do índice de refração. Este fato está relacionado à diminuição da estrutura TeO_4 no vidro. A incorporação de um terceiro óxido, principalmente óxido de metal de transição, dificulta a formação da estrutura TeO_3 e facilita a formação da estrutura TeO_4 e, conseqüentemente, um aumento no índice de refração do material é observado. A introdução de Na_2O na matriz vítrea contribui para diminuir a temperatura de fusão, facilitando este processo e também a homogeneização da matriz. Por outro lado, a inserção de um modificador como o Li_2O altera as propriedades da rede influenciando, por exemplo, na condutividade térmica. Os modificadores contribuem para a formação do vidro, pois modificam a rede, quebrando pontes [10].

O conhecimento do comportamento estrutural da matriz vítrea é muito importante, pois influencia em variadas propriedades ópticas. Embora o estudo dessas propriedades ópticas seja fascinante para o campo da Ciência dos Materiais e apresente inúmeras propriedades e benefícios, como o estudo do índice de refração do vidro, neste trabalho enfatizou-se apenas um estudo básico de propriedades estruturais de vidros teluritos, enfocando os processos de cristalização das matrizes vítreas obtidas com base no óxido de telúrio como principal formador

e discutindo-se processos de nucleação que possam ocorrer, devido à influência do tratamento térmico nessas matrizes.

O vidro pode ter suas propriedades elétricas, mecânicas ou químicas suficientemente melhoradas quando submetido a um processo de tratamento térmico. Este, por sua vez, pode ocasionar cristalização em vidros e passam a ser chamados de vitrocerâmicas. Vitrocerâmicas são sólidos policristalinos obtidos a partir da cristalização controlada de vidros. Dois processos fundamentais estão envolvidos neste estágio: a nucleação e a cristalização. A nucleação é caracterizada pela formação de pequenos núcleos na matriz vítrea. Após a formação do núcleo estável, a cristalização ocorre por crescimento das fases cristalinas. Os vidros são materiais frágeis, susceptíveis a defeitos mecânicos em sua superfície, tais como rachaduras e trincas. Esses defeitos podem surgir devido à exposição dos vidros à umidade atmosféricas ou a danos mecânicos. A resistência mecânica desses materiais pode ser consideravelmente melhorada com os tratamentos térmicos, pois proporciona a cristalização da matriz vítrea [11]. O resfriamento muito lento contribui para que haja a cristalização em um vidro. Quando o tempo é controlado na temperatura de nucleação pode-se controlar o número de cristais. Já controlando o tempo de tratamento na temperatura de crescimento pode-se controlar o tamanho dos grãos cristalinos e a fração da fase cristalina. A aplicabilidade de materiais vítreos merece um estudo contínuo, com o intuito de obter materiais cujas propriedades estruturais, térmicas e ópticas apresentem valores comparáveis ou superiores quando confrontados aos vidros clássicos.

Neste trabalho foram sintetizados e estudados vidros óxidos, contendo telúrio, tungstênio, lítio e sódio na matriz. Tal sistema vítreo será doravante denominado sistema TLWN. As percentagens em mol do óxido de lítio e de sódio da composição das matrizes foram sendo gradativamente variadas, enquanto que os percentuais em mol dos óxidos de telúrio e tungstênio se mantiveram fixos. Tratamentos térmicos foram realizados em diferentes temperaturas, objetivando promover uma possível nucleação e cristalização dessas matrizes, às quais foram caracterizadas por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As principais fases cristalinas foram identificadas e as energias de ativação para as reações de cristalização obtidas.

Capítulo 2

Estudo dos Vidros

2.1 Histórico Conciso do Vidro

Os vidros existem há milhares de anos e nem sempre foram fabricados pelo homem. Os vidros naturais são formados de alguns tipos de rochas, quando estas são fundidas em altas temperaturas e solidificadas rapidamente, em seguida; geralmente em erupções vulcânicas e são denominados obsidianas e tectitas[12]. Algumas características destes vidros os tornaram valiosos ao longo da história. Egípcios os utilizavam em adornos nos sarcófagos, nas tumbas e engastados em máscaras mortuárias de ouro dos antigos Faraós.

O início da fabricação do vidro ainda é incerto pelos historiadores. Plínio, um naturalista romano, atribui aos fenícios a obtenção dos vidros, afirmando que quando estes desembarcaram nas costas da Síria há cerca de 7000 anos a.C., improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia e observaram que, passado algum tempo de fogo, escorria uma substância líquida e brilhante que rapidamente se solidificava. Sabe-se que os fenícios dedicaram um tempo razoável à reprodução deste fenômeno, chegando à obtenção de alguns materiais. De posse dos conhecimentos necessários à fabricação deste vidro de baixa qualidade, a arte de fabricação de vidros foi expandida através do Egito e Mesopotâmia, desenvolvendo e consolidando-se em todos os continentes.

O Egito desenvolveu a arte de confeccionar vidros e adicionar cobalto ou cobre para originar a coloração azulada. No entanto, os primeiros vidros incolores somente foram obtidos em Alexandria, por volta de 100 d.C., devido à introdução de óxido de manganês nas composições e de significativas melhorias nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão, os quais tiveram marcada influência sobre a qualidade dos vidros e permitiram a eficiência da fusão dos materiais constituintes. Muitos anos depois, no século XVII, alguns artesãos venezianos (Veneza teve papel fundamental, sobretudo na Idade Média,

por contar com um grande número de vidreiros, fortemente influenciados pela arte islâmica) trabalharam nas florestas da Bavária e da Bohemia e começaram a produzir um vidro de cor esverdeada que, depois de polido, recebia o nome de “vidro da floresta”. A moldagem dos vidros, no entanto, é mais antiga: documentos históricos registram que artesãos sírios da região de Sidon e Babilônia obtiveram a técnica de sopragem, que consistia na utilização de um tubo de ferro de 1 metro de comprimento, com abertura aproximada de 1 cm de diâmetro. Este tubo era introduzido no forno contendo a massa de vidro fundida, onde retirava-se determinada quantidade que, soprada pela extremidade oposta, originava uma peça oca.

A arte de melhoramento do vidro foi se ampliando e se aperfeiçoando, permitindo a obtenção de vários utensílios para decoração. No século XV catedrais, igrejas, átrios e palácios eram decorados com os chamados vitrais - pedaços de vidro polido, rejuntados com tiras de chumbo e fixados em algumas contruções, formando janelas.

Desenvolvimentos da química e da física se tornaram necessários a partir do século XVI, para o entendimento dos processos que ocorriam a partir do fundido resultante como a solidificação e a formação dos vidros. Os séculos XVIII, XIX e XX marcaram importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto na aplicação dos vidros, os quais experimentaram a sua popularização enquanto material de produção intensiva. A Tabela 01 mostra os avanços nas pesquisa em vidros nos últimos 100 anos:

TABELA 01: Principais Estudos e progressos dos vidros nos últimos 100 anos.

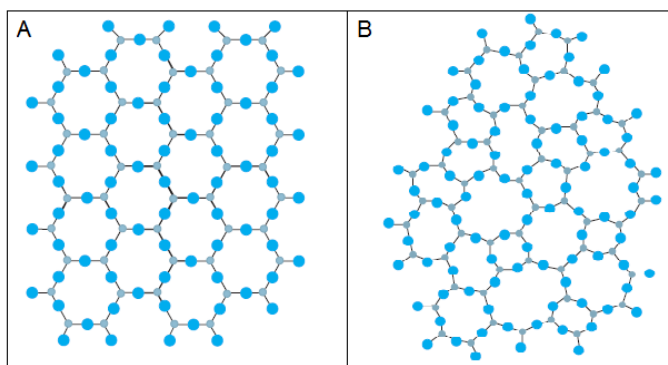
Data	Estudos e Desenvolvimentos
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro.
1920	Griffith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros.
1932	Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no Journal of American Chemical Society.
1950	A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa.
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, com base na cristalização.
1970	A Corning Glass americana produz primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão.
1984	Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França.

2.2 Natureza do Vidro

Após o final da Segunda Guerra Mundial, os vidros passaram a ganhar um maior destaque no cenário global, sendo estudado sistematicamente, tornando-se fundamental no final dos anos 1970, destacando-se em sistemas de comunicações, como um dos principais componentes, sob a forma de fibras ópticas. Atualmente, diversas composições vítreas têm sido estudadas ao redor do mundo. Entretanto, antes de sistematizar um estudo sobre os vidros, é necessário formalizar precisamente de que se trata este material.

Por muitos anos, as definições acerca de vidros encontraram controvérsias entre os pesquisadores. No início do século XX, o vidro era classificado como um “produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização” [13]. Como a hipótese de cristalitos para a explicação da estrutura vítrea deixou de ser aceita e sabendo-se que o método de *melting-quenching* não era mais o único possível para a obtenção do vidro, essa definição foi gradativamente abandonada. Por muitos anos, quando os vidros ainda eram preparados por este método, as definições de vidro foram embasadas no conceito de viscosidade de sólidos. Segundo o critério de viscosidade, um sólido é um material rígido, que não escoia quando submetido a forças moderadas [12]. Quantitativamente, um sólido pode ser definido como um material com viscosidade maior do que 10^{15} P (poises). Em 1932, Zachariasen [14] propôs que uma rede tridimensional estendida, com ausência de simetria e periodicidade, caracteriza o arranjo nos vidros e que as forças interatômicas eram comparáveis às do cristal correspondente. A Figura 01 mostra uma configuração para um arranjo cristalino e para um vidro.

FIGURA 01: Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um composto hipotético; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.



Fonte: Sanches (2007) [15].

Várias outras definições para os vidros são apontadas na literatura. De acordo com Akerman [16] “Vidro é um sólido, não cristalino, que apresenta o fenômeno de transição vítrea”.

Segundo Shelby [2] “Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea.”

Cientificamente, o vidro pode ser definido operacional e estruturalmente. A definição operacional afirma que o vidro é um sólido obtido pelo congelamento de um líquido, sem sofrer cristalização. A definição estrutural afirma que um vidro é um sólido não-cristalino. Entretanto, o termo sólido não-cristalino é usado como sinônimo de sólido amorfo e vidro. É necessário que se faça uma distinção entre esses termos. Do ponto de vista da Termodinâmica, um sólido não-cristalino pode ser dividido em duas categorias: vidros e sólidos amorfos [17]. Assim sendo, um sólido não-cristalino tornar-se-á vidro quando o ordenamento de sua estrutura a longo alcance for idêntico ao de sua massa fundida. Quando o vidro se forma, pelo tradicional método fusão-resfriamento, essa condição se torna satisfeita, uma vez que a estrutura aleatória a longo alcance do líquido permanece no vidro e permanece no material solidificado pelo resfriamento rápido.

Atualmente, através da espectroscopia, difração de raios-X, bem como outros métodos de análise de estruturas, é possível confirmar a ausência de simetria de longo alcance nos vidros. O avanço dos métodos de síntese e análise possibilitou o advento de outras espécies de vidros como os óxidos, orgânicos e metálicos a partir de métodos variados. Assim sendo, uma renovação contínua da definição de vidro necessita ser feita. Nos dias de hoje, podemos considerar como uma definição aceitável a seguinte: “vidro é um sólido amorfo, com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo o fenômeno da transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro [17].”

2.3 Transição Vítrea

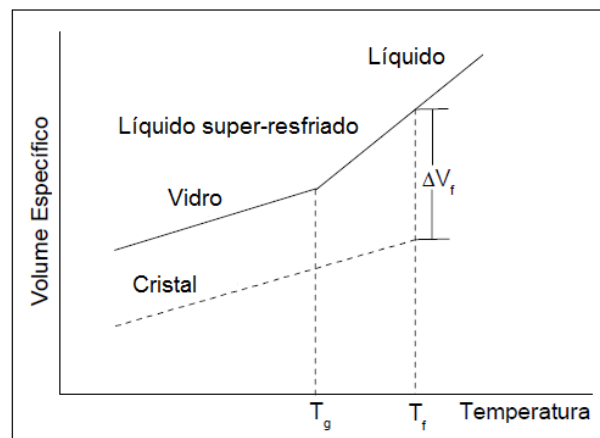
O método de fusão-resfriamento, por meio do qual a maioria dos vidros são produzidos, envolve a fusão dos componentes à altas temperaturas, seguida do resfriamento da massa vítrea (fundido). O arranjo estrutural interno do fundido se modifica à medida que ocorre o resfriamento e pode percorrer caminhos diferentes, dependendo da taxa de resfriamento. Partindo do estado líquido e descendo gradativamente a temperatura, chegamos à temperatura de fusão T_f . Nesta temperatura, dois fenômenos podem ocorrer: a cristalização do material, caracterizada por uma descontinuidade do volume específico do material, associada possivelmente à uma contração, ou então, a passagem a um estado de líquido super-resfriado [1]. Para esta hipótese, o volume específico não é descontínuo em T_f e a taxa de contração de volume não varia bruscamente. Neste momento, entretanto, o líquido super-resfriado atravessa uma região

de equilíbrio metaestável, podendo ceder a pequenas perturbações e cristalizar-se.

Para que a cristalização ocorra, faz-se necessário um determinado intervalo de tempo até que pequenas unidades se orientem e atinjam posições específicas para a formação de um cristal [18]. É notável o bom desempenho do resfriamento rápido neste ponto, pois o mesmo faz com o líquido permaneça no estado metaestável, uma vez que essas unidades perdem mobilidade antes de se ordenarem.

Prosseguindo com o decréscimo da temperatura, o que implica dizer em diminuir um pouco mais o volume específico, chegará um momento em que a mobilidade atômica será muito reduzida e então os átomos começarão a fixar-se em suas posições em uma determinada temperatura T_g , definida como temperatura de transição vítrea. A Figura 02 ilustra o comportamento do volume específico em função da temperatura, onde T_g pode ser observada.

FIGURA 02: Mudança de volume durante o resfriamento de um líquido. Se o aparecimento de cristais ocorrer facilmente, o volume diminuirá de maneira brusca na temperatura T_f . Por outro lado, na ausência de cristalização, o líquido permanecerá em equilíbrio metaestável até atingir a T_g , quando os rearranjos estruturais passarão a ser cineticamente impedidos.



Fonte: Araújo (1997) [1].

A temperatura de transição vítrea deve ser entendida, portanto, como a temperatura que separa os comportamentos vítreos e viscoelástico do material. O estado em que o corpo responde elasticamente a uma força aplicada é chamado de viscoelástico. Por outro lado, o estado vítreo caracteriza-se pela impossibilidade dos comportamentos plástico ou elástico do material, ficando este propenso a quebrar quando sujeito à ação de uma força.

De acordo com a taxa de resfriamento, a posição da T_g pode variar. Um rápido resfriamento desloca T_g para altas temperaturas, enquanto um resfriamento lento acontece o contrário. Assim, é razoável substituir a T_g por um intervalo de transição vítrea $[T_g]$ delimitado por valores de T_g a alta e baixa taxa de resfriamento. A relaxação estrutural tem início na

região de transição vítrea, quando algumas propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica começam a manifestar um comportamento diferente do padrão verificado até então e surge como consequência do desimpedimento dos movimentos das cadeias. A extrapolação das linhas que definem a região metaestável e a região do vidro, interceptam um ponto, que é justamente o parâmetro definido como temperatura de transição vítrea.

2.4 Obtenção de Estados Vítreos

No início dos primeiros estudos sobre vidros, acreditava-se que quaisquer combinações de elementos poderiam formar vidros, desde que fossem submetidas à um resfriamento rápido, a fim de evitar a cristalização. No entanto, o número de componentes químicos formadores de vidro é bastante limitado. Surgia, então, a necessidade de se responder o seguinte questionamento: por que alguns materiais possuem maior facilidade para formarem vidros? A resposta foi obtida através de anos de investigação microscópica do comportamento dos constituintes do vidro.

Segundo Zanotto [19], o estado vítreo é caracterizado por comportamento físico de sólido, com estrutura de líquido congelado, sem liberdade molecular translacional. Assim sendo, materiais com quaisquer tipos de ligações químicas: iônicas, covalentes, metálicas, van der Waals ou mistas podem formar vidros. A primeira teoria estrutural surgiu na tentativa de explicar esse mecanismo complexo de formação dos vidros: buscando condições de vitrificação de óxidos simples, em 1926 Goldschmidt [18] pensou que o critério para vitrificação de óxidos simples com forma estrutural A_mO_n poderia ser a razão dos raios iônicos do cátion A e do oxigênio O. Para óxidos formadores de vidro, essa razão deveria estar entre 0,2 e 0,4. Seguindo considerações clássicas de química de cristais para estruturas iônicas, essa razão está diretamente relacionada ao número de coordenação do cátion central. Contudo, um exame mais completo de diferentes casos mostra que o critério de Goldschmidt é inadequado: o óxido BeO, por exemplo, satisfaz o critério, mas não pode se vitrificar.

Uma condição essencial para a sua formação vítrea é que a substância formadora de vidros deve formar longas cadeias nas redes tridimensionais sem periodicidade [14]. O boro e a sílica possuem propriedades de formar essas cadeias; eles são considerados formadores e são a base de diversas matrizes vítreas com muitas propriedades e aplicações. De acordo com a proposição de Zachariasen [14], a presença ou ausência de simetria e periodicidade em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre um vidro e um cristal. Após uma análise metódica das estruturas formadas por diversos poliedros de coordenação, Zachariasen desenvolveu quatro regras que adotam alguns critérios para as estruturas óxidas que permitem previsões de

substâncias que tendem a formação vítrea:

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

Essas regras foram capazes de explicar a formação de uma infinidade de vidros óxidos; a Tabela 02 nos mostra alguns deles. Óxidos do tipo A_2O_3 satisfazem as regras 2, 3 e 4, quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A. Por sua vez, óxidos do tipo AO_2 e A_2O_5 satisfazem as regras quando os oxigênios formam um tetraedro em torno do átomo A. Satisfazem, por fim, as referidas regras, os óxidos AO_3 e A_2O_5 , onde os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica. A letra A corresponde, nesta representação, aos íons das famílias dos elementos químicos formadores, modificadores ou intermediários dos vidros e O corresponde ao oxigênio.

TABELA 02: Clássicos óxidos formadores e modificadores de estruturas vítreas.

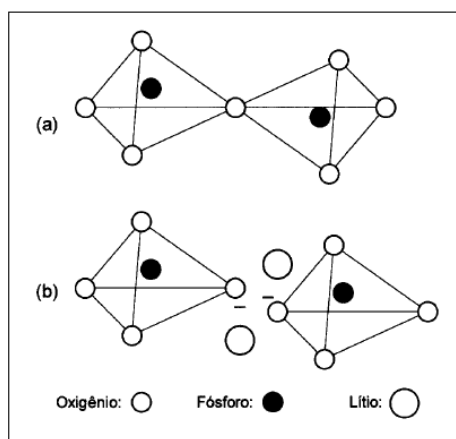
Formadores Vítreos	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	Li_2O
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5		
V_2O_5		

Fonte: Zarzycki (1991) [18].

Os termos formadores, modificadores e intermediários foram introduzidos, após Zachariasen, para designar os óxidos que participam na formação da estrutura vítrea e modificadores

de estrutura para os óxidos que não participam diretamente da estrutura. A ação desses modificadores pode ser melhor visualizada na Figura 03, quando observamos a atuação do Li_2O sobre o P_2O_5 .

FIGURA 03: Quebra da ponte P-O-P devido ao deformador Li_2O . (a) cadeia intacta e (b) formação do par de oxigênio não pontante $\text{P}-\text{O}^-$.



Fonte: Araújo (1997) [1].

A ação do deformador na cadeia do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ provoca uma ruptura nas ligações $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, oxigênio pontante, entre os tetraedros, formando com isso duas ligações não pontantes $\text{P}-\text{O}^-$. As duas cargas negativas são compensadas pela presença do par de cátions Li^+ , reestabelecendo a neutralidade eletrostática requerida pelo conjunto. Zachariasen sugeriu que os cátions deformadores ocupam as vacâncias que se formam na estrutura vítrea e que os mesmos se distribuem ao acaso.

A facilidade de formar vidro está intrinsecamente ligada à capacidade de uma substância de incorporar pequenas variações (modificadores de redes), em uma situação de viscosidade alta o suficiente para que as unidades não se ordenem em um arranjo cristalino.

As propriedades dos materiais são ditadas pelos tipos de ligações interatômicas, defeitos e microestruturas, sendo as propriedades dos vidros alteradas através dos modificadores de redes. Introduzindo-se modificadores, as características são conduzidas para as aplicações desejadas. Como o vidro possui uma grande quantidade de composições químicas, às quais diversos elementos da tabela periódica podem ser agregados, estes apresentam uma ampla variação de propriedades químicas, ópticas, térmicas e elétricas. A Tabela 03 fornece mais informações sobre alguns desses elementos e suas principais alterações nas propriedades do vidro.

O incremento de determinado óxido na composição da matriz favorece algumas características; por exemplo, o óxido de bário aumenta a densidade, além de aumentar a expansão

térmica. É também conhecido que Al_2O_3 melhora as características de durabilidade da matriz [16].

TABELA 03: Óxidos modificadores atuantes em algumas propriedades vítreas.

Propriedade	Óxidos
Densidade	BaO
Devitrificação	CaO, MgO, ZnO
Resistência química	Al_2O_3
Viscosidade	SiO_2
Baixa dilatação	B_2O_3
Solubilidade em água	K_2O
Condutividade	Li_2O , Na_2O
Índice de Refração	PbO
Cor	MnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO

Fonte: Akerman (2000) [16].

2.5 Vidros Teluritos

2.5.1 Propriedades do TeO_2

O primeiro pesquisador a sintetizar vidros à base de telúrio foi Berzelius, em 1834. No entanto, o primeiro trabalho citado na literatura com mérito científico foi o de Stanworth em 1954, explicitando pela primeira vez algumas de suas potencialidades e propriedades [20]. O estudo da química e das propriedades físicas e térmicas dos vidros se expandia e era a motivação primordial o interesse na obtenção de lasers e dispositivos ópticos. Stanworth pesquisou vidros em diversos sistemas binários e ternários, comprovando determinadas características e propriedades, servindo seus estudos de base para que outras propriedades desses sistemas continuassem sendo investigadas.

Os vidros à base de óxido de telúrio possuem importantes aplicações práticas e propriedades de interesse fundamental, como baixos pontos de fusão, boa transmitância no infravermelho, altas constantes dielétricas, durabilidade química elevada, bem como altos índices de refração. A Tabela 04 apresenta valores de algumas propriedades físicas para os vidros teluritos em comparação com vidros fluoretos, calcogenetos e silicatos.

Diferentes sistemas foram estudados para determinar a região de formação vítrea dos vidros teluritos [5]. As maiores parte dos sistemas estudados eram binários à base de TeO_2 com:

- Alcalinos e óxidos de alcalinos terrosos;
- ZnO, Al₂O₃, PbO, Nb₂O₃, WO₃, La₂O₃, TiO₂, entre outros.

Também foram relatados vidros à base de óxido de telúrio em sistemas ternários, incluindo uma faixa extensa de composições vítreas, como por exemplo, TeO₂–P₂O₅–BaO, TeO₂–ZnO–B₂O₃ e TeO₂–MoO₃–CeO₂.

TABELA 04: Comparação de propriedades ópticas e físicas dos vidros.

Propriedades	Teluritos	Fluoretos	Calcogenetos	Silicatos
Constante dielétrica (ϵ)	13 – 35	–	–	4,0
Densidade (g/cm ³)	5,5	5,0	4,5	2,2
Energia de fônons mais alta (cm ⁻¹)	800	500	300	1100
Gap (eV)	≈ 3	–	1–3	≈ 10
Índice de refração (n') (589,9 nm)	1,8 – 2,3	1,5	2,83	1,46
Índice de refração não-linear (n_2 , m ² /W)	$2,5 \times 10^{-19}$	10^{-21}	*	10^{-20}
Transição Vítreas (T _g , °C)	300	300	300	1000

* Valor indeterminado

Fonte: Wang et al. (1994) [5].

De acordo com a Tabela 04, podemos destacar a baixa energia de fônons, o alto valor do índice de refração, e o baixo valor da temperatura de transição vítrea dos vidros teluritos em relação aos silicatos. O índice de refração alto de um determinado material é indicativo de maior eficiência na propagação da luz [4]. A baixa energia de fônon condiciona o vidro como promissor hospedeiro de íons terras-raras [21]. Por fim, vidros com baixa temperatura de transição vítrea são preparados com maior facilidade [7].

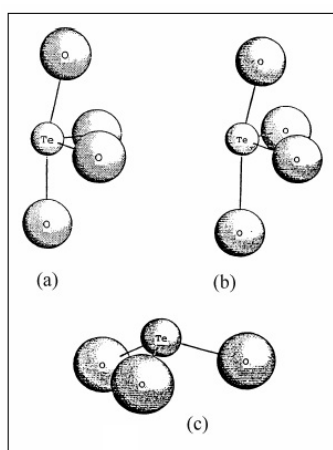
2.5.2 Aspectos Estruturais

A síntese de vidros à base de óxido de telúrio TeO₂ por Stanworth, criou a possibilidade de se obter vidros a partir de um composto cuja estrutura era completamente diferente do que aqueles obtidos a partir da sílica e que apresentavam propriedades muito interessantes, do ponto de vista fundamental e tecnológico. É considerado como vidro óxido do sistema telurito aquele em que o óxido de telúrio apresenta-se em maior porcentagem em relação a outros componentes. A forma mais estável de óxido de telúrio é exatamente o TeO₂, que é um sólido cristalino branco, que quando aquecido adquire coloração amarela; fundindo-se a aproximadamente 800 °C,

tornando-se um líquido vermelho escuro. A altas temperaturas, tanto o TeO é facilmente oxidado quanto o TeO₃ é facilmente decomposto. Dessa forma, podemos inferir que em sistemas vítreos o telúrio apresenta-se na forma TeO₂. Na forma estável, o TeO₂ pode apresentar-se sob duas formas: o α -TeO₂ (paratelurito) e o β -TeO₂ (telurito). A estrutura básica é constituída por bipirâmides trigonais TeO₄, ligadas por vértices no α -TeO₂ e pelas arestas no β -TeO₂. Devido à presença de um par de elétrons isolado em uma posição equatorial nas unidades estruturais de TeO₄, o rearranjo estrutural necessário à formação vítrea é seriamente limitado [22]. Através da incorporação de determinados componentes, espera-se que as distâncias interatômicas Te–O sejam estendidas, aumentando a mobilidade do poliedro TeO₄, suprimindo-o das condições necessárias à sua vitrificação.

Várias técnicas experimentais tais como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raios-X (DRX) e difração de nêutrons têm sido empregadas na caracterização da estrutura local dos teluritos. Estudos recentes [23] sugerem que os vidros teluritos são compostos de unidades estruturais TeO₄ em forma de bipirâmide trigonal (tbp), ligada pelos vértices, formando cadeias infinitas. Acrescendo-se íons alcalinos como modificadores de rede, a estrutura vítrea modifica-se de bipirâmides trigonais TeO₄ para poliedros TeO₃₊₁ e então, para pirâmides trigonais (tp) TeO₃. A Figura 04 ilustra as representações de cada uma das unidades estruturais.

FIGURA 04: Estruturas do vidro à base de telúrio em suas configurações tradicionais: (a) bipirâmide trigonal TeO₄, (b) poliedro trigonal TeO₃₊₁, (c) pirâmide trigonal TeO₃.

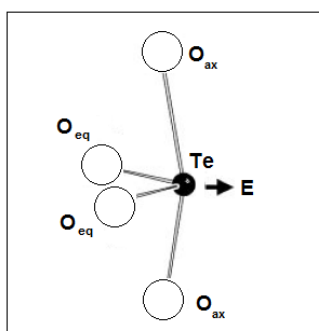


Fonte: Cassanjes (2003) [24].

O telúrio com número de coordenação 4 foi observado pela primeira vez no paratelurito α -TeO₂ [25]. Nessa configuração, o átomo de telúrio está no centro de uma bipirâmide trigonal TeO₄ (Figura 05), apresentando 2 átomos de oxigênio axiais e 2 átomos de oxigênio

equatoriais, sendo a terceira posição equatorial ocupada por um par de elétrons isolado onde a distância da ligação $\text{Te} - \text{O}$ é maior na ligação axial ($\text{Te}-\text{O}_{\text{ax}}=2,08 \text{ \AA}$) do que na ligação equatorial ($\text{Te}-\text{O}_{\text{eq}}=1,90 \text{ \AA}$). Um par eletrônico livre, representado por E na Figura 05 ocupa a terceira posição equatorial [24].

FIGURA 05: Modelo estrutural para as unidades TeO_4 presentes nas fases cristalinas α e β - TeO_2 (a seta indica a posição do par de elétrons livres). O_{ax} e O_{eq} representam as posições axiais e equatoriais dos oxigênios, respectivamente.



Fonte: Mirgorodsky et al. (2000) [9].

O átomo de telúrio com coordenação 3+1 apresenta um valor intermediário entre 3 e 4. É um poliedro TeO_{3+1} assimétrico onde uma distância de ligação axial $\text{Te}-\text{O}$ é menor e a outra mais alongada. O átomo de telúrio é ligado à 3 átomos de oxigênio e um quarto à uma distância superior à $2,2 \text{ \AA}$. Quando a quarta distância $\text{Te}-\text{O}$ torna-se superior à $2,58 \text{ \AA}$, considera-se que o telúrio é tricoordenado. $\text{Te}-\text{O}_{\text{ax}}$ é grande o suficiente para fazer com que sua interação com o telúrio seja desprezível. O agrupamento se descreve então como uma pirâmide trigonal TeO_3 , onde no topo está localizado o átomo de telúrio e a base é formada pelos átomos de oxigênio. As três ligações curtas $\text{Te}-\text{O}$ apresentam uma distância em torno de $1,88 \text{ \AA}$ [26].

De posse destas informações, podemos afirmar que essa coordenação resulta de uma evolução progressiva: $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_{3+1} \rightarrow \text{TeO}_3$.

Capítulo 3

Mecanismos de Nucleação e Cristalização

3.1 Cinética de Formação Vítrea

A capacidade para a formação de vidro, do ponto de vista cinético, pode ser entendida como uma medida da relutância do sistema em sofrer cristalização durante o resfriamento do fundido. Assim sendo, a formação de vidro pode ser considerada em termos de uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento [12].

Inicialmente, para que se tenha a formação de um vidro a partir do processo de fusão–resfriamento, é de fundamental importância levar em consideração a taxa de resfriamento a que o fundido foi submetido, pois muitos vidros que cristalizam completamente com o resfriamento lento, não cristalizam com o resfriamento rápido. A partir daí passou-se a se questionar qual deveria ser a taxa de resfriamento necessária para que um líquido se tornasse um vidro e então os estudos foram direcionados para os processos de nucleação e crescimento de cristais. Em seguida, verificou-se que para uma taxa de nucleação elevada, a cristalização de um vidro se dava de forma rápida e completa. Assim, a condição para que houvesse a formação de um vidro era evitar a nucleação rápida. A busca para as condições de vitrificação tornaram-se então, aquelas de não-cristalização, nas quais as teorias cinéticas de transformações de fases podem ser aplicadas.

Com o objetivo de compreender a capacidade de um material em não tornar-se cristal, precisamos, então, entender o processo de cristalização [27]. Formalmente, o termo cristalização se refere à combinação de dois processos: nucleação e crescimento. A etapa de nucleação tem lugar quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, chamados núcleos. Já a cristalização requer primeiro a formação de um número razoável de núcleos cristalinos, e então, a ocorrência de uma taxa de crescimento de cristais. Na verdade, as duas etapas podem ocorrer simultaneamente,

mas são distintas com relação à lei de velocidades que obedecem. A etapa de nucleação é muito importante, pois se não houver núcleos presentes a cristalização jamais ocorreria [12]. Por sua vez, o impedimento do crescimento pode acarretar a existência de núcleos com tamanho muito reduzido, a ponto de não serem detectados, mas o material, em termos práticos, ainda poderá ser considerado um vidro. Neste contexto, as velocidades de nucleação e crescimento, juntamente com a taxa de resfriamento, determinam se um vidro é ou não formado.

De acordo com Zanotto [28], o controle da cristalização de vidros inorgânicos é requisito essencial para a obtenção de materiais avançados, tais como peças para aplicação em microondas e eletrônica, ossos artificiais e memórias ópticas. Seja para atingir esses objetivos, seja para evitar a devitrificação durante a fabricação ou uso de artefatos de vidro, é fundamental um entendimento detalhado dos mecanismos de cristalização, através de estudos teóricos e experimentais.

3.2 Processos de Nucleação

Nucleação é o processo de formação de pequenas estruturas cristalinas precipitadas em uma nova fase, originada a partir de uma fase já existente e separadas desta por uma superfície bem definida. A nucleação de cristais em vidros apresenta considerável importância científica e tecnológica. De especial interesse é a formação de vidros, que depende da ausência de nucleação cristalina durante o resfriamento de líquidos fundidos [29].

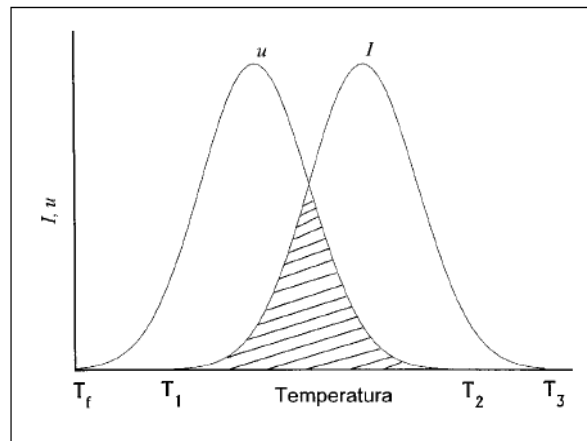
A formação de núcleos depende da formação de embriões, ou aglomerados, que constituem o sistema inicial para o desenvolvimento de regiões ordenadas. Estes embriões apresentam variações constantes no tamanho e são criados e destruídos conforme existam mudanças estruturais devidas à agitação térmica. Existe, entretanto, um tamanho crítico em que os embriões passarão a não serem destruídos e formarão uma nova fase cristalina, o núcleo [27].

A nucleação que ocorre em uma maneira totalmente aleatória através do material como um todo é dita *homogênea*. A condição necessária para isto ocorrer é que todos os elementos de volume da fase inicial devem ser estrutural, química e energeticamente idênticos. Isso só é possível se todo o volume da fase for quimicamente homogêneo e sem imperfeições estruturais. Na prática, isso é difícil de se alcançar: a própria superfície constitui uma imperfeição inevitável e as impurezas também podem estar presentes. Neste caso, a energia necessária para a formação de um núcleo é diminuída nestes sítios e a nucleação ocorrerá preferencialmente na interface. Este processo é chamado de *nucleação heterogênea*. Esse tipo de nucleação é difícil de evitar e é questionável se uma nucleação totalmente heterogênea é possível. Discutiremos mais amplamente

esses dois fenômenos na próxima seção.

De acordo com Araújo (1998) [27], se não houver a presença de núcleos, não haverá o crescimento de cristais e, conseqüentemente, o material formará um vidro. Se somente alguns núcleos estiverem presentes, mas não houver o crescimento de cristais, o tamanho demasiadamente pequeno e a pequena fração do volume impedirão sua detecção, o que fará com que, na prática, o sólido ainda seja um vidro. Esse processo de nucleação e crescimento de cristais pode ser visualizado na Figura 06, a qual ilustra a variação da taxa de nucleação (I) e da taxa de crescimento de cristais (u) em função da temperatura.

FIGURA 06: Variação da taxa de nucleação (I) e a taxa de crescimento de cristais (u) em função da temperatura.



Fonte: Araújo (1998) [27].

Observando a Figura 06, estão representadas a taxa de nucleação (I), a qual representa o número de núcleos produzidos em uma unidade de volume por unidade de tempo, e a taxa de crescimento de partículas (u). T_f representa a temperatura de fusão, acima da qual o líquido permanece em uma fase estável. Quando o líquido é rapidamente resfriado abaixo de T_f , o crescimento de cristais se torna possível entre T_f e T_2 . Contudo, o processo inicial de nucleação ocorre entre T_1 e T_3 , sendo uma condição necessária antes que o crescimento seja possível [27]. Notamos que existe uma região entre T_1 e T_2 na qual é verificada a cristalização. Como o crescimento de cristais é diretamente dependente à formação de núcleos, a cristalização dependerá do tamanho da área superposta das curvas I e u (região entre T_1 e T_2). Se a região compreendida pelo intervalo T_1 – T_2 for pequena, nenhuma cristalização ocorrerá e o sistema passará para o estado vítreo. Se I e u são grandes e há uma superposição razoável entre as curvas, haverá grande possibilidade de uma completa cristalização. Se no intervalo T_1 – T_2 a taxa I for pequena e u grande, ocorrerá a cristalização de um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa.

Por fim, se I for grande e u pequena, teremos a formação de um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos. Este assunto será abordado mais profundamente na próxima seção.

3.3 Modelos Teóricos de Nucleação

3.3.1 Teoria Clássica de Nucleação (CNT)

A teoria utilizada para descrever o fenômeno de transição de fase de primeira ordem, conhecida por Teoria Clássica de Nucleação (CNT) foi apresentada por Volmer e Weber no ano de 1925. Na sequência, Becker e Doring aperfeiçoaram o modelo para previsões quantitativas do fenômeno de nucleação. Ainda que de acurácia questionável [30], a CNT lançou luz sobre um grande fenômeno de importância tecnológica. Com o avanço das técnicas de nucleação e medidas mais acuradas, o modelo mostrou-se inconsistente [30], fazendo com que várias correções fossem propostas à CNT, as quais serão abordadas mais adiante.

A CNT descreve o primeiro estágio da formação dos embriões. Dependendo da origem dos primeiros núcleos formados, a nucleação pode ser classificada como volumétrica (ou interna), onde os embriões se formam no interior do vidro ou superficial, onde eles ocorrem a partir da superfície e crescem em direção ao interior do vidro [31].

A taxa na qual um núcleo cristalino cresce na matriz vítrea depende da taxa na qual os átomos se movimentam e permanecem na superfície do cristal. Estes podem ser originados de uma nucleação **homogênea** ou **heterogênea**.

3.3.1.1 Nucleação Homogênea

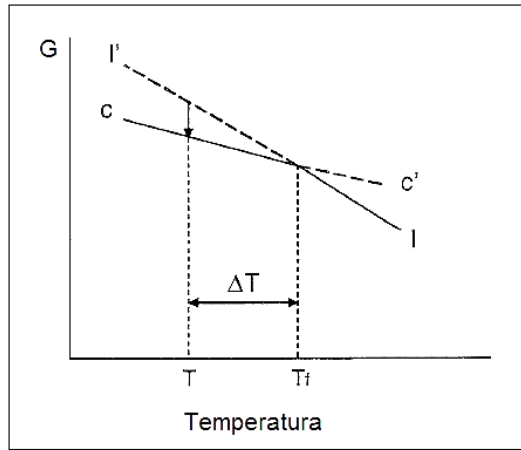
A nucleação homogênea ocorre quando o sítio inicial para formação de núcleos é de mesma constituição dos cristais que crescem sobre ele, ou seja, ela ocorre aleatoriamente no interior dos vidros e não há sítios preferenciais para a cristalização, constituindo-se como uma condição necessária para que este tipo de nucleação ocorra a matriz vítrea ser química, estrutural e energeticamente homogênea.

A força motriz para a formação de um cristal no interior de um líquido super-resfriado I' , de mesma composição é a diferença de energia livre entre as duas fases, em condições de pressão e temperaturas constantes, como é mostrado na Figura 07. A diferença de energia livre entre as duas fases é negativa e é dada por:

$$\Delta G = G_l - G_c \quad (3.1)$$

com G_l representando a energia livre de Gibbs da fase líquida e G_c da fase sólida.

FIGURA 07: Energia livre de Gibbs (G) de um cristal (c) e de um líquido (l) próximo à temperatura de fusão. As curvas contínuas representam as fases estáveis e as tracejadas representam as fases metaestáveis (líquido super-resfriado (l') e cristal super-aquecido (c')).



Fonte: do próprio autor.

Durante a nucleação também ocorre a formação de uma interface entre a fase líquida e a nova fase cristalina. Ocorre também variação de energia livre por unidade de volume. A variação de energia livre total envolvida na formação de um embrião esférico e isotrópico de raio r é dada por:

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s \quad (3.2)$$

sendo ΔG_v a variação de energia livre por unidade de volume resultante da transformação de uma fase em outra e ΔG_s a variação de energia livre por unidade de área superficial entre as duas fases. ΔG_s que pode ser igualada à tensão superficial (σ) e ΔG_v pode ser dada por:

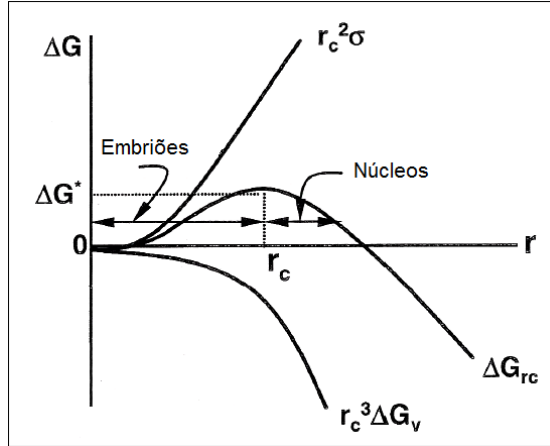
$$\Delta G_v = \frac{\Delta G}{V_m} \quad (3.3)$$

sendo V_m o volume molar.

De acordo com a equação (3.2), quando r é pequeno, o termo da energia interfacial predomina e ΔG_r é positivo, o que determina uma condição de instabilidade. Porém, quando r aumenta, o termo ΔG_v prevalece e ΔG_r é negativo, determinando uma condição de estabilidade, conforme prevê a Termodinâmica.

A Figura 08 apresenta a variação da energia livre em função do raio do embrião e as componentes da energia superficial e volumétrica, a uma temperatura constante, abaixo da temperatura de equilíbrio. Também é possível observar a existência de um raio crítico r^* associado a um máximo em ΔG , indicado por ΔG^* .

FIGURA 08: Variação das energias livres volumétrica, superficial e total com o raio de um embrião.



Fonte: Zanotto (1985) [32].

As coordenadas de ΔG^* podem ser obtidas derivando-se a equação (3.2) em relação à r e igualando-a a zero e, em seguida, utilizando este resultado na expressão da variação da energia livre total. Desta forma,

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (3.4)$$

e

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (3.5)$$

Dessa forma, os embriões que possuem raio menor que r^* são instáveis e tendem a se dissolver, enquanto que aqueles que possuem raio maior que r^* são estáveis e tendem a crescer.

A probabilidade, P , de formação de um núcleo maior que o crítico, à temperatura T , é igual a:

$$P = n_v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (3.6)$$

com n_v sendo o número de moléculas por unidade de volume e k_B a constante de Boltzmann.

O número de vezes por segundo que um átomo tenta atravessar a interface líquido-cristal é dada pela frequência vibracional do átomo, ν , e a probabilidade, P' , de uma tentativa de sucesso é dada por:

$$P' = \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

sendo ΔG_D a barreira de ativação para o transporte através da interface líquido-núcleo.

Somente aqueles átomos que são adjacentes à interface estão em uma posição para se anexar ao embrião. Se este número é n_v , então o número de átomos, N , atravessando a interface por segundo é:

$$N = n_v \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (3.8)$$

sendo $\nu = \frac{kT}{h}$ e h a constante de Planck.

A taxa de formação de núcleos, I , é dada pelo produto do número de núcleos de tamanho crítico presentes por unidade de volume, P , é a taxa na qual os átomos são anexados ao embrião, N . Desta forma, tem-se [32]:

$$I = n_v \nu \exp\left[-\frac{(\Delta G_D + \Delta G^*)}{k_B T}\right] \quad (3.9)$$

Assume-se, convencionalmente, que o transporte na interface ΔG_D está relacionado com o coeficiente de difusão, D , por [33]:

$$D = a_0^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

com a_0 e ν representando a distância e a frequência do salto, respectivamente.

Dessa forma, combinando-se as equações (3.9) e (3.10), temos a seguinte equação para a taxa de nucleação homogênea:

$$I = \frac{n_v D}{a_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

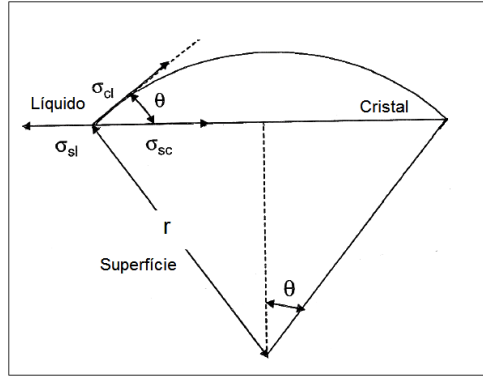
Em muitos sistemas formadores de vidro, ΔG_D geralmente é alta, então ΔG^* deve ser baixa para que ocorra nucleação em tempo razoável.

3.3.1.2 Nucleação Heterogênea

Na nucleação heterogênea os núcleos formam-se sobre partículas já existentes de composição diferente à do material fundido. Este tipo de nucleação ocorre em sítios preferenciais, tais como: trincas, bolhas, interface cristal-líquido, discordâncias ou partículas de impureza existentes no vidro. Essas superfícies diminuem a energia interfacial σ , favorecendo uma redução do valor da barreira termodinâmica para a nucleação. Se a nucleação ocorre no contorno de fase entre o vidro e o ar, então a cristalização se dá a partir da superfície em direção ao volume do vidro e é chamada de nucleação superficial. Neste caso, podemos dizer que a nucleação superficial é do tipo heterogênea.

A Figura 09 ilustra um núcleo cristalino, de raio r , formado a partir de um líquido, L , super-resfriado, em uma superfície plana de fase sólida, S .

FIGURA 09: Formação de um núcleo cristalino sobre uma superfície sólida [34].



Fonte: Zanotto (1985) [32].

A variação de energia livre envolvida nesse tipo de nucleação, de acordo com Paul (1995) [34] é dada por:

$$\Delta G = \left(\frac{V_n}{V_m} \right) \Delta G_v + S_{lc} \sigma_{lc} + S_{cs} (\sigma_{cs} - \sigma_{ls}) \quad (3.12)$$

sendo V_n o volume do núcleo, V_m o volume molar da fase cristalina, S_{lc} e S_{cs} , as áreas da interface líquido-cristal e cristal-superfície, respectivamente, e σ_{lc} , σ_{cs} e σ_{ls} as energias interfaciais entre líquido-cristal, cristal-superfície e líquido-superfície.

Supondo que haja o equilíbrio entre as três fases, temos:

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\sigma_{lc}^3 N_a V_m^2}{3\Delta G^2 f(\theta)} = \Delta G_{hom} f(\theta) \quad (3.13)$$

sendo

$$f(\theta) = \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \quad (3.14)$$

e

$$r^* = -\frac{2\sigma_{lc}V_m}{\Delta G_v} \quad (3.15)$$

Assim, a expressão para o raio crítico da calota é semelhante àquela da esfera formada na nucleação homogênea. Sendo $f(\theta) \leq 1$ para $0 \leq \theta \leq \pi$, a energia livre, ΔG_{het} , envolvida na formação da calota só não será menor do que aquela envolvida na formação do cristal, nos casos em que $f(\theta) = 1$.

De acordo com James (1985) [35], a taxa de nucleação heterogênea, I_{het} , de um substrato sólido sobre um líquido super-resfriado é dada por:

$$I_{het} = N_s \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left\{ - \left[\frac{(\Delta G_{het}^* + \Delta G_a)}{k_B T} \right] \right\} \quad (3.16)$$

sendo N_s o número de unidades estruturais do líquido em contato com o substrato por unidade de área.

Assim, pode-se concluir que a presença da superfície estranha causa a redução da barreira termodinâmica para a nucleação.

3.3.1.3 Crescimento de cristais

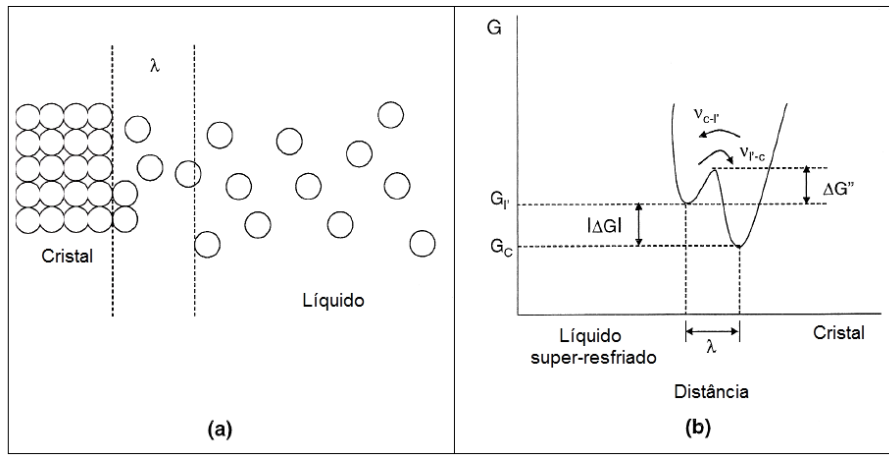
Os núcleos de tamanho crítico podem continuar crescendo por deposição sucessiva de material até formar cristais propriamente ditos. Este processo de crescimento depende muito mais do que a nucleação, das possibilidades de transporte dos constituintes químicos até o cristal em desenvolvimento. A velocidade de crescimento dos cristais apresenta, da mesma forma que a nucleação, um máximo em função da temperatura. A temperaturas elevadas, o crescimento é pequeno, como consequência da dificuldade para dissipar do sistema o calor liberado durante a cristalização. A temperaturas baixas, quando esta liberação é favorecida, seu crescimento é freado pelo contínuo e rápido aumento da viscosidade do vidro, o que dificulta a difusão dos elementos constituintes do cristal.

O crescimento de cristais a partir de núcleos formados por nucleação heterogênea é o caso mais comum. Esta nova fase receberá da matriz vítrea unidades estruturais, átomos ou moléculas, e tenderá a crescer com o tempo de tratamento térmico. Para que isso ocorra é necessário que a frequência de saltos do vidro para os núcleos, v_{lc} , seja maior que a frequência de saltos no sentido oposto, $v_{cl'}$.

Em geral, é bem aceito pela literatura que a natureza da interface cristal-vidro tem uma influência decisiva sobre a cinética de cristalização e as morfologias dos cristais.

A Figura 10(a) representa a forma com que os átomos estão arranjados na fase cristalina e vítrea na interface λ entre elas. Para que estes átomos atravessem λ , eles necessitam vencer a barreira de energia ΔG . Na Figura 10(b), ampliando-se o quadro para um duplo poço de potencial, percebe-se com maior nitidez, ΔG .

FIGURA 10: (a) Ilustração do arranjo dos átomos na interface líquido-cristal. (b) Duplo poço de potencial representando o mecanismo de crescimento de cristais.



Fonte: Paul (1995) [34].

As frequências de saltos do líquido para o cristal, $v_{l'c}$ e vice-versa, $v_{cl'}$, são dadas pelas seguintes expressões:

$$v_{l'c} = \nu \exp \left(-\frac{\Delta G''}{RT} \right) \quad (3.17)$$

e

$$v_{cl'} = \nu \exp \left(-\frac{|\Delta G| + \Delta G''}{RT} \right) \quad (3.18)$$

A taxa de crescimento de cristais é:

$$U = \lambda (v_{l'c} - v_{cl'}) \quad (3.19)$$

Substituindo na equação (3.19) os valores de $v_{l'c}$ e $v_{cl'}$ das equações (3.17) e (3.18), obtemos:

$$U = \lambda \nu \exp \left(-\frac{\Delta G''}{RT} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{|\Delta G|}{RT} \right) \right] \quad (3.20)$$

Existem três modelos para descrever o crescimento de cristais em vidros: crescimento normal, em espiral e controlado por nucleação superficial secundária. De acordo com o modelo de crescimento normal, os átomos podem ser incorporados em qualquer sítio da interface líquido–cristal. Para pequenos super-resfriamentos, $|\Delta G| \ll RT$, e assim:

$$1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \approx \frac{|\Delta G|}{RT} \quad (3.21)$$

Substituindo-se esta equação na equação (3.20), tem-se:

$$U = \frac{\lambda\nu |\Delta G|}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G''}{RT}\right) \quad (3.22)$$

Portanto, U é diretamente proporcional à força motriz termodinâmica, ΔG , ou seja, U aumenta para pequenos ΔT .

Para grandes ΔT , $|\Delta G| \gg RT$, assim:

$$\exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \ll 1 \quad (3.23)$$

Logo, a equação (3.20) se reduz a:

$$U = \lambda\nu \exp\left(-\frac{\Delta G''}{RT}\right) \quad (3.24)$$

Desta forma, $\log U$ é proporcional a $1/T$, ou seja, U diminui para grandes ΔT . Considerando a equação de Stokes–Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta\lambda} \quad (3.25)$$

com η sendo a viscosidade e supondo que as barreiras cinéticas para nucleação, ΔG_D e crescimento, $\Delta G''$, sejam da mesma ordem de grandeza, obtém-se:

$$U = \frac{RT}{3\pi N_a \eta \lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right] \quad (3.26)$$

No entanto, o modelo normal de crescimento nem sempre corresponde à realidade, porque, geralmente, o crescimento ocorre por mecanismos em que os átomos ocupam sítios energeticamente favoráveis, os quais se originam das imperfeições existentes na interface cristal–líquido.

No modelo de crescimento em espiral, assume-se que a interface seja lisa, mas imperfeita em escala atômica, e o crescimento acontece em sítios existentes nas discordâncias em espiral, interceptando a interface. A fração de sítios disponíveis pode ser aproximada por [36]:

$$f \approx -\frac{\Delta T}{2\pi T_f} \quad (3.27)$$

Introduzindo este fator no lado direito da equação (3.20), obtemos a taxa de crescimento no modelo em espiral em função da temperatura, a qual é expressa por:

$$U = \frac{\Delta T}{2\pi T_f \lambda} \exp\left(-\frac{\Delta G''}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right] \quad (3.28)$$

Observa-se, então, que U é diretamente proporcional a f .

No modelo de crescimento controlado por nucleação superficial secundária, a interface é lisa em escala atômica e livre de discordâncias. O crescimento ocorre devido à formação e crescimento de um núcleo bidimensional na interface. Independentemente do tamanho do cristal que cresce sobre a superfície, a taxa de crescimento do cristal é expressa por [36]:

$$U = C \exp\left(-\frac{\Delta G''}{RT}\right) \exp\left[-\frac{B}{T|\Delta G|}\right] \quad (3.29)$$

sendo B e C constantes que, dependendo da relação entre o tempo de formação do núcleo e o de sua propagação através da interface, assumem valores diferentes. Quando o tempo de formação é maior que o de propagação (pequenos cristais), tem-se:

$$C \approx \lambda N_s A_0 \quad (3.30)$$

e

$$B = \frac{\pi \lambda V_m \sigma_E^2}{k_B} \quad (3.31)$$

sendo N_s o número de átomos por unidade de área na interface, A_0 a área da interface e σ_E a energia superficial específica do núcleo.

Para o caso mais geral, em que a taxa de propagação deve ser considerada (grandes cristais), tem-se:

$$C \cong \frac{(\pi/3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} N_s^{1/3} \lambda^{5/3} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right]^{2/3} \quad (3.32)$$

e

$$B = \frac{\pi \lambda V_m \sigma_E^2}{3k_B} \quad (3.33)$$

sendo Γ a função matemática gama.

Para distinguir esses modelos de crescimento entre si, geralmente se utiliza a taxa de

crescimento reduzida, que é expressa por:

$$U_r = \frac{U\eta}{\left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right]} = \frac{bf}{\lambda} \quad (3.34)$$

sendo b uma constante. Nesta equação, U_r é diretamente proporcional a f .

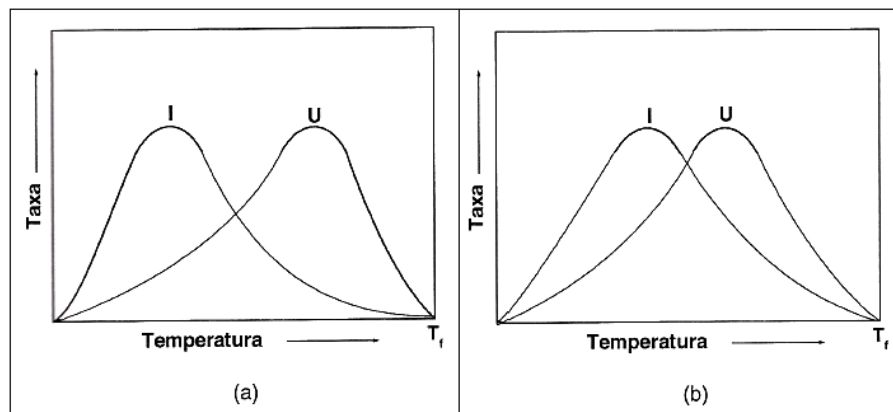
Materiais que apresentam crescimento normal possuem gráficos U_r x T caracterizados por uma reta horizontal (inclinação nula). Já aqueles que crescem em espiral têm gráficos U_r x T caracterizados por uma reta com inclinação positiva. E os que crescem por nucleação superficial secundária apresentam gráficos de $\ln(U\eta)$ x $1/T\Delta G$ com inclinação negativa.

Os máximos das curvas das taxas de nucleação e crescimento de cristais e o ponto das mesmas não necessitam ser coincidentes. A primeira é situada, em geral, a temperaturas mais baixas que a segunda.

A cinética com que transcorrem os processos de nucleação e crescimento influi no resultado final da cristalização. Se o resfriamento acontece com mais rapidez nas imediações da temperatura onde ocorre a taxa máxima de nucleação e com lentidão no intervalo em que se encontra o máximo de crescimento de cristais, o resultado será um pequeno número de cristais com tamanho elevado. Ao contrário, um resfriamento lento na região de máxima taxa de nucleação levará à formação uniforme de numerosos cristais mais ou menos desenvolvidos segundo a taxa com que se continua resfriando o vidro a partir deste momento [31]. A Figura 11 (a) e (b) mostra pequena e grande sobreposição das curvas das taxas de nucleação e crescimento dos cristais.

Na prática industrial é muito importante determinar a curva adequada de resfriamento do vidro, em alguns casos para evitar cristalizações indesejáveis, e em outros, para obtê-las controladamente.

FIGURA 11: (a) Pequena e (b) Grande sobreposição das curvas de nucleação e de crescimento de cristais.



No caso de tratamento térmico simples, se a sobreposição entre as curvas da taxa de nucleação e crescimento é pequena (ou seja, se as taxas de crescimento forem muito baixas a temperaturas correspondentes a altas taxas de nucleação), a observação de cristais nucleados e a estimativa da densidade do número de cristais se tornam tarefas muito difíceis. Por este motivo, Tamman (1985) [31] propôs para estes casos o seguinte procedimento: cristais nucleados em temperaturas baixas, T_N , são crescidos até tamanhos microscópicos a temperaturas mais altas T_U . Para isso, a temperatura de crescimento, T_U , deve obedecer as seguintes condições: $I(T_N) \gg I(T_U)$ e $U(T_U) \gg U(T_N)$, para as taxas de nucleação I e crescimento de cristais U .

Assim sendo, são utilizados tratamentos térmicos em dois estágios, sendo o primeiro estágio feito a temperaturas próximas a T_g , para promover a nucleação, e o segundo estágio feito a temperaturas mais altas, para promover o crescimento dos cristais.

3.3.2 Teoria Clássica de Nucleação, Adaptada por Turnbull e Fischer

A Teoria de Nucleação Clássica Volmer–Weber–Becker–Doring, assim também designada, foi adaptada por Turnbull e Fischer pra a transição líquido–sólido, com a posterior suposição, não incluída originalmente na CNT, que o fenômeno difusional envolvido na nucleação pode ser relacionado com o fluxo viscoso pela equação de Stokes–Einstein [37], a equação geral fica:

$$I = \frac{A}{\eta} \exp \left[-\frac{W^*}{k_B T} \right] \quad (3.35)$$

com W^* representando a barreira termodinâmica para a formação de um núcleo com tamanho crítico η é a viscosidade e T é a temperatura absoluta. A é uma constante pré-exponencial, dada por:

$$A = \frac{2Nv^{\frac{1}{3}}(k_B T \sigma_\infty)^{\frac{1}{2}}}{3\pi\lambda^3} \quad (3.36)$$

com N representando o número de moléculas por unidade de volume molar, v é o volume molecular, σ_∞ a energia interfacial de um cristal macroscópico e $\lambda = v^{1/3}$ a distância do salto, da ordem de dimensões atômicas. A barreira termodinâmica é dada por:

$$W^* = \frac{16\pi\sigma_\infty^3}{3\Delta G_v^2} \quad (3.37)$$

com ΔG_v sendo a energia livre por unidade de volume.

Nas equações (3.36) e (3.37), a energia livre superficial é considerada constante e independente tanto da temperatura, quanto do tamanho do núcleo. A CNT assume que σ_∞ é igual àquela apresentada por um cristal de tamanho infinito, sendo dada empiricamente pela equação:

$$\sigma_\infty = \frac{\alpha \Delta H_f}{N_{AV}^{1/3} V_m^{2/3}} \quad (3.38)$$

com α representando o coeficiente de proporcionalidade, determinado experimentalmente e pode ser $< 0,4$ ou $> 0,6$. ΔH_f é o calor de fusão molar, N_{AV} o número de Avogadro e V_m o volume molar.

A curva teórica da taxa de nucleação apresenta, da mesma forma que os resultados experimentais, um aumento até atingir uma taxa máxima $I_{\max}$ a uma determinada temperatura $T_{\max}$, e depois uma queda com o aumento da temperatura. Essa curva pode ser deslocada para a direita ou para a esquerda, simplesmente variando o fator de proporcionalidade α na equação (3.37). O seu valor é tomado como aquele que ajusta a curva teórica de modo que a temperatura de máxima taxa de nucleação $T_{\max}$ coincida com aquela da curva determinada experimentalmente [38].

Neste caso, α é o único parâmetro de ajuste entre as curvas teórica e experimental, e seu valor é utilizado para se determinar a tensão superficial σ_∞ , através da equação (3.38). Portanto, a determinação da tensão superficial só é possível após a determinação de α , o que por sua vez só é factível quando se tem a temperatura de máxima taxa de nucleação no volume, obtida experimentalmente [37].

3.3.3 Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CD–CNT)

Manrich e Zanotto (1995) [37] modificaram a CNT, numa tentativa de melhorar a estimativa teórica. A equação modificada, com um parâmetro ajustável, expressando dependência com a curvatura, aplicada à análise da cinética de nucleação homogênea em um vidro de dissilicato de lítio mostrou melhora substancial, comparada com a equação clássica.

Nessa modificação, considerou-se que a energia livre interfacial não é uma constante, mas sim uma variável dependente do tamanho do núcleo $\sigma = \sigma(r)$. Assumiu-se que a variação de σ poderia ser descrita pela equação de Tolman, válida para tensão interfacial líquido–sólido:

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right)^{-1} \quad (3.39)$$

$$= \frac{\alpha \Delta H_f}{N_{AV}^{\frac{1}{3}} V_m^{\frac{2}{3}}} \left(1 + \frac{2\delta}{r} \right)^{-1} \quad (3.40)$$

com 2δ representando a distância do salto através da interface núcleo–matriz, da ordem de $v^{1/3}$, δ é conhecido por parâmetro de Tolman, cujo valor é estimado como sendo metade da espessura da interface entre as fases líquida e gasosa de um sistema fluido.

Substituindo σ_∞ por $\sigma(r)$ na determinação da barreira termodinâmica para a formação do núcleo de tamanho crítico, chega-se à equação da Teoria Modificada CD–CNT, cuja taxa de nucleação homogênea é dada por:

$$I_{CD-CNT} = \frac{A'}{\eta} \exp \left[-\frac{W'^*}{k_B T} \right] \quad (3.41)$$

com os valores de A' e W'^* obtidos, respectivamente, por:

$$A' = \frac{2Nv^{\frac{1}{3}} (k_B T b)^{\frac{1}{2}} (a + b + c)^{\frac{1}{2}}}{3\pi\lambda^3 (b + c)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.42)$$

com: $a = 2\delta\Delta G_v$; $b = \sigma_\infty$; $c = (\sigma_\infty^2 - 2\delta\Delta G_v\sigma_\infty)^{\frac{1}{2}}$ ou $c = (b^2 - ab)^{\frac{1}{2}}$.

$$W'^* = H \left\{ 4b^4 + 5ab^3 + 2a^2b^2 + 5a^3b + c \left[-a^3 + 4b^3 + 7ab^2 + 6a^2b \right] \right\} \quad (3.43)$$

com:

$$H = \frac{4\pi}{3\Delta G_v^2(b + c)} \quad (3.44)$$

Assumindo $2\delta = v^{1/3}$, o valor de α na CD–CNT, como na CNT, é o único parâmetro utilizado no ajuste da temperatura de máxima taxa teórica e para o cálculo de $\sigma(r)$ [37].

3.3.4 Teoria de Nucleação Adiabática (TNA)

Meyer (2010) [39] publicou artigos em que desenvolve uma teoria denominada Teoria de Nucleação adiabática (TNA), a qual mostra que existe um limite de estabilidade na transição líquido–sólido, perto da qual o líquido se solidifica por nucleação adiabática homogênea. Na realidade, essa teoria foi proposta há alguns anos e atualmente se encontra solidificada.

De acordo com Zanotto (1985) [29], a TNA é pautada em algumas suposições:

1. Os calores específicos molares das fases líquidas c_p^l e sólidas c_p^s no ponto de fusão, são obtidos pela soma de ambos, multiplicado por 0,5 e esse valor deve ser constante; portanto c_p representa o calor específico médio;
2. A tensão interfacial sólido-líquido é dependente do tamanho do núcleo e é dada pela equação de Tolman (3.39);
3. A entalpia de fusão depende também do tamanho do núcleo;
4. O tamanho mínimo para um núcleo crítico N_w corresponde à unidade primitiva de Wigner-Seitz, isto é, 13 moléculas para uma estrutura fcc ou hcp e 15 moléculas para uma estrutura bcc.

Esta teoria fornece a temperatura máxima de super resfriamento T_{N_w} , e o limite de estabilidade para a fase líquida $T_{\mu N_w}$, em função do número de moléculas que formam o núcleo. É ainda assumido que $T_{\mu N_w}$ é alcançada por N_w moléculas através de flutuações estatísticas ordinárias (de temperatura), e não por flutuações heterofásicas, da temperatura mais alta $T_{N_w} > T_{\mu N_w}$ [29]. Para $N_w=14$ moléculas, temos:

$$\frac{T_{\mu 14}}{T_M} = 0,6 \left[\frac{x}{\exp(x) - 1} \right] \quad (3.45)$$

com $T_{\mu 14}$ representando a temperatura de estabilidade; T_M é a temperatura de fusão e $x = \Delta H_{lf} (c_p T_M)^{-1}$, na qual ΔH_{lf} é o calor latente de fusão e c_p é o calor específico médio da fase líquida e sólida, à temperatura de fusão [40].

Este modelo foi utilizado para prever se metais líquidos puros, polímeros e óxidos metálicos fariam núcleos homoganeamente ou não [41]. $T_{\mu 14}$ na equação (3.45) indica a formação de núcleos com 14 moléculas, e deve estar próxima do limite de estabilidade para a fase líquida. Se existir este limite, é razoável assumir que o mesmo é próximo à temperatura onde a probabilidade de nucleação é máxima ($T_{máx}$). O cálculo de $T_{\mu 14}$ é mais fácil do que o de T_{max} e leva a um número menor de erros, pois não é necessário o conhecimento de η , ΔG e α [29].

Para os sistemas onde $T_g > T_{\mu 14}$, não é esperada nucleação homogênea. Tais materiais podem ser classificados como bons formadores de vidro [40].

Nos casos em que $T_g \cong T_{\mu 14}$, a nucleação homogênea (ou heterogênea) pode ser evitada por resfriamento rápido e a temperatura de transição vítrea pode ser aumentada acima de $T_{\mu 14}$. É bem conhecido que a T_g varia de acordo com a taxa de resfriamento [1]. Sistemas em que a T_g se aproxima de $T_{\mu 14}$ são ditos formadores de vidros instáveis [40].

Quando $T_g < T_{\mu 14}$, nenhuma formação de vidro é esperada, quando os líquidos são resfriados a partir da massa fundida, porque estes materiais nucleiam e cristalizam perto de $T_{\mu 14}$, antes de terem uma chance de congelarem próximo à T_g . No entanto, neste caso, a T_g não pode ser encontrada experimentalmente e a relação $T_g < T_{\mu 14}$ deve obrigatoriamente ser postulada sempre que a T_g não pode ser encontrada experimentalmente [40].

3.4 Cristalização em Vidros

O controle da formação de novas fases cristalinas, através do resfriamento de um líquido pode ser estudado através da cristalização. A cristalização designa o fenômeno através do qual fases desordenadas dão origem a um sólido estruturalmente ordenado e estável [18]. Substâncias vítreas sob condições apropriadas podem transformar-se em espécies cristalinas estáveis e, neste caso, o processo de cristalização denomina-se *devitrificação*, uma vez que este processo é entendido como sendo o oposto da formação vítrea. A devitrificação é composta pelos mecanismos de nucleação e crescimento de cristais. Dentro destes dois processos o rearranjo e a difusão atômica estão presentes. A nucleação é um processo crítico na formação da estrutura cristalina, porém o crescimento de cristais é de importância fundamental na determinação da morfologia do cristal.

O processo de crescimento de cristais está intimamente relacionado à formação de núcleos. Após estes se formarem, o material pode ser submetido à um tratamento térmico onde cristais crescerão. A complexidade deste processo se dá a partir da possível formação de diferentes fases cristalinas simultâneas. Geralmente, a composição do cristal é diferente da composição da matriz vítrea. Isto indica que a composição da interface cristal – vidro está variando ininterruptamente [42].

A devitrificação está relacionada com o processo de obtenção das vitrocerâmicas. Vitrocerâmicas são definidas como “sólidos policristalinos produzidos à partir da devitrificação controlada de vidros” [34]. O tratamento térmico controlado do vidro resulta na nucleação e crescimento de fases cristalinas dentro da matriz vítrea. Nas vitrocerâmicas as fases cristalinas são inteiramente produzidas à partir de uma fase vítrea homogênea, o que distingue estes materiais das cerâmicas tradicionais. As vitrocerâmicas são distinguidas dos vidros pela presença de microcristais, já que o vidro é um material amorfo ou não-cristalino.

O resultado final da cristalização é fortemente influenciado por ambos os processos de nucleação e crescimento de cristais. A cristalização pode ser superficial ou volumétrica, sendo que a primeira ocorre na superfície livre do componente e seu crescimento é perpendicular a essa

superfície. Já a cristalização volumétrica ocorre quando os cristais se formam ao longo de todo o volume de um componente originalmente constituído pelo vidro precursor. Técnicas de análises térmicas como a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são empregadas com frequência no estudo das propriedades cinéticas. Os métodos isotérmico e não-isotérmico são constantemente empregados na obtenção dos parâmetros que regem o comportamento cinético da cristalização. Embora medidas isotérmicas apresentem, na maioria dos casos, resultados mais precisos, análises não-isotérmicas tornam-se mais vantajosas principalmente pelo menor tempo com a qual essas medidas são realizadas em um amplo intervalo de temperatura.

3.5 Estudo da Cinética de Cristalização: Teoria JMAK

A cinética do processo de cristalização é usualmente descrita pela teoria desenvolvida no período de 1937–1939 por Kolmogorov, Johnson, Mehl e Avrami, denominada teoria JMAK [43]. Desde aquele tempo essa teoria têm sido empregada por cientistas de materiais de todo o mundo para o estudo de vários mecanismos de transformações de fases em metais, sendo atualmente empregada com sucesso no estudo de vidros e polímeros. Exemplos de sua importância tecnológica incluem estudos sobre estabilidade de vidros metálicos, tempo de devitrificação dos vidros, vitrocerâmicas e cálculos cinéticos de formação dos vidros [43].

A teoria JMAK parte do princípio, assumido por Avrami, de que um sistema passível de transformação de fase é composto por embriões da nova fase. Esses embriões são arranjos aleatórios e transitórios de moléculas, inerentes do processo de preparo ou formados devido a tratamentos térmicos específicos, com composições semelhantes às moléculas da nova fase. Uma vez iniciada a mudança de fase, alguns desses embriões começam a crescer, adquirindo estabilidade termodinâmica e não se dissolvendo, atingindo um tamanho crítico e transformando-se em núcleos. No processo, o número de embriões decai com o tempo, devido a dois mecanismos: embriões que se transformam em núcleos e embriões que são absorvidos por núcleos em crescimento [44, 45]. Assim, a cristalização ocorre devido às aglomerações de núcleos em crescimento que é descrita por processos isotérmicos ou não-isotérmicos.

No método isotérmico, a amostra é aquecida acima da temperatura de transição vítrea e o calor absorvido durante o processo de cristalização é medido como uma função do tempo. Por outro lado, no método não-isotérmico, a amostra é aquecida a uma taxa fixa e, em seguida a alteração na entalpia é registrada como uma função da temperatura. Este método é útil na obtenção de parâmetros cinéticos relacionados com o processo de cristalização de vidro

devido à sua rapidez. A equação de Kissinger é uma das equações comumente utilizada para calcular a maioria dos dados cinéticos [46].

3.5.1 Tratamento Isotérmico

A teoria JMAK 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:

$$x = 1 - \exp [-(Kt)^n] \quad (3.46)$$

com t representando o tempo efetivo e n o expoente de Avrami, o qual depende do mecanismo de crescimento e da dimensionalidade do cristal, e K a constante cinética definida como a taxa de reação efetiva, a qual depende da temperatura e é expressa pela equação de Arrhenius:

$$K = B \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right) \quad (3.47)$$

sendo E_A a energia de ativação mínima necessária para início da formação dos cristais, ou, em outro entendimento, E_A representa a barreira energética a ser vencida para que a cristalização ocorra, R a constante dos gases, T a temperatura isotérmica absoluta e B o fator de frequência.

Aplicando duas vezes o logaritmo neperiano na equação (3.46) e rearranjando-a, a equação assume a forma da equação de uma reta, dada por:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln K + n \ln t \quad (3.48)$$

Logo, a uma dada temperatura, os valores de n e k podem ser obtidos por meio do gráfico do $\ln[-\ln(1-x)]$ *versus* $\ln t$, como coeficientes angular e linear, respectivamente.

A energia de ativação E_A e o fator de frequência B podem ser obtidos pela forma logarítmica da equação (3.47), por meio do gráfico do $\ln K$ *versus* $1/T$, como coeficientes angular e linear, respectivamente:

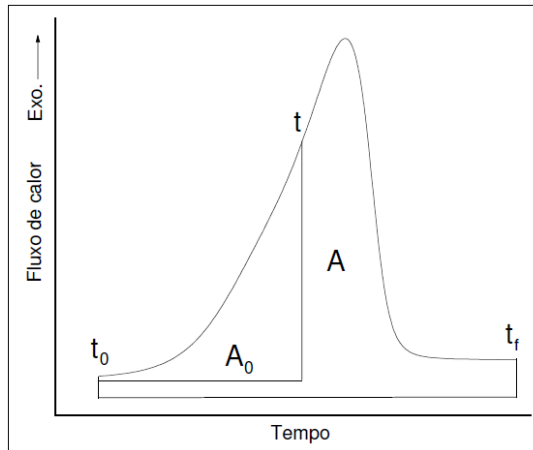
$$\ln K = \ln B \left(-\frac{E_A}{RT} \right) \quad (3.49)$$

A fração cristalizada em função do tempo pode ser obtida por intermédio dos picos de cristalização apresentados em uma curva de DSC. Os valores da cristalinidade [47] podem ser determinados por:

$$x(t) = \int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \left[\int_{t_0}^{t_f} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \right]^{-1} = \frac{A_0}{A} \quad (3.50)$$

com t_0 e t_f representando os tempos de início e término da cristalização, respectivamente, H a entalpia e t um tempo intermediário qualquer. Os termos A_0 e A são, respectivamente, a área parcial e total sob a curva de DSC. Determinando as áreas parciais e aumentando gradativamente até a área total, é possível obter-se a fração cristalizada fazendo a razão dos diferentes valores de áreas parciais pelo valor da área total, como ilustrado na Figura 12.

FIGURA 12: Curva de DSC para o processo de cristalização entre o instante inicial t_0 e o instante final t_f . A_0 é a área parcial, entre o instante inicial t_0 e um instante qualquer t e A é a área total entre o instante inicial t_0 e um instante final t_f .



Fonte: do próprio autor.

O valor do expoente de Avrami corresponde ao tipo de nucleação, homogênea ou heterogênea, e também a dimensionalidade de crescimento dos cristais. Os valores de $n = 1$ e $n > 1$ indicam que a nucleação é superficial e volumétrica, respectivamente. Assim sendo, o expoente de Avrami para a nucleação volumétrica indica como ocorre o crescimento de cristais: $n \geq 4$, indica crescimento tridimensional dos cristais; $n = 3$, crescimento bidimensional; e $n = 2$, crescimento unidimensional [48].

A taxa de cristalização é obtida através da diferenciação da equação (3.46) com relação ao tempo:

$$x'(t) = nK(1-x) [-\ln(1-x)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (3.51)$$

A equação (3.51) é conhecida como equação de JMAK e é frequentemente usada para a descrição formal dos dados da análise térmica de cristalização, entretanto, a mesma só é

válida somente para processos de cristalização isotérmicos.

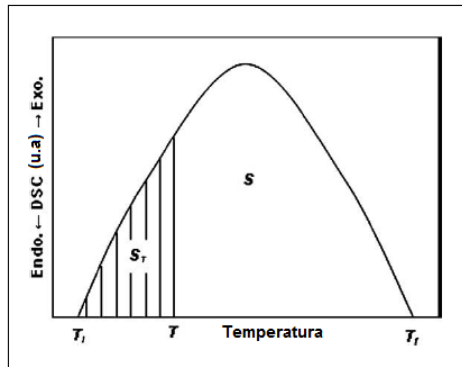
3.5.2 Tratamento Não-Isotérmico

No método não-isotérmico, os parâmetros cinéticos de cristalização do vidro podem ser obtidos através de monitoração do deslocamento do pico de cristalização, como uma função da taxa de aquecimento ou arrefecimento. Temperaturas de pico de cristalização T_p e frações de volume cristalizada x são determinadas a partir de curvas DSC. A estimativa da fração de volume cristalizado é mostrada na Figura 13. A fração de volume cristalizada em qualquer temperatura T é expressa como:

$$x = \frac{S_T}{S} \quad (3.52)$$

com S representando a área total do pico exotérmico entre a temperatura T_i em que a cristalização começa e da temperatura T_f , em que a cristalização é completada e S_T é a área parcial do pico exotérmico até a temperatura T .

FIGURA 13: Representação gráfica para o cálculo da fração de volume cristalizada x .



Fonte: Çelikkilek (2011) [46].

A teoria JMAK assume que a taxa de aquecimento ϕ (dada pela taxa de variação da temperatura com relação ao tempo) seja constante para condições de cristalização não-isotérmica. Assim sendo, a temperatura do sistema varia ininterruptamente com o tempo a partir de uma temperatura inicial, de acordo com:

$$T = T_0 + \phi t \quad (3.53)$$

Como a temperatura muda constantemente com o tempo, K já não é mais uma constante, mas varia com tempo, e a equação (3.46) torna-se:

$$x = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t K(t) dt \right)^n \right] \quad (3.54)$$

Consideremos que a velocidade de cristalização é máxima no pico da curva de análise térmica, então, $T = T_p$ e a derivada segunda de x com relação ao tempo é nula. Uma relação comum utilizada para derivar a energia de ativação dos dados de análise térmica, obtidos pela varredura não-isotérmica a diferentes taxas de aquecimento foi obtida por Kissinger [49]:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\phi} \right) = \frac{E_A}{RT_p} + \ln \left(\frac{E_A}{R} \right) - \ln B \quad (3.55)$$

Na equação (3.55), os argumentos dos $\ln$ do lado direito da igualdade são constantes. Assim, podemos reescrever a equação de Kissinger como sendo:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\phi} \right) = \frac{E_A}{RT_p} + \text{constante} \quad (3.56)$$

Fazendo um ajuste linear do gráfico de $\ln \left(\frac{T_p^2}{\phi} \right)$ versus T_p^{-1} , é possível obter a energia de ativação E_A associada ao processo de cristalização, visto que a inclinação será E_A/R . O método de Kissinger é apropriado tanto para análises de reações homogêneas quanto para análises de reações heterogêneas de acordo com a equação de JMAK em experimento isotérmicos [50].

Matusita *et al.* [48] propuseram a modificação da equação de Kissinger:

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln \phi - 1,052 \left[\frac{mE_A}{RT_p} \right] + \text{constante} \quad (3.57)$$

sendo m um fator numérico que depende da dimensão do crescimento do cristal relacionado com o parâmetro de Avrami, n . Esta relação permite obter o parâmetro de Avrami através do coeficiente angular do gráfico do $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln \phi$.

A Tabela 05 apresenta os parâmetros n e m , que representa os valores da morfologia do crescimento, dependendo do mecanismo de cristalização. Como pode ser visto, diferentes valores de n e m são calculados para mecanismos de cristalização diferentes quanto às seguintes abordagens:

1. Quando a taxa de nucleação é zero, durante o experimento DSC, $n = m$;
2. Quando a nucleação ocorre durante a análise térmica, $n = m + 1$;
3. Quando a cristalização de superfície é o mecanismo predominante, $n = m = 1$.

TABELA 05: Valores de n e m para diferentes mecanismos de cristalização

Mecanismo de Cristalização	n	m
Cristalização volumétrica com um número constante de núcleos		
Crescimento de cristais em três dimensões	3	3
Crescimento de cristais em duas dimensões	2	2
Crescimento de cristais em uma dimensão	1	1
Cristalização volumétrica com um número crescente de núcleos		
Crescimento de cristais em três dimensões	4	3
Crescimento de cristais em duas dimensões	3	2
Crescimento de cristais em uma dimensão	2	1
Cristalização superficial	1	1

Fonte: Çelikkilek (2011) [46].

Para a primeira condição, o número de núcleos das amostras pré-nucleadas não depende da taxa de aquecimento. Para a segunda condição, quando a nucleação tem lugar durante a análise térmica, o número de núcleos das amostras é proporcional à taxa de aquecimento. Portanto, enquanto o número de núcleos permanecer constante durante a análise térmica para as amostras pré-nucleadas, a primeira abordagem ($n = m$) para a determinação do mecanismo de cristalização deve ser preferida. No entanto, a segunda abordagem ($n = m + 1$) é adequada para a fundição de amostras, enquanto um estado de nucleação não-estável tem lugar durante as medições de DSC. Diferentes mecanismos de cristalização aparecem para diferentes fatores numéricos, tais como uma esfera, para crescimento em três dimensões, como um disco para crescimento em duas dimensões e como uma haste para crescimento unidimensional ou cristalização de superfície.

Capítulo 4

Materiais e Métodos Experimentais

4.1 Materiais Utilizados e Preparação das Amostras

Os vidros sintetizados neste trabalho foram obtidos através do tradicional método de resfriamento rápido – *melt-quenching*. O sistema vítreo composto por diferentes óxidos recebeu então a nomenclatura $80\text{TeO}_2-(10-x)\text{Li}_2\text{O}-10\text{WO}_3-x\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ e 10% mol) ou TLWN. As percentagens em mol do óxido de lítio e de sódio da composição das matrizes estudadas foram sendo gradativamente variadas, enquanto que os percentuais em mol dos óxidos de telúrio e tungstênio se mantiveram fixos. As amostras com óxido de sódio foram nomeadas segundo o percentual do componente. Sendo assim, a amostra TLWN2, por exemplo, corresponde à amostra com composição de 2% em mol de óxido de sódio. A amostra sem óxido de sódio será chamada doravante TLW, apenas.

As amostras foram preparadas utilizando óxidos e carbonatos, a partir dos seguintes reagentes analíticos: óxido de telúrio TeO_2 (Sigma Aldrich - $99,995\%$), óxido de tungstênio WO_3 (Sigma Aldrich - $99,999\%$), carbonato de sódio Na_2CO_3 (pureza P.A.) e carbonato de lítio Li_2CO_3 (Sigma Aldrich - $99,995\%$). A Tabela 06 mostra as concentrações em mol para cada componente dos vidros que foram sintetizados, das famílias que são objeto deste estudo:

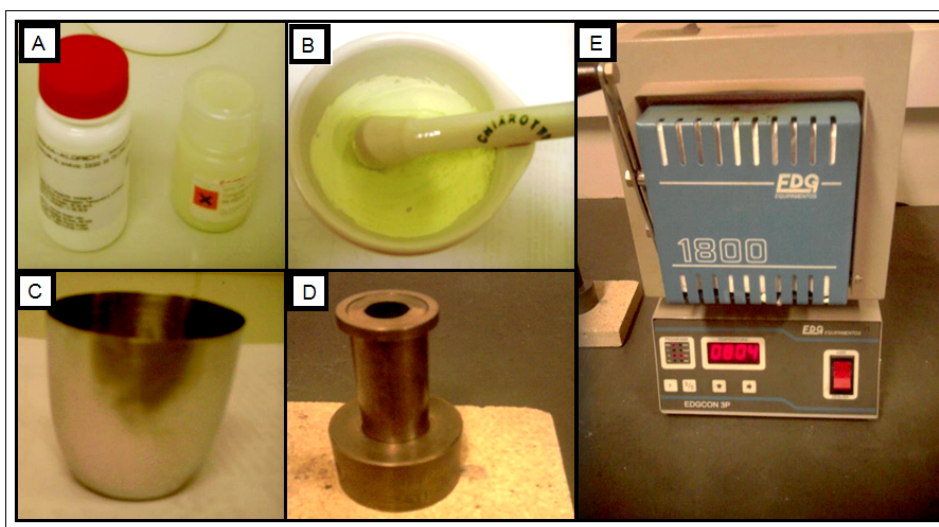
TABELA 06: Concentração dos componentes dos vidros da família $\text{TeO}_2\text{--Li}_2\text{O--WO}_3\text{--Na}_2\text{O}$, denominado sistema TLWN.

Vidro	TeO_2 (%mol)	WO_3 (%mol)	Li_2O (%mol)	Na_2O (%mol)
TLWN2	80	10	8	2
TLWN4	80	10	6	4
TLWN6	80	10	4	6
TLW	80	10	10	0

A quantidade em massa de cada componente foi determinada através de cálculos estequiométricos. Cada carga de vidro foi obtida de modo a ter aproximadamente 15,0 g. As quantidades de óxidos e carbonatos foram determinadas individualmente em uma balança analítica (Shimadzu – Modelo AY-220).

Os reagentes foram misturados e homogeneizados manualmente em cadinho de porcelana por aproximadamente 1 hora e, em seguida, a massa foi levada ao forno resistivo EDG (Modelo EDGCON 3P), em cadinho de platina, para calcinação e fusão. O material fundido foi vazado em um molde de aço inoxidável, à temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras foram levadas ao forno, por um tempo pré-determinado, numa temperatura próxima da temperatura de transição vítrea (T_g) para aliviar as possíveis tensões mecânicas provocadas pelo choque térmico do resfriamento. A Figura 14 apresenta diversos materiais e equipamentos utilizados durante a síntese dos vidros.

FIGURA 14: Materiais e equipamentos utilizados em laboratório para sintetizar vidros: (A) reagentes analíticos; (B) almofariz e pistilo de porcelana, contendo as quantidades de reagentes determinados estequiometricamente; (C) cadinho de platina; (D) molde de aço-inoxidável e (E) forno mufla.



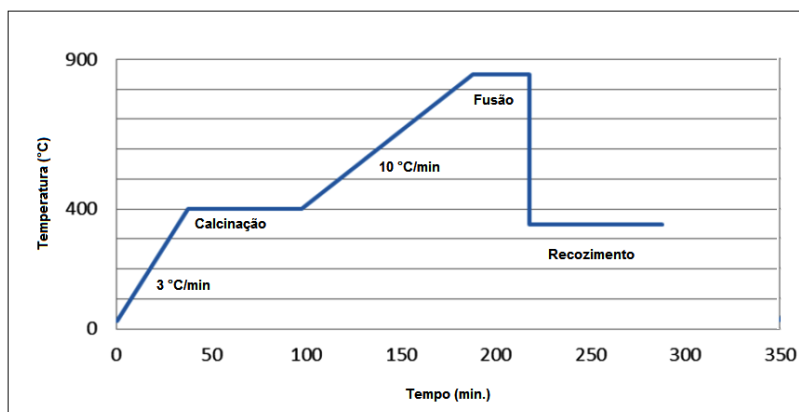
Fonte: do próprio autor.

As amostras de vidro pulverizadas, sem e com seleção de tamanho de grão por peneiras analíticas: 75–63 μm , 45–63 μm , 38–45 μm e < 0,38 μm , foram submetidas à análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) com um equipamento da T. A. Instruments (Modelo MDSC 2920), usando uma massa de amostra de 12,0 mg, encerradas hermeticamente em panela de alumínio, com a câmara de aquecimento submetida à atmosfera de nitrogênio seco, sob um fluxo de 50 cm^3/min a diferentes taxas de aquecimento: 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Para obtenção das curvas preliminares, a taxa de 1,0 $^\circ\text{C}/\text{min}$ foi escolhida e para isto, utilizamos vidros

em pó sem nenhuma seleção de tamanho de partículas. As estruturas dos vidros TLWN foram analisadas 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 em diferentes temperaturas durante 10 minutos. As temperaturas para os tratamentos térmicos foram selecionadas entre a temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão, com base nas curvas de DSC, obtidas utilizando vidros em pó, selecionados por tamanho de partículas.

A Figura 15 ilustra o esquema de aquecimento e fusão dos vidros teluritos, onde as misturas foram inicialmente aquecidas com taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ até uma temperatura de 400°C , permanecendo nesse patamar por 1 hora. Esse procedimento preliminar foi o mesmo para a síntese das quatro amostras vítreas, sendo realizado para calcinar eventuais resíduos orgânicos, para evitar a perda descontrolada de massa durante a liberação de gás carbônico (CO_2), proveniente do carbonato de lítio (Li_2CO_3) e do carbonato de sódio (Na_2CO_3). Vencido esse patamar a temperatura do forno foi novamente elevada com taxa de aquecimento igual a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de fusão (850°C), permanecendo neste patamar de temperatura por 30 minutos. A taxa de aquecimento e o tempo de fusão foram iguais para as quatro matrizes vítreas. Vidros sintetizados preliminarmente apresentaram cristalização na parte superior da amostra. Tal fenômeno se deu em virtude do recozimento das amostras estar sendo realizado muito próximo da temperatura de transição vítrea. Tais vidros foram novamente fundidos e o procedimento adequado para evitar essa cristalização foi abaixar a temperatura de recozimento. Isto foi verificado de maneira experimental. Sendo assim, o recozimento das amostras foi realizado 20°C abaixo da temperatura de transição vítrea, suficiente para se obter boas amostras vítreas, conforme ilustra a Figura 16.

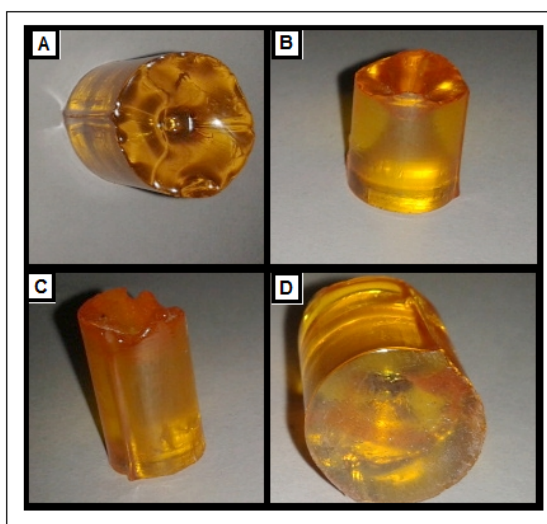
FIGURA 15: Gráfico da temperatura em função do tempo, ilustrando o aquecimento durante a produção da amostra vítrea.



Fonte: do próprio autor.

Os estudos por espectroscopia no infravermelho foram realizados com um equipamento Varian–Agilent – Modelo 640-IR FT-IR, com ATR, utilizando amostras com tamanho de partículas menores do que 38 μm e tratadas termicamente. Os tratamentos térmicos foram realizados no interior de um forno elétrico EDG – Modelo EDGCON 3P em diferentes temperaturas durante 10 minutos, da mesma forma como foram obtidos para as análises de DRX. 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).

FIGURA 16: Vidros teluritos do sistema TLWN, sintetizados através do método de *melt-quenching*: (A) TLWN2; (B) TLWN4; (C) TLWN6 e (D) TLW.



Fonte: do próprio autor.

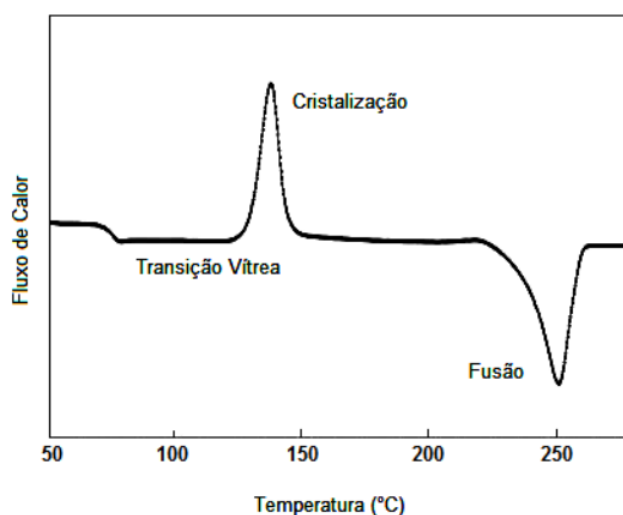
4.2 Métodos de Caracterização dos Vidros

4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas dos vidros são normalmente estudadas por técnicas de análises térmicas, particularmente, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Esta técnica é muito utilizada para determinar propriedades térmicas dos vidros associadas às transições de fase e costuma ser empregada por apresentar vantagens consideráveis no processo de medida, por exemplo, facilidade de aplicação, sensibilidade térmica e por trabalhar com uma quantidade mínima de amostra. Trata-se de uma técnica simples, que permite comparar a variação da temperatura entre a amostra (material de estudo) e a referência (material inerte: alumina em pó ou simplesmente a cápsula vazia), segundo um processo controlado de aquecimento ou resfriamento [51]. Assim, transições envolvendo trocas de calor são detectadas como uma mudança na linha

de base (background) da curva ou como picos endotérmicos ou exotérmicos. A Figura 17 mostra uma típica curva de DSC para um vidro. As temperaturas de transição vítrea, de pico de cristalização e de fusão estão evidenciadas.

FIGURA 17: Curva de DSC para um material amorfo com baixa temperatura de transição vítrea e de fusão.



Fonte: do próprio autor.

Mudanças na linha de base são associadas a transições de segunda ordem, como a transição vítrea. Os picos endotérmicos (reação de fusão) e exotérmicos (mudança de fase cristalina) são associados a transições de primeira ordem.

4.2.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração por Raios-X (DRX) baseia-se da interação da radiação eletromagnética de raios-X com a matéria e envolve a análise da diferença no caminho percorrido pelos raios difratados por planos adjacentes da estrutura cristalina [52]. Os raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de Å (angstroms).

Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de uma onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de Å. A incidência de raios-X sobre um átomo, provoca o espalhamento de radiação em todas as direções e a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração. Assim, considerando uma estrutura cristalina, com átomos arranjados de forma organizada e periódica, a radiação por eles espalhada

fornece um padrão de interferência construtiva ou destrutiva quando analisada em uma determinada direção.

A técnica de difração de raios-X tem sido utilizada com o intuito de confirmar a característica amorfa dos vidros e identificar possíveis fases cristalinas dispersas na estrutura vítrea, induzidas por tratamento térmico. A identificação das fases cristalinas costuma ser realizada pela indexação dos picos utilizando padrões difratométricos individuais de cada fase. Esses padrões difratométricos são disponibilizados em cartas *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* - JCPDS, os quais permitem avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar as fases presentes.

A quantificação das fases cristalinas apóia-se na intensidade dos picos do difratograma, os quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem suas proporções na amostra.

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica denominada espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), também é importante no estudo de vidros, pois, fornece informações a respeito das ligações entre os átomos arranjados na estrutura vítrea, podendo ainda ser fundamental para o estudo da dinâmica de nucleação e cristalização. A importância dessa técnica na caracterização de vidros reside no fato de boa parte dos sistemas considerados possuem frequências normais de vibração ativa na região do infravermelho e suas frequências são sensíveis a pequenas deformações nas estruturas sofridas devido a vários fatores, como o tratamento térmico para controle da nucleação e cristalização.

O espectro infravermelho é dividido em três regiões: o infravermelho distante 400 a 40 cm^{-1} , o infravermelho médio 4000 a 400 cm^{-1} e o infravermelho próximo que se estende até 12000 a 4000 cm^{-1} . A técnica de espectroscopia no infravermelho é amplamente utilizada para investigar materiais no estado sólido, líquido e gasoso. O método se baseia na interação da radiação infravermelho com as vibrações moleculares do material em investigação. O espectro infravermelho pode ser obtido pela passagem da radiação através da amostra e determina qual fração da radiação incidente é absorvida a uma energia particular. Para vidros teluritos, as bandas de absorção características se encontram na região do infravermelho médio, em torno de 600 cm^{-1} . A interação da radiação infravermelha com uma molécula vibrando só é possível se o vetor campo elétrico da radiação incidente oscila com a mesma frequência como faz o momento

de dipolo elétrico da molécula (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga).

Uma vibração só é infravermelha ativa se o momento de dipolo molecular é modulado pela vibração normal, ou seja, é necessário que haja variação periódica do momento de dipolo elétrico. A mudança periódica no momento de dipolo elétrico ocorre somente na direção com respeito a um eixo de coordenadas fixo no espaço. Em molécula homonuclear, como o O_2 , N_2 ou Cl_2 , nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação da molécula, o que indica que essas substâncias não podem absorver no infravermelho. A energia dos picos que aparecem no espectro corresponde à frequência vibracional dos átomos de uma molécula.

Neste estudo, foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho no modo ATR (Reflexão Total Atenuada). Consiste em uma técnica utilizada para se obter espectros no infravermelho de amostras como: pastas, adesivos e pó que não podem ser analisados pelos métodos normais, como pastilhas ou filmes. O princípio deste tipo de espectroscopia baseia-se no fato de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre reflexão. A fração do feixe de luz incidente que é refletida aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência e quando excede um determinado ângulo crítico, a reflexão é completa. No ponto de reflexão (de acordo com observações experimentais) o feixe atua como se penetrasse a uma pequena distância dentro da amostra. A radiação de penetração é chamada onda evanescente. Se a amostra absorve em certo comprimento de onda evanescente, há uma atenuação do feixe a comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção no infravermelho, originando o espectro. A técnica ATR tem grande utilidade para examinar materiais densos ou com alta absorção.

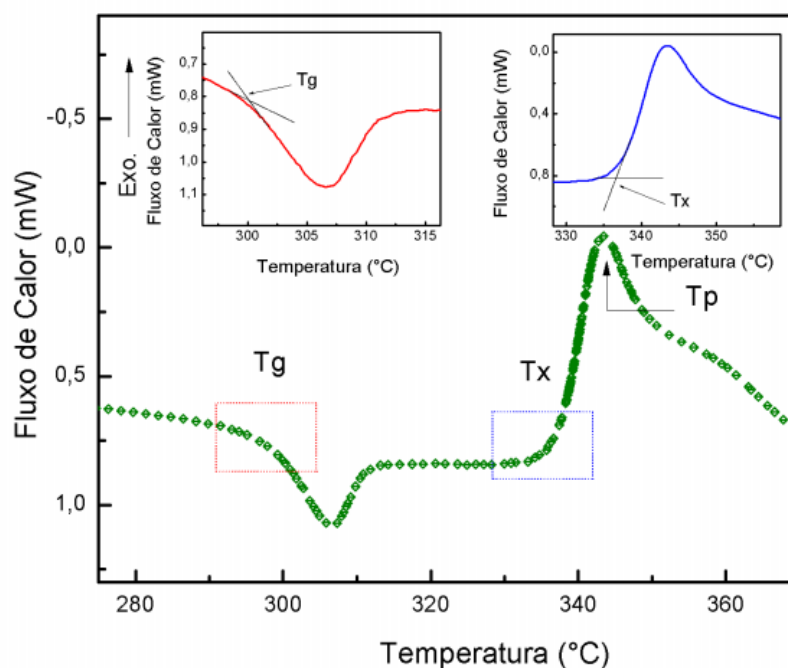
Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Estudo das propriedades térmicas dos vidros

A análise das propriedades térmicas dos vidros, neste trabalho, foi realizada através de medições de DSC. A Figura 18 mostra uma típica curva de DSC, obtida para o vidro TLWN6 sem tratamento, onde estão indicados os parâmetros térmicos: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início (T_x) e a temperatura de pico (T_p) de cristalização.

FIGURA 18: Curva de DSC do vidro TLWN6, com tamanho de partícula 63–75 μm , sem tratamento térmico, obtida com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Somente o primeiro pico exotérmico foi destacado.

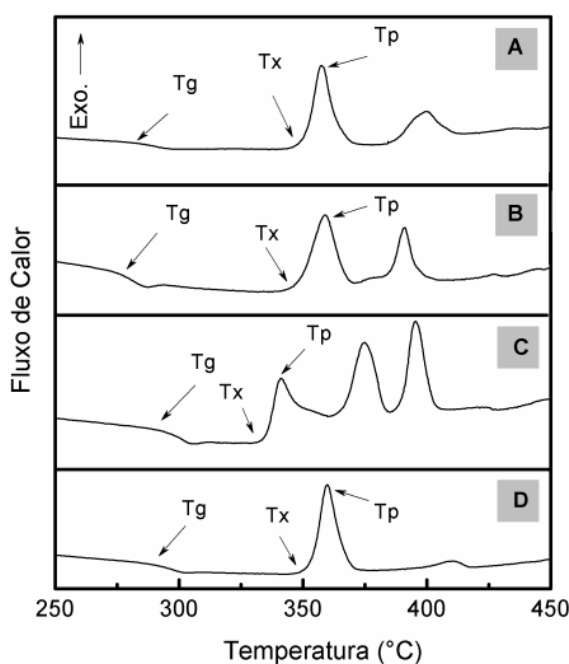


Fonte: do próprio autor.

É possível perceber dois tipos distintos de transições: uma transição de primeira ordem, com um pico de exotérmico sobreposto, evidenciado por sua assimetria e uma transição de segunda ordem, caracterizada por uma mudança suave na linha de base e representa a temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea é obtida a partir da extrapolação de um segmento de linha reta para o patamar superior da curva e outro segmento tangente ao ponto de inflexão da curva. A intersecção dos dois segmentos de linha reta determina a T_g . De forma análoga, podemos obter a temperatura de início de cristalização para o pico exotérmico que corresponde a transição.

A Figura 19 ilustra as curvas de DSC dos vidros TLWN2, TLWN4, TLWN6, e TLW, sem tratamento térmico e seleção de tamanho de partícula, obtidas a uma taxa de aquecimento $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Observa-se o deslocamento de T_g , T_x e T_p , de acordo com o incremento do óxido de sódio na matriz de telúrio. A Tabela 07 mostra os valores numéricos desses parâmetros para as quatro amostras.

FIGURA 19: Curvas de DSC das matrizes vítreas sem tratamento térmico: (A) TLWN2, (B) TLWN4, (C) TLWN6 e (D) TLW. Para taxa de aquecimento $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Fonte: do próprio autor.

Observando a Tabela 07 e tomando por base o vidro TLW, que não contém óxido de sódio na matriz, verifica-se que o número de picos exotérmicos aumenta com o incremento do Na_2O , assim como a intensidade desses picos. A afirmação de que estes picos seriam de cristalização da matriz, todavia, só pode ser confirmada através de medidas de DRX, como pôde ser

verificado na próxima seção. A temperatura de transição vítrea é variada em aproximadamente 10 °C quando a quantidade de sódio é aumentada. Outros vidros com Na₂O também possui uma temperatura de transição vítrea inferior ao TLW. Isto se deve ao fato do óxido de sódio ser um excelente fundente, facilitando a fusão e consequentemente, diminuindo a temperatura de mudança de fase do estado viscoelástico para o vítreo, devido a redução da viscosidade [53]. As temperaturas de início de cristalização também são antecipadas, com relação ao vidro TLW, que exibe um pico de cristalização simétrico e relativamente estreito em 359 °C. As amostras TLWN2 apresenta dois picos de cristalização com máximos em 357 °C (Tp₁) e 400 °C (Tp₂), enquanto a amostra TLWN4 também exibe dois picos de cristalização com máximos em 359 °C e 400 °C. Podemos observar na Figura 19 que quando a quantidade de óxido de sódio é aumentada na matriz, o segundo pico de cristalização tem sua largura diminuída e um máximo de cristalização deslocando-se para temperaturas mais baixas (359 °C do TLW para 341 °C do TLWN6). É possível observar que o primeiro pico de cristalização (Tp₁) aparece simétrico e estreito e, ao incrementar a quantidade de óxido de sódio, o pico alarga-se na base e desloca-se rapidamente para temperaturas mais baixas. Por fim, a amostra TLWN6 exibe três picos de cristalização: o primeiro pico apresenta um máximo em 341 °C, um pouco deslocado para a esquerda, com relação aos primeiros picos de cristalização das amostras TLWN2 e TLWN4. Esse deslocamento sugere um processo de cristalização antecipado da matriz, devido ao aumento do óxido de sódio. De fato, o primeiro pico de cristalização do vidro TLWN6 é assimétrico, exibindo um máximo em 341 °C e um ombro ligeiramente deslocado para a direita, sugerindo um segundo pico de cristalização com altura inferior. Só é possível obter esta temperatura utilizando um procedimento chamado deconvolução que será exibido mais adiante. Como a amostra TLWN6 apresenta um maior número de picos de cristalização, exibe Tg próxima do vidro TLW e é a amostra que começa a cristalizar mais rapidamente (observar Tx na Tabela 07). Os estudos para obtenção da energia de ativação de cristalização será restringido à essa amostra.

TABELA 07: Parâmetros térmicos de vidros teluritos do sistema TLWN. Amostras obtidas sem seleção de tamanho de partícula, para uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹.

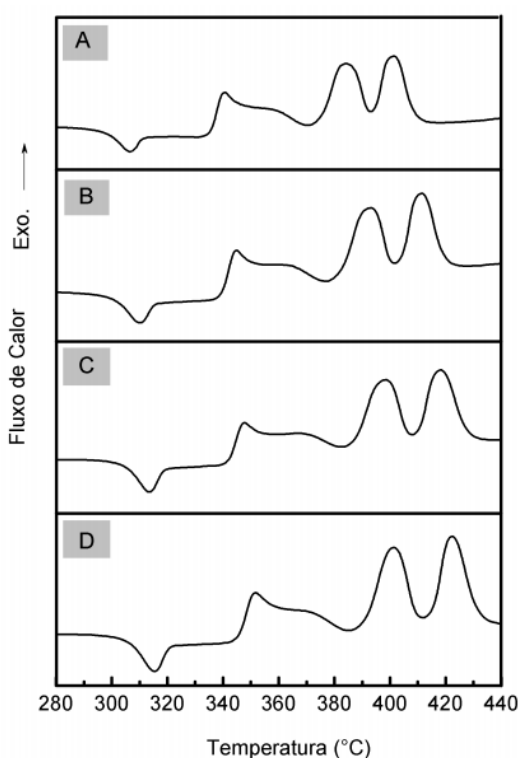
Vidro	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp ₁ (°C)	Tp ₂ (°C)	Tp ₃ (°C)
TLWN2	285	344	357	400	-
TLWN4	276	345	359	390	-
TLWN6	294	332	341	375	395
TLW	291	350	359	-	-

Fonte: do próprio autor.

A Figura 20 mostra termogramas da amostra TLWN6, com tamanho de partículas

entre 38–45 μm , submetidas a diferentes taxas de aquecimento. Observa-se o deslocamento progressivo da temperatura de transição vítrea, de acordo com o aumento da taxa de aquecimento, conforme sugere a literatura [27]. O deslocamento dos picos de cristalização também é evidente, bem como o alargamento e a variação na altura dos picos. Em comparação, a curva (A) exibe os dois últimos picos de cristalização com uma altura inferior aos mesmos picos mostrados na curva (D), onde a taxa de aquecimento é quatro vezes maior. A Tabela 08 resume estes parâmetros, onde é possível observá-los melhor.

FIGURA 20: Curvas de DSC do vidro TLWN6 como preparado, obtidas para diferentes taxas de aquecimento: (A) 2,5 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, (B) 5,0 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, (C) 7,5 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e (D) 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. O tamanho de partículas utilizado foi entre 38–45 μm .



Fonte: autoria própria

TABELA 08: Parâmetros térmicos do vidro TLWN6, obtidos para tamanho de partícula 38–45 μm , com diferentes taxas de aquecimento.

Taxa ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	T _g ($^{\circ}\text{C}$)	T _x ($^{\circ}\text{C}$)	T _{p1} ($^{\circ}\text{C}$)	T _{p2} ($^{\circ}\text{C}$)	T _{p3} ($^{\circ}\text{C}$)
2,5	300	333	340	384	401
5,0	303	337	345	393	411
7,5	305	340	347	398	418
10,0	307	344	351	401	422

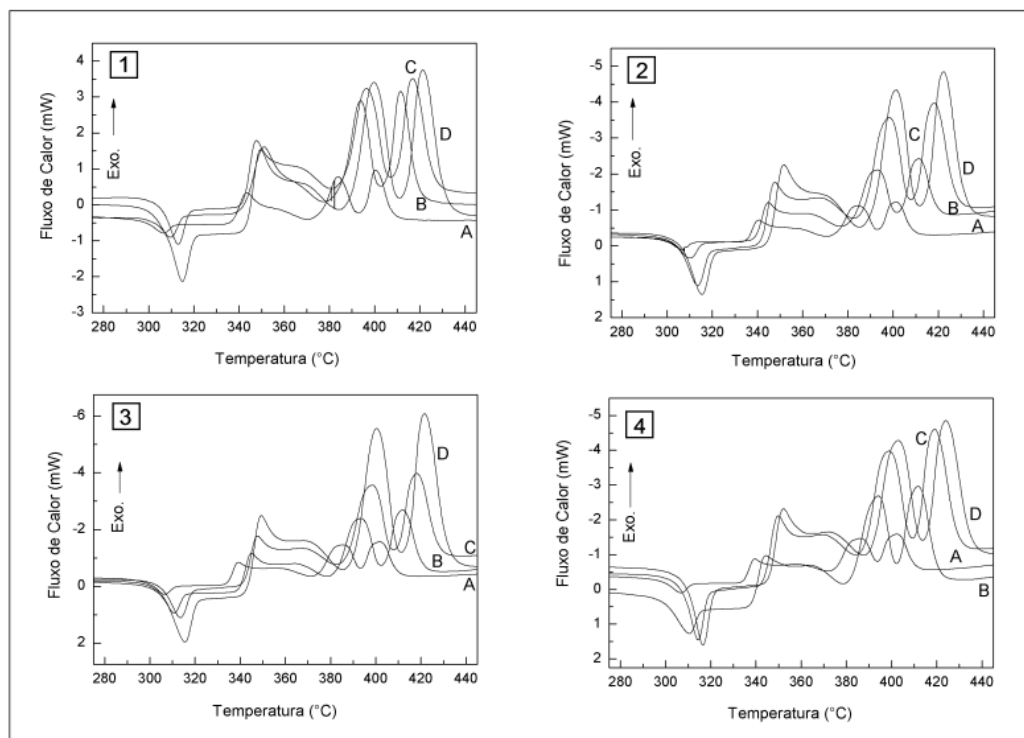
Fonte: do próprio autor.

Observando a Tabela 08, percebe-se que a temperatura de transição vítrea do vidro TLWN6 se inicia em 300 °C quando a taxa de aquecimento é 2,5 °C/min e vai gradativamente aumentando até quando a última taxa de aquecimento é efetuada. Em comparação com a Tabela 07, que mostra a Tg deste vidro em 294 °C, percebemos que houve um pequeno aumento nesta temperatura, devido à seleção do tamanho de partícula. Também é importante ressaltar o início da cristalização em ambos os vidros, sem seleção de tamanho de partícula e com tamanho de partícula entre 38 e 45 μm , se deram próximos, em 332 e 333 °C, respectivamente. Entretanto, a primeira temperatura foi obtida para uma varredura DSC a uma taxa de aquecimento de 1,0 °C.min⁻¹, enquanto que a segunda foi obtida a uma taxa de 2,5 °C.min⁻¹. Logicamente, para taxas de aquecimento mais altas, as temperaturas de início de cristalização, Tx, também sofreram deslocamentos para direita no gráfico DSC.

Para estudar o comportamento da cristalização e obter a energia de ativação dos vidros teluritos foram realizados vários ensaios de DSC, conforme se observa na Figura 21. Diversos termogramas da amostra TLWN6 para diferentes taxas de aquecimento e diferentes tamanhos de partículas são apresentados. Para taxas de aquecimento mais baixas, as intensidades dos picos são menores e as larguras maiores, quando comparados à altas taxas de aquecimento. O fato da altura dos picos aumentarem para taxas de aquecimento mais altas pressupõe uma maior taxa de nucleação, no caso para curvas obtidas a 10 °C.min⁻¹. Notamos que, variando o tamanho de partícula, as intensidades dos picos exotérmicos se alteram, assim como sua largura. Para uma varredura do vidro TLWN6 à taxa de 10 °C.min⁻¹ com tamanho de partícula entre 45 e 63 μm (Figura 21-(3)), o termograma exibiu os dois últimos picos de cristalização com intensidades muito elevadas e larguras estreitas, enquanto que à mesma taxa de aquecimento, a varredura do vidro com tamanho de partícula entre 63 e 75 μm (Figura 21-(4)) mostrou no termograma que os mesmos dois últimos picos têm sua intensidade ligeiramente diminuída e percebe-se um pequeno aumento nas larguras. Em todos os termogramas, a evidência da sobreposição de dois picos no primeiro pico de cristalização fica destacada pela sua assimetria, sugerindo a presença de no mínimo duas fases cristalinas, conforme dito anteriormente. É possível ver, principalmente no termograma (2) da Figura 21 o deslocamento nítido da temperatura de início de cristalização, Tx, conforme a taxa de aquecimento é aumentada. Nota-se um aumento praticamente linear da altura do pico de cristalização, quando a taxa de aquecimento sobe de 2,5 para 10 °C.min⁻¹. Naturalmente, as temperaturas de pico, Tp, também são deslocadas cada vez mais para a direita do termograma, conforme o aumento da taxa de aquecimento. Podemos observar também, em todos os termogramas, um aumento de um vale endotérmico após a Tg, para taxas de aquecimento mais elevadas e para todos os tamanhos de partículas. Tais vales são características inerentes da

taxa de aquecimento em que a varredura é realizada.

FIGURA 21: Curvas de DSC do vidro TLWN6, como preparado, obtidas para diferentes taxas de aquecimento: (A) $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (B) $5,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (C) $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e (D) $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e diferentes tamanho de partículas: (1) $< 38\text{ }\mu\text{m}$, (2) $38\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$, (3) $45\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$ e (4) $63\text{--}75\text{ }\mu\text{m}$.



Fonte: do próprio autor.

Estabilidade térmica é uma propriedade dos sistemas em resistir a mudanças de temperatura, sem no entanto alterar sua composição inicial. A estabilidade térmica dos vidros contendo óxido de tungstênio (WO_3) é observada pela análise das curvas de DSC, evidenciadas pelos valores de $\Delta T = T_x - T_g$. O parâmetro ΔT mede o quanto um vidro é susceptível ou não à cristalização e é representado pela diferença entre T_g e T_x . Este parâmetro é denominado estabilidade térmica.. Assim sendo, quanto menor for esta diferença, mais fácil é o processo de cristalização, dificultando a formação vítrea. Sabe-se que vidros teluritos sintetizados para estudos ópticos não apresentam boa estabilidade térmica, se comparado com outros vidros clássicos como o dissilicato de lítio, $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$, que apresenta $\Delta T \approx 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ [54]. Isto também é evidenciado quando uma amostra de telurito é excitada por um laser de alta frequência. A excitação modifica a estrutura inicial da amostra, acarretando em mudanças nas propriedades estruturais e ópticas. Os valores de ΔT foram calculados para o vidro TLWN6 e são apresentados na Tabela 09 abaixo, juntamente com os demais parâmetros térmicos obtidos por meio da Figura 21, a qual apresenta a variação de temperatura para 4 tamanhos de partículas em cada taxa de

aquecimento: 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 °C.min⁻¹. As fases cristalinas formadas para o vidro não foram consideradas aqui. Sendo assim, Tp, representa a temperatura máxima do pico exotérmico.

TABELA 09: Parâmetros térmicos do vidro TLWN6, obtidos para diferentes tamanhos de partículas e para taxas de aquecimento de 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 °C.min⁻¹.

Taxa (°C.min ⁻¹)	Tamanho (μm)	Tg (°C)	Tx (°C)	ΔT (°C)	Tp ₁ (°C)	Tp ₂ (°C)	Tp ₃ (°C)
2,5	< 38	298	335	37	343	383	401
	38 – 45	302	336	34	339	383	400
	45 – 63	303	332	29	338	384	402
	63 – 75	304	333	29	339	386	401
5,0	< 38	302	340	38	349	392	411
	38 – 45	303	337	34	344	392	412
	45 – 63	304	339	35	345	393	412
	63 – 75	306	340	34	343	395	414
7,5	< 38	304	339	35	351	396	416
	38 – 45	304	341	37	347	398	417
	45 – 63	305	340	35	347	399	418
	63 – 75	306	342	36	348	398	418
10,0	< 38	306	340	34	352	399	421
	38 – 45	305	343	38	351	401	422
	45 – 63	306	341	35	349	402	423
	63 – 75	307	342	35	352	403	424

Fonte: do próprio autor.

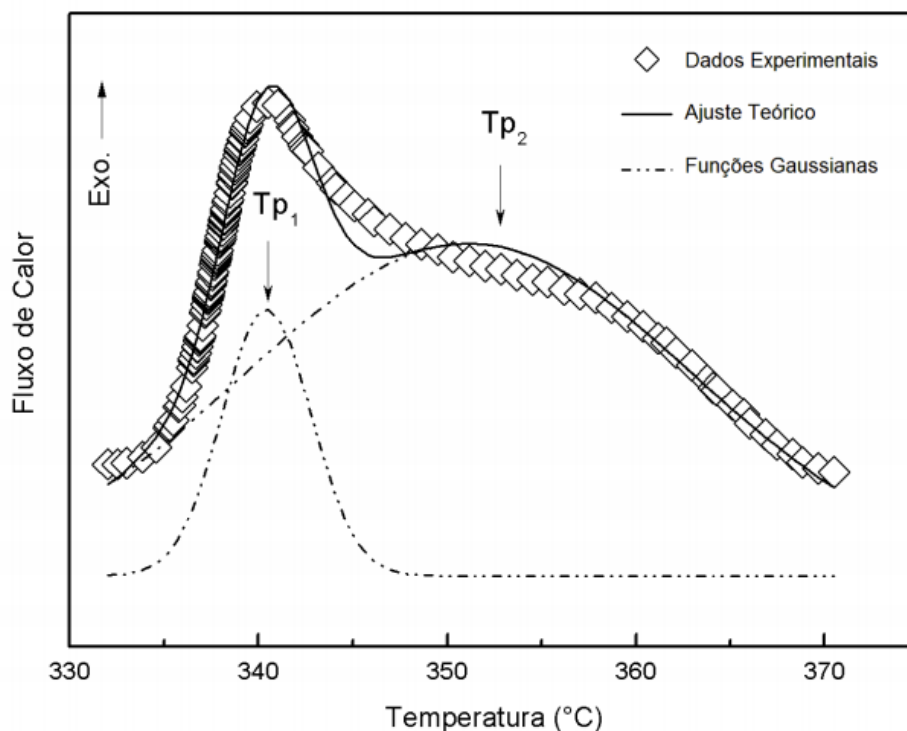
De acordo com a Tabela 09, a varredura DSC efetuada à taxas de aquecimento mais altas apresentaram mudanças insignificantes na estabilidade térmica. Essa propriedade também apresentou poucas mudanças com a variação do tamanho de partícula da amostra, na faixa de 29 a 38 °C. Resultados encontrados na literatura [55] mostram que os vidros teluritos do sistema TeO₂-WO₃ não apresentam alta estabilidade térmica, sendo o maior valor encontrado de 86 °C para o vidro com composição de 27,5% em mol de WO₃ e o menor valor, de 18 °C, para o vidro com composição de apenas 5% em mol de WO₃. De acordo com esse trabalho, o vidro telurito de composição igual a 80% em mol de TeO₂ apresentou ΔT de 72 °C, sugerindo que o composto TeO₂ dita o quanto um vidro é susceptível ou não à cristalização. Nota-se também que quando é introduzido o óxido de lítio (Li₂O) e/ou óxido de sódio (Na₂O) na composição de vidros teluritos, estes têm a propriedade de diminuir a estabilidade térmica da matriz, facilitando a cristalização. Por exemplo, o vidro TLWN6, possui 6% em mol de óxido de sódio e 4% em mol de óxido de lítio, sendo as composições TeO₂ e WO₃ fixadas em 80 e 10% em mol, respectivamente. Podemos observar que o número de picos de cristalização em relação à amostras com menor concentração

de óxido de sódio – TLWN2 e TLWN4 aumenta (Figura 20). Isto é consequência da diminuição da estabilidade térmica do vidro que facilita a cristalização em virtude de elevadas concentrações destes óxidos modificadores. Aumentando-se o óxido de sódio na matriz, obtivemos as amostras TLWN8 e TWN10. Nenhuma destas composições formam vidro, cristalizando-se por completo, esfarelando e adquirindo um aspecto escuro e opaco, após o *quenching*, motivo pelo qual foram descartadas do estudo.

Os processos de cristalização podem ocorrer de duas formas: cristalização superficial e cristalização volumétrica, sendo a cristalização superficial difícil de ser evitada. Na maioria das vezes, a cristalização superficial e volumétrica aparecem na amostra, aumentando os indícios de que a cristalização de fases distintas ocorra. Estudando-se o comportamento dos picos de cristalização, percebe-se que à medida em que a taxa de aquecimento aumenta, ocorre um deslocamento na temperatura de pico de cristalização para a direita no termograma (temperaturas mais elevadas). Este fenômeno pode estar relacionado com o efeito da transferência de calor que está correlacionado com o tamanho de partícula de vidro. Comparado com partículas menores, a uma dada taxa de aquecimento, partículas maiores oferecem resistência à transferência de calor durante uma varredura DSC. Por esta razão, observa-se o deslocamento no pico de cristalização em função do tamanho de partícula.

Observou-se por meio de difratogramas de raios X, que o vidro TLWN6 apresenta duas fases cristalinas. Dessa forma, as posições dos picos de cristalização referentes à cada uma das fases cristalinas foram determinadas pelo método da deconvolução de picos, somente para a primeira reação exotérmica de cristalização, por esta apresentar-se em forma de sobreposição de picos. Este método encontra-se ilustrado na Figura 22, a qual indica também a posição exata dos 2 picos de cristalização (T_{p1} e T_{p2}). Verifica-se que o ajuste teórico está de acordo com os dados experimentais, observando-se apenas uma pequena descontinuidade entre a linha que define o ajuste e os pontos obtidos experimentalmente.

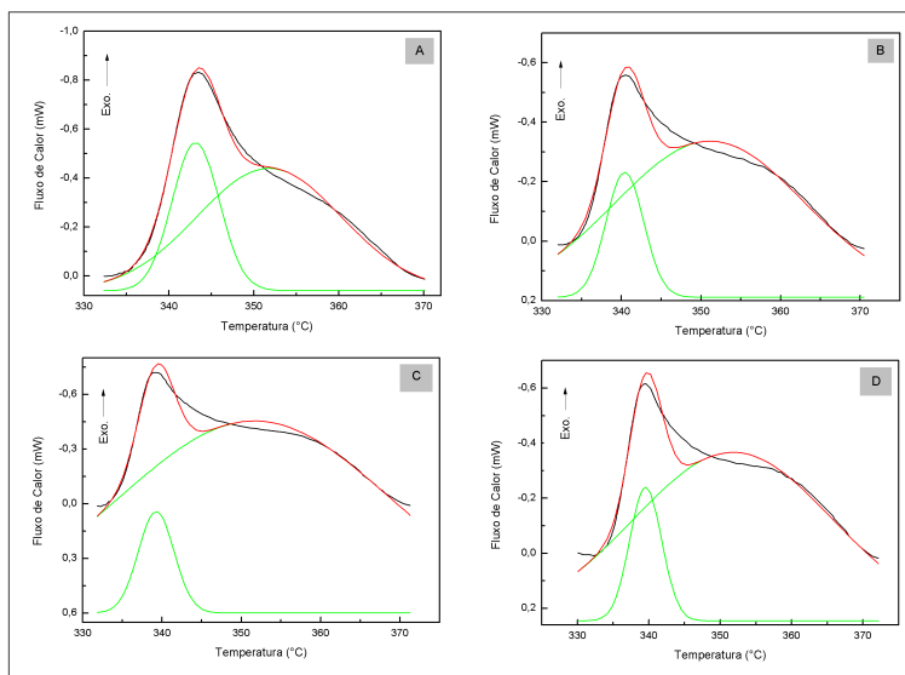
FIGURA 22: Esquema representativo do método de deconvolução utilizado para determinar as temperaturas T_{p1} e T_{p2} dos picos de cristalização do vidro TLWN6. Foi utilizada na ilustração a curva obtida à taxa de aquecimento de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



Fonte: do próprio autor.

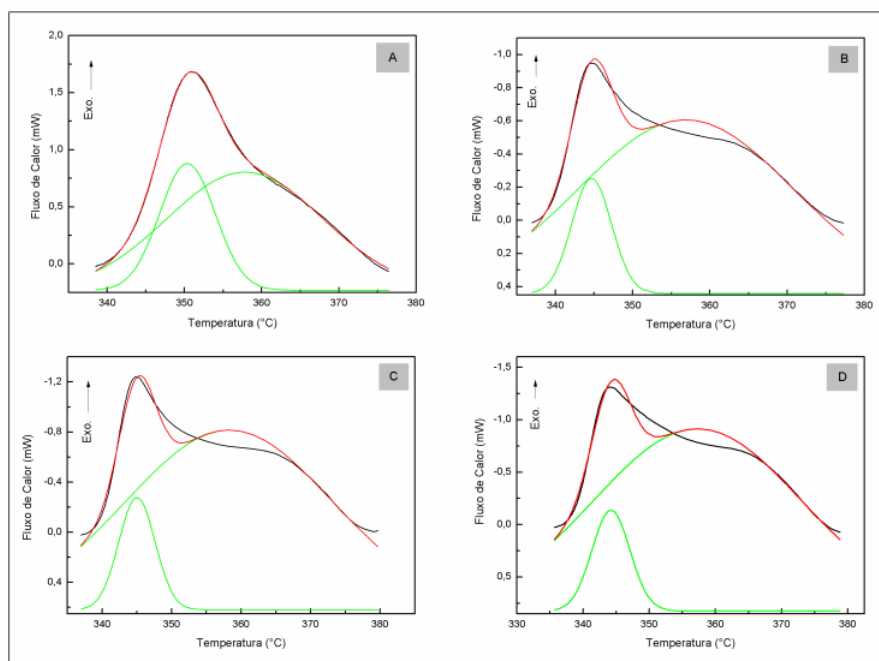
Funções gaussianas foram utilizadas nas deconvoluções dos picos de cristalização. Essas funções estão representadas na Figura 22 por um linha tracejada para cada pico. O procedimento de deconvolução consiste primeiramente na determinação do intervalo de temperatura em que se deseja obter os gráficos, também chamado de truncamento. Posteriormente, aplica-se o comando para obter as curvas gaussianas referente ao número de picos desejados e, em seguida, aplica-se o comando para obter o ajuste teórico. Com a utilização do comando de ajuste é possível obter o ajuste gaussiano ou lorentziano para cada pico de cristalização (Figura 22). Com este procedimento, os dados ilustrados na Figura 20 foram tratados e obtidos os resultados para as temperaturas associadas aos dois picos de cristalização, T_{p1} e T_{p2} , do vidro TLWN6 para os diferentes tamanhos de partículas e diferentes taxas de aquecimento. As Figuras 23, 24, 25 e 26 mostram, respectivamente as curvas deconvoluídas dos picos de cristalização apresentados na Figura 21, para as taxas de aquecimento $2,5$; $5,0$; $7,5$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Em todas as quatro figuras estão representadas as curvas obtidas para os tamanhos de partículas (A) $< 38\text{ }\mu\text{m}$, (B) $38\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$, (C) $45\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$ e (D) $63\text{--}75\text{ }\mu\text{m}$.

FIGURA 23: Deconvoluções das curvas DSC do vidro TLWN6, obtidas para taxa de aquecimento $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com diferentes tamanho de partículas: (A) $< 38\text{ }\mu\text{m}$, (B) $38\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$, (C) $45\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$ e (D) $63\text{--}75\text{ }\mu\text{m}$.



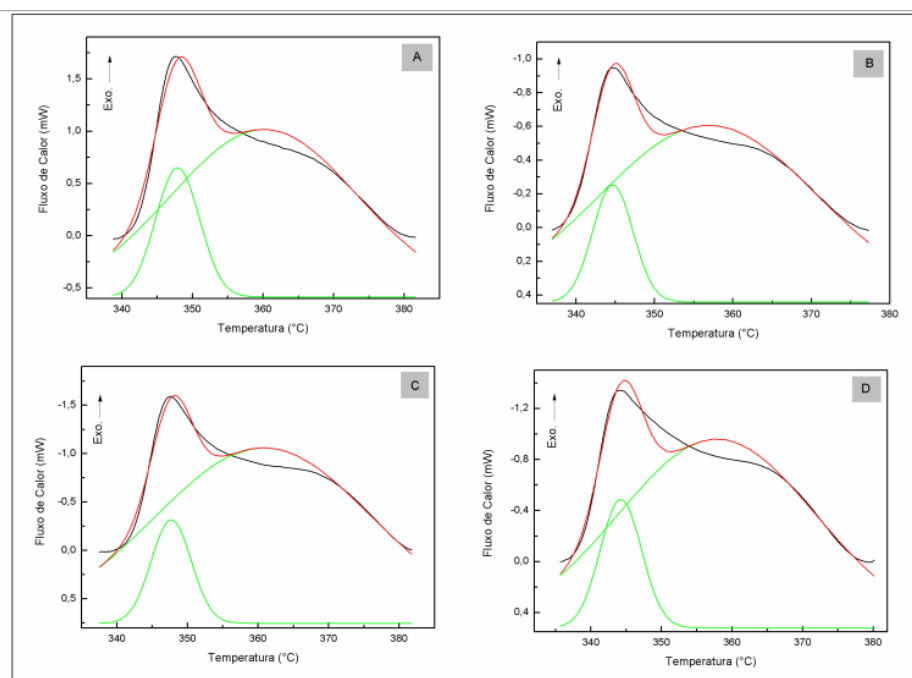
Fonte: do próprio autor.

FIGURA 24: Deconvoluções das curvas DSC do vidro TLWN6, obtidas para taxa de aquecimento $5,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com diferentes tamanho de partículas: (A) $< 38\text{ }\mu\text{m}$, (B) $38\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$, (C) $45\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$ e (D) $63\text{--}75\text{ }\mu\text{m}$.



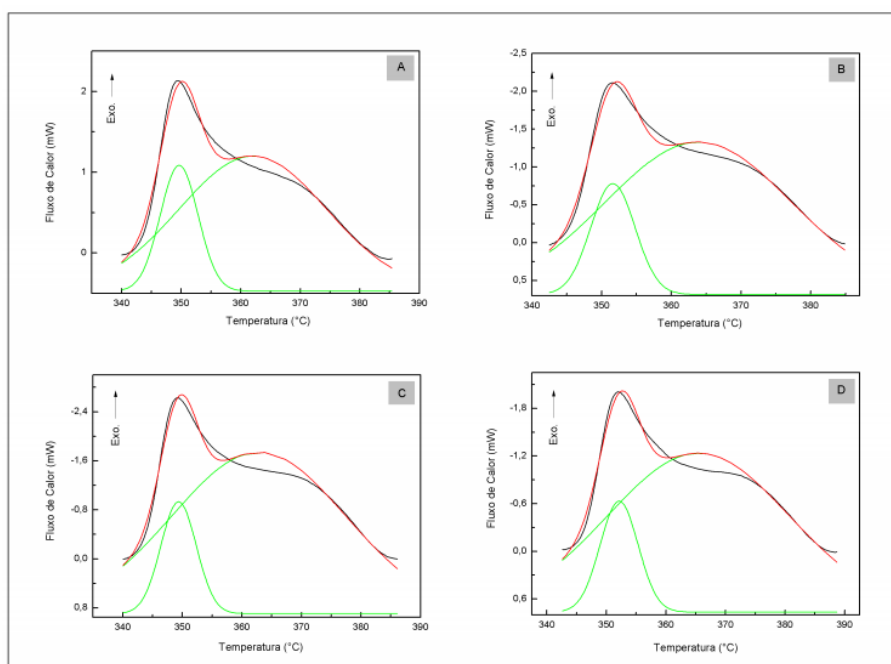
Fonte: do próprio autor.

FIGURA 25: Deconvoluções das curvas DSC do vidro TLWN6, obtidas para taxa de aquecimento $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com diferentes tamanho de partículas: (A) $< 38\text{ }\mu\text{m}$, (B) $38\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$, (C) $45\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$ e (D) $63\text{--}75\text{ }\mu\text{m}$.



Fonte: do próprio autor.

FIGURA 26: Deconvoluções das curvas DSC do vidro TLWN6, obtidas para taxa de aquecimento $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com diferentes tamanho de partículas: (A) $< 38\text{ }\mu\text{m}$, (B) $38\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$, (C) $45\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$ e (D) $63\text{--}75\text{ }\mu\text{m}$.



Fonte: do próprio autor.

Após o processo de deconvolução das curvas, o primeiro pico de cristalização da amostra TLWN6, parâmetro representado como Tp_1 na Tabela 09, foi decomposto em dois picos de cristalização, Tp_1 e Tp_2 e os outros dois picos das amostras, representados na Tabela 09 como Tp_2 e Tp_3 passaram a ser Tp_3 e Tp_4 na Tabela 10, respectivamente. Essa tabela resume as temperaturas de pico de cristalização deste vidro para diferentes taxas de aquecimento e diferentes tamanhos de partícula e acrescenta o novo pico de cristalização encontrado.

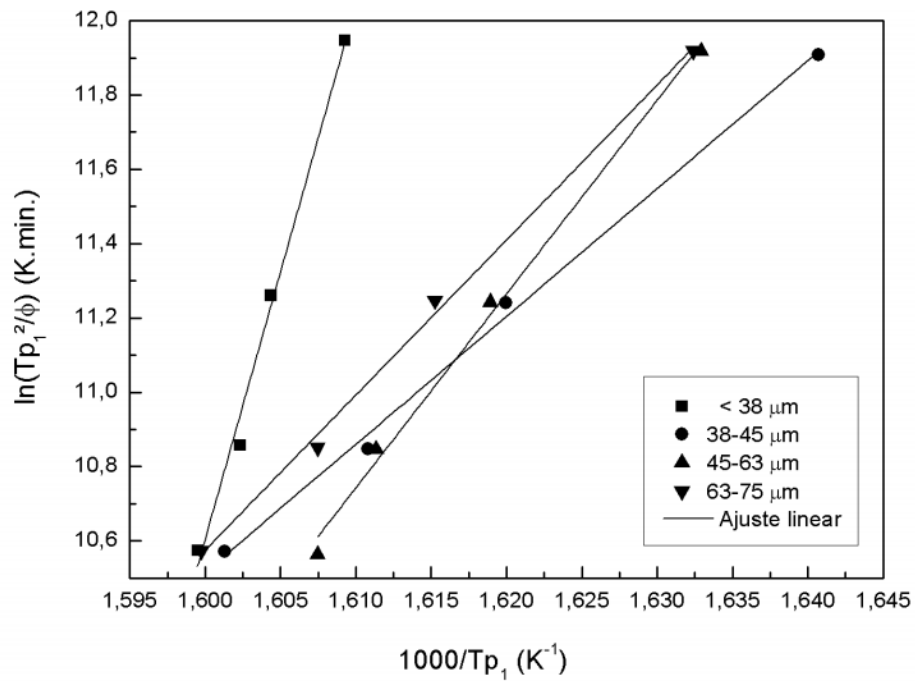
TABELA 10: Temperaturas de cristalização para o vidro TLWN6, obtidas para diferentes tamanhos de partículas e para taxas de aquecimento de 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 °C.min⁻¹.

Taxa (°C.min ⁻¹)	Tamanho (μm)	Tp_1 (°C)	Tp_2 (°C)	Tp_3 (°C)	Tp_4 (°C)
2,5	< 38	343	352	383	401
	38 – 45	340	353	383	400
	45 – 63	339	352	384	402
	63 – 75	339	353	386	401
5,0	< 38	350	358	392	411
	38 – 45	349	357	392	412
	45 – 63	345	358	393	412
	63 – 75	344	359	395	414
7,5	< 38	348	361	396	416
	38 – 45	350	362	398	417
	45 – 63	349	362	399	418
	63 – 75	344	358	398	418
10,0	< 38	350	363	399	421
	38 – 45	349	363	401	422
	45 – 63	351	364	402	423
	63 – 75	352	366	403	424

Fonte: do próprio autor.

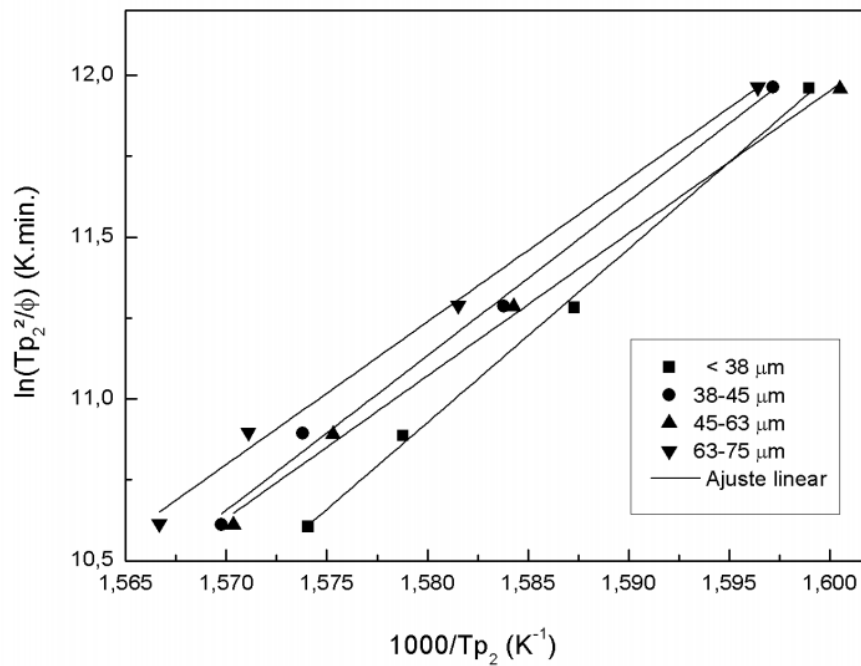
Com os dados da Tabela 10, as energias de ativação associadas aos quatro picos de cristalização do vidro TLWN6 foram determinadas, utilizando a equação de Kissinger (3.56). A Figura 27 mostra o gráfico de $\ln\left(\frac{Tp_1^2}{\phi}\right)$ versus $1000/Tp_1$ para o primeiro pico de cristalização e as Figuras 28, 29 e 30 mostram o terceiro e quarto pico de cristalização, respectivamente. Os pontos representam os resultados experimentais extraídos da Tabela 10 e as retas são os ajustes lineares dos picos. A energia de ativação foi calculada por intermédio do coeficiente angular das retas obtidas por regressão linear dos gráficos.

FIGURA 27: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_{p1}^2}{\phi}\right) \times 1000/T_{p1}$ para o primeiro pico de cristalização, T_{p1} , do vidro TLWN6, para diferentes tamanho de partículas.



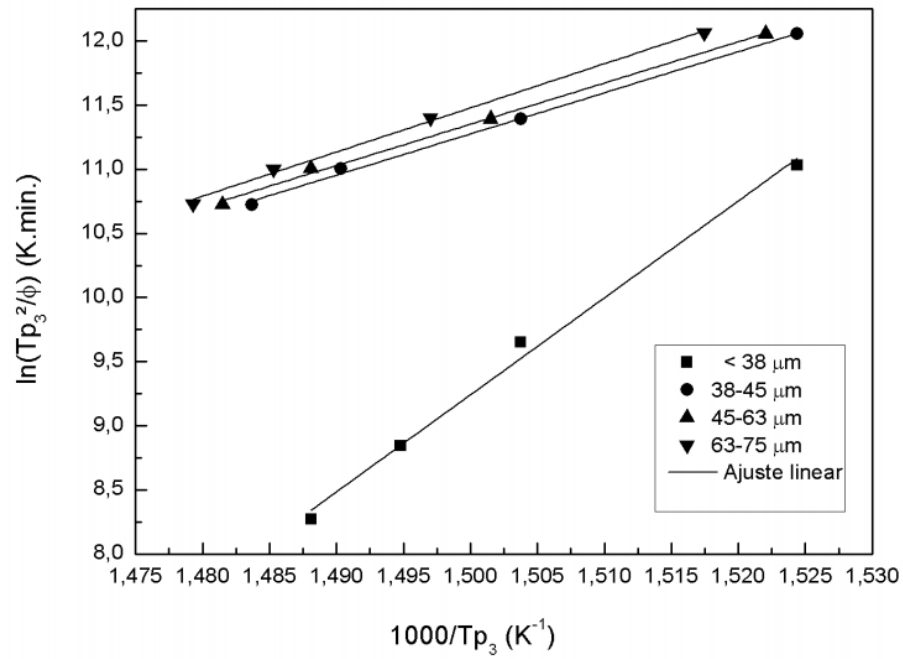
Fonte: do próprio autor.

FIGURA 28: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_{p2}^2}{\phi}\right) \times 1000/T_{p2}$ para o segundo pico de cristalização, T_{p2} , do vidro TLWN6, para diferentes tamanho de partículas.



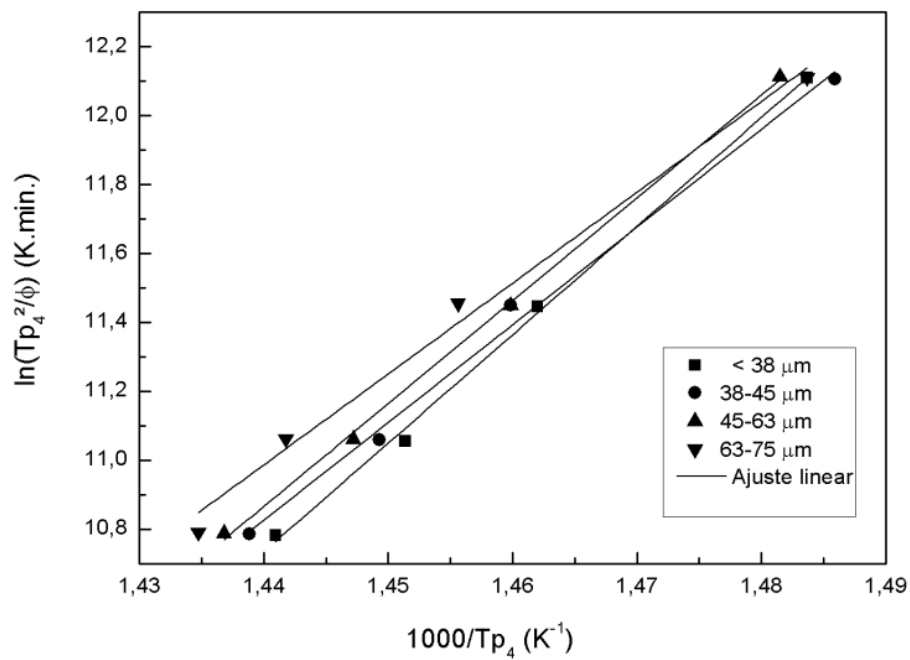
Fonte: do próprio autor.

FIGURA 29: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_p^{3^2}}{\phi}\right) \times 1000/T_p$ para o terceiro pico de cristalização, T_{p3} , do vidro TLWN6, para diferentes tamanho de partículas.



Fonte: do próprio autor.

FIGURA 30: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_p^{4^2}}{\phi}\right) \times 1000/T_p$ para o quarto pico de cristalização, T_{p4} , do vidro TLWN6, para diferentes tamanho de partículas.



Fonte: do próprio autor.

A Tabela 11 apresenta as energias de ativação E_1 , E_2 , E_3 e E_4 , associadas aos quatro picos de cristalização do vidro TLWN6. Foram obtidas pelo método de Kissinger utilizando a equação (3.56), a partir das medidas de DSC realizadas pelo método não isotérmico e mostram em quais energias ocorre o crescimento de cristais para cada fase cristalina. Observou-se um decréscimo pequeno no valor da energia de ativação, conforme o aumento do tamanho de partícula, para todos os picos de cristalização estudados. Os valores são razoáveis, levando-se em consideração que a energia de ativação é uma característica da fase cristalina e, portanto, naturalmente não pode sofrer uma alteração brusca em seu valor. No entanto, partículas menores que 38 μm apresentaram valores elevados de energia de ativação.

TABELA 11: Valores das energias de ativação associadas aos picos de cristalização do vidro TLWN6 para diferentes tamanhos de partículas.

Tamanho (μm)	E_1 (kJ.mol^{-1})	E_2 (kJ.mol^{-1})	E_3 (kJ.mol^{-1})	E_4 (kJ.mol^{-1})
< 38	837 ± 4	446 ± 1	628 ± 1	261 ± 1
38 – 45	433 ± 1	397 ± 1	266 ± 1	248 ± 1
45 – 63	347 ± 1	366 ± 1	267 ± 2	235 ± 2
63 – 75	286 ± 1	354 ± 1	286 ± 1	219 ± 1

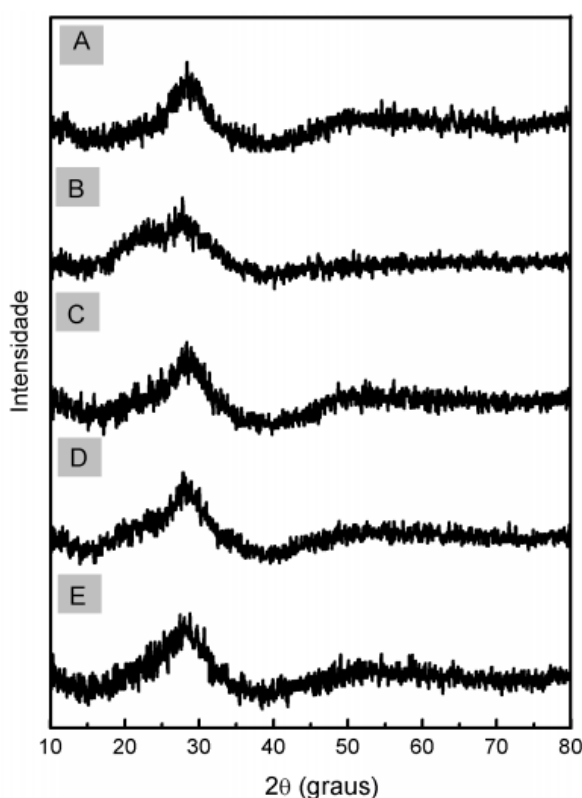
Fonte: do próprio autor.

5.2 Difractometria de Raios X

Os vidros do sistema TLWN foram estudados por difratometria de Raios X, objetivando analisar o estado vítreo, verificando a característica amorfa ou cristalina da matriz, devido aos tratamentos térmicos realizados. A Figura 31 apresenta os difratogramas para as amostras TLWN2, TLWN4 e TLW, tratadas a diferentes temperaturas, durante 5 minutos. As temperaturas de tratamento térmico foram escolhidas de acordo com a região dos picos exotérmicos apresentados no experimento de DSC. Em todas as curvas nota-se a presença de um halo em torno de $2\theta = 25^\circ$, característica de materiais amorfos. Conforme a Figura 19 e a Tabela 07, os vidros TLWN2, TLWN4 e TLW apresentam um primeiro pico exotérmico em torno de 360 $^\circ\text{C}$ e um segundo em torno de 400 $^\circ\text{C}$, exceto o vidro TLW, que somente apresenta o primeiro pico. Tratamentos térmicos foram realizados, visando promover a cristalização para estudo das fases cristalinas. Entretanto, o resultado dos DRX não comprovaram o surgimento dessas fases, conforme pode ser visto na Figura 31. Diante deste fato, três possibilidades para o não aparecimento das fases passam a ser analisadas: a primeira é em relação ao forno que foi realizado o tratamento. Como descrito nos procedimentos experimentais, o forno de tratamento térmico

utilizado foi um forno mufla. A calibração deste forno estava apresentando problemas, de modo que todos os tratamentos realizados em seu interior foram acompanhados com um termopar e a temperatura de tratamento térmico considerada foi a apresentada no termopar. A segunda é que o tempo de tratamento térmico não foi suficiente para promover cristalização no vidro. De fato, os eventos exotérmicos do vidro TLWN6 foram estudados separadamente e, por precaução, o tempo de tratamento térmico neste vidro foi aumentado para 10 minutos. Notou-se o surgimento de fases cristalinas em todas as temperaturas analisadas. Entretanto, esta continua sendo apenas uma hipótese. A terceira e última possibilidade está relacionada aos picos exotérmicos não representarem picos de cristalização, mas sim, qualquer outro evento exotérmico. Neste caso, os tratamentos térmicos não poderiam, de qualquer forma, promover a cristalização destes vidros.

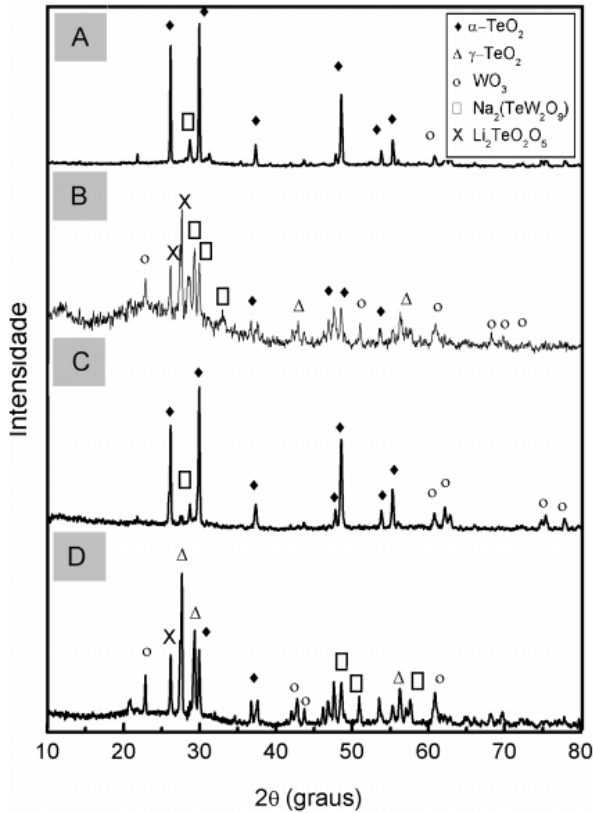
FIGURA 31: Difratoograma de raios X do vidro: (A) e (B) TLWN2, tratado à 360 e 400 °C, respectivamente; (C) e (D) TLWN4, tratado à 360 e 400 °C, respectivamente e (E) TLW, tratado a 360 °C.



Fonte: do próprio autor.

A Figura 32 apresenta os difratogramas para as amostra TLWN6, tratadas a diferentes temperaturas, durante 10 minutos. As temperaturas de tratamento térmico foram escolhidas de acordo com a região dos picos exotérmicos apresentadas nas medidas de DSC, utilizando os dados da Tabela 10, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

FIGURA 32: Difratograma de raios X do vidro TLWN6 tratado termicamente a (A) 420 °C, (B) 400 °C, (C) 360 °C e (D) 340 °C. O tamanho de partículas utilizado foi entre 38–45 μm .



Fonte: do próprio autor.

A Tabela 12 apresenta os picos de difratômetro de raios X dos percussores do vidro TLWN6 e dos demais componentes inseridos. Estes resultados foram utilizados para indexar as fases cristalinas apresentadas na Figura 32.

TABELA 12: Picos característicos de difratômetro de raios X.

Composição (μm)	Picos Característicos 2 θ (graus)						
$\alpha\text{-TeO}_2$	26	30	37	48	54	55	
$\gamma\text{-TeO}_2$	20,7	23	27,8	29	43	56	
WO_3	23	24	29	34	41	42	62 68
$\text{Na}_2(\text{TeW}_2\text{O}_9)$	28,5	30,6	32	49	58		
$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$	16,6	20,4	26	29			

Fonte: do próprio autor.

Analisando o difratograma apresentado na Figura 32, verificamos à princípio que a fase $\text{Na}_2(\text{TeW}_2\text{O}_9)$ se forma em todos os tratamentos realizados, aparecendo em maior concentração em 400 °C e aparecendo em torno de $2\theta=30^\circ$, correspondente ao terceiro pico de cristalização do vidro TLWN6 (sem levarmos em consideração a deconvolução do primeiro pico).

Em torno de 360 °C, onde se encontra o primeiro pico de cristalização (sobrepuesto), observamos a formação de duas diferentes fases cristalinas: a fase α -TeO₂ (paratelerito) e a fase WO₃. Também aparece um pico indexado pela fase Na₂(TeW₂O₉), porém em menor intensidade, sendo este vidro dominado pelas duas primeiras fases cristalinas nesta temperatura de tratamento térmico, o que está de acordo com todo o tratamento dado a este pico, durante as análises de DSC, no que se refere à deconvolução. A fase Li₂Te₂O₅ surge para dois tratamentos térmicos: a 340 e 400 °C. Verifica-se também que tanto a fase WO₃ quanto a fase α -TeO₂ se formaram para todos os tratamentos térmicos, sendo apresentadas em todos os difratogramas. Em vidros teluritos, a fase γ -TeO₂ se forma para baixas temperaturas de tratamento térmico e à medida que aumenta-se a temperatura, esta fase começa a desaparecer, dando lugar à fase α -TeO₂ (Figura 32 (A)), à qual caracteriza a matriz como uma vitrocerâmica e evidencia que a fase γ -TeO₂ foi completamente cristalizada e, em seguida, transformada em α -TeO₂.

5.3 Espectroscopia no Infravermelho

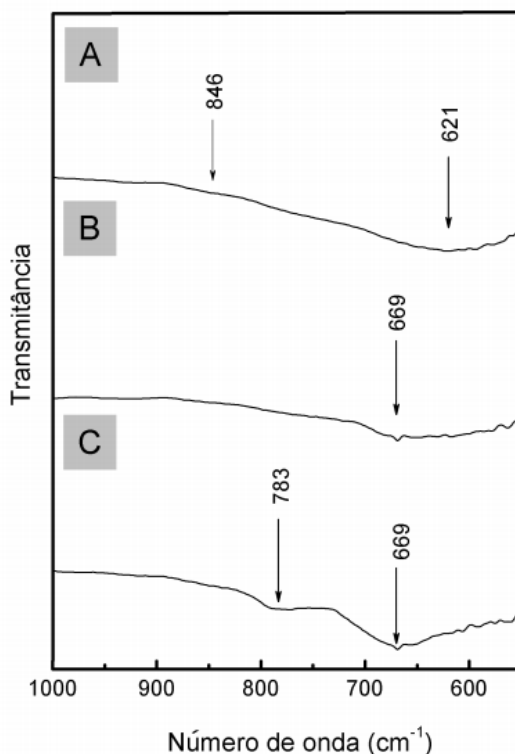
Para se obter vidros teluritos de uma forma mais fácil em laboratório são utilizados óxidos modificadores na matriz vítrea. Os óxidos de lítio e sódio colaboram para que isto ocorra: o primeiro, por ter caráter iônico, modifica a estrutura da rede, quebrando ligações e o segundo, por ser um excelente fundente. Formadores de rede como o TeO₂ costumam exibir alta força de ligação em comparação com seus modificadores. Os modificadores incorporam na matriz oxigênios não-ligantes, cuja introdução é responsável pela diminuição da conectividade do poliedro formador da estrutura vítrea, o que implica diretamente na diminuição da temperatura de transição vítrea. Comparados com vidros TW, vidros teluritos do sistema TLWN exibem T_g em torno de 300 °C, enquanto a T_g do vidro TW está em 350 °C. Então, de certa forma, as forças de ligação Te-O diminuem devido à incorporação de modificadores. Dessa forma, a espectroscopia no infravermelho se faz importante para confirmar ou não possíveis mudanças estruturais para os vidros estudados, devido à esta diminuição de conectividade.

A variação no número de coordenação do átomo de telúrio com o aumento da concentração do modificador de rede, desloca a banda em 640 cm⁻¹ para a menor frequência em 610 cm⁻¹. Durante a transição TeO₄ para TeO₃ pode ocorrer a formação de oxigênios não-ligantes (NBO), sendo identificados por uma banda de absorção entre 600–560 cm⁻¹ devido às vibrações de estiramento das ligações do tipo Te-NBO [56]. Considerando que a rede vítrea deve ter como formador o óxido de telúrio, esperamos encontrar os seguintes poliedros em sua estrutura: bipirâmides trigonais TeO₄, grupos deformados TeO₄, pirâmides trigonais TeO₃ ou combinações

entre estes. O TeO_2 puro apresenta uma banda em 635 cm^{-1} , resultado de vibrações da estrutura particular de bipirâmide trigonal do grupo TeO_4 e a presença de um par de elétrons livres em uma das posições de ligação. O alargamento da banda diminui a repulsão nesta zona. Essas forças repulsivas representam a causa da vitrificação do TeO_2 puro [57].

Análises da estrutura dos vidros TLWN2, TLWN4, TLWN6 e TLW foram realizadas por espectroscopia no infravermelho, em um intervalo espectral entre 1000 a 550 cm^{-1} . Recorrentemente a literatura apresenta trabalhos realizados na região de 400 a 1000 ou 1200 cm^{-1} , entretanto a restrição neste intervalo foi necessária, devido a um problema técnico do espectrômetro utilizado para a análise, que impossibilitava a medição no intervalo de 400 a 550 cm^{-1} . Dessa forma, as possíveis bandas que poderiam ser encontradas em torno de 440 e 425 cm^{-1} , correspondentes à fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$, a banda de absorção em 498 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações simétricas das ligações Te-O-Te e as absorções em torno de 515 cm^{-1} correspondentes às vibrações das ligações Te-O-W não aparecerão aqui. A Figura 33 ilustra os espectros do vidro TLWN6 tratados em torno dos três picos de cristalização da Tabela 08, por 10 minutos, em forno convencional. O tamanho de partícula utilizado foi $38\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$ e a taxa de aquecimento de referência na Tabela 08 é a de $5,0\text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$.

FIGURA 33: Espectros no infravermelho do vidro TLWN6, tratados termicamente: (A) $345\text{ }^\circ\text{C}$, (B) $393\text{ }^\circ\text{C}$ e (C) $411\text{ }^\circ\text{C}$. Medidas realizadas para partículas com $38\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$.

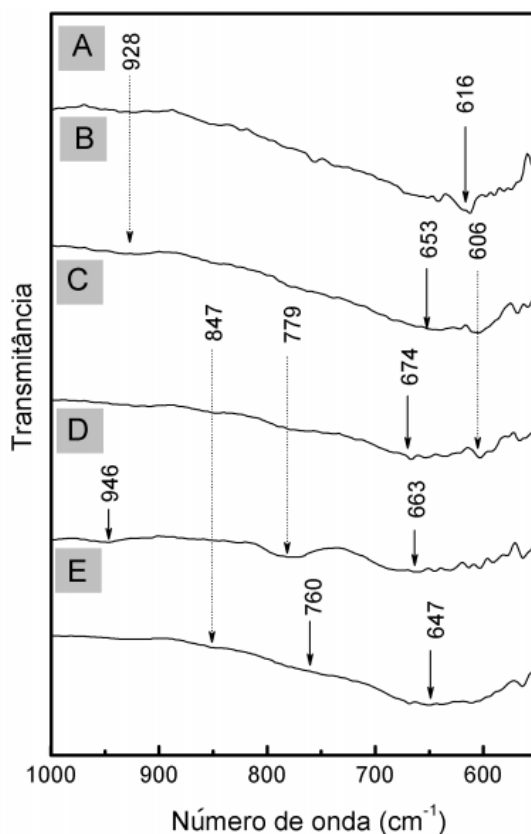


Fonte: do próprio autor.

Observou-se uma banda de absorção em 621 cm^{-1} e outra em 669 cm^{-1} , para tratamentos a 345 e $393\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Segundo a literatura [58], a fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ é caracterizada por duas bandas de absorção bem definidas próximas a 660 cm^{-1} e 780 cm^{-1} . Para o tratamento a $411\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi evidenciada uma banda de absorção em 783 cm^{-1} , confirmando a presença da fase cristalina em questão. A banda de absorção em 783 cm^{-1} é atribuída ao *stretching* simétrico das ligações O–Te–O da estrutura cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ [59]. Bandas localizadas em torno de 615 cm^{-1} referem-se às vibrações do grupo TeO_6 [60]. As bandas em torno de 850 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétricas W–O das ligações W–O–W entre átomos de tungstênio com coordenação seis $\text{O}=\text{WO}_5$ [61]. Observou-se que com o aumento da temperatura do tratamento térmico, as bandas de absorção são mais definidas e tendem a ser mais estreitas.

A Figura 34 apresenta os espectros dos vidros TLWN2, TLWN4 e TLW, tratados a diferentes temperaturas, T_p , correspondente aos picos de cristalização desses vidros: (A) e (B) são espectros do vidro TLWN2 tratado a 360 e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente; (C) e (D) são espectros do vidro TLWN4 tratado a 360 e $390\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente e (E) corresponde ao espectro do vidro TLW, tratado a $360\text{ }^{\circ}\text{C}$.

FIGURA 34: Espectros no infravermelho dos vidros: (A) e (B) TLWN2, (C) e (D) TLWN4 e (E) TLW, tratados termicamente: (A) $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, (B) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, (C) $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, (D) $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (E) $360\text{ }^{\circ}\text{C}$. Medidas realizadas para partículas com $38\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$.



Para o vidro TLWN2, verificou-se absorções em 616 cm^{-1} que correspondem às vibrações do grupo TeO_6 . Absorções em torno de 928 cm^{-1} surgiram nos dois tratamentos térmicos e estão relacionadas com as vibrações W-O . As bandas em torno de 770 cm^{-1} que aparece no vidro TLWN4 indicam a presença de grupos Te=O , estiramento simétrico das ligações O-Te-O em átomos de telúrio de três coordenadas O=TeO_2 ($\alpha\text{-TeO}_2$) [61], assim como as bandas em torno de 660 cm^{-1} no vidro TLWN4 e 760 cm^{-1} que aparecem no vidro TLW, dizem respeito à fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ que também aparecem no vidro TLWN6, na Figura 33. Nota-se uma banda larga em 647 cm^{-1} no vidro TLW que, de acordo com a literatura [61], as absorções próximas a 650 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétricas Te-O das ligações Te-O-Te entre dois grupos de TeO_4 . Assim como no vidro TLWN6, as três bandas recorrentes em torno de 847 cm^{-1} nos vidros TLWN4 e TLW10 são atribuídas às vibrações de estiramento assimétricas W-O . Bandas de absorção em 606 cm^{-1} nos vidros TLWN2 e TLWN4 são referentes às vibrações das unidades tetragonais TeO_4 e em 653 cm^{-1} no vidro TLWN2 corresponde às vibrações do grupo Te-O . Por fim, a absorção em 946 cm^{-1} no vidro TLWN4 não foi identificada.

Capítulo 6

Considerações Finais

Vidros teluritos do sistema $80\text{TeO}_2-(10-x)\text{Li}_2\text{O}-10\text{WO}_3-x\text{Na}_2\text{O}$ foram sintetizados pelo método de resfriamento rápido para composições de $x = 0, 2, 4, 6$ e 10% mol e estudados conforme suas propriedades estruturais e térmicas. A adição do óxido de lítio (Li_2O) e óxido de sódio (Na_2O) na matriz foi escolhida devido às propriedades fundentes destes óxidos, facilitando a formação do vidro e diminuindo a temperatura de transição vítrea. O vidro TLWN6 foi escolhido como um representativo do sistema para o estudo das propriedades térmicas, devido a este apresentar um número maior de picos cristalinos. Diferentes tamanhos de partículas e diferentes taxas de aquecimento foram adotadas para estudar as propriedades térmicas por meio de DSC. Os termogramas mostraram que o tamanho de partícula influencia na temperatura de transição vítrea, assim como a taxa de resfriamento, que desloca a posição de T_g para temperaturas mais altas, quanto mais rápido for o resfriamento. Verificou-se que o incremento do óxido de sódio na matriz provoca um aumento de eventos exotérmicos, onde alguns ficaram caracterizados como cristalização. Deconvoluções foram realizadas utilizando funções gaussianas para separar os picos sobrepostos da amostra TLWN6. Ficou evidente, por intermédio da análise dos termogramas, que os vidros teluritos deste sistema não possuem boa estabilidade térmica, quando comparados a vidros clássicos como os silicatos, sendo susceptíveis à mudanças estruturais quando submetidos à uma variação brusca de temperatura. Gráfico de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) \times 1000/T_p$ foram traçados para se obter as quatro energias de ativação para as fases cristalinas do vidro TLWN6. Utilizou-se o modelo de JMAK e particularmente, a equação de Kissinger foi empregada. Verificou-se que as energias de ativação não variam bruscamente em função do tamanho de partícula utilizando, por esta ser uma característica da fase cristalina. Apenas para o tamanho de partícula menor que $38\text{ }\mu\text{m}$ a energia de ativação apresentou um valor muito diferente dos demais obtidos para outros tamanhos de partículas. Tratamentos térmicos foram realizados durante 5 a 10 minutos em todos os vidros do sistema, em torno dos máximos dos principais picos exotérmicos, no intuito

de promover a cristalização e surgimento de fases cristalinas. Análises de DRX confirmaram o estado amorfo dos vidros TLWN2, TLWN4 e TLW para os tratamentos térmicos realizados por 5 minutos nestes vidros, colocando uma questão que poderá ser estudada futuramente, no caso, aumentando o tempo de tratamento térmico nestes vidros e realizando novas medidas de DRX até que se obtenha as fases cristalinas. Por outro lado, tratamentos térmicos durante 10 minutos efetuados para o vidro TLWN6, provocaram o surgimento de diferentes fases cristalinas dispersas na matriz: $\text{Na}_2(\text{TeW}_2\text{O}_9)$, $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, WO_3 , $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$. Observou-se que a fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$ desponta para baixos tratamentos térmicos e vai diminuindo seu intervalo de aparecimento na matriz, conforme aumenta-se a temperatura de tratamento térmico, até o momento em que cristaliza-se completamente, dando lugar à fase cristalina paratelerito $\alpha\text{-TeO}_2$ e que à exceção da fase $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, que só aparece em 2 tratamentos térmicos, todas as outras fases cristalinas estão presentes nos quatro tratamentos térmicos realizados para este vidro. Medidas de FTIR para o vidro TLWN6 mostraram uma banda de absorção em 621 cm^{-1} e outra em 669 cm^{-1} , atribuídas à existência da fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$, conforme mostradas nos difratogramas de raios X. O espectrômetro em que a medida foi realizada possuía uma restrição técnica que impossibilitava realizar medidas na região entre 400 a 550 cm^{-1} . Dessa forma, de acordo com a literatura, as bandas que poderiam ser encontradas em torno de 440 e 425 cm^{-1} e que corresponderiam à fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$, a banda de absorção em 498 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações simétricas das ligações Te-O-Te e as absorções em torno de 515 cm^{-1} que corresponderiam às vibrações das ligações Te-O-W não puderam ser obtidas. Por outro lado, foram evidenciadas bandas em torno de 615 cm^{-1} referentes às vibrações do grupo TeO_6 e em 850 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento assimétricas W-O das ligações W-O-W entre átomos de tungstênio com coordenação seis O=WO_5 . Como sugestão para trabalhos futuros, fica, antes de mais nada, destacada a relativa facilidade em sintetizar este sistema e a falta de estudos publicados. Poderia ser realizado um estudo detalhado da nucleação desses vidros, promovendo tratamento térmico nas diferentes amostras do sistema, entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de início de cristalização. Alguns parâmetros poderiam ser obtidos, tais como: raio do embrião, barreira energética, altura dos picos exotérmicos, bem como a energia livre em função do raio do embrião. Esse mesmo estudo poderia ser realizado abordando a Teoria de Nucleação Adiabática (TNA) ou a Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CD-CNT). Para aprofundar o estudo da cristalização, cálculos de fração de volume cristalizado precisam ser efetuados, utilizando a teoria de JMAK, bem como a obtenção dos coeficientes de Avrami, que determinam o mecanismo de cristalização na matriz; se esta é superficial ou volumétrica. Ainda caberiam ser efetuadas medições de microscopia eletrônica de varredura nesses vidros,

tratados termicamente, no intuito de se comprovar o mecanismo de cristalização obtidos por intermédio do parâmetro de Avrami. Medidas de dilatométrica seriam necessárias para averiguar melhor a questão da estabilidade térmica, além de espectroscopia Raman, que também deveria ser realizada para complementar as medidas de FTIR.

Referências

- [1] ARAÚJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 325–329, 1997.
- [2] SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [3] 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**, New York, v. 373, p. 211–216, 2006.
- [4] MURUGAN, G. S.; OHISHI, Y. $\text{TeO}_2\text{--BaO--SrO--Nb}_2\text{O}_5$ glasses: a new glass system for waveguide devices applications. **Journal of Non-crystalline Solids**, Oxford, v. 341, n. 1–3, p. 86–92, 2004.
- [5] WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, New York, v. 3, p.187–203, 1994.
- [6] THOMAS, P. A. The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, $\alpha\text{-TeO}_2$. **Journal Physics C: Solid State Physics**, Oxford, v. 21, p. 4611–4627, 1988.
- [7] EL-MALLAWANY, R. **Tellurite glasses handbook: physical properties and data**. USA: CRC Press LLC, 2002.
- [8] 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: $\gamma\text{-TeO}_2$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 61, n. 9, p. 1499–1507, 2000.
- [9] MIRGORODSKY, A. P.; MERLE-MÉJEAN, T.; CHAMPARMAUD, J. C.; THOMAS, P.; FRIT, B. Dynamics and structure of TeO_2 polymorphs: model treatment of paratellurite

- and tellurite; raman scattering evidence for new γ and δ phases. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 61, p. 501–509, 2000.
- [10] PRASAD, N.S. et al. Preform fabrication and drawing of KNbO_3 modified tellurite glass fibers. **Journal of Non-crystalline Solids**, Oxford, v. 352, n. 19, p. 519–523, 2006.
- [11] LAWN, B. R. **Fracture of brittle solids**. New York: Cambridge University Press, 1995.
- [12] ALVES, O. L. Vidros. **Cadernos Temáticos – Química Nova na Escola**. São Paulo, v.1, p. 9–20, 2001.
- [13] LEBEDEV, A. A. The polymorphism and annealing of glass. **Tr. Gos. Opt. Inst.**, New York, v. 2, n. 10, p. 1–20, 1921.
- [14] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 54, p. 3841–3851, 1932.
- [15] SANCHES, R. C. **Estudos não-isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$** . 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Ilha Solteira, 2007.
- [16] AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**, São Paulo: CETEV – Centro Técnico de Elaboração do Vidro, 2000.
- [17] 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.
- [18] ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: Port Chester Melbourne, 1991.
- [19] ZANOTTO, E. D. Ensino e pesquisa em materiais vítreos no Brasil. In: SEMINÁRIO SOBRE ENSINO DE METALURGIA E MATERIAIS, 1991, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 1991. p. 101–112.
- [20] STANWORTH, J. E. Tellurite glasses. **Journal of the Society of Glass Technology**, Chapeltown, v. 38, p. 425, 1954.
- [21] YAMANE, M.; ASAHARA, Y. **Glass for photonics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- [22] HEO, J. et al. Spectroscopic analysis of the structure and properties of alkali tellurite glasses. **Journal of the American Ceramics Society**, Westerville, v. 75, n. 2, p. 277–281, 1992.

- [23] VILEGAS, M. A.; NAVARRO, J. M. F. Physical and structural properties of glasses in the $\text{TeO}_2\text{--TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ system. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 27, p. 2715–2723, 2007.
- [24] CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 221 f. Tese (Doutorado em Ciência Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- [25] LINDQVIST, O. Refinement of structure of $\alpha\text{-TeO}_2$. **Acta Chemica Scandinavica**, Copenhagen, v. 22, n. 3, p. 977, 1968.
- [26] BERTHEREAU, A. et al. Determination of local geometries around tellurium in $\text{TeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ oxide glasses by XANES and EXAFS: investigation of electronic properties of evidenced oxygen clusters by ab initio calculations. **Solid State Chemistry**, Elmsford, v. 126, p. 142–151, 1996.
- [27] ARAUJO, E. B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 20, n. 4, p. 359–362, 1998.
- [28] ZANOTTO, E. D. Nucleação em vidros: modificação e teste da teoria clássica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 34., 1990, Blumenau. **Anais...** Blumenau: ABC, 1990. p. 625–634.
- [29] ZANOTTO, E. D. Nucleação isotérmica e adiabática, cristalização interna e superficial de vidros. In: SIMPÓSIO TÉCNICO LATINO-AMERICANO SOBRE FABRICAÇÃO DE VIDRO, 3., 1985, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABVIDRO, 1985. 14 p.
- [30] WOLK, J.; STREY, R. Homogeneous nucleation of H_2O and D_2O in comparison: the isotope effect. **Journal of Physics Chemistry B**, New York, v. 105, p. 230–237, 2001.
- [31] NAVARRO, J. M. F. **El vidrio: constitución, fabricación, propiedades**. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Cerámica y Vidrio, 1985.
- [32] ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, New York, v. 74, n. 2–3, p. 373–394, 1985.
- [33] TURNBULL, D.; COHEN, M. H. Concerning reconstructive transformation and formation of glass. **Journal of Chemistry Physics**, New York, v. 29, n. 5, p. 1049–1054, 1958.
- [34] PAUL, A. **Chemistry of glasses**. 2. ed. Londres: Chapman & Hall, 1995.

- [35] JAMES, P. F. Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, New York, v. 73, n. 1–3, p. 517–540, 1985.
- [36] UHLMANN, D. R. Crystal growth in glass-forming system: a review. In: HENCH, L. L.; FREIMAN, S. W. **Reprinted for advances in nucleation and crystallization in glasses**. New York: The American Ceramic Society – Special Publication, 1982.
- [37] MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D. Nucleação de cristais em silicatos vítreos analisados por diferentes formas da teoria clássica de nucleação. **Cerâmica**, São Paulo, v. 42, n. 271, p. 105–109, 1995.
- [38] MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D. Nucleação clássica incluindo a variação da energia superficial como o tamanho do núcleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMAT, 9., 1990, Águas de São Pedro. **Anais...** Águas de São Pedro: IPEN, 1990. p. 504.
- [39] MEYER, E.; SOARES, V. Applicability of the adiabatic nucleation theory to glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, New York, n. 356, p. 2908–2914, 2010.
- [40] BRASIL, V. B.; MEYER, E. Test of the adiabatic nucleation model in SeTe and GeSnSe glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, New York, n. 348, p. 7–10, 2004.
- [41] MEYER, E.; SOARES, V. Adiabatic nucleation in devitrifying fragile oxide glasses. **Physics Status Solidi C** 8, Weinheim, n. 11-12, p.3123–3126, 2011.
- [42] STEWART, D. E. Advances in nucleation and crystallization in glasses. **American Ceramic Society**, Westerville, v. 237, p. 69, 1971.
- [43] ZANOTTO, E. D. Crystallization of liquids and glasses. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 22, n. 2, 1992.
- [44] FOKIN, V. M. et al. 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.
- [45] ZANOTTO, E. D. The applicability of the general theory of phase transformation to glass crystallization. **Thermochimica Acta**, Rostock, n. 280–281, p. 73–82, 1996.
- [46] ÇELIKBILEK, M.; ERSUNDU, A. E.; SOLAK, N. AYDIN, S. Crystallization kinetics of the tungsten–tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Istanbul, n. 357, p. 88–95, 2011.

- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] CHENG, K. Determining crystallization kinetic parameters of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass from derivative differential thermal analysis curves. Department of Materials Science and Engineering and Beckman Institute for Advanced Science and Tecnology, University of Illinois, USA. **Materials Science and Engineering B60**, Lausanne, v. 60, n. 3, p. 194 – 199, 1999.
- [50] HENDERSON, D. W. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 30, n. 3, p. 301–315, 1979.
- [51] HÖHNE, G.; HEMMNINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H. J. **Differential scanning calorimetry**. Germany: Springer-Verlag Berlim Heidelberg, 1996.
- [52] CALLISTER Jr., W. D. **Fundamentals of materials science and engineering**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [53] ZHU, D.; RAY; C. S.; ZHOU, W.; DAY, D. Glass transition and fragility of $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Rolla, n. 319, p. 247–256, 2003.
- [54] RAY, C. S.; DAY, D. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis. **Journal of Americ Ceramic Society**, Columbus, v. 73, p. 439–442, 1990.
- [55] SHALTOUT, I.; TANG, Y.; BRAUNSTEIN, R.; ABU-ELAZM, A. M. Structural studies of tungstate-tellurite glasses by Raman spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 56, n. 1, p. 141–150, 1995.
- [56] DIMITROV, V.; DIMITRIEV, Y.; ARNAUDOV, M. IR spectra and structures of tellurite glasses. **Journal of Materal Science**, Sofia, v. 18, p. 1353–1358, 1983.
- [57] MCLAUGHLIN, J. C.; TAGG, S. L.; ZWANZIGER, J. W. The Structure of Alkali Tellurite. **Journal Physics Chemistry B**, Washington, v. 105, p. 67–75, 2001.

- [58] 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.
- [59] IDALGO, E.; ARAÚJO, 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 $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ glass crystallization. **Materials Science and Engineering A: Structural Materials – Properties, Microstructures and Processing**, Switzerland, v. 434, n. 1-2, p. 13-18, 2006.
- [60] O'DONNELL, M. D.; MILLER, C. A.; FURNISS, D.; TIKHOMIROV, V. K.; SEDDON, A. B. Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission, **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 331, p. 48-57, 2003.
- [61] SOKOLOV, V. O.; PLOTNICHENKO, V. G.; DIANOV, E. M.. Structure of $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ glasses. **Inorganic Materials**, New York, v. 43, n. 2, p. 236-256, 2007.