



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDOS NÃO-ISOTÉRMICOS DA CINÉTICA DE
NUCLEAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DE
VIDROS $20\text{Li}_2\text{O}80\text{TeO}_2$.

Rafael Costa Sanches

Orientador: Eudes Borges de Araújo

Ilha Solteira – SP
Agosto de 2007



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDOS NÃO-ISOTÉRMICOS DA CINÉTICA DE
NUCLEAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DE
VIDROS $20\text{Li}_2\text{O}80\text{TeO}_2$.

Rafael Costa Sanches

Orientador: Eudes Borges de Araújo

Dissertação de mestrado apresentada
à Faculdade de Engenharia da Universidade
Estadual Paulista – UNESP, Campus de Ilha
Solteira – SP, do Departamento de Física e
Química, pelo mestrando Rafael Costa Sanches,
como requisito para obtenção do Título de Mestre
em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira – SP
Agosto de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA

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

S211e Sanches, Rafael Costa.
Estudos não-isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros
20Li₂O80TeO₂ / Rafael Costa Sanches. .. Ilha Solteira : [s.n.], 2007
89 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2007

Orientador: Eudes Borges de Araújo
Bibliografia: p. 86-89

1. Vidro. 2. Telúrio. 3. Cristalização. 4. Substâncias amorfas.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

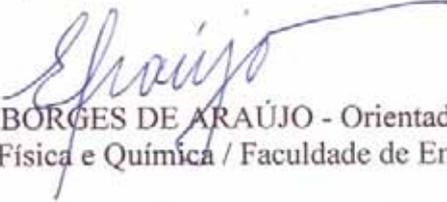
TÍTULO: Estudos não-isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros 20Li20-80Te02.

AUTOR: RAFAEL COSTA SANCHES

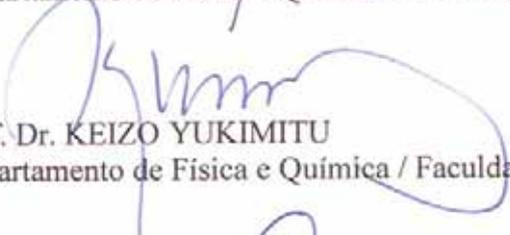
ORIENTADOR: PROF. DR. EUDES BORGES DE ARAÚJO

DATA DA REALIZAÇÃO: 17 DE OUTUBRO DE 2007

Aprovada com parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAÚJO - Orientador

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira


Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira


Prof. Dr. EMERSON MARCELO GIROTTO

Departamento de Química / Universidade Estadual de Maringá

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pois apesar de toda minha rebeldia, imperfeição e fraqueza, tem me amparado e estado sempre comigo nos momentos em que mais precisei de ajuda.

A minha amada mãezinha pelo incentivo, apoio e amor irrestrito.

A minha namorada pelo amor, companheirismo e conforto nos momentos finais e mais difíceis.

Ao professor Dr. Eudes Borges de Araújo pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores, amigos e colegas que fizeram parte de meu cotidiano durante este curso.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

A seguinte dissertação apresenta estudos sobre a cristalização em vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ induzida a partir de tratamentos térmicos realizados em vidros com tamanho de partículas entre $38\mu\text{m}$ e $75\mu\text{m}$, e ainda, vidros nucleados a temperaturas entre 517K e 592K . Os estudos foram conduzidos em duas matrizes vítreas, tratadas e não tratadas termicamente, para aliviar as tensões após o *quenching*, analisando-se a fração cristalizada. Essa análise é feita utilizando-se dos picos de cristalização, obtidos com a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As curvas da fração cristalizada apresentaram, de forma geral, o comportamento esperado: comportamento sigmoideal e diminuição do tempo de cristalização com o aumento da taxa de aquecimento. O cálculo da fração cristalizada foi realizado, primeiramente, considerando-se os picos de cristalização. Entretanto, como o vidro apresenta a cristalização de três fases distintas, foram realizados também estudos considerando curvas gaussianas ajustadas para descrever o pico de cristalização. Em ambos os casos, foi possível calcular-se o expoente de Avrami, que fornece informações acerca dos processos de nucleação e crescimento de cristais.

Abstract

This dissertation presents a study of the crystallization on tellurite 20Li₂O-80TeO₂ glass, process induced by thermal treatments done on glasses with particle size ranging from 38μm to 75μm, and also on heat annealed glasses using temperatures between 517K and 592K. These studies were conducted on two glass matrices, with and without thermal treatment, to alleviate the tension after the quenching, considering the crystallized fraction. This analysis relies on the crystallization peaks, obtained with the Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique. The curves of the crystallized fraction have presented, in general, the expected behavior: sigmoid form and decrease in the crystallization time when the heating rate is increased. The calculation of the crystallized fraction was made, at first, considering the crystallization peaks. However, as the glass shows a crystallization of three different phases, there was a necessity for studies using the Gaussian curves adjusted to the crystallization peaks. In both cases, it was possible to calculate the Avrami exponent, which provides information about the nucleation and the crystal growth process.

Sumário

Introdução.....	7
1. Conceitos Fundamentais.....	10
1.1. Definições de vidro.....	10
1.2. Formação vítrea.....	12
1.2.1. Processo de formação.....	12
1.2.2. Transição vítrea e cristalização.....	12
1.2.3. Mecanismos de cristalização.....	14
1.2.3.1. Nucleação.....	17
1.2.3.2. Crescimento de cristais.....	19
2. Modelos Teóricos de Análise.....	20
2.1. Cálculo da energia de ativação: o método de Kissinger.....	20
2.2. Estudo da fração cristalizada: a equação de Avrami.....	22
2.2.1. Caso isotérmico.....	23
2.2.2. Caso não-isotérmico.....	29
3. Procedimentos experimentais.....	32
3.1. Síntese dos vidros.....	32
3.2. Técnicas de caracterização.....	32
4. Resultados e Discussões.....	35
4.1. Caracterização pela técnica de XRD.....	35
4.2. Caracterização pela técnica de DSC.....	37
4.3. Estudo da fração cristalizada.....	45
4.3.1. Vidro TL1.....	46
4.3.1.1. Análise com o pico de cristalização.....	46
4.3.1.1.1. Efeito do tamanho de partícula.....	46
4.3.1.1.2. Efeito da temperatura de tratamento térmico.....	51
4.3.1.2. Análise da deconvolução do pico de cristalização.....	55
4.3.1.2.1. Efeito do tamanho de partícula.....	55
4.3.1.2.2. Efeito da temperatura de tratamento térmico.....	62
4.3.2. Vidro TL2.....	65
4.3.2.1. Análise com o pico de cristalização.....	65
4.3.2.1.1. Efeito do tamanho de partícula.....	65
4.3.2.1.2. Efeito da temperatura de tratamento térmico.....	68
4.3.2.2. Análise com a deconvolução do pico de cristalização.....	71
4.3.2.2.1. Efeito do tamanho de partícula.....	71
4.3.2.2.2. Efeito da temperatura de tratamento térmico.....	77
4.4. Expoente de Avrami: análise e consequências.....	81
5. Considerações Finais.....	85
6. Referências.....	87

Introdução

Atualmente, muitos materiais têm tido suas propriedades estudadas para as mais diversas aplicações. Os vidros têm despertado grande interesse, por suas aplicações no desenvolvimento de materiais com alto coeficiente óptico não-linear, lasers de alto parâmetro de emissão estimulada, geradores de segundo harmônico, guias de onda, e ainda, chaveamento elétrico^[1].

Apesar do intenso estudo dos vidros na atualidade, é difícil dizer com precisão o início da sua utilização pelo homem. Desde a Idade da Pedra os humanos se utilizavam de vidros naturais para fabricação de ferramentas para caça e defesa. Esses vidros, conhecidos como tectitas e obsidianas, eram formados quando algumas rochas eram fundidas a altas temperaturas e resfriadas rapidamente, o que geralmente ocorre em erupções vulcânicas^[2].

A manufatura de vidros é atribuída aos fenícios, por volta de 7000 a.C^[3]. Segundo relatos de Plínio, grande naturalista romano, em sua enciclopédia “Naturalis Historia” os marinheiros de um barco fenício, ao desembarcarem na costa da Síria, improvisaram fogões sobre a areia fazendo uso de blocos de salitre. Após algum tempo observaram que, sob altas temperaturas, um líquido brilhante escorria e se solidificava rapidamente.

Após várias repetições é que se conseguiu a manipulação desse líquido. As condições desse episódio ofereciam alguns componentes (NaCl, CaO, SiO₂)^[4] que contribuíram para a obtenção de um vidro de baixa qualidade e com um baixo ponto de fusão, e ainda, que possuía uma composição básica (Na₂CaO-SiO₂) utilizada até os dias de hoje^[1].

Após isso, a arte de produzir vidros se difundiu pelo Egito e Mesopotâmia, sendo desenvolvida e consolidada por todos os outros continentes conhecidos. Várias técnicas e um grande aperfeiçoamento foram desenvolvidos na obtenção e produção de materiais vítreos.

Porém, houve pouco desenvolvimento na área científica, não havia a preocupação com o estudo científico das propriedades físicas e químicas desses materiais, até o século XIX^[2,3], quando em 1875 alguns cientistas alemães desenvolveram vidros especiais na Universidade de Jena, na Alemanha, fato que

marca a “infância” da ciência do vidro. O próximo fato marcante na história do vidro foi a publicação do trabalho de Zachariasen, em 1932, propondo a hipótese da rede aleatória e as regras para formação de vidros^[2].

Este trabalho tem como objetivo estudar os processos de nucleação e cristalização em vidros. Especificamente, apresentaremos resultados obtidos para vidros Telureto de Lítio ($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$), não tratados e tratados termicamente após o *quenching*.

Os vidros teluretos são conhecidos na literatura por suas excelentes propriedades ópticas não-lineares^[5] e dependendo da composição, apresentam a geração de terceiro harmônico (χ^3) quase uma ordem de grandeza maior que alguns outros importantes vidros óxidos^[6]. Por isso, suas propriedades elétricas^[7] e estruturais^[8] têm sido investigadas com o intuito de compreender todos os aspectos desse vidro. Atualmente, a fabricação de fibras-ópticas de vidros teluretos é uma realidade, justificando os crescentes estudos desses vidros^[9].

Ainda, há grande interesse na fabricação de vidros óxidos contendo microcristalitos específicos dispersos na matriz vítrea, que são as vitrocerâmicas. Entretanto, a preparação de vitrocerâmicas requer habilidade e conhecimento para que se possa controlar os processos de nucleação e crescimento de cristais em diferentes matrizes vítreas^[10]. Conseqüentemente, é importante conhecer as características físicas e térmicas de interesse, particularmente se esse vidro será aplicado para uma área tecnológica específica. Portanto, o estudo da cristalização nestes vidros justifica-se pela obtenção de vitro-cerâmicas que viabilizam o desenvolvimento de tais dispositivos.

Este trabalho visa apresentar estudos acerca da fração cristalizada (x) em duas matrizes vítreas diferentes do vidro telureto de lítio ($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$). O estudo da fração cristalizada permite analisar os valores de um importante parâmetro térmico, o expoente de Avrami, que fornece informações acerca dos processos de nucleação e crescimento de cristais.

Portanto, veremos a seguir alguns conceitos fundamentais acerca da formação vítrea e dos processos de nucleação e crescimento de cristais, o método de Kissinger para o cálculo da energia de ativação, o estudo da fração cristalizada para os casos isotérmico e não-isotérmico, os procedimentos experimentais seguidos na preparação e caracterização das matrizes vítreas, alguns estudos já

realizados nessas matrizes vítreas, as análises feitas acerca da fração cristalizada com essas matrizes, e por fim, as considerações finais deste trabalho.

1. Conceitos Fundamentais

1.1. Definições de vidro

No meio científico existe grande controvérsia quanto à definição de vidro^[1]. Os termos sólido não-cristalino, sólido amorfo e vidro são usados como sinônimos, porém é necessário que se faça distinção entre esses três termos. Sólidos não-cristalinos podem ser divididos termodinamicamente em duas classes: vidros e sólidos amorfos^[11]. Desta forma um sólido não-cristalino será um vidro quando o ordenamento de sua estrutura a longo alcance for igual à de sua massa fundida. Esta condição, apesar de parecer estranha, é claramente satisfeita quando o vidro é formado pelo sistema tradicional de fusão-resfriamento. Pois, a estrutura aleatória a longo alcance do líquido permanece no material solidificado pelo resfriamento rápido.

Vale lembrar que essa condição não define o método de obtenção, mas sim, refere-se à estrutura do material, pois, por exemplo, sílica pode ser transformada em vidro pelo método da fusão-resfriamento, sol-gel e por deposição de vapor. Os três sólidos obtidos satisfazem a condição, têm propriedades similares e são devidamente chamados de vidros silicatos.

Essa teoria estrutural foi firmada por Zachariasen, em 1932, em seu artigo “The atomic arrangement in glass” (O arranjo atômico em vidros) que propôs que “o arranjo atômico em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresenta ausência de simetria e periodicidade”. A Figura 1b ilustra uma representação bidimensional de um vidro.

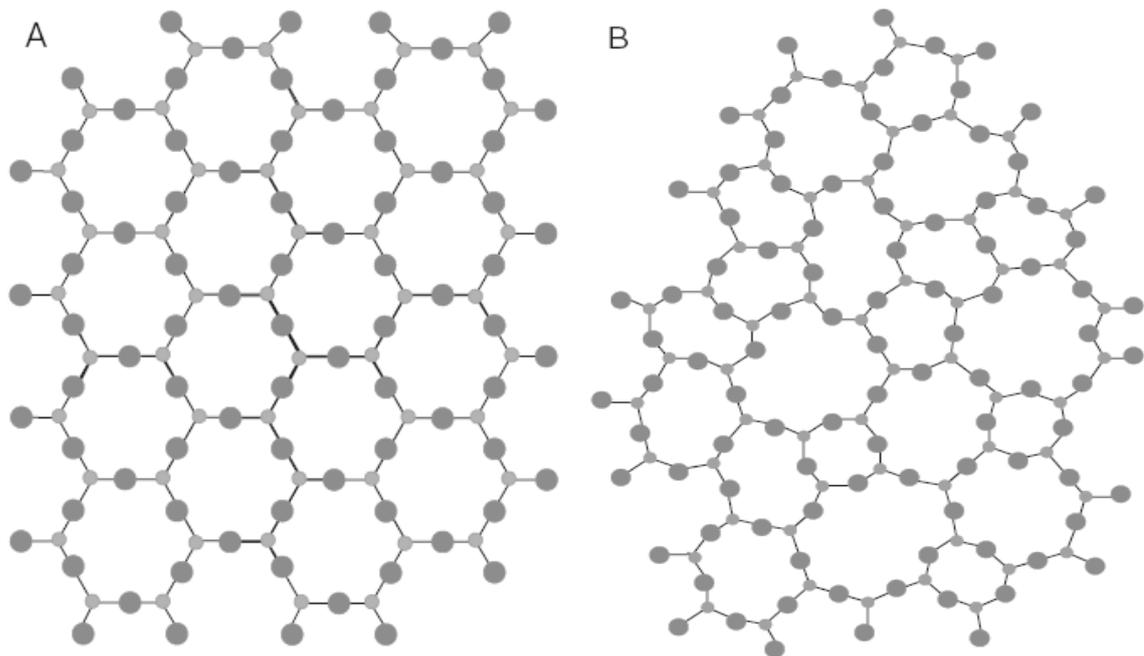


Figura 1 - Representação bidimensional de (a) um arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ^[2]; (b) Modelo clássico de uma rede aleatória de um vidro silicato^[2].

Já os sólidos amorfos são sólidos não-cristalinos que violam essa condição, ou seja, a estrutura do líquido não permanece igual no material sólido.

Dentre as várias definições encontradas na literatura^[2], destacam-se as com caráter operacional e estrutural. A definição operacional diz que “um vidro é um sólido amorfo obtido pelo resfriamento de um líquido sem cristalização”. Já a estrutural, diz apenas que “um vidro é um sólido não-cristalino”. Tanto uma, quanto outra, não é totalmente satisfatória. A primeira necessita ser melhor definida no que diz respeito à obtenção ou modo de preparação, além disso, ao fato de que alguns materiais não-cristalinos não podem ser obtidos a partir do resfriamento, mas necessitam de outros métodos especiais. A segunda, aparentemente simples, é de caráter muito geral. Embora o vidro seja um material não-cristalino, nem todo material não-cristalino é necessariamente um vidro.

A definição mais aceita atualmente no meio científico é dada por Zarzycki: “o vidro é um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea”^[12]. Neste trabalho nos basearemos nessa definição. É importante ressaltar que essa definição considera o aspecto estrutural, pois afirma que o vidro seja um material não-cristalino, e o aspecto fenomenológico, pois nem todo sólido não-cristalino apresenta o fenômeno da transição vítrea.

Quanto ao aspecto estrutural, podemos visualizar na Figura 1a diferença entre um cristal e um vidro. A Figura 1a ilustra um arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 , e a Figura 1b ilustra a estrutura de um vidro de mesma composição, podemos perceber que essa estrutura não apresenta simetria nem periodicidade a longo alcance.

Quanto ao aspecto fenomenológico, precisamos primeiro saber como ocorre a formação vítrea para entendermos o fenômeno de transição vítrea. No próximo tópico temos a descrição do processo de formação vítrea e a explicação do fenômeno de transição vítrea.

1.2. Formação vítrea

1.2.1. Processo de formação

Os vidros são, tradicionalmente, obtidos a partir do método de fusão-resfriamento^[1]. Este método consiste em aquecer uma mistura, constituída pelos elementos que formarão o vidro, até a fusão de todos os elementos. Depois disso, submete-se a massa fundida a um processo de resfriamento rápido, conhecido como *melt-quenching*. O material, no processo de resfriamento, pode passar por dois processos distintos: a transição vítrea e a cristalização^[1,2,4].

Com uma diminuição bastante lenta da temperatura, ocorrerá a formação de um cristal. Do contrário, com uma diminuição rápida da temperatura, haverá a formação de um vidro. Esses dois processos são mais bem discutidos a seguir.

1.2.2. Transição vítrea e cristalização

Se no processo de resfriamento, a taxa for tão lenta, que permita o arranjo atômico, haverá uma diminuição descontínua do volume. O material sofrerá contração, porém não haverá variação da temperatura, como pode ser visualizado na ilustração da Figura 2. Essa diminuição do volume e constância da temperatura

pode ser explicada pela perda de calor latente. Pois, a perda de calor é compensada pela diminuição do volume específico. Essa diminuição é devida ao arranjo atômico, e conseqüentemente a diminuição da entropia. Neste ponto ocorrerá uma mudança de estado e com isso teremos a formação de um cristal.

Entretanto, se a diminuição da temperatura for tão rápida que não permita o arranjo atômico, haverá uma diminuição contínua do volume do material, que passará do estado líquido para um estado com grande viscosidade, conhecido como líquido super-resfriado ou líquido-metaestável. Haverá um ponto em que a viscosidade será tão grande que a mobilidade atômica será muito pequena, neste ponto, o material adquire o comportamento de um sólido. Esse ponto é conhecido como temperatura de transição vítrea, que é onde ocorre a transição vítrea. Ou seja, o material deixa de ser um líquido e passa a ser considerado um sólido, porém, mantendo as características estruturais do líquido. Por fim, com a continuação do resfriamento teremos a formação de um vidro.

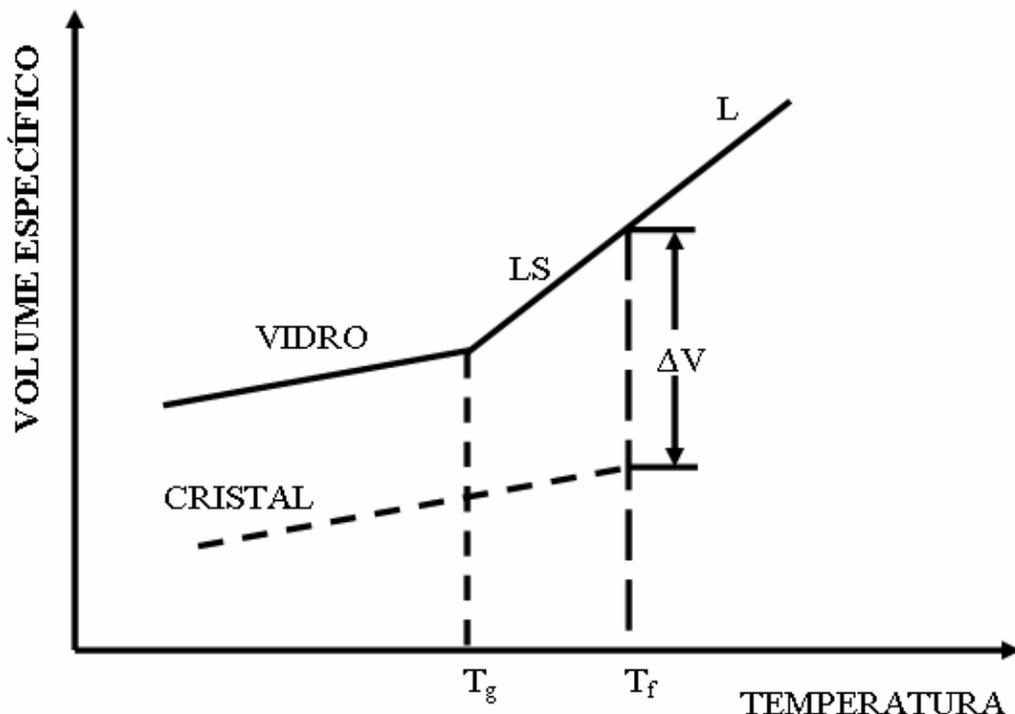


Figura 2 - Mudança no volume durante o resfriamento de um líquido^[2].

Entretanto a temperatura de transição vítrea não é fixa, ela depende da taxa de resfriamento e do método em que foi obtido. A temperatura de transição vítrea é influenciada pela taxa de resfriamento, como pode ser visto na ilustração da Figura 3. Baixas taxas de resfriamento deslocam T_g para temperaturas mais altas,

enquanto que altas taxas de resfriamento deslocam T_g para temperaturas mais baixas. Por essa razão, é preferível substituir o termo “temperatura de transição vítrea” por “intervalo de transição vítrea”, ou então, sempre que se referir à temperatura de transição vítrea é necessário que se considere a taxa de resfriamento. Além da influência da taxa de resfriamento, os valores de T_g dependem do tipo de experimento em que são obtidas, podendo sofrer pequenas flutuações. Portanto, é necessário bastante rigor ao se referir ao valor de T_g , sendo necessário indicar as condições e o método em que foi obtido.

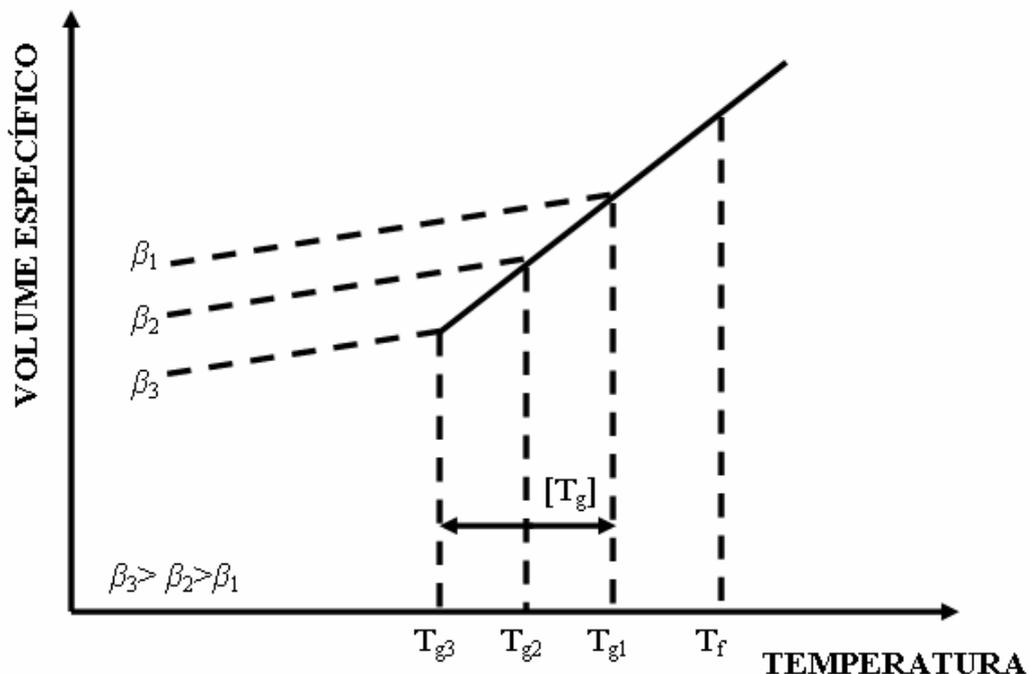


Figura 3 – Influência da taxa de resfriamento na temperatura de transição vítrea.

Existem basicamente duas teorias acerca da transição vítrea: a teoria estrutural e a teoria cinética. Neste trabalho nos basearemos apenas em uma: a teoria cinética. Esse tema é abordado a seguir.

1.2.3. Mecanismos de cristalização

Após conhecermos um pouco da história do vidro, as definições e a estrutura básica, ainda precisamos entender uma outra questão intrigante sobre os vidros: porque alguns materiais têm maior facilidade para formarem vidros? Na

tentativa de responder a esta questão, como já foi dito, basicamente, duas teorias de formação de vidros foram desenvolvidas: a estrutural e a cinética^[2,4]. A primeira busca explicar a capacidade de formação de vidros a partir de aspectos químicos e estruturais. A outra, entende a formação vítrea como a capacidade de qualquer material fundido em não cristalizar-se, desde que haja condições favoráveis. Neste trabalho estudaremos apenas esta forma de entender a formação vítrea.

Com o objetivo de compreender a capacidade de um material em não tornar-se cristal, precisamos, então, entender o processo de cristalização. A cristalização envolve duas etapas distintas^[4]: a nucleação e o crescimento de cristais.

Para que ocorra a cristalização é necessária presença de núcleos, os quais crescerão a um tamanho detectável^[4]. Por sua vez, a formação desses núcleos depende da formação de aglomerados, ou embriões, 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^[13].

A formação de núcleos pode ocorrer de forma espontânea e aleatoriamente dentro do material fundido, que é conhecida como nucleação homogênea. A condição para que isso ocorra é que todo material seja estrutural, química e energeticamente idêntico. Ou então, a formação de núcleos pode ocorrer a partir de superfícies e interfaces pré-existentes, devido a impurezas, imperfeições e, até mesmo, as paredes do próprio cadinho. Esse tipo de formação de núcleos é conhecida como nucleação heterogênea. Por isso, na prática, questiona-se a possibilidade de que apenas a nucleação homogênea ocorra^[13].

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 extremamente pequeno e a pequena fração do volume impedirão sua detecção, o que fará com que, na prática, o sólido ainda seja um vidro^[13].

Esse processo de nucleação e crescimento de cristais pode ser mais bem explicado e visualizado a partir da Figura 4, a qual ilustra a variação da taxa de nucleação (I) e da taxa de crescimento de cristais (u) em função da temperatura^[13].

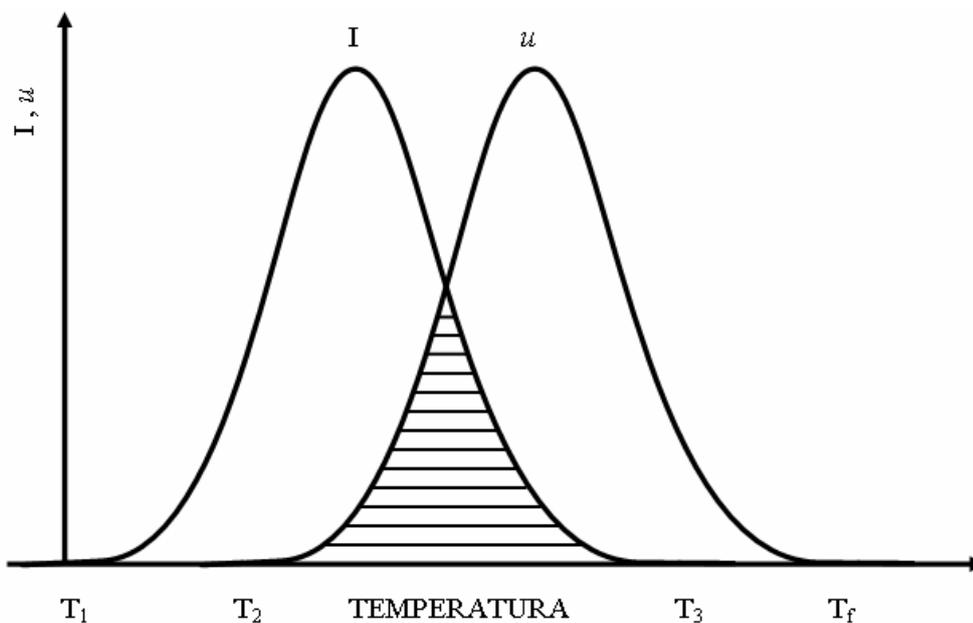


Figura 4 – Variação da taxa de nucleação (I) e a taxa de crescimento de cristais (u) em função da temperatura^[13].

As curvas I e u podem ser determinadas experimentalmente com certa facilidade e precisão usando Análise Térmica Diferencial^[13]. Com o aumento da temperatura acima da temperatura de transição vítrea, em certo ponto (T_1) a nucleação inicia-se, ocorrendo até certo valor de temperatura. Quase concomitantemente ocorre também o crescimento de cristais, região entre T_2 e T_f . 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_2 e T_3). Pois, se a região entre T_2 e T_3 for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorrerá e teremos uma formação vítrea. Se I e u forem grandes, haverá uma superposição considerável entre as curvas e, conseqüentemente, uma grande possibilidade de cristalização. Entretanto, se na região entre T_2 e T_3 , I for pequena e u grande, ocorrerá cristalização mínima 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^[13].

1.2.3.1. Nucleação

A teoria clássica de nucleação (CNT) enfoca o processo de nucleação homogênea, onde núcleos são formados com igual probabilidade em todo volume da massa fundida. Os núcleos são extremamente pequenos e, pelo menos para o caso da nucleação homogênea, geralmente não são detectáveis diretamente. A taxa de nucleação I (número de núcleos formados por unidade de volume por unidade de tempo) é então determinada pela divisão da concentração de núcleos pelo tempo total do tratamento isotérmico à temperatura de nucleação. Muitas equações diferentes podem ser encontradas na literatura que utilizam inúmeros fatores diferentes, porém, todas essas equações se baseiam em um processo que tem início com a formação de um núcleo esférico^[4,12].

Existem duas barreiras para a formação de um núcleo: a termodinâmica e a cinética. A primeira envolve a mudança na energia livre do sistema quando um núcleo é formado. A segunda é resultado da necessidade da massa movimentar-se ou rearranjar-se para permitir o crescimento de uma partícula ordenada (um cristal) a partir de um líquido desordenado. Todo esse processo pode ser descrito pela seguinte expressão:

$$I = A \exp\left[-\left(W^* + \Delta G_D\right)/kT\right] \quad \text{Equação 1}$$

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

A formação de um núcleo envolve duas mudanças na energia do sistema, que é a barreira termodinâmica. Primeiramente, a formação de um arranjo cristalino diminuirá a energia livre volumétrica porque o estado cristalino tem uma menor energia livre do que o estado fundido. Essa diminuição na energia livre é seguida por um aumento na energia superficial devido à formação de uma nova interface entre regiões de estruturas diferentes. A mudança na energia W , para uma esfera de raio r é dada pela soma desses dois termos:

$$W = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s \quad \text{Equação 2}$$

onde o primeiro termo representa a mudança na energia livre volumétrica (é a mudança na energia volumétrica por unidade de volume) e o segundo termo representa a mudança na energia superficial. Sendo que ΔG_v é negativa para temperaturas abaixo do ponto de fusão do cristal, ou seja, os termos têm sinais opostos. Sendo os núcleos pequenos, o termo da energia superficial dominará para valores muito pequenos de r , W diminuirá com a diminuição de r , e o núcleo será instável. Se, entretanto, o núcleo puder se manter e crescer a um tamanho bastante grande, o primeiro termo se tornará maior que o segundo e W começará a diminuir com o aumento do tamanho do núcleo, e o núcleo se tornará estável, isso pode ser mais bem visualizado na ilustração da Figura 5.

Se tomarmos a derivada de W com relação a r e igualarmos à zero, podemos determinar o valor de r onde o núcleo torna-se estável, desta forma:

$$\frac{dW}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \Delta G_s = 0 \quad \text{Equação 3}$$

Esse valor de r , que é conhecido como raio crítico, r^* , é então dado por:

$$r^* = -\frac{2\Delta G_s}{\Delta G_v} \quad \text{Equação 4}$$

Se substituirmos r^* na equação anterior podemos definir o valor de W para o núcleo crítico, pela expressão:

$$W^* = \frac{16\pi\Delta G_s^3}{3\Delta G_v} \quad \text{Equação 5}$$

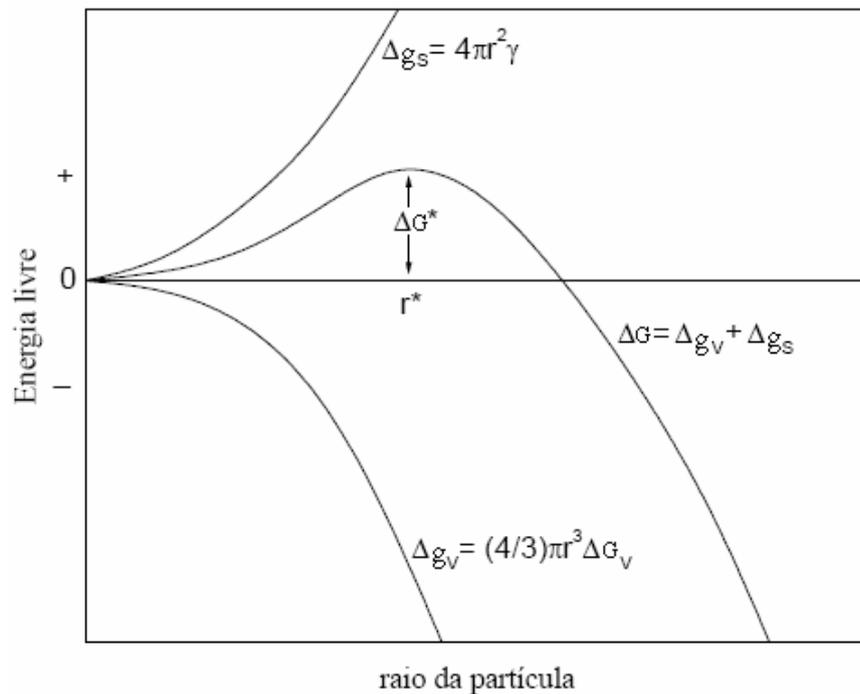


Figura 5 – Variação da energia livre com o raio da partícula para a formação de um núcleo sólido esférico a partir de um líquido^[12].

1.2.3.2. Crescimento de cristais

Um grande número de expressões descrevendo o crescimento de cristais pode também ser encontrado na literatura. Muitas dessas equações tratam com modelos para diferentes mecanismos de crescimento de cristais. Um modelo simples e geral, entretanto, pode ser conseguido usando argumentos parecidos com aqueles usados para a taxa de nucleação^[4]. Neste caso, a equação geral para a taxa de crescimento de cristais é dada pela expressão:

$$U = a_0 \nu \exp(-\Delta E / kT) [1 - \exp(\Delta G / kT)] \quad \text{Equação 6}$$

onde a_0 é a distância de separação interatômica, ν é a frequência vibracional, ΔE e ΔG são as barreiras cinética e termodinâmica para o crescimento de cristais.

2. Modelos Teóricos de Análise

2.1. Cálculo da energia de ativação: o método de Kissinger

Um importante parâmetro térmico de um vidro é a energia de ativação para cristalização. A energia de ativação pode ser considerada como uma barreira oposta à cristalização, pois, para o processo de cristalização ter início é necessário uma quantidade mínima de energia. Deste modo, a energia de ativação pode ser entendida como a energia mínima necessária para iniciar o processo de cristalização^[14].

Partindo da hipótese de que a temperatura no ponto máximo da curva de cristalização é também a temperatura na qual a taxa de cristalização é máxima, podemos encontrar uma relação que nos permita calcular a energia de ativação. Contudo, essa abordagem depende da precisão dessa hipótese. Considerando que a cristalização é uma reação de primeira ordem, podemos utilizar a lei de transformação, de modo que:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_T = k_T(1-x) \quad \text{Equação 7}$$

onde x é a fração do material transformado, e k_T é a constante da taxa de reação ou simplesmente velocidade da reação. A dimensão de k_T pode ser dada pela Equação de Arrhenius:

$$k_T = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Equação 8}$$

onde R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. A e E são constantes que são propriedades do material. E é a energia de ativação, que é entendida como a energia necessária para iniciar o processo de cristalização, como já foi dito. A

constante A, geralmente chamada de fator freqüência, é a medida da probabilidade que uma molécula com energia E participará da reação.

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

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_x \frac{dT}{dt} \quad \text{Equação 9}$$

A taxa de mudança de x com a temperatura e com o tempo fixo é zero, porque ao fixar o tempo fixamos o número e a posição das partículas do sistema^[15]. O único efeito de uma mudança instantânea na temperatura é a velocidade de movimento térmico das partículas. A taxa total de reação pode ser então expressa por:

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Equação 10}$$

Essa expressão é válida para qualquer valor de T, se constante ou variável, quando x e T são medidos simultaneamente.

Quando a taxa de reação é máxima sua derivada em relação ao tempo é igual à zero. Resolvendo a Equação 10 para essa situação, podemos definir a temperatura em que a taxa de reação é máxima (T_p):

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left[\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} - A \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \right]$$

$$\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad \text{Equação 11}$$

De modo que, aplicando logaritmo e considerando $\beta = dT/dt$ (taxa de aquecimento constante, após algumas passagens algébricas podemos chegar facilmente a:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p^2} + \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \ln(A) \quad \text{Equação 12}$$

Ou na forma mais conhecida como Equação de Kissinger^[16].

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p^2} + \text{constante} \quad \text{Equação 13}$$

Com essa equação é possível determinar a energia de ativação do processo de cristalização, fazendo-se um ajuste linear dos dados experimentais a partir do gráfico de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right)$ versus $\frac{1}{T_p}$, sendo que a energia de ativação pode ser obtida pelo coeficiente angular da reta.

2.2. Estudo da fração cristalizada: a equação de Avrami

O estudo da cristalização de vidros visa o controle da separação de fases cristalinas, ou seja, a estabilização de fases vítreas frente a cristalização, ou do contrário, a obtenção de cristais com composições e morfologias específicas a partir da fase vítrea^[17]. Nesse sentido, o comportamento de um vidro frente à separação de fases cristalinas pode ser estudado através de métodos cinéticos, desenvolvidos para “reações” no estado sólido. Tais métodos utilizam dados provenientes de curvas de análise térmica, como o de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), e são baseados, pelo menos em parte, no formalismo desenvolvido por Avrami^[18,19,20].

No início da década de 30, Melvin Avrami estudou mudanças de fases em sistemas aço-carbono e publicou no final desta mesma década três importantes trabalhos relacionados ao estudo de mudança de fase e cristalização. Avrami utilizou estudos de Mehl – Johnson, nos quais foi considerada uma velocidade constante de nucleação espontânea da nova fase em toda a fase antiga^[21]. O modelo proposto por Avrami parte do princípio de que um sistema passível de transformação de fase é composto por embriões da nova fase. Estes embriões são arranjos aleatórios e transitórios de moléculas, que se assemelham às moléculas da nova fase, que se formam e se dissolvem devido a flutuações térmicas estatísticas, enquanto muitos permanecem em estado latente, sem crescer.

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

2.2.1. Caso isotérmico

Partindo das considerações acima, Avrami obteve uma expressão da velocidade de transformação de matéria de uma fase antiga para uma nova fase, elaborando a teoria de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). A equação de Avrami é válida estritamente para reações isotérmicas, nas quais separa-se uma única fase, e que constitui o ponto de partida para inúmeros estudos:

$$x = 1 - \exp\left(- (kt)^n\right) \quad \text{Equação 14}$$

onde x é a fração transformada, k é a constante da taxa de reação (velocidade de reação), t é o tempo e n é um índice adimensional conhecido como expoente de Avrami.

Avrami observou que, se a temperatura de um sistema é mantida ligeiramente abaixo do ponto de equilíbrio de transformação, mantendo as condições externas constantes, a nova fase começa a surgir inicialmente com uma velocidade baixa. Isso é devido ao processo de incubação, em que pequenas partículas com a estrutura da nova fase começam a aparecer na fase antiga. Esse processo é ilustrado na Figura 6, na parte inicial da curva até a região de t_a .

Logo após, o número máximo de núcleos é atingido e começam a crescer, isso faz com que a velocidade de transformação aumente significativamente. Como pode ser visto na ilustração da Figura 6, na região entre t_a e t_b . O a variação da velocidade de transformação é facilmente notada com a visível mudança na inclinação da curva.

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

A curva da fração transformada em função do tempo possui a forma sigmoidal (forma de “S”), sendo característica de mudanças de fase em sistemas super-resfriados, temos na Figura 6 uma ilustração da curva genérica da fração cristalizada em função do tempo.

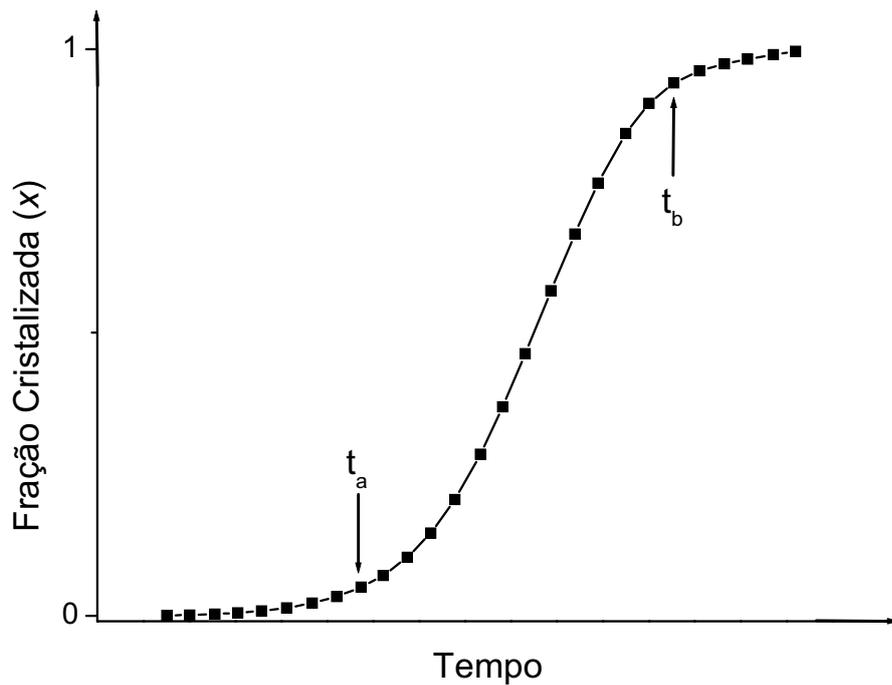


Figura 6 – Curva genérica para a fração cristalizada em função do tempo.

Essa curva para a fração cristalizada em função do tempo pode ser obtida a partir dos picos de cristalização obtidos com DSC. Os valores da cristalinidade podem ser determinados pela seguinte equação^[22]:

$$x_c(t) = \frac{\int_{t_0}^t (dH_c/dt)dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} (dH_c/dt)dt} = \frac{A_0}{A_\infty} \quad \text{Equação 15}$$

onde t_0 e t_∞ representam as temperaturas de início e término da cristalização e t um tempo intermediário, A_0 e A_∞ são a área parcial e total sob a curva de DSC. Calculando-se áreas parciais e aumentando-se gradativamente até a área total, então é possível obter-se a fração cristalizada dividindo-se os vários valores de área parcial pelo valor da área total, como pode ser visualizado na ilustração da Figura 7.

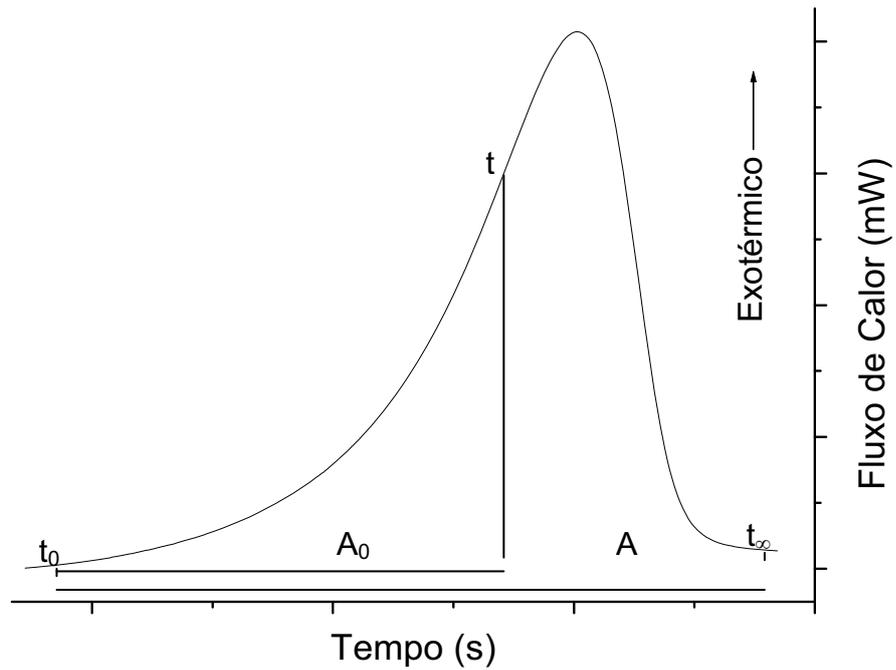


Figura 7 – Ilustração do cálculo da Fração Cristalizada a partir do pico de cristalização.

Para se estudar a cristalização em vidros, utilizamos a Equação 14 aplicando duas vezes consecutivas o logaritmo natural, de forma que chegamos a:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad \text{Equação 16}$$

Esta relação permite obter o Expoente de Avrami através do coeficiente angular de um gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$, assim como a constante de velocidade, como pode ser visualizado na ilustração da Figura 8.

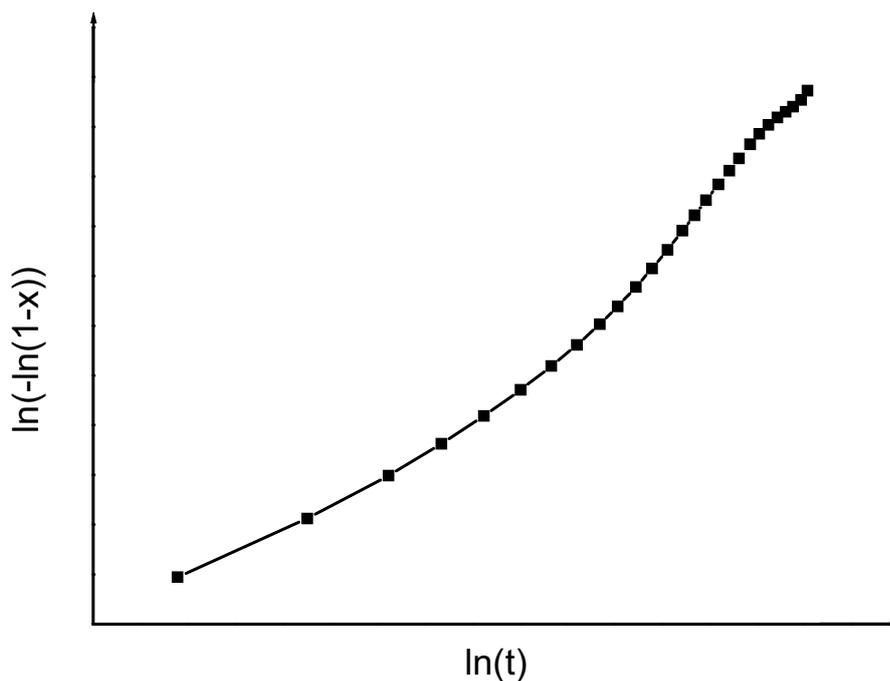


Figura 8 – Ilustração da linearização da curva da fração cristalizada.

Como pode-se notar, a ilustração da Figura 8 não nos fornece uma reta. No entanto, podemos observar três regiões: as partes iniciais e finais que não apresentam a linearidade proposta pela teoria de JMAK, e uma região central linear. Na parte inicial do pico de cristalização, medidas de pequenas áreas sob o pico para se determinar o valor de x são muito difíceis e, como pequenas diferenças de x afetam fortemente os valores de $\ln[-\ln(1-x)]$, esses valores tendem a se desviar da linearidade. Na parte final, a saturação dos sítios de nucleação e o contato mútuo dos cristais, também levam ao desvio da linearidade para os valores de $\ln[-\ln(1-x)]$. Como isso não é previsto pela teoria de JMAK^[23,24], somente a região central da curva ilustrada pela Figura 8 é utilizada para o cálculo de n e k .

O Expoente de Avrami pode relacionar-se com fatores que regem as velocidades das transformações de fases, tais como interface, difusão e geometria das partículas resultantes, além do mecanismo de cristalização e da morfologia dos cristais.

Nas Tabelas 1 e 2 estão resumidos os valores de n e suas implicações.

Tabela 1 – Valores de n para diversas condições para transformações de fase^[17]

1) Crescimento Controlado por Interface	
Condições de Transformação	n
Taxa de nucleação crescente	>4
Taxa de nucleação constante	4
Taxa de nucleação decrescente	3-4
Taxa de nucleação (saturação dos sítios)	3
2) Crescimento controlado por Difusão	
Condições de transformação	n
Taxa de nucleação crescente	>2,5
Taxa de nucleação constante	2,5
Taxa de nucleação decrescente	1,5-2,5
Taxa de nucleação (saturação dos sítios)	1,5
Alargamento de longos cilindros e crescimento de formas volumosas	1-1,5
Alargamento de grandes placas	0,5

Tabela 2 – Valores de n para morfologia dos cristais^[24]

Mecanismo de Cristalização		Constante de Avrami	Morfologia dos Cristais
Esferas	esporádico/homogêneo	4	Tridimensional
	pré-determinado/heterogêneo	3	Tridimensional
Discos	esporádico/homogêneo	3	Bidimensional
	pré-determinado/heterogêneo	2	Bidimensional
Cilindros	esporádico/homogêneo	2	Unidimensional
	pré-determinado/heterogêneo	1	Unidimensional

2.2.2. Caso não-isotérmico

A maioria dos estudos da cinética de cristalização utilizam dados de análise térmica, que, geralmente, são estudos não-isotérmicos. Por isso, torna-se necessário fazer algumas considerações que permitam utilizar as considerações de Avrami acerca da transformação de fases em regimes não-isotérmico. Basicamente, é necessário considerar-se que, com a temperatura aumentando com taxa constante (uma leitura típica em análise térmica de DSC ou DTA), a taxa de reação k varia em função do tempo e então deve ser considerada sob todo intervalo de leitura. Isso faz com que a Equação 7 torne-se ^[23, 25, 26]:

$$x = 1 - \exp\left[-\left(\int_0^t k(t) dt\right)^n\right] \quad \text{Equação 17}$$

Admitindo-se que k tenha uma dependência Arrheniana a Equação 17 torna-se:

$$\begin{aligned} x &= 1 - \exp\left(-\left\{\int_0^t \left[k_0 \exp\left(-\frac{E}{R(T_0 + \beta t)}\right)\right] dt\right\}^n\right) \\ &= 1 - \exp(-I^n) \end{aligned} \quad \text{Equação 18}$$

Diferenciando a Equação 18 a taxa da fração cristalizada é obtida:

$$\frac{dx}{dt} = nk(1-x)I^{n-1} \quad \text{Equação 19}$$

A taxa máxima de cristalização é obtida fazendo-se a segunda derivada e igualando-se a zero, obtendo-se:

$$nk_p I_p^n = \frac{\beta E I_p}{RT_p^2} + (n-1)k_p \quad \text{Equação 20}$$

onde $\beta = dT/dt$ é a taxa de aquecimento em um processo não-isotérmico, e o subscrito p denota a magnitude de valores na taxa máxima de cristalização.

A integral I não pode ser calculada de forma trivial. É necessário que se faça uma troca de variáveis que permita representar a integral por uma série alternada^[25]. Fazendo $y = E/RT$ a integral I pode ser representada pela seguinte série alternada:

$$I = -\exp(-y)y^{-2} \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^i (i+1)!}{y^i} \right] \quad \text{Equação 21}$$

onde é possível utilizar somente os dois primeiros termos sem acarretar qualquer erro significativo, e obter^[25, 26]:

$$I = \frac{RT^2 k_p}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \quad \text{Equação 22}$$

assumindo-se que $T_0 \ll T$ (T_0 é a temperatura inicial).

Finalmente, deve-se notar na Equação 22 que $2RT/E$ é desprezível quando comparado à unidade, pois verifica-se experimentalmente que $E/RT \gg 1$ (usualmente $E/RT \geq 25$) para taxas de aquecimento utilizadas comumente ($\leq 100\text{K/min}$)^[15, 25], então a Equação 22 para a taxa máxima de cristalização pode ser reescrita como:

$$I_p = \frac{RT_p^2 k_p}{\beta E} \quad \text{Equação 23}$$

Quando substituirmos esse valor de I_p da Equação 23 na Equação 20 encontramos $I_p = 1$. Com essa consideração e rearranjando, a Equação 19 pode ser reescrita como:

$$n = \left(\frac{dx}{dt} \right)_p \frac{RT_p^2}{0,37\beta E} \quad \text{Equação 24}$$

Finalmente a equação que nos permite calcular o expoente de Avrami a partir da intensidade da derivada da curva da fração cristalizada $(dx/dt)_p$, a temperatura de pico de cristalização T_p , a taxa de aquecimento β e a energia de ativação para cristalização E .

3. Procedimentos experimentais

3.1. Síntese dos vidros

Neste trabalho dois vidros diferentes foram estudados, a partir da matriz Telureto de Lítio ($80\text{Li}_2\text{O}-20\text{TeO}_2$), sintetizados conforme condições descritas na Tabela 3 e, que por conveniência, denominaremos de TL1 e TL2.

Os vidros TL1 e TL2 foram preparados a partir dos reagentes comerciais Li_2CO_3 e TeO_2 misturados estequiometricamente em proporções adequadas, utilizando-se do tradicional método de *melt-quenching*.

Tabela 3 – História térmica da síntese dos vidros TL1 e TL2 após o *quenching*.

Amostra	Fusão	<i>Quenching</i>	Tratamento Térmico
TL1	A 800°C/30min	Molde de latão a temperatura ambiente	Temperatura ambiente até o equilíbrio térmico
TL2	A 800°C/30min	Molde de latão pré-aquecido a 250°C	A 250°C por 12h

O segundo vidro, depois de fundido, foi vertido e imediatamente levado ao forno para tratamento térmico, onde permaneceu por 12h e, logo após, deixado esfriar naturalmente até a temperatura ambiente.

3.2. Técnicas de caracterização

A caracterização estrutural dos vidros foi realizada em um difratômetro de raios-X Rigaku Rotaflex RU200B utilizando radiação de CuK_α e com um anodo rotatório, sendo todas as caracterizações realizadas à temperatura ambiente.

As amostras do vidro do vidro TL1 foram selecionadas com tamanho de partículas entre 63-75 μm , e analisadas amostras do vidro natural e tratado termicamente a 547K, 577K, 587K 592K aquecidos a uma taxa de 10K/min permanecendo na temperatura de tratamento por 5 minutos.

Já as amostras do vidro TL2, foram analisadas para o vidro natural e tratadas termicamente a 622K, 632K, 642K aquecidos a uma taxa de 10K/min permanecendo na temperatura de tratamento por 5 minutos e com tamanho de partícula entre 63-75 μ m.

A caracterização térmica dos vidros foi realizada em um calorímetro diferencial de varredura TA Instruments DSC-2920. Para este fim, os vidros foram macerados com a utilização de um almofariz de ágata e com peneiras analíticas as amostras foram selecionadas nos seguintes tamanhos: <38 μ m, 38-45 μ m, 45-63 μ m, 63-75 μ m. Pesadas com 20mg e seladas em um porta-amostras de alumínio. A referência utilizada foi um porta-amostras de alumínio vazio.

Os estudos por DSC foram realizados a diferentes taxas de aquecimentos: 2,5K/min, 5,0K/min, 7,5K/min, 10K/min. Em uma atmosfera de ar sob um fluxo de gás nitrogênio a 50cm³/min.

A constatação prévia, a partir dos resultados de XRD apresentados a seguir, da formação de três fases cristalinas distintas nos vidros estudados permite associar os picos de cristalização observados como resultado da composição de três picos de cristalização, referentes às três fases cristalinas distintas. Portanto, cada pico de cristalização foi representado por uma função gaussiana usadas para ajustar uma curva teórica aos dados experimentais dos picos de cristalização. Estes ajustes foram realizados computacionalmente pelo método dos mínimos quadrados usando três curvas gaussianas associadas às fases cristalinas.

A Figura 9 ilustra o ajuste das curvas gaussianas aos dados experimentais para o vidro TL1 e TL2.

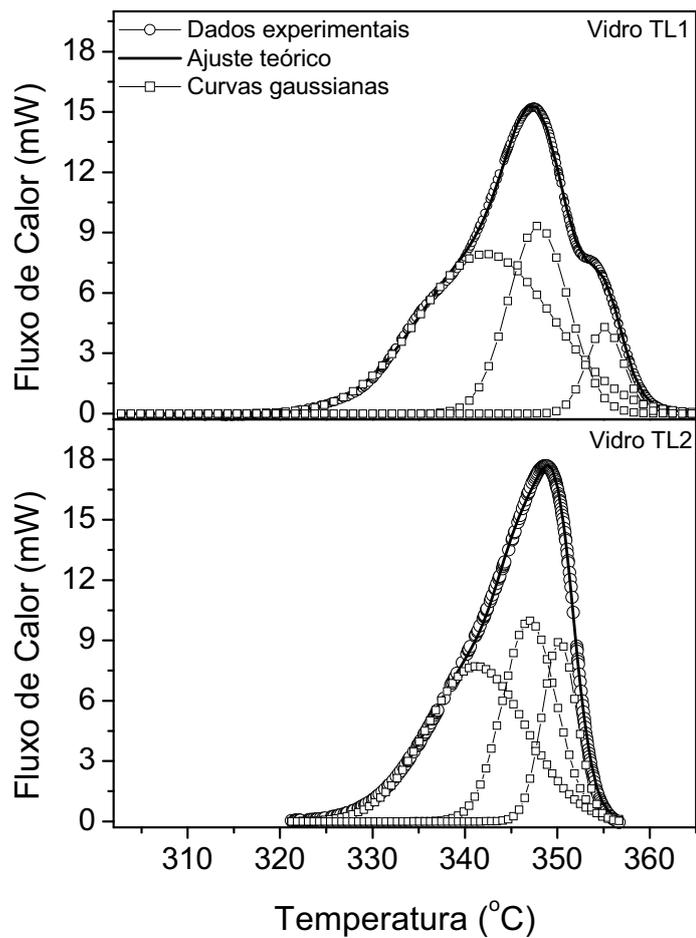


Figura 9 – Ilustração dos ajustes realizados com as curvas gaussianas aos picos de cristalização dos vidros TL1 e TL2, que apresenta apenas o ajuste para o pico de cristalização com tamanho de partícula 63-75 μ m e taxa de aquecimento de 10K/min para ambos os vidros.

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização pela técnica de XRD

As Figuras 10a e 10b ilustram os difratogramas de raios-X do vidro TL1 e TL2, respectivamente. Como podem ser observados, os difratogramas de raios-X do vidro TL1 natural (Figura 10a-I) e os vidros tratados a 547K e 578K (Figura 10a-II e 10a-III respectivamente), mostram características típicas de materiais amorfos. Entretanto, quando o vidro é tratado a 587K um material parcialmente cristalizado é obtido (Figura 10a-IV). Ainda, o estado vítreo tende a desaparecer se o vidro estudado é tratado a 592K (Figura 10a-V). A Figura 10a-IV ilustra um difratograma de raios-X com características típicas de uma vitro-cerâmica. A Figura 10b ilustra os difratogramas de raios-X do vidro TL2 natural (10b-I) e tratados termicamente a 622K (10b-II), 632K (10b-III) e 642K (10b-IV). As Figuras 10b-I e 10b-II ilustram características típicas de materiais amorfos. Para os vidros tratados termicamente a 632K (10b-III) e 642K (10b-IV), os difratogramas apresentam características típicas de uma vitro-cerâmica. Os picos indicados nas Figuras 10a e 10b foram atribuídos às fases cristalinas α -TeO₂ (paratelite) e γ -TeO₂. Para o vidro TL1 tratado a 592K e para o vidro TL2 tratado a 642K, a fase amorfa tende a desaparecer. A fase cristalina Li₂Te₂O₅ foi também observada em coexistência com α -TeO₂ e γ -TeO₂, quando o vidro TL1 é tratado a 592K (10a-V). Já no vidro TL2 a fase cristalina adicional só aparece quando o vidro é tratado a 632K (10b-III).

Os resultados de DRX sugerem uma ordem na cristalização das fases do vidro TL1. Os tratamentos térmicos aplicados a este vidro induzem inicialmente a cristalização das fases γ -TeO₂ e α -TeO₂ e posteriormente a cristalização da fase Li₂Te₂O₅. Já no vidro TL2 não é possível verificar essa ordem. Como veremos mais a frente, as energias necessárias para cristalização de cada fase individualmente são muito próximas, isso faz com que não seja possível observar a ordem na cristalização desse vidro. No vidro puro de TeO₂ encontrado na literatura, o γ -TeO₂ aparece como a primeira fase a se cristalizar. Entretanto, baseado somente nos resultados de XRD, não foi possível determinar se as fases α -TeO₂ e γ -TeO₂

crystalizam-se simultaneamente ou começam a diferentes temperaturas nos vidros estudados.

As fases cristalinas α -TeO₂ e γ -TeO₂ são dois polimorfos do dióxido de telúrio TeO₂, sendo o último considerado uma estrutura metaestável^[27, 28]. Ambas as estruturas são essencialmente construídas a partir de uma estrutura básica similar TeO₄ interconectada por pontes simples Te-O-Te com algumas pequenas diferenças. Enquanto a estrutura do α -TeO₂ é formada por uma rede tridimensional de TeO₄ dividindo oxigênios de vértices por pontes simétricas Te-O-Te, a estrutura γ -TeO₂ pode ser considerada como uma cadeia, onde unidades de TeO₄ estão alternadamente ligadas por pontes quase simétricas Te-O-Te^[28].

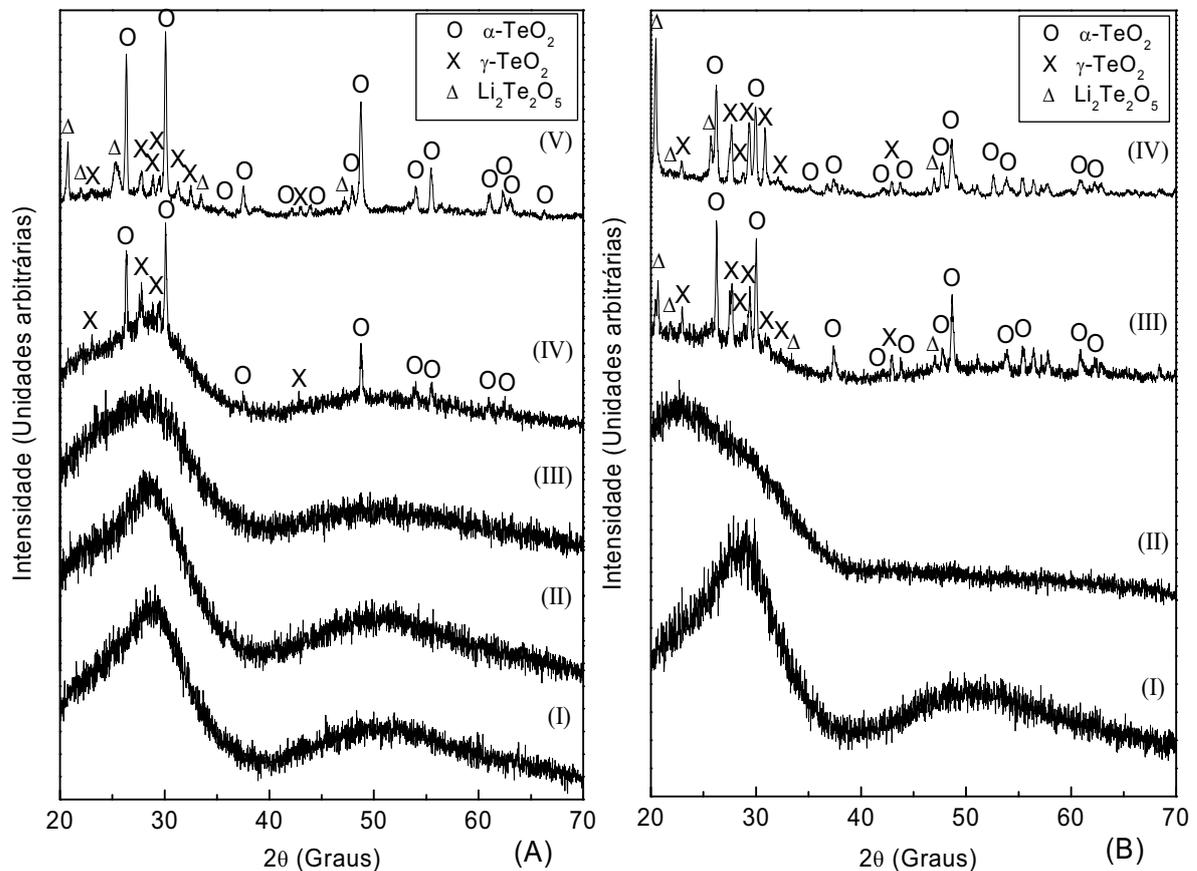


Figura 10 – (a) Difração de raios-X do vidro TL1, (I) sem tratamento térmico, tratado termicamente em 547K (II), 577K (III), 587K (IV), 592K (V) por 5 minutos. (b) Difração de raios-X do vidro TL2, (I) sem tratamento térmico, tratamento térmico em 622K (II), 632K (III), 642K (IV) por 5 minutos. O símbolo (x) refere-se à fase γ -TeO₂, enquanto (o) refere-se à α -TeO₂ e (Δ) à Li₂Te₂O₅. Utilizou-se para esse estudo o tamanho de partícula 63-75 μ m.

4.2. Caracterização pela técnica de DSC

As Figuras 11a e 11b ilustram as curvas de DSC dos vidros TL1 e TL2, respectivamente. Nestas figuras estão indicadas a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura do início da cristalização (T_x). Considerando os picos de cristalização, podemos notar que apresentam as características esperadas para um termograma: os picos de cristalização (temperatura de pico T_p) se deslocam para temperaturas mais altas com o aumento da taxa de aquecimento; e a intensidade dos picos aumenta com o aumento da taxa de aquecimento^[15,29]; e ainda, sua assimetria é similar em todas as taxas de aquecimento e tamanhos de partículas.

A assimetria nos picos de cristalização sugere a cristalização de diferentes fases na matriz vítrea, fato que confirma os resultados obtidos com a técnica de XRD. Comparando as Figuras 11a e 11b, podemos perceber facilmente a diferença na assimetria dos picos, pois no vidro TL1 pode ser observado nitidamente a presença de três fases cristalizando-se. Já a assimetria nos picos de cristalização do vidro TL2 é mais discreta, nota-se apenas um pequeno “ombro” a temperaturas mais baixas.

Os parâmetros térmicos T_g , T_x e T_p para o vidro TL1 foram dispostos na Tabela 4 em função dos diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento. Os parâmetros referentes ao vidro TL2 dispostos na Tabela 5.

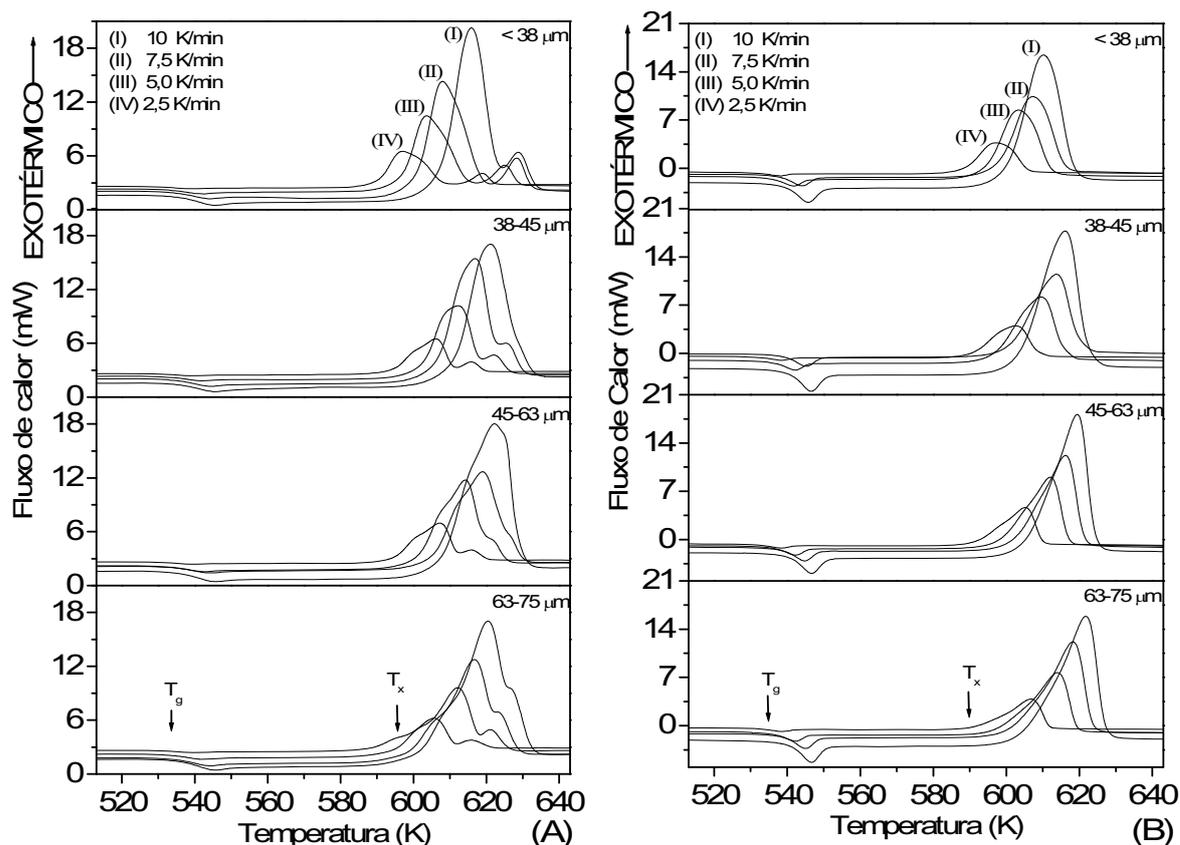


Figura 11 – Curvas de DSC dos vidros (a) TL1 e (b) TL2 em função de diferentes tamanhos de partícula e taxas de aquecimento.

Com as temperaturas de pico das curvas gaussianas ajustadas para descrever os picos de cristalização, foi possível calcular a energia de ativação para cada fase nos diferentes tamanhos de partícula dos vidros TL1 e TL2. A Figura 12 ilustra o gráfico de $\ln(T_p^2/\beta)$ versus $1/T_p$, considerando a equação 13 na seção 2.1, para os três picos de cristalização nas curvas de DSC dos vidros (A) TL1 e (B) TL2, em função dos diferentes tamanhos de partículas. Comparando ambas as figuras, observa-se que os picos para o vidro TL1 (Figura 12a) estão bem mais próximos do que os picos observados para o vidro TL2 (Figura 12b). Os valores calculados para as energias de ativação para os vidros TL1 e TL2 foram incluídos nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. A magnitude das energias de ativação obtidas para ambos os vidros é comparada aos valores reportados na literatura para vidros teluretos $30\text{Li}_2\text{O}-70\text{TeO}_2$ ^[30,8].

Considerando que as fases $\gamma\text{-TeO}_2$, $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ cristalizam-se nesta seqüência, que é sugerido pelo conjunto de análises feitas com os resultados de XRD, pode-se associar seqüencialmente as energias E_1 , E_2 e E_3 a estas fases cristalinas, respectivamente. Para ambos os vidros, um decréscimo nos valores das

energias de ativação em função da diminuição do tamanho de partícula foi observado. Fato que pode ser explicado pelo efeito do tamanho de partículas na transferência de calor, pois partículas menores oferecem menor resistência na transferência de calor e favorecem uma rápida e efetiva cristalização. Conseqüentemente, valores mais baixos de energia de ativação são observados para vidros com tamanhos de partícula menores.

Comparando ambas as figuras, 12a e 12b, observa-se que as retas para o vidro TL1 estão mais separadas do que os picos observados para o vidro TL2, pois neste as retas dos picos 1, 2 e 3 confundem-se. Isto ilustra a diferença na energia de ativação das fases que se cristalizam na matriz vítrea. No vidro TL1, as duas fases que se cristalizam primeiro têm uma energia de cristalização muito próxima e menor que a terceira. Isso pode ser confirmado observando-se a Figura 11a, onde o terceiro pico de cristalização está bastante separado. Já na Figura 11b, notamos que não há a evidência tão forte da presença de três fases, que só foram confirmadas com os resultados de XRD. Neste vidro as energias referentes às duas primeiras fases são ainda mais próximas e também da terceira. Como conseqüência da cristalização das três fases com energias bastante próximas, a Figura 11b não apresenta a mesma resolução que a Figura 11a.

Ambas as Figuras, 11a e 11b, confirmam o fato de que as duas primeiras fases cristalizam-se com energias muito próximas e a terceira com uma energia maior. Isso também pode ser observado com clareza ao observarmos os valores da energia de ativação para cristalização dos vidros TL1 e TL2, resumidos nas Tabelas 4 e 5.

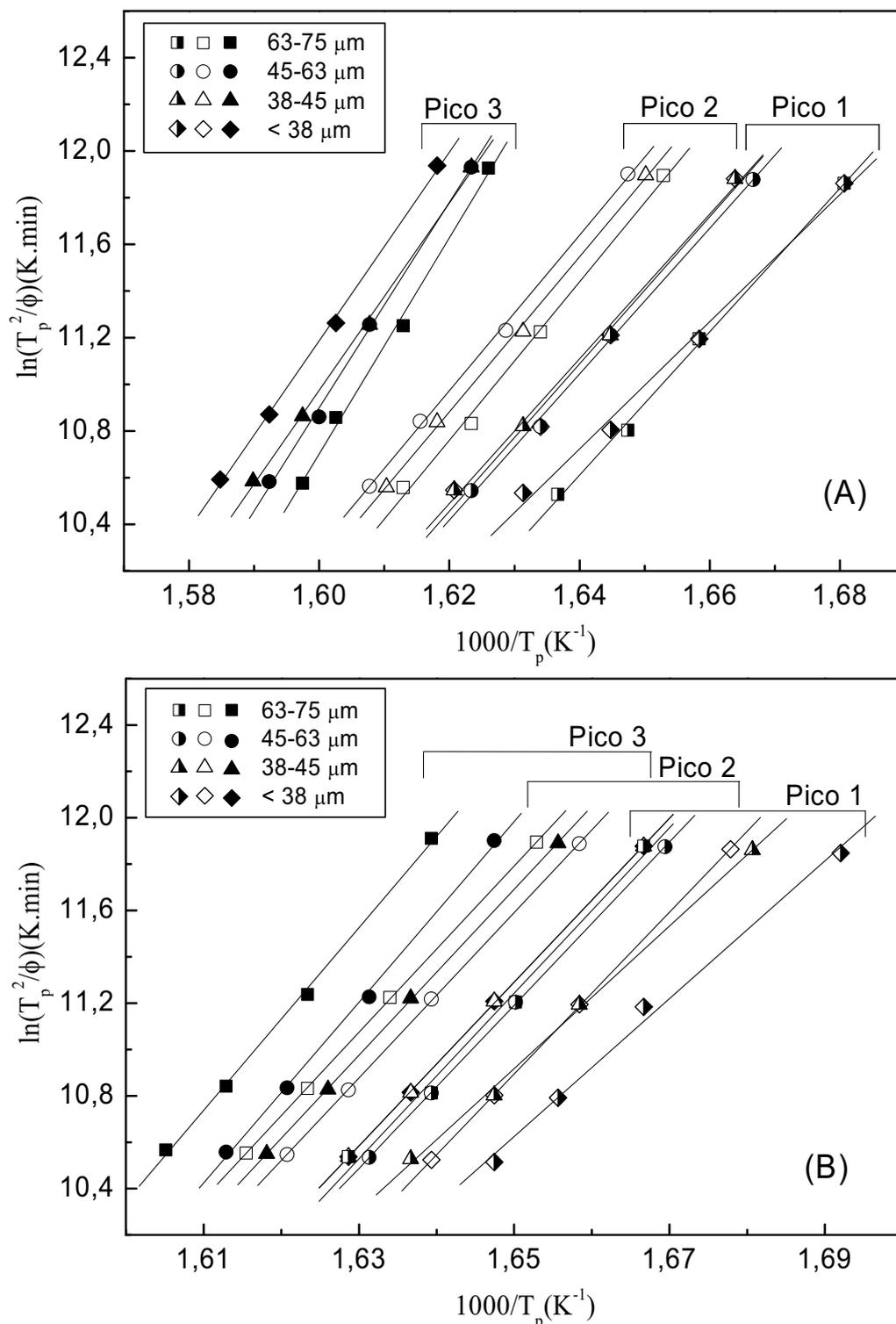


Figura 12 – Gráfico de $\ln(T_p^2/\beta)$ versus $1000/T_p$ para os vidros (A) TL1e (B) TL2 em função do tamanho de partícula, considerando três picos de cristalização.

As Tabelas 4 e 5 resumem as principais propriedades térmicas dos vidros TL1 e TL2 em função dos diferentes tamanhos de partícula e taxas de aquecimento, para as três fases cristalinas. A temperatura de transição vítrea apresenta valores entre 528K e 535K para o vidro TL1. Já o vidro TL2 apresenta valores para T_g entre

533K e 542K. A rigor, a T_g deveria apresentar o mesmo valor em um tamanho de partícula, entretanto observamos que essa pequena variação se repete em todos os tamanhos de partículas, usamos então um valor médio como referência de 532K para o vidro TL1 e 538K para o vidro TL2.

É possível ver, ainda, que os valores de T_g para o vidro TL1 são ligeiramente menores que para o vidro TL2. Isso se deve ao fato de que vidros submetidos a altas taxas de resfriamento durante sua preparação têm sua T_g deslocada para temperaturas menores^[12]. Portanto, a tendência de valores menores de T_g , observada para o vidro TL1, é explicada considerando que este vidro, preparado em um molde de latão à temperatura ambiente, foi submetido a uma taxa de resfriamento maior do que o vidro TL2, preparado no mesmo molde previamente aquecido a 523K, durante o *quenching*.

Comparando os valores da temperatura de início de cristalização dos dois vidros, há uma variação pequena, ficando T_x entre 599K e 610K, considerando os diferentes tamanhos de partícula e taxas de aquecimento.

Tabela 4 – Resumo dos parâmetros térmicos do vidro TL1 em função de diferentes tamanhos de partícula e taxas de aquecimento para as três fases cristalinas.

Tamanhos de partícula	β (K/min)	Temperaturas (K)					Energias(kJ/mol)		
		T_g	T_x	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}	E_1	E_2	E_3
< 38 μm	2,5	528	595	597	604	619	226	262	336
	5,0	530	597	604	610	625			
	7,5	532	602	608	615	628			
	10	538	604	612	616	629			
38-45 μm	2,5	528	595	603	607	616	257	276	333
	5,0	530	598	611	614	623			
	7,5	535	601	615	618	626			
	10	538	605	621	623	621			
45-63 μm	2,5	528	593	603	608	616	259	277	366
	5,0	530	595	611	615	622			
	7,5	535	603	615	620	626			
	10	538	604	619	622	625			
63-75 μm	2,5	529	584	599	606	616	255	282	385
	5,0	533	589	606	613	622			
	7,5	537	591	610	617	625			
	10	538	592	615	621	628			

Tabela 5 – Resumo dos parâmetros térmicos do vidro TL2 em função de diferentes tamanhos de partícula e taxas de aquecimento para as três fases cristalinas.

Tamanhos de partícula	β (K/min)	Temperaturas (K)					Energias (kJ/mol)		
		T_g	T_x	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}	E_1	E_2	E_3
< 38 μm	2,5	537	596	591	597	602	246	289	293
	5,0	539	599	601	603	608			
	7,5	541	603	604	607	612			
	10	542	605	605	610	614			
38-45 μm	2,5	533	594	595	600	604	255	293	297
	5,0	537	598	608	603	611			
	7,5	538	602	608	612	615			
	10	540	604	611	615	618			
45-63 μm	2,5	535	593	600	604	607	292	296	324
	5,0	537	597	606	611	613			
	7,5	540	601	610	615	618			
	10	542	602	613	618	621			
63-75 μm	2,5	533	586	600	606	608	296	298	327
	5,0	537	589	607	612	616			
	7,5	537	592	611	617	620			
	10	539	592	614	620	623			

Com o intuito de acrescentar informações adicionais ao estudo da cinética de cristalização com o uso da técnica de DSC, amostras dos vidros TL1 e TL2 foram tratadas a diferentes temperaturas visando induzir a formação de núcleos nessas matrizes vítreas.

As Figuras 13a e 13b ilustram o comportamento dos picos de cristalização das curvas de DSC obtidas para os vidros TL1 e TL2, respectivamente, tratados termicamente a diferentes temperaturas. Na Figura 13a, a curva de DSC do vidro TL1 tratado a 517K exibe claramente a existência de três picos de cristalização, indicados por P_1 , P_2 e P_3 . Para os vidros tratados até a temperatura de 557K, as curvas de DSC mantêm a mesma forma que o vidro tratado inicialmente a 517K, indicando que nenhuma cristalização apreciável foi introduzida na matriz vítrea neste intervalo de temperatura. Os picos P_1 , P_2 e P_3 ainda estão presentes na curva de DSC para o vidro tratado a 567K, porém o pico P_3 tornou-se claramente evidente, sugerindo que o tratamento térmico a esta temperatura favorece o aparecimento de uma quantidade suficiente de núcleos que induz a cristalização seletiva na matriz vítrea. Para o vidro TL1 tratado a 577K, os picos P_2 e P_3 sofrem um ligeiro deslocamento para temperaturas mais baixas, 618K e 627K respectivamente, enquanto este efeito oculta o ombro associado ao pico P_1 . Aumentando-se a temperatura de tratamento térmico para 592K, um sensível deslocamento foi

observado em ambos os picos de cristalização P_2 e P_3 para 610K e 624K, respectivamente, deslocamento este acompanhado por uma inversão nas intensidades dos picos. Esta inversão sugere que sob tais condições há a formação de um material parcialmente cristalizado. Tomando-se como referência os resultados de XRD apresentados na ilustração da Figura 10a, a inversão nas intensidades dos picos P_2 e P_3 pode ser atribuída à cristalização das fases $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$ na matriz vítrea. Finalmente, para o vidro tratado a 592K a curva de DSC resultante apresenta um único pico de cristalização, atribuído à formação da fase $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$.

O deslocamento observado na ilustração da Figura 13a para baixas temperaturas para os picos de cristalização, em função do aumento da temperatura de tratamento térmico é compreensivo, considerando que o tratamento térmico aumenta a concentração de núcleos no vidro e conseqüentemente a probabilidade de cristalização no interior da matriz vítrea aumenta. Portanto, o deslocamento de T_p para temperaturas mais baixas é uma conseqüência direta da elevada concentração de núcleos no vidro. Por outro lado, a altura do pico de cristalização em uma curva de DSC é proporcional à concentração de núcleos na matriz vítrea^[29]. Logo, o decréscimo na intensidade do pico P_2 para o vidro tratado a 592K é conseqüência da redução da quantidade de núcleos no interior da matriz vítrea devido à cristalização das fases $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$.

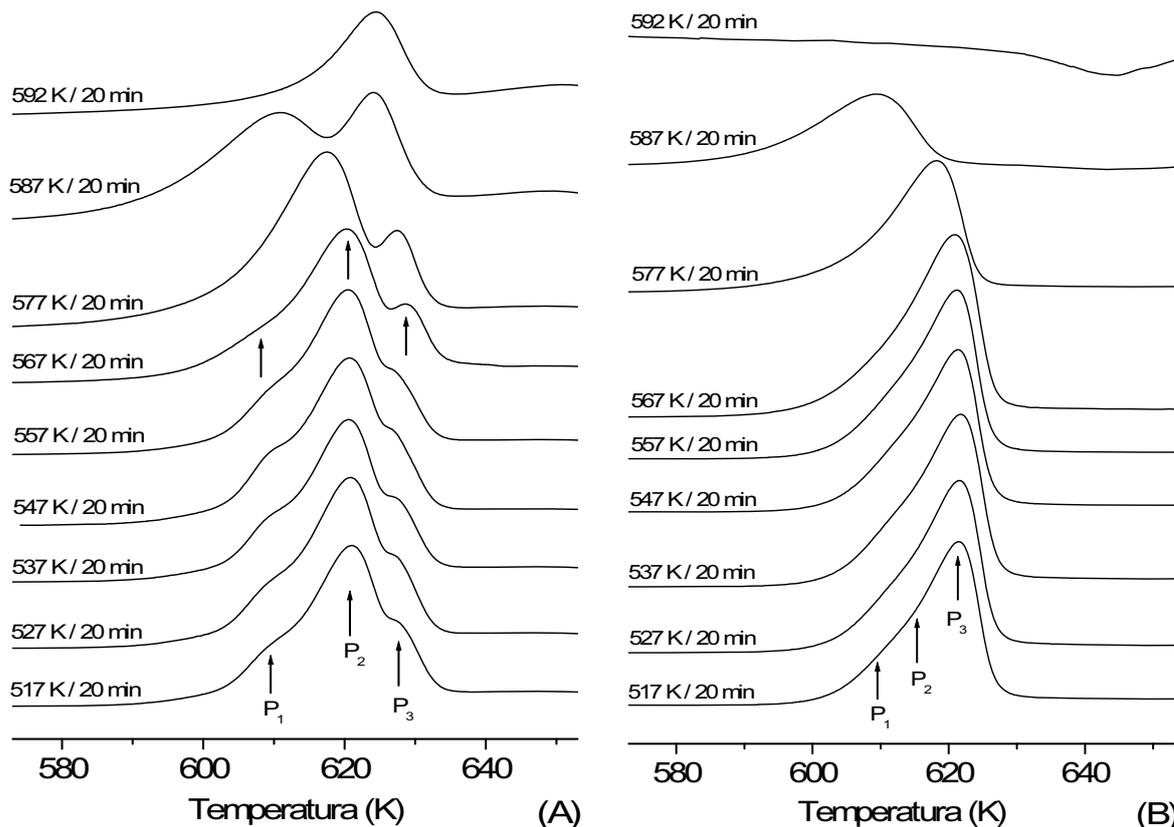


Figura 13 – Curvas de DSC para os vidros (A) TL1 e (B) TL2 em função de diferentes temperaturas de tratamento térmico. Todas as curvas foram coletadas a uma taxa de aquecimento de 10K/min. Utilizou-se para esses estudos o tamanho de partícula 63-75 μ m.

A Figura 13b ilustra o conjunto de curvas de DSC para o vidro TL2 em função de diferentes temperaturas de tratamento térmico. Para efeito de comparação, os vidros TL2 foram tratados termicamente nas mesmas condições dos vidros TL1. Como antevisto pelos resultados de XRD, o comportamento da cristalização no vidro TL2 é substancialmente diferente do que aquele observado no vidro TL1, diferença essa corroborada a partir de uma comparação direta das curvas de DSC ilustradas nas Figuras 13a e 13b. Na Figura 13b, a indicação dos picos P_1 , P_2 e P_3 foram também atribuídas à cristalização de diferentes fases na matriz vítrea. As curvas de DSC para o vidro TL2 não apresentaram alterações substanciais na sua forma para os vidros tratados entre 517K e 567K, indicando que a estrutura da matriz vítrea não sofreu alterações perceptíveis para os vidros tratados neste intervalo de temperatura. Todavia, para os vidros tratados a 577K e 587K observou-se um deslocamento na temperatura de pico T_p para baixas temperaturas, acompanhado de uma redução na altura do pico de cristalização, indicando tratar-se de curvas de DSC de um material parcialmente cristalizado. A falta de uma resolução nos picos de cristalização das curvas de DSC das diferentes fases no

vidro TL2 está associada ao fato que nesta matriz vítrea as energias de ativação das diferentes fases possuem valores muito próximos, conforme resumido na Tabela 5. Deste modo, os picos de cristalização individuais se superpõem durante a varredura de DSC impedindo a separação do pico observado na Figura 13b. Finalmente, o pico de cristalização do vidro TL2 desaparece para um tratamento térmico a 592K, indicando que a matriz vítrea está quase completamente cristalizada ao final da varredura de DSC.

Na Tabela 6 estão resumidas as temperaturas de pico de cristalização (T_p) considerando o pico de cristalização e as curvas gaussianas ajustadas ao pico de cristalização, esses valores são necessários para o cálculo do expoente de Avrami.

Tabela 6 – Valores da temperatura de pico para os vidros TL1 e TL2 com diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando o pico de cristalização e as curvas gaussianas ajustadas ao pico de cristalização.

Temperatura de tratamento (K)	Pico de Cristalização		Curvas Gaussianas					
	Vidro TL1	Vidro TL2	Vidro TL1			Vidro TL2		
	T_p (K)	T_p (K)	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}	T_{p1}	T_{p2}	T_3
517	622	620	615	622	629	614	620	623
527	621	620	613	621	629	615	620	623
537	621	621	615	621	629	615	621	624
547	621	620	611	621	629	615	620	623
557	621	620	615	621	629	615	620	623
567	621	619	615	621	630	613	619	623
577	619	616	613	619	628	609	616	620
587	611	608	599	611	625	601	608	613

4.3. Estudo da fração cristalizada

A fração cristalizada (x) foi calculada, primeiramente, considerando-se as curvas experimentais dos picos de cristalização obtidos a partir da técnica de DSC. Para o cálculo do expoente de Avrami foram utilizados os valores de T_p e E do segundo pico de cristalização ajustado pelas curvas gaussianas, pois os valores de T_p deste pico coincidem com os valores de T_p das curvas experimentais.

Em seguida, calculou-se a fração cristalizada considerando-se as curvas gaussianas ajustadas para descrever a curva experimental do pico de cristalização.

Vale lembrar que essas curvas representam as fases cristalinas presentes no processo de cristalização dos vidros TL1 e TL2.

Os valores obtidos para o expoente de Avrami, para ambos os vidros, e considerando tanto o pico de cristalização quanto as curvas gaussianas, são apresentados separadamente na seção 4.4, assim como as discussões pertinentes.

As análises acerca da fração cristalizada, tanto considerando o pico de cristalização quanto as curvas gaussianas ajustadas ao pico de cristalização, foram realizadas em duas partes. A primeira parte considerou diferentes tamanhos de partícula e taxas de aquecimento, tendo como objetivo verificar a influência do tamanho de partícula sobre a fração cristalizada. A segunda parte considera diferentes temperaturas de tratamento térmico, tendo como objetivo verificar a influência da temperatura de tratamento térmico sobre a fração cristalizada.

De forma geral, as curvas da fração cristalizada apresentaram o comportamento esperado. Todas as curvas mostram um comportamento sigmoidal em função do tempo, como previsto na Equação 14, com uma parte inicial com baixa velocidade de cristalização, uma parte central onde a velocidade de transformação é máxima e a parte final onde a velocidade volta a diminuir.

Por fim, calculou-se também a taxa da fração cristalizada dx/dt , apresentada em função da temperatura. As análises referentes à taxa da fração cristalizada são feitas sequencialmente no texto, conforme são apresentadas as curvas da fração cristalizada.

4.3.1. Vidro TL1

4.3.1.1. Análise com o pico de cristalização

4.3.1.1.1. Efeito do tamanho de partícula

A seguir, nas Figuras 14a e 14b, estão ilustradas as curvas da fração cristalizada em função do tempo e da temperatura, respectivamente. A primeira e mais trivial análise que pode ser feita ao se observar as curvas da fração cristalizada, entretanto bastante importante, é que conforme se aumenta a taxa de aquecimento nas leituras de DSC o tempo necessário para que a cristalização aconteça diminui, isso pode ser facilmente visualizado nas Figuras 14a e 14b.

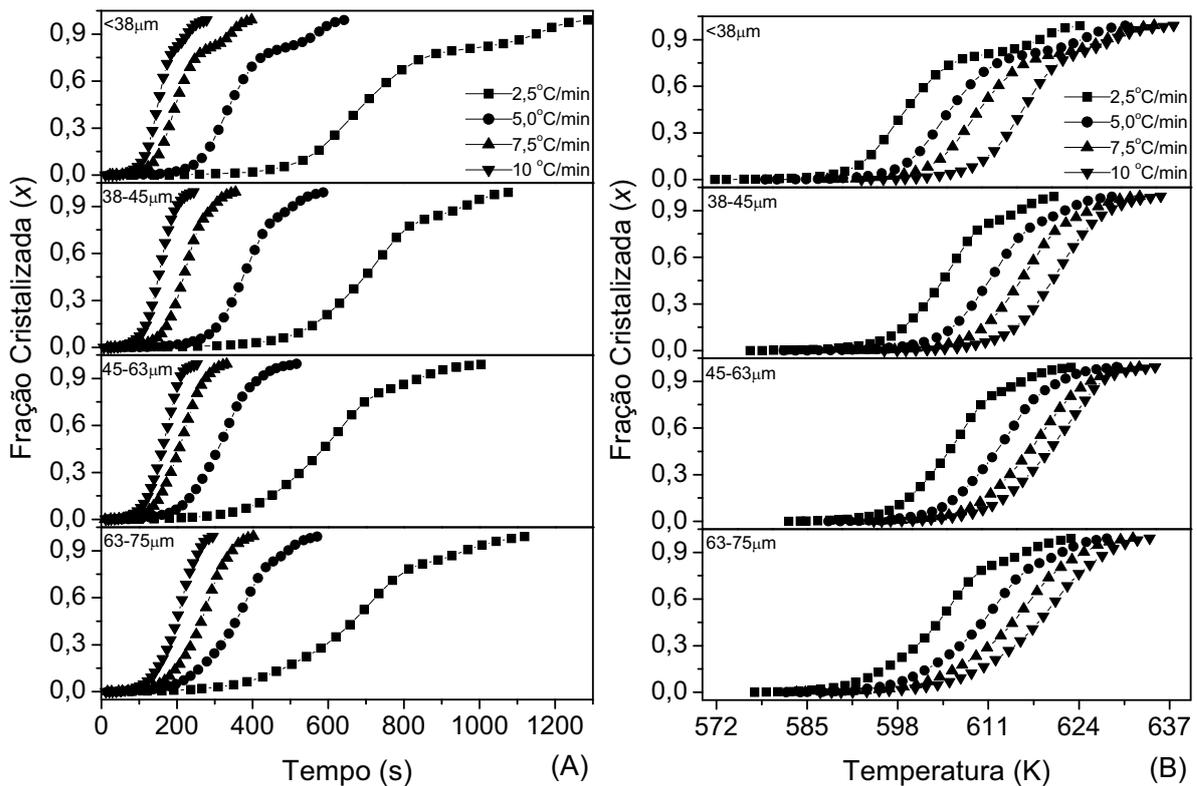


Figura 14 – Curvas da fração cristalizada (a) em função do tempo e (b) em função da temperatura para o vidro TL1 com diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando o pico de cristalização.

Devemos também nos atentar à forma das curvas da fração cristalizada, que apesar de apresentarem um comportamento sigmoidal, vemos um pequeno desvio na parte final da curva. Essa assimetria é devida à forma do pico de cristalização obtido com DSC, a presença de um pico a temperaturas mais altas é responsável pelo desvio no final da curva da fração cristalizada. O mesmo também pode ser visto na maioria das curvas da fração cristalizada em função da temperatura. O que nos leva a dizer que a forma das curvas da fração cristalizada depende da forma do pico de cristalização, fato que não surpreende, tendo em vista que as curvas da fração cristalizada são calculadas a partir dos picos de cristalização.

Considerando as curvas da fração cristalizada em função da temperatura, que podem ser facilmente comparadas com os picos de cristalização obtidos com o DSC, nota-se claramente na Figura 14b que o processo de cristalização ocorre a temperaturas mais baixas para os vidros submetidos à taxas de aquecimento menores, e vice-versa. Resultado que era esperado, e evidencia-se ao nos

reportarmos à Figura 11a, que ilustra as curvas obtidas com DSC do vidro TL1. Nestas, é possível notar que o valor da temperatura de pico de cristalização T_p é maior conforme se aumenta a taxa de aquecimento.

A Figura 15 ilustra as curvas da taxa da fração cristalizada dx/dt , apresentadas em função da temperatura. Existe certa semelhança entre estas curvas e os picos de cristalização obtidos com DSC. Entretanto, estas curvas representam a velocidade na qual a transformação está ocorrendo com o aumento da temperatura.

As curvas da taxa da fração cristalizada seguem o mesmo padrão que os picos de cristalização: conforme se aumenta a taxa de aquecimento os picos se deslocam para temperaturas mais altas e sua intensidade aumenta. Isso ocorre nas curvas da taxa da fração cristalizada como consequência direta do que ocorre com os picos de cristalização, pois para uma taxa de aquecimento maior o processo de cristalização inicia-se, tem o máximo de sua taxa da fração cristalizada, e termina a temperaturas mais altas.

Comparando as Figuras 15 e 11a, especialmente para o tamanho de partícula $<38\mu\text{m}$, notamos facilmente que ambas as curvas apresentam um pico evidente a altas temperaturas. Isso é compreensivo, pois o processo de cristalização não havia terminado e, apesar da velocidade de transformação ter diminuído, volta a crescer, haja vista que a quantidade de material se cristalizando em função do tempo volta a aumentar. A presença do segundo pico em temperaturas mais altas na Figura 15, localizado em torno de 630K, evidencia a presença de uma fase cristalizando-se a temperaturas mais altas, da mesma forma que no pico de cristalização, com a diferença que a Figura 15 ilustra a taxa da fração cristalizada em função da temperatura. E ainda, assim como a forma das curvas da fração cristalizada é dependente da forma dos picos de cristalização, as curvas da taxa da fração cristalizada, como consequência das curvas da fração cristalizada, também são dependentes da forma do pico de cristalização.

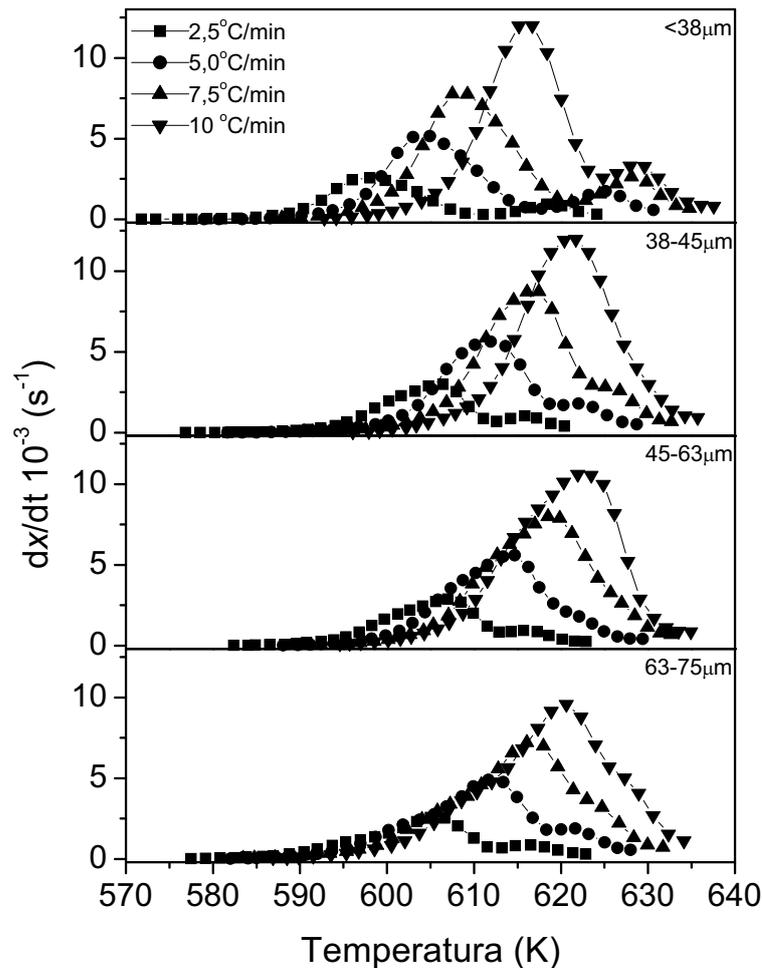


Figura 15 – Curvas da taxa da fração cristalizada em função da temperatura para o vidro TL1 com diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando um pico.

É coerente perguntar-se por que a assimetria observada no final da curva da fração cristalizada não aparece também no início do processo de cristalização. Ou ainda, por quê não existe a presença de três picos nas curvas da taxa da fração cristalizada, já que existem três fases cristalizando-se na matriz vítrea. A resposta é encontrada ao nos recordarmos que a energia de ativação para cristalização tem um valor bastante próximo para as duas fases que se cristalizam primeiro, a terceira fase necessita de uma energia um pouco maior para se cristalizar. Com isso, o processo de cristalização das duas primeiras fases acontece quase que simultaneamente e se sobrepõem não deixando evidências fortes nas curvas de cristalização obtidas com o DSC. Como consequência dos picos de cristalização, o mesmo acontece com as curvas da fração cristalizada e da taxa da fração cristalizada; pois as curvas da fração cristalizada são calculadas a partir dos picos de cristalização e as curvas da taxa da fração cristalizada ilustram como a velocidade de cristalização varia em função da temperatura.

Comparando as curvas da fração cristalizada e da taxa da fração cristalizada entre os diferentes tamanhos de partícula, não se percebe uma mudança característica ou algum padrão. Considerando apenas uma taxa de aquecimento nos diferentes tamanhos de partícula das curvas da fração cristalizada podemos ver que essas curvas têm início em tempos muito próximos, sua inclinação na parte central também é bastante parecida, e o término da cristalização ocorre em tempos bastante próximos. O mesmo pode ser dito das curvas da taxa da fração cristalizada, pois além de apresentarem início e término em temperaturas muito próximas, considerando uma taxa de aquecimento nos diferentes tamanhos de partículas, a intensidade das curvas, ou seja, $(dx/dt)_p$ não varia de forma apreciável ou segue algum padrão com a variação do tamanho. Portanto, parece não haver influência dos tamanhos de partícula estudados sobre as curvas da fração cristalizada, tanto em função do tempo quanto em função da temperatura e também sobre as curvas da taxa da fração cristalizada.

A Tabela 7 resume os valores do máximo da taxa da fração cristalizada, esses valores confirmam que a intensidade das curvas da taxa da fração cristalizada aumenta com o aumento da taxa de aquecimento, como já dito anteriormente. E também confirmam que os tamanhos de partículas estudados parecem não influenciar nas curvas da taxa da fração cristalizada, pois praticamente não há variação da intensidade quando se considera os diferentes tamanhos de partícula com uma mesma taxa de aquecimento.

Tabela 7 – Valores do máximo da taxa da fração cristalizada para o vidro TL1 em função dos diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando o pico de cristalização obtido com DSC.

Tamanhos de partícula	β (K/min)	$10^{-3} (dx/dt)_p$ (s ⁻¹)
< 38 μm	2,5	2,571
	5,0	5,163
	7,5	7,756
	10	11,990
38-45 μm	2,5	2,988
	5,0	5,639
	7,5	8,717
	10	11,984
45-63 μm	2,5	2,885
	5,0	5,595
	7,5	7,975
	10	10,619
63-75 μm	2,5	2,560
	5,0	4,894
	7,5	7,197
	10	9,568

4.3.1.1.2. *Efeito da temperatura de tratamento térmico*

A seguir, nas Figuras 16a e 16b, estão ilustradas as curvas da fração cristalizada em função do tempo e da temperatura, respectivamente, para diferentes temperaturas de tratamento térmico. Vale ressaltar que a fração cristalizada referente a temperatura de 592K não foi calculada, pois a curva do vidro TL2 referente a essa temperatura não apresentou pico de cristalização.

Esperava-se que as curvas de cristalização seguissem um comportamento padrão neste estudo, entretanto, não foi observado qualquer padrão. Como o tratamento foi realizado pelo mesmo tempo, porém, com diferentes temperaturas, pode-se esperar que os vidros tratados a temperaturas mais baixas demorem mais tempo para que o processo de cristalização se complete, mas isso não ocorreu, como pode ser observado nas Figuras 16a. As curvas da fração cristalizada em função do tempo ficaram bastante próximas e as curvas em função da temperatura se sobrepuseram.

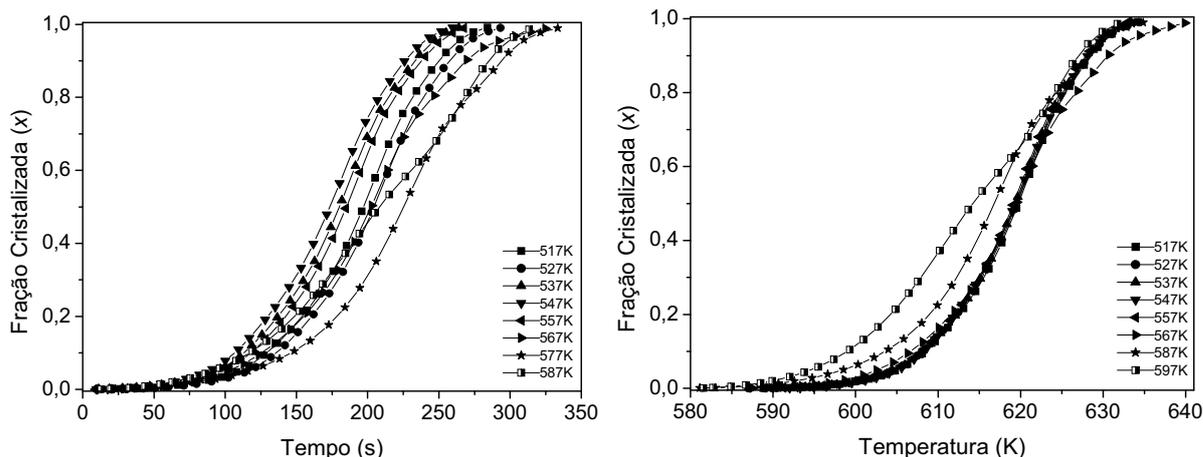


Figura 16 – Curvas da fração cristalizada (a) em função do tempo e (b) em função da temperatura para o vidro TL1 com diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando o pico de cristalização.

Como visto anteriormente, a forma do pico de cristalização tem forte influência sobre a forma da curva da fração cristalizada. Ao nos reportarmos à Figura 13a, vê-se que só há mudanças apreciáveis nos picos de cristalização para os vidros tratados acima de 557K. E ainda, as mudanças que ocorreram foram: na posição de T_p dos picos individuais referentes às fases cristalinas, que ficam mais evidentes ao deslocarem-se para temperaturas mais baixas, e na intensidade dos picos que diminui devido à existência de uma quantidade maior de núcleos. Apesar disso, não há mudanças notáveis na largura da base do pico, o que indica que o tempo necessário para cristalização não muda com as diferentes temperaturas de tratamento.

O mesmo ocorre com as curvas da fração cristalizada em função da temperatura, das quais apenas as curvas referentes aos vidros tratados a temperaturas de 567K a 587K têm diferenças visíveis das restantes, mesmo assim, praticamente todas as curvas têm início e término nas mesmas temperaturas e a inclinação das curvas é bastante parecida.

A Figura 17 ilustra as curvas da taxa da fração cristalizada dx/dt , apresentadas em função da temperatura. Como dito anteriormente, existe certa semelhança entre estas curvas e os picos de cristalização, mas estas curvas representam a velocidade na qual a transformação está ocorrendo com o aumento da temperatura. A mesma semelhança observada entre curvas da taxa da fração cristalizada com diferentes tamanhos de partícula e os picos de cristalização, também pode ser notada nestas curvas. Observa-se que as curvas da taxa da fração

cristalizada dos vidros tratados a 567K a 587K têm a mesma forma dos respectivos picos de cristalização (ver Figura 13) e diferem levemente das demais. A curva da taxa da fração cristalizada do vidro tratado a 587K possui dois picos, sendo o segundo mais intenso. Já a curva do vidro tratado a 577K possui um pequeno pico bastante próximo do pico principal. Na curva do vidro tratado a 567K quase não se nota a presença do terceiro pico. E ainda, a intensidade das três curvas diminui da menor para maior taxa de aquecimento.

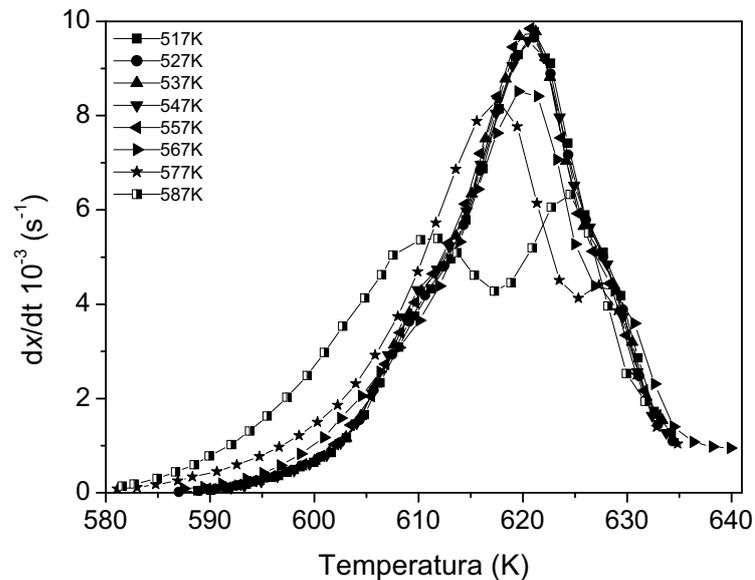


Figura 17 – Curvas da taxa da fração cristalizada em função da temperatura para o vidro TL1 com diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando um pico.

A explicação para a presença dos picos evidentes nessas curvas é dada da mesma forma que para as curvas dos vidros com diferentes tamanhos de partículas: em função da diferença no valor da energia de ativação para cristalização de cada uma das três fases presentes no processo de cristalização desta matriz vítrea. Entretanto, neste caso, há a diferença de que a temperatura de tratamento térmico é capaz de selecionar a cristalização das fases, pois para as temperaturas mais altas, há um aumento na quantidade de material cristalizado das duas primeiras fases, o que faz com que haja a inversão na intensidade dos picos. Portanto, o primeiro pico mostra como varia a taxa da fração cristalizada no processo de cristalização das duas primeiras fases. O segundo mostra a variação para terceira fase. Vale lembrar que, devido à diferença na energia de ativação das três fases, as duas primeiras fases se cristalizam quase que simultaneamente e a terceira fase a temperaturas mais altas.

Analisando as curvas da fração cristalizada em relação as temperaturas de tratamento térmico estudadas, não é possível notar qualquer padrão ou ordem. As curvas da fração cristalizada em função do tempo possuem uma pequena separação, mas não apresentam qualquer ordem ou seqüência. As curvas da fração cristalizada em função da temperatura estão praticamente todas sobrepostas.

As curvas da taxa da fração cristalizada também estão praticamente todas sobrepostas. Há uma pequena diferença para os vidros tratados nas três temperaturas mais altas: as curvas da fração cristalizada em função da temperatura apresentam um pequeno desvio em relação às demais, e as curvas da taxa da fração cristalizada além de estarem deslocadas apresentam uma diminuição na intensidade.

A Tabela 8 resume os valores do máximo da taxa da fração cristalizada, onde podemos confirmar com valores, analisando os dados nela contidos, que ocorre uma diminuição na intensidade das curvas da taxa da fração cristalizada para as temperaturas de tratamento térmico acima de 567K.

Tabela 8 – Valores do máximo da taxa da fração cristalizada para o vidro TL1 em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando o pico de cristalização obtido com DSC.

Temperatura de nucleação (K)	$10^{-3} (dx/dt)_p (s^{-1})$
517	9,775
527	9,658
537	9,783
547	9,593
557	9,85
567	8,509
577	8,33
587	6,326

Baseados nesses resultados, parece não haver influência das temperaturas de tratamento térmico sobre a forma das curvas da fração cristalizada, pois ocorre apenas um pequeno desvio em algumas curvas da fração cristalizada em função da temperatura. Entretanto, quanto às curvas da taxa da fração cristalizada, apesar dessas curvas possuírem a forma do pico de cristalização, deve-se ressaltar que as três mais altas temperaturas de tratamento térmico mudaram tanto a posição em relação à temperatura quanto a intensidade dessas curvas.

4.3.1.2. Análise da deconvolução do pico de cristalização

4.3.1.2.1. Efeito do tamanho de partícula

Na Figura 18, estão ilustradas as curvas da fração cristalizada em função do tempo para o vidro TL1. Essas curvas apresentaram o comportamento esperado, assim como as curvas da fração cristalizada em função do tempo, considerando o pico de cristalização obtido com DSC. As curvas possuem a forma sigmoideal e o tempo de cristalização diminui conforme se aumenta a taxa de aquecimento. Analisando essas curvas podemos confirmar que a forma do pico de cristalização tem forte influência sobre a forma das curvas da fração cristalizada, pois como as curvas gaussianas são simétricas, as curvas da fração cristalizada apresentaram uma grande simetria e suavidade.

Comparando os diferentes picos em um mesmo tamanho de partícula da Figura 18, pode-se notar que existe uma ordem no tempo de cristalização do primeiro para o terceiro pico. Resultado que pode ser entendido lembrando que as curvas gaussianas têm picos em seqüência com a temperatura. Isso pode ser visualizado de forma mais clara ao nos reportarmos à Figura 9, onde podemos ver que os picos têm início em temperaturas diferentes, entretanto terminam em temperaturas muito próximas. Com isso, as curvas da fração cristalizada têm início em temperaturas maiores em função dos picos, mas o processo de cristalização termina em temperaturas muito próximas.

Por causa do início em temperaturas diferentes e término em temperaturas muito próximas do processo de cristalização, as curvas da fração cristalizada referente ao terceiro pico possuem maior inclinação do que as dos outros picos. Essa diferença na inclinação das curvas repercute no tempo que cada fase leva para completar o processo de cristalização: a primeira fase leva mais tempo para completar o processo de cristalização e a terceira leva menos tempo, e o tempo da segunda fase fica entre os valores da primeira e da terceira. Como ilustrado na Figura 18, isso ocorre em todos os tamanhos de partículas.

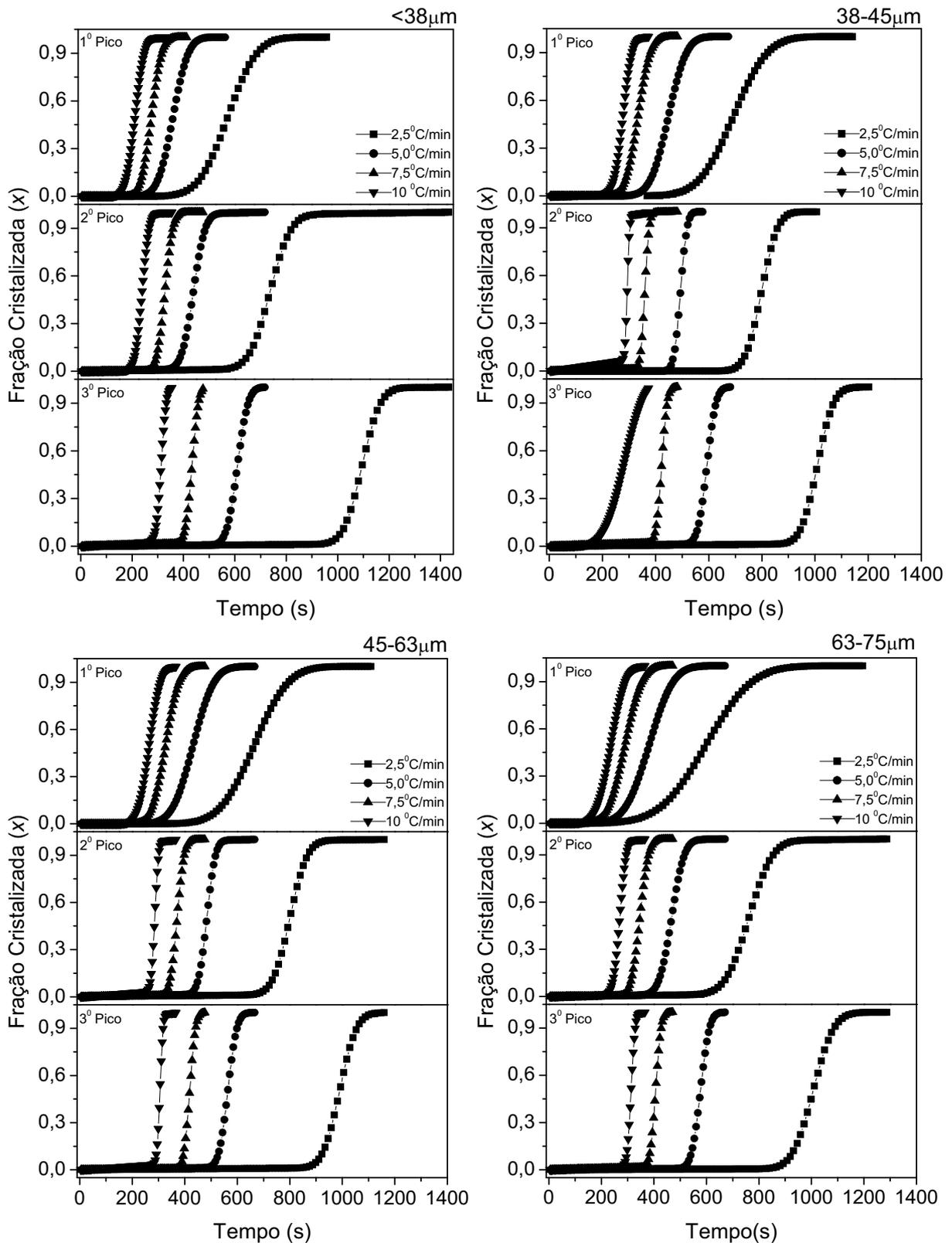


Figura 18 – Curvas da fração cristalizada em função do tempo para o vidro TL1 com diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando os três picos.

Existe uma única exceção em relação à inclinação das curvas da fração cristalizada: a curva com tamanho de partícula entre $38-45\mu\text{m}$ e taxa de

aquecimento de 10K/min. Em princípio, parece não haver uma explicação em relação ao processo de nucleação ou crescimento desta fase neste tamanho de partícula e nesta taxa de aquecimento. Mas, como visto anteriormente, a curva da fração cristalizada tem uma dependência muito forte com a forma do pico de cristalização, e, reportando-nos à Figura 11a, vemos que essa curva não apresenta a mesma assimetria que as outras com mesmo tamanho partícula e mesmo tamanho de partícula, com isso, provavelmente o ajuste das curvas gaussianas produziu um resultado também diferente.

Na Figura 19 estão ilustradas as curvas da fração cristalizada em função da temperatura, para os diferentes tamanhos de partículas. Estas curvas apresentaram, de forma geral, o comportamento esperado. As curvas da fração cristalizada em função da temperatura possuem a forma sigmoideal assim como as curvas em função do tempo. Em relação à taxa de aquecimento, as curvas deslocam-se para temperaturas mais altas com o aumento o aumento da taxa de aquecimento. Entretanto, em alguns casos existem algumas inversões na ordem de cristalização em relação à taxa de aquecimento.

A rigor, duas diferenças básicas podem ser encontradas na Figura 19. A primeira diferença ocorreu na curva de tamanho 38-45 μm e taxa de aquecimento 10K/min, a inclinação desta curva é bastante diferente das curvas do mesmo tamanho e de outros tamanhos. A segunda diferença ocorreu no tamanho 45-63 μm e taxa de aquecimento 5K/min, esta curva se deslocou ligeiramente para temperaturas mais altas e se sobrepôs à curva de 10K/min na parte inicial do processo de cristalização mudando a ordem das taxas de aquecimento na parte final do processo de cristalização.

Assim como na Figura 18, entende-se que essas diferenças sejam apenas devidas às diferenças na assimetria do pico de cristalização e, conseqüentemente, os ajustes realizados trouxeram reflexos às curvas de cristalização. No entanto, são apenas exceções, pois todas as outras curvas seguem o mesmo padrão.

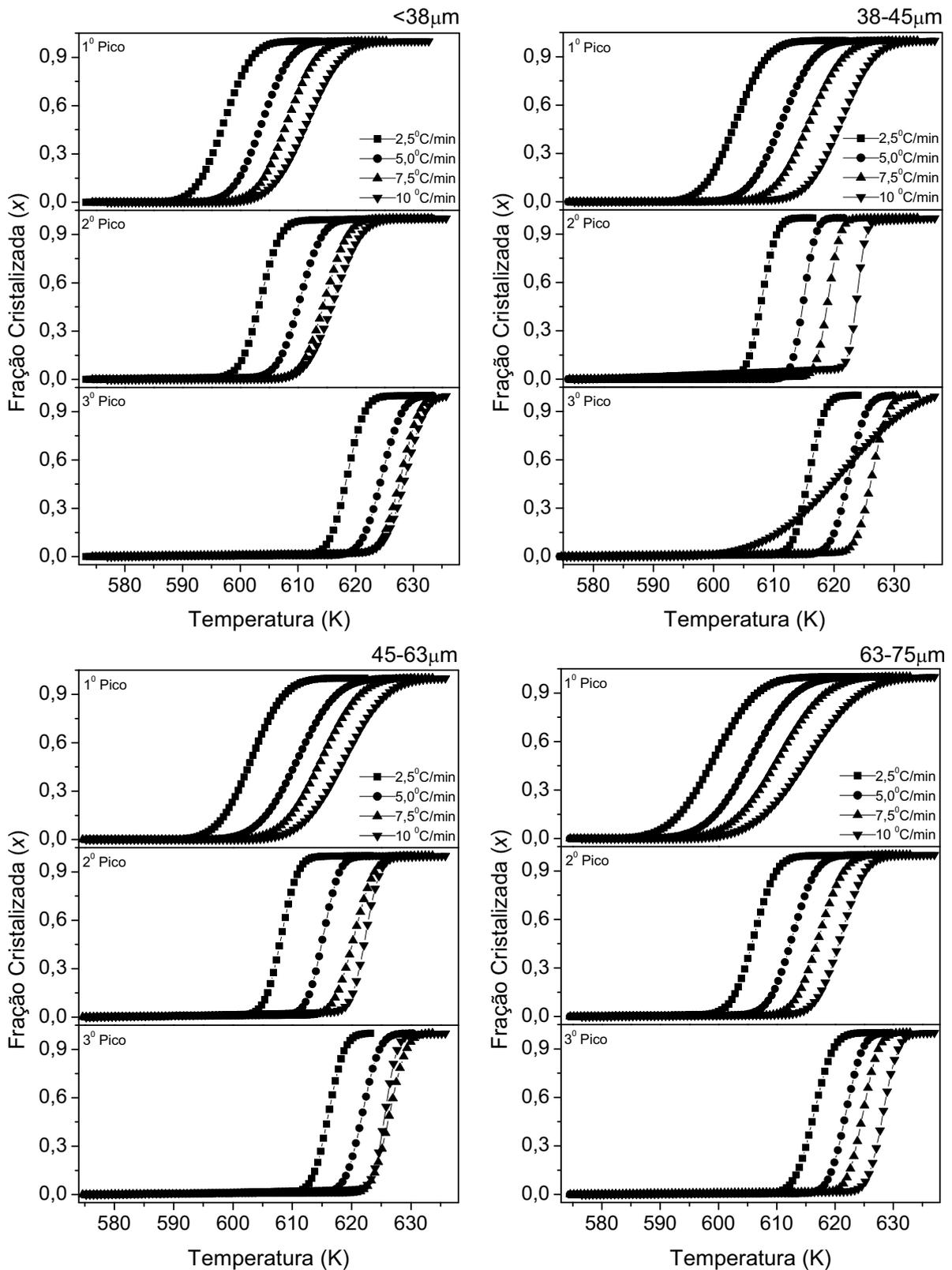


Figura 19 – Curvas da fração cristalizada em função da temperatura para o vidro TL1 com diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando os três picos.

Na Figura 20 estão ilustradas as curvas da taxa da fração cristalizada dx/dt , apresentadas em função da temperatura. Essas curvas são simétricas e

possuem a aparência de uma curva gaussiana, assim como as curvas da taxa da fração cristalizada têm as mesmas assimetrias que o pico de cristalização obtido com DSC.

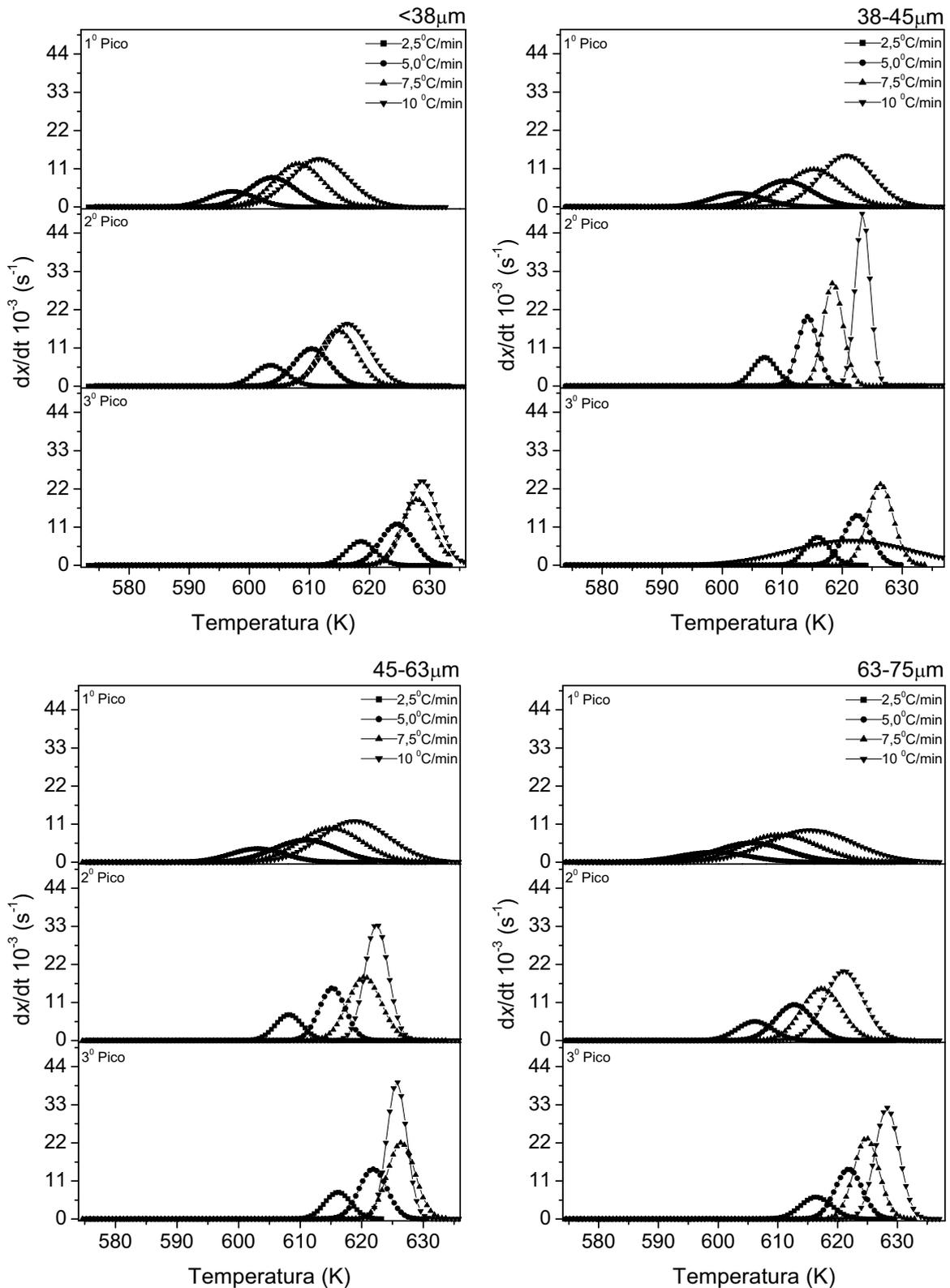


Figura 20 – Curvas da taxa da fração cristalizada em função da temperatura para o vidro TL1 com diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando três picos.

O padrão de aumento da intensidade e deslocamento do pico para temperaturas mais altas com o aumento da taxa de aquecimento também pode ser observado em cada pico e em todos os tamanhos das curvas da taxa da fração cristalizada. Há apenas uma exceção: a curva de tamanho 38-45 μ m e taxa de aquecimento 10K/min. Essa diferença é consequência direta da forma da curva da fração cristalizada, como já foi discutido anteriormente, e pode ser visto na Figura 19.

Comparando os diferentes picos em um mesmo tamanho de partícula da Figura 20, nota-se que existe a mesma seqüência observada nas curvas da fração cristalizada. As curvas da taxa da fração cristalizada do primeiro pico estão a temperaturas mais baixas que as do segundo, da mesma forma que as do segundo com as do terceiro. E ainda, a intensidade das curvas da taxa da fração cristalizada aumenta do primeiro para o terceiro pico. Era de se esperar, pois as curvas da taxa da fração cristalizada são consequência direta das curvas da fração cristalizada.

Como consequência direta das curvas da fração cristalizada, podemos ver também uma inversão neste padrão na curva de tamanho de partícula 38-45 μ m e taxa de aquecimento 10K/min. Esse fato é entendido facilmente ao nos reportarmos à curva da fração cristalizada de mesmo tamanho e taxa de aquecimento na Figura 19.

Comparando nas Figuras 18, 19 e 20, os diferentes tamanhos de partículas, parece não haver influência dos tamanhos de partícula estudados sobre a fração cristalizada tanto em função do tempo quanto da temperatura e também da taxa da fração cristalizada, pois não é possível notar nenhuma diferença ou mudança característica.

Considerando nas curvas da fração cristalizada em função do tempo uma taxa de aquecimento de um pico nos diferentes tamanhos de partícula, nota-se que o processo de cristalização tem início e término em tempos praticamente iguais, e ainda, a inclinação na parte central das curvas também não muda. O mesmo acontece com as curvas da fração cristalizada em função do tempo.

Quanto às curvas da taxa da fração cristalizada, Figura 20, parece não haver influência dos tamanhos de partícula estudados sobre as curvas, pois o início e o término das curvas da taxa da fração cristalizada, considerando apenas uma

taxa de aquecimento de um pico nos diferentes tamanhos, ocorrem em temperaturas muito próximas. As curvas seguem o mesmo padrão dos picos de cristalização obtidos com DSC quanto à intensidade. Com o aumento da taxa de aquecimento a intensidade das curvas aumenta juntamente com o deslocamento para temperaturas mais altas. Entretanto, não há variação deste padrão em função dos diferentes tamanhos de partícula.

Na Tabela 9 estão resumidos os valores do máximo da taxa da fração cristalizada. Esses valores confirmam que a intensidade da curva da taxa da fração cristalizada aumenta com o aumento da taxa de aquecimento, como já dito anteriormente. E também que os tamanhos de partículas estudados parecem não influenciar nas curvas da taxa da fração cristalizada. Comparando os valores de uma mesma taxa nos diferentes tamanhos de partícula observa-se que praticamente não há mudanças.

Tabela 9 – Valores do máximo da taxa da fração cristalizada para o vidro TL1 em função dos diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando as três curvas gaussianas ajustadas ao pico de cristalização.

Tamanhos de partícula	β (K/min)	$10^{-3} (dx_1/dt)_p$ (s ⁻¹)	$10^{-3} (dx_2/dt)_p$ (s ⁻¹)	$10^{-3} (dx_3/dt)_p$ (s ⁻¹)
< 38 μ m	2,5	4,479	6,020	6,898
	5,0	8,467	10,757	11,812
	7,5	12,41	15,986	18,910
	10	13,803	17,978	24,187
38-45 μ m	2,5	3,916	8,249	8,028
	5,0	7,434	19,935	14,255
	7,5	10,751	29,535	23,259
	10	14,750	49,524	7,102
45-63 μ m	2,5	3,887	7,489	7,703
	5,0	6,376	15,136	14,443
	7,5	9,799	18,263	21,998
	10	11,892	33,225	39,511
63-75 μ m	2,5	2,890	5,530	6,334
	5,0	5,552	10,335	14,272
	7,5	7,860	14,999	23,153
	10	9,234	20,057	32,163

4.3.1.2.2. Efeito da temperatura de tratamento térmico

Nas Figuras 21a e 21b estão ilustradas as curvas da fração cristalizada em função do tempo e da temperatura, respectivamente. Note que a fração cristalizada referente a temperatura de tratamento térmico de 592K não foi calculada, pois a curva do vidro TL2 referente a essa temperatura não apresentou pico de cristalização.

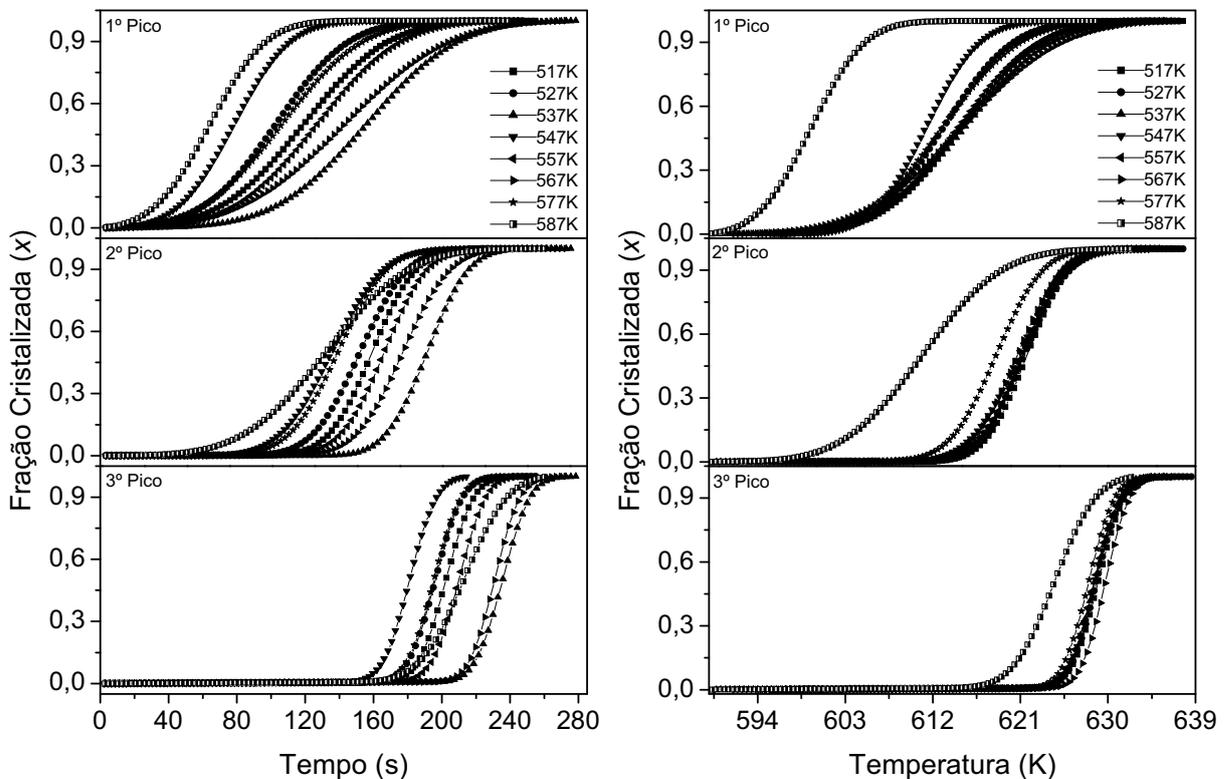


Figura 21 – Curvas da fração cristalizada (a) em função do tempo e (b) em função da temperatura para o vidro TL1 com diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando os três picos.

As curvas da fração cristalizada em função do tempo apresentam uma separação razoável entre si, no entanto, não há nenhuma ordem na cristalização em relação às diferentes temperaturas de tratamento em nenhum dos picos. A separação entre as curvas mostra que a cristalização teve início em tempos diferentes para os vidros tratados com diferentes temperaturas, entretanto, como as curvas têm a mesma inclinação, ao se tratar de um mesmo pico, o tempo necessário para a cristalização ocorrer não mudou.

Há apenas a diferença no tempo de cristalização entre os picos, como já observado anteriormente, a inclinação das curvas da fração cristalizada aumenta do primeiro para o terceiro pico, ou seja, o tempo que as fases levam para completar o processo de cristalização diminui do primeiro para o terceiro pico. Isso pode ser confirmado na Figura 21a, pois as curvas da fração cristalizada têm início em tempos diferentes e, apesar de não terminarem em tempos iguais em relação aos diferentes picos, nota-se facilmente que a inclinação, de todas as curvas, é maior do primeiro para o terceiro pico.

Já as curvas da fração cristalizada em função da temperatura se apresentam bem mais próximas, muitas das quais estão até mesmo sobrepostas, o que dificulta sua visualização. Entretanto, apresentam o mesmo padrão das curvas da fração cristalizada em função do tempo: aumento na inclinação do primeiro para terceiro pico.

Avaliando as curvas das Figuras 21a e 21b em um mesmo pico, não se nota influência das temperaturas de tratamento térmico sobre a forma das curvas da fração cristalizada tanto em função do tempo quanto em função da temperatura, mas apenas o deslocamento para temperaturas mais baixas de algumas das curvas da fração cristalizada em função da temperatura.

Estão ilustradas na Figura 22 as curvas da taxa da fração cristalizada dx/dt , apresentadas em função da temperatura. Observa-se que essas curvas apresentam a mesma forma que as curvas gaussianas, fato que já foi comentado anteriormente.

Ao comparar as curvas da taxa da fração cristalizada no diferentes picos, podemos perceber que a intensidade aumenta do primeiro para o terceiro pico juntamente com o deslocamento para temperaturas mais altas. Isso pode ser entendido ao nos lembrarmos da inclinação e do deslocamento das curvas da fração cristalizada em função do tempo para as diferentes temperaturas de tratamento térmico. Quanto mais inclinada, o processo de cristalização levou menos tempo para ocorrer, conseqüentemente a taxa da fração cristalizada aumenta do primeiro para o terceiro pico. E ainda, como a curva da fração cristalizada se deslocou para temperaturas mais altas a curva da taxa da fração cristalizada também se desloca.

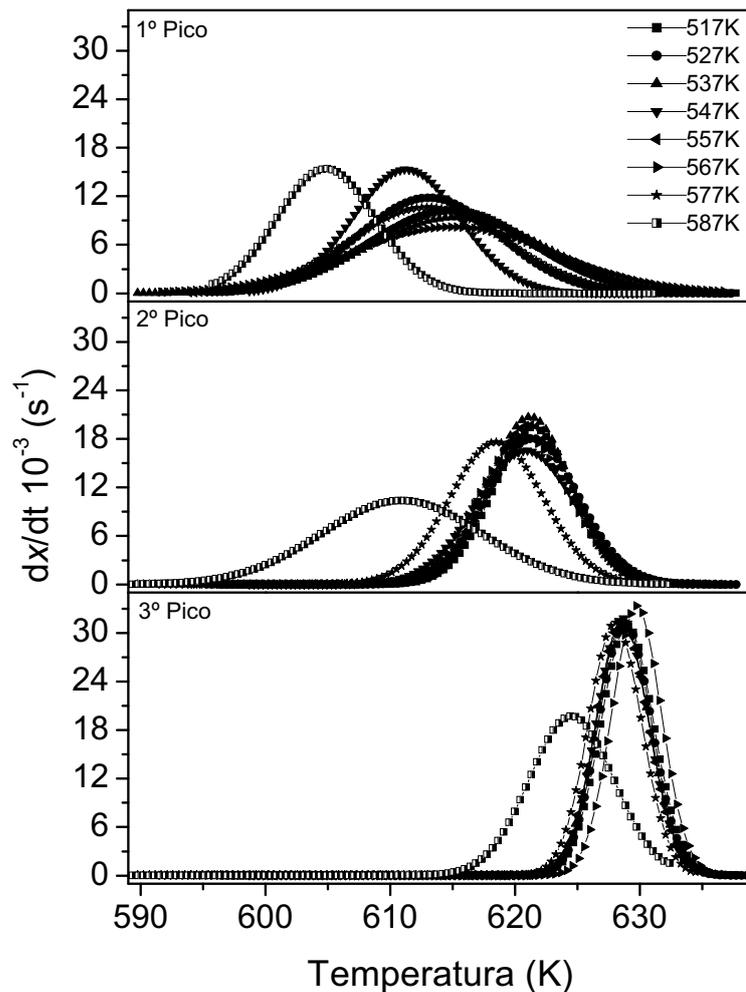


Figura 22 – Curvas da taxa da fração cristalizada em função da temperatura para o vidro TL1 com diferentes temperaturas de nucleação, considerando três picos.

Parece não haver influência das temperaturas de tratamento térmico sobre as curvas da taxa da fração cristalizada, pois não apresentam um padrão em relação às diferentes temperaturas de tratamento. Assim como as curvas da fração cristalizada, essas curvas se apresentam bastante próximas e muitas até sobrepostas. Isso pode ser notado nas curvas referentes às três fases.

Entretanto, na Tabela 10 estão resumidos os valores máximos da taxa da fração cristalizada, e diferentemente dos valores encontrados para a taxa da fração cristalizada considerando o pico de cristalização, os valores não diminuem para as temperaturas de tratamento acima de 567K para o primeiro pico. Já no segundo e terceiro pico nota-se que a intensidade do máximo da taxa da fração cristalizada diminui a partir da temperatura de 567K.

Tabela 10 – Valores do máximo da taxa da fração cristalizada para o vidro TL1 em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando as três curvas gaussianas ajustadas ao pico de cristalização.

Temperatura de nucleação (K)	$10^{-3} (dx_1/dt)_p (s^{-1})$	$10^{-3} (dx_2/dt)_p (s^{-1})$	$10^{-3} (dx_3/dt)_p (s^{-1})$
517	10,231	19,402	30,823
527	11,813	17,997	31,117
537	9,392	20,678	31,141
547	15,318	16,549	31,826
557	10,268	19,741	31,425
567	8,204	18,254	33,350
577	10,626	17,611	31,246
587	15,402	10,374	19,716

4.3.2. Vidro TL2

4.3.2.1. Análise com o pico de cristalização

4.3.2.1.1. Efeito do tamanho de partícula

Nas Figuras 23a e 23b estão ilustradas as curvas da fração cristalizada em função do tempo e da temperatura, respectivamente. As curvas da fração cristalizada do vidro TL2 apresentam de forma geral, o comportamento esperado. As curvas possuem a forma sigmoidal. O tempo necessário para o processo de cristalização diminui conforme se aumenta a taxa de aquecimento. Há um deslocamento para temperaturas mais altas das curvas conforme se aumenta a taxa de aquecimento.

Diferentemente do que ocorre com o vidro TL1, as curvas da fração cristalizada do vidro TL2 são simétricas e bastante suaves, desde a parte inicial até a parte final, tanto as curvas em função do tempo quanto da temperatura. Isso é devido à forma do pico de cristalização, como já discutimos anteriormente. A explicação para forma do pico de cristalização obtido com DSC e, conseqüentemente, a forma das curvas da fração cristalizada, é dada em função da diferença no valor da energia de ativação para cada fase. No vidro TL2 o valor da energia de ativação referente às três fases é bastante próximo, isso faz com que o processo de cristalização de cada fase ocorra em temperaturas muito próximas. Desta forma, os picos de cristalização não apresentam grandes assimetrias, pois os processos de cristalização das três fases se sobrepõem.

Observando as curvas da fração cristalizada em função da temperatura, é possível perceber que o processo de cristalização ocorre primeiro para os vidros aquecidos com as menores taxas, o que é reflexo direto da posição dos picos de cristalização (Figura 11a).

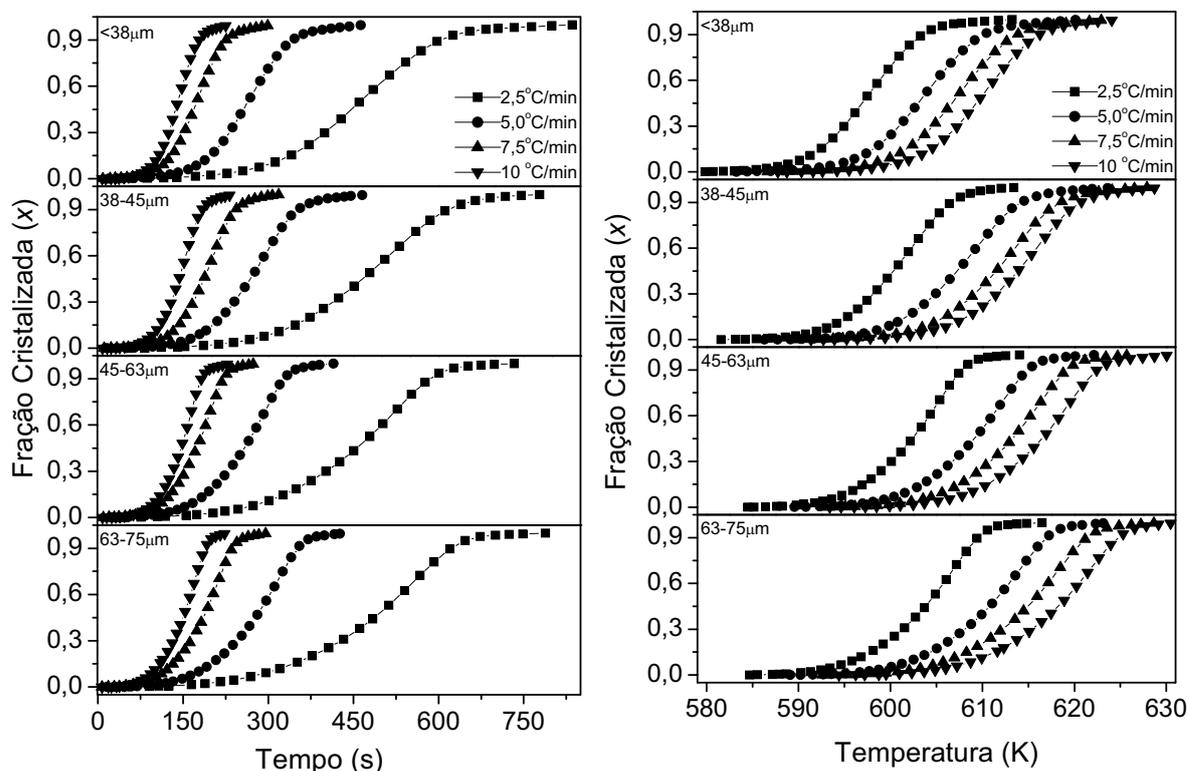


Figura 23 – Curvas da fração cristalizada (a) em função do tempo e (b) em função da temperatura para o vidro TL2 com diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando o pico de cristalização.

A Figura 24 ilustra as curvas da taxa da fração cristalizada dx/dt , apresentadas em função da temperatura. Assim como no vidro TL1, existe certa semelhança entre estas curvas e os picos de cristalização obtidos com DSC. Do mesmo modo que as curvas da taxa da fração cristalizada do vidro TL1 apresentam um ombro a temperaturas mais altas devido à forma do pico de cristalização, as do vidro TL2 apresentam a mesma suavidade dos picos de cristalização. Entretanto, estas curvas representam a velocidade na qual a transformação está ocorrendo com o aumento da temperatura.

Nota-se o mesmo padrão nas curvas da taxa da fração cristalizada que ocorre com os picos de cristalização: conforme se aumenta a taxa de aquecimento os picos se deslocam para temperaturas mais altas e sua intensidade aumenta. Isso

ocorre nas curvas da taxa da fração cristalizada como consequência direta do que ocorre com os picos de cristalização, pois para uma taxa de aquecimento maior todo o processo de cristalização ocorre à temperaturas mais altas.

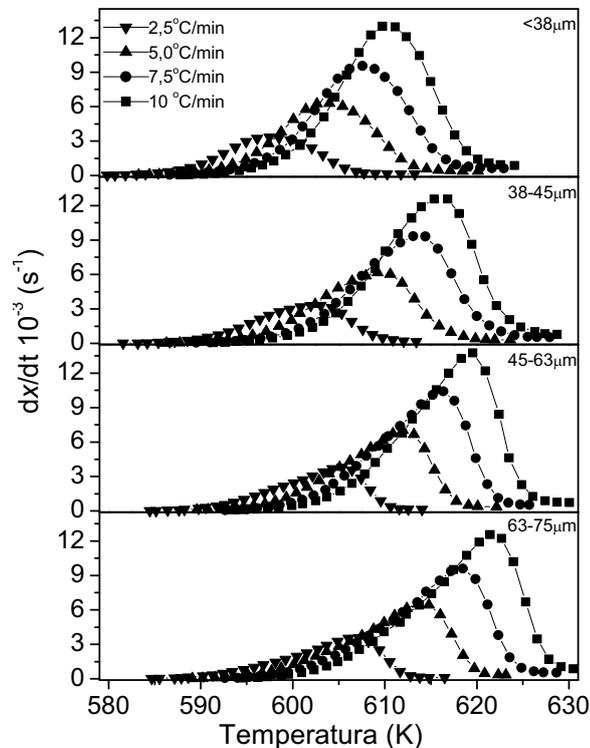


Figura 24 – Curvas da taxa da fração cristalizada em função da temperatura para o vidro TL2 com diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando um pico.

Na Tabela 11 estão resumidos os valores do máximo da taxa da fração cristalizada, onde se percebe facilmente que a intensidade das curvas da taxa da fração cristalizada também aumenta quanto maior é a taxa de aquecimento, isso porque a velocidade de transformação é maior nas maiores taxas de aquecimento. Utilizando-se ainda dos valores fornecidos pela Tabela 10, podemos comparar os valores do máximo da taxa de aquecimento para os diferentes tamanhos de partículas. Nota-se que os valores têm, apenas, uma pequena flutuação, mas não seguem qualquer ordem.

Comparando as curvas tanto da fração cristalizada em função do tempo ou da temperatura quanto da taxa da fração cristalizada, não se percebe uma mudança característica ou algum padrão em relação aos tamanhos de partículas, praticamente não há diferenças nas curvas. Comparando as curvas de uma mesma taxa de aquecimento nos diferentes tamanhos de partícula nota-se que essas curvas são bastante semelhantes em todo processo de cristalização. Deste modo, os

tamanhos de partículas estudados parecem não influenciar as curvas da fração cristalizada, tanto em função do tempo quanto em função da temperatura.

Tabela 11 – Valores do máximo da taxa da fração cristalizada para o vidro TL2 em função dos diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando o pico de cristalização obtido com DSC.

Tamanhos de partícula	β (K/min)	$10^{-3} (dx/dt)_p$ (s ⁻¹)
< 38 μm	2,5	3,351
	5,0	6,295
	7,5	9,553
	10	12,998
38-45 μm	2,5	3,316
	5,0	6,155
	7,5	9,321
	10	12,580
45-63 μm	2,5	3,803
	5,0	7,017
	7,5	10,407
	10	13,774
63-75 μm	2,5	3,583
	5,0	6,511
	7,5	9,588
	10	12,550

4.3.2.1.2. *Efeito da temperatura de tratamento térmico*

As Figuras 25a e 25b ilustram as curvas da fração cristalizada em função do tempo e da temperatura, respectivamente, lembrando que a fração cristalizada referente a temperatura de 592K não foi calculada, pois a curva do vidro TL2 referente a essa temperatura não apresentou pico de cristalização.

As curvas da fração cristalizada do vidro TL2 não apresentam um padrão ou qualquer ordem em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico, assim como as curvas do vidro TL1. As curvas da fração cristalizada em função do tempo ficaram bastante próximas e possuem inclinações muito semelhantes, o término do processo de cristalização indicado pelas curvas também ocorre em tempos muito próximos.

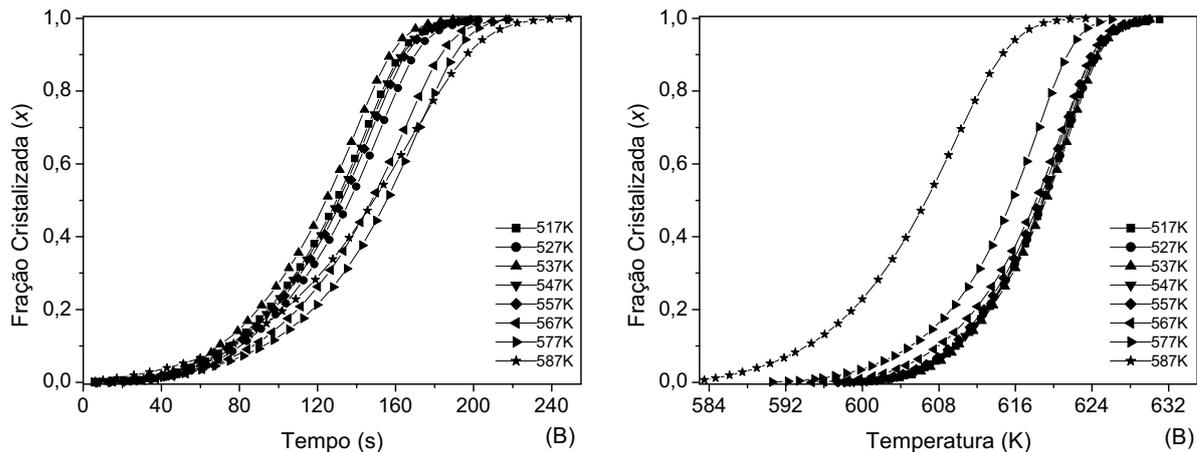


Figura 25 – Curvas da fração cristalizada (a) em função do tempo e (b) em função da temperatura para o vidro TL2 com diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando o pico de cristalização.

Já as curvas da fração cristalizada em função da temperatura aparecem sobrepostas até a temperatura de tratamento térmico de 567K. As curvas referentes as duas temperaturas mais altas aparecem deslocadas para temperaturas mais baixas. Esse deslocamento pode ser facilmente entendido, assim como no vidro TL1, ao nos reportarmos à Figura 13b. Nessa figura nota-se que os picos só mudam em relação à temperatura de tratamento a partir da temperatura de 567K, e a mudança é um deslocamento dos picos para temperaturas mais baixas. O deslocamento dos picos de cristalização faz com que as curvas da fração cristalizada também apareçam deslocadas para temperaturas mais baixas. Como não há mudanças na forma dos picos de cristalização, as curvas da fração cristalizada também não mudam quanto à inclinação.

A Figura 26 ilustra as curvas da taxa da fração cristalizada dx/dt . Como observado anteriormente para o vidro TL1, as curvas da taxa da fração cristalizada são semelhantes aos picos de cristalização, entretanto, a semelhança é apenas na forma, pois as curvas da taxa da fração cristalizada representam a velocidade na qual a transformação está ocorrendo com o aumento da temperatura.

As mesmas curvas da fração cristalizada que apresentam um deslocamento para temperaturas mais baixas, também estão deslocadas no mesmo sentido na figura da taxa da fração cristalizada. Da mesma forma que nas curvas da fração cristalizada, aqui o deslocamento também é reflexo do deslocamento dos picos de cristalização. Além do deslocamento para temperaturas mais baixas, as

curvas da taxa da fração cristalizada apresentam uma sensível diminuição na intensidade.

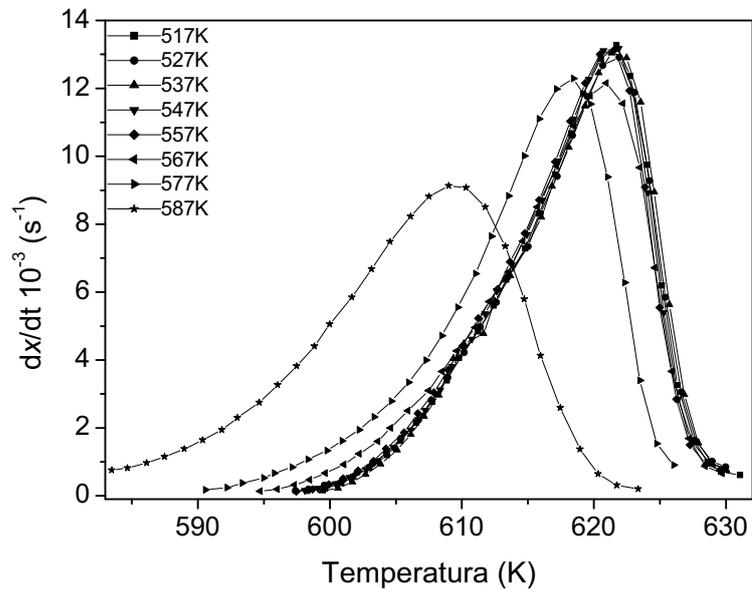


Figura 26 – Curvas da taxa da fração cristalizada em função da temperatura para o vidro TL1 com diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando um pico.

A Tabela 12 resume os valores do máximo da taxa de cristalização. Observando esses valores podemos confirmar que os valores começam a diminuir na temperatura de tratamento térmico em que os picos de cristalização apresentam deslocamento para temperaturas mais baixas.

Tabela 12 – Valores do máximo da taxa da fração cristalizada para o vidro TL2 em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando o pico de cristalização obtido com DSC.

Temperatura de nucleação (K)	$(dx/dt)_p \cdot 10^{-3} (s^{-1})$
517	13,272
527	12,913
537	13,038
547	13,179
557	13,148
567	12,155
577	12,289
587	9,134

Portanto, assim como ocorre no vidro TL1, parece não haver influências das temperaturas de tratamento térmico estudadas sobre a forma das curvas da fração cristalizada, pois ocorre apenas um pequeno desvio em algumas curvas da

fração cristalizada em função da temperatura. Entretanto, quanto às curvas da taxa da fração cristalizada, apesar dessas curvas possuírem a forma do pico de cristalização, deve-se ressaltar que as três mais altas temperaturas de tratamento térmico mudaram tanto a posição em relação à temperatura quanto a intensidade.

4.3.2.2. Análise com a deconvolução do pico de cristalização

4.3.2.2.1. *Efeito do tamanho de partícula*

A Figura 27 ilustra as curvas da fração cristalizada em função do tempo. Essas curvas apresentaram o comportamento que se esperava: possuem a forma sigmoideal e o tempo de cristalização diminui conforme se aumenta a taxa de aquecimento. Assim como no vidro TL1, essas curvas apresentam bastante simetria, devido à forma das curvas gaussianas, que são bastante simétricas.

O mesmo padrão apresentado pelas curvas do vidro TL1, também pode ser visto nas curvas do vidro TL2, em relação aos picos de cristalização. A inclinação das curvas de cristalização aumenta do primeiro para o terceiro pico, pois as curvas indicam o fim do processo de cristalização em tempos muito próximos, entretanto, o início do processo de cristalização acontece antes para o primeiro e por último para o terceiro pico, o que é visível nas curvas da fração cristalizada em função do tempo.

Assim como no vidro TL1, existem algumas inversões nas curvas da fração cristalizada em função do tempo para o tamanho de partícula entre 38-45 μ m, fazendo com que haja diferenças do esperado na inclinação das curvas. Entretanto, atribui-se essas inversões apenas aos ajustes realizados.

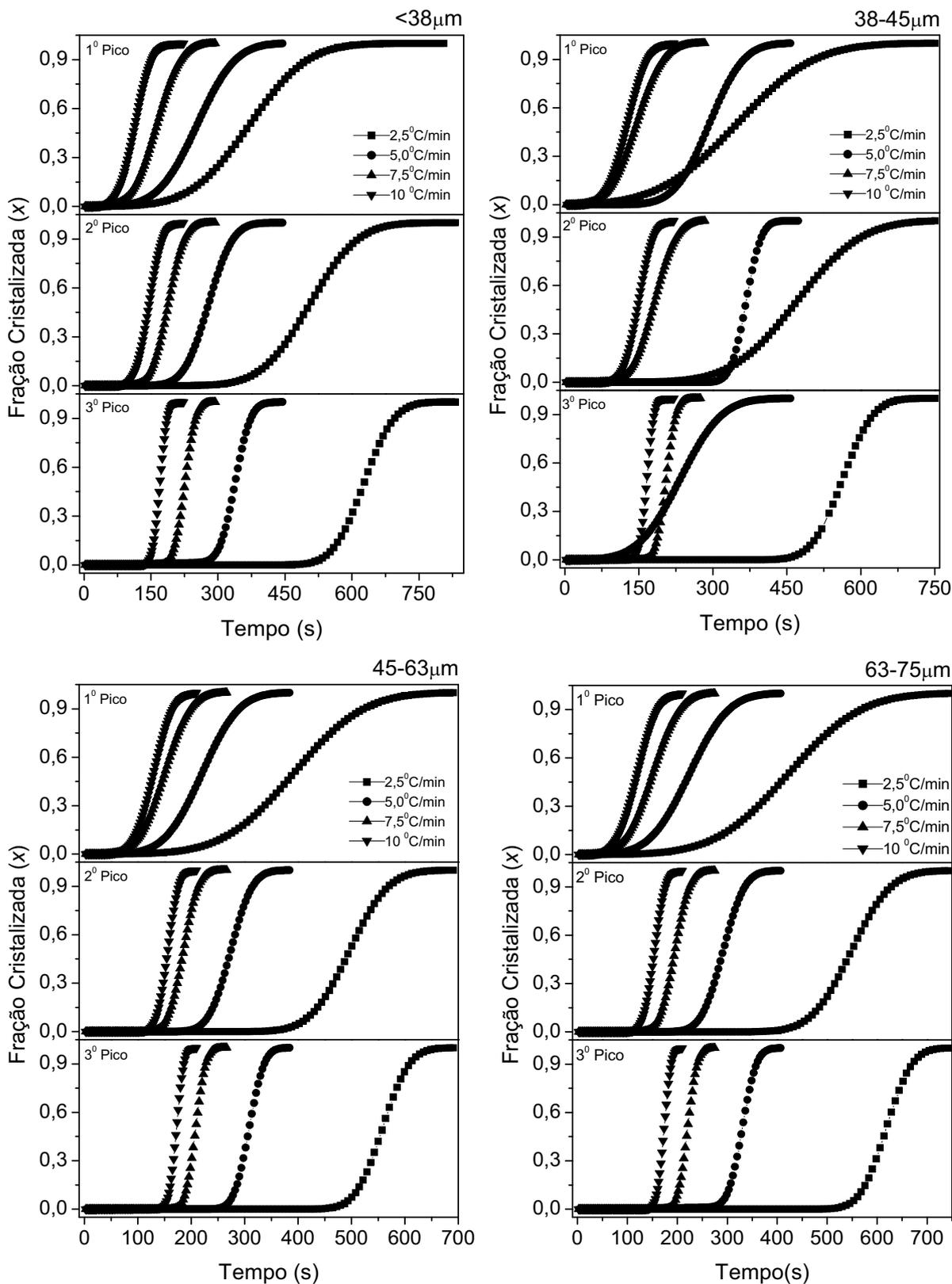


Figura 27 – Curvas da fração cristalizada em função do tempo para o vidro TL2 com diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando os três picos.

Na Figura 28 estão ilustradas as curvas da fração cristalizada em função da temperatura para os diferentes tamanhos de partículas. Essas curvas apresentam

o comportamento esperado quanto à forma e à posição em relação à taxa de aquecimento.

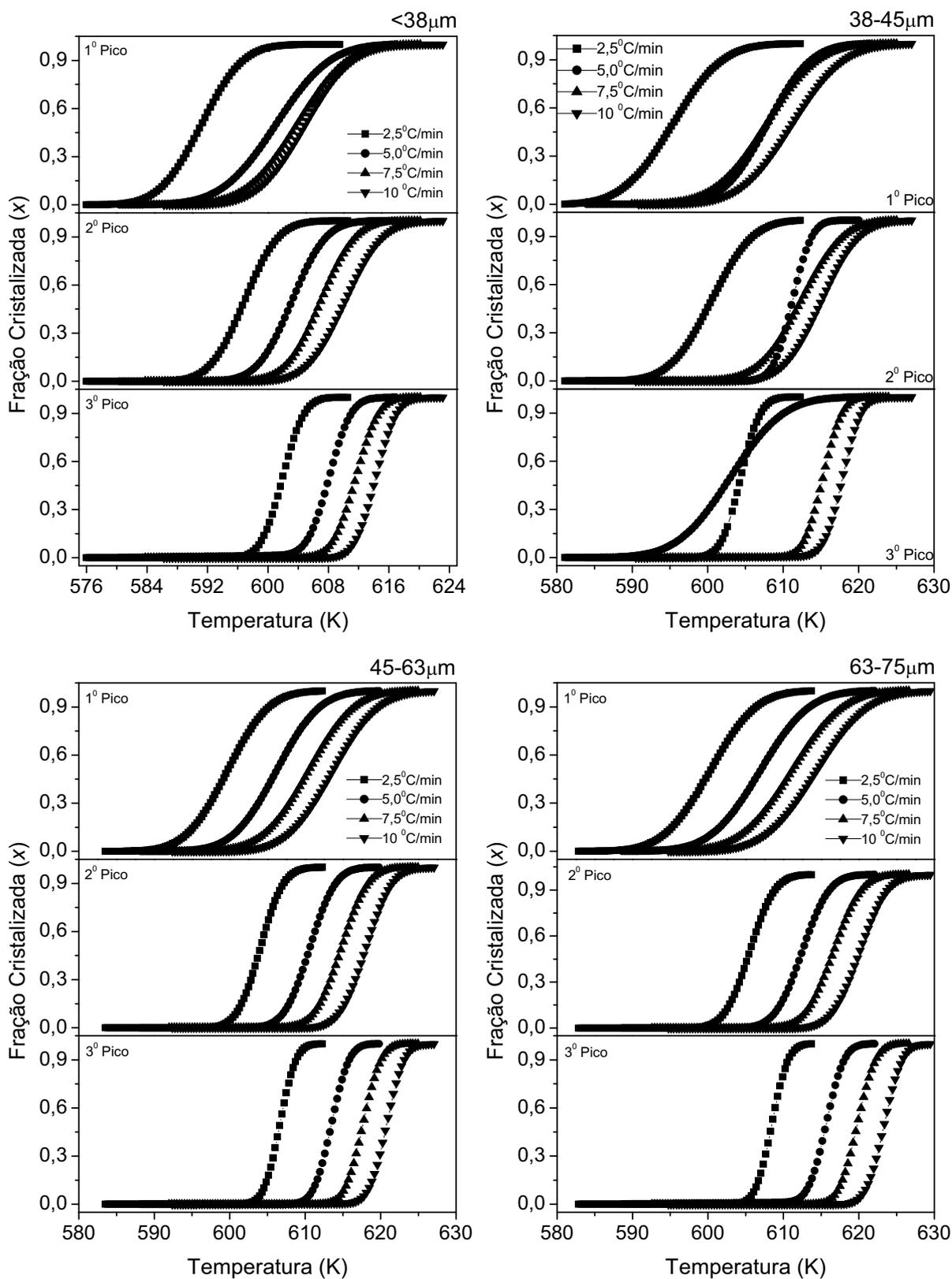


Figura 28 – Curvas da fração cristalizada em função da temperatura para o vidro TL1 com diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando os três picos.

Existem em alguns casos que apresentam algumas inversões em relação à inclinação e à posição das curvas para as diferentes taxas de aquecimento. As curvas da fração cristalizada em função da temperatura que apresentam diferenças em relação às demais do vidro TL2, não são as mesmas que apresentaram diferenças no vidro TL1. Portanto, isso parece confirmar o fato de que essas inversões são apenas devios do comportamento padrão das curvas da fração cristalizada devido à casualidade dos ajustes realizados com as curvas gaussianas aos picos de cristalização obtidos com DSC.

Na Figura 29 estão ilustradas as curvas da taxa da fração cristalizada dx/dt , apresentadas em função da temperatura. Essas curvas apresentam a mesma aparência e simetria que curvas gaussianas, assim como as curvas da taxa da fração cristalizada apresentadas anteriormente. Entretanto, vale lembrar que essas curvas representam como varia a velocidade do processo de cristalização em função da temperatura.

Observa-se o mesmo padrão em relação à intensidade e ao deslocamento do pico: a intensidade do pico aumenta e desloca-se para temperaturas mais altas quanto maior é a taxa de aquecimento. Isso pode ser notado em cada pico da taxa da fração cristalizada e em todos os tamanhos. Existem algumas exceções que pode-se notar serem as mesmas curvas que apresentam diferenças das demais nas Figuras 27 e 28. Portanto, essa diferença é consequência direta do que acontece com as curvas da fração cristalizada.

Comparando os diferentes picos em um mesmo tamanho de partícula da Figura 29, nota-se que existe a mesma seqüência nas curvas da fração cristalizada em função da temperatura. As curvas da taxa da fração cristalizada do primeiro pico estão a temperaturas mais baixas que as do segundo, da mesma forma que as do segundo com as do terceiro. E ainda, a intensidade das curvas da taxa da fração cristalizada aumenta do primeiro para o terceiro pico. Resultado que não causa espanto, pois as curvas da taxa da fração cristalizada são consequência direta das curvas da fração cristalizada.

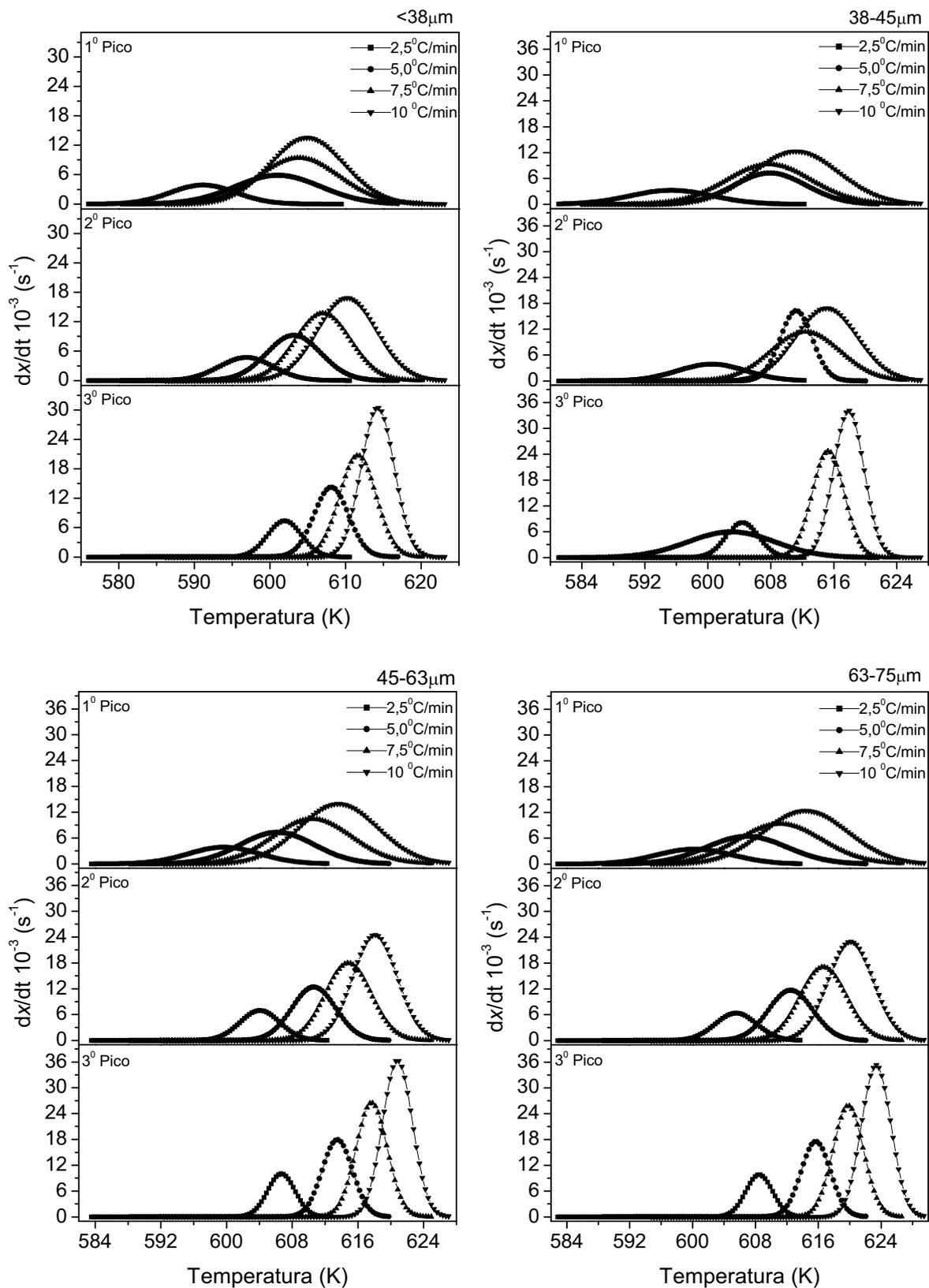


Figura 29 – Curvas da taxa da fração cristalizada em função da temperatura para o vidro TL1 com diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando três picos.

Comparando nas Figuras 27, 28 e 29, os diferentes tamanhos de partículas, parece não haver influência dos tamanhos de partícula estudados sobre a fração cristalizada tanto em função do tempo quanto da temperatura e também da taxa da fração cristalizada, pois não é possível notar nenhuma diferença ou mudança característica.

Confrontando as curvas da fração cristalizada em função do tempo a uma taxa de aquecimento de um pico nos diferentes tamanhos de partícula, nota-se a inclinação na parte central das curvas também não muda, e que o processo de cristalização ocorre em tempos praticamente iguais. O mesmo acontece com as curvas da fração cristalizada em função da temperatura.

O mesmo acontece com as curvas da taxa da fração cristalizada, pois o início e o término das curvas, considerando apenas uma taxa de aquecimento de um pico nos diferentes tamanhos, ocorrem em temperaturas muito próximas. As curvas seguem o mesmo padrão dos picos de cristalização obtidos com DSC quanto à intensidade e deslocamento. Com o aumento da taxa de aquecimento a intensidade das curvas aumenta juntamente com o deslocamento para temperaturas mais altas. Entretanto, não há variação deste padrão em função dos diferentes tamanhos de partícula.

A Tabela 13 resume os valores do máximo da taxa da fração cristalizada para os diferentes tamanhos de partícula e taxas de aquecimento. Comparando os dados de um mesmo tamanho de partícula, confirma-se que a intensidade das curvas aumenta do primeiro para o terceiro pico. Nota-se também o que já foi dito para as curvas da taxa da fração cristalizada, a intensidade das curvas aumenta com o aumento da taxa de aquecimento, mas praticamente não muda quando se comparando os diferentes tamanhos de partícula estudados.

Portanto, os tamanhos de partícula estudados parecem não influenciar as curvas tanto da fração cristalizada quanto da taxa da fração cristalizada.

Tabela 13 – Valores do máximo da taxa da fração cristalizada para o vidro TL2 em função dos diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, considerando as três curvas gaussianas ajustadas ao pico de cristalização.

Tamanhos de partícula	β (K/min)	$10^{-3} (dx_1/dt)_p$ (s ⁻¹)	$10^{-3} (dx_2/dt)_p$ (s ⁻¹)	$10^{-3} (dx_3/dt)_p$ (s ⁻¹)
< 38 μm	2,5	3,88	4,699	7,406
	5,0	5,87	9,217	14,246
	7,5	9,411	13,74	20,718
	10	13,549	16,873	30,46
38-45 μm	2,5	3,232	3,873	8,103
	5,0	7,244	16,228	5,960
	7,5	9,250	11,388	24,710
	10	12,299	16,868	34,110
45-63 μm	2,5	3,866	6,925	10,018
	5,0	7,308	12,42	17,919
	7,5	10,425	17,97	26,449
	10	13,952	24,519	36,258
63-75 μm	2,5	3,475	6,374	9,789
	5,0	6,431	11,684	17,467
	7,5	9,354	17,053	25,790
	10	12,419	22,970	35,342

4.3.2.2.2. Efeito da temperatura de tratamento térmico

As Figuras 30a e 30b ilustram as curvas da fração cristalizada em função do tempo e da temperatura. Note que a curva da fração cristalizada referente a temperatura 592K não foi calculada, pois a curva do vidro TL2 referente a essa temperatura não apresentou pico de cristalização.

As curvas da fração cristalizada em função do tempo, da mesma forma que as do vidro TL1, apresentam uma separação razoável entre si. No entanto, não é possível encontrar nenhuma relação entre as curvas da fração cristalizada e as diferentes temperaturas de tratamento em nenhum dos picos. A separação entre as curvas mostra que o processo de cristalização ocorreu em tempos diferentes para os vidros tratados com diferentes temperaturas, entretanto, como as curvas têm a mesma inclinação, ao se tratar de um mesmo pico, o tempo necessário para a cristalização ocorrer não mudou.

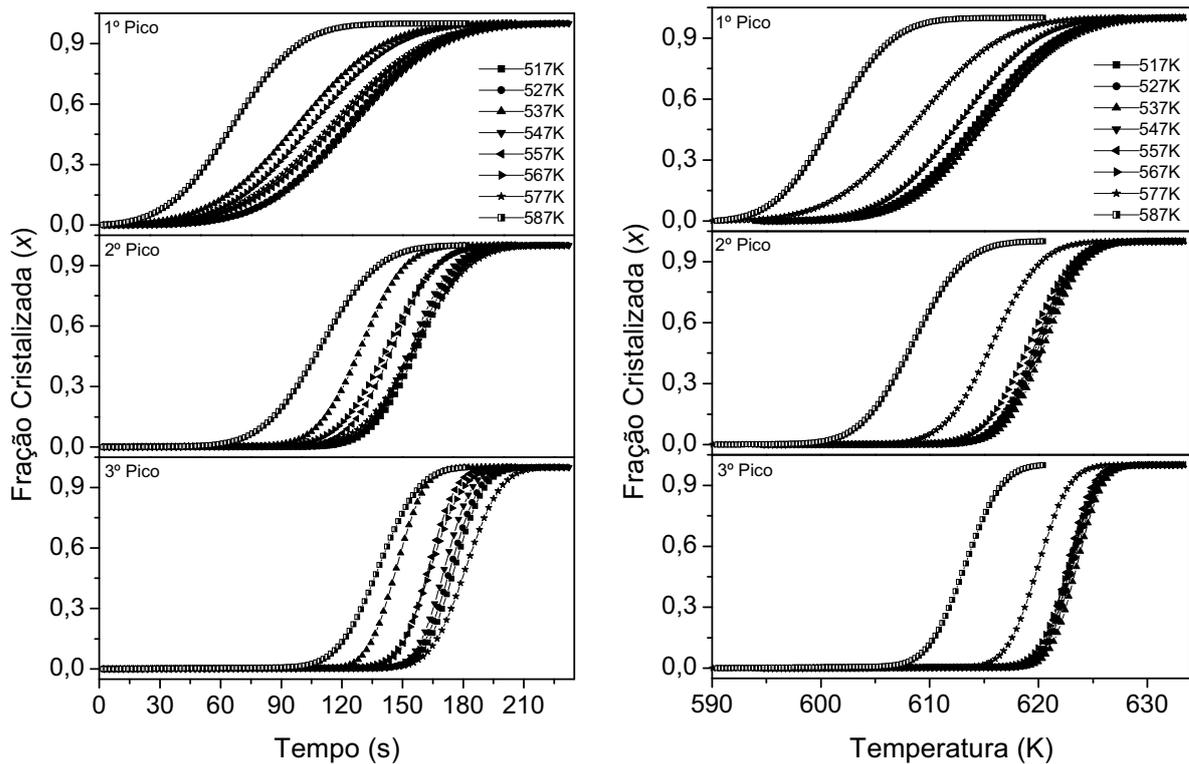


Figura 30 – Curvas da fração cristalizada (a) em função do tempo e (b) em função da temperatura para o vidro TL2 com diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando os três picos.

Comparando as curvas da fração cristalizada em função do tempo entre os três picos nota-se uma pequena diferença no início do processo de cristalização, como já observado mencionando anteriormente. A inclinação das curvas da fração cristalizada aumenta do primeiro para o terceiro pico, ou seja, o tempo que as fases levam para completar o processo de cristalização diminui do primeiro para o terceiro pico. Isso pode ser confirmado na figura, pois as curvas da fração cristalizada têm início em tempos diferentes e, apesar de não terminarem em tempos iguais em relação aos diferentes picos, nota-se facilmente que a inclinação, de todas as curvas, é maior do primeiro para o terceiro pico.

As curvas da fração cristalizada em função da temperatura, Figura 30b, se apresentam bem mais próximas, muitas das quais estão até mesmo sobrepostas, dificultando sua visualização. Mas de forma geral, apresentam o comportamento esperado e já observado nas curvas anteriores. As curvas referentes aos picos de cristalização que sofreram mudanças com a temperatura de tratamento aparecem deslocadas para temperaturas mais baixas. Nota-se também um aumento na inclinação das curvas do primeiro para terceiro pico, pois, apesar das curvas

indicarem o fim do processo de cristalização em temperaturas muito próximas, o início do processo de cristalização ocorre em tempos diferentes em relação aos picos.

Não é possível se perceber influência das temperaturas de tratamento térmico sobre a forma das curvas da fração cristalizada tanto em função do tempo quanto em função da temperatura, ao se comparar as curvas de um mesmo pico, mas apenas o deslocamento para temperaturas mais baixas de algumas das curvas da fração cristalizada em função da temperatura.

A Figura 31 ilustra as curvas da taxa da fração cristalizada dx/dt , apresentadas em função da temperatura, as curvas apresentam a mesma forma que as curvas gaussianas, como comentado anteriormente.

Ao comparar as curvas da taxa da fração cristalizada nota-se que a intensidade aumenta do primeiro para o terceiro pico. Isso pode ser entendido ao nos lembrarmos da inclinação das curvas da fração cristalizada em função do tempo. Pois, uma inclinação maior nos diz que o processo de cristalização levou menos para acontecer, conseqüentemente a taxa da fração cristalizada foi maior. Por isso, a taxa da fração cristalizada aumenta do primeiro para o terceiro pico.

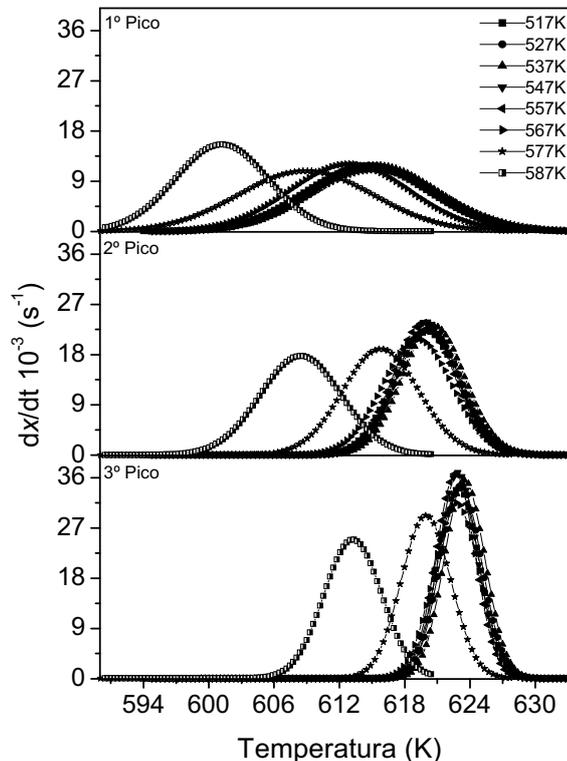


Figura 31 – Curvas da taxa da fração cristalizada em função da temperatura para o vidro TL1 com diferentes temperaturas de nucleação, considerando três picos.

É visível que as curvas da taxa da fração cristalizada, referentes às duas temperaturas de tratamento térmico mais altas, apresentam-se deslocadas para temperaturas mais baixas. Fato que é devido ao deslocamento das curvas da fração cristalizada. Desconsiderando essa exceção, nota-se, por comparação, que as curvas de um mesmo pico não apresentam um padrão ou seguem alguma ordem em relação às diferentes temperaturas de tratamento térmico, como pode ser visto na figura. Pois, assim como as curvas da fração cristalizada, essas curvas se apresentam bastante próximas e muitas até sobrepostas. Isso pode ser notado nas curvas referentes às três fases.

A Tabela 14 resume os valores do máximo da taxa da fração cristalizada. É fácil comparar os valores da intensidade das taxas de cristalização em relação às temperaturas de tratamento térmico e aos três picos. Quanto às temperaturas de tratamento térmico, nota-se que os valores do máximo da taxa da fração cristalizada praticamente não mudam em até a temperatura de tratamento térmico de 567K, a partir da qual os valores apresentam uma sensível diferença, com exceção do primeiro pico. Quanto aos picos, nota-se que a intensidade aumenta do primeiro para o terceiro pico, pois, como já discutido anteriormente, a velocidade de transformação é maior no terceiro pico.

Tabela 14 – Valores do máximo da taxa da fração cristalizada para o vidro TL2 em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando as três curvas gaussianas ajustadas ao pico de cristalização.

Temperatura de nucleação (K)	$10^{-3} (d\chi_1/dt)_p$ (s ⁻¹)	$10^{-3} (d\chi_2/dt)_p$ (s ⁻¹)	$10^{-3} (d\chi_3/dt)_p$ (s ⁻¹)
517	11,610	22,254	34,046
527	11,854	22,465	34,392
537	11,846	23,204	35,533
547	11,335	23,880	37,006
557	10,999	23,728	36,622
567	12,080	20,771	31,488
577	10,834	18,983	29,232
587	15,603	17,771	24,909

4.4. Expoente de Avrami: análise e consequências

O expoente de Avrami, como demonstrado anteriormente, é um importante parâmetro térmico usado no estudo da cinética de cristalização em vidros. Com o qual é possível avaliar características dos processos de nucleação e crescimento de cristais. Por exemplo, as condições do processo de nucleação e a morfologia do crescimento de cristais.

Na Tabela 15 estão resumidos os valores do expoente de Avrami para os vidros TL1 e TL2 com diferentes tamanhos de partícula, considerando o pico de cristalização e também as curvas gaussianas.

Tabela 15 – Expoente de Avrami dos vidros TL1 e TL2 para diferentes tamanhos de partículas, para o pico de cristalização e para as curvas gaussianas ajustadas aos picos de cristalização.

Tamanho de partícula	β (K/min)	Pico de Cristalização			Curvas Gaussianas				
		TL1	TL2		TL1			TL2	
		n	n	n_1	n_2	n_3	n_1	n_2	n_3
<38 μm	2,5	1,91	2,21	3,78	4,48	4,20	2,95	3,10	4,90
	5,0	1,99	2,15	3,70	4,14	3,71	2,33	3,14	4,87
	7,5	2,01	2,19	3,65	4,15	3,99	2,51	3,15	4,76
	10	2,34	2,25	3,21	3,51	3,83	2,71	2,93	5,28
	\bar{n}	2,06	2,20	3,59	4,07	3,93	2,63	3,08	4,95
38-45 μm	2,5	2,13	2,18	2,96	5,89	4,89	2,40	2,55	5,33
	5,0	2,09	2,07	2,92	7,38	4,49	2,84	5,45	2,03
	7,5	2,17	2,14	2,85	7,36	4,93	2,41	2,62	5,66
	10	2,27	2,19	2,98	9,38	1,11	2,42	2,93	5,90
	\bar{n}	2,17	2,15	2,93	7,50	3,86	2,52	3,39	4,73
45-63 μm	2,5	2,06	2,51	2,92	5,35	4,27	2,55	4,57	6,09
	5,0	2,07	2,39	2,49	5,60	4,13	2,49	4,24	5,64
	7,5	1,99	2,39	2,57	4,56	4,24	2,39	4,13	5,60
	10	2,00	2,39	2,37	6,25	5,69	2,42	4,26	5,80
	\bar{n}	2,03	2,42	2,59	5,44	4,58	2,46	4,30	5,78
63-75 μm	2,5	1,78	2,36	2,18	3,85	3,34	2,26	4,20	5,93
	5,0	1,76	2,22	2,16	3,73	3,88	2,17	3,98	5,48
	7,5	1,75	2,20	2,06	3,64	4,22	2,12	3,91	5,45
	10	1,76	2,18	1,85	3,69	4,44	2,13	3,99	5,65
	\bar{n}	1,76	2,24	2,06	3,73	3,97	2,17	4,02	5,63

Considerando os valores do expoente de Avrami obtidos a partir do pico de cristalização, nota-se que os valores apresentam uma pequena variação para

cada taxa de aquecimento. Entretanto, não há uma relação entre essa variação e o aumento da taxa de aquecimento, isso pode ser visto em todos os tamanhos estudados, tanto no vidro TL1 quanto TL2.

Comparando o valor médio nos diferentes tamanhos de partículas, é possível notar que o expoente de Avrami fica próximo de 2 para o vidro TL1. Para o vidro TL2, percebe-se uma tendência para valores ligeiramente maiores, ao se comparar o valor médio de n em cada tamanho de partícula, que fica em torno de 2,25.

Analisando o expoente de Avrami, obtido a partir das curvas gaussianas, nota-se que os valores apresentam uma pequena flutuação para as diferentes taxas de aquecimento, assim como os valores obtidos para os picos de cristalização.

O valor médio em cada tamanho apresenta uma variação considerável, entretanto, não é possível encontrar uma relação entre a variação do tamanho de partícula e o expoente de Avrami, tanto para o vidro TL1 quanto TL2 e nos três picos.

Quanto aos três picos referentes às fases que se cristalizam nesses vidros, percebe-se um padrão nos valores de n . Para o vidro TL1 pode-se notar que $n_2 > n_3 > n_1$. Já para o vidro TL2, $n_3 > n_2 > n_1$.

Comparando o valor médio de cada pico do vidro TL1 com o do vidro TL2 é fácil perceber que para os dois primeiros picos n é maior para o vidro TL1, e para o terceiro pico o valor de n é maior para o vidro TL2.

A Tabela 16 resume os valores do expoente de Avrami para os vidros TL1 e TL2 tratados a diferentes temperaturas, considerando o pico de cristalização e as curvas gaussianas. Assim, como no estudo realizado para os diferentes tamanhos de partícula, nota-se uma tendência de valores ligeiramente maiores do expoente de Avrami para o vidro TL2, considerando-se o pico de cristalização. É fácil observar que n permanece próximo de 1,80 para o vidro TL1 e 2,25 para o vidro TL2 até a temperatura de tratamento de 567K, a partir da qual começa a diminuir. E como já foi dito anteriormente, até essa temperatura os picos de cristalização não apresentam mudanças. Portanto, é provável que o tratamento térmico a que os vidros foram submetidos tenham influência sobre o expoente de Avrami: diminuição dos valores.

Tabela 16 – Expoente de Avrami para os vidros TL1 e TL2 para diferentes temperaturas de nucleação, para o pico de cristalização e para as curvas gaussianas ajustadas aos picos de cristalização.

Temperatura de tratamento térmico (K)	Pico de Cristalização		Curvas Gaussianas					
	TL1	TL2	TL1			TL2		
	n	n	n_1	n_2	n_3	n_1	n_2	n_3
517	1,80	2,30	2,04	3,58	4,26	1,99	3,86	5,44
527	1,78	2,24	2,34	3,32	4,30	2,04	3,90	5,50
537	1,80	2,27	1,88	3,81	4,30	2,04	4,04	5,68
547	1,76	2,29	3,02	3,04	4,40	1,95	4,15	5,91
557	1,81	2,28	2,05	3,63	4,34	1,89	4,12	5,84
567	1,56	2,10	1,64	3,36	4,62	2,06	3,60	5,02
577	1,52	2,10	2,11	3,21	4,31	1,83	3,25	4,62
587	1,13	1,53	2,92	1,85	2,69	2,56	2,97	3,85

O mesmo comportamento não é observado nos valores de n obtidos com as curvas gaussianas, pois existem variações apreciáveis até mesmo nas temperaturas de 517K a 557K. Entretanto percebe-se que há uma ordem crescente nos valores de n tal que $n_1 < n_2 < n_3$ tanto para o vidro TL1 quanto para o vidro TL2.

Comparando cada pico entre o vidro TL1 e TL2 notamos que os valores de n são ligeiramente maiores para o vidro TL2 no segundo e terceiro pico. Entretanto, no primeiro pico não é possível se afirmar isso, pois os valores apresentam flutuações consideráveis comparando as diferentes temperaturas do pico e valores próximos comparando os dois vidros.

Baseados nas Tabelas 1 e 2, e nos valores obtidos para o expoente de Avrami, podemos dizer que o vidro TL1 teve uma morfologia de crescimento unidimensional com formas cilíndricas e o vidro TL2 uma morfologia de crescimento bidimensional em forma de discos.

Considerando as fases presentes no processo de cristalização desses vidros, o expoente de Avrami apresentou, para o vidro TL1, valores próximos 2,8, 5,2 e 4,1 para os picos 1, 2 e 3, respectivamente, e 2,4, 3,7 e 5,3 para o vidro TL2.

Com isso podemos inferir que o crescimento da primeira fase do vidro TL1 foi controlado pela difusão com taxa de nucleação crescente. A segunda fase teve um crescimento controlado pelas interfaces com taxa de nucleação crescente. E por último, a terceira fase teve um crescimento controlado pelas interfaces com taxa de nucleação decrescente.

O vidro TL2 teve um crescimento controlado por difusão com taxa de nucleação decrescente para a primeira fase. A segunda fase teve um crescimento controlado pelas interfaces com taxa de nucleação decrescente. E por último, a terceira fase teve um crescimento controlado pelas interfaces com taxa de nucleação crescente.

5. Considerações Finais

São apresentados nesta dissertação conceitos acerca da formação vítrea e dos processos de nucleação e crescimento de cristais, com o objetivo de facilitar o entendimento e conduzir o estudo desses processos realizados em dois vidros da matriz Telureto de Lítio ($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$). Os estudos foram realizados a partir de leituras de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) considerando o efeito de diferentes tamanhos de partículas e taxas de aquecimento, e ainda, vidros tratados termicamente a diferentes temperaturas.

Utilizando os picos de cristalização, fez-se o estudo da fração cristalizada com o objetivo de se encontrar o expoente de Avrami (n), que forneceu várias informações acerca dos processos de nucleação e crescimento de cristais.

As curvas da fração cristalizada apresentaram, de forma geral, o comportamento esperado: forma sigmoideal, diminuição do tempo de cristalização com o aumento da taxa de aquecimento, cristalização a temperaturas mais baixas para taxas de aquecimento menores.

Entretanto, não foi possível observar qualquer efeito da variação dos tamanhos de partícula estudados na forma das curvas da fração cristalizada, tanto em função do tempo quanto da temperatura, e da taxa da fração cristalizada. As curvas da fração cristalizada com diferentes temperaturas de tratamento térmico também não sofreram mudanças, entretanto, as curvas da taxa da fração cristalizada apresentaram uma diminuição na intensidade nas temperaturas de tratamento térmico mais altas.

Da mesma forma, parecer não haver influência dos diferentes tamanhos de partícula estudados no valor do expoente de Avrami. Já as diferentes temperaturas de tratamento térmico parecem diminuir o valor do expoente de Avrami.

Os valores encontrados para o expoente de Avrami revelaram que o vidro TL1 teve uma morfologia de crescimento unidimensional com formas cilíndricas e o vidro TL2 uma morfologia de crescimento bidimensional em forma de discos.

Quanto às fases presentes no processo cristalização, podemos inferir que o crescimento da primeira fase foi controlado pela difusão com taxa de nucleação

crescente, a segunda fase teve um crescimento controlado pelas interfaces com taxa de nucleação crescente, e por último, a terceira fase teve um crescimento controlado pelas interfaces com taxa de nucleação decrescente, para o vidro TL1. Já do vidro TL2, podemos dizer que a primeira fase teve um crescimento controlado por difusão com taxa de nucleação decrescente, a segunda fase teve um crescimento controlado pelas interfaces com taxa de nucleação decrescente, e por último, a terceira fase teve um crescimento controlado pelas interfaces com taxa de nucleação crescente.

6. Referências

- ¹ ARAUJO, 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, Set.1997.
- ² ALVES, O. L. Vidros. *Química Nova na Escola*. São Paulo, p. 9-20, Fev. de 2001. Edição Especial.
- ³ BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM, M. D. Ionic glasses: history and challenges. *Solid State Ionics*, Amsterdam, v.105, n. 1-4, p. 1-13, 1998.
- ⁴ SHELBY, J. E. *Introduction to glass science and technology*. New York State College of Ceramics at Alfred University: The Royal Society of Chemistry, 1997. p. 12-30.
- ⁵ YAKHKIND, A.K. Tellurite glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 49, n. 12, p. 670-&, 1966.
- ⁶ NASU, H. et al. 3rd harmonic-generation from Li₂O-TiO₂-TeO₂ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam , v. 124, n. 2-3, p. 275-277, 1990.
- ⁷ MONTANI, R. A.; LÉVY, M.; SOUQUET, J. L. An electrothermal model for high-field conduction an switching phenomena in TeO₂-V₂O₅ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam , v. 149, n. 3, p. 249-256, 1992.
- ⁸ AVRAMOV, I.; GUINEV, G.; RODRIGUES, A.C.M.; Thermal analysis of Li₂O-TeO₂ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 271, n. 1-2, p. 12-17, Jun. 2000.
- ⁹ ZHANG, J. J. et al. Fabrication and emission properties of Er³⁺/Yb³⁺ codoped tellurite glass fiber for broadband optical amplification. *Journal of Luminescence*, Amsterdam, v. 115, n. 1-2, p. 45-52, 2005.
- ¹⁰ IDALGO, E et al. Effects of the particle size and nucleation temperature on tellurite 20Li₂O-80TeO₂ glass crystallization. *Materials Science and Engineering A:*

Structural Materials - Properties, Microstructures and Processing, Lousanne , v.434, n. 1-2, p. 13-18, Out. 2006.

¹¹ GUPTA, P. K. Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.195, n.1-2, p. 158-164, Fev. de 1996.

¹² ZARZYCKI, J. *Glasses and the vitreous state*. New York: Cambridge University Press, 1991. p. 23-75.

¹³ 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, Dez. 1998.

¹⁴ ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. New York: Oxford University Press, 1998. p. 206.

¹⁵ KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Washington, v. 57, n. 4, p. 217-221, Out.1956.

¹⁶ KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Washington, v. 29, n. 11, p.1702-1706, Nov. 1957.

¹⁷ GIMENEZ, I. F. *Vitro-cerâmicas porosas à base de fosfato: preparação, caracterização e formação de compósitos com polipirrol*. 1997. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas 1997.

¹⁸ AVRAMI, M. Kinetics of phase change I: general theory. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 7, p. 103-1112, Dez. 1939.

¹⁹ AVRAMI, M. Kinetics of phase change II: transformation-time for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 8, n. 2, p. 212-224, Fev.1939.

-
- ²⁰ AVRAMI, M. Kinetics of phase change III: granulation, phase change, and microstructure. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 9, n. 2, p. 177-184, Fev. 1941.
- ²¹ CAMPOS, A. L. *Cinética de cristalização de mulita pelo método de Avrami, utilizando nucleação controlada*. 2002. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Física e Química de Materiais Aeroespaciais, Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 2002.
- ²² 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*, Lousanne, v. 99, n. 1-2, p. 258-268, Out. 2006.
- ²³ CHENG, K. Determining crystallization kinetic parameters of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass from derivative differential thermal analysis curve. *Materials Science and Engineering*, Lousanne, v. 60, n. 3, p. 194-199, Jun.1999.
- ²⁴ GUIMARÃES, L. M.; ZANOTTO, E. D. Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do Poli (Sebacato de Decametileno), *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 202-207, Abr. 2003.
- ²⁵ VÁZQUEZ, J.; LÓPEZ-ALEMANY, P. L.; JIMÉNEZ-GARAY, R. Generalization of the Avrami equation for the analysis of non-isothermal transformation kinetic. Application to the crystallization of the $\text{Cu}_{0,20}\text{As}_{0,30}\text{Se}_{0,50}$ alloy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Oxford, v. 61, n. 4, p. 493-500, Abr. 2000.
- ²⁶ SHAABAN, E. R. Non-isothermal crystallization kinetic studies on a ternary, $\text{Sb}_{0,14}\text{As}_{0,38}\text{Se}_{0,48}$ chalcogenide semi-conducting glass. *Physica B*, Amsterdam, v. 373, n. 2, p. 211-216, Mar.2006.
- ²⁷ THOMAS, P. A. The crystal-structure and absolute optical chirality of paratellurite, Alpha-TeO_2 . *Journal of Physics C – Solid State Physics*, Bristol, v. 21, n. 25. p. 4611-4627, Set. 1988.
- ²⁸ CHAMPARNAUD-MERSJARD, J. C. et al. 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, Oxford, v. 61, n. 9, p. 1499-1507, Set. 2000.

²⁹ Ray, C. S.; Day, D. E. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal-analysis. *Journal of the american ceramic society*, Westerville, v. 73, n. 2, p. 439-442, Fev. 1990.

³⁰ BALAYA, P.; SUNANDANA, C. S. Crystallization studies of 30Li₂O-70TeO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.162, n. 3, p. 253-262, Set. 1993.