



Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Física

**Síntese e estudo da cinética de nucleação e
cristalização de vidros oxifluoretos do
sistema ZrO_2 - Pr_2O_3 - ZrF_4 - BaF_2**

por

Aleandro Ribeiro Marquesi

sob orientação do

Prof. Dr. José Renato Jurkevicz Delben

Dissertação apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada - CCET - UFMS, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Síntese e estudo da cinética de nucleação e cristalização de vidros oxifluoretos do sistema ZrO_2 - Pr_2O_3 - ZrF_4 - BaF_2

por

Aleandro Ribeiro Marquesi

Dissertação apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada - CCET - UFMS, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Área de Concentração: Física Aplicada

Aprovada por:

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

Prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira

Prof. Dr. José Renato Jurkevicz Delben

Orientador

compromisso

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

Curso de Mestrado em Física

setembro/2008

Dedicatória

*À Renata, minha esposa.
Aos meus tios, Maria Martins
e Sebastião Martins.*

Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. José Renato Jurkevicz Delben pela excelente orientação e principalmente pelo apoio e conselhos em relação ao exercício da profissão acadêmica, amizade e confiança a mim depositados. A professora Dr. Angela Antonia Sanches Tardivo Delben pelas inúmeras vezes que coorientou a execução deste trabalho. Ao professor Dr. Fábio Simões De Vicente pelas valiosas discussões e auxílios nas atividades de laboratório. Ao professor Dr. Petr Melnikov pela incansável disposição em ajudar em todas as atividades nos laboratórios, pela organização de grupos de estudos, e pelo exemplo de humildade como pessoa. Ao professor Ms. Edson Luís de Bodas pelas diversas discussões sobre termodinâmica. A todos os professores do grupo de Materiais e do departamento de Física que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos técnicos de laboratório, Evaldo de Souza Saraiva pelas medidas de calorimetria, Waldeir Moreschi pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho. Ao Ms. Elias Nogueira de Aguiar pelo grande empenho nas soluções de questões burocráticas.

Ao colega e amigo Fábio Alencar dos Santos pela participação ativa na realização deste trabalho, com discussões e auxílios nas atividades de laboratório.

Ao todos os alunos e ex-alunos de iniciação científica, durante o período de execução deste trabalho, em especial Jonas Floriano Gomes dos Santos e Alessandro Rogério Victor, pela presteza na realização de diversas atividades do grupo.

Aos amigos do departamento de Física, Afonso Henriques Silva Leite, Neri Luiz von Holleben, Cláudia Fernandes de Almeida, Evandro Moimáz Anselmo, Andreza Inglise Ilario Ferreira, Fábio Lopes Menezes, Cristiane Yoko Pereira Koyanagui, Marcelo Prudencio Silva, Saule Viganó Neto, Gisele Iorio Luiz, Pollyanna Daniella Candelorio, Deborah da Rocha Chaves, Marcos Antonio Contel Secco e Kárin Tupikin, por todos os momentos compartilhados.

À toda a minha família, em especial a minha grande companheira Renata pela motivação e amparo em todos os momentos. Aos meus pais Laércio e Isabel, aos meus tios Sebastião Martins e Maria Martins por todo o apoio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado.

Resumo

Os vidros oxifluoretos se apresentam promissores para dispositivos ópticos, por apresentarem propriedades intrínsecas inerentes a ambos os sistemas: as dos vidros óxidos, como alta resistência mecânica, alta estabilidade térmica e fácil preparo e as dos vidros de fluoretos, como baixa energia dos modos vibracionais e, conseqüentemente, uma elevada transparência no infravermelho. O sistema misto ainda apresenta a possibilidade do preparo de vitrocerâmicas transparentes contendo nanocristais de fluoretos com íons de terras-raras agregados para aumentar a eficiência quântica luminescente. O objetivo deste trabalho foi a obtenção de um sistema misto oxifluoretos e estudar as propriedades térmicas e estruturais relacionadas à cinética de nucleação e cristalização. Foram produzidos materiais do sistema ZrO_2 - Pr_2O_3 - ZrF_4 - BaF_2 . Amostras vítreas e vitrocerâmicas foram obtidas pelo método convencional de fusão/resfriamento para a determinação do diagrama de domínio vítreo. A estabilidade térmica das composições vítreas foi analisada a partir de medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A composição vítrea 2 (0,96 ZrO_2 + 0,04 Pr_2O_3) - 63 ZrF_2 - 35 BaF_2 (em mol %) apresentou a melhor estabilidade contra a devitrificação. As fases cristalinas presentes nas amostras vitrocerâmicas foram determinadas por difratometria de raio-X e identificadas como as fases BaZrF_6 e $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$, e o caráter amorfo das composições vítreas foi confirmado. Estudou-se a cinética de nucleação e de crescimento dos cristais por processos pseudo-isotérmicos e não isotérmicos em amostras vítreas como função da concentração de óxidos a partir de medidas de DSC, segundo as bases da teoria clássica de nucleação (CNT). Os valores calculados do expoente n de Avrami foram maiores que 1 revelando a tendência de todas as amostras em cristalizarem preferencialmente no volume. Para as amostras contendo 1% molar de óxidos e 35% BaF_2 , a cristalização ocorre sob um número fixo de núcleos e para composições contendo 2 e 3 % molar de óxidos, e 35 % molar de BaF_2 , a quantidade de núcleos varia durante o aquecimento. A energia de ativação aparente para o processo global de cristalização foi avaliada segundo os métodos de Kissinger, Ozawa e Matusita, cujos resultados foram concordantes. A inferência da estabilidade vítrea contra a devitrificação segundo o paradoxo da energia de ativação foi concordante com as composições de maior estabilidade térmica.

Abstract

The oxide-fluoride glasses are promising materials for optical devices, they present inherent intrinsic properties of both systems: of the oxide glasses properties such as high mechanical resistance, high thermal stability and easy production method and the ones of the fluoride glasses such as low energy of the vibration modes with consequently high infrared transparency. The mixed system still arises the possibility of preparation of transparent glass-ceramic containing fluoride nanocrystals with rare earth ions to improve luminescent quantum efficiency. The objective this work was the obtaining of a system oxide-fluoride and to study the properties related thermal and structural nucleation kinetics and crystallization. They were produced materials of the system ZrO_2 - Pr_2O_3 - ZrF_4 - BaF_2 . Glass and glass-ceramic samples were obtained by the conventional method of melting/cooling for the determination of the glass domain. The thermal stability of the glass compositions was analyzed starting from measures of differential scanning calorimetry (DSC). The glass composition 2 (0,96 ZrO_2 + 0,04 Pr_2O_3) - 63 ZrF_2 - 35 BaF_2 (in mol %) presented the best stability against the devitrification. The present crystalline phases in the glass-ceramic samples were determined by the X-ray diffractometry and identified as the phases BaZrF_6 and $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$, and the amorphous character of the glass compositions was confirmed. It was studied the kinetics of nucleation and growth of the crystals for non-isothermal processes in glass samples as function of the concentration of oxides starting from measures of DSC, according to the bases of the classical nucleation theory (CNT). The calculated values of the n Avrami exponent they were larger than 1 revealing the tendency of all of the samples in they crystallize preferentially in the volume. For the samples containing 1 mol % of oxides and 35 mol % of BaF_2 the crystallization happens under a fixed number of nuclei and for compositions containing 2 and 3 mol % of oxides, and 35 mol % of BaF_2 , the amount of nuclei varies during the heating. The energy of apparent activation for the global process of crystallization was evaluated according to Kissinger, Ozawa and Matusita methods, whose results were concordant. The inference of the glass stability against the crystallization according to the paradox of the activation energy was concordant with the compositions of larger thermal stability.

Lista de Figuras

- 1 Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto. Extraído de [1]. p. 9
- 2 Comportamento do volume específico de um líquido durante o resfriamento. Extraído de [2]. p. 10
- 3 Exemplo de uma curva (fictícia) obtida por calorimetria exploratória diferencial, DSC, para um vidro. p. 12
- 4 Comportamento da grandeza energia livre molar, G , quando do fenômeno de transição de fase líquido/cristal (ou cristal/líquido), próximo à temperatura de fusão T_f . As curvas contínuas representam as fases estáveis, (c) cristalina e (l) líquida, e as curvas tracejadas as fases metaestáveis, (l') líquido super-resfriado e (c') cristal superaquecido. Extraído de [3]. . p. 18
- 5 Variação da energia livre com o raio da partícula para a formação de um núcleo cristalino esférico a partir de um líquido. Extraído de [4]. p. 19
- 6 Variação de W^* e r^* com temperatura. Extraído de [4]. p. 21
- 7 Esboço da variação da taxa de nucleação I e da taxa de crescimento U em função da temperatura [4]. p. 22
- 8 Representação esquemática da nucleação heterogênea a partir de uma fase líquida. Extraído de [4]. p. 23
- 9 Diagrama esquemático de um poço duplo de potencial durante o mecanismo de crescimento de núcleos cristalinos. G'_l é a energia livre da fase líquido super-resfriado e G_c a energia livre da fase cristalina. Extraído de [5]. p. 24

- 10 Diagrama de domínio vítreo para amostras do sistema $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - [100 - (x + y)] \text{ ZrF}_4 - y \text{ BaF}_2$, com $x = 0 - 4$, em % mol. (●) amostras vítreas; (○) amostras vitro-cerâmicas, (a) é a área em destaque de (b). p. 38
- 11 Fotografia de amostras em forma de monólitos do sistema $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - (65 - x) \text{ ZrF}_4 - 35 \text{ BaF}_2$, com $x = 0 - 4$, em % mol. Para um melhor análise da transparência das amostras, as fotografias foram reproduzidas utilizando-se papeis milimetrados de cores distintas como fundo, (a) e (b). p. 39
- 12 Curvas de DSC de amostras vítreas contendo 35 % molar de BaF_2 e diferentes quantidades de $(\text{ZrO}_2 - \text{Pr}_2\text{O}_3)$ em substituição de ZrF_4 p. 40
- 13 Temperaturas características para amostras vítreas contendo 35 % de BaF_2 e diferentes quantidades de óxidos em substituição ao ZrF_4 . A linha é somente um guia para os olhos. p. 41
- 14 Parâmetro de estabilidade térmica ΔT para amostras contendo 35 % de BaF_2 e óxidos em substituição ao ZrF_4 . A linha é somente um guia para os olhos. p. 42
- 15 DRX de uma amostra vítrea contendo 2 $(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - 63 \text{ ZrF}_4 - 35 \text{ BaF}_2$, em mol % (a) e a mesma amostra depois do aquecimento por 60 min. em T_p (b) (u. a.: unidades arbitrárias). p. 43
- 16 Padrões de DRX de amostras com diferentes quantidades de óxidos aquecidas por 60 min. em T_p (u. a.: unidades arbitrárias). p. 44
- 17 Curva de DSC para amostra vítrea contendo 2 % molar de óxidos no sistema ZBPO, sem tratamento térmico. O erro na potência é de $\pm 0,1 \text{ mW}$ e na temperatura é de $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ p. 49
- 18 Curvas de DSC para amostras vítreas contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos no sistema ZBPO (u. a.: unidades arbitrárias). p. 50
- 19 Curvas de DSC (a), (b) e (c), respectivamente para amostras vítreas contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos no sistema (ZBPO), tratadas isotermicamente em diversas temperaturas entre T_g e T_x , por 30 min.. Para efeito de comparação, as respectivas temperaturas T_g e T_p das amostras não tratada são assinaladas no topo de cada gráfico. p. 51

- 20 Altura $(\delta T)_P$ do pico exotérmico de DSC (a), (b) e (c), respectivamente para as amostras com 1, 2 e 3 % molar de óxidos, em função da temperatura de nucleação. p. 53
- 21 Curvas exotérmicas de cristalização (picos normalizados) obtidas em uma medida de DSC à 10 °C.min.⁻¹, de amostras contendo 2 % molar de óxidos e 5 mg de massa, para os vidros: não nucleado (0 °C), nucleado à 307 °C e à 317 °C por 30 minutos. A diferença de altura entre picos é notável, assim como, a diminuição no valor de T_P com o aumento da temperatura de nucleação. p. 54
- 22 Mudança da temperatura de cristalização T_p como função da temperatura de nucleação (a), (b) e (c), respectivamente para amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos. A linha cheia é somente um guia para os olhos. . p. 55
- 23 Largura do pico exotérmico de cristalização $(\Delta T)_P$ como função da temperatura de nucleação (a), (b) e (c), respectivamente para amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos. A linha é somente um guia para os olhos. p. 56
- 24 Entalpia para a cristalização ΔH em função da temperatura de nucleação (a), (b) e (c), respectivamente para as amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos. A linha cheia é somente um guia para os olhos. p. 59
- 25 Fração de cristalização x , de 5 mg de amostras vítrea contendo 2% molar de óxidos do sistema ZBPO, tratada em diversas temperaturas, obtida do pico exotérmico de DSC. Os valores de temperaturas que constam nas legendas dos gráficos são os valores nominais da temperatura de nucleação, sendo que os valores medidos são menores do que 3 °C abaixo do valor nominal. O erro experimental na determinação de x é de 6 %. Veja o apêndice A. p. 61
- 26 Máxima taxa de cristalização $(dx/dt)_{\text{máx.}}$ (a) e (b), respectivamente para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos, em função da temperatura de nucleação. p. 63

- 27 Picos exotérmicos de cristalização (a), (b) e (c), respectivamente para amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos, obtidos a partir de medidas de DSC a diferentes taxas de aquecimento. Todas as medidas foram realizadas com 5 mg de massa, em pó, com tamanho de partícula entre 425 e 590 μm p. 67
- 28 Fração de cristalização x em função da temperatura obtida a partir do pico exotérmico de cristalização com diferentes taxas de aquecimento, para as amostras contendo 1 (a), 2 (b) e 3 % molar de óxidos (c). p. 68
- 29 Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ contra $\ln\phi$, nas temperaturas 370 °C, 373 °C e 375 °C, para a amostra vítrea com 2 % molar de óxido. p. 69
- 30 Gráficos de $\ln(\phi/T_p^2)$ em função de $1/T_p$ para o cálculo da energia da ativação global aparente E segundo a equação de Kissinger (2.12), (a), (b) e (c), para amostra do sistema $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - (65 - x) \text{ ZrF}_4 - 35 \text{ BaF}_2$, respectivamente com $x = 1, 2$ e 3 , em % mol. p. 72
- 31 Gráficos de $\ln\phi$ em função de $1/T'_x$, onde T'_x é a temperatura correspondente a um valor fixo de fração volumétrica cristalizada x , para amostras vítreas contendo 1 (a), 2 (b) e 3 % (c) molar de óxidos. p. 75
- 32 Variação dos valores de energia de ativação obtidos a partir da equação de Ozawa, (5.1), como função da fração volumétrica cristalizada x : (a) para amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos, respectivamente com taxas de aquecimento entre 5 - 45, 5 - 25 e 5 - 30 °C.min.⁻¹; (b) para amostras com 2 e 3 % molar de óxidos com taxas de aquecimento entre 25 - 45 e 30 - 45 °C.min.⁻¹, respectivamente. A linha cheia é somente um guia para os olhos. p. 77
- 33 Gráficos de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $1000/T$, com $x \geq 0.16$, com diferentes taxas de aquecimento para uma amostra contendo 2 % molar de óxidos: (a) 5 - 25 °C.min.⁻¹ e (b) 30 - 45 °C.min.⁻¹. p. 78
- 34 Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $1000/T$, com $x \geq 0.16$, com diferentes taxas de aquecimento para uma amostra contendo 1 % molar de óxidos. p. 80
- 35 Variação de mE em função da taxa de aquecimento ϕ para amostras com diferentes concentrações de óxidos. A linha cheia é somente um guia para os olhos. p. 81

- 36 Gráficos de $\ln(\phi^n/T_p^2)$, com $\bar{n} = 5$, em função de $1000/T_p$, para o cálculo da energia de ativação global E para a cristalização segundo a equação de Kissinger modificada (2.29) (a) e (b), respectivamente para amostras contendo 2 e 3 % molar de óxidos. A energia E foi calculada considerando $m = n - 1$ p. 83
- 37 Fração de cristalização x , de 5 mg de amostras vítrea contendo 2% molar de óxidos do sistema ZBPO, tratada em diversas temperaturas, obtida do pico exotérmico de DSC. Os valores de temperaturas que constam nas legendas do gráfico são os valores nominais da temperatura de nucleação, sendo que os valores medidos são menores do que 3 °C abaixo do valor nominal. O erro experimental na determinação de x de 6 %. p. 90
- 38 Fração de cristalização x , de 5 mg de amostras vítrea contendo 2% molar de óxidos do sistema ZBPO, tratada isotermicamente por 30 min.: (0 °C) amostra não tratada, 315 °C e 320 °C. Os valores de temperaturas que constam nas legendas do gráfico são os valores nominais da temperatura de nucleação, sendo que os valores medidos são menores do que 3 °C abaixo do valor nominal. O erro experimental na determinação de x de 6 %. p. 91

Lista de Tabelas

- 1 Valores de temperaturas características para diversos sistemas vítreos de fluoretos. Extraído de [6, 7]. p. 13
- 2 Valores do n e m para vários mecanismo de cristalização [8]. p. 34
- 3 Parâmetro de estabilidade S para diversas composições do sistema $\text{ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3\text{-ZrF}_4\text{-BaF}_2$ p. 41
- 4 Valores do expoente n de Avrami calculados a partir da regressão linear aos pontos em um gráfico como da figura 29 segundo a equação (2.28) para todas as mostras estudadas. p. 70
- 5 Valores da energia de ativação global para o processo de cristalização calculados a partir da regressão linear dos ponto no gráfico da figura 30 segundo a equação (2.12). p. 73
- 6 Valores da energia de ativação global para o processo de cristalização calculados segundo o método de Ozawa, equação (5.1), para amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos, respectivamente com taxas de aquecimento entre 5 - 45 °C.min.⁻¹, 5 - 25 °C.min.⁻¹ e 5 - 30 °C.min.⁻¹. p. 76
- 7 Valores da energia de ativação global para o processo de cristalização calculados segundo o método de Ozawa, equação (5.1), para amostras contendo 2 e 3 % molar de óxidos, respectivamente com taxas de aquecimento entre 25 - 45 °C.min.⁻¹, 30 - 45 °C.min.⁻¹. p. 77
- 8 Compara entre os valores de energia de ativação calculados segundo a equação de Kissinger (2.12), para a amostra 1 % molar de óxidos, e segundo a equação de de Kissinger modificada (2.29), para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos, e os respectivos valores de m e n p. 83

Sumário

Introdução	p. 6
0.1 Objetivos	p. 7
1.1 Definição de vidros	p. 8
1.2 Transição vítrea	p. 9
1.3 Temperaturas características	p. 11
1.4 Habilidade de formação vítrea e estabilidade térmica	p. 13
1.5 A cristalização em vidros	p. 15
1.5.1 Nucleação homogênea	p. 17
1.5.2 Taxa de nucleação	p. 19
1.5.3 Nucleação heterogênea	p. 22
1.5.4 Crescimento dos núcleos cristalinos	p. 24
2.1 A teoria de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami	p. 26
2.1.1 Energia de ativação para o processo global de cristalização	p. 28
3.1 Introdução	p. 35
3.2 Técnicas de caracterização	p. 35
3.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	p. 35
3.2.2 Difractometria de raios X (DRX)	p. 36
3.3 Procedimento experimental e materiais	p. 37
3.4 Resultados e discussões	p. 38
3.5 Conclusões	p. 44
4.1 Introdução	p. 46
4.2 Metodologia	p. 47

4.3	Resultados e Discussões	p. 48
4.4	Conclusões	p. 63
5.1	Introdução	p. 65
5.2	Metodologia	p. 66
5.3	Resultados e discussões	p. 66
5.4	Conclusões	p. 84
6.1	Sugestões para trabalhos futuros	p. 88
6.2	Produção bibliográfica	p. 88
6.2.1	Artigo em periódico	p. 88
6.2.2	Resumos em anais de eventos	p. 88
Apêndice A – Fração volumétrica de cristalização		p. 89
Referências		p. 92

Introdução

Materiais hospedeiros de íons opticamente ativos de terras raras devem apresentar, além da transparência [2], uma alta solubilidade para esses íons. De modo geral, materiais vítreos e cristalinos de fluoretos apresentam ambas as características. Estes materiais são de grande interesse para o desenvolvimento de dispositivos ópticos que promovam o efeito de fluorescência e a amplificação da luz. A exemplo disso, uma variedade de matrizes vítreas tais como de óxidos, de fosfato, e oxifluoretos tem sido matéria de extensiva pesquisas na busca das mais diversas propriedades ópticas [2, 9].

Os sistemas vítreos que apresentam em sua constituição componentes óxidos e de fluoretos vem se apresentando como promissores para a obtenção de novos dispositivos ópticos. Estes sistemas, oxifluoretos, apresentam as propriedades inerentes aos vidros óxidos e dos vidros de fluoretos, como a alta resistência mecânica atrelada à alta resistência térmica frente à cristalização e aquelas dos vidros de fluoretos, com baixas energias dos modos vibracionais [10] e, conseqüentemente, uma grande eficiência quântica da emissão de luz dos íons de terras raras (RE).

Os sistemas oxifluoretos ainda apresentam a possibilidade da fabricação de vitro-cerâmicas transparentes em que nanocristais de fluoretos contenham íons de terras raras agregados. Deste modo, estes íons presentes na fase cristalina de fluoretos, na matriz vítrea, intensificam a luminescência em relação ao vidro original [11]. Estudos anteriores [12] mostraram que vitro-cerâmicas contendo cristais de LaF_3 ainda tinham preservada a propriedade óptica da transparência devido ao tamanho dos cristais não excederem 100 nm. A inclusão também, em sistemas vítreos borossilicato, de LaF_3 [13] mostrou ser possível a cristalização desta terra rara na fase de fluoreto, o que pode propiciar uma vitro-cerâmica que ofereça excelentes propriedades ópticas.

Vidros oxifluoretos dopados com íons de terras raras têm atraído uma grande atenção em contínuas pesquisas para o desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos, fibras ópticas para telecomunicação e para a funcionalização de matrizes vítreas para obtenção das propriedades ópticas desejadas.

Neste trabalho pretendeu-se obter um sistema vítreo misto oxifluoretos e estudar suas

propriedades térmicas e estruturais a partir das interpretações dos possíveis mecanismos relacionados a devitrificação para o julgamento das melhores condições de fabricação de novos materiais potencialmente óptico ativos.

0.1 Objetivos

Neste trabalho realizamos um estudo experimental de síntese e caracterização de materiais vítreos e vitrocerâmicos do sistema ZrO_2 - Pr_2O_3 - ZrF_4 - BaF_2 , com a finalidade de determinar a composição mais estável e explorar os mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais.

1 Revisão bibliográfica

1.1 Definição de vidros

O vidro é um sólido não-cristalino que exibe o fenômeno de transição vítrea, podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação [1]. Devido à ausência de periodicidade a longo alcance na estrutura interna de um vidro, este é comumente classificado como material amorfo [14], embora, nem todo sólido amorfo seja um vidro [15, 16].

Os sólidos cristalinos, diferentemente dos vidros, apresentam em sua estrutura interna unidades fundamentais, denominadas de celas (um arranjo de átomos), que são dispostas de maneira periódica no espaço. A partir de operações adequadas de simetria, a translação, a ordem a longo alcance em toda a estrutura cristalina é evidenciada [17].

A figura 1 ilustra a representação bidimensional de um arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal (a) e a estrutura interna de um vidro (b), ambos de composição fictícia A_2O_3 , onde fica evidenciando explicitamente a ausência de simetria e periodicidade a longo alcance para o vidro.

O método de fusão/resfriamento é tradicionalmente o mais utilizado para a obtenção de vidros. Este consiste no aquecimento (fusão) em altas temperaturas dos materiais de partida, conformação em um molde e um rápido resfriamento do fundido para que a cristalização seja evitada.

Técnicas que não envolvam o aquecimento a altas temperaturas também podem ser utilizadas para a preparação de vidros, dentre elas, a deposição por vapor (condensação de vapor em um substrato frio), sol-gel (preparação de um gel a partir de uma solução química e posterior densificação para o estado vítreo), irradiação e bombardeamento iônico (desordenamento de um material inicialmente cristalino, formando um vidro) [14].

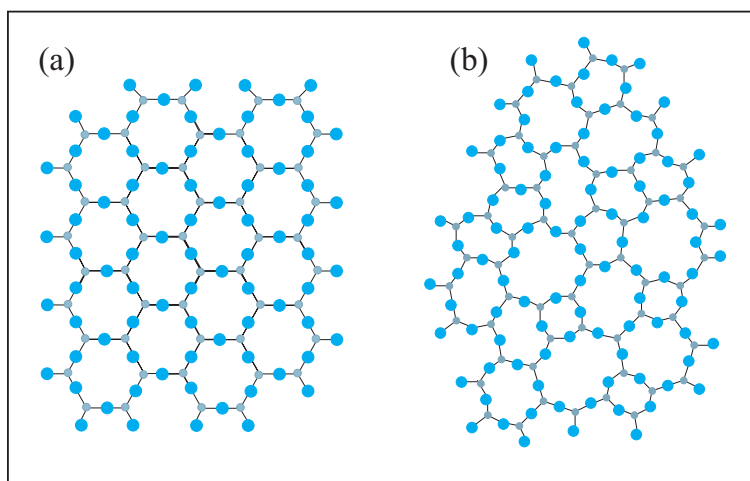


Figura 1: Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto. Extraído de [1].

1.2 Transição vítrea

A ocorrência do fenômeno de transição vítrea é condição para a classificação de um sólido como um vidro. Seja no processo de preparação do vidro ou em sua posterior caracterização, este evento é de grande importância.

Considerando o método de fusão/resfriamento e partindo do material na forma de um líquido fundido em altas temperaturas, mudanças no volume específico e na entalpia com a diminuição gradual da temperatura, segundo a representação da figura 2, são verificadas.

Com a diminuição gradual da temperatura, duas transições de fase podem ocorrer na temperatura de fusão T_f : a transição líquido/cristal ou a transição líquido super-resfriado/vidro.

À medida que a temperatura diminui o volume específico diminui. Se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta, ocorrerá a cristalização e uma descontinuidade na curva do volume específico em T_f , que geralmente está associado a uma contração da estrutura, e a transição neste caso é do tipo líquido/cristal. Para temperaturas menores o volume do cristal resultante variará muito pouco com a temperatura [2].

Se a velocidade de resfriamento for suficientemente alta, não ocorrerá a cristalização em T_f e o líquido entra em uma região metaestável, passando para o estado de líquido super-resfriado sem ocorrer descontinuidade no volume específico. Neste caso o líquido super-resfriado mantém a mesma taxa de contração do volume do líquido acima de T_f . À

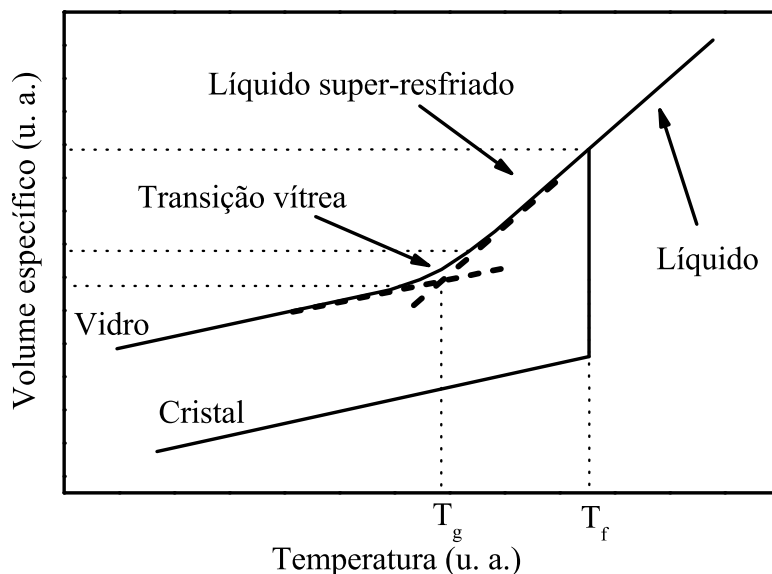


Figura 2: Comportamento do volume específico de um líquido durante o resfriamento. Extraído de [2].

medida que a temperatura decresce há um aumento contínuo da viscosidade e a uma determinada temperatura T_g , temperatura de transição vítrea, ocorre a mudança de fase para o estado vítreo (transição líquido super-resfriado/vidro), correspondendo aproximadamente ao valor de 10^{13} P (poises) para a viscosidade. A partir desta temperatura, continuando o resfriamento, a variação no volume do vidro é idêntica a de um sólido [14, 16].

O valor de T_g é definido pela intersecção das retas tangentes às vertentes anterior e posterior a transição vítrea, figura 2. Rigorosamente, o valor de T_g pode variar de acordo com a taxa de resfriamento empregada durante o processo de fabricação, sendo mais adequado a consideração de um intervalo de temperatura que caracteriza o valor da temperatura de transição vítrea [2, 16].

Abaixo da temperatura de transição vítrea T_g , não há mais a possibilidade de rearranjos atômicos e as características fluidas são perdidas prevalecendo às características de um sólido não cristalino.

1.3 Temperaturas características

Os principais eventos físicos que podem ocorrer em um vidro submetido a mudanças de temperaturas são caracterizados por três temperaturas características que indicam as temperaturas ou regiões de temperaturas em que eventos térmicos e/ou cinéticos ocorrem. Estas temperaturas são: a já anteriormente definida temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início de cristalização (T_x) e a temperatura de pico de cristalização (T_p).

As temperaturas características de um vidro podem ser obtidas experimentalmente a partir de medidas de análise térmica diferencial, DTA (differential thermal analysis) e/ou calorimetria exploratória diferencial, DSC (differential calorimetric scanning) [18]. Basicamente, ambas as técnicas consiste na comparação entre o comportamento térmico de uma amostra (objeto de estudo) e um material de referência (material inerte que não sofre transformação alguma no intervalo de temperatura de interesse) por meio de um aquecimento ou resfriamento linear, ou isotérmico, em um forno elétrico. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é a grandeza física medida. Transições que envolvam calor de transformação podem então ser detectadas como uma mudança na linha de base da curva ou como picos endotérmicos ou exotérmicos [19, 20]. Um maior detalhamento da técnica de DSC será abordado em capítulos posteriores.

Como exemplo, a figura 3 apresenta uma curva obtida por DSC para um vidro. A temperatura assinalada como T_f é a temperatura de fusão dos cristais resultantes no processo de cristalização [2].

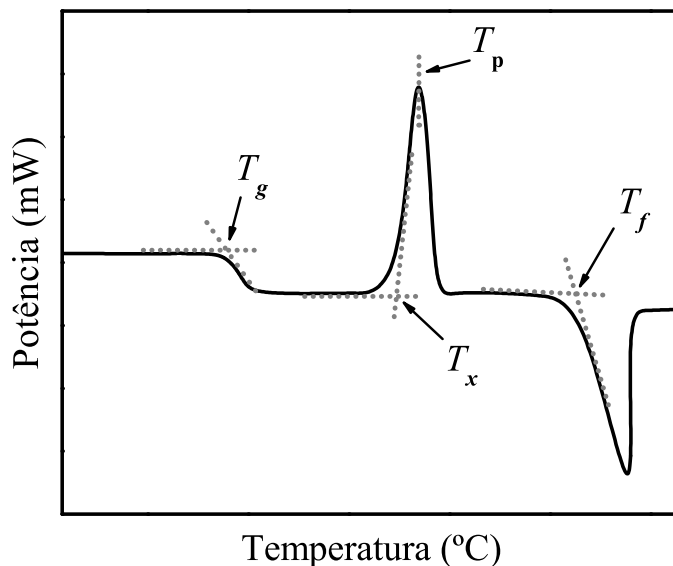


Figura 3: Exemplo de uma curva (fictícia) obtida por calorimetria exploratória diferencial, DSC, para um vidro.

O início de cada transição é obtido pela intersecção de uma linha que extrapola a linha de base com outra linha tangente a curva no ponto de inflexão, conforme as linhas tracejadas na figura 3. A temperatura de pico de cristalização T_p obtém-se utilizando o primeiro pico de cristalização de menor temperatura.

A temperatura de início de cristalização T_x , corresponde à temperatura em que a viscosidade do fundido é suficientemente baixa para que mobilidade dos átomos, moléculas ou íons seja grande o bastante para o rearranjo estrutural, resultando no início da cristalização.

Valores de temperaturas características para diversos sistemas vítreos de fluoretos são apresentados na Tabela 1. Diferentemente dos vidros de sílica ($T_g = 1160$ °C) os vidros de fluoretos, tabela 1, possuem valores de T_g nitidamente inferiores devido ao acentuado caráter iônico das suas ligações químicas, enquanto na sílica as ligações químicas possuem maior caráter covalente [7].

Tabela 1: Valores de temperaturas características para diversos sistemas vítreos de fluoretos. Extraído de [6, 7].

<i>Composição</i>	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
ZrF ₄ -BaF ₂	300	352	525	52
53 ZrF ₄ -20 BaF ₂ -4 LaF ₃ -3 AlF ₃ -20 NaF	262	352	455	90
30 BaF ₂ -18 InF ₃ -12 GaF ₃ -20 ZnF ₂ -10 YbF ₃ -6 ThF ₄ -4 ZrF ₄	332	460	576	128
47 ZnF ₂ -24 SrF ₂ -10 BaF ₂ -5 CdF ₂ -6 InF ₃ -4 GaF ₃ -2 LaF ₃ -2 NaF	303	377	615	74
18 CdF ₂ -22 CdCl ₂ -30 NaF-20 BaF ₂ -10 ZnF ₂	158	259	-	101
17 CdF ₂ -33 CdCl ₂ -34 NaF-13 BaF ₂ -3 KF	137	249	296	112
58 NaPO ₃ -11 BaF ₂ -31 TbF ₃	300	506	-	206
40 Na ₄ As ₂ O ₇ -30 BaF ₂ -30 YF ₃	277	390	-	113
BO _{1,3} F _{0,4}	≈50	-	-	-

1.4 Habilidade de formação vítrea e estabilidade térmica

Habilidade de formação vítrea (GFA, Glass-forming ability) é a facilidade para vitrificar um líquido sob resfriamento, enquanto a estabilidade vítrea (GS, glass stability) ou estabilidade térmica é a resistência à cristalização durante o reaquecimento do vidro [21]. Do ponto de vista cinético, a habilidade de formação vítrea pode ser entendida como a relutância do sistema em sofrer a cristalização durante o resfriamento, uma espécie de competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento [1].

Estes parâmetros são amplamente explorados para a descrição, de maneira não subjetiva, de como espécies distintas de materiais de partida podem ou não resultar em um vidro de qualidade (formador vítreo) e ainda não cristalizarem em uma etapa subsequente de remodelagem. Embora estas duas propriedades não sejam idênticas, freqüentemente são tratadas arbitrariamente como sinônimos. Nem todo vidro produzido a partir de um formador fraco apresentará necessariamente uma baixa resistência à cristalização em um posterior aquecimento.

Seja no processo de obtenção do vidro ou no reaquecimento do vidro já pronto, a utilização dos parâmetros GFA e/ou GS objetiva, de modo geral, buscar novas composições vítreas, novos processos de fabricação ou evitar procedimentos de manipulação posterior para evitar a cristalização nos mais diversos sistemas.

A cristalização consiste de duas etapas: a nucleação e o crescimento de cristais. Embora tais etapas possam ocorrer simultaneamente, a nucleação tende a tomar lugar já no início do processo global da cristalização, mas, cada etapa é descrita por leis distintas de velocidades. A etapa subsequente do crescimento dos núcleos cristalinos segue como a ordem natural do processo global da cristalização. O processo de cristalização durante o reaquecimento de um vidro dependerá essencialmente da velocidade de reaquecimento, do intervalo de temperatura do reaquecimento e do histórico térmico do vidro.

Deste modo, o conhecimento e o controle do processo de cristalização torna-se um fator importante na determinação da formação vítrea e inferência da estabilidade térmica. Atualmente uma grande habilidade de formação vítrea é associada a pequenas velocidades de cristalização [21].

As teorias mais atuais sobre a formação vítrea concentram esforços em descrever, as taxas críticas de resfriamento necessárias para obter-se um material vítreo a partir do resfriamento de um fundido, deste modo, realizando uma medida indireta da habilidade de formação vítrea [21, 22, 23]. Nestes estudos a teorização da cinética de cristalização é fortemente empregada [24].

Os parâmetros de estabilidade térmica, GS, tipicamente são derivados das temperaturas característica medidas em experimentos não isotérmicos de DSC ou DTA com taxas constante de aquecimento. Dentre eles o mais simples e prático é a diferença $T_x - T_g$ que defini o intervalo de temperatura no qual o vidro pode ser aquecido sem que ocorra a cristalização perceptível. Na tabela 1 são apresentados diversos valores deste parâmetros para alguns vidros de fluoretos.

O clássico parâmetro proposto por Turnbull [21, 24],

$$K_T = \frac{T_g}{T_f}, \quad (1.1)$$

considera que se a razão K_T é grande, o intervalo entre T_g e T_f é pequeno e um rápido aumento no valor da viscosidade no líquido super-resfriado será observado. Considerando que a taxa de nucleação é inversamente proporcional a viscosidade do líquido super-resfriado, o número de núcleos cristalinos será tanto menor quanto maior for o aumento da viscosidade e, conseqüentemente, uma menor extensão da cristalização devido ao pequeno número de núcleos. Turnbull utilizou este parâmetro para inferir a formação vítrea.

Hrubý definiu o parâmetro

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x}. \quad (1.2)$$

Segundo Hruby K_H terá valores altos para vidros termicamente estáveis e, possivelmente, exibiram uma grande habilidade de formação vítrea [23].

Outro critério de estabilidade térmica proposto por Saad e Poulain [25],

$$S = \frac{(T_x - T_g)(T_p - T_x)}{T_g + 273,15}, \quad (1.3)$$

toma em conta a largura a meia altura do pico exotérmicos de cristalização em uma curva de DSC. De acordo com tal critério, vidros estáveis exibem picos largos de cristalização. Como as medidas de DSC são realizadas com taxas constante de aquecimento, a largura do pico é diretamente relacionada ao tempo necessário para a cristalização. Assim, um pico largo corresponde a um grande tempo para a cristalização e então a uma pequena velocidade de cristalização [26].

Uma relação mais extensas de diversos parâmetros de estabilidade vítrea pode ser encontrada em [21] onde Nascimento et al. investigaram a relação entre a GFA e a GS, e concluíram que estes tendem a ser correlacionados para muitos sistemas vítreos. Ou seja, a GFA pode ser inferida a partir dos parâmetros de GS.

Um grande número de novos critérios para avaliar a habilidade de formação vítrea tem sido propostos em diversos trabalhos na descrição de sistemas vítreos metálicos [27, 28, 29].

1.5 A cristalização em vidros

O fenômeno da cristalização em vidros é uma transformação de fase que ocorre mais comumente, quando estes são submetidos a um aquecimento em temperaturas acima de T_g e menores que T_f . Neste intervalo de temperatura a relaxação estrutural ocorre, em consequência da diminuição da viscosidade, possibilitando o desimpedimento dos movimentos das cadeias umas em relação às outras (movimento translacional), e em uma dada temperatura, o estado líquido super-resfriado é alcançado, e eventualmente, podendo evoluir para o estado cristalino.

Na temperatura ambiente o vidro pode existir por períodos extremamente longos por causa da sua alta viscosidade que inibe o rearranjo estrutural necessário para o cresci-

mento e nucleação de cristais. Quando um vidro é tratado termicamente por um tempo suficientemente longo na temperatura de transição vítrea ou acima do intervalo de transição vítrea, a devitrificação prontamente terá início na superfície e às vezes no volume, via nucleação homogênea ou heterogênea.

A nucleação ou processo de formação de precursores da fase cristalina, pode ocorrer por diferentes mecanismos. Comumente tal processo é classificado como nucleação homogênea ou heterogênea. A nucleação homogênea é um processo randômico que ocorre com a mesma probabilidade em qualquer elemento de volume (ou superfície), em oposição à nucleação heterogênea.

Em muitos aspectos a etapa precedente da nucleação determina a evolução do processo global da cristalização. Em um caso ideal espera-se que o crescimento de cristais seja totalmente suprimido se a nucleação não ocorrer. Em situações práticas em que o impedimento do crescimento dos cristais possa acontecer, núcleos com tamanho muito reduzido estarão presentes, mas o material ainda será considerado como um vidro. Segundo Nascimento e colaboradores [21] o máximo valor percentual da fração de cristais presente na matriz vítrea, convencionado para classificar um material como vítreo, está entre 0,0001 e 0,1.

O conhecimento da cinética de cristalização de materiais vítreos é um tópico de essencial importância para o entendimento da estabilidade de vidros em aplicações práticas onde a formação de núcleos e o subsequente crescimento de cristal deve ser evitado, e para o preparo de vitro-cerâmicas com desejáveis propriedades e estruturas pelo controle da cristalização [12].

A existente descrição teórica da cristalização em vidros, a partir de técnicas isotérmicas e não isotérmicas, são baseadas em duas teorias fundamentais: a teoria clássica de nucleação (CNT - Classical Nucleation Theory) [30], também referida como formal teoria cinética de transformação, e a teoria de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [31, 32, 33]. Embora esta última seja amplamente difundida, a teoria de JMAK é um caso particular da CNT para processos isotérmicos, e também aplicada a processos não isotérmicos a partir de modificações e generalizações [34].

As subseções seguintes trataram sobre a descrição teórica dos processos de nucleação e crescimento dos núcleos cristalinos segundo a CNT. No próximo capítulo será abordado a teoria de cinética de cristalização segundo a teoria de JMAK.

1.5.1 Nucleação homogênea

Reiterando, para o processo de nucleação homogênea é admitido como característica a isoprobabilidade da formação de núcleos com tamanhos críticos em um dado elemento de volume ou superfície do sistema em estudo, bem como a igualdade entre as composições do líquido primitivo e dos núcleos formados.

O processo inicial de nucleação se dá com a formação de pequenos agregados de átomos com ordenamento característico de um cristal, denominados de embriões. Para temperaturas pouco inferiores a T_f , figura 2, os embriões podem crescer ou serem redissolvidos devido as flutuações térmicas locais. O crescimento destes somente será possível caso apresentem um determinado tamanho crítico em que a probabilidade de crescimento seja maior que a probabilidade de dissolução, originando assim, os núcleos cristalinos estáveis.

A força motriz para a nucleação cristalina é a diferença na função energia livre de Gibbs, ΔG , por mol, entre as fases líquida, G_l , e cristalina, G_c . Considerando o caso da transição de fase líquido super-resfriado/cristal, a variação no valor da energia livre, por unidade de volume, é negativa. A figura 4 ilustra tal comportamento.

Na temperatura T_f as fases líquida e cristalina coexiste em equilíbrio o que corresponde a $\Delta G = G_c - G_l = 0$. Para temperaturas diferentes de T_f o equilíbrio não é estabelecido, e as fases líquido super-resfriado e cristal superaquecido correspondem a mínimos locais para a função de Gibbs, estando separadas das fases cristalina e líquida, respectivamente, por uma barreira de energia.

Para a formação de um embrião cristalino com raio r , considerando a transição de fase líquido super-resfriado/cristal e que átomos dispersos coexistem com átomos formando pequenas partículas, a energia por unidade de volume transformado necessária, Δg_r , será igual a soma da parcela correspondente a diferença de energia livre entre as duas fases, Δg_V por unidade de volume, e da contribuição devido a energia interfacial (energia macroscópica devida à tensão superficial) Δg_S por unidade de área [4]:

$$\Delta g_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \Delta g_S. \quad (1.4)$$

O primeiro termo na soma da equação (1.4) é negativo devido a $\Delta G_V < 0$, como mencionado anteriormente, representa a diferença de energia livre entre a fase líquido super-resfriado e a fase cristalina, separadas por uma barreira de energia a ser transposta por um determinado grupo de átomos para a formação de um embrião de raio r . Neste

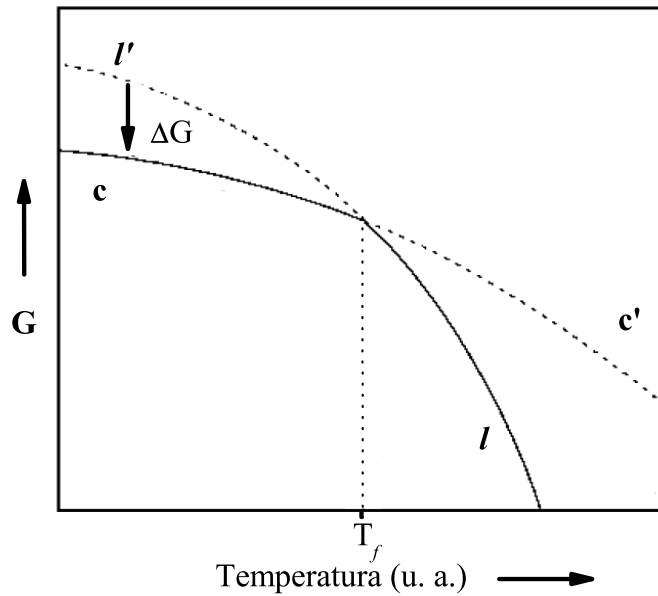


Figura 4: Comportamento da grandeza energia livre molar, G , quando do fenômeno de transição de fase líquido/cristal (ou cristal/líquido), próximo à temperatura de fusão T_f . As curvas contínuas representam as fases estáveis, (c) cristalina e (l) líquida, e as curvas tracejadas as fases metaestáveis, (l') líquido super-resfriado e (c') cristal superaquecido. Extraído de [3].

caso, para a formação de um embrião, a barreira de energia é devido a energia da superfície que separa as duas fases, cuja valor para a energia livre de Gibbs por unidade de área é positivo e representado pelo segundo termo da soma em (1.4). A figura 5 representa a variação da soma e de cada termo da equação (1.4) em função do raio da partícula.

A energia livre das partículas aumentará até que estas apresentem um determinado valor crítico de raio r^* . Partículas com raio menor que r^* tendem a serem dissolvidas e são denominadas de embriões, e aquelas com raio maior ou igual a r^* tendem a crescer e são denominados de núcleos. Assim, a formação de um núcleo ocorrerá quando o embrião apresentar um tamanho crítico, bem como um valor mínimo de energia livre de W^* que geralmente é fornecida na forma de calor, e identificada como energia de ativação relativa ao processo de nucleação. O raio crítico para a nucleação r^* e o correspondente valor de energia W^* podem ser determinados a partir do máximo da curva de Δg_r no gráfico da figura 5 $\left(\frac{d(\Delta g_r)}{dr} \Big|_{r=r^*} = 0 \right)$:

$$r^* = \frac{-2\Delta g_s}{\Delta g_v}, \quad (1.5)$$

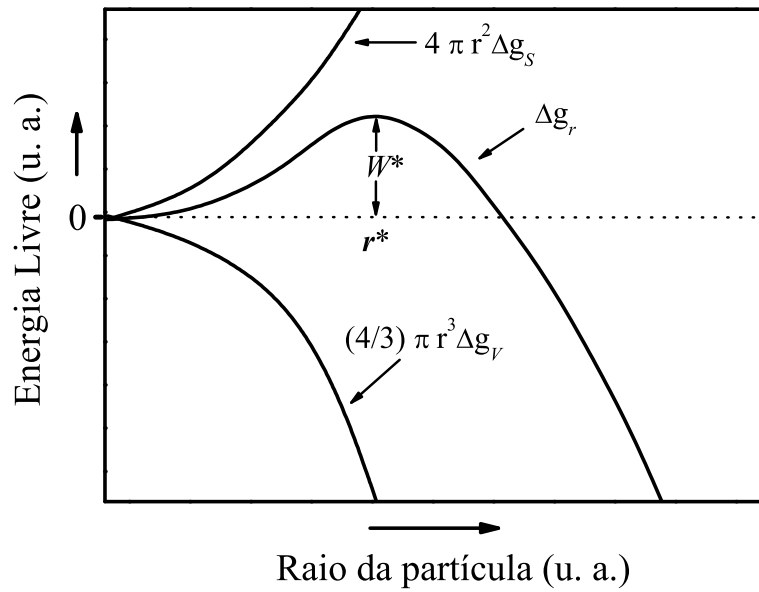


Figura 5: Variação da energia livre com o raio da partícula para a formação de um núcleo cristalino esférico a partir de um líquido. Extraído de [4].

$$W^* = \frac{16\pi (\Delta g_s)^3}{3 (\Delta g_v)^2}. \quad (1.6)$$

A equação (1.6) é comumente referenciada como a barreira termodinâmica para o processo de nucleação.

1.5.2 Taxa de nucleação

A taxa de nucleação I , em uma dada temperatura, é definida como o número de núcleos N que são formados no vidro por unidade de tempo e de volume:

$$I = \frac{N}{tV}. \quad (1.7)$$

Seus valores podem ser determinados a partir do valor de W^* . Considerando que na temperatura de fusão T_f , $\Delta g_v = 0$ (figura 4) a variação da função energia livre de Gibbs pode ser reescrita como

$$\Delta S_V(T_f) = \frac{\Delta H_V(T_f)}{T_f} \quad (1.8)$$

onde $\Delta H_V(T_f)$ e $\Delta S_V(T_f)$ são a entalpia e a entropia de fusão, respectivamente. Em uma aproximação de primeira ordem, para temperaturas pouco abaixo de T_f , e considerando a equação (1.8), a variação na energia livre de Gibbs durante a formação de um embrião cristalino pode ser expressa por

$$\Delta g_V(T_f) \cong \Delta H_V(T_f) - T\Delta S_V(T_f) \cong \Delta H_V(T_f) - T\frac{\Delta H_V(T_f)}{T_f} \cong \Delta H_V(T_f) \left[1 - \frac{T}{T_f}\right]. \quad (1.9)$$

Como a energia da interface líquido/cristal Δg_S é praticamente constante com a temperatura, a mudança com a temperatura de W^* e de r^* , a partir das equações (1.5), (1.6) e (1.9), será expressa por

$$r^* = \frac{-2\Delta g_S}{\Delta H_V(T_f)} \frac{T_f}{[T_f - T]} \quad (1.10)$$

$$W^* = \frac{16\pi (\Delta g_S)^3 T_f^2}{3 [\Delta H_V(T_f) \{T_f - T\}]^2}. \quad (1.11)$$

A representação gráfica das equações (1.10) e (1.11) é apresentada na figura 6. Para temperaturas próximas a temperatura de fusão r^* e W^* variam pouco e diminuem com a queda da temperatura.

Uma vez conhecido o comportamento de W^* em função da temperatura, a taxa de nucleação pode ser obtida para a mesma variável. Considerando uma distribuição estatística de tamanho de embriões com $r < r^*$ segundo a lei de distribuição de Boltzmann, a probabilidade para que uma flutuação térmica torne um embrião com tamanho crítico $r = r^*$ é proporcional a $\exp(-W^*/k_B T)$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

Para o crescimento dos embriões, os átomos são conduzidos a superfície de separação de fases por meio de um mecanismo de difusão, sendo necessário que estes tenham uma energia de ativação ΔG_D para transporem a interface líquido/cristal. ΔG_D representa a barreira cinética para a nucleação, assim, a probabilidade para que um átomo transpasse a barreira é proporcional a $\exp(-\Delta G_D/k_B T)$. A taxa de formação de núcleos é então dada por um expressão da forma:

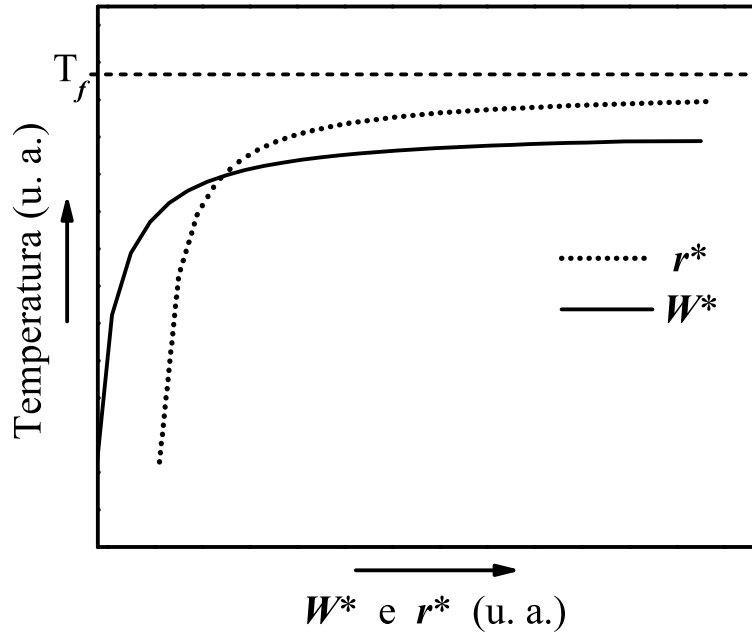


Figura 6: Variação de W^* e r^* com temperatura. Extraído de [4].

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{W^* + \Delta G_D}{k_B T} \right] \quad (1.12)$$

onde o valor pré-exponencial I_0 depende fracamente da temperatura quando comparado a função exponencial [35].

Em um líquido super-resfriado em baixas temperaturas (elevados valores de $T_f - T$), a barreira termodinâmica W^* é pequena, o que deveria facilitar a formação de núcleos estáveis. Por outro lado, ΔG_D é muito elevado, tornando a mobilidade dos átomos muito baixa, pois a viscosidade é elevada. Resultando em uma pequena taxa de nucleação.

Com o aumento da temperatura, W^* aumenta, e ΔG_D diminui devido a redução da viscosidade, e um aumento gradativo de I com a temperatura é verificado.

Para temperaturas muito elevadas, com $T \simeq T_f$ tanto a viscosidade quanto ΔG_D são consideravelmente reduzidos. Por outro lado, a barreira termodinâmica W^* é muito elevada, resultando em uma taxa de nucleação muito baixa. Para valores intermediários de $T_f - T$, ocorre $W^* \simeq \Delta G_D$ e a curva de nucleação passa por um máximo. Um esboço de I contra T é ilustrado na figura 7.

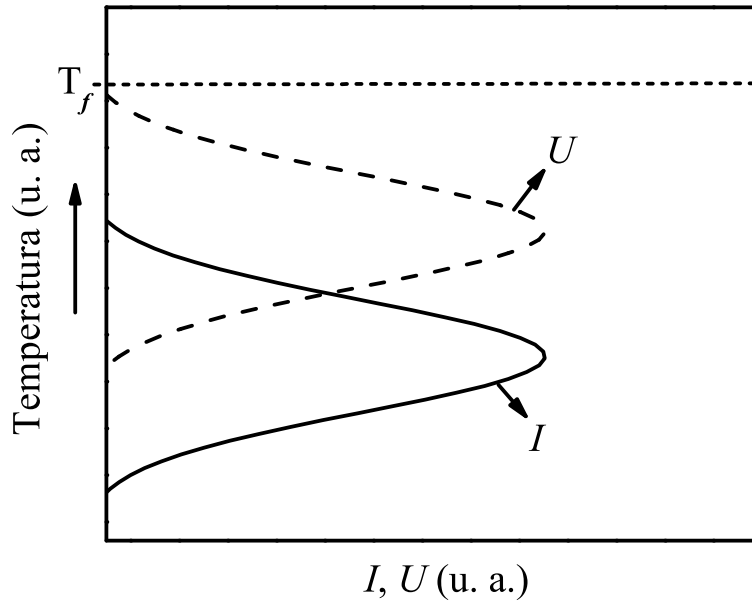


Figura 7: Esboço da variação da taxa de nucleação I e da taxa de crescimento U em função da temperatura [4].

1.5.3 Nucleação heterogênea

Considerando o processo de nucleação de um sólido a partir de uma fase líquida, a nucleação heterogênea é a transformação de fase que ocorre sobre sítios favoráveis (substratos), que são catalisadores do processo de nucleação. Estes sítios podem ser superfícies (paredes do molde que contêm o líquido fundido a altas temperaturas), contornos de grãos, partículas de impurezas, partículas de uma segunda fase, etc., e são chamados de agentes nucleantes.

A presença de agentes nucleantes favorece o processo de nucleação principalmente pela diminuição no valor da barreira termodinâmica, quando comparado ao processo de nucleação homogênea, devido à diminuição da contribuição da energia superficial efetiva para a energia total de formação de regiões críticas de nucleação.

A barreira termodinâmica para a nucleação heterogênea no caso de condensação sobre uma interface plana (parede do molde, por exemplo) é dada por [4, 36]

$$W_{het}^* = W^* \Phi = W^* \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}. \quad (1.13)$$

Dependendo do valor do ângulo de contato, θ , entre a interface substrato/núcleo e a interface núcleo/líquido a função de contato, Φ , varia entre zero e a unidade. A relação entre a energia livre e o ângulo de contato é a principal explicação da nucleação preferencial da fase sólida sobre centros ativos das paredes do molde e impurezas presentes no líquido. Uma ilustração esquemática da nucleação heterogênea é apresentada na figura 8.

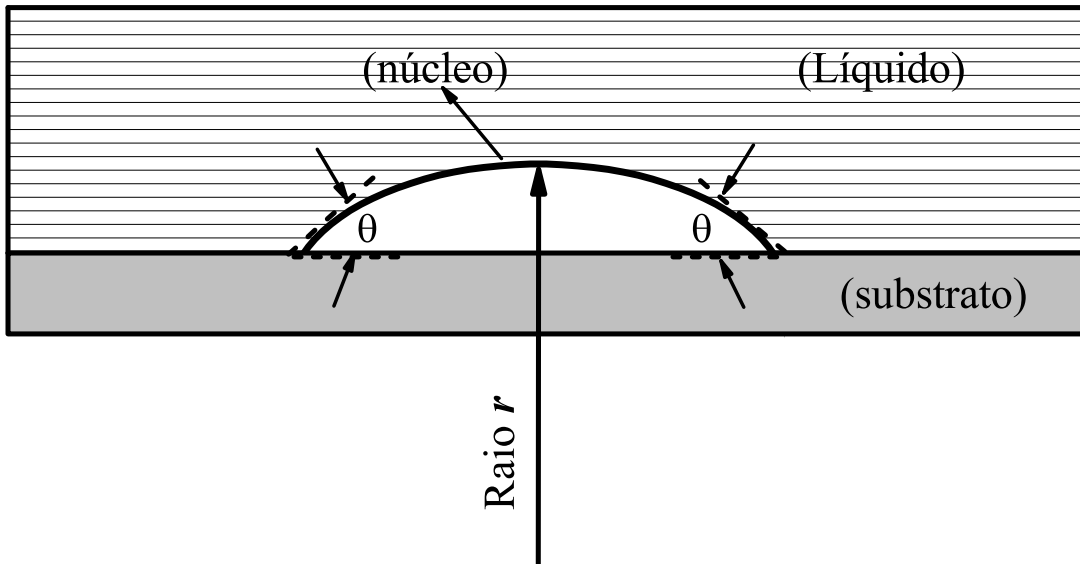


Figura 8: Representação esquemática da nucleação heterogênea a partir de uma fase líquida. Extraído de [4].

De maneira semelhante ao caso de nucleação homogênea, a taxa de nucleação heterogênea será expressa por uma expressão da forma [35]

$$I_{het} \propto \exp \left[-\frac{W^* \Phi + \Delta G_D}{k_B T} \right]. \quad (1.14)$$

1.5.4 Crescimento dos núcleos cristalinos

O crescimento dos núcleos constitui a etapa subsequente ao processo de nucleação. A condição indispensável para o crescimento dos núcleos ocorra é que a frequência de saltos dos átomos do líquido para a superfície dos núcleos, $\nu_{l'c}$, seja maior que a frequência de saltos no sentido oposto, $\nu_{cl'}$.

Para que um átomo salte do líquido para a superfície do núcleo cristalino, ele deve vencer uma barreira de energia cinética livre $\Delta G''$. Considerando a_0 a distância percorrida pelo átomo entre as duas fases, o mecanismo de salto para o crescimento dos núcleos pode ser representado segundo o diagrama da figura 9.

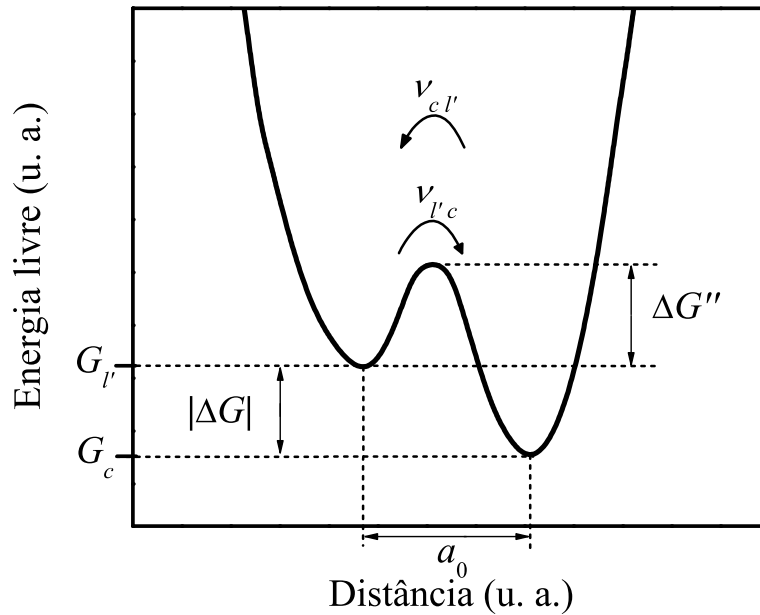


Figura 9: Diagrama esquemático de um poço duplo de potencial durante o mecanismo de crescimento de núcleos cristalinos. G_l' é a energia livre da fase líquido super-resfriado e G_c a energia livre da fase cristalina. Extraído de [5].

A frequência de saltos (ou probabilidade de saltos) dos átomos a partir da fase líquido super-resfriado para a fase cristalina, $\nu_{l'c}$ e a frequência de saltos no sentido oposto, $\nu_{cl'}$ são expressas por:

$$\nu_{l'c} = \nu \exp \left[-\frac{\Delta G''}{k_B T} \right] \quad (1.15)$$

e

$$\nu_{cl'} = \nu \exp \left[-\frac{|\Delta G| + \Delta G''}{k_B T} \right], \quad (1.16)$$

onde ν é a frequência vibracional e $|\Delta G|$ é a diferença de energia entre as fases líquido super-resfriado e cristalina.

A velocidade de crescimento de cristais é definida como:

$$U = a_0 (\nu_{lc} - \nu_{cl'}). \quad (1.17)$$

A partir das equações (1.15), (1.16) e (1.17) a equação geral para a taxa de crescimento de cristais pode ser expressa como [5, 37]:

$$U = a_0 \nu \exp \left[-\frac{\Delta G''}{k_B T} \right] \left\{ 1 - \exp \left[\frac{|\Delta G|}{k_B T} \right] \right\}. \quad (1.18)$$

Um esboço de U contra T é apresentado na figura 7. Para valores elevados de temperatura, $T \approx T_f$, ΔG tende a zero (figura 4), e U também tende a zero. Diminuindo a temperatura a partir de T_f , ΔG aumentará em módulo (maior a força motriz para a cristalização) e o fator $\{1 - \exp [|\Delta G|/k_B T]\}$ será dominante em (1.18), fazendo com que U aumente. Mas com a diminuição da temperatura, a viscosidade do sistema aumenta e conseqüentemente a barreira de energia cinética $\Delta G''$ também aumentará, fazendo com que U atinja um valor máximo. A partir deste máximo o aumento da viscosidade (valores elevado de $\Delta G''$) fará com que o crescimento diminua gradualmente.

2 *Cinética de cristalização global*

2.1 A teoria de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami

A teoria de cinética de cristalização global sob condições isotérmicas foi desenvolvida no final dos anos 30 por Kolmogorov [31], Johnson e Melh [32], e Avrami [33], e é conhecida como a teoria JMAK. O processo de cristalização global de uma amostra vítrea, segundo esta é descrito pela determinação da fração volumétrica, $x(t)$, da nova fase transformada, de acordo com a seguinte expressão [35]

$$x(t) = 1 - \exp \left\{ -g \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t U(t'') dt'' \right]^3 dt' \right\}, \quad (2.1)$$

onde g é um fator de forma (igual a $4\pi/3$ para o caso de núcleos esféricos). Se as taxas de nucleação (I) e crescimento (U) apresentam dependência somente sobre a temperatura (estado-estacionário) e não sobre o tempo a equação (2.1) pode ser reescrita como

$$x(t) = 1 - \exp \left[-\frac{gIU^3t^4}{4} \right]. \quad (2.2)$$

Quando o número de cristais crescendo, N_0 , não muda com o tempo (situação típica de processos de rápida nucleação heterogênea sobre um número finito de sítios ativos), ou seja, o crescimento de cristais ocorre sob um número fixo de núcleos, uma forma mais reduzida da equação (2.1) é obtida,

$$x(t) = 1 - \exp \left[-gN_0U^3t^3 \right]. \quad (2.3)$$

Avrami propôs que, em geral, a evolução de $x(t)$ pode ser expressa por

$$x(t) = 1 - \exp \left[-(Kt)^n \right], \quad (2.4)$$

K é definido como a taxa de reação global constante, usualmente referida como dependência tipo “Arrhenius” sobre a temperatura:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2.5)$$

Na equação (2.5) E é a energia de ativação efetiva que descreve o processo de transformação global, K_0 é denominado de fator de frequência que inclui I ou N_0 e, U , e R a constante universal dos gases. O coeficiente n , expoente de Avrami, depende do mecanismo de nucleação e crescimento. Para a situação em que a nucleação ocorreria de forma homogênea em todo o volume de uma amostra vítrea, o crescimento dos cristais será tridimensional quando $n = 3$, bidimensional quando $n = 2$ e unidimensional para $n = 1$ [38].

Para o caso simples de taxa constante de nucleação ou constante número de núcleos e um crescimento linear, as equações (2.3) e (2.4) foram testadas utilizando-se I , U (estado estacionário) e N_0 medidos independentemente por microscopia óptica em vidros de composição estequiométrica $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Valores concordantes entre gIU^3 (ou gN_0U^3), calculados a partir do ajuste dos dados de $x(t)$ segundo a equação de JMAK, e os valores medidos diretamente, foram obtidos [35].

Como indicado anteriormente K , equação (2.5), é proporcional as taxas de nucleação I e de crescimento U , assim, a suposição de uma dependência tipo “Arrhenius” sobre a temperatura para K , é apropriada quando I e U variam segundo a equação Arrhenius com a temperatura. Em geral a dependência da taxa de nucleação sobre a temperatura não é do tipo “Arrhenius” quando um grande intervalo de temperatura é considerado [39]. Sobre um intervalo suficientemente limitado, tal como o intervalo do pico de cristalização em experimentos de DTA ou DSC, ambos I e U podem ser descritos por

$$I \approx I_0 \exp\left(-\frac{E_N}{RT}\right) \quad (2.6)$$

e

$$U \approx U_0 \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right), \quad (2.7)$$

onde E_N e E_G são as energias de ativação efetivas para a nucleação e crescimento, respectivamente. Combinando as equações (2.2)-(2.7) obtém-se

$$K_0^n \exp\left(-\frac{nE}{RT}\right) \propto I_0 U_0^n \exp\left[-\frac{(E_N + nE_G)}{RT}\right], \quad (2.8)$$

e a energia de ativação efetiva global para a transformação é expressa como [40, 39]:

$$E = \frac{E_N + nE_G}{n}. \quad (2.9)$$

Deste modo, a equação (2.9) define a energia de ativação efetiva para o processo global de cristalização como a soma das energias E_N e E_G .

As equações (2.4) e (2.5) são a base de quase todos os tratamentos de transformação em experimentos de DTA e DSC. No entanto, a equação (2.4) é estritamente aplicada somente para experimentos isotérmicos, quando as integrais da equação (2.1) podem ser facilmente resolvidas. Assim, a taxa de transformação, dx/dt , pode ser determinada da equação (2.4), resultando em

$$\frac{dx}{dt} = nK (1-x) [-\ln(1-x)]^{(n-1)/n}. \quad (2.10)$$

Esta equação é conhecida como equação taxa de transformação JMA.

2.1.1 Energia de ativação para o processo global de cristalização

A energia de ativação E para o processo global da cristalização é a energia mínima necessária para que a reação tenha início. Considerando a teoria clássica de nucleação (CNT), em que a cristalização global de uma amostra vítrea é descrita por um processo inicial de nucleação seguido do crescimento dos núcleos cristalinos, a energia de ativação E pode ser definida como a soma das barreiras de energia cinética para a nucleação (ΔG_D nas equações (1.12) e (1.14)) e crescimento dos núcleos ($\Delta G''$ na equação (1.18)). Tal definição surge de modo natural na descrição do processo de cristalização segundo a teoria de JMAK, quando a taxa de reação global segundo a equação de Arrhenius (2.5) é admitida.

Vários métodos analíticos [34, 40, 41, 42] estão disponíveis para a análise de dados de DSC e para determinar a energia de ativação para a cristalização, mas o modelo de Kissinger [43] é o mais utilizado. Segundo este método a energia de ativação pode ser obtida considerando que o processo de cristalização é descrito por uma lei de primeira ordem. Assim, em um valor fixo de temperatura, a taxa de transformação pode ser

expressa como

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_T = K_T (1 - x), \quad (2.11)$$

x é a fração volumétrica cristalizada e K_T é a taxa constante de reação definida pela equação (2.5), em um valor fixo de temperatura.

Considerando a equação (2.5) e que a taxa de transformação é máxima no pico exotérmico da curva de DSC (ou DTA), Kissinger obteve a seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_p} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right). \quad (2.12)$$

Para a determinação do valor de E , uma amostra vítrea deve ser inicialmente cristalizada em um equipamento de DSC (ou DTA) a diferentes taxas de aquecimento ϕ . O pico de cristalização é sensível a mudanças na taxa de aquecimento durante um ensaio de DSC. Aumentando-se a taxa de aquecimento verifica-se que a altura do pico de cristalização aumenta enquanto a máxima temperatura de pico (T_p) desloca-se para altas temperaturas [19]. A partir dos valores de (T_p) e das respectivas taxas de aquecimento ϕ , um ajuste linear dos pontos no gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$, utilizando-se a equação (2.12), tenderá a produzir uma reta com coeficiente angular igual a E/R .

Além da equação de Kissinger, outro método amplamente utilizado é o método de Ozawa [44]. Este método foi originalmente desenvolvido para descrever processos de decomposição a partir de medidas de termogravimetria, técnica que consiste no estudo da mudança de massa de uma amostra como função da temperatura [18], mas também estendido pelo próprio autor a outros tipos de análise térmica.

Segundo Ozawa a taxa de decomposição em medidas de termogravimetria pode ser expressa como

$$-\frac{dW}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) W^{n'}, \quad (2.13)$$

onde W é a fração de massa residual da amostra, T é a temperatura absoluta, R é a constante dos gases, t o tempo, E a energia de ativação do processo e n' a ordem da reação. Diferentemente do método de Kissinger, Ozawa considerou uma reação de ordem qualquer. A constante A , fator pré-exponencial, possui dimensão de inverso do tempo.

Considerando que W geralmente é uma função da fração de uma quantidade estrutural

α , $W = f(\alpha)$, tal como volume transformado, grupo de ligações químicas desfeitas, etc., a equação (2.13) pode ser reescrita como

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) g(\alpha), \quad (2.14)$$

onde $g(\alpha)$, assim como $f(\alpha)$, é uma função adimensional. As considerações acima visam a realização da separação de variáveis na equação diferencial (2.13), para posterior integração.

Por integração da equação (2.14), considerando que a temperatura é aumentada a uma taxa constante ϕ , e ainda que a taxa de reação é comumente pequena em baixas temperaturas, a mudança em α será dada por

$$-\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha'}{f(\alpha')} = \frac{A}{\phi} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right) dT'. \quad (2.15)$$

Ozawa utilizou as seguintes aproximações [45], considerando que $E/RT > 20$,

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right) dT' = \frac{E}{R} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{(E/RT)^2}. \quad (2.16)$$

e

$$\ln \left[\frac{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{(E/RT)^2} \right] \approx -5,1202 - 1,052 \frac{E}{RT}. \quad (2.17)$$

E finalmente, das equações (2.15) - (2.17), e considerando que a cada valor distinto de α corresponderá a um único valor de W e de T . Então, para medidas de termogravimetria realizadas em diferentes taxas de aquecimento ϕ de uma mesma amostra, haverá um dado valor de W em uma temperatura T_1 para a taxa de aquecimento ϕ_1 , que será o mesmo na temperatura T_2 para a taxa de aquecimento ϕ_2 , e assim por diante, resultando em

$$-\ln \phi_1 - 1,052 \frac{E}{RT_1} = \ln \phi_2 - 1,052 \frac{E}{RT_2} = \ln \phi_3 - 1,052 \frac{E}{RT_3} = \dots \equiv \text{constante}. \quad (2.18)$$

Assim, um gráfico de $\ln \phi$ contra $1/T_a$ para um dado valor de $W(\alpha)$ produzirá uma reta com inclinação igual a $1,052E/R$. T_α é o valor de temperatura correspondente a um valor fixo de α .

Para o caso em que a técnica de análise térmica empregada seja a calorimetria exploratória diferencial (DSC) na descrição do processo de cristalização em vidros, assim como defendido pelo autor, o método pode ser utilizado. Segundo Ozawa se a propriedade medida de um dado material é função somente de α , então a mudança na propriedade pode ser similarmente tratada como a mudança na massa como apresentado anteriormente.

Durante o processo de cristalização de uma amostra vítrea em uma medida de DSC, a propriedade física medida em função da temperatura é a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e o material de referência utilizado [20]. Usualmente é assumido que o fluxo de calor Φ gerado durante o processo de cristalização é diretamente proporcional a taxa de evolução do processo de cristalização (dx/dt) [46, 47]:

$$\Phi = \Delta H (dx/dt), \quad (2.19)$$

onde ΔH é a entalpia de cristalização (calor de cristalização). A grandeza x , fração volumétrica de cristalização, pode ser definida como V_0/V sendo V_0 o volume de uma região cristalizada em um dado instante de tempo e V o volume total cristalizado ao término do processo. Deste modo, o sinal medido em um ensaio de DSC é diretamente proporcional a fração volumétrica de cristalização V_0/V , que é uma quantidade estrutural da amostra em estudo. Portanto, o processo de cristalização de amostras vítreas em medidas de DSC pode ser inteiramente descrito pelo método de Ozawa. Como na equação (2.14) o que realmente importa é o comportamento da função $g(\alpha)$ de acordo com α , para a descrição do fenômeno de cristalização, tal equação será da seguinte forma:

$$-\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x), \quad (2.20)$$

$f(x)$ é a função que depende do mecanismo de cristalização assim como $g(\alpha)$ descreve a maneira com que a mudança de massa ocorrem em medidas de termogravimetria na equação (2.14). Assim, todos os requisitos necessários para a aplicação do método de Ozawa ao fenômeno de cristalização em vidros estão devidamente estabelecidos, e a resolução da equação (2.20) conduzirá a uma equação linear similar a equação (2.18) para um dado valor fixo da fração volumétrica cristalizada (x).

Embora os métodos de Kissinger, equação (2.12), e de Ozawa, equação (2.18), sejam freqüentemente utilizados, Matusita et al. [8, 48, 49] reportaram que esses métodos não podem ser aplicados diretamente para a determinação da energia de ativação do processo de cristalização em materiais amorfs, porque a evolução do processo de cristalização é

melhor descrita, não por uma reação de ordem n' , mas por um processo de nucleação e crescimento da fase cristalina segundo a CNT.

O método proposto por Matusita objetiva a análise da cinética de cristalização não isotérmica com base em um processo de nucleação e crescimento, e enfatiza que o mecanismo de cristalização volumétrica ou superficial, deve ser levado em conta na determinar a energia de ativação.

Segundo o modelo de Matusita, quando uma amostra vítrea que inicialmente não possui núcleos (uma situação ideal), é submetida a um aquecimento com uma taxa constante ϕ , o número de núcleos por unidade de volume N que irão surgir na amostra será inversamente proporcional a taxa de aquecimento, $N = N_0/\phi$ [48]. E para o caso em que a amostra possui inicialmente um grande número de núcleos, N será independente de ϕ e o raio r dos núcleos será expresso por

$$r = \int_0^t U(T) dt. \quad (2.21)$$

Considerando que a taxa de crescimento dos núcleos $U(T)$ apresenta dependência tipo “Arrhenius” sobre a temperatura, equação (2.7), e utilizando as aproximações segundo as equações (2.16) e (2.17), a integral em (2.21) pode ser resolvida resultando na seguinte expressão para r :

$$r = \frac{C}{\phi} \exp\left(-1,052 \frac{E}{RT}\right), \quad (2.22)$$

onde C é uma constante.

Considerando um crescimento tridimensional dos núcleos, Matusita expressou a variação da fração volumétrica de cristalização x como:

$$\frac{dx}{dt} = (1-x) N 4\pi r^2 \frac{dr}{dt}, \quad (2.23)$$

onde $(1-x)$ é um fator de correção que contabiliza a diminuição do volume da fase vítrea e aumento do volume da fase cristalina, e $(4\pi r^2)(dr/dt)$ é a taxa de mudança no volume de um núcleo (que também pode ser interpretada como a taxa de reação).

Integrando a equação (2.23) e substituindo no resultado a equação (2.22), resultará em

$$-\ln(1-x) = C_0 N \phi^{-3} \exp\left(-1,052 \times 3 \frac{E}{RT}\right), \quad (2.24)$$

sendo C_0 uma constante.

Para o caso em que a amostra vítrea não contém núcleos, $N = N_0/\phi$, e a equação (2.24) é reescrita como

$$-\ln(1-x) = C_0 N_0 \phi^{-4} \exp\left(-1,052 \times 3 \frac{E}{RT}\right). \quad (2.25)$$

Considerando as equações (2.24) e (2.25), uma expressão mais geral pode ser obtida:

$$-\ln(1-x) = K_1 \phi^n \exp\left(-1,052 \times m \frac{E}{RT}\right). \quad (2.26)$$

Similarmente, a partir das equações (2.22) e (2.23), a variação da fração volumétrica de cristalização será dada por

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (1-x) \phi^{-(n-1)} \exp\left(-1,052m \frac{E}{RT}\right). \quad (2.27)$$

K_1 e K_2 em (2.26) e (2.27), respectivamente, são constantes e n e m constantes que dependem do mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais.

A idéia central para a obtenção das equações gerais (2.26) e (2.27) parte do pressuposto de que a taxa de cristalização (dx/dt) é diretamente proporcional a variação no tempo do volume dos núcleos, para o caso de crescimento tridimensional, ou a área, quando o crescimento é superficial, ou ao comprimento, para um crescimento unidimensional.

Para uma amostra vítrea que inicialmente não contém núcleos, $n = m + 1$, e quando o vidro possui um grande número de núcleos, $n = m$. Na tabela 2 estão listados diversos valores de n e m e os correspondentes mecanismo de cristalização. O valor de n pode ser obtido a partir da equação (2.26), em um gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln \phi$ para um dado valor fixo de temperatura.

Aplicando a função $\ln$ em ambos os lados da equação (2.26),

$$\ln[-\ln(1-x)] = -\frac{1,052mE}{R} \frac{1}{T} - n \ln \phi + \text{constante}. \quad (2.28)$$

Assim, um gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ contra $1/T$ obtido a partir de uma curva de DSC ou

Tabela 2: Valores do n e m para vários mecanismo de cristalização [8].

Mecanismo de cristalização	n	m
nucleação volumétrica		
crescimento tridimensional	4	3
crescimento bidimensional	3	2
crescimento unidimensional	2	1
nucleação superficial	1	1

DTA a uma taxa de aquecimento constante ϕ , tende a produzir uma reta com inclinação $1,052mE/R$. Esta equação torna-se idêntica a equação de Ozawa (2.18) para valores constantes de x e para $m = n$.

A partir da equação (2.27), o máximo valor de x ocorrerá na temperatura correspondente ao máximo do pico exotérmico de cristalização T_p , então, resolvendo esta para $(d/dt)(dx/dt) = 0$ a seguinte equação é obtida:

$$\ln \left(\frac{\phi^n}{T_p^2} \right) = -\frac{1,052mE}{R} \frac{1}{T_p} + \text{constante.} \quad (2.29)$$

Esta equação é denominada como a equação de Kissinger modificada e, para o caso particular de $n = m = 1$, esta é idêntica a equação (2.12).

3 Vidros oxifluoretos

3.1 Introdução

Este capítulo versará sobre a síntese e propriedades térmicas dos novos vidros do sistema ZrO_2 - Pr_2O_3 - ZrF_4 - BaF_2 . O diagrama de domínio vítreo para um sistema ternário ZrF_4 - BaF_2 - PrF_3 foi investigado em estudos anteriores [50], amostras vítreas foram obtidas no intervalo (50-78) ZrF_4 - (20-40) BaF_2 - (3-20) PrF_3 em % mol. Agora nós adicionamos óxidos a este sistema. As técnicas de caracterização incluíram análise térmica e difração de raio-X (DRX) o que tornou possível a determinação da habilidade de formação vítrea e a determinação da composição mais estável do presente sistema investigado [51].

3.2 Técnicas de caracterização

Serão abordados nesta seção os principais conceitos das técnicas de experimentação utilizados no presente trabalho: calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difratometria de raios X (DRX).

3.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica diferencial é definida como sendo um grupo de técnicas nas quais uma propriedade Física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura [20]. Dentre estas, a calorimetria exploratória diferencial (DSC - differential scanning calorimetry) consiste no acompanhamento da variação de energia, a partir da medição da variação de entalpia durante um processo de aquecimento ou resfriamento, entre a amostra em estudo e um material de referência que não sofre transformação alguma no intervalo de temperatura em que a medida é realizada [18]. Alterações físico-químicas da amostra resultarão na li-

beração ou absorção de energia, ocasionando um desvio na curva de fluxo de calor contra temperatura, para medidas não isotérmicas, ou contra tempo, para medidas isotérmicas.

Processos endotérmicos estão relacionados à transição vítrea, fusão, evaporação, entre outros, enquanto processos exotérmicos estão relacionados com a cristalização, decomposição, oxidação, etc. [14].

3.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de caracterização por difratometria de raios X tem por finalidade identificar e caracterizar as possíveis estruturas atômicas de um material, e consiste em analisar os padrões de interferência construtiva produzidos devido a interação da radiação eletromagnética de raios X com a amostra em estudo. Em síntese, quando há a incidência dos raios X sobre uma amostra, os padrões de interferência serão produzidos quando o comprimento de onda da radiação incidente for da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material.

As estruturas internas de materiais cristalinos podem ser caracterizadas basicamente, dentre outros parâmetros, pela distâncias entre os planos atômicos adjacentes e, segundo a lei de Bragg, a interferência construtiva ocorrerá quando:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (3.1)$$

onde n é a ordem da difração, λ é o comprimento de onda dos raios X, d_{hkl} é o espaçamento interplanar dos planos atômicos, hkl são os índices de Miller que localizam o plano e θ é o ângulo de incidência com o plano. As diferentes estrutura cristalinas, quando submetidas a radiação de raios X, produziram diferentes padrões de interferências, em intensidade e em localização θ , basicamente devido aos distintos valores de d_{hkl} e composição molecular [17, 52].

Na prática, em experimentos de difratometria mede-se a soma das intensidades dos padrões de interferência construtiva produzidos por uma família de planos atômicos que satisfazem a Lei de Bragg, como função do ângulo 2θ . As distintas fases cristalinas em um material tendem a produzir padrões únicos de difração caracterizados por picos de intensidade bem definidos e localizados em posições únicas no eixo das abscissas de um gráfico de intensidade contra 2θ . Para sistemas amorfos os picos de intensidade de difração característicos não são bem definidos.

3.3 Procedimento experimental e materiais

Amostras oxifluoretos do sistema $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - [100 - (x + y)] \text{ ZrF}_4 - y \text{ BaF}_2$, (com $x = 0 - 4$ e $y = 27,5 - 43$) em % mol, foram preparadas. Os reagentes de partida (alto grau de pureza) foram ZrF_4 , BaF_2 (99,9 %) da Fluortram Grade e ZrO_2 , Pr_2O_3 (99,9 %) da BDH-Merck. Os compostos foram aquecidos em um cadinho de platina a 850 °C / 30 min em uma câmara seca com atmosfera purificada de nitrogênio. A temperatura de preparo das amostras foi escolhida tomando como referência trabalhos anteriores sobre sistemas vítreos de fluoreto [9, 50]. Para a determinação do domínio vítreo, após o aquecimento, o derrame foi realizado sobre um molde de latão e resfriado pelo processo splat-cooling. Para as composições que vitrificaram facilmente foram preparadas amostras em forma de monólitos de aproximadamente 10,0 x 15,0 x 3,0 mm nas mesmas condições. Estas foram derramadas sobre um molde de latão pré aquecido, e postas para recoser por 30 min, em temperaturas iguais as suas temperaturas de transição vítrea. O início da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e a temperatura de pico de cristalização (T_p) foram determinadas por medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um aparelho DSC - 50 Shimadzu, em um cadinho de platina, com fluxo de N_2 de 100 ml. min^{-1} e taxa de aquecimento de 10°C. min^{-1} , com uma massa constante das amostras de 5 mg para todas as medidas. Para amenizar o efeito da má condutividade térmica, devido à má conformação da amostra com o fundo do cadinho e área superficial de contato e ainda para facilitar a normalização em relação a massa, os vidros foram moídos, anteriormente as medidas de DSC, com tamanho de partículas entre 420 μm e 590 μm . Trabalhos anteriores na literatura [49, 53, 54, 55] mostraram que, quando técnicas de análise térmica são empregadas, partículas vítreas com tamanho menor que 250 μm apresentaram uma cristalização superficial predominante à extensão da cristalização volumétrica, enquanto que, para partículas moídas maiores que 250 μm , a cristalização volumétrica foi dominante. Os parâmetros de estabilidade térmica foram calculados: o intervalo de temperatura de trabalho $\Delta T = T_p - T_x$ e o parâmetro proposto para os vidros de fluoretos [25],

$$S = \frac{(T_x - T_g)(T_p - T_x)}{T_g + 273,15}.$$

Amostras contendo 0; 2; 2,5; 3 e 4 % molar de óxidos e 35 % molar de BaF_2 foram cristalizadas por 60 min em T_p para verificar quais as fases cristalinas são formadas no processo de cristalização. Padrões de difração de raio-X (DRX) foram registrados utilizando um difratômetro Rigaku-Rotaflex RINT2000 - radiação CuK_α (50 kV / 100 mA)

e analisados a partir do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

3.4 Resultados e discussões

Amostras do sistema $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - [100 - (x + y)] \text{ ZrF}_4 - y \text{ BaF}_2$, com $x = 0 - 4$ e $y = 27,5 - 43$, em % mol, foram preparadas em forma de lâminas irregulares pelo processo splat cooling, em que o arrefecimento do fundido, após o derrame sobre uma base plana de latão, foi promovido pelo esmagamento deste. Estas foram classificadas de acordo com a presença e intensidade de cristalização, figura 10. As amostras vitrificaram no intervalo de $(56 - 73) \text{ ZrF}_4 - (28 - 43) \text{ BaF}_2 - (0-4) (0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3)$ em % mol.

Amostras espessas em forma de monólitos do sistema $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - (65 - x) \text{ ZrF}_4 - 35 \text{ BaF}_2$, com $x = 0 - 4$, em % mol, foram preparadas, figura 11. As amostras com 35 % de BaF_2 e 2 % de óxidos vitrificaram facilmente.

As amostras vítreas, preparadas por splat cooling, foram analisadas por DSC. As curvas de cristalização são apresentadas na figura 12.

A cristalização ocorreu em duas temperaturas distintas, 360°C e 374°C , para amostras contendo 1 % de óxidos. Uma superposição de dois picos de cristalização ocorreu para

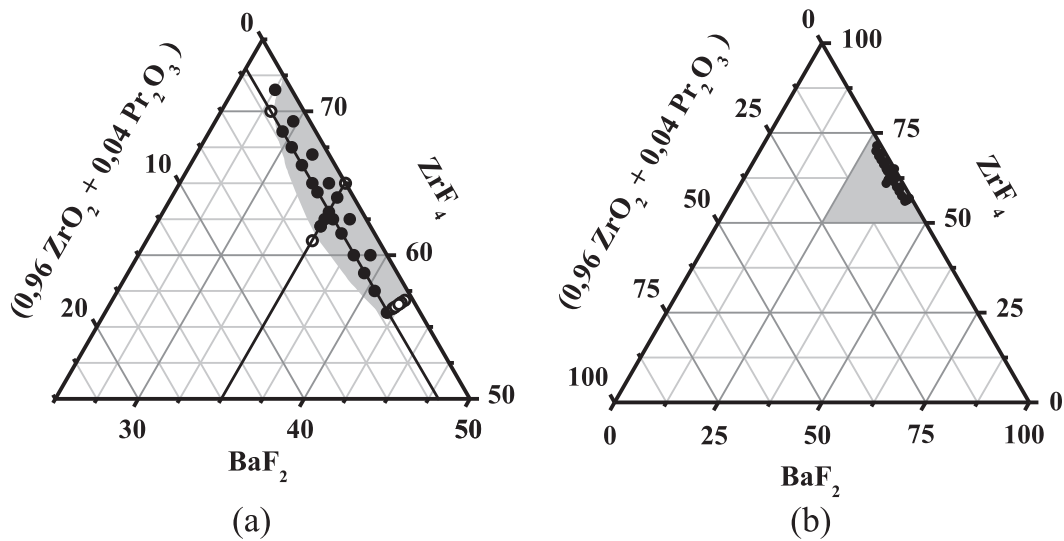
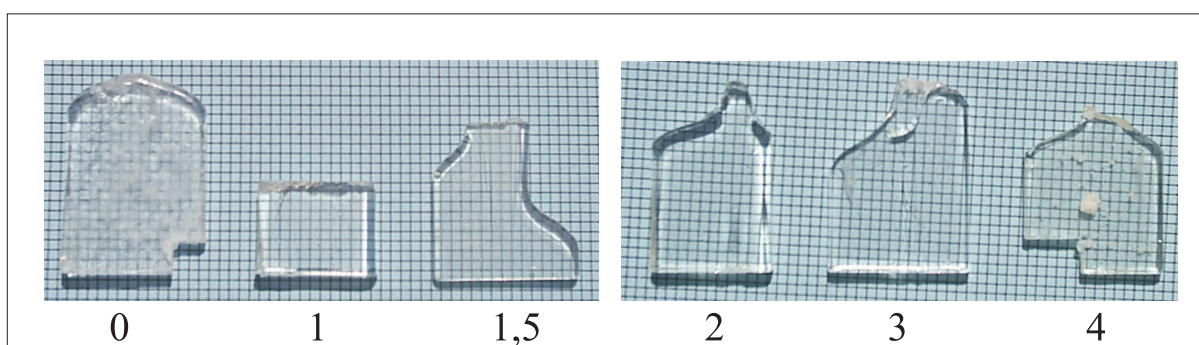
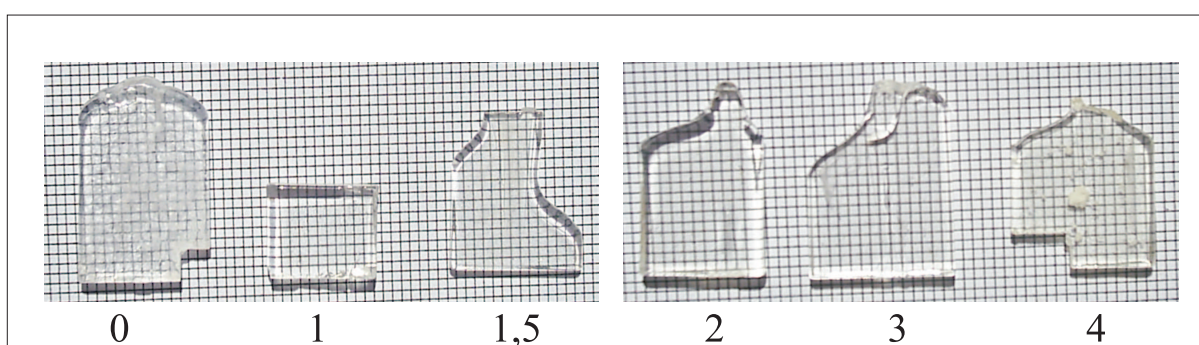


Figura 10: Diagrama de domínio vítreo para amostras do sistema $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - [100 - (x + y)] \text{ ZrF}_4 - y \text{ BaF}_2$, com $x = 0 - 4$, em % mol. (●) amostras vítreas; (○) amostras vitro-cerâmicas, (a) é a área em destaque de (b).



(a)



(b)

Figura 11: Fotografia de amostras em forma de monólitos do sistema $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - (65 - x) \text{ ZrF}_4 - 35 \text{ BaF}_2$, com $x = 0 - 4$, em % mol. Para um melhor análise da transparência das amostras, as fotografias foram reproduzidas utilizando-se papeis milimetrados de cores distintas como fundo, (a) e (b).

amostras contendo 2 e 3 % de óxidos. Para as amostras contendo 4 % de óxidos houve a formação de somente um pico em 376 °C.

A inclusão de óxidos e suas ligações covalentes causam um aumento em T_g , figura 13, associado ao aumento da viscosidade do fundido, fato observado durante a preparação das amostras. As temperaturas T_x e T_p aumentam rapidamente até próximo de 2,0-2,5 % de óxidos. Depois desta concentração T_p torna-se praticamente constante, enquanto T_x apresenta um mínimo local em 3 % de óxidos, embora ainda apresente uma tendência global em aumentar, mas a uma taxa menor.

No intervalo de concentração de 0 - 2,5 % de óxidos o parâmetro de estabilidade térmica ΔT aumenta rapidamente com a inclusão de óxidos, havendo um mínimo local para 3 % de óxidos, figura 14. No entanto, o parâmetro S , tabela 3, apresentam um mínimo local em 2,5 % e um máximo local em 3 %. As ligações covalentes associadas

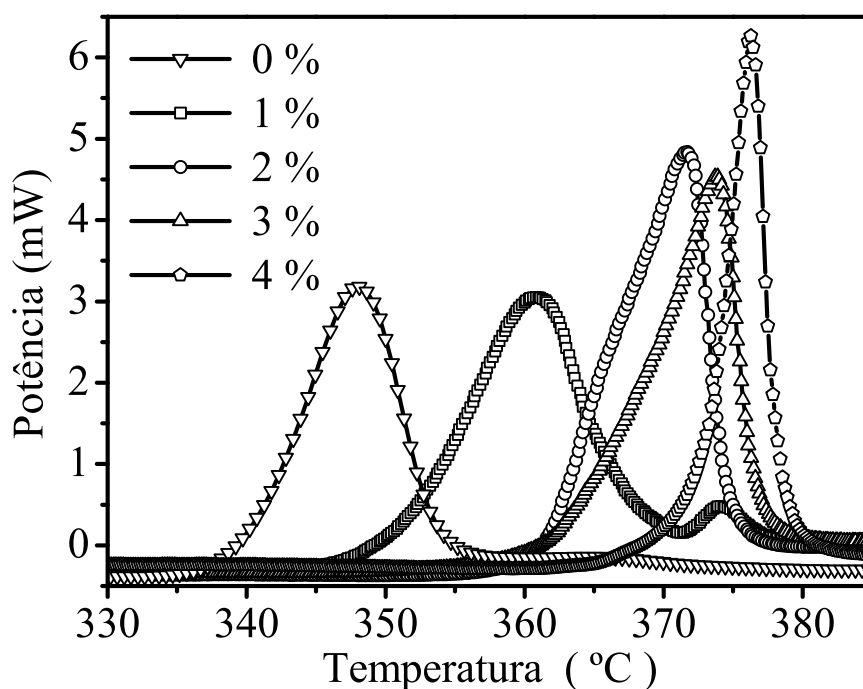


Figura 12: Curvas de DSC de amostras vítreas contendo 35 % molar de BaF₂ e diferentes quantidades de (ZrO₂ - Pr₂O₃) em substituição de ZrF₄.

aos óxidos estabilizam a matriz vítrea. Este fato concorda com o princípio da confusão utilizado para os vidros de fluoretos: quanto maior o número de elementos químicos maior a estabilidade do vidro contra devitrificação, deste modo, haverá uma competição entre as diferentes fases cristalinas que podem ser formadas [56, 57].

Para amostra com 4 % de óxidos houve a formação de somente um pico estreito e intenso de cristalização, o parâmetro ΔT não mais aumenta e S é um mínimo, tabela 3. Este fato pode ser associado ao limite de solubilidade dos óxidos para a formação vítrea na matriz de fluoretos, e o aumento da taxa de nucleação e crescimento de cristais no fundido. Amostras com 4 % de óxidos foram difíceis de serem preparadas no estado vítreo e amostras com concentrações superiores a 4 % não puderam ser obtidas.

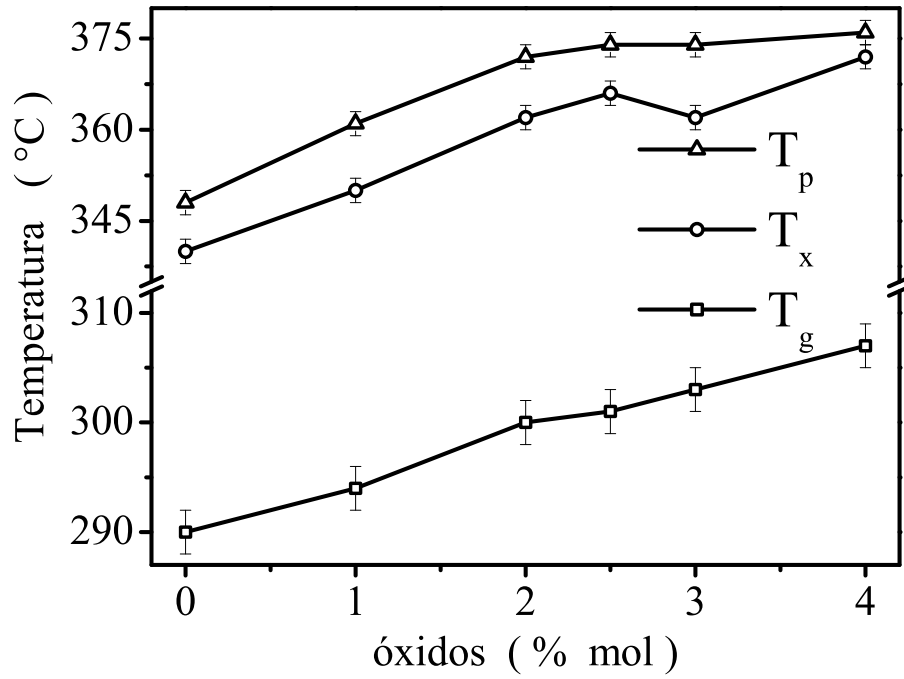


Figura 13: Temperaturas características para amostras vítreas contendo 35 % de BaF_2 e diferentes quantidades de óxidos em substituição ao ZrF_4 . A linha é somente um guia para os olhos.

Tabela 3: Parâmetro de estabilidade S para diversas composições do sistema $\text{ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3\text{-ZrF}_4\text{-BaF}_2$.

Composição (% mol)			$S(\text{K})$
óxidos	BaF_2	ZrF_4	
0	35	65	1,4
1	35	64	2,1
2	35	63	2,1
2,5	35	62,5	1,7
3	35	62	2,3
4	35	61	0,9

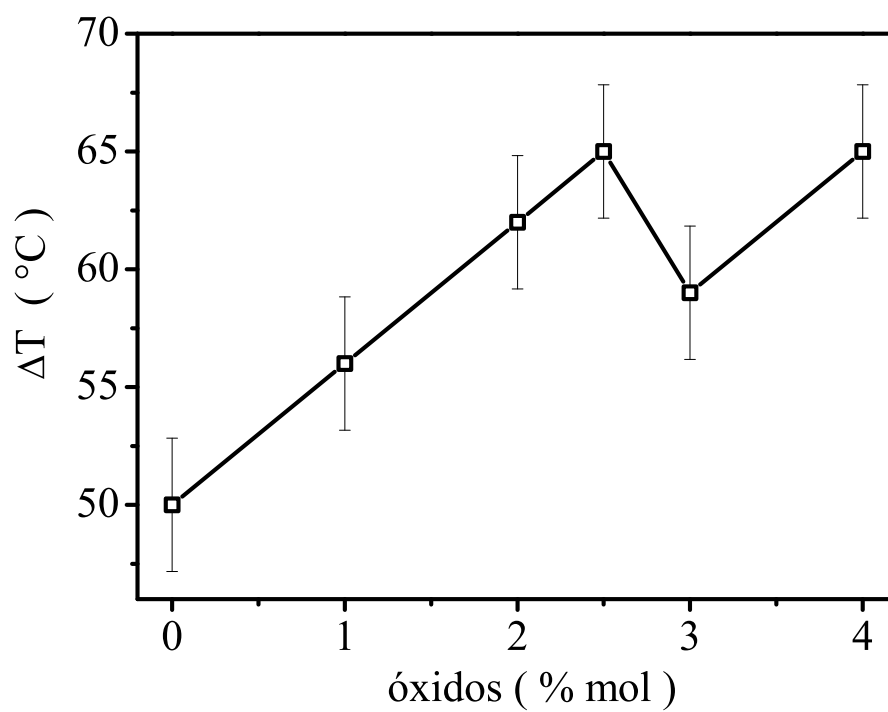


Figura 14: Parâmetro de estabilidade térmica ΔT para amostras contendo 35 % de BaF_2 e óxidos em substituição ao ZrF_4 . A linha é somente um guia para os olhos.

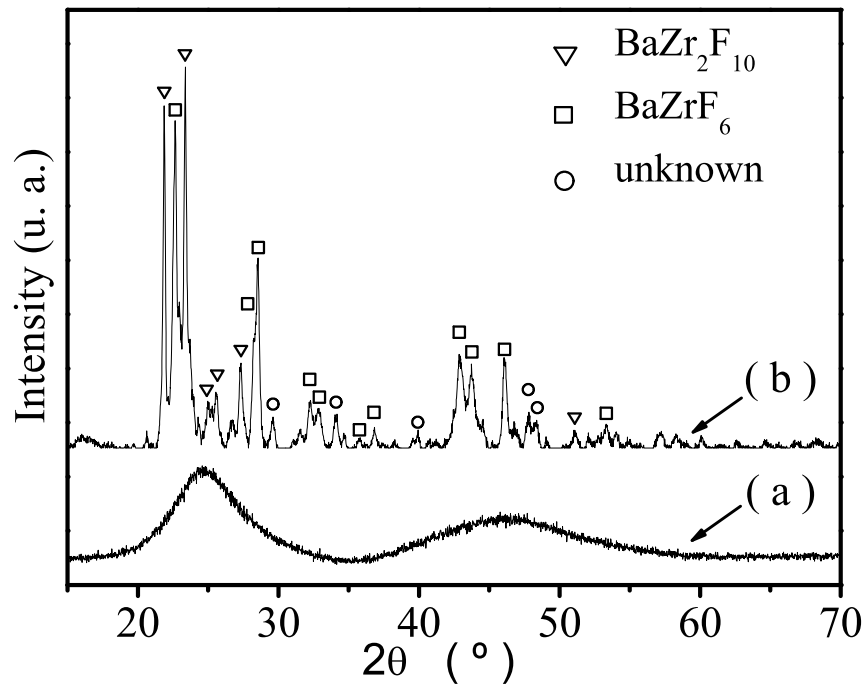


Figura 15: DRX de uma amostra vítrea contendo 2 (0,96 ZrO_2 + 0,04 Pr_2O_3) - 63 ZrF_4 - 35 BaF_2 , em mol % (a) e a mesma amostra depois do aquecimento por 60 min. em T_p (b) (u. a.: unidades arbitrárias).

Medidas de DRX foram realizadas em amostras sem tratamento térmico (as quenched) contendo 1 e 2 % molar de óxidos e na figura 15 apresentamos apenas a curva de DRX representativa do comportamento desta faixa de composições frente à cristalização. As amostras com composição em torno de 2% não apresentam cristalização. Não foram feitos análises por DRX de amostras sem tratamento térmico com composição nos extremos desta região ótima de vitrificação por apresentarem visualmente alguma cristalização.

No entanto foram feitas DRX para amostras tratadas em todo o intervalo de composições. As fases cristalinas α - $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ (ficha 000-39-1047), β - $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ (fichas 000-38-0776 e 000-40-0987) e β - BaZrF_6 (fichas 000-40-0985 e 000-40-0986) foram identificadas (fichas do ICSD) em amostras com 1 a 3 % de óxidos e 35 % de BaF_2 e para amostra sem óxidos (0 %) e 34 % BaF_2 . Para a amostra com 4 % de óxidos somente a fase β - BaZrF_6 estava presente, figura 16, como esperado da curva de DSC com apenas um pico de cristalização. Amostras contendo menor quantidade de óxidos tendem a cristalizar predominantemente a fase $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ e as com maior quantidade tendem a cristalizar predominantemente a fase BaZrF_6 , no entanto, na região de maior estabilidade térmica e

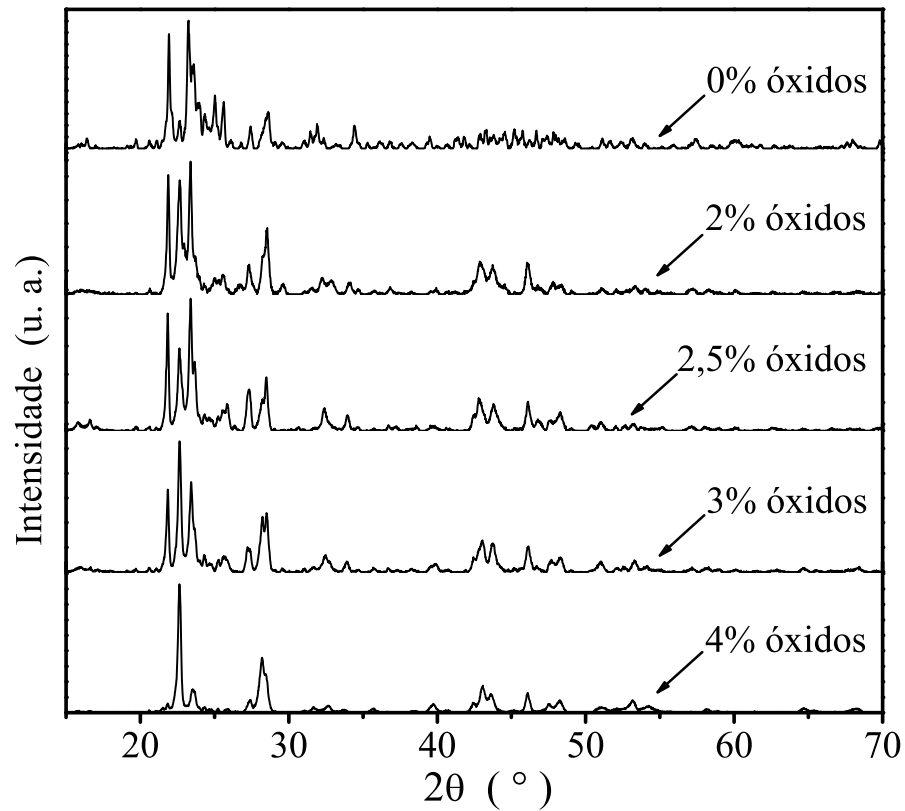


Figura 16: Padrões de DRX de amostras com diferentes quantidades de óxidos aquecidas por 60 min. em T_p (u. a.: unidades arbitrárias).

habilidade de formação vítrea ambas as fases são cristalizadas simultaneamente e à mesma temperatura.

Os resultados de DRX apresentados anteriormente concordam com outros trabalhos publicados na literatura: em vidros fluorozirconados o zircônio pode coordenar-se como ZrF_5^- e ZrF_6^{2-} e em associação com BaF_2 pode cristalizar como $BaZr_2F_{10}$ e $BaZrF_6$ [38 41, 58, 59].

3.5 Conclusões

Amostras vítreas com a nova composição ZrO_2 - Pr_2O_3 - ZrF_4 - BaF_2 foram preparadas. As amostras vitrificaram no intervalo de (56 - 73) ZrF_4 - (28 - 43) BaF_2 - (0-4) (0,96 ZrO_2 - 0,04 Pr_2O_3) em % mol, mas a habilidade de formação vítrea diminui a partir de 2% de

óxidos. A melhor composição de acordo com ambos os critérios de habilidade de formação vítrea e maior estabilidade térmica foi: 2 (0,96 ZrO_2 + 0,04 Pr_2O_3) - 63 ZrF_2 - 35 BaF_2 , em % mol. A estabilidade térmica aumenta com a concentração de óxidos até 2,5 % de óxidos, diminuindo ligeiramente para 3 % de óxidos. Sob aquecimento, amostras com até 3 % de óxidos cristalizam nas fases α - $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$, β - $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$. Amostras contendo menor quantidade de óxidos tendem a cristalizar predominantemente a fase $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ e as com maior quantidade tendem a cristalizar predominantemente a fase BaZrF_6 , no entanto, na região de maior estabilidade térmica e habilidade de formação vítrea ambas as fases são cristalizadas simultaneamente e à mesma temperatura. Amostras com 4 % de óxidos não vitrificaram facilmente, sob aquecimento somente a fase β - BaZrF_6 cristalizou. Amostras vítreas com concentrações de óxidos superiores a 4 % de óxidos não puderam ser obtidas.

4 *Nucleação dos vidros oxifluoretos*

4.1 Introdução

A pesquisa científica para a obtenção de novos materiais de interesse na tecnologia de telecomunicações é motivada pela crescente necessidade do tráfego de informação, de maneira cada vez mais intensa em quantidade, qualidade e em menor tempo possível. Portanto, os desenvolvimentos nos campos da Física, Química e Engenharia de Materiais são, a todo momento, requeridos para atender tamanha demanda. Em vista disto, novas técnicas de caracterização [60, 61] e de obtenção de novos sistemas vítreos que possam ser utilizados para a produção de fibras ópticas que promovam a amplificação da luz têm sido bem estudados [10, 13, 51, 62].

A determinação das condições ideais para a obtenção de vitro-cerâmicas transparentes requer o conhecimento relacionado à nucleação e conseqüentemente aos processos de cristalização. O conhecimento do intervalo de temperatura em que a nucleação ocorre é essencial para prever a formação de possíveis fases e de nanoestruturas para o desenvolvimento de materiais modernos.

A determinação da taxa de nucleação (I) e da subsequente taxa de crescimento de cristal (U) em vidros, como função da temperatura, é de extrema importância para o entendimento da habilidade de formação vítrea e das transformações de fases que ocorrem durante o seu preparo. Tanto para evitar a nucleação e/ou o crescimento de núcleos, como também, para a obtenção de vitrocerâmicas com estrutura mista em que nanocristais estejam embebidos na matriz amorfa, são condições indispensáveis a serem conhecidas.

A concentração de núcleos em um sistema vítreo pode ser obtida a partir do aquecimento controlado de amostras vítreas em um intervalo de temperatura adequado em que o processo de cristalização seja desprezível comparado à taxa de nucleação. Inicialmente uma amostra vítrea é aquecida a uma certa temperatura fixa por um determinado período

de tempo, promovendo assim o surgimento de núcleos cristalinos no volume da amostra. A partir de uma segunda etapa de aquecimento do vidro em uma alta temperatura por um curto intervalo de tempo, cristais possíveis de serem detectados por microscopia óptica cresceram a partir dos núcleos, e o número de núcleos formados por unidade de volume do vidro nesta temperatura é determinado pela contagem do número de cristais formados em um dado volume, utilizando-se a equação de De Hoff e Rhines [63]. E finalmente, a taxa de nucleação é determinada em diferentes temperaturas pela repetição deste mesmo procedimento em várias temperaturas e intervalos de tempo de tratamento térmico.

Esta técnica, “o método clássico” [64, 65], embora já bem estabelecida, requer grande tempo para a sua execução. Alternativamente, Ray e Day [55] realizaram estudos sobre o processo de nucleação, em um sistema Li-Al-Si-O-N, a partir de medidas de análise térmica diferencial (DTA), cujo procedimento exclui a necessidade de grande tempo para sua execução, em contraste ao método clássico citado acima.

A essência da técnica de Ray e Day consiste em associar a altura do pico exotérmico de cristalização $(\delta T)_P$, obtido de uma medida de DSC ou DTA, com a concentração de núcleos de uma amostra previamente nucleada, em uma dada temperatura, por um intervalo de tempo específico. O perfil exibido em um gráfico de $(\delta T)_P$ em função da temperatura de nucleação produz uma curva semelhante àquela obtida pelo método clássico, que pode ser tomada para determinar o intervalo de temperatura em que a nucleação ocorre e a temperatura em que a taxa de nucleação é maior.

Este capítulo apresentará os resultados do estudo sobre o processo de nucleação em algumas das amostras vítreas do sistema (ZBPO) $\text{ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3\text{-ZrF}_4\text{-BaF}_2$ pela aplicação da técnica de Ray e Day, a partir de medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), e ainda, avaliará as condições de aplicação da técnica para o presente sistema investigado.

4.2 Metodologia

Neste trabalho selecionaram-se três amostras vítreas do sistema (ZBPO) preparadas segundo a metodologia apresentada no capítulo 3 [51], cujas composições de duas delas, com 1 e 3 % molar de óxidos, localizam-se próximo aos limites inferior e superior da região de maior habilidade de formação vítrea do diagrama de domínio vítreo, e uma terceira, com 2 % molar de óxidos, cuja composição foi identificada como sendo a melhor de acordo com os critérios de habilidade de formação vítrea e maior estabilidade térmica.

As composições nominais dessas amostras, em % mol, são descritas pela seguinte equação: $x(0,96 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) \cdot (0,65 - x) \cdot \text{ZrF}_4 \cdot 0,35 \cdot \text{BaF}_2$ com $x = 0,01; 0,02$ e $0,03$. Tais amostras foram selecionadas para realização do estudo do processo de nucleação e de uma comparação entre os efeitos de tal processo na habilidade de formação vítrea, uma vez que o grau de dificuldade de preparo daquelas com 1 e 3 % molar de óxidos é maior do que para amostras com 2% molar de óxidos.

A temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e a temperatura de pico de cristalização (T_p) de cada uma das amostras foram determinadas por medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um aparelho DSC - 50 Shimadzu, em um cadinho de platina, com fluxo de N_2 de $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, com a massa constante das amostras de 5 mg. O instrumento de DSC foi calibrado periodicamente com padrões bem conhecidos de In, Al e Zn fornecidos junto com o equipamento pelo fabricante. Anteriormente as medidas de DSC, os vidros foram moídos e peneirados com granulometria entre $420 \text{ }\mu\text{m}$ e $590 \text{ }\mu\text{m}$ para todas as medidas. Este procedimento, como apresentado no capítulo 3, facilita a normalização dos valores de massa e assegura a precisão dos dados de análise térmica, maximizando a área superficial de contato, garantido a homogeneidade da temperatura em toda a extensão da amostra e entre esta e a célula de temperatura no aparelho de DSC, e ainda garante que o processo de cristalização volumétrica seja predominante em relação ao processo de cristalização superficial [49, 53, 54, 55]. Para determinar o intervalo de temperatura de nucleação e o valor de temperatura correspondente a máxima taxa de nucleação, amostras em pó com 5 mg de massa foram previamente nucleadas no aparelho de DSC, aquecidas a partir da temperatura ambiente até a temperatura de nucleação, entre T_g e T_x , permanecendo nela por 30 min. Para estas amostras uma medida dinâmica completa de DSC, à $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até que ocorresse a formação completa do pico exotérmico de cristalização (em torno de $400 \text{ }^\circ\text{C}$), foi realizada. Este processo foi realizado em várias temperaturas entre T_g e T_x .

4.3 Resultados e Discussões

A curva de DSC para uma amostra vítrea com $0,02(0,96 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) \cdot 0,63 \cdot \text{ZrF}_4 \cdot 0,35 \text{ BaF}_2$ é ilustrada no gráfico da figura 17, em que o pico exotérmico observado em T_p é associado ao processo de cristalização e T_g e T_x representam a temperatura de transição vítrea e a temperatura de início de cristalização respectivamente. Baseados nesta figura as temperaturas características para a amostra com 2 % molar de

óxidos são $T_g = 302\text{ °C}$, $T_x = 365\text{ °C}$ e $T_p = 372\text{ °C}$, que estão em excelente acordo com os valores anteriormente apresentados na seção 3.4.

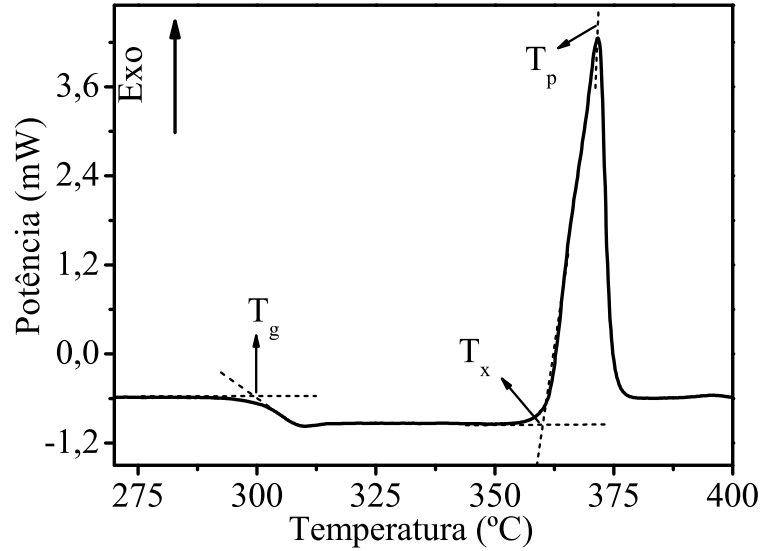


Figura 17: Curva de DSC para amostra vítrea contendo 2 % molar de óxidos no sistema ZBPO, sem tratamento térmico. O erro na potência é de $\pm 0,1\text{ mW}$ e na temperatura é de $\pm 1\text{ °C}$.

A figura 18 ilustra a comparação entre as curvas de DSC das amostras com 1, 2 e 3 % molar de óxidos. Segundo esta figura, para as amostras com $x = 2$ e 3 % molar de óxidos, os picos de cristalização são compostos e assimétricos enquanto que para a amostra com $x = 1$ % molar de óxidos, o pico de menor temperatura T_{p1} apresenta alto grau de simetria com $T_{p1} = 361\text{ °C}$, um segundo pico em $T_{p2} = 374\text{ °C}$ e um terceiro pico bastante suave em $T_{p3} = 389\text{ °C}$.

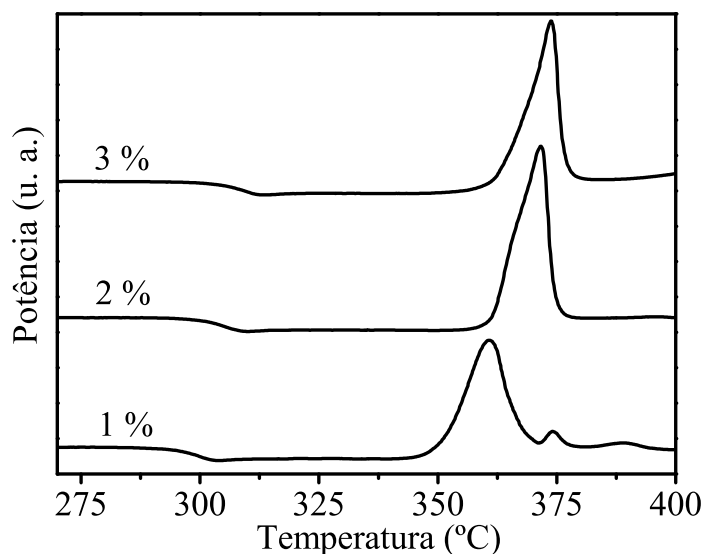


Figura 18: Curvas de DSC para amostras vítreas contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos no sistema ZBPO (u. a.: unidades arbitrárias).

A assimetria observada nos picos exotérmicos de cristalização das amostras com 2 e 3 % molar de óxidos é devido a superposição de picos de cristalizações inerentes a processos mais simples e distintos que ocorrem simultaneamente na mesma faixa de temperatura. E somente para a amostra com 1 % molar de óxidos tais cristalizações ocorrem em temperaturas distintas.

As curvas de DSC para amostras vítreas com 1, 2 e 3 % molar de óxidos, após terem sido previamente nucleadas em diversas temperaturas entre T_g e T_x , por 30 minutos, são mostradas nos gráficos da figura 19 (a), (b) e (c). Com o aumento da temperatura de nucleação a temperatura de transição vítrea, T_g , para todas as composições, é praticamente constante dentro do erro experimental. Enquanto que as temperaturas de pico de cristalização, T_p , sofrem deslocamentos visíveis, em relação aos picos de temperatura das amostras não tratadas tendendo a migrarem para temperaturas menores. Isto se dá porque o volume total de todos os núcleos de cada amostra é insignificante em relação ao volume da amostra e, portanto, não muda significativamente a composição e estrutura da matriz vítrea, mas por se constituírem em sementes cristalinas favorecem o início do processo de cristalização.

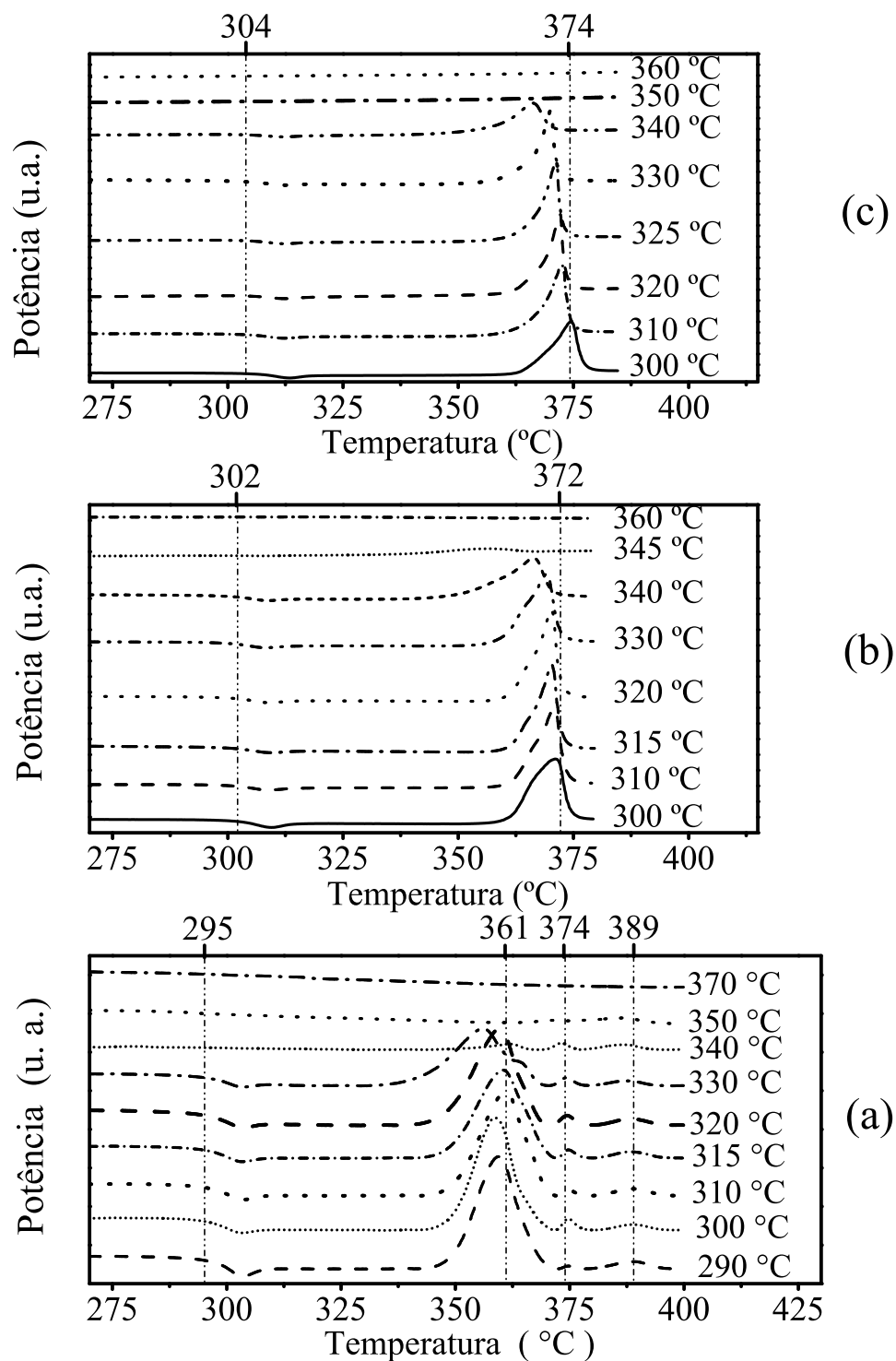


Figura 19: Curvas de DSC (a), (b) e (c), respectivamente para amostras vítreas contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos no sistema (ZBPO), tratadas isotermicamente em diversas temperaturas entre T_g e T_x , por 30 min.. Para efeito de comparação, as respectivas temperaturas T_g e T_p das amostras não tratada são assinaladas no topo de cada gráfico.

A taxa de nucleação, número de núcleos por unidade de volume formados por segundo, é uma função do tempo e da temperatura e apresenta um valor máximo em uma temperatura próximo à metade do intervalo de temperatura em que ocorre a nucleação [55].

De modo geral, os parâmetros que caracterizam um pico exotérmico de cristalização em uma curva de análise térmica, como: temperatura de pico T_p , altura do pico $(\delta T)_p$, largura de pico a meia altura $(\Delta T)_p$ e a área sob o pico ΔH , podem ser correlacionados com os processos de nucleação e crescimento de cristais [19, 49, 55, 60, 61, 66, 67, 68]. Embora não exista uma relação formal direta (matemática) entre a concentração de núcleos em uma amostra vítrea e alguns dos parâmetros acima citados, o intervalo de nucleação e a temperatura de máxima nucleação podem ser inferidos a partir da correlação entre tais parâmetros.

Para a determinação desta temperatura e do intervalo de nucleação, a altura dos picos exotérmicos de cristalização normalizados $(\delta T)_p$, obtidos das figuras 19 (a), (b) e (c), foi graficada em função da temperatura de nucleação, figura 20 (a), (b) e (d).

A variação de $(\delta T)_p$ com a temperatura de nucleação, figuras 20 (b) e (d), é essencialmente constante dentro do erro experimental para pequenos valores de temperatura de nucleação, aproximadamente entre 300 ° - 305 °C, para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos, e tende a apresentar um máximo em torno de 315 °C e 325 °C respectivamente, e a partir destes valores $(\delta T)_p$ diminui. Para o valor da temperatura de nucleação aproximadamente de 335°C, a queda em $(\delta T)_p$ para estas amostras é bastante abrupta atingindo o zero para valores elevados da temperatura de nucleação, aproximadamente entre 345 e 360 °C. Para temperaturas menores que a do pico, figura 20, poucas sementes são formadas mas a maioria não é redissolvida podendo crescer para formar núcleos e para temperaturas superiores à do pico muitas sementes são formadas mas a taxa de redissolução é muito alta, desta forma resulta em baixa produção de núcleos em ambos os extremos de temperatura.

Para a amostra com 1 % molar de óxidos, figura 20 (a), a linha contínua do gráfico apresenta uma pequena queda na variação de $(\delta T)_p$ com a temperatura de nucleação, mas, essas mudanças ainda permanecem dentro do erro experimental em torno do valor médio de $(\delta T)_p = 2,66$ mW, aproximadamente até 325 °C para a temperatura de nucleação. Nesta amostra a nucleação ocorreu durante o processo de fabricação e restaram poucos ou nenhum sítio passível de ser nucleado.

Dizendo de outra forma. Com o aumento da temperatura de nucleação para as

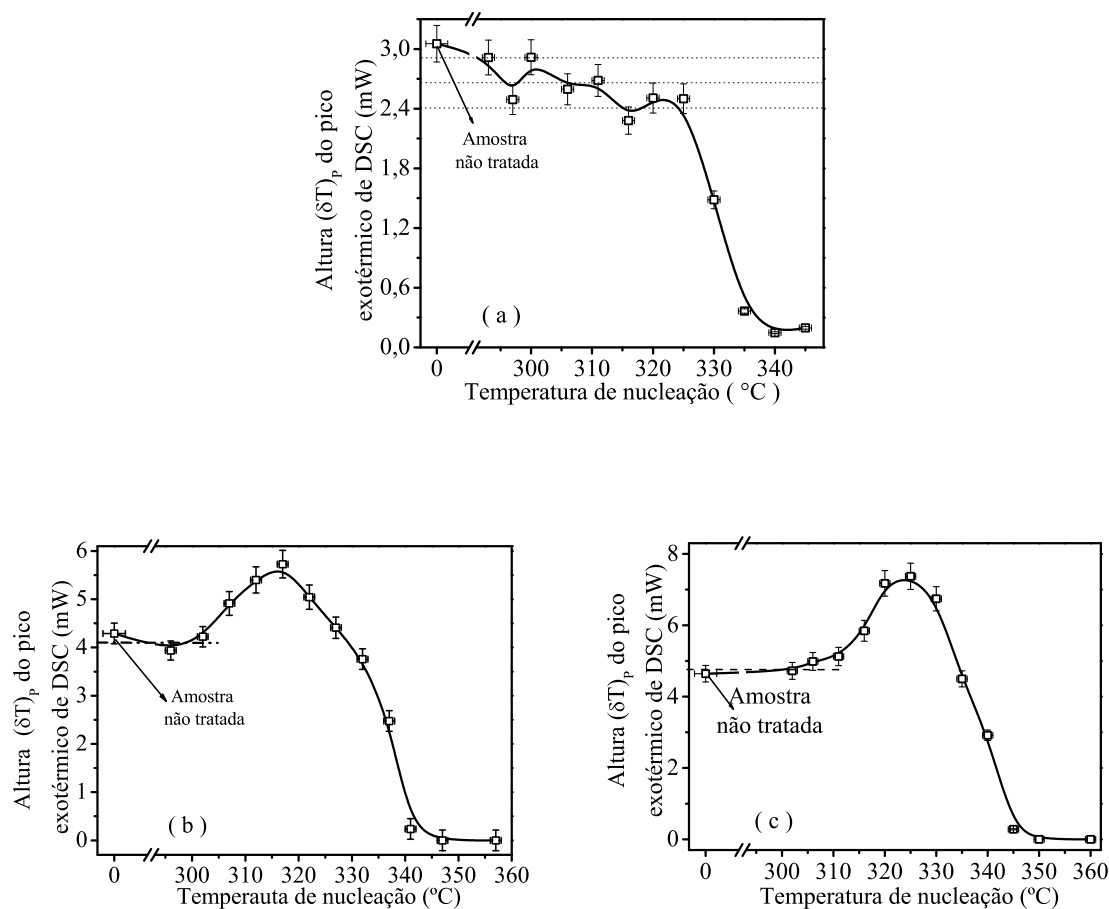


Figura 20: Altura $(\delta T)_p$ do pico exotérmico de DSC (a), (b) e (c), respectivamente para as amostras com 1, 2 e 3 % molar de óxidos, em função da temperatura de nucleação.

amostras com 2 e 3 % molar de óxidos a concentração de núcleos no vidro aumenta, assim, quando uma medida de DSC das amostras nucleadas é realizada à uma taxa constante de aquecimento, tais núcleos serão desenvolvidos em tamanho e como consequência haverá um aumento da velocidade de transformação em relação a amostra não nucleada. A energia fornecida pelo forno do aparelho de DSC para a amostra antes empregada para nuclear e desenvolver os núcleos na amostra não tratada, agora é empregada em sua maior parte para o crescimento dos núcleos já existentes em maior número nas amostras nucleadas. Com o aumento da velocidade de transformação menor será o tempo necessário para a formação completa do pico exotérmico, e conseqüentemente o pico ocorrerá em um valor de T_p menor e com um valor maior de $(\delta T)_p$ quando comparado com o pico do vidro não nucleado. A figura 21 ilustra tal comportamento.

A posição dos picos exotérmicos de DSC, T_p , como função da temperatura de nucleação para as amostras com 1, 2 e 3 % molar de óxidos foi graficada na figura 22 (a), (b) e

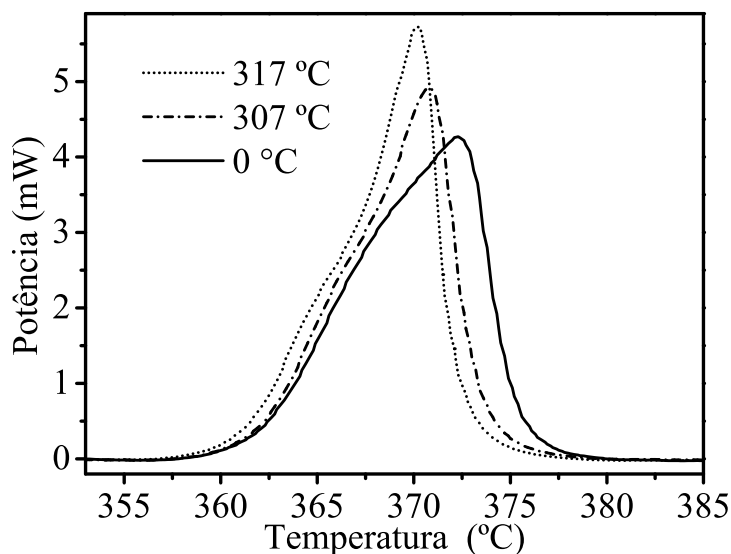


Figura 21: Curvas exotérmicas de cristalização (picos normalizados) obtidas em uma medida de DSC à $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, de amostras contendo 2 % molar de óxidos e 5 mg de massa, para os vidros: não nucleado ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$), nucleado à $307\text{ }^{\circ}\text{C}$ e à $317\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos. A diferença de altura entre picos é notável, assim como, a diminuição no valor de T_p com o aumento da temperatura de nucleação.

(c). Somente em torno do valor de $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a temperatura de nucleação, T_p apresenta uma mudança significativa, para as três composições analisadas. Um perfil semelhante na mudança de T_p com a temperatura de nucleação exibidos na figura 22 (a), (b) e (c), também foi obtido em um trabalho anterior de Boutarfaia et al. [69] na investigação de processos de nucleação e cristalização em vidros fluorindatos.

Embora conste na literatura [49, 55], para outros sistemas vítreos, a tendência da formação de um máximo e/ou um mínimo respectivamente para os perfis de $(T_p)^{-1}$ e/ou T_p em função da temperatura de nucleação, o presente sistema (ZBPO) aqui investigado tende a exibir uma queda no valor de T_p com o aumento da temperatura de nucleação como apresentado acima. O que em nosso entendimento era esperado ocorrer uma vez que a promoção do surgimento de núcleos antecipa o processo de cristalização em uma medida dinâmica de DSC.

Com a saturação de núcleos em um vidro é esperado que a cristalização volumétrica seja dominante e assim, um menor valor para a largura do pico exotérmico à meia altura $(\Delta T)_P$ é obtido quando uma medida dinâmica de DSC é realizada nesta amostra. Como neste caso as medidas de DSC são realizadas sob uma taxa constante de aquecimento,

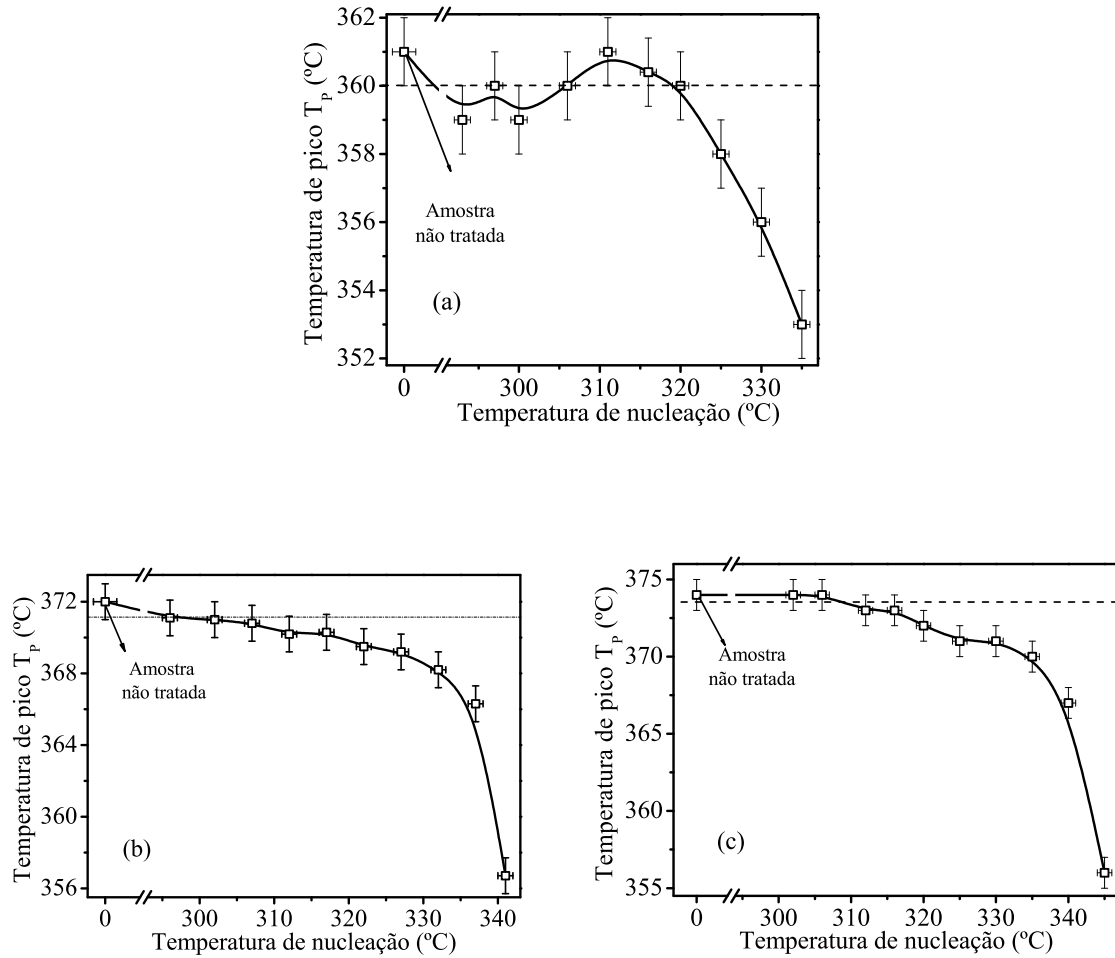


Figura 22: Mudança da temperatura de cristalização T_p como função da temperatura de nucleação (a), (b) e (c), respectivamente para amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos. A linha cheia é somente um guia para os olhos.

a largura do pico é diretamente proporcional ao tempo necessário para a cristalização. Assim, um pico largo corresponde a um grande tempo para a cristalização e então a uma pequena taxa de cristalização, e picos que apresentam valores pequenos de $(\Delta T)_P$ o processo de cristalização se deu à uma elevada taxa de cristalização. A figura 23 (a), (b) e (c) ilustram as mudanças em $(\Delta T)_P$ com a temperatura de nucleação para as amostras analisadas.

O gráfico da figura 23 (a) para a amostra com 1 % molar de óxidos não apresenta uma variação significativa de $(\Delta T)_P$ com o aumento da temperatura de nucleação, permanecendo seus valores em pouco mais de 7 % em torno do valor médio de $(\Delta T)_P$ no intervalo de 290 - 325 °C para a temperatura de nucleação.

Para valores pequenos de temperatura de nucleação $(\Delta T)_P$ é praticamente constante

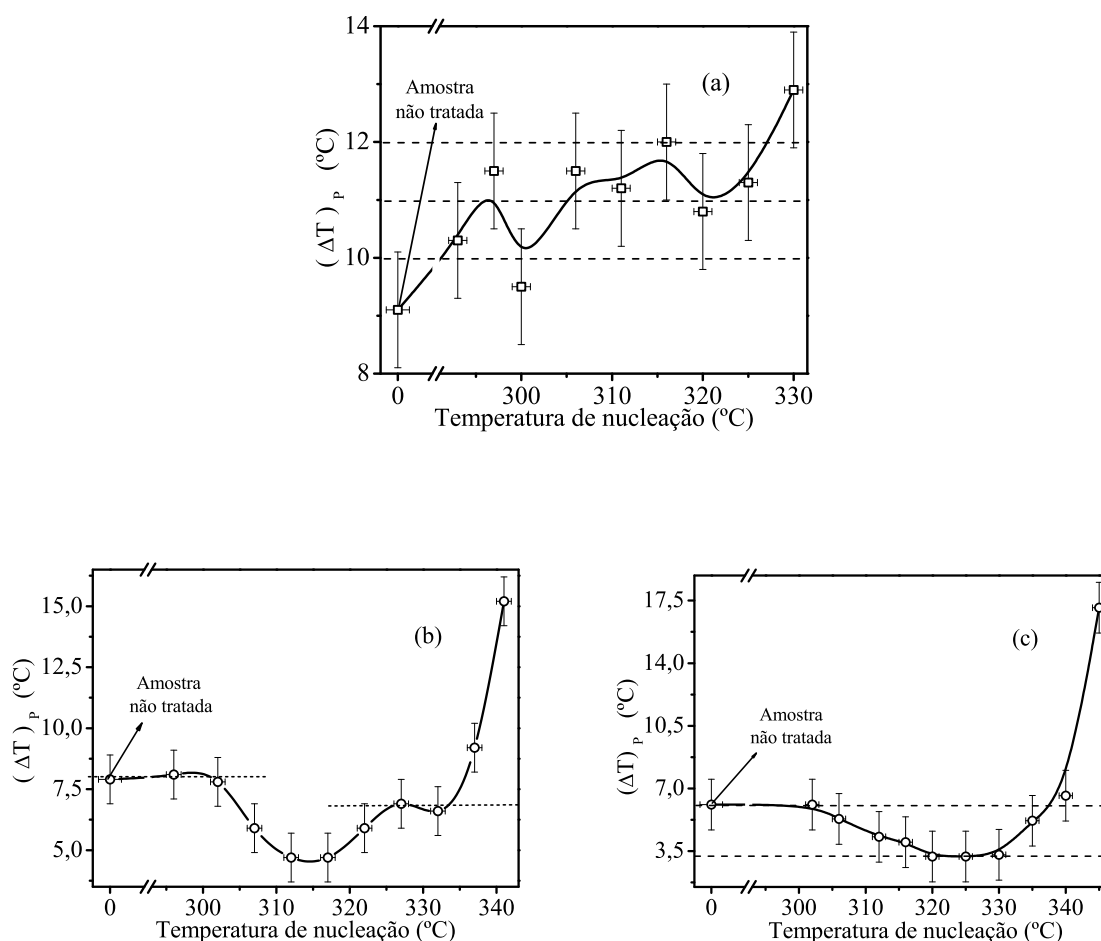


Figura 23: Largura do pico exotérmico de cristalização $(\Delta T)_P$ como função da temperatura de nucleação (a), (b) e (c), respectivamente para amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos. A linha é somente um guia para os olhos.

para as mostras com 2 e 3 % molar de óxidos e tende a um mínimo aproximadamente em torno de 315 °C e 323 °C respectivamente, e a partir destes valores a largura do pico a meia altura apresenta valores maiores com a tendência de formar um perfil de uma parábola com concavidade para cima. Para valores de temperatura de nucleação acima de 332 °C e 340 °C respectivamente, $(\Delta T)_P$ aumenta abruptamente. Novamente, para este parâmetro, o comportamento pode ser explicada pelo processo de nucleação ter ocorrido durante a fabricação para a amostra com 1 %.

Todos os parâmetros apresentados em função da temperatura de nucleação conduzem à conclusão de que o tratamento térmico anterior à medida de DSC a uma taxa de aquecimento constante promove a nucleação das amostras vítreas do presente sistema estudado. Com o aumento da temperatura de nucleação, para as amostras com 2 e 3 % molar de

óxidos, a nucleação tende a ser maior em torno das temperaturas de 315 °C e 325 °C respectivamente.

A ocorrência do processo de nucleação, para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos, pode ser inferida a partir de tais parâmetros devido a seguinte fato: quando estas amostras foram nucleadas e posteriormente submetidas a uma medida de DSC a uma taxa constante de aquecimento, o principal resultado evidenciado é o aumento da altura do pico exotérmico de DSC $(\delta T)_P$ e a diminuição da largura do pico $(\Delta T)_P$, ou seja, o tratamento isotérmico promove o estreitamento do pico de cristalização da medida dinâmica de DSC. Tal estreitamento é o resultado de uma maior velocidade de transformação da amostra.

A largura de pico a meia altura $(\Delta T)_P$ é relacionada ao intervalo de tempo necessário para a cristalização da amostra vítrea. Um menor valor de $(\Delta T)_P$ implica em um menor intervalo de tempo para que toda a transformação ocorra.

A altura do pico de DSC $(\delta T)_P$ é relacionado com a fração de amostra vítrea cristalização em um dado instante de tempo. Quanto maior a altura do pico $(\delta T)_P$, maior será a fração de amostra vítrea transformada em um dado instante e como consequência, o aumento deste parâmetro também refletirá o aumento na velocidade de transformação da amostra. Seja o parâmetro $(\delta T)_P$ ou $(\Delta T)_P$, ambos remetem a velocidade de transformação da amostra.

A análise deste parâmetro para a amostra com 1 % molar de óxidos não apresenta o mesmo comportamento exibida pelas amostras com 2 e 3 % que tendem a apresentar máximos e/ou mínimos como mostrado anteriormente. Os parâmetros característicos do pico de cristalização para a amostra com 1 % molar de óxidos não apresentam uma modificação significativa com o aumento da temperatura de nucleação, permanecendo estes dentro do intervalo do erro experimental. Tal efeito é devido à constância ou uma variação insignificante do número de núcleos com o aumento da temperatura de nucleação dentro do intervalo de temperatura possível de ocorrer somente o processo de nucleação. Este resultado mostra a tendência natural desta amostra em apresentar uma grande quantidade de núcleos proveniente já na obtenção da amostra durante o derrame do vertido no processo de fusão/resfriamento.

Os processos que ocorrem durante a transição de um sistema vítreo para a forma cristalina são bastante complexos exigindo-se não apenas a acuidade dos métodos experimentais para a investigação destes, mas também uma análise cuidadosa para que conclusões inequívocas não sejam extraídas dos resultados experimentais. A metodologia aqui empregada para a investigação do processo de nucleação do presente sistema vítreo

ZBPO, proposta por Ray e Day [54], é largamente empregada para tal propósito em outros sistemas vítreos como consta na literatura [19, 49, 55, 60, 61, 66, 67, 68]. A essência deste método consiste em analisar as curvas obtidas em análise térmica de amostras vítreas previamente nucleadas a partir de um tratamento isotérmico.

Para que a técnica de Ray e Day seja aplicada com êxito, a garantia de que o crescimento de cristais seja insignificante frente ao processo de nucleação é condição indispensável. A bem da verdade, o processo de devitrificação é resultado da nucleação e do crescimento dos cristais, ou seja, ambos podem ocorrer simultaneamente. Deste modo, deve ser perceptível em qual intervalo de temperatura está ocorrendo realmente a nucleação para que a veracidade das conclusões sejam preservadas.

Os parâmetros $(\delta T)_P$ e $(\Delta T)_P$ em função da temperatura de nucleação apresentaram a tendência de formarem máximo e mínimo em torno de 325 °C e 315 °C, respectivamente para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos. E também, ambos exibiram mudanças (saltos) abruptas aproximadamente a partir de 332 °C que pode ser devido a algum crescimento de cristal cujo efeito tenha exercido uma maior influência, do que o processo de nucleação, sobre tais parâmetros.

Embora os parâmetros $(\delta T)_P$ e $(\Delta T)_P$ para a amostra com 1 % molar de óxidos, em função da temperatura de nucleação, apresentaram a tendência de permanecerem praticamente constantes dentro do intervalo do erro experimental, estes também mostraram mudanças acentuadas aproximadamente a partir da temperatura de nucleação de 325 °C.

Com o propósito de investigar tais mudanças abruptas nos parâmetros acima relacionados, a entalpia para a cristalização ΔH (ou quantidade de calor para a cristalização), área sob o pico exotérmico de cristalização da medida de DSC, posterior à nucleação, foi medida como função da temperatura de nucleação, figuras 24 (a), (b) e (c).

Quando uma medida de DSC é realizada em uma amostra vítrea com uma taxa constante de aquecimento em um intervalo apropriado de temperatura, a curva de calor específico em função do tempo ou da temperatura exibirá como consequência do processo de cristalização da amostra um pico exotérmico como aquele da figura 17. Para todas as amostras investigadas do presente trabalho, nucleadas em várias temperaturas entre T_g e T_x , o intervalo de temperatura de tratamento em que fora promovido efetivamente a nucleação será aquele em que a entalpia para a cristalização ou calor de cristalização ΔH independa e seja praticamente constante com a temperatura de nucleação. Caso contrário o crescimento de cristais também passa a ocorrer em conjunto com o processo de nucleação.

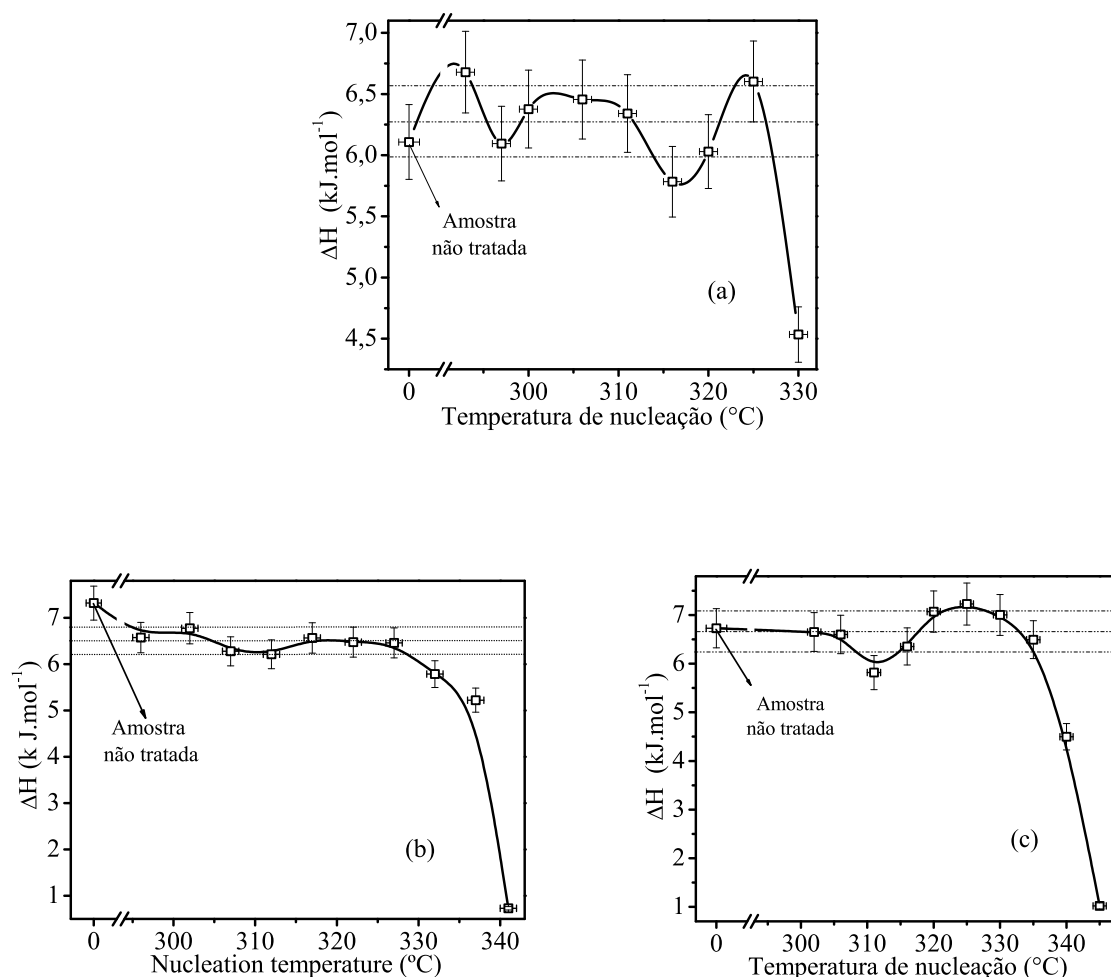


Figura 24: Entalpia para a cristalização ΔH em função da temperatura de nucleação (a), (b) e (c), respectivamente para as amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos. A linha cheia é somente um guia para os olhos.

Com o tratamento isotérmico das amostras vítreas é esperado que somente uma pequena diferença na quantidade de calor exotérmico seja detectado em uma medida de DSC a uma taxa constante de aquecimento posterior ao tratamento isotérmico em comparação com o calor de cristalização para uma amostra não nucleada. Como as curvas das taxas de nucleação (I) e de cristalização (U) se sobrepõem para temperaturas maiores as variações na entalpia de cristalização, bem como nos outros parâmetros apresentados, para temperaturas maiores que 320 $^{\circ}\text{C}$ decorrem do início da cristalização e, portanto, acima desta temperatura não se pode mais avaliar a nucleação. Deste modo, parte da cristalização do vidro, e somente neste caso, terá já ocorrido durante o tratamento isotérmico e como consequência da medida de DSC posterior ao tratamento térmico, completará o processo de cristalização e exibirá um pico de cristalização com uma área (entalpia de

cristalização) perceptivelmente menor em comparação com a área do pico da amostra não nucleada, bem como mudanças acentuadas nos parâmetros $(\delta T)_P$ e $(\Delta T)_P$.

Dos gráficos da figura 24 (b) e (c), aproximadamente a partir das temperaturas de 332 °C e 335 °C, respectivamente para as amostras com 1 e 2 % molar de óxidos, a mudança no valor da área sob o pico exotérmico muda de maneira abrupta o que evidencia a ocorrência da cristalização já no estágio da nucleação (tratamento isotérmico) da amostra. E para valores menores de temperatura de nucleação o valor da entalpia de cristalização tende a oscilar em torno do valor médio de $6,5 \pm 0,3 \text{ k.Jmol}^{-1}$, para a amostras com 2 % e de $6,7 \pm 0,4 \text{ k.Jmol}^{-1}$, para a amostra com 3 %. Embora o ponto no gráfico da figura 24 (b), assinalado como “Amostra não tratada” esteja fora do intervalo em que os valores de entalpia das amostras nucleadas com 2 % molar de óxidos flutuam, tal efeito já era esperado devido a formação de alguma cristalização residual que surgiu durante a rampa de aquecimento de 10 °C.min.^{-1} para atingir a temperatura de nucleação no tratamento isotérmico. Isto pode ser resolvido implementando uma alta taxa crítica de aquecimento para que essas cristalizações residuais tenham seus efeitos amenizados durante o tratamento isotérmico. Porém tal necessidade excede a capacidade e eficiência do equipamento por nós utilizado.

Assim, tendo em vista todos os pontos acima citados, o intervalo de temperatura de nucleação em que a nucleação dos vidros do sistema ZBPO com 2 e 3 % molar de óxidos ocorre é entre 300 - 332 °C e 300 - 335 °C, respectivamente. Para a amostra com 1 % o crescimento de cristal tende a iniciar aproximadamente em torno da temperatura de nucleação de 325 °C.

A fração volumétrica cristalizada, x , em algum valor de temperatura T (ou instante de tempo t) foi obtida pela razão $x = \frac{A_{T(t)}}{A}$, onde A é a área total sob os picos exotérmicos das curvas de DSC posterior a tratamento térmico entre as temperaturas T_i , onde a cristalização inicia e a temperatura T_f , onde a cristalização é completa, e $A_{T(t)}$ é a área entre a temperatura inicial e a temperatura genérica $T(t)$, com $T_i \leq T(t) \leq T_f$.

A variação de x em função do tempo para as amostras com 2 % molar de óxidos do sistema ZBPO tratadas termicamente e não tratada, obtida dos picos exotérmicos de DSC normalizados, são mostradas na figura 25 (a) e (b). Os perfis destas curvas apresentam o típico formato sigmoidal como frequentemente aparece na literatura [40, 70, 71, 72]. A representação gráfica de x em forma de linha em vez de pontos, foi escolhida apenas para facilitar a comparação entre as amostras tratadas em diferentes temperaturas (Veja o apêndice A).

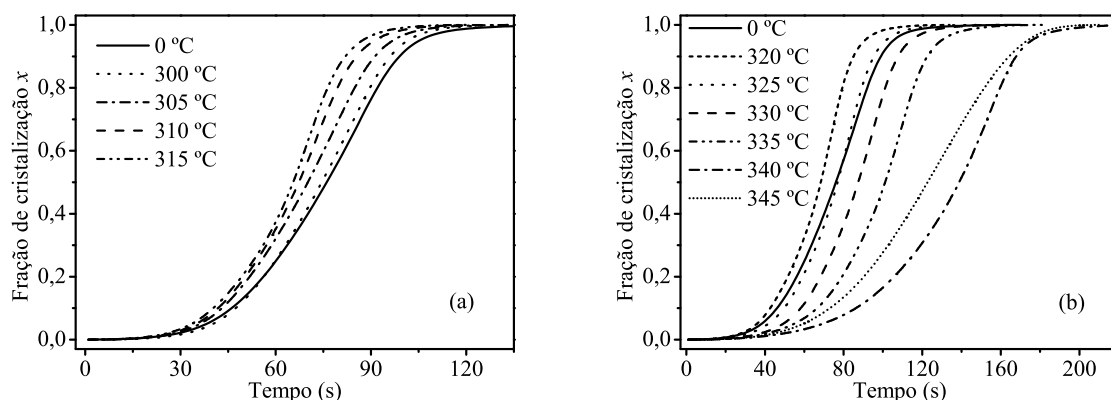


Figura 25: Fração de cristalização x , de 5 mg de amostras vítrea contendo 2% molar de óxidos do sistema ZBPO, tratada em diversas temperaturas, obtida do pico exotérmico de DSC. Os valores de temperaturas que constam nas legendas dos gráficos são os valores nominais da temperatura de nucleação, sendo que os valores medidos são menores do que 3 °C abaixo do valor nominal. O erro experimental na determinação de x é de 6 %. Veja o apêndice A.

Como esperado, com o aumento da temperatura de nucleação em comparação com a amostra não tratada, o perfil de sigmóide tende a se formar em instantes de tempo menores. As curvas migram gradualmente para a esquerda do gráfico com o aumento da temperatura de nucleação devido ao fato de que o tratamento isotérmico promove a nucleação da amostra vítrea e um pequeno crescimento em tamanho dos núcleos com a diminuição dos espaços intersticiais entre estes e o aumento da área superficial de nucleação, resultando em uma elevada taxa de reação. Haja vista que o crescimento em tamanho dos núcleos nesta etapa é pequeno o suficiente para que as interfaces dos núcleos e o caráter amorfo do volume total da amostra ainda existam, ou seja, não ocorre o crescimento de cristais. Quando uma medida dinâmica de DSC é realizada nesta amostra o tempo necessário para a cristalização completa será menor.

No gráfico da figura 25 (b) as curvas de x são de amostras tratadas isotermicamente em temperaturas acima de 315 °C por 30 min.. Essas curvas migram gradualmente para a direita do gráfico tendendo a se formarem em instantes de tempo maiores em relação a amostra não tratada para temperaturas nominais de nucleação acima de 325 °C. Como a saturação em número de núcleos ocorre em torno de 315 °C para temperaturas acima deste valor haverá a tendência de ocorrer a cristalização durante o tratamento isotérmico resultando na diminuição na taxa de reação, fazendo com que as curvas de fração de cristalização volumétrica migrem gradualmente com o aumento da temperatura de nucleação para a direita do gráfico na figura 25 (b). Embora a curva de fração cristalizada com tem-

peratura nominal de 320 °C localiza-se antes da curva de fração cristalizada da amostra não tratada, quando comparada com a curva com temperatura nominal de 315 °C esta apresenta uma menor taxa de reação localizando-se depois desta última (veja o apêndice A).

A curva de fração de cristalização com temperatura nominal de 345 °C na figura 25 (b) não segue o padrão de deslocamento para a direita do gráfico com aumento da temperatura de nucleação como ocorre com as outras curvas no mesmo gráfico. Esta curva deveria estar localizada à direita e não à esquerda da curva de fração cristalizada com temperatura nominal de 340 °C. Isto se deve ao seguinte fato: como visto anteriormente para a amostra com 2 % molar de óxidos o processo de cristalização tende a iniciar já no tratamento isotérmico à 332 °C, ou seja, a partir desta temperatura o efeito do processo de nucleação tende a tornar-se desprezível comparado ao efeito do processo de cristalização. Embora a amostra com temperatura nominal de tratamento isotérmico de 340 °C apresente maneira significativa o processo de cristalização durante o tratamento isotérmico, esta ainda possui a maior parte do volume da amostra no estado vítreo após o tratamento térmico. Isto pode ser verificado com uma inspeção na curva de DSC desta amostra na figura 19 (b) que revela de maneira clara o fenômeno da transição vítrea (em torno de 300 °C) e o característico pico de cristalização. Em oposição a esta, na mesma figura, a curva de DSC, com temperatura nominal de tratamento térmico de 345 °C, apenas apresenta ao longo de toda a curva um suave elevação em relação a linha de base e não apresenta a mudança de linha de base da transição vítrea. Portanto, a amostra resultante deste tratamento isotérmico apresenta a maior parte de seu volume já na forma cristalina e uma pequena quantidade de matéria no estado vítreo. Deste modo, quando a medida dinâmica de DSC foi realizada sobre esta amostra, apenas ocorreu a cristalização de uma pequena quantidade de material fazendo com que a relação “quantidade de matéria transformada”/“tempo” fosse maior do que a amostra com temperatura nominal de tratamento de 340 °C. Este fato faz com que a amostra com temperatura nominal de nucleação de 345 °C não siga os padrões de transformação como aquelas amostras com temperaturas de nucleação inferiores.

Com o intuito de explicitar a dependência da taxa de reação em função da temperatura de nucleação para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos, foi calculado a quantidade (dx/dt) das curvas de fração de cristalização volumétrica e tomado os seus máximos valores $(dx/dt)_{\text{máx.}}$ em função da temperatura de nucleação, figuras 26 (a) e (b). A mudança de $(dx/dt)_{\text{máx.}}$ em função da temperatura de nucleação é semelhante aquelas das figuras 20 (b) e (c) apresentando a tendência de formar um máximo em torno da

temperatura de 315 °C e 325°C, respectivamente para as amostras com 2 e 3 %, e uma linha de base para pequenos valores de temperatura de nucleação. Para valores de temperatura de nucleação acima de 332 °C e 335°C respectivamente, $(dx/dt)_{\text{máx.}}$ atinge os menores valores.

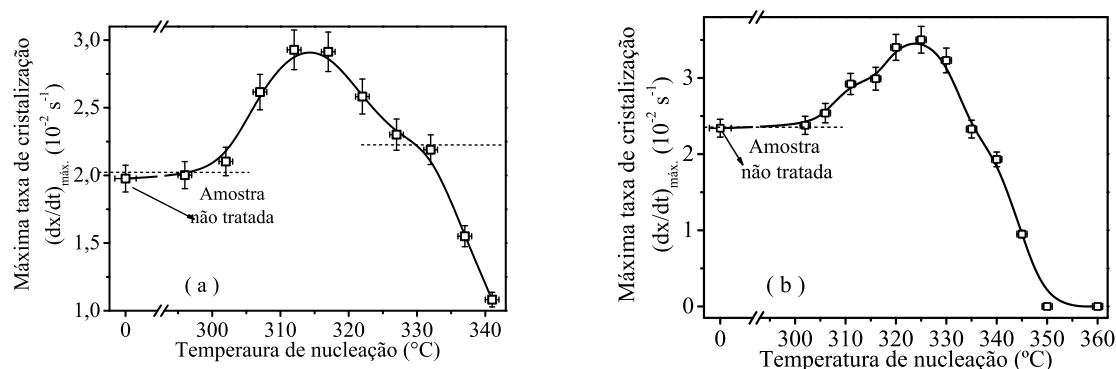


Figura 26: Máxima taxa de cristalização $(dx/dt)_{\text{máx.}}$ (a) e (b), respectivamente para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos, em função da temperatura de nucleação.

4.4 Conclusões

O mecanismo de nucleação do sistema vítreo $x(0,96 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) \cdot (0,65 - x) \cdot \text{ZrF}_4 \cdot 0,35 \cdot \text{BaF}_2$ com $x = 0,01; 0,02$ e $0,03$, foi bem investigado pelo emprego do método de DSC. O intervalo de temperatura em que o processo de nucleação pode ocorrer para as amostras com 2 % molar de óxidos, é 300 ° - 332 °C, e de 300 ° - 335 °C para as amostras com 3 %, a temperatura para a máxima nucleação é em torno de 315 ± 1 °C e 325 ± 1 °C respectivamente. Para as amostras com 1 % molar de óxidos o reaquecimento não causou um aparecimento significativo de núcleos aproximadamente até a temperatura de nucleação de 325 °C e a partir deste valor apresenta a tendência de cristalizar durante o tratamento isotérmico. Assim esta amostra, sem o tratamento térmico, possui uma grande quantidade de núcleos proveniente já em sua obtenção durante o derrame do vertido no processo de fusão/resfriamento. A partir da temperatura de nucleação de 332 °C e 335°C, respectivamente para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos o efeito do processo de cristalização frente a nucleação, passa a ser dominante. Com a realização do presente estudo, ressaltamos a necessidade da inspeção de todos os parâmetros relacionados ao pico exotérmico de cristalização, como a entalpia para a cristalização e a grandeza taxa de cristalização, em função da temperatura de nucleação, para uma correta inferência do intervalo de temperatura onde ocorre a nucleação ou em que intervalo o processo de

cristalização é desprezível frente a nucleação.

5 *Cinética de cristalização*

5.1 Introdução

Um dos mais sérios problemas na síntese de vidros a base de fluoretos é a sua tendência para cristalizar [73], ou no resfriamento inicial a partir do fundido para formar o vidro, ou no reaquecimento acima da temperatura de transição vítrea T_g , como ocorre em processos de remodelagem do vidro já pronto. Conseqüentemente, a estimativa dos parâmetros que governam a cristalização e a separação de fatores intrínsecos e extrínsecos ao método de obtenção dos vidros, é de grande importância prática.

No que diz respeito ao desenvolvimento de novos materiais de interesse tecnológico como materiais nano-estruturados, tem sido em grande parte realizado a partir do controle da cristalização, ou pelo recozimento de uma simples fase amorfa, ou pela diminuição da taxa de resfriamento de um líquido de diferentes fases. Tais processos que propiciam o aparecimento de partículas cristalinas embebidas na matriz amorfa [42], são amplamente governados por mecanismos de saltos em que átomos íons ou moléculas em uma configuração energética não estável, podem transpor barreiras de energia potencial a partir de uma ativação térmica, sendo indispensável para a realização deste como reações controladas, o conhecimento das propriedades e mecanismo de cristalização.

Em vista disto, o presente capítulo apresentará o estudo sobre a cinética de cristalização dos vidros oxifluoretos do sistema vítreo (ZBPO) $\text{ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3\text{-ZrF}_4\text{-BaF}_2$ em continuidade às investigações dos capítulos anteriores. O método utilizado baseia-se no emprego de medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) não isotérmicas e a utilização das teorias vigentes sobre cristalização em vidros, abordadas no capítulo 2.

5.2 Metodologia

Assim como no capítulo anterior, seção 4.2, foram escolhidas para o estudo da cinética de cristalização amostras vítreas, preparadas segundo a metodologia apresentada no capítulo 3 [51], com composições nominais descritas pela seguinte equação: $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) + (0,65 - x) \cdot \text{ZrF}_4 + 0,35 \cdot \text{BaF}_2$ com $x = 0,01; 0,02$ e $0,03$. Estas foram escolhidas por apresentarem diferentes graus de habilidade de formação vítrea entre si e não serem as amostras mais difíceis de serem produzidas quanto aquelas com 0 e 4 % molar de óxidos apresentadas no capítulo 3.

O comportamento da cinética de cristalização foi acompanhada pela realização de medidas dinâmicas de DSC, em um aparelho DSC - 50 Shimadzu, em um cadinho de platina, com fluxo de N_2 de $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, até a cristalização completa das amostras com taxas de aquecimento entre 5 e $45 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Para todas as medidas utilizou-se 5 mg de massa das amostras. O instrumento de DSC foi calibrado periodicamente com padrões bem conhecidos de In, Al e Zn fornecidos junto com o equipamento pelo fabricante. Assim como na metodologia dos capítulos precedentes, 3.3 e 4.2, anteriormente as medidas de DSC, os vidros foram moídos e peneirados com granulometria entre $420 \text{ }\mu\text{m}$ e $590 \text{ }\mu\text{m}$ para todas as medidas.

5.3 Resultados e discussões

Os picos normalizados de cristalização, obtidos a partir de medidas de DSC realizadas em diferentes taxas de aquecimento, $5 - 45 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, para as amostras vítreas do sistema $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) + (0,65 - x) \cdot \text{ZrF}_4 + 0,35 \cdot \text{BaF}_2$ com $x = 1, 2$ e 3 , em % mol, são ilustrados nos gráficos da figura 27.

Para todas as amostras a temperatura de pico de cristalização, T_p , deslocou-se para temperaturas maiores com o aumento da taxa de aquecimento, característica esta amplamente discutida na literatura [18, 74]. Quanto maior a taxa de aquecimento menor será o tempo de permanência da amostra em uma dada temperatura em que o processo de cristalização ocorre. Enquanto a temperatura medida no termopar do forno muda rapidamente com o tempo, para elevadas taxas de aquecimento, ao mesmo tempo a amostra tende a “esforçar-se” a permanecer na temperatura inerente a reação de transformação de fase. A consequência disso é o retardo do fluxo de calor que flui do interior da amostra para o termopar da amostra. Neste caso, a taxa de transformação de fase da amostra

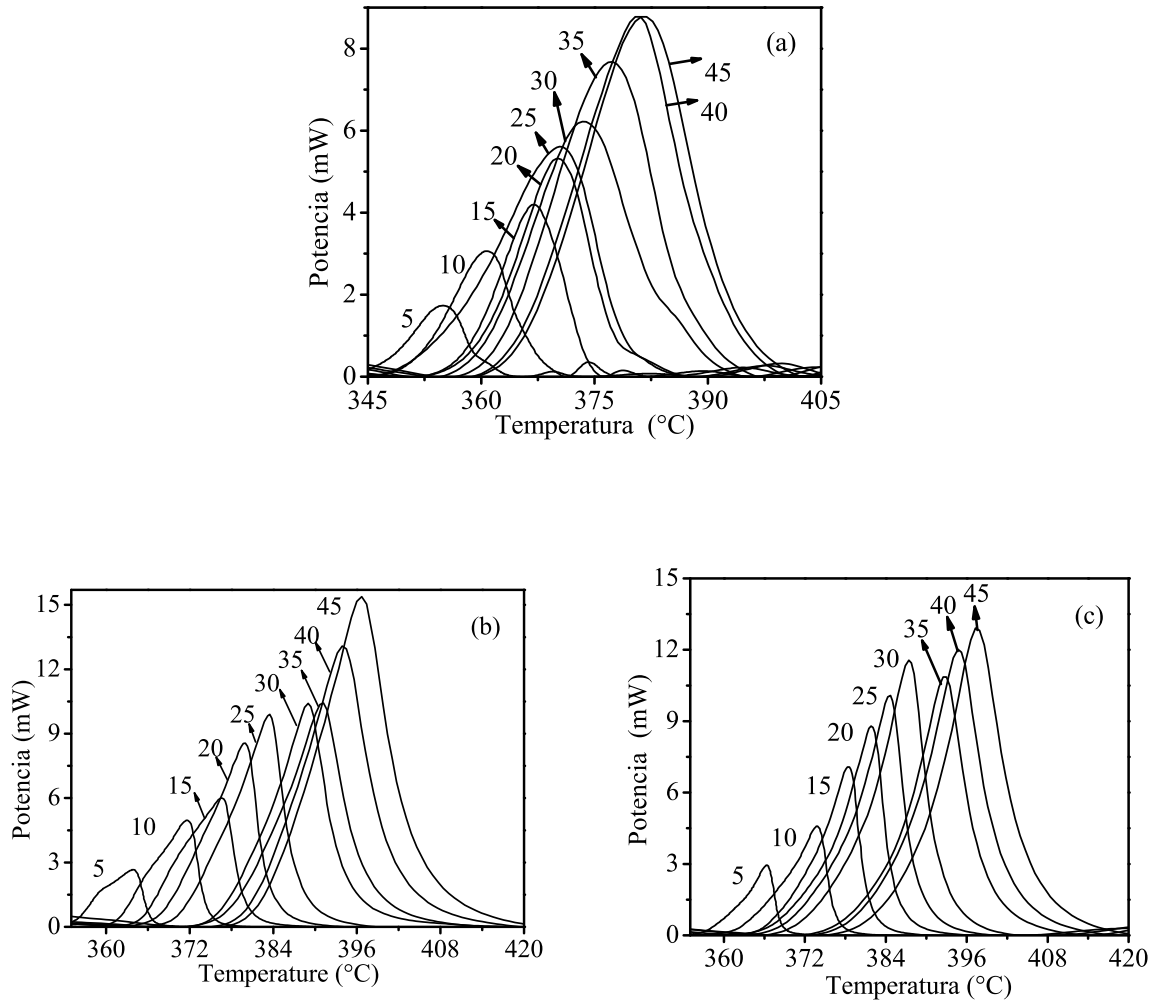


Figura 27: Picos exotérmicos de cristalização (a), (b) e (c), respectivamente para amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos, obtidos a partir de medidas de DSC a diferentes taxas de aquecimento. Todas as medidas foram realizadas com 5 mg de massa, em pó, com tamanho de partícula entre 425 e 590 μm .

no tempo, é menor do que a taxa com que a temperatura muda. Em compensação para taxas de aquecimento elevadas, o fluxo de calor que flui para a amostra é maior do que para taxas de aquecimento menores, assim, o tempo necessário para que toda a reação de transformação de fase da amostra se complete é menor e o sinal obtido, da medida de DSC em uma dada temperatura, será maior [18].

Assim como definido na seção 4.3 a fração de cristalização, $x = \frac{A_T(t)}{A}$, onde A é a área total sobre os picos exotérmicos das curvas de DSC da figura 27, entre as temperaturas T_i onde a cristalização inicia e a temperatura T_f onde a cristalização é completa, e $A_T(t)$ é a área entre a temperatura inicial e a temperatura genérica $T(t)$, com $T_i \leq T(t) \leq T_f$, foi calculada. A variação de x contra a temperatura para as amostras com 1, 2 e 3 % molar

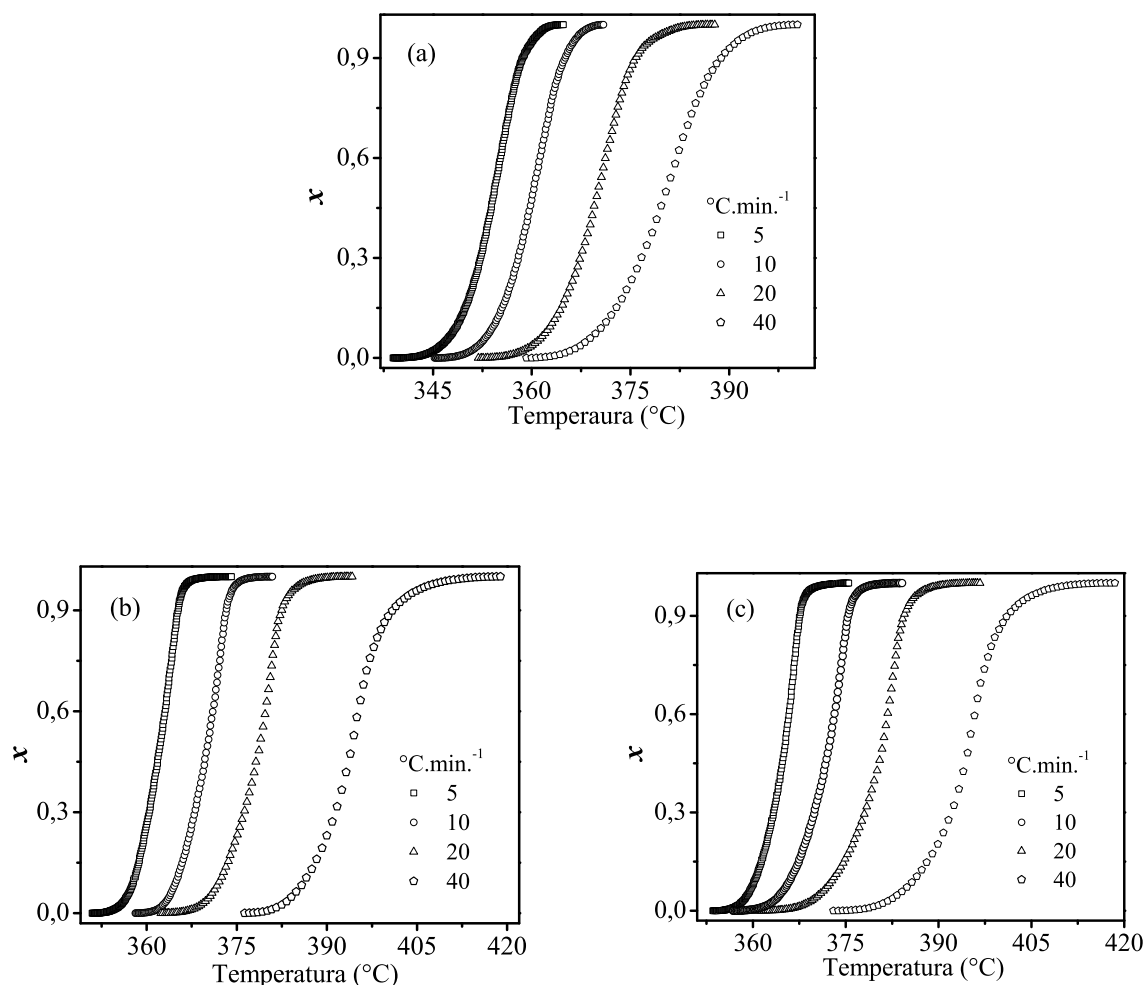


Figura 28: Fração de cristalização x em função da temperatura obtida a partir do pico exotérmico de cristalização com diferentes taxas de aquecimento, para as amostras contendo 1 (a), 2 (b) e 3 % molar de óxidos (c).

de óxidos em diferentes taxas de aquecimento, é apresentado na figura 28.

Como esperado o perfil da curva de x em função da temperatura para todas as amostras foi do tipo sigmoidal, situadas em temperaturas maiores de acordo com o aumento da taxa de aquecimento. Este comportamento é típico de reações de transformação da fase vítrea para a cristalina sendo frequentemente reportado na literatura para diversos sistemas vítreos [39, 70, 71, 72].

A análise e interpretação de dados de análise térmica diferencial sobre a cinética de cristalização em vidros, basicamente estão em função das variáveis “tempo” (t) e “temperatura” (T). Como o processo de cristalização em vidros durante o aquecimento é descrito por um mecanismo termicamente ativado, a dependência deste sobre a temperatura é

um dos principais mecanismos a ser conhecido para a descrição dos dados experimentais. Comumente essa dependência é descrita pela taxa constante de reação segundo a equação de Arrhenius (2.5), utilizada em vários modelos teóricos como apresentados no capítulo 2. Afim de descrever o mecanismo de cristalização do sistema vítreo abordado no presente trabalho, inicialmente será considerada tal hipótese para posterior julgamento de sua aplicação aos vidros oxifluoretos (ZBPO).

Para determinar o mecanismo de cristalização das amostras vítreas em estudo nesta seção, o valor do coeficiente n foi avaliado segundo a equação obtida por Matusita, (2.28). Um gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln \phi$, onde x foi obtido do gráfico da figura 28 para um valor fixo de temperatura T , foi construído para as amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos e 35 % molar de BaF_2 .

A figura 29 ilustra um exemplo para a amostra com 2 % molar de óxidos. Como previsto pela equação (2.28), a representação gráfica do logaritmo duplo para todas as amostras foi linear com o $\ln \phi$, e a partir do cálculo de regressão linear o valor do coeficiente n foi obtido e listado na tabela 4.

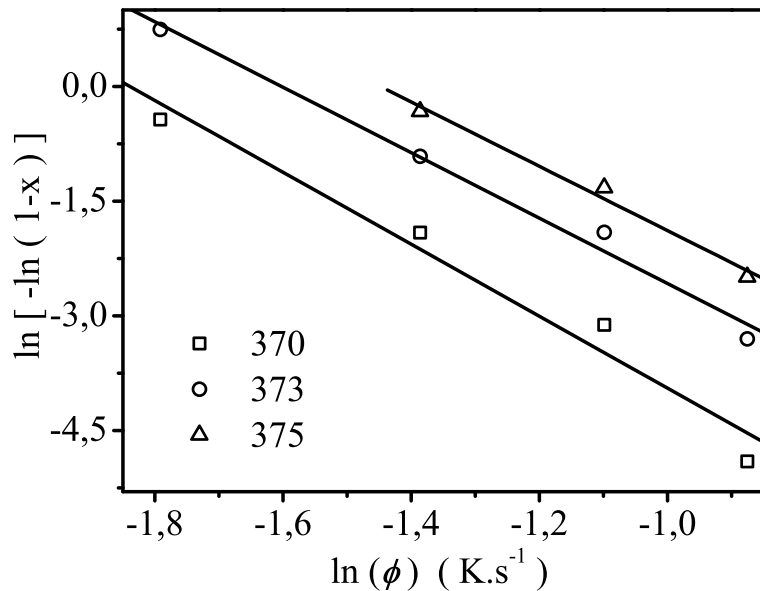


Figura 29: Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ contra $\ln \phi$, nas temperaturas 370 °C, 373 °C e 375 °C, para a amostra vítreo com 2 % molar de óxido.

Tabela 4: Valores do expoente n de Avrami calculados a partir da regressão linear aos pontos em um gráfico como da figura 29 segundo a equação (2.28) para todas as mostras estudadas.

<i>1% óxidos</i>	<i>2% óxidos</i>	<i>3% óxidos</i>	T (°C)
n	n	n	
$3,2 \pm 0,4$	-	-	360
$3,4 \pm 0,3$	-	-	363
$3,6 \pm 0,2$	-	-	365
$3,0 \pm 0,2$	-	-	368
$2,9 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$	370
$3,0 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,2$	373
$2,8 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,2$	375
$2,8 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,2$	377
$3,0 \pm 0,3$	$6,6 \pm 0,6$	$3,6 \pm 0,2$	380
$2,7 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,4$	383
$2,3 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,4$	$5,4 \pm 0,3$	385
$2,1 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,6$	$5,7 \pm 0,8$	387
$2,0 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,5$	390
-	$4,9 \pm 0,6$	$6,2 \pm 0,4$	393
-	$4,2 \pm 0,7$	$5,9 \pm 0,4$	395
-	$3,9 \pm 0,7$	$5,5 \pm 0,8$	396
-	$3,1 \pm 0,6$	$4,5 \pm 0,9$	398
-	$3,5 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,5$	400
-	$2,4 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$	403
-	-	$2,5 \pm 0,3$	405

Na tabela 4 os valores de n em várias temperaturas não foram em alguns casos, obtidos rigorosamente nas mesmas temperaturas para todas as amostras, porque o intervalo de temperatura inerente ao pico exotérmico de cristalização muda com a composição estequiométrica de cada amostra.

Para as três amostras investigadas os valores calculados de n são maiores que 1, revelando a predominância do processo de nucleação volumétrica sobre a nucleação superficial. Os valores de n tendem a diminuir quando estes são calculados em temperaturas elevadas. Esta diminuição, também evidenciada por outros autores em estudos do processo de cristalização em vidros [39, 75, 76], é explicada pela ocorrência da saturação de sítios de nucleação em temperaturas elevadas, que limitam o número de dimensões de crescimento resultando em valores menores de n .

O surgimento de sítios saturados de núcleos no estágio final da cristalização em temperaturas elevadas é devido à pequena quantidade de matéria remanescente ainda na forma

amorfa, enquanto a maior parte da amostra já se encontra na fase cristalina. Embora a mobilidade de íons, átomos ou moléculas seja grande devido aos valores elevados de temperatura (pequenos valores de viscosidade), a diferença de energia entre o volume da fase cristalina e o reduzido volume da fase líquido super-resfriado é pequena (força motriz para o crescimento), assim, a reação tende a se extinguir com o crescimento limitado a um número menor de dimensões e com a diminuição da taxa de reação.

Para a amostra com 1% molar de óxidos a diminuição dos valores calculados de n torna-se significativa a partir da temperatura de 385 °C. Desconsiderando o surgimento de sítios saturados de núcleos no estágio final da cristalização, os valores de n são praticamente constantes no intervalo de temperatura entre 360 e 380 °C, e seu valor médio é de $3,0 \pm 0,3$.

Para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos os valores calculados de n variam de maneira bastante acentuada com a temperatura, indicando que os processos de nucleação e crescimento são descritos por mais de um mecanismo [71]. Os intervalos de temperatura em que os valores de n tendem a permanecer constante dentro do erro experimental são, entre 370 - 377 °C e 370 - 380 °C, respectivamente. Nos intervalos de temperatura de 380 - 393 °C e 383 - 398 °C, respectivamente, os valores de n são extremos. Segundo a interpretação de Matusita a variação dos valores de n é um forte indicativo de que a cristalização durante as medidas de DSC não ocorreu sobre um número fixo de núcleos, ou seja, o número de núcleos que surgiu na amostra é inversamente proporcional à taxa de aquecimento. Segundo esta hipótese, a constância nos valores de n para a amostra com 1% molar de óxidos concorda plenamente com as conclusões descritas na seção 4.2 sobre o processo de nucleação para esta amostra, cujos resultados indicam a constância ou uma variação insignificante do número de núcleos com o aumento da temperatura de nucleação, assim, tal amostra possui uma grande quantidade de núcleos provenientes já na sua obtenção durante o processo de fusão/resfriamento.

Considerando por momento como válida a equação de Kissinger (2.12) para o presente sistema investigado, a energia de ativação global aparente E foi obtida a partir da inclinação angular do gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ em função de $1/T_p$ para as três amostras, figura 30.

O ajuste linear aos pontos nos gráficos da figura 30 revela duas regiões distintas fora do erro experimental com diferentes inclinações para todas as amostras. A primeira região a esquerda dos gráficos (E_1), limitada por $25 \text{ °C.min}^{-1} \leq \phi \leq 45 \text{ °C.min}^{-1}$ para as amostras com 1 e 2 % molar de óxidos e $30 \text{ °C.min}^{-1} \leq \phi \leq 45 \text{ °C.min}^{-1}$ para a amostra com 3 %

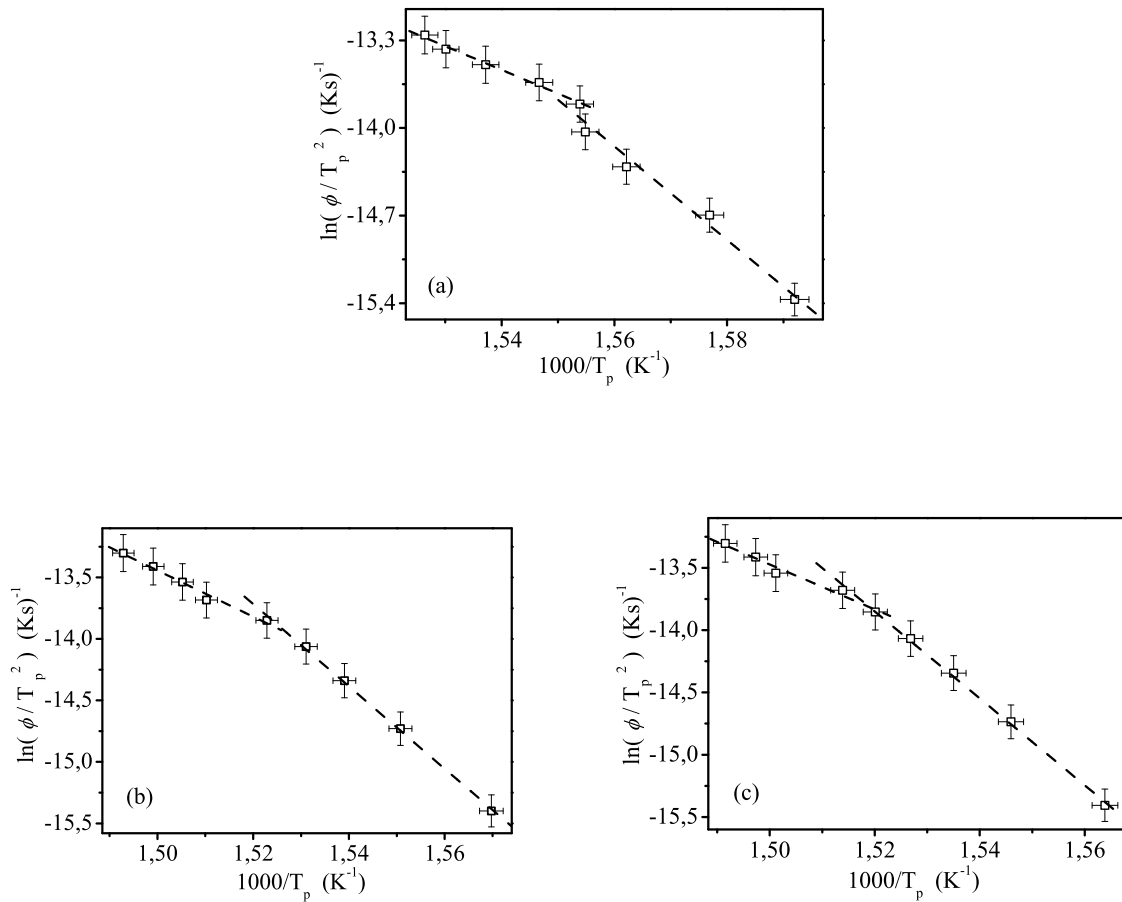


Figura 30: Gráficos de $\ln(\phi/T_p^2)$ em função de $1/T_p$ para o cálculo da energia da ativação global aparente E segundo a equação de Kissinger (2.12), (a), (b) e (c), para amostra do sistema $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - (65 - x) \text{ ZrF}_4 - 35 \text{ BaF}_2$, respectivamente com $x = 1, 2$ e 3 , em % mol.

molar de óxidos. A segunda região (E_2) é limitada por $5 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1} \leq \phi \leq 25 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ e $5 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1} \leq \phi \leq 30 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, respectivamente, para as amostras com 1 e 2, e 3 % molar de óxidos. Os valores da energia de ativação para cada amostra são listados na tabela 5.

Os valores de energia de ativação E_2 obtidos para todas as amostras são comparáveis aos valores de energia de ativação para a cristalização de 315 k.Jmol^{-1} para $62 \text{ ZrF}_4 \cdot 33 \text{ BaF}_2 \cdot 5 \text{ LaF}_3$ em % mol obtido por Bansal et al. [38], e aos valores entre $268\text{--}331 \text{ k.Jmol}^{-1}$ para $66 \text{ ZrF}_4 \cdot (34 - x) \text{ BaF}_2 \cdot x \text{ Bi}_2\text{O}_3$ com $x = 1, 1.25, 1.50$ e 1.75 em % mol, por Victor [77] em seu trabalho de conclusão de curso desenvolvido neste mesmo Grupo de Pesquisa. A diferença entre os valores obtidos neste trabalho e aqueles segundo os autores acima citados, pode ser atribuída a ligeira diferença na composição química, e ainda, ao fato de que em [38] não foi utilizado a equação de Kissinger e sim uma equação derivado segundo o método de Bansal et al., em que a energia de ativação

Tabela 5: Valores da energia de ativação global para o processo de cristalização calculados a partir da regressão linear dos pontos no gráfico da figura 30 segundo a equação (2.12).

<i>Composição</i> (% mol)			$E_1(\text{k.Jmol}^{-1})$	$E_2(\text{k.Jmol}^{-1})$
óxidos	BaF ₂	ZrF ₄		
1	35	64	157 ± 54	311 ± 35
2	35	63	156 ± 53	279 ± 31
3	35	62	150 ± 52	290 ± 28

é obtida a partir da inclinação angular do ajuste, por regressão linear, aos pontos em um gráfico de $\ln[\phi/(T_p - T_0)]$ em função de $1/T_p$ onde T_0 é a temperatura inicial do regime de aquecimento linear com o tempo. E também por não ter sido adotado a mesma metodologia de seleção de tamanhos de grãos, como no presente trabalho, por [38] que utilizou amostras volumétricas com 20 a 40 mg de massa em cadinhos de alumina selados. Nos trabalhos de [38, 77] somente foram reportados os valores de energia de ativação obtidos a partir de medidas de DSC com taxas de aquecimento entre 5 e 20°C.min.⁻¹ e 1,25 e 20°C.min.⁻¹ respectivamente, em comparação com os valores de E para taxas de aquecimento maiores que 25°C.min.⁻¹ como no presente trabalho que resultou nos valores de E_1 . Em [77] Victor também identificou como sendo as fases BaZr₂F₁₀ e BaZrF₆ as fases preferencialmente cristalizadas nas amostras vítreas sob aquecimento.

A variação do valor da energia de ativação segundo a equação de Kissinger (2.12) de acordo com os valores de taxa de aquecimento sugere que o processo de cristalização dos vidros oxifluoretos do sistema ZBPO depende fortemente do regime de aquecimento adotado [72]. A diminuição no valor da energia de ativação para taxas de aquecimento maiores é devido à maior contribuição da cristalização superficial das amostras e, para taxas de aquecimento menores, o valor de E é notavelmente maior devido à tendência das amostras em cristalizarem preferencialmente no volume [78].

Há uma empírica relação entre a energia de ativação E para a cristalização e a estabilidade vítrea, sistemas vítreos que exibem valores elevados de E tendem a ser vulneráveis a devitrificação, enquanto sistemas estáveis freqüentemente exibem valores pequenos de E [69, 73]. A energia de ativação para a cristalização E , teoricamente é considerada como a barreira de energia entre os estados metaestável vítreo e o cristalino estável, desde modo, sistemas vítreos que cristalizam facilmente sob aquecimento é esperado que apresentem valores pequenos de E , mas isto não é verificado experimentalmente. Tal contradição entre a previsão teórica e a constatação experimental é referida na literatura como “paradoxo da energia de ativação”.

O paradoxo da energia de ativação também foi verificado para o presente sistema investigado. Embora os valores calculados de E para as amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos sejam relativamente próximos dentro do erro experimental, a magnitude destes já era esperada. Com o aumento da concentração de óxidos, como apresentado no capítulo 3, os valores de T_g tendem a aumentar revelando o aumento da viscosidade, e conseqüentemente a maior estabilidade vítrea contra a devitrificação. Este resultado, segundo o paradoxo da energia de ativação, apenas sugere uma concordância com os valores obtidos de E que tendem a diminuir com o aumento da concentração de óxidos. Tomamos como sugestão a conclusão pela magnitude da variação das energias em comparação com o erro das medidas.

Com a intenção avaliar o significado Físico da energia de ativação E segundo o método de Kissinger, equação (2.12), este mesmo parâmetro cinético foi calculado de acordo com a teoria de Ozawa, equação (2.18), para comparação. De acordo com a discussão apresentada na seção 2.1.1 sobre o método de Ozawa, a equação (2.18) pode ser aplicada para o estudo da cristalização de vidros em experimentos de DSC considerando que o processo de transformação é descrito pela equação (2.20), e a partir desta uma forma similar a equação (2.18) pode ser obtida:

$$\ln \phi = -1,052 \frac{E}{RT'_x} + \text{constante}, \quad (5.1)$$

onde T'_x é a temperatura correspondente a um valor fixo de fração volumétrica cristalizada x .

A figura 31 apresenta o gráfico de $\ln \phi$ em função $1/T'_x$ para amostras contendo 1 (a), 2 (b) e 3 % (c) molar de óxidos e 35 % molar de BaF₂ como exemplo para a obtenção da energia de ativação segundo o método de Ozawa. Assim como nos gráficos das figuras 30 (b) e (c), os gráficos da figura 31 (b) e (c) também apresentam duas regiões com diferentes inclinações para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos. Para a amostra com o 1 % molar de óxidos (a) o gráfico de $\ln \phi$ em função $1/T'_x$ exibiu apenas uma única região linear. Os valores calculados segundo a equação de Ozawa para todas as amostras para diferentes valores de x , de acordo com os intervalos de taxa de aquecimento, são listados nas tabelas 6 e 7.

Embora o método do pico de cristalização segundo Kissinger resulte em apenas um valor de energia de ativação E em comparação com o método de Ozawa em que E pode ser obtido como função da fração de cristalização x , os valores calculados segundo estes

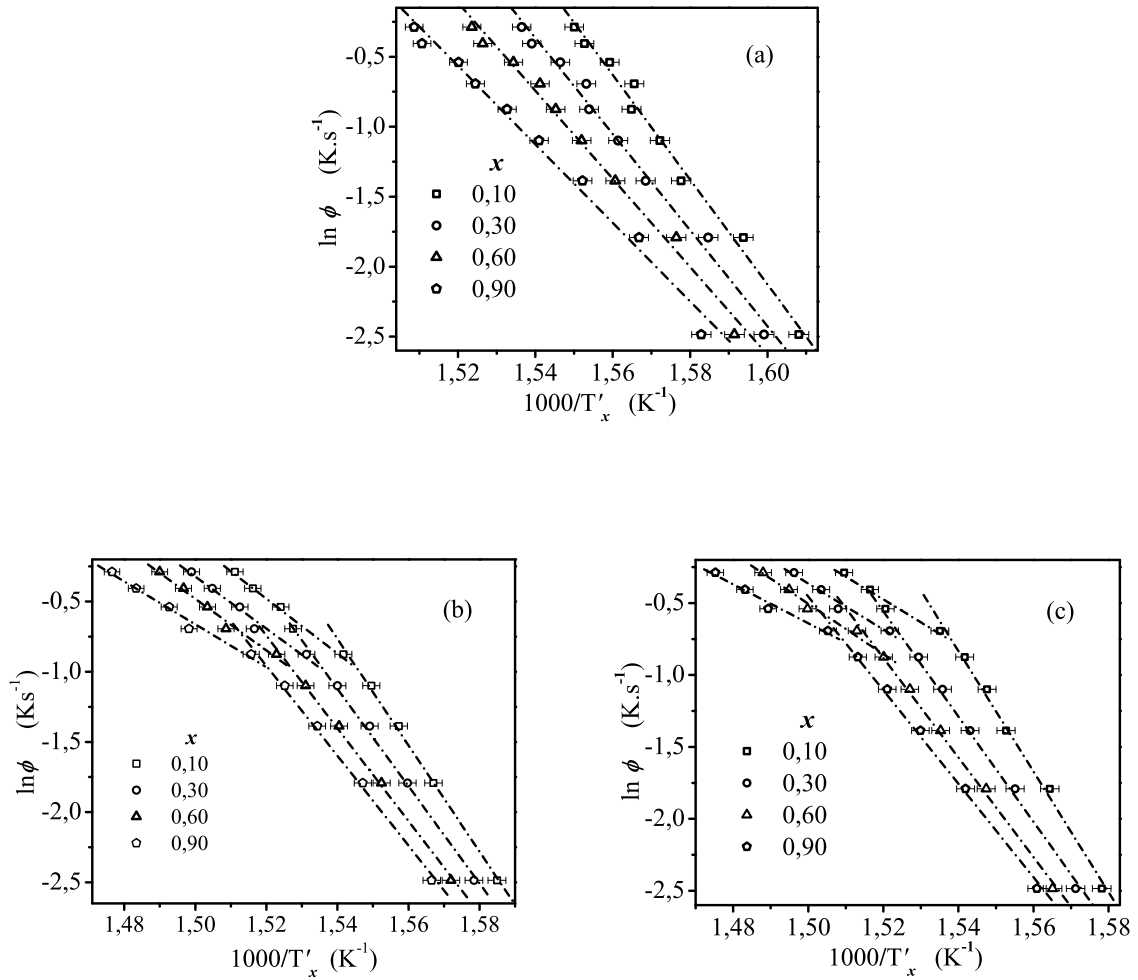


Figura 31: Gráficos de $\ln \phi$ em função de $1/T'_x$, onde T'_x é a temperatura correspondente a um valor fixo de fração volumétrica cristalizada x , para amostras vítreas contendo 1 (a), 2 (b) e 3 % (c) molar de óxidos.

dois métodos estão em pleno acordo. Assim pode-se interpretar os valores de E segundo Kissinger como um valor média da energia de ativação para a cristalização.

Os valores de E , obtido segundo o método de Ozawa, foi graficado em função da fração volumétrica de cristalização, figura 32. Na figura 32 (a) os valores de E tendem a diminuir com o aumento de x , comportamento este também reportado na literatura para outros sistemas vítreos [44, 70, 72]. Este comportamento pode ser entendido como a diminuição da barreira de energia cinética para o processo de cristalização devido a diminuição da viscosidade do sistema com aumento da temperatura, que também proporciona valores elevados de x como pode ser verificado na figura 28. Para a amostra com 1% molar de óxidos a queda nos valores de E com o aumento de x é mais acentuada que para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos. Esta constatação concorda plenamente com os

Tabela 6: Valores da energia de ativação global para o processo de cristalização calculados segundo o método de Ozawa, equação (5.1), para amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos, respectivamente com taxas de aquecimento entre 5 - 45 °C.min.⁻¹, 5 - 25 °C.min.⁻¹ e 5 - 30 °C.min.⁻¹.

<i>x</i>	<i>E</i> (k.Jmol ⁻¹)		
	<i>1 % óxidos</i>	<i>2 % óxidos</i>	<i>3 % óxidos</i>
	5 - 45 °C.min. ⁻¹	5 - 25 (°C.min. ⁻¹)	5 - 30 (°C.min. ⁻¹)
0,10	327 ± 14	299 ± 10	331 ± 15
0,20	312 ± 13	284 ± 10	304 ± 13
0,30	300 ± 12	274 ± 11	289 ± 12
0,40	290 ± 11	267 ± 11	281 ± 11
0,50	292 ± 11	263 ± 10	280 ± 8
0,60	275 ± 11	261 ± 8	274 ± 9
0,70	267 ± 10	264 ± 6	272 ± 8
0,80	259 ± 11	261 ± 9	269 ± 8
0,90	245 ± 10	253 ± 10	257 ± 10

resultados anteriormente apresentados na seção 3.4 sobre a maior tendência a devitrificação desta amostra comparada aquelas com maior concentração de óxidos devido a rápida diminuição da viscosidade.

Para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos, respectivamente para 25 °C.min⁻¹ ≤ ϕ ≤ 45 °C.min⁻¹ e 30 °C.min⁻¹ ≤ ϕ ≤ 45 °C.min⁻¹, os valores de *E* podem ser considerados praticamente idênticos como também previsto a partir da equação de Kissinger, tabela 5. Estes valores como função de *x* não apresentam uma grande variação sendo constantes dentro do erro experimental e são notavelmente menores em comparação com os valores de *E* para taxas entre 5 e 30 °C.min⁻¹, fato este também verificado com a metodologia de Kissinger e atribuído ao maior efeito do processo de cristalização superficial.

Tabela 7: Valores da energia de ativação global para o processo de cristalização calculados segundo o método de Ozawa, equação (5.1), para amostras contendo 2 e 3 % molar de óxidos, respectivamente com taxas de aquecimento entre 25 - 45 °C.min.⁻¹, 30 - 45 °C.min.⁻¹.

x	E (k.Jmol ⁻¹)	
	2 % óxidos	3 % óxidos
	25 - 45 (°C.min. ⁻¹)	30 - 45 (°C.min. ⁻¹)
0,10	154 ± 16	125 ± 20
0,20	149 ± 15	125 ± 17
0,30	146 ± 14	126 ± 17
0,40	146 ± 13	129 ± 17
0,50	146 ± 12	131 ± 17
0,60	145 ± 12	129 ± 16
0,70	137 ± 11	125 ± 15
0,80	132 ± 10	118 ± 15
0,90	121 ± 11	107 ± 13

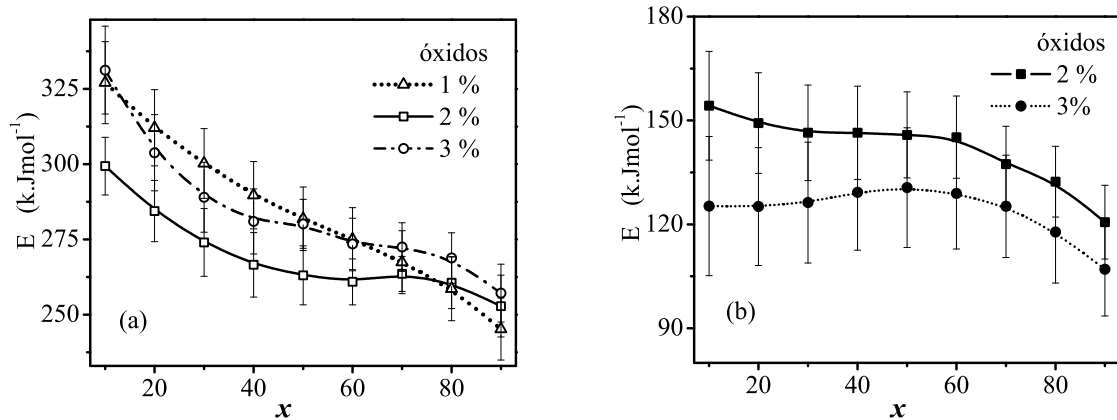


Figura 32: Variação dos valores de energia de ativação obtidos a partir da equação de Ozawa, (5.1), como função da fração volumétrica cristalizada x : (a) para amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos, respectivamente com taxas de aquecimento entre 5 - 45, 5 - 25 e 5 - 30 °C.min.⁻¹; (b) para amostras com 2 e 3 % molar de óxidos com taxas de aquecimento entre 25 - 45 e 30 - 45 °C.min.⁻¹, respectivamente. A linha cheia é somente um guia para os olhos.

Os métodos de Kissinger e de Ozawa para a avaliação da energia de ativação em sistemas termicamente ativados são freqüentemente reportados na literatura e como apresentamos, são métodos complementares para o entendimento dos processos envolvidos em reações cinético-químicas, cujas interpretações podem fornecer informações úteis e bastante detalhadas de possíveis mecanismos em diversos sistemas. Como apresentado na seção 2.1.1 estas teorias não foram originalmente desenvolvidas para a descrição dos processos de cristalização em vidros, assim, com a intenção de julgar a magnitude dos parâmetros acima obtidos e a validade de tais métodos ao presente sistema (ZBPO) investigado, o estudo dos processos de cristalização também foi realizado segundo o modelo de Matusita et al., originalmente desenvolvido para tal propósito.

A energia de ativação global E para o processo de cristalização dos vidros do sistema ZBPO foi obtida segundo o método de Matusita a partir da inclinação angular do ajuste linear aos pontos em um gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função $1/T$, segundo a equação (2.28). Os valores de x foram obtidos dos gráficos da figura 28. Como exemplo a figura 33 apresenta o gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função $1/T$ com diferentes taxas de aquecimento para amostras contendo 2 % molar de óxidos.

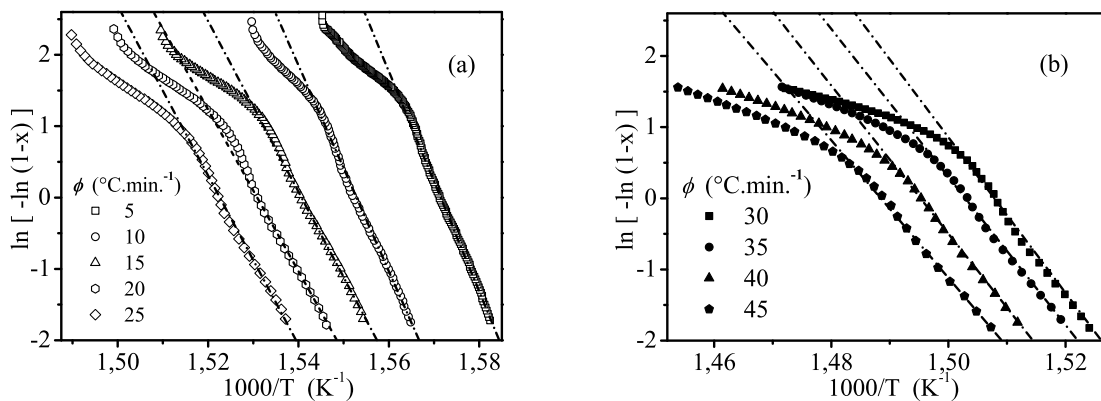


Figura 33: Gráficos de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $1000/T$, com $x \geq 0.16$, com diferentes taxas de aquecimento para uma amostra contendo 2 % molar de óxidos: (a) 5 - 25 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ e (b) 30 - 45 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.

Para todas as taxas de aquecimento $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $1/T$ foi linear em grande parte do intervalo de temperatura. Porém, para valores elevados de temperaturas a perda de linearidade é perceptível. Isto é atribuído ao estágio final de cristalização em que os valores de fração cristalizada x são grandes resultando no surgimento de sítios saturados de núcleos [71, 76, 79]. Este fato é concordante com a diminuição dos valores calculados de n em altas temperaturas. Como apresentado anteriormente, a saturação de sítios de

nucleação limita o número de dimensões disponíveis ao crescimento dos cristais resultando em valores menores de n e de mE em temperaturas elevadas, sendo os valores de E neste caso associados somente ao crescimento dos cristais no estágio final do processo de cristalização. No estágio inicial da cristalização para valores pequenos de x , aproximadamente para $x < 0.16$, o duplo logaritmo em função do recíproco da temperatura absoluta também não foi linear, tal fato foi atribuído a inércia inicial ao processo de cristalização. Para a amostra com 3 % molar de óxidos as mesmas características acima discutidas foram verificadas.

Para a amostra com 1 % molar de óxidos somente para taxas de aquecimento maiores que $15\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ a quebra da linearidade em temperaturas elevadas de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $1/T$ foi verificada. Este resultado é devido a ocorrência de dois picos distintos em temperatura, como apresentado no capítulo 3 na seção 3.4, para taxas de aquecimento até $15\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. Para taxas de aquecimento maiores o pico de DSC resultante é composto e para temperaturas elevadas há o surgimento de sítios saturados de núcleos.

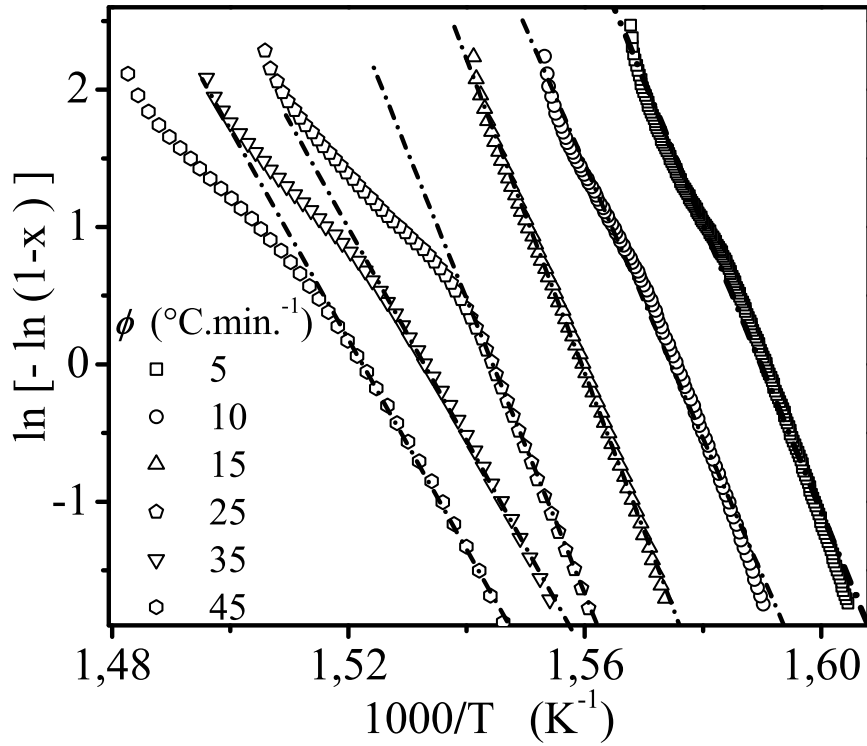


Figura 34: Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $1000/T$, com $x \geq 0.16$, com diferentes taxas de aquecimento para uma amostra contendo 1 % molar de óxidos.

Na figura 35 é apresentado a variação de mE com a taxa de aquecimento ϕ para as amostras contendo 1, 2 e 3 % molar de óxidos. Para a amostra com 1 % molar de óxidos mE tende a oscilar em torno do valor médio de $\langle mE \rangle = 826 \pm 48 \text{ k.Jmol}^{-1}$ para taxas de aquecimento no intervalo de 5 - 25 $^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$ e de $\langle mE \rangle = 601 \pm 13 \text{ k.Jmol}^{-1}$ para taxas de aquecimento entre 30 - 45 $^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$. A ocorrência de dois valores de mE limitados por intervalos distintos de taxas de aquecimento é concordante com os resultados obtidos para a energia de ativação segundo a equação de Kissinger. O valor menor de mE com o aumento da taxa de aquecimento a partir de 30 $^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$ é relacionado ao maior efeito da cristalização superficial durante o aquecimento.

Para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos mE tende a diminuir de maneira uniforme com o aumento da taxa de aquecimento ϕ .

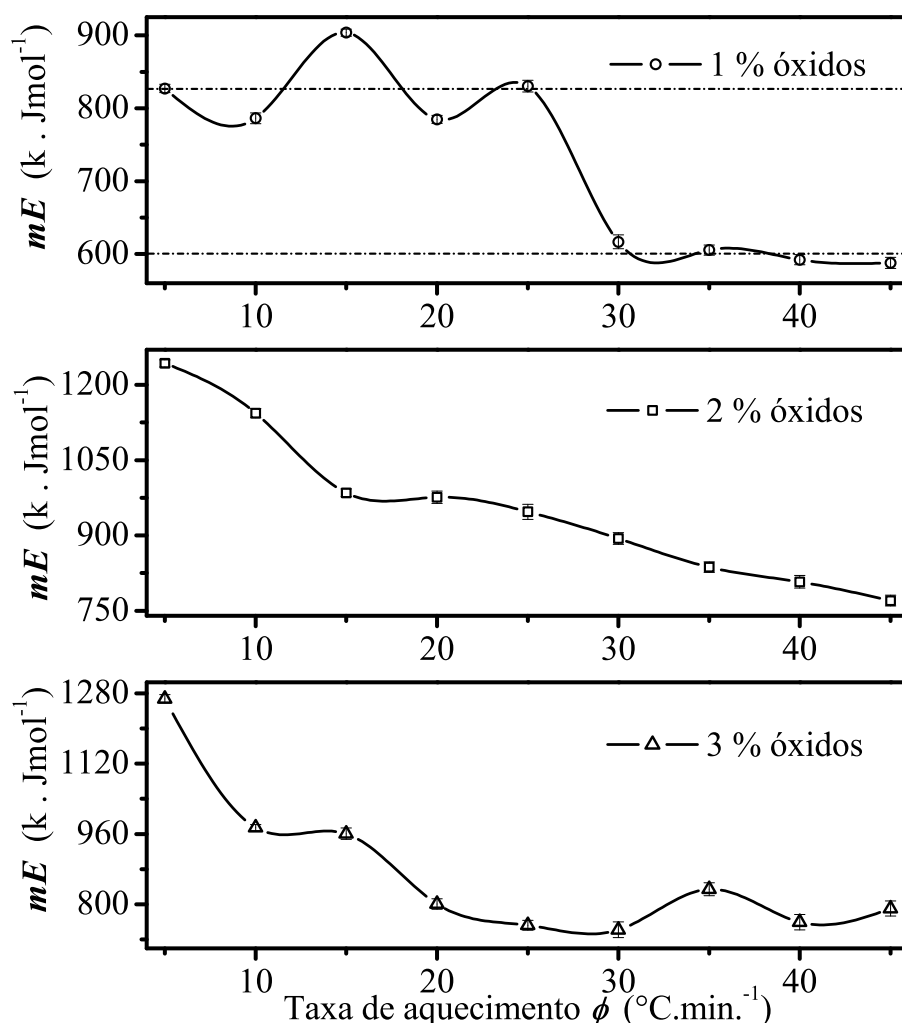


Figura 35: Variação de mE em função da taxa de aquecimento ϕ para amostras com diferentes concentrações de óxidos. A linha cheia é somente um guia para os olhos.

A variação de mE com a taxa de aquecimento ϕ é um parâmetro que deve ser tomado como requisito parcial para a avaliação do coeficiente m . A diminuição de mE com o aumento da taxa de aquecimento ϕ é ocasionada principalmente por dois fatores importante, o primeiro é devido a influência da cristalização superficial que tende a ser maior para elevadas taxas de aquecimento. O segundo é variação do número núcleos durante a medida de DSC. Quando a cristalização ocorre sobre um número fixo de núcleos os mecanismos envolvidos no processo global da cristalização tende a ser mais simples não exibindo mudanças abruptas nos parâmetros característico da cristalização, com por exemplo o coeficiente n . Para o caso específico em que a quantidade de núcleos em uma amostra vítrea

seja inversamente proporcional a taxa de aquecimento ϕ , a energia de ativação para a cristalização tende a ser menor em experimentos com grandes velocidades de aquecimento devido ao menor número de núcleos na amostra.

A amostra com 1% molar de óxidos, embora apresente valores menores de E com o aumento e ϕ , como obtido pela equação de Kissinger (2.12) e também valores menores de mE a parti de 30 °C.min.⁻¹, os valores dos coeficientes n são praticamente constantes com a temperatura. Assim a diminuição de E para valores grandes de taxas de aquecimento é devido ao efeito da cristalização superficial [8, 48, 78].

Em vista dos resultados acima apresentados as seguintes conclusões são obtidas: (a) para a amostra com 1% molar de óxidos a tendência mE em variar em torno dos valores médios de $\langle mE \rangle = 826 \pm 48$ k.Jmol⁻¹ para taxas de aquecimento entre de 5 - 25 °C.min.⁻¹ e de $\langle mE \rangle = 601 \pm 13$ k.Jmol⁻¹ no intervalo de 30 - 45 °C.min.⁻¹, associado aos valores praticamente constantes de n no intervalo de temperatura entre 360 - 383 °C, tabela 4, e ainda aos resultados sobre o processo de nucleação descritos na seção 4.3, em que o aquecimento desta amostra em diversas temperaturas de nucleação não ocasiona o surgimento apreciável de novos núcleos, o processo de cristalização segundo a teoria de Matusita para tal amostra será satisfatoriamente descrito considerando $m = n$ que corresponde ao processo de cristalização em diferentes taxas de aquecimento ocorrendo sobre um número fixo de núcleos; (b) Para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos mE diminui de maneira praticamente uniforme não exibindo mudanças abruptas como ocorre para a amostras com 1 % molar de óxidos, e os valores do coeficiente n que apresentam uma grande variação com a temperatura, tabela 4, assim o número de núcleos que surge durante a cristalização destas amostras varia com a taxa de aquecimento e m será descrito como sendo $m = n - 1$.

Uma vez realizadas as análises anteriores e determinado a sistematização para a avaliação dos possíveis valores de m o seguinte procedimento será a estimativa da energia de ativação E segundo o método de Matusita. Para tanto foi utilizado a equação de Kissinger modificada (2.29), também obtida por Matusita et al. [8, 48]. A partir da equação (2.29) o valor médio de mE , para um dado intervalo de valores de taxa de aquecimento, pode ser obtido da inclinação angular de $\ln(\phi^n/T_p^2)$ em função de $1/T_p$. O valor de n será tomado como a média de diversos valores em diferentes temperaturas, tabela 4, desconsiderando valores pequenos de n em altas temperaturas relacionados a ocorrência de sítios saturados de núcleos. Para a amostra com 1% molar de óxidos $\bar{n} = 3,0 \pm 0,3$ no intervalo de temperatura entre 360 - 383 °C e para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos $\bar{n} = 5 \pm 1$

Tabela 8: Compara entre os valores de energia de ativação calculados segundo a equação de Kissinger (2.12), para a amostra 1 % molar de óxidos, e segundo a equação de de Kissinger modificada (2.29), para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos, e os respectivos valores de m e n .

óxidos (% mol)	$\bar{n}$	m	E_1 (k.Jmol ⁻¹)	E_2 (k.Jmol ⁻¹)	Equação
1	3	3	157 ± 54	311 ± 35	(2.12)
2	5	4	197 ± 60	341 ± 34	(2.29)
3	5	4	189 ± 73	354 ± 33	(2.29)

entre 370 e 400 °C. Na figura 36 são apresentados os gráficos para a obtenção da energia de ativação segundo a equação de Kissinger modificada (2.29), cujos valores de energia são listados na tabela 8 juntamente como valor de energia obtido para a amostra com 1 % molar de óxidos considerando $m = n$.

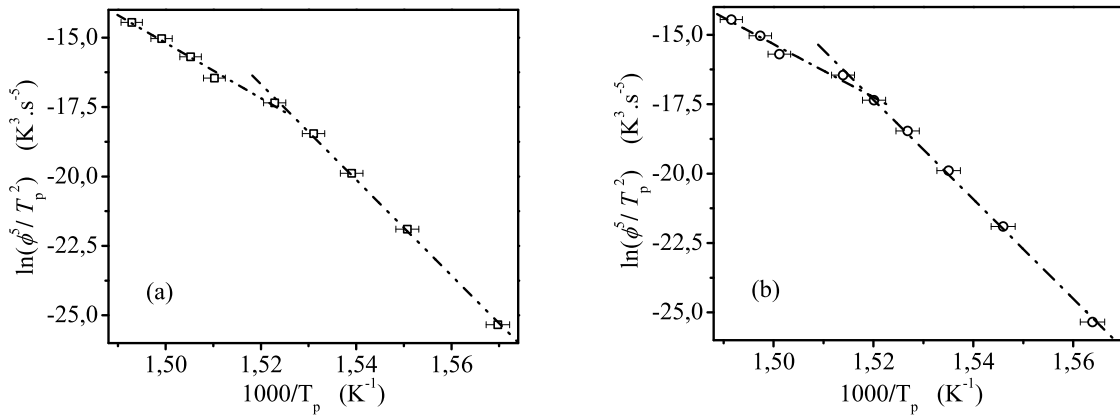


Figura 36: Gráficos de $\ln(\phi^n / T_p^2)$, com $\bar{n} = 5$, em função de $1000/T_p$, para o cálculo da energia de ativação global E para a cristalização segundo a equação de Kissinger modificada (2.29) (a) e (b), respectivamente para amostras contendo 2 e 3 % molar de óxidos. A energia E foi calculada considerando $m = n - 1$.

Os valores de E segundo a equação de Kissinger modificada tendem a aumentar com a concentração de óxidos. Embora a amostra com 1 % molar de óxidos o mecanismo de cristalização seja distinto em comparação com as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos, o paradoxo da energia de ativação ainda pode ser utilizado para inferir a maior estabilidade contra a devitrificação da amostra com 2 % molar óxidos cujo valor de E é menor quando comparado com o valor da energia de ativação da amostra com 3 % molar de óxido. Segundo estudos na literatura [71] os valores de E obtidos segundo a equação de Kissinger modificada (2.29) em média são 25 % maiores do que os correspondentes valores

obtidos segundo o método de Kissinger, equação (2.12), o que também foi verificado neste trabalho para os vidros oxifluoretos do sistema ZBPO.

De acordo com os resultados anteriormente apresentados o processo de cristalização dos vidros oxifluoretos do sistema ZBPO pode ser obtido. Os valores calculados do coeficiente n são maiores que 1 indicam a predominância da cristalização volumétrica em todas as amostras estudadas. Os valores de energia de ativação global aparente para o mecanismo de cristalização segundo os métodos de Kissinger, Ozawa e Matusita são concordantes, e cujos valores podem ser tomados para inferir a estabilidade vítrea contra a devitrificação o que coincide com as conclusões descritas no capítulo 3. A dependência segundo Arrhenius sobre a temperatura para a taxa constante de reação foi considerada para avaliar a energia de ativação para a cristalização como descrito na fundamentação teórica do capítulo 2, e de acordo com a consistência dos resultados apresentados neste capítulo e nos capítulos precedentes, tal hipótese pode ser considerada.

A partir dos valores calculados dos coeficientes m e n o processo de cristalização para a amostra com 1 % molar de óxidos indica que o número de núcleos durante as medidas de DSC são praticamente constantes, com $n = 3$ reportado a nucleação volumétrica e crescimento tridimensional dos cristais. Para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos o número de núcleos varia com o aumento da taxa de aquecimento ϕ , com $n = 5$ e $m = 4$, valores também relacionados a nucleação volumétrica e crescimento tridimensional dos cristais.

Além da descrição dos processos de cristalização dos vidros oxifluoretos do sistema ZBPO, o presente estudo enfatiza a necessidade da comparação dos mecanismos indicados segundo os modelos teóricos de Kissinger, Ozawa e Matusita, com os resultados empíricos.

5.4 Conclusões

O estudo da cinética de cristalização dos vidros oxifluoretos foi realizado pelo emprego da técnica de calorimetria exploratória diferencial não isotérmica. O mecanismo de cristalização pode ser conhecido e a avaliação do expoente n de Avrami resultando em valores maiores que 1 revelando a tendência de todas as amostras em cristalizarem preferencialmente no volume. Para a amostra com 1 % molar de óxidos o expoente de Avrami obtido foi $n = 3$ e segundo a teoria de Matusita, a partir da correlação entre os resultados, o coeficiente $m = n = 3$ é o mais adequado para a descrição do processo de cristalização com o crescimento tridimensional dos cristais em que o número de núcleos é

fixo durante as medidas de DSC para esta amostra. Para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos a quantidade de núcleos durante o aquecimento tende a não ser constante e o crescimento dos cristais também é tridimensional caracterizados por $n = 5$ e $m = 4$. Para grandes valores de temperatura no estágio final da cristalização todas as amostras tendem a exibir sítios de saturação de núcleos cujos efeitos são intensificados com o aumento da taxa de aquecimento. A energia de ativação aparente para o processo global da cristalização foi bem avaliada segundo os métodos de Kissinger, Ozawa e Matusita cujos valores são concordantes e dependentes da taxa de aquecimento: para a amostra com 1 % molar de óxidos $E = 157 \pm 54 \text{ k.Jmol}^{-1}$ para $25 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1} \leq \phi \leq 45 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$ e $E = 311 \pm 35 \text{ k.Jmol}^{-1}$ para $5 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1} \leq \phi \leq 25 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$; para a amostra com 2 % molar de óxidos $E = 197 \pm 60 \text{ k.Jmol}^{-1}$ para $25 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1} \leq \phi \leq 45 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$ e $E = 341 \pm 34 \text{ k.Jmol}^{-1}$ para $5 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1} \leq \phi \leq 25 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$; para a amostras com 3 % molar de óxidos $E = 189 \pm 73 \text{ k.Jmol}^{-1}$ com $25 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1} \leq \phi \leq 45 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$ e $E = 354 \pm 33 \text{ k.Jmol}^{-1}$ com $5 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1} \leq \phi \leq 30 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$. O paradoxo da energia de ativação para a inferência da estabilidade vítrea pode ser considerado para vidros oxifluoretos e concorda com os resultados obtidos na seção 4.4 sobre a maior estabilidade da amostra com 2 % molar de óxidos. A comparação entre os diferentes modelos teóricos de Kissinger, Ozawa e Matusita com os resultados empíricos é necessário ao entendimento dos possíveis mecanismos existentes e podem promover informações detalhadas sobre o processo de cristalização.

6 Conclusões Gerais

Estabeleceu-se o diagrama de domínio vítreo do sistema $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - [100 - (x + y)] \text{ ZrF}_4 - y \text{ BaF}_2$, com $x = 0 - 4$, em % mol. As amostras vitrificaram no intervalo de $(56 - 73) \text{ ZrF}_4 - (28 - 43) \text{ BaF}_2 - (0-4) (\text{ZrO}_2 - \text{Pr}_2\text{O}_3)$ em % mol. A melhor composição de acordo com ambos os critérios de habilidade de formação vítrea e maior estabilidade térmica foi: $2 (0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - 63 \text{ ZrF}_2 - 35 \text{ BaF}_2$, em % mol. A estabilidade térmica aumenta com a concentração de óxidos até 2,5 % de óxidos, diminuindo ligeiramente para 3 % de óxidos. Sob aquecimento, amostras com até 3 % de óxidos cristaliza nas fases $\alpha\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$ e $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$. Amostras contendo menor quantidade de óxidos tendem a cristalizar predominantemente a fase $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ e as com maior quantidade tendem a cristalizar predominantemente a fase BaZrF_6 , no entanto, na região de maior estabilidade térmica e habilidade de formação vítrea ambas as fases são cristalizadas simultaneamente e à mesma temperatura. Amostras com 4 % de óxidos não vitrificaram facilmente, sob aquecimento somente a fase $\beta\text{-BaZrF}_6$ cristalizou. Amostras vítreas com concentrações de óxidos superiores a 4 % de óxidos não puderam ser obtidas.

O mecanismo de nucleação para amostras vítreas contendo $x(0,96 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) - (0,65 - x) \cdot \text{ZrF}_4 - 0,35 \cdot \text{BaF}_2$ com $x = 0,01; 0,02$ e $0,03$, pode ser determinado a partir de medidas de DSC. O intervalo de temperatura em que o processo de nucleação pode ocorrer para as amostras com 2 % molar de óxidos, é $300^\circ - 332^\circ \text{C}$, e de $300^\circ - 335^\circ \text{C}$ para as amostras com 3 %, a temperatura para a máxima nucleação é em torno de $315 \pm 1^\circ \text{C}$ e de $325 \pm 1^\circ \text{C}$ respectivamente. Para as amostras com 1 % molar de óxidos o reaquecimento não causa um aparecimento significativo de núcleos aproximadamente até a temperatura de nucleação de 325°C e a partir deste valor apresenta a tendência de cristalizar durante o tratamento isotérmico. Este resultado indica a tendência natural desta amostra em possuir uma grande quantidade de núcleos proveniente já na sua obtenção durante o derrame do vertido no processo de fusão/resfriamento. A partir da temperatura de nucleação de 332°C e 335°C , respectivamente para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos o processo de crescimento dos cristais inicia-se. A inspeção de todos os parâmetros relacionados ao

pico exotérmico de cristalização, como a entalpia para a cristalização e a quantidade taxa de cristalização, em função da temperatura de nucleação, é uma metodologia necessária para uma correta inferência do intervalo de temperatura em que ocorre a nucleação.

O estudo da cinética de cristalização dos vidros oxifluoretos foi realizado pelo emprego da técnica de calorimetria exploratória diferencial não isotérmica. O mecanismo de cristalização pode ser conhecido e a avaliação do expoente n de Avrami resultando em valores maiores que um revelando a tendência de todas as amostras em cristalizarem preferencialmente no volume. Para a amostra com 1 % molar de óxidos o expoente de Avrami obtido foi $n = 3$ e segundo a teoria de Matusita, a partir das correlações entre os resultados, o coeficiente $m = n = 3$ é o mais adequado para a descrição do processo de cristalização com o crescimento tridimensional dos cristais em que o número de núcleos é fixo durante as medidas de DSC para esta amostra. Para as amostras com 2 e 3 % molar de óxidos a quantidade de núcleos durante o aquecimento tende a não ser constante e o crescimento dos cristais também é tridimensional caracterizados por $n = 5$ e $m = 4$. Para grandes valores de temperatura no estágio final da cristalização todas as amostras tendem a exibir sítios de saturação de núcleos cujos efeitos são intensificados com o aumento da taxa de aquecimento. A energia de ativação aparente para o processo global da cristalização foi bem avaliada segundo os métodos de Kissinger, Ozawa e Matusita cujos valores são concordantes e dependentes da taxa de aquecimento: para a amostra com 1 % molar de óxidos $E = 157 \pm 54 \text{ k.Jmol}^{-1}$ para $25 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1} \leq \phi \leq 45 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$ e $E = 311 \pm 35 \text{ k.Jmol}^{-1}$ para $5 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1} \leq \phi \leq 25 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$; para a amostra com 2 % molar de óxidos $E = 197 \pm 60 \text{ k.Jmol}^{-1}$ para $25 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1} \leq \phi \leq 45 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$ e $E = 341 \pm 34 \text{ k.Jmol}^{-1}$ para $5 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1} \leq \phi \leq 25 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$; para as amostras com 3 % molar de óxidos $E = 189 \pm 73 \text{ k.Jmol}^{-1}$ com $25 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1} \leq \phi \leq 45 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$ e $E = 354 \pm 33 \text{ k.Jmol}^{-1}$ com $5 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1} \leq \phi \leq 30 \text{ }^{\circ}\text{C.min.}^{-1}$. O paradoxo da energia de ativação para a inferência da estabilidade vítrea pode ser considerado para vidros oxifluoretos e concorda com os resultados obtidos na seção 4.4 sobre a maior estabilidade da amostra com 2 % molar de óxidos. A comparação entre os diferentes modelos teóricos de Kissinger, Ozawa e Matusita com os resultados empíricos é necessário ao entendimento dos possíveis mecanismos existentes e podem promover informações detalhadas sobre o processo de cristalização.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Reproduzir o estudo de cristalização para uma composição em duas condições distintas: nucleadas previamente e não nucleadas;
- Investigar se a proporção de fases cristalinas depende da taxa de aquecimento;
- Julgar qual o melhor método para estudar a cristalização de vidros oxifluoretos.

6.2 Produção bibliográfica

6.2.1 Artigo em periódico

- MARQUESI, A. R.; DELBEN, J. R. J.; DELBEN, A. A. S. T. Glass forming ability and thermal stability of oxyfluoride glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009. Artigo aceito para publicação.
- Publicações em revista internacional sobre nucleação e cristalização estão sendo preparadas.

6.2.2 Resumos em anais de eventos

- MARQUESI, A. R.; Delben, J. R. J.; DELBEN, A. A. S. T. Kinetics of crystallization in oxide-fluoride glass. In: IV INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-CRYSTALLINE SOLIDS AND VIII BRASILIAN SYMPOSIUM ON GLASS AND RELATED MATERIALS, 2007, Aracaju-SE. **Abstracts**, 2007. v. 1. p. 247-247.
- MARQUESI, A. R.; Delben, J. R. J.; DELBEN, A. A. S. T. Vidros oxifluoretos - Nova Composição. In: 17º CBECiMat CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu-PR. **Resumos e Trabalhos - Materiais Cerâmicos**, 2006.

APÊNDICE A – Fração volumétrica de cristalização

Na seção 4.3 foi definido a grandeza fração volumétrica cristalizada x , em função do tempo, para amostras com $0,02(0,92 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,04 \text{ Pr}_2\text{O}_3) \cdot 0,63.\text{ZrF}_4 \cdot 0,35 \text{ BaF}_2$, tratada isotermicamente em várias temperaturas entre T_g e T_x por 30 min., segundo o gráfico da figura 25. Neste gráfico a representação adotada foi em forma de linha em vez da utilização de pontos, apenas para facilitar a comparação entre as diferentes curvas. Para maior esclarecimento, é exposto neste apêndice tal grandeza com a representação gráfica na forma de pontos em um plano xy , figura 37.

No gráfico da figura 37 constam a quantidade x somente para três valores distintos de temperatura de tratamento isotérmico, apenas por questões de estética, para que a figura não ficasse ilegível. Como pode verifica-se nesta figura, a obtenção do perfil x contra a temperatura de nucleação fora realizada tomando-se uma grande quantidade de pontos, não havendo, para nem uma das amostras tratadas isotermicamente em diferentes temperaturas, extrapolações a partir de poucos pontos para a obtenção deste. O erro experimental na determinação da quantidade x é de 6 %.

Na figura 38, é esclarecido graficamente a afirmação dada na seção 4.3. Neste gráfico é visível a disposição das curvas de fração de cristalização em ordem decrescente do valor da taxa de cristalização, da direita para a esquerda do gráfico, com o aumento da temperatura de tratamento isotérmico.

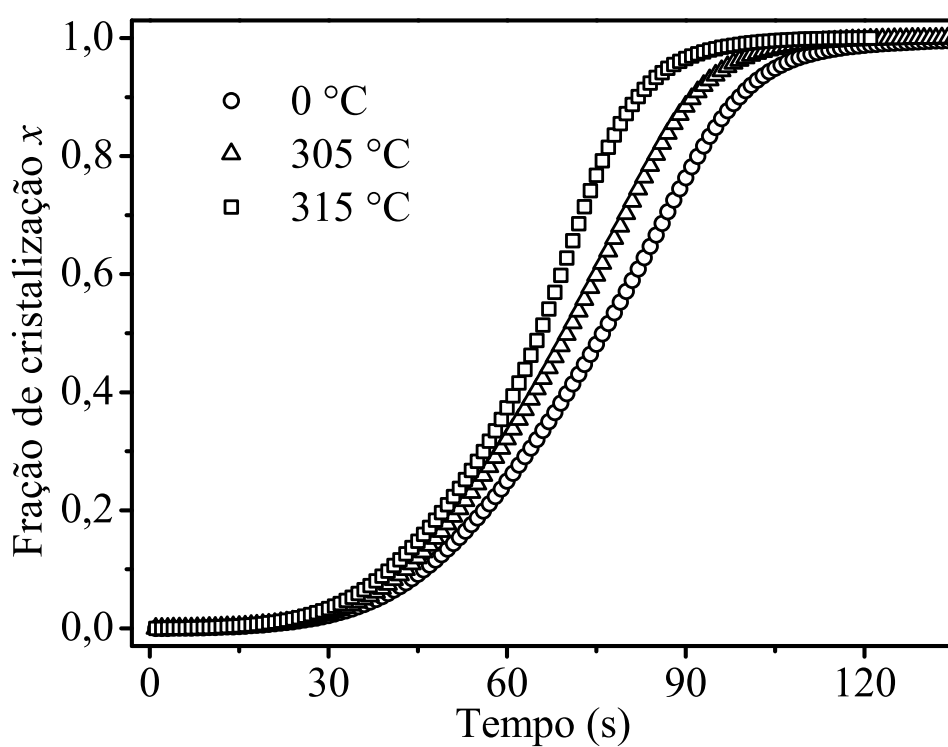


Figura 37: Fração de cristalização x , de 5 mg de amostras vítrea contendo 2% molar de óxidos do sistema ZBPO, tratada em diversas temperaturas, obtida do pico exotérmico de DSC. Os valores de temperaturas que constam nas legendas do gráfico são os valores nominais da temperatura de nucleação, sendo que os valores medidos são menores do que 3 °C abaixo do valor nominal. O erro experimental na determinação de x de 6 %.

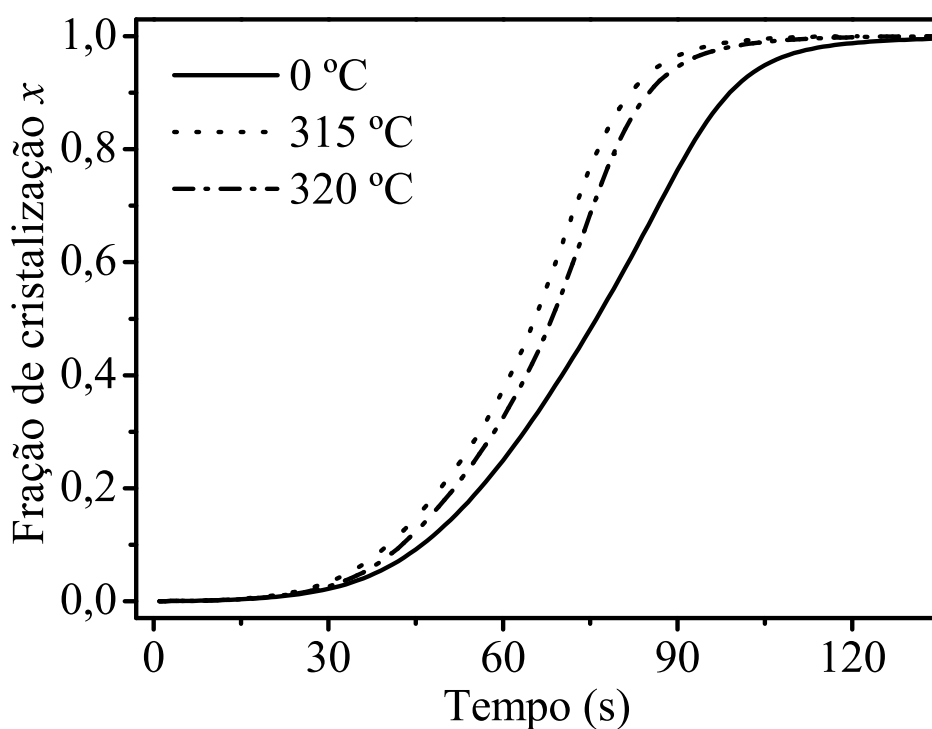


Figura 38: Fração de cristalização x , de 5 mg de amostras vítrea contendo 2% molar de óxidos do sistema ZBPO, tratada is termicamente por 30 min.: (0 °C) amostra não tratada, 315 °C e 320 °C. Os valores de temperaturas que constam nas legendas do gráfico são os valores nominais da temperatura de nucleação, sendo que os valores medidos são menores do que 3 °C abaixo do valor nominal. O erro experimental na determinação de x de 6 %.

Referências

- 1 ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. de F.; MAZALI, I. O. Vidros. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n. edição especial, p. 13–24, maio 2001.
- 2 DELBEN, J. R. J. *Estudo de propriedades térmicas, mecânicas e ópticas de vidros fluorocloroindatos*. Tese (Tese de doutorado) — Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, 2000.
- 3 FARIA, C. de O. *Simulação da cinética de crescimento de pontos quânticos semicondutores em vidros*. Dissertação (Dissertação de mestrado) — Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, 2000.
- 4 BROPHY, J. H.; ROSE, R. M.; WULFF, J. *Structure and properties of materials. Vol. 2 Thermodynamics of structure*. Estados Unidos da América: [s.n.], 1967.
- 5 ZIEMATH, E. C. *Caracterização de vidros e vitro-cerâmicas com composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$* . Tese (Tese de Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1990.
- 6 ADAM, J.-L. Fluoride glass research in france: fundamentals and applications. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 107, n. 2, p. 265–270, fev. 2001.
- 7 GONÇALVES, M. C. H. B. *Incorporação de espécies hidróxido em vidros de fluoretos. Sua natureza e influência nas propriedades físico-químicas*. Tese (Tese de doutorado) — Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior Técnico, out. 1993.
- 8 MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetics study on crystallization of glass by differential thermal analysis - Criterion on application of Kissinger plot. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 38-39, p. 741–746, 1980.
- 9 SILVA, M. A. P. et al. Synthesis and structural investigations on $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ glasses and transparent glass-ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Brasil, v. 63, n. 4, p. 605–612, abr. 2002.
- 10 BOUCHAOUR, Z. C. K. et al. New oxyfluoroniobate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, França, v. 351, n. 10-11, p. 818–825, abr. 2005.
- 11 LIU, F. et al. Investigation on crystallization kinetics and microstructure of novel transparent glass ceramics containing Nd:NaYF_4 nano-crystals. *Materials Science and Engineering: B*, China, v. 136, n. 2-3, p. 106–110, jan. 2007.
- 12 REBEN, M. et al. Thermal and structural studies of nanocrystallization of oxyfluoride glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Poland, v. 88, n. 1, p. 285–289, abr. 2007.

- 13 S'RODA, M. Effect of LaF_3 admixture on thermal stability of borosilicate glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Poland, v. 88, n. 1, p. 245–249, abr. 2007.
- 14 ROJAS, S. S. *Propriedades térmicas e estruturais do sistema CaB_4O_7 - CaB_2O_4 visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente*. Dissertação (Dissertação de mestrado) — Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2005.
- 15 GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 195, n. 1, p. 158–164, fev. 1996.
- 16 ARAUJO, E. B. de. Vidro: Uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 19, n. 3, p. 325–329, set. 1997.
- 17 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. [S.l.]: Harcourt College Publishers, 1978.
- 18 SPEYER, R. F. *Thermal analysis of materials*. School of Materials Science and Engineering Georgia Institute of Technology Atlanta, Georgia: CRC Press, Taylor and Francis Group, 1993. ISBN 978-8247-8963-3.
- 19 ARAÚJO, E. D. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Brasil, v. 20, n. 3, p. 359–362, 1998.
- 20 BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análise calorimétrica diferencial - dsc. *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 849–855, jan. 2002.
- 21 NASCIMENTO, M. L. et al. Can glass stability parameters infer glass forming ability? *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, n. 40-42, p. 3296–3308, out. 2005.
- 22 CABRAL, A.; CARDOSO, A.; ZANOTTO, E. Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. i. experimental test. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 320, n. 1-3, p. 1–8, jan. 2003.
- 23 AVRAMOV, I.; ZANOTTO, E.; PRADO, M. Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. II. Theoretical demonstration. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 320, n. 1-3, p. 9–20, jun. 2002.
- 24 FAN, G.; CHOO, H.; LIAW, P. A new criterion for the glass-forming ability of liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, n. 1, p. 102–107, nov. 2007.
- 25 SAAD, M.; POULAIN, M. Glass forming ability criterion. *Materials Science Forum*, França, v. 19-20, p. 11–18, 1987.
- 26 SOUFIANE, B. J. C. A.; MESSADDEQ, Y. Stabilization of fluoroindate glasses by magnesium fluoride and other heavy metal fluorides. *Química Nova*, Brasil, v. 21, n. 3, p. 368–369, maio-jun. 1998.
- 27 LU, Z.; BEI, H.; LIU, C. Recent progress in quantifying glass-forming ability of bulk metallic glasses. *Intermetallics*, v. 15, n. 5-6, p. 618–624, maio-jun. 2007.
- 28 CHEN, Q. et al. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, v. 433, n. 1-2, p. 155–160, jun. 2006.

- 29 XIA, M. et al. Evaluation of glass-forming ability for metallic glasses based on order-disorder competition. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 9, p. 1–3, set. 2006.
- 30 WEINBERG, M. C. Glass-formation and crystallization kinetics. *Thermochimica Acta*, v. 280-281, n. 1, p. 63–71, jul. 1996.
- 31 KOLMOGOROV, A. N. Statistical theory of crystallization of metals. *Izvestia Akademii Nauk SSSR Seriya Matematika*, v. 1, n. 3, p. 355–359, 1937.
- 32 JOHNSON, W. A.; MEHL, R. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans AIMME*, v. 135, p. 416–458, 1939.
- 33 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I General theory. *Journal of Chemical Physics*, v. 7, n. 12, p. 1103–1113, dez. 1939.
- 34 FARJAS, J.; ROURA, P. Modification of the kolmogorov-johnson-mehl-avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution. *Acta Materialia*, v. 54, n. 20, p. 5573–5579, dez. 2006.
- 35 FOKIN, V. M. et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: a 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 26-27, p. 2681–2714, ago. 2006.
- 36 RIAÑO, L. P. N. *Preparação e caracterização óptica de vidros dopados com terras raras contendo nanoestruturas de prata*. Tese (Tese de doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- 37 SANCHES, R. C. *Estudos não-isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros $20Li_2O80TeO_2$* . Dissertação (Dissertação de mestrado) — Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2007.
- 38 BANSAL, N. P. et al. Kinetics of crystallization of ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 glass by differential scanning calorimetry. *Journal of American Ceramic Society*, v. 66, n. 4, p. 233–238, abr. 1983.
- 39 VÁZQUEZ, J. et al. A theoretical method for the kinetic study of thermoanalytical data under non-isothermal regime.
- 40 VÁZQUEZ, J. et al. Theoretical study on the glass-crystal transformation and deduction of its kinetic parameters by dsd, using non-isothermal regime. *Physica B*, Puerto Real, v. 336, n. 3-4, p. 297–307, ago. 2003.
- 41 BANSAL, N. P. et al. Crystallization of fluorozirconate glasses. *Materials research bulletin*, Estados Unidos, v. 19, n. 5, p. 577–590, maio 1984.
- 42 VÁZQUEZ, J. et al. Theory on the thermoanalytical techniques in differential scanning calorimetry. Application to the crystallization of the semiconducting $Sb_{0,20}As_{0,32}Se_{0,48}$ alloy. *Physica Scripta*, v. 72, n. 2-3, p. 258–264, maio 2005.
- 43 KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Estados Unidos, v. 57, n. 4, p. 217–221, 1956.

- 44 OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, nov. 1965.
- 45 STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta*, v. 404, n. 1-2, p. 163–176, set. 2003.
- 46 JORAID, A. A. Limitation of the johnson-mehl-avrami (jma) formula for kinetic analysis of the crystallization of a chalcogenide glass. *Thermochimica Acta*, v. 436, n. 1-2, p. 78–82, jul. 2005.
- 47 MÁLEK, J. et al. The crystallization kinetics of InF_3 based glass. *Journal of Materials Science*, v. 30, n. 12, p. 3082–3086, jun. 1995.
- 48 MATUSITA, K. et al. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. *Journal of Materials Science*, Japão, v. 19, n. 1, p. 291–296, jan. 1984.
- 49 XIAOJIE, J.; RAY, C. S.; DAY, D. E. Nucleation and crystallization of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, Missouri, v. 74, n. 5, p. 909–914, maio 1991.
- 50 DELBEN, J. R. J. et al. Glass forming ability and thermal stability in the system $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-PrF}_3$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Brasil, v. 83, n. 2, p. 411–414, fev. 2006.
- 51 MARQUESI, A. R.; DELBEN, J. R. J.; DELBEN, A. A. S. T. Glass forming ability and thermal stability of oxyfluoride glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009. Artigo aceito para publicação.
- 52 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 4º. ed. New York: [s.n.].
- 53 REYNOSO, V. C. S. et al. Crystallization kinetics in phosphate sodium-based glass studied by dsc technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Brasil, v. 64, n. 1, p. 27–30, jan. 2003.
- 54 RAY, C. S.; DAY, W. H. D. E. Crystallization kinetics of a lithia-silica glass: effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques. *Journal of the American Ceramic Society*, Missouri, v. 74, n. 1, p. 60–66, jan. 1991.
- 55 RAY, C. S.; DAY, D. E. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass differential by thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, Missouri, v. 73, n. 2, p. 439–442, fev. 1990.
- 56 CANTOR, B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A*, Estados Unidos, v. 375-377, p. 213–218, 2004.
- 57 GU, X.; XING, L. Q.; HUFNAGEL, T. C. Glass-forming and crystallization of bulk metallic glass $(\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x})_{52,5}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Estados Unidos, v. 311, n. 1, p. 77–82, out. 2002.

- 58 VOIT, E. I.; VOIT, A. V.; SEGIENKO, V. I. Quantum-chemical justification of the structure of fluorozirconate glasses. *Glass physics and chemistry*, Russia, v. 27, n. 3, p. 195–203, 2001.
- 59 KAWAMOTO, Y.; SAKAGUCHI, F. Thermal properties and raman spectra of crystalline and vitreous BaZrF_6 , PbZrF_6 , and SrZrF_6 . *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Japão, v. 56, n. 7, p. 2138–2141, jul. 1983.
- 60 RAY, C. S.; FANG, X.; DAY, D. E. New method for determining the nucleation and crystal-growth rates in glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, Missouri, v. 83, n. 4, p. 865–872, abr. 2000.
- 61 RAY, C. S.; RANASINGHE, K. S.; DAY, D. E. Determining crystal growth rate-type of curves in glasses by differential thermal analysis. *Solid State Sciences*, Missouri, v. 3, n. 6, p. 727–732, ago.-set. 2001.
- 62 KADONO, K. Nonoxide glass-forming system-glass formation and structure, and optical properties of rare-earth ions in glasses. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Japão, v. 115, n. 5, p. 297–303, maio 2007.
- 63 De Hoff, R. T.; RHINES, F. N. Determination of number of particles per unit volume from measurements made on random plane sections; The general cylinder and the ellipsoid. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 221, p. 975, 1961.
- 64 JAMES, P. F. kinetics of crystal nucleation in lithium silicate-glasses. *Physics and chemistry of Glasses*, Inglaterra, v. 15, n. 4, p. 95–105, 1974.
- 65 ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Brasil, v. 104, n. 1, p. 70–72, ago. 1988.
- 66 ARAÚJO, E. D.; EIRAS, J. A.; HERNANDES, A. C. Studies on tellurite glasses using differential thermal analysis. *Journal of Materials Science Letters*, Brasil, v. 18, n. 10, p. 793–795, maio 1999.
- 67 ARAÚJO, E. D. et al. Determination of the nucleation rate of $50\text{Li}_2\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5\text{:xFe}_2\text{O}_3$ glass by differential thermal analysis. *Journal of Materials Science Letters (UK)*, Brasil, v. 17, n. 6, p. 497–499, mar. 1998.
- 68 MA, H. L.; MATECKI, M.; ZHANG, X. H. Determination of the nucleation and crystal growth rate curves of a chalcogenide glass from dsc experiments. *Journal of Materials Science Letters*, França, v. 16, n. 1, p. 21–22, jan. 1997.
- 69 BOTARFAIA, A.; LEGOUERA, M.; POULAIN, M. Nucleation and crystallization in fluorindate glasses. *International Journal of Thermal Sciences*, França, v. 41, n. 6, p. 157–162, 2002.
- 70 PĂCURARIU, C. et al. Kinetics of non-isothermal crystallization of some glass-ceramics based on bauxite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Romania, v. 88, n. 3, p. 647–652, jun. 2007.
- 71 PRATAP, A. et al. Kinetics of crystallization of amorphous $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Índia, v. 345–346, n. 10, p. 178–181, out. 2004.

- 72 YUAN, Z.-Z. et al. Kinetics study on non-isothermal crystallization of the metallic $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ glass. *Journal of Alloys and Compounds*, China, v. 407, n. 1-2, p. 163–169, jan. 2006.
- 73 POULAIN, M. Crystallization in fluoride glasses. *Thermochimica Acta*, v. 280-281, n. 1, p. 343–351, jul. 1996.
- 74 GAO, Y.-Q. et al. On the crystallization kinetics of $\text{Pd}_{80}\text{B}_4\text{Si}_{16}$ glass = sur la cinétique de cristallisation du verre $\text{Pd}_{80}\text{B}_4\text{Si}_{16}$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Japão, v. 81, n. 1-2, p. 135–139, abr. 1986.
- 75 LÓPEZ-ALEMANY, P. L. et al. Kinetic study on non-isothermal crystallization in glassy materials: application to the $\text{Sb}_{0.12}\text{As}_{0.40}\text{Se}_{0.48}$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 285, n. 1-2, p. 185–193, jun. 1999.
- 76 LIN, C.-C.; SHEN, P. Nonisothermal site saturation during transformations of Zn_2SiO_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 112, n. 2, p. 387–391, out. 1994.
- 77 VICTOR, A. R. *Vidros oxifluoretos - Nova composição*. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) — Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, out. 2007.
- 78 MATUSITA, K.; SAKKA, S.; MATSUI, Y. Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. *Journal of Materials Science*, Japão, v. 10, n. 6, p. 961–966, jun. 1975.
- 79 MOHARRAM, A. H.; EL-OYOUN, M. A.; ABU-SEHLY, A. A. Calorimetric study of the chalcogenide $\text{Se}_{72.5}\text{Te}_{20}\text{Sb}_{7.5}$ glass. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 34, n. 16, p. 2541–2546, ago. 2001.
- 80 SHELBY, J. E. *Introduction to glass science and technology*. 2°. ed. New York State College of Ceramics at Alfred University School of Engineering, Alfred, NY, USA: The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2005. ISBN 0-85404-639-9.
- 81 BABITSYNA, A. A.; EMEL'YANOVA, V. A. F. T. A. Quaternary fluorozirconate glasses containing aluminum trifluoride. *Glass Physics and Chemistry*, Russia, v. 28, n. 6, p. 424–432, nov. 2002.
- 82 PAN, Z. et al. Studies of Er^{3+} doped germanate-oxyfluoride and tellurium-germanate-oxyfluoride transparent glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Estados Unidos, v. 352, n. 8, p. 801–806, jun. 2006.
- 83 CHEN, Y. Y. abd D. et al. Investigation on crystallization and influence of Nd_{3+} doping of transparent oxyfluoride glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, China, v. 26, n. 13, p. 2761–2767, maio 2005.
- 84 DELBEN, J. R. J. et al. Thermal stability of fluorochloroindate glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Brasil, v. 75, n. 2, p. 637–642, fev. 2004.
- 85 BABITSYNA, A. A.; EMEL'YANOVA, T. A.; FEDOROV, V. A. Glass formation in the $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3\text{-3-BaF}_2\text{-NaF}$ system. *Glass Physics and Chemistry*, Russia, v. 27, n. 6, p. 512–519, nov. 2001.

- 86 DEJNEKA, M. The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 239, n. 1-3, p. 149–155, out. 1998.
- 87 MORTIER, M.; AUZEL, F. Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections. *Journal of Non-Crystalline Solids*, França, v. 256-257, p. 361–365, out. 1999.
- 88 ZANOTTO, E. D.; GALHARDI, A. Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Brasil, v. 104, n. 1, p. 73–80, ago 1988.
- 89 VOIT, E. I. et al. Relationship between the energy characteristics of formation of fluorozirconates. *Journal of Structural Chemistry*, Russia, v. 41, n. 206-211, p. 195–203, mar. 2000.
- 90 GOTOR, F. J.; CRISDO, J. M.; MÁLEK, J. Limitation of the augis and bennett method for kinetic analysis of the crystallization of glasses and conditions for correct use. *Journal of the American Ceramic Society*, Japão, v. 84, n. 8, p. 1797–1802, ago. 2001.
- 91 ROMERO, M.; MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. *Journal of the European Ceramic Society*, Espanha, v. 26, n. 9, p. 1647–1652, abr. 2006.
- 92 MÁLEK, J.; MITSUHASHI, T. Testing method for johnson-mehl-avrami equation in kinetic analysis of crystallization process. *Journal of the American Ceramic Society*, Japão, v. 83, n. 8, p. 2103–2105, ago. 2000.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)