

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**MOISÉS DE SOUZA ARANTES NETO**

**ESTUDO DA CINÉTICA DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS  
NA MATRIZ VÍTREA  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$**

ILHA SOLTEIRA

2016

**MOISÉS DE SOUZA ARANTES NETO**

**ESTUDO DA CINÉTICA DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS  
NA MATRIZ VÍTREA  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$**

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais como um dos requisitos para a obtenção do título de doutor.

**Prof. Dr. Keizo Yukimitu**

Orientador

ILHA SOLTEIRA

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Arantes Neto, Moisés de Souza.

A662e      Estudo da cinética de nucleação e crescimento de cristais na matriz vítrea  
teO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Moisés de Souza Arantes Neto. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016  
93 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia  
de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Engenharia de Materiais e Metalurgia,  
2016

Orientador: Keizo Yukimitu  
Inclui bibliografia

1. Vidros teluritos. 2. Análises térmicas. 3. Cristalização.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Estudo da cinética de nucleação e crescimento de cristais na matriz vítrea TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

AUTOR: MOISÉS DE SOUZA ARANTES NETO

ORIENTADOR: KEIZO YUKIMITU

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALURGICA pela Comissão Examinadora:

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

  
Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. NOELIO OLIVEIRA DANTAS  
Departamento de Física / Universidade Federal de Uberlândia

  
Prof. Dr. SALMO MOREIRA SIDEL  
Curso de Engenharia Civil / Fundação Universidade Federal do Tocantins, Campus Universitário de Palmas

Ilha Solteira, 18 de agosto de 2016

## **DEDICO**

À minha esposa Geane, minha companheira, mulher mais guerreira que já conheci, que compreendeu minha ausência sempre com muito amor e carinho; e às minhas filhas, Eduarda e Júlia que foram a inspiração e motivação para realizar este trabalho e voltar para casa.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Keizo Yukimitu por sua contribuição como orientador, pela amizade e pelas conversas que me fizeram crescer como profissional.

Ao Professor Joca que não mediu esforços para contribuir com este trabalho, às vezes com sacrifícios pessoais em meu benefício.

Ao Professor Eudes que se empenhou sem medidas para contribuir com a realização deste trabalho.

À todos os Professores do departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira que direta ou indiretamente ajudaram neste processo de doutoramento.

Aos colegas de doutorado que ajudaram a dividir as tristezas e angústias e somaram nas alegrias: João Borges, Lalo, Alex, Bacus, Daniel, Daniela, Elton Lima, Elton Souza, Fábio, Márcio, Fabrícia, Francine, Giovana, Gisele, Glauco, Michael (pirica), Nileia, Fernanda, Edi Carlos, Sebastião, Tayla, Luiz Rogério, Ariane, Idalci.

Aos meus amigos Eduardo e Isaac que me acolheram como um irmão na república, e depois se juntaram a nós os amigos Rafael e Luiz Henrique formando um ambiente agradável de amizade enquanto estive fora da minha casa. Sem o apoio desses amigos dificilmente teria continuado este trabalho.

Aos Professores e Técnicos da Universidade Federal do Tocantins que direta ou indiretamente deram suporte a esse trabalho. Em especial aos Professores e amigos que assumiram parte das minhas atividades e responsabilidades na Universidade: Prof. Salmo, Prof. Elton, Prof. Catalunha, Prof. Juan, Prof. Vailton, Prof. Heverton, Prof. Damião, Prof. Valtuir, Prof. Luciano, Prof. Marcelo, Prof. Girlene, Prof. Aurélio, Profa. Marilene, Profa. Elisandra e os Técnicos Igo e Deuel.

Aos amigos que sempre deram força e suporte para a realização deste trabalho: Paulo Rodrigues, Paulo Vitoriano, Rafael Rosa, Rafael Bosso, Juniezer, Joelson, Carlos Henrique, Sara, Camila e Gilberto.

Ao meu amigo Bacus, com que dividi as lutas do doutorado desde o primeiro dia de aula, obrigado pelo companheirismo e amizade.

À todos os meus familiares em especial à minha mãe Lúcia e meu pai Wilmondes, que sempre desejaram o meu sucesso.

À minha irmã Jamine e seu esposo Willy pela ajuda sem precedentes que me deram.

Aos meus sogros Wilson e Maria e meu cunhado Gianderson, que não mediram esforços para nos auxiliar nas horas mais difíceis.

E finalmente a todos que não foram nominados aqui, mas que fizeram parte desta luta. Muito obrigado!

## RESUMO

O avanço tecnológico das últimas décadas proporcionou avanços significativos tanto na obtenção quanto nas aplicações dos vidros. Estes materiais possuem aspectos fundamentais, as quais os colocam como alternativas viáveis para aplicações na óptica, em espelhos primários de telescópios e até dispositivos fotônicos de fibras em escala nanométricas. Os vidros à base de óxido de telúrio são uma opção para substituir ou melhorar as características de sistemas vítreos convencionais como os vidros silicatos. As propriedades ópticas e estruturais dos vidros teluritos têm direcionado as pesquisas para diversas aplicações. Neste trabalho amostras de vidros teluritos foram obtidas a partir da matriz  $80\text{TeO}_2 \cdot (20 - x)\text{WO}_3 \cdot (x)\text{Bi}_2\text{O}_3$  (mol %) preparadas pelo método de fusão/resfriamento. Estas amostras foram caracterizadas térmica e estruturalmente como objetivo de estudar o controle e distribuição do tamanho dos cristais na matriz vítrea por meio de duas etapas de tratamento térmico, estudar os processos de nucleação e crescimento de cristais e também estudar a cristalização induzida no vidro. Usando duas etapas de tratamento térmico obteve-se vitrocerâmicas com distribuição uniforme dos tamanhos dos cristais. Com a técnica de análise térmica diferencial (ATD), associada ao método de Matusita, os resultados indicaram que as amostras foram nucleadas durante o recozimento usado para retirar as tensões mecânicas remanescentes do processo de fusão/resfriamento. A cristalização induzida foi estudada usando a difração de Raios-X (DRX). Os resultados possibilitaram observar a formação de duas fases cristalinas após o tratamento térmico na temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , a fase  $\delta\text{-Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$  e a fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Com os tratamentos posteriores também foram formadas as fases  $\alpha\text{-TeO}_2$  e  $\gamma\text{-TeO}_2$ . O estudo da cristalização induzida também foi acompanhado pela Espectroscopia Raman, que possibilitou a identificação dos modos vibracionais dos polimorfos do  $\text{TeO}_2$ .

**Palavras – chave:** Vidros Teluritos; Análises Térmicas; Cristalização.



## ABSTRACT

The technological advance of the last decades has provided significant advances both in obtaining and in the applications of glass. These materials have fundamental aspects, which put them as viable alternatives for applications in optics, in primary mirrors of telescopes and even photonic devices fibers in nanometric scale. The glasses of tellurium oxide base are an option to replace or enhance the characteristics of conventional vitreous systems such as silicate glasses. Optical and structural properties of tellurite glasses have directed research for various applications. In this work, samples of tellurite glasses were obtained from the matrix  $80\text{TeO}_2 \cdot (20 - x)\text{WO}_3 \cdot x\text{Bi}_2\text{O}_3$  (mol%) prepared by the method of melting/cooling. These samples were characterized by thermal and structurally in order to study the control and size distribution of crystals in the glass matrix by two-step heat treatment, study the nucleation process and growth of crystals and study induced crystallization in the glass. Using two-step heat treatment was obtained glass-ceramics with uniform distribution of crystal sizes. With the differential thermal analysis (DTA) associated with Matusita method, the results indicated that the samples were nucleated during annealing used to remove the remaining mechanical stresses of the melting/cooling process. The induced crystallization was studied using X-ray diffraction (XRD). It was possible to observe the formation of two crystalline phases after the heat treatment at  $400^\circ\text{C}$ , the  $\delta\text{-Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$  and  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  phases. With subsequent treatments were also formed the  $\alpha\text{-TeO}_2$  and  $\gamma\text{-TeO}_2$  phases. The induced crystallization of the study was accompanied by Raman spectroscopy, which allowed the identification of vibrational modes of polymorphs of  $\text{TeO}_2$ .

**Keywords:** Tellurite Glasses; Thermal Analysis; Crystallization.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Efeito da temperatura na entalpia de formação dos vidros. ....	24
Figura 2 – Nucleação heterogênea entre um sólido e um líquido. ....	31
Figura 3 – Variação da energia livre com o raio da partícula para a formação de um núcleo sólido esférico a partir de um líquido. ....	33
Figura 4 – Variação da taxa de nucleação <b>I</b> e da taxa de crescimento <b>U</b> em função da temperatura. ....	36
Figura 5 – preparação, fusão e amostra após o recozimento .....	48
Figura 6 – Máquina de corte, politriz com o uso de lixas d'água e panos para polimento manual com as respectivas soluções com alumina. ....	49
Figura 7 – Amostras cortadas e polidas. ....	49
Figura 8 – Almofariz de ágata, peneiras para a separação das partículas e o pó resultante.....	50
Figura 9 – Forno utilizado para o tratamento térmico das amostras em pó e também em forma de disco.....	52
Figura 10 – Equipamento utilizado nas análises térmicas, na imagem da direita o detalhe do porta amostra e a referência.....	54
Figura 11 – Diagrama com os pontos das composições descritas na tabela 3.....	57
Figura 12 – (A) DTA das amostras TW, TWB5 e TWB10 com a identificação das suas temperaturas características. (B) DRX das amostras como preparadas, ou seja, sem tratamento térmico.....	58
Figura 13 – (A) DRX da amostra TWB5 com as duas etapas de tratamento térmico. (B) DRX da amostra TWB10 com as duas etapas de tratamento térmico (amostras em forma de disco).....	60

Figura 14 – (A) MEV da amostra TWB5 após as duas etapas de tratamento térmico. (B) MEV da amostra TWB10 após as duas etapas de tratamento térmico. ....	61
Figura 15 – (A) DRX da amostra TWB5 com as duas etapas de tratamento térmico. (B) MEV da amostra TWB5 com cristais com aproximadamente 6 $\mu\text{m}$ .....	62
Figura 16 – (A) imagem de microscópio óptico da amostra TWB5 com tamanhos aproximados dos cristais em 30 $\mu\text{m}$ (MEV). (B) imagem de microscópio óptico da amostra TWB5 com cristais com aproximadamente 6 $\mu\text{m}$ (MEV).....	63
Figura 17 – Curvas de DTA do vidro TWB5, para diferentes tamanhos de partículas e diferentes taxas de aquecimento.....	64
Figura 18 – Ajuste da curva experimental com tamanho de partícula entre 63 – 75 $\mu\text{m}$ com uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min.....	67
Figura 19 – Ajuste linear para o cálculo da energia de ativação do pico P1 da amostra com partícula entre 45 – 63 $\mu\text{m}$ .....	68
Figura 20 – Gaussianas referentes ao primeiro pico exotérmico de DTA para a amostra com tamanho de partícula entre 45 – 63 $\mu\text{m}$ , para as quatro taxas de aquecimento.....	70
Figura 21 – Cálculo do n para o pico P1 da amostra com tamanho de partícula entre 45 – 63 $\mu\text{m}$ . ....	71
Figura 22 – Cálculo de m para o pico P1 da amostra com tamanho de partícula entre 45 – 63 $\mu\text{m}$ . ....	72
Figura 23 – Difração de Raios-X do vidro TWB5 (disco de vidro) para diferentes temperaturas de tratamento térmico. ....	74
Figura 24 – Difração de raios-X do vidro TWB5 com tamanho de partícula < 38 $\mu\text{m}$ , para diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	76

Figura 25 – Monitoramento das fases cristalinas induzidas no vidro TWB5 para diferentes temperaturas de tratamento térmico. (a) disco de vidro e (b) partícula < 38 $\mu\text{m}$ . .....	78
Figura 26 – Curvas de DTA para diferentes temperaturas de tratamento térmico do vidro TWB5 com tamanho de partícula < 38 $\mu\text{m}$ . Todas as curvas foram gravadas com a taxa de aquecimento 10°C/min.....	80
Figura 27 – Espectros Raman do vidro TWB5 (partículas < 38 $\mu\text{m}$ ) tratado termicamente a diferentes temperaturas por 10 h.....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte de fazer vidro. ....	16
Tabela 2 – Principais estudos e desenvolvimentos de vidros nos últimos 300 anos.	17
Tabela 3 – Composição das amostras sintetizadas. ....	47
Tabela 4 – Temperaturas características para a amostra TWB5 variando a taxa de aquecimento e o tamanho das partículas.....	65
Tabela 5 – Valores das energias de ativação dos três primeiros picos, calculados para diferentes tamanhos de partículas. ....	69
Tabela 6 – Dados referentes aos valores de n e m para os picos P1, P2 e P3 .....	72
Tabela 7 – Dados das constantes de rede das fases $\delta$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\delta$ – $\text{Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$ e os valores obtidos com o refinamento de Rietveld após os respectivos tratamentos térmicos.....	79

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2.</b>	<b>FORMAÇÃO DOS VIDROS .....</b>	<b>23</b>
<b>2.1</b>	<b>Vidros.....</b>	<b>23</b>
2.1.1	<i>Transição Vítreas .....</i>	<i>24</i>
<b>2.2</b>	<b>Vitrocerâmica .....</b>	<b>25</b>
<b>3.</b>	<b>CRISTALIZAÇÃO .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1</b>	<b>Nucleação.....</b>	<b>28</b>
3.1.1	<i>Nucleação Homogênea .....</i>	<i>29</i>
3.1.2	<i>Nucleação Heterogênea .....</i>	<i>30</i>
3.1.3	<i>Barreiras de Energia para a Formação de um Núcleo.....</i>	<i>31</i>
<b>3.2</b>	<b>Crescimento de Cristais.....</b>	<b>35</b>
<b>4.</b>	<b>DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DA CINÉTICA DE NUCLEAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO .....</b>	<b>38</b>
<b>4.1</b>	<b>Taxa de cristalização isotérmica .....</b>	<b>39</b>
<b>4.2</b>	<b>Taxa de cristalização não – isotérmica.....</b>	<b>40</b>
<b>4.3</b>	<b>Método de Matusita .....</b>	<b>41</b>
<b>5.</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>47</b>
<b>5.1</b>	<b>Síntese dos vidros .....</b>	<b>47</b>
<b>5.2</b>	<b>Preparação da amostra em forma de disco.....</b>	<b>48</b>
<b>5.3</b>	<b>Preparação da amostra em forma de pó.....</b>	<b>50</b>
<b>5.4</b>	<b>Estudo do tamanho e dispersão dos cristais na matriz vítrea .....</b>	<b>51</b>
<b>5.5</b>	<b>Estudo da Cinética de Nucleação e Crescimento de Cristais.....</b>	<b>53</b>
<b>5.6</b>	<b>Estudo da Cristalização Induzida.....</b>	<b>54</b>
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>57</b>

<b>6.1</b>	<b>Síntese dos vidros .....</b>	<b>57</b>
<b>6.2</b>	<b>Estudo do tamanho e dispersão dos cristais na matriz vítrea .....</b>	<b>59</b>
<b>6.3</b>	<b>Estudo da cinética de nucleação e crescimento de cristais.....</b>	<b>63</b>
<i>6.3.1</i>	<i>Cálculo dos Parâmetros de Cristalização .....</i>	<i>66</i>
<b>6.4</b>	<b>Estudo da Cristalização Induzida.....</b>	<b>73</b>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>84</b>
<b>8.</b>	<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>86</b>
<b>9.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>87</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os primeiros relatos da utilização de vidros pelo homem foram feitos a partir de artefatos produzidos com vidros encontrados na natureza, as obsidianas, que é um vidro formado pelo resfriamento rápido de lavas vulcânicas, ricas em sílica, que se formam às margens do fluxo da lava. Esse vidro é geralmente preto ou cinza, mas outras cores são possíveis, dependendo da composição e das circunstâncias de sua formação. A Obsidiana tem sido usada desde os tempos pré-históricos na fabricação de ferramentas, armas, máscaras, espelhos e objetos de adorno. Os fragmentos afiados do vidro natural foram utilizados como lâminas, pontas de flechas e adagas. Os Egípcios consideravam o vidro natural como um material precioso, e como prova disso, nas tumbas dos Faraós foram encontrados colares feitos com as obsidianas <sup>1</sup>.

O registro da ocorrência do primeiro vidro produzido artificialmente não tem o seu descobrimento certo, mas Plínio, um naturalista romano, em sua enciclopédia *Naturalis Historia*, atribui aos Fenícios essa primeira ocorrência. Segundo ele, os Fenícios improvisavam fogões de blocos de salitre sobre a areia e depois de algum tempo sob o fogo observavam que escorria uma substância brilhante que se solidificava rapidamente <sup>2</sup>.

Em seu livro *Introduction to Glass Science and Technology*, Shelby sugere que a combinação de vários “ingredientes” favoreceu a formação acidental de um vidro. Ele relata que a partir da combinação de sal do mar, ossos utilizados junto com pedaços de madeira para fazer o fogo na areia da praia, foi suficiente para reduzir o ponto de fusão da areia, de forma a produzir um vidro bruto de baixa qualidade <sup>2</sup>.



Sob a ação do homem, o vidro segue sua trajetória pela civilização com importantes eventos na sua forma de fabricação e composição. Na Tabela 1, temos um resumo de alguns aspectos importantes e inovações na arte de fazer vidro <sup>3</sup>.

Tabela 1 – Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte de fazer vidro.

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a.C.	Síria	Primeira fabricação de vidros pelos Fenícios.
7000 a.C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos.
3000 a.C.	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos.
1000 a.C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas.
669-626 a.C.	Assíria	Formulações de vidros encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal.
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor.
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro.
1000-1100	Alemanha e França	Técnica de obtenção de vitrais.
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados coberto por uma camada de chumbo – antimônio: espelhos.
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies.

Fonte: Alves 2001

Com a publicação do livro *L'Arte Vitraria*, por Neri em 1612, que resumia a arte de fabricação do vidro, até então, começou a surgir a preocupação não apenas com as “receitas” de como fabricar os vidros, mas sim em acompanhar melhor os

processos físicos e químicos que envolviam tanto o fundido quanto o sólido formado, pois à época tais processos não eram compreendidos.

Nos últimos três séculos houve importantes desenvolvimentos na fabricação dos vidros e conseqüentemente nas suas aplicações tecnológicas. A Tabela 2 apresenta alguns dos principais estudos e desenvolvimentos na fabricação e utilização dos vidros <sup>3</sup>.

Tabela 2 – Principais estudos e desenvolvimentos de vidros nos últimos 300 anos.

Data	Estudos e desenvolvimentos
1765	Início da produção do vidro cristal.
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles.
1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis.
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano.
1863	Processo “Solvay” reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio.
1875	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância.
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos.
1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a

- construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio.
- 1886 Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro.
- 1915 A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro.
- 1920 Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros.
- 1926 Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto).
- 1932 Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no *Journal of American Chemical Society*.
- 1950- A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de  
1960 pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa.
- 1960 Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento.
- 1970 A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão.
- 1984 Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França.

Recentemente, os vidros e vitrocerâmicas foram identificados pela Academia Nacional de Engenharia (NAE, Washington, DC, EUA) como fundamentais para a maioria das realizações da engenharia deste século, a partir do desenvolvimento da transformação dos lasers de estado sólido e fibras ópticas de vidro por meio de muitas tecnologias com base em biomateriais, vidros para as tecnologias de imagem, filmes de vidro para dispositivos microeletrônicos, entre outros <sup>4; 5</sup>.

Dois aspectos fundamentais do vidro fizeram dele um material único para resolver alguns problemas da engenharia ao longo dos milênios. O primeiro aspecto são as suas propriedades, especialmente as propriedades ópticas, que podem ser melhoradas numa ampla faixa, por meio de um controle cuidadoso da sua composição, e o segundo aspecto, é que o vidro pode ser facilmente usado em uma grande variedade de produtos, desde grandes segmentos com diâmetros de 100 m usados em espelhos <sup>6</sup> primários de telescópios, até dispositivos fotônicos de fibras em escala nanométricas <sup>7</sup>.

A utilização da sílica como matriz vítrea destaque-se entre os mais variados tipos de aplicações, como por exemplo, em amplificadores ópticos ou em fibras ópticas <sup>8; 9; 10</sup>, porém há a utilização de outras composições vítreas para completar ou substituir as aplicações usando os vidros silicatos. Podemos destacar entre esses candidatos a utilização dos vidros fluoretos <sup>11</sup>, vidros fosfatos <sup>12</sup>, vidros calcogenetos <sup>13</sup> e os vidros teluritos. Entretanto, os vidros fosfatos não aceitam altas concentrações de terras raras em sua composição, os vidros fluoretos absorvem água, ou seja, são higroscópicos e os calcogenetos não são fáceis de serem preparados. Neste sentido, os vidros à base de óxido de telúrio <sup>14</sup>, se tornam uma opção viável, para substituir ou melhorar as características de sistemas vítreos convencionais como os vidros silicatos, por exemplo.

Os vidros teluritos são de grande interesse na aplicação em dispositivos ópticos por apresentarem ampla região de transparência óptica, desde a região do visível até a região do infravermelho, alto índice de refração e baixas temperaturas de fusão <sup>15</sup>. No entanto, é difícil formar um vidro apenas com  $\text{TeO}_2$ , sendo necessário a utilização de outros óxidos formadores ou modificadores como o  $\text{WO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  entre outros. Estes vidros possuem alto índice de refração e uma não-linearidade de terceira ordem, o que pode encontrar aplicações para dispositivos ópticos e poderiam ser usados como amplificador de fibra óptica, ou em comunicação óptica <sup>16</sup>.

As propriedades ópticas e estruturais dos vidros teluritos têm direcionado as pesquisas atuais para aplicações diversas, como por exemplo: a caracterização de novos vidros à base de  $\text{TeO}_2$  para a aplicação em fotônica <sup>16</sup>; alteração das propriedades físicas e ópticas dos vidros teluritos com a quantidade de  $\text{ZnO}$  <sup>17</sup>; utilização de vidros teluritos na fabricação de fibras ópticas <sup>18</sup>; utilização de vidros de base  $\text{Te}_2 - \text{WO}_3$  na fabricação de guias de ondas ópticas <sup>19</sup>; utilização do sistema vítreo  $\text{BiO}_{1,5} - \text{WO}_3 - \text{TeO}_2$  para a investigação das propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem <sup>20; 21</sup>; filmes finos de  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  com nanopartículas de Si incorporadas foram analisados com a possibilidade de aplicação como sensores ópticos <sup>22</sup>; fabricação do núcleo de fibra com telúrio dopado com bismuto, onde foi observado uma conversão de frequência não-linear <sup>23</sup>; estudo da estrutura e propriedades do vidro de base  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$  variando a quantidade de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  <sup>24</sup>; a influência na cristalização do vidro  $\text{TeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  variando a quantidade de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  <sup>25</sup>; caracterização e crescimento de cristais na vitrocerâmica transparente de  $\text{TeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  <sup>26</sup>; uma revisão sobre as propriedades estruturais, ópticas e térmicas de vidros à base de óxido de telúrio,

para aplicações em fibras e guias de ondas <sup>27</sup> e estudo da fotoluminescência em vidros teluritos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  <sup>28</sup>.

Neste ponto, é importante ressaltar as características do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . O óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) é um semicondutor com várias propriedades de interesse, tais como, alto índice de refração, elevada resposta fotocondutora, luminescência e alta condutividade de oxigênio, potencialmente úteis como revestimentos ópticos, elétrodos de células de combustível de óxido sólido (SOFC), supercapacitores, fotocatalisadores ativados por luz visível, e sensores de gás. O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  apresenta cinco polimorfos principais:  $\alpha$  (monoclínico),  $\beta$  (tetragonal),  $\gamma$  (cúbica de corpo centrado),  $\delta$  (cúbica de face centrada), e  $\epsilon$  (ortorrômbica), com diferentes propriedades físicas. O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  é um semicondutor de *gap* com valores entre 2,85 eV e 3,25 eV <sup>29</sup>.

A grande maioria das aplicações citadas anteriormente não seria possível, sem um estudo detalhado das propriedades térmicas e estruturais dos vidros para compreender os processos que envolvem a nucleação e o crescimento de cristais, não fosse realizado. Trabalhos que discutem as propriedades térmicas dos vidros utilizam métodos de análises isotérmicas e não isotérmicas <sup>30; 31</sup>. O método não-isotérmico oferece algumas vantagens em relação ao método isotérmico, pois os experimentos podem ser realizados em menos tempo e em uma ampla faixa de temperatura. Outra vantagem é que algumas transformações de fase ocorrem tão rapidamente que não poderiam ser observadas sob condições isotérmicas <sup>32; 33</sup>. Portanto, entender os processos de nucleação e crescimento de cristais é de fundamental importância para acompanhar a evolução das fases cristalinas na estrutura amorfa e os efeitos da sua formação nas propriedades físicas e térmicas dos vidros.

Neste trabalho as amostras de vidros teluritos foram obtidas a partir da matriz  $80\text{TeO}_2 \cdot (20 - x)\text{WO}_3 \cdot (x)\text{Bi}_2\text{O}_3$  (mol %) preparadas pelo método de fusão/resfriamento. Estas amostras foram caracterizadas térmica e estruturalmente com os seguintes objetivos: estudar o controle e distribuição do tamanho dos cristais na matriz vítrea por meio de duas etapas de tratamento térmico, estudar os processos de nucleação e crescimento de cristais e estudar a cristalização induzida no vidro.

## 2. FORMAÇÃO DOS VIDROS

### 2.1 Vidros

No artigo *The Atomic Arrangement in Glass* publicado por Zachariasen<sup>34</sup> em 1932 foi proposto que o arranjo atômico dos vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade, e que esse era um fator determinante para a diferenciação entre um cristal e um vidro.

Na realidade, a partir da definição feita por Zachariasen<sup>34</sup>, outras foram sendo incorporadas até chegarmos às definições que temos atualmente. Na comunidade científica não há uma definição que seja consensual, mas o que se pode perceber, na busca por uma definição mais apropriada é que a maioria apresenta duas características comuns entre si: primeira, o vidro não tem um arranjo atômico periódico de longo alcance e segunda, todo vidro exibe um comportamento conhecido como transição vítrea. Estas duas características podem ser observadas nas definições a seguir:

O vidro é um sólido não cristalino que exibe o fenômeno da transição vítrea<sup>35</sup>.

O vidro é um sólido amorfo completamente sem arranjo atômico e periódico de longo alcance e exibe uma região de transição vítrea<sup>2</sup>.

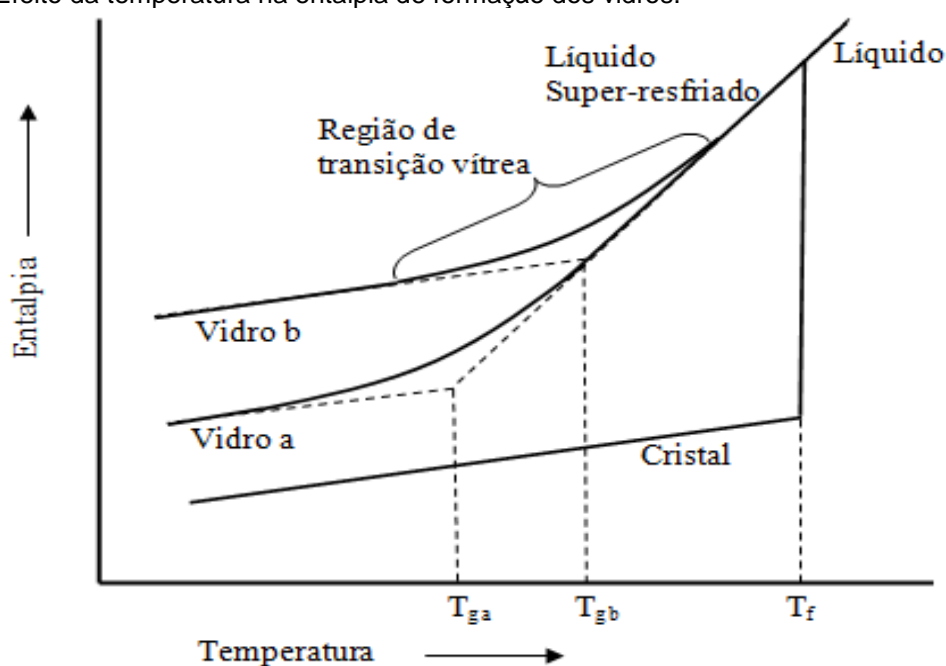
As duas definições anteriores apresentam mais duas características necessárias para a definição de um vidro, apresenta uma ausência de simetria e periodicidade no arranjo atômico de longo alcance e a transição vítrea. A próxima seção irá tratar justamente do fenômeno da transição vítrea citado nas definições anteriores.



### 2.1.1 Transição Vítre

O estudo do comportamento da transição vítrea pode ser entendido pela observação detalhada da Figura 1. O resfriamento, em qualquer temperatura abaixo da temperatura de fusão de um cristal normalmente resultaria na conversão do material para o estado cristalino, com a formação de um arranjo atômico periódico de longo alcance, se isso ocorrer, a entalpia irá diminuir abruptamente para um valor apropriado de um cristal. Continuando o resfriamento do cristal irá resultar em uma diminuição adicional na entalpia <sup>2</sup>.

Figura 1 – Efeito da temperatura na entalpia de formação dos vidros.



Fonte: Shelby, 2005 (modificada) <sup>2</sup>.

Por outro lado, se o líquido for resfriado em uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do cristal sem ocorrer a cristalização, um líquido super-resfriado é obtido. A estrutura do líquido continua a se rearranjar com a diminuição da temperatura, mas sem uma diminuição abrupta na entalpia devido ao

rearrançamento estrutural descontínuo ocorrer. Como o líquido é resfriado, a viscosidade aumenta ainda mais. Este aumento na viscosidade torna-se tão grande que os átomos não podem mais se rearranjar completamente em uma estrutura de um líquido em equilíbrio durante o tempo permitido pelo experimento. A entalpia começa a desviar para uma linha de equilíbrio, acompanhando uma diminuição gradual na inclinação da curva, até tornar-se determinada pela capacidade calorífica de um líquido congelado, ou seja, a viscosidade torna-se tão grande que a estrutura do líquido fica fixa e não mais depende da temperatura <sup>2</sup>.

A região de temperatura situada entre os limites onde a entalpia é a de um líquido em equilíbrio e a de um sólido congelado é conhecida como região de transição vítrea. Se extrapolarmos a linha do vidro formado e o líquido super-resfriado, na sua intersecção teremos definida a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A temperatura de transição vítrea varia com a taxa de resfriamento, conforme observado na Figura 1. Uma taxa de resfriamento mais rápida desloca a  $T_g$  para temperaturas mais altas ( $T_{gb}$ ) e, por outro lado, uma taxa de resfriamento mais baixa irá deslocar a  $T_g$  para temperaturas mais baixas ( $T_{ga}$ ) <sup>2</sup>.

## 2.2 Vitrocerâmica

A primeira vitrocerâmica foi observada na década de 1960 <sup>36</sup>. Desde então, o estudo da cristalização parcial e controlada em vidros tem sido de grande interesse. As vitrocerâmicas têm uma grande variedade de aplicações: desde aeroespaciais (janelas, anéis, detectores de raios gama) até aplicações biomédicas (instrumentos médicos, implantes dentários e como substituição de pequenas áreas de um osso). Outra aplicação das vitrocerâmicas no dia-a-dia, são em painéis e lareiras, por

exemplo <sup>37</sup>. As vitrocerâmicas comerciais mais comuns são baseadas em silicato de lítio, alumino-silicato de lítio, alumino-silicato de magnésio, alumino-silicato de sódio e minerais naturais. As vitrocerâmicas oferecem uma resistência maior do que os vidros podendo ser produzidas com tamanhos de grãos muito pequenos e uniformes, não possuindo poros. Formas complexas podem ser feitas utilizando os processos tradicionais de formação do vidro <sup>2</sup>.

Uma das técnicas utilizadas para a produção de uma vitrocerâmica é por meio de tratamento térmico de um material vítreo em temperaturas variadas. O primeiro tratamento térmico forma os pontos de nucleação dos cristais, enquanto o segundo tratamento térmico ocorre a uma temperatura maior, crescem os núcleos em forma de cristais com um tamanho específico. Esta técnica de processamento da vitrocerâmica permite produzir cristais na matriz do vidro com densidade, tamanho e distribuição de tamanho controlado. A forma dos cristais depende do tipo de crescimento que ocorre no sistema vítreo e a composição química do cristal. Como as vitrocerâmicas são materiais não porosos e, geralmente, contêm uma fase do vidro, que têm um elevado grau de translucidez e em alguns casos, elas podem também ter uma boa transparência. Também é possível produzir vitrocerâmicas opacas. A opacidade da vitrocerâmica depende da composição química, da microestrutura dos cristais crescidos na matriz vítrea e da compatibilidade e/ou incompatibilidade do índice de refração entre as fases cristalinas e vítrea <sup>38</sup>. Também tem sido demonstrado que não só as propriedades ópticas são modificadas pela presença de cristais, mas também as propriedades mecânicas. De fato, a dureza de uma vitrocerâmica foi aumentada com a presença de uma fase cristalina, em comparação com a do vidro precursor <sup>39</sup>.

Esses materiais são essencialmente matrizes vítreas com a presença de microcristais que podem ser induzidos na matriz de várias maneiras, sendo que a utilização de tratamentos térmicos controlados a mais utilizada. Em geral, é conveniente obter microcristais com o índice de refração próximo ao índice de refração do vidro de tal maneira que a dispersão da luz seja mínima na interface vidro/cristal. Em dois trabalhos publicados por Hu<sup>17; 18</sup>, são relatados os procedimentos adotados na preparação de vitrocerâmicas transparentes com matriz vítrea de  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ . Para obter vitrocerâmicas como essas é importante conhecer e entender o mecanismo de nucleação e crescimento de cristais no interior da matriz vítrea<sup>40</sup>.

### 3. CRISTALIZAÇÃO

O termo “cristalização” é uma combinação de dois processos: a nucleação e o crescimento do cristal. A cristalização inicia-se com a presença de um núcleo (nucleação) em que o cristal irá crescer posteriormente (crescimento de cristal) com um tamanho detectável. O núcleo pode ser homogêneo, formado espontaneamente dentro da massa fundida, ou heterogêneo, formado na superfície devido à existência de imperfeições, como, uma impureza, parede do cadinho, etc. Se não houver núcleos presentes, o crescimento do cristal não pode ocorrer e o material vai formar um vidro. Mesmo se alguns núcleos estiverem presentes, mas não houver crescimento, o tamanho extremamente pequeno e baixa fração do volume dos núcleos, impede a sua detecção, de modo que o sólido é, para todos os efeitos práticos, ainda um vidro <sup>2</sup>.

#### 3.1 Nucleação

A nucleação de um cristal é a formação de partículas capazes de crescerem espontaneamente em cristais maiores de uma fase sólida mais estável. Estas primeiras partículas são chamadas núcleos, e podem se formar a partir de partículas sólidas (ou impurezas) já presentes no sistema (nucleação heterogênea) ou também podem ser geradas espontaneamente (nucleação homogênea). Estes dois tipos de nucleação citados serão melhor apresentados nas próximas seções <sup>2</sup>.

O surgimento de pequenos aglomerados ou embriões são o ponto de partida para o desenvolvimento de regiões ordenadas. O tamanho desses embriões muda constantemente e são criados ou destruídos dependendo das flutuações estruturais

produzidas por agitação térmica. Observa-se que existe um tamanho crítico do embrião que dará origem a uma nova fase cristalina denominada núcleo<sup>40</sup>.

A nucleação é uma etapa do processo de cristalização em que embriões são formados tornando-se núcleos cristalinos em grande número. Ela é composta de três fases: reunião de certas espécies de átomos por difusão ou outro tipo de movimento; mudança estrutural em uma ou mais estruturas intermediárias instáveis e a formação de núcleos da nova fase. Cada uma dessas fases apresenta uma energia de ativação característica, e a fase de maior energia de ativação representa a etapa limitante da nucleação<sup>40</sup>.

Conforme citado no início desta seção, a nucleação pode ser classificada como nucleação homogênea ou nucleação heterogênea, dependendo da origem dos primeiros núcleos formados.

### **3.1.1 Nucleação Homogênea**

A teoria clássica da nucleação aborda o processo de nucleação homogênea, onde são formados os núcleos com igual probabilidade em todo o volume do material fundido. Os núcleos são extremamente pequenos e, pelo menos, para o caso da nucleação homogênea, geralmente não são detectados diretamente. A velocidade de nucleação,  $I$  (o número de núcleos por unidade de volume formado por unidade de tempo), então é determinada dividindo-se a concentração de núcleos pelo tempo total do tratamento isotérmico à temperatura de nucleação<sup>2</sup>.

### 3.1.2 Nucleação Heterogênea

No caso da nucleação heterogênea, os núcleos vão se formar em sítios preferenciais, tais como impurezas, bolhas ou grãos. Devido a esta superfície externa, a energia efetiva da superfície é reduzida e, assim, a barreira de energia livre também é reduzida. Em consequência, a nucleação é facilitada. A energia livre necessária para a nucleação heterogênea é igual ao produto da nucleação homogênea pela função do ângulo de contato <sup>2</sup> (Figura 2):

$$\Delta G_{\text{heterogênea}} = \Delta G_{\text{homogênea}} * f(\theta) \quad (1)$$

onde  $f(\theta)$  é:

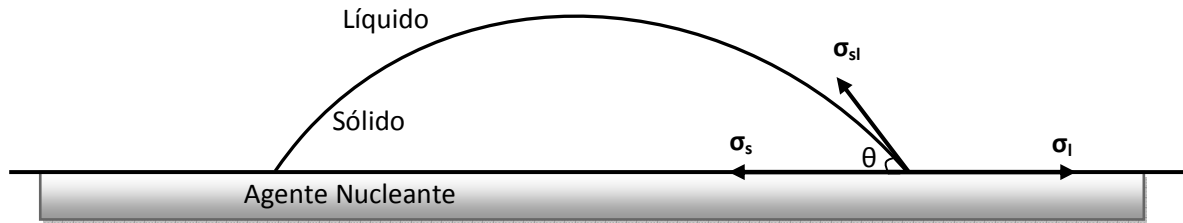
$$f(\theta) = \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \cos(\theta) - \frac{1}{4} \cos^3(\theta) \quad (2)$$

No encontro das três superfícies o equilíbrio das tensões é dado por:

$$\sigma_s = \sigma_l - \sigma_{sl} \cos \theta \quad (3)$$

onde  $\sigma_s$  é a tensão superficial entre o agente nucleante e o sólido,  $\sigma_l$  é a tensão superficial entre o agente nucleante e o líquido,  $\sigma_{sl}$  é a tensão superficial entre o sólido e o líquido e  $\theta$  é o ângulo de contato. A Figura 2 ilustra a interface entre o agente nucleante, o sólido e o líquido.

Figura 2 – Nucleação heterogênea entre um sólido e um líquido.



Fonte: Campos, 2002 (modificada) <sup>41</sup>.

A barreira de energia necessária para a nucleação heterogênea é então reduzida pela presença da superfície externa. O ângulo do líquido determina a facilidade de nucleação, enquanto o raio crítico do núcleo permanece inalterado. No entanto, o volume pode ser significativamente menor para a nucleação heterogênea, devido ao ângulo do líquido afetar a forma do agrupamento <sup>2</sup>.

### 3.1.3 Barreiras de Energia para a Formação de um Núcleo

Existem duas barreiras de energia para a formação de um núcleo. Em primeiro lugar, a barreira termodinâmica que envolve a mudança de energia livre em um sistema quando um núcleo é formado. Em segundo lugar, a barreira cinética que é o resultado da exigência da massa a ser movida ou rearranjada no espaço, para permitir o crescimento de uma partícula ordenada (um cristal) a partir de um líquido desordenado <sup>2</sup>. O processo global é descrito pela expressão:

$$I = A \exp[-(\Delta G^* + \Delta G_D)/kT] \quad (4)$$



onde **A** é uma constante,  $\Delta G^*$  e  $\Delta G_D$  são as barreiras de energia livre termodinâmicas e cinéticas de nucleação, respectivamente, **k** é a constante de Boltzmann e **T** é a temperatura absoluta (K). Neste caso,  $\Delta G^*$  é o trabalho necessário para formar um núcleo de tamanho crítico, isto é, aquele que vai crescer, em vez de redissolver-se na massa fundida.

### Barreira Termodinâmica

A energia essencial em qualquer mudança de fase é a diferença na energia livre entre a fase inicial e a fase final a ser formada, e esta representa a barreira termodinâmica para a cristalização. A energia livre do volume pode ser atribuída para a fase do volume e uma energia superficial para a região da interface. A variação de energia livre pode ser expressa pelas equações a seguir<sup>42; 43</sup>:

$$\Delta G = \Delta G^{\text{volume}} + \Delta G^{\text{interface}} \quad (5)$$

ou

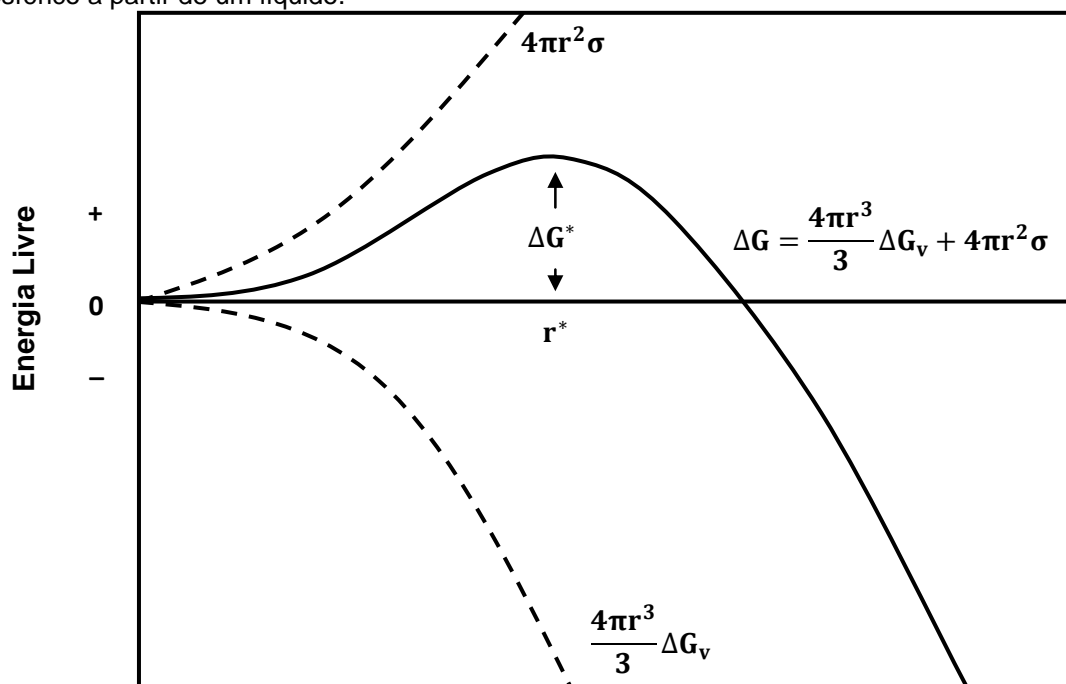
$$\Delta G = V\Delta G_v + A\sigma \quad (6)$$

onde  $\Delta G$  é a variação da energia que leva a uma transformação de fase,  $\Delta G_v$  é a diferença de energia livre de Gibbs entre o estado líquido e o sólido, **V** e **A** são o volume e a área dos cristais, respectivamente, e  $\sigma$  é a tensão superficial entre as duas fases. No caso da formação de um núcleo esférico de uma forma homogênea, a Equação 6 pode ser explicitamente escrita como<sup>43</sup>:

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3}{3}\Delta G_v + 4\pi r^2\sigma \quad (7)$$

em que  $r$  é o raio do núcleo. A Equação 7 pode ser representada graficamente em função do raio do núcleo como ilustrado a seguir <sup>2</sup>:

Figura 3 – Variação da energia livre com o raio da partícula para a formação de um núcleo sólido esférico a partir de um líquido.



Fonte: Zarzycki, 1991 (modificada) <sup>44</sup>.

A curva com energia negativa representa o termo de volume e a curva de energia positiva representa o termo de superfície. Quando essas duas curvas são adicionadas, o gráfico resultante mostra um máximo global. Este máximo na  $\Delta G$  corresponde à energia mínima necessária para formar um núcleo com um raio estável. O raio desse núcleo é comumente chamado de "raio crítico" e indicado como  $r^*$ . Núcleos com raio menor que o raio crítico são instáveis e tendem a ser dissolvidos espontaneamente na matriz, enquanto núcleos com  $r$  maior do que  $r^*$  crescem <sup>37</sup>.

O raio crítico pode ser expresso usando  $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$ , da seguinte forma:

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (8)$$

A energia necessária para formar um núcleo com raio crítico pode ser definida como:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (9)$$

### Barreira Cinética

A barreira cinética de cristalização,  $\Delta G_D$ , geralmente é discutida em termos da viscosidade e do coeficiente de difusão efetivo " $D$ ", que pode ser escrito como:

$$D = \frac{kT\lambda^2}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \quad (10)$$

em que  $D$  é o coeficiente de difusão efetivo,  $k$  representa a constante de Boltzmann,  $h$  é a constante de Planck,  $\lambda$  é a distância interatômica e  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin (K).

Para interpretar a difusão efetiva em função da viscosidade, a equação de Stokes – Einstein pode ser empregada <sup>2</sup>:

$$D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta} \quad (11)$$

em que  $\eta$  é a viscosidade a uma dada temperatura  $T$ . Igualando as equações 10 e 11, e substituindo o resultado, junto com a equação 9, na equação 4, temos:

$$I = \frac{Ah}{3\pi\lambda^3\eta} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2 kT}\right) \quad (12)$$

### 3.2 Crescimento de Cristais

Como visto para a nucleação, duas barreiras distintas devem ser superadas para o processo de crescimento: a barreira termodinâmica ( $\Delta G_c$ ) e a barreira cinética ( $\Delta G_a$ ), também chamada de energia de ativação. A equação relacionada com o crescimento de cristal pode ser expressa como:

$$U = a_0 v \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{v\Delta G_c}{kT}\right)\right] \quad (13)$$

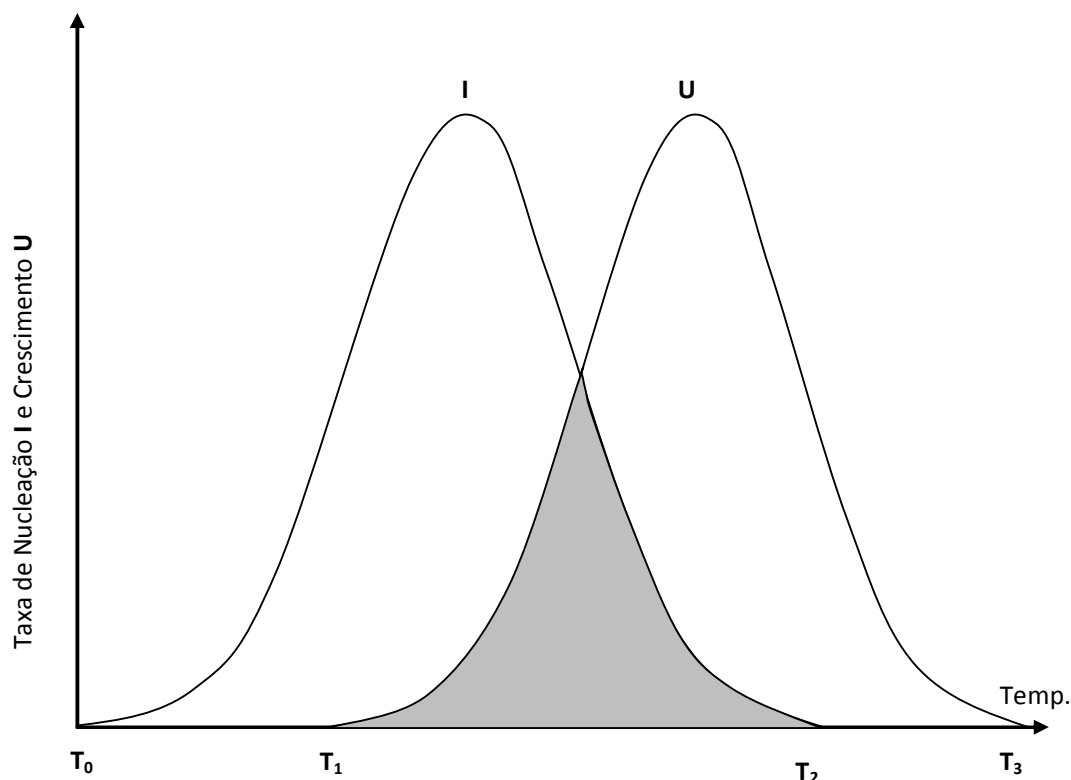
onde  $\Delta G_a$  e  $\Delta G_c$  são as barreiras cinética e termodinâmica para o crescimento de cristais, respectivamente,  $a_0$  é a distância de separação interatômica e  $v$  a frequência de salto do átomo <sup>45</sup>.

Usando o mesmo argumento que aquele mostrado na nucleação e, conseqüentemente, definindo a barreira cinética utilizando a equação de Stokes – Einstein, a taxa de crescimento  $U$  pode ser escrita como <sup>46</sup>:

$$U = \left(\frac{kT}{3\pi a_0^2 \eta}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_c}{kT}\right)\right] \quad (14)$$

A Figura 4 mostra a taxa de nucleação  $I$  (quantidade de núcleos produzidos por unidade de volume por unidade de tempo) e a taxa de crescimento  $U$  (taxa de crescimento dessas partículas) em função da temperatura.

Figura 4 – Variação da taxa de nucleação **I** e da taxa de crescimento **U** em função da temperatura.



Fonte: Zarzycki, 1991 (modificada) <sup>44</sup>.

O processo de nucleação tem início em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea  $T_g$ , os núcleos são formados em temperaturas entre  $T_0$  e  $T_2$ . A formação de núcleos é condição necessária para o crescimento de cristais. Teoricamente é possível que o crescimento de cristais ocorra em temperaturas entre  $T_1$  e  $T_3$ , porém a região hachurada, entre  $T_1$  e  $T_2$ , é que possibilita a cristalização. Assim a cristalização irá depender de como as curvas da nucleação e do crescimento irão se sobrepor. Outro fator que contribuirá para a cristalização são os valores absolutos de  $I$  e  $U$  na região de sobreposição das curvas.

Como a cristalização depende de como as curvas da taxa de nucleação e taxa de crescimento se sobrepõem, podemos ter as seguintes considerações:

- ✓ Quando a região entre  $T_1$  e  $T_2$  é pequena, não ocorrerá cristalização perceptível;

- ✓ Quando ocorre uma superposição razoável na região hachurada e as taxas **I** e **U** são grandes, há uma grande possibilidade de uma cristalização completa;
- ✓ Quando a taxa de nucleação é grande e a taxa de crescimento é pequena, no intervalo entre **T<sub>1</sub>** e **T<sub>2</sub>**, então formará um material parcialmente cristalino, com cristais pequenos;
- ✓ Quando a taxa de nucleação é pequena e a taxa de crescimento é grande, no intervalo entre **T<sub>1</sub>** e **T<sub>2</sub>**, então o material terá um pequeno número de cristais na matriz amorfa <sup>40</sup>.

#### 4. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DA CINÉTICA DE NUCLEAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO

A base teórica para a utilização do DSC (calorimetria exploratória diferencial) ou DTA (análise térmica diferencial) para o estudo das taxas de cristalização foi desenvolvida de forma independente por Johnson, Mehl e por Avrami <sup>2</sup>. O comportamento da cinética de cristalização do vidro pode ser acompanhado pela obtenção de alguns parâmetros, usando dois métodos de medidas: isotérmico e não-isotérmico. Em geral, as medidas isotérmicas têm resultados mais precisos, porém análises não-isotérmicas se mostram com maior aplicação por usarem um menor tempo de análise e podem ser realizadas em um amplo intervalo de temperatura.

O modelo proposto por Johnson – Mehl – Avrami – Kolmogorov (JMAK) <sup>47; 48;</sup> <sup>49</sup> diz que, um sistema passível de transformação de fase é composto por embriões da nova fase, que são arranjos aleatórios e transitórios de moléculas, formados a partir da síntese do vidro ou formados a partir de tratamentos térmicos específicos, com composições semelhantes às moléculas da nova fase. No início da mudança de fase alguns desses embriões começam a crescer, adquirem estabilidade termodinâmica e não se dissolvem, atingindo um tamanho crítico e transformando-se em núcleos. O número de embriões vai decaindo com o passar do tempo por conta de dois mecanismos. Em um deles os embriões se transformam em núcleos e no outro os embriões são absorvidos por núcleos em crescimento. Portanto, a descrição por processos isotérmicos ou não-isotérmicos da cristalização ocorre devido às aglomerações de núcleos em crescimento <sup>50</sup>.

#### 4.1 Taxa de cristalização isotérmica

A porção cristalina alcançada por um material aquecido isotermicamente, estabelecida pela teoria de JMAK, pode ser relacionada com o tipo de nucleação e crescimento de cristais<sup>51</sup>. Assim, a equação de JMAK que descreve transformações isotérmicas no estado sólido tem a seguinte forma:

$$x = 1 - \exp[-(JT)^n] \quad (15)$$

onde **J** é a taxa de reação efetiva, dada por:

$$J = \nu \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (16)$$

em que  **$\nu$**  é uma constante pré-exponencial, **R** é a constante dos gases, **T** é a temperatura absoluta, **E** é a energia de ativação efetiva para o processo de cristalização total, o qual combina as porções de nucleação e de crescimento na cristalização, e **n** é o parâmetro de Avrami<sup>2</sup>.

Com um aquecimento rápido da amostra em um DSC na temperatura desejada, e acompanhando a evolução do fluxo de calor durante o processo de cristalização em função do tempo é possível usar a equação JMAK para determinar os valores de **J** e **n** a uma temperatura constante. Reorganizando a equação JMAK, temos a seguinte expressão<sup>2</sup>:

$$\ln(1 - x) = -(JT)^n \quad (17)$$



que também pode ser expressa como:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln(J) + n \ln(t) \quad (18)$$

Um gráfico de  $\ln[-\ln(1-x)]$  versus  $\ln(t)$  para uma série de temperaturas produz linhas paralelas correspondentes. Cada linha tem uma inclinação para  $n$  e intercepta  $\ln(J)$  em cada temperatura. Um gráfico de  $\ln(k)$  versus  $1/T$  produz uma linha reta com uma inclinação de  $-E/R$ . O valor de  $x$  é igual à área fracionada sob o pico de cristalização exotérmico em função do tempo a essa temperatura <sup>2</sup>.

#### 4.2 Taxa de cristalização não – isotérmica

O método descrito na seção anterior é o caso isotérmico, muitas vezes demorado e difícil de ir até o fim ao longo de um amplo intervalo de temperatura. Uma maneira mais simples foi desenvolvida por Kissinger. Ela é baseada na determinação da temperatura de máximo do pico exotérmico associado à cristalização,  $T_p$ , para amostras aquecidas em diferentes taxas. O método de Kissinger é baseado no modelo JMAK. A expressão final obtida por Kissinger relaciona a taxa de aquecimento e a temperatura de máximo do pico exotérmico, da seguinte maneira <sup>2</sup>:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{RAu}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} \quad (19)$$

onde  $\phi$  é a taxa de aquecimento,  $A$  é uma constante, e  $T_p$  é a temperatura de máximo do pico. Um gráfico de  $\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right)$  versus  $1/T_p$ , produz uma reta com inclinação de  $-E/R$  e intercepta em  $\ln\left(\frac{RAv}{E}\right)$ . Este método é rotineiramente usado para determinar a energia de ativação para o processo total de cristalização<sup>2</sup>.

### 4.3 Método de Matusita

A análise térmica é uma ferramenta utilizada para estudar a cinética das reações químicas e cristalização do vidro, pois fornecem informações desses processos de forma rápida e conveniente. Métodos como o modelo de Kissinger<sup>52</sup> ou o modelo de Ozawa<sup>53</sup>, podem não ser diretamente aplicados à cristalização de materiais amorfos e o significado físico das energias de ativação obtidas são duvidosos, pois a cristalização é alcançada não pela reação de ordem  $n$ , mas pelo processo de nucleação e de crescimento. Outros autores aplicam a equação Johnson – Mehl –Avrami (JMA) para o processo de cristalização não isotérmico, mesmo obtendo valores razoáveis para a energia de ativação, este procedimento não é apropriado porque a equação JMA foi obtida para a cristalização isotérmica<sup>54</sup>.

Matusita e Sakka<sup>55; 56</sup> propuseram um método para a análise da cinética de cristalização não isotérmica com base no processo de nucleação e o crescimento, e enfatizaram que o mecanismo de cristalização tais como a cristalização no volume ou cristalização na superfície, deve ser levado em conta para a obtenção da energia de ativação. Em outro trabalho de Matusita<sup>54</sup>, uma equação que expressa a cristalização não isotérmica foi obtida de forma mais rigorosa do que a equação relatada anteriormente<sup>55; 56</sup>, e propôs ainda um método para a determinação da

energia de ativação para o crescimento de cristais a partir de curvas de DSC com várias taxas de aquecimento.

No presente trabalho a cinética de nucleação e crescimento de cristais foi estudada conforme o trabalho de Matusita <sup>54</sup>, detalhes desse modelo serão apresentados a seguir.

Quando um vidro é aquecido a uma taxa constante, núcleos de cristais são formados apenas a temperaturas mais baixas e partículas de cristal crescem em tamanho a temperaturas mais elevadas, sem qualquer aumento na quantidade <sup>54</sup>. No caso de um vidro que não contenha núcleos, o número N, de núcleos formados por unidade de volume durante o aquecimento, desde a temperatura ambiente,  $T_r$ , até uma temperatura, T, é inversamente proporcional à taxa de aquecimento,  $\phi = dT/dt$ .

$$N = \int_0^t I(T)dt = \frac{1}{\phi} \int_{T_r}^T I(T)dt = \frac{N_0}{\phi} \quad (20)$$

Por outro lado, se o vidro foi aquecido previamente a uma temperatura de máxima taxa de nucleação, por um tempo suficientemente longo, um grande número de núcleos já existe e N não é dependente de  $\phi$ .

A taxa de crescimento de cristais, U, é expresso por <sup>57</sup>:

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (21)$$

onde E é a energia de ativação para o crescimento de cristais. O raio, r, de uma partícula cristalina é expresso como:

$$r = \int_0^t U(T) dt = \frac{U_0}{\phi} \int_{Tr}^T \exp(-E/RT) dt \quad (22)$$

Esta integral não pode ser expressa por uma função elementar, e uma aproximação grosseira foi feita em trabalhos anteriores <sup>48; 49</sup>. No trabalho de Matusita <sup>54</sup>, essa integral é avaliada com uma maior precisão utilizando uma função p de Doyle <sup>58; 59</sup>.

$$p(y) = \int_y^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (23)$$

Esta função foi tabulada numericamente e se y for maior do que 20, ela é expressa por uma aproximação como <sup>58; 59</sup>:

$$\log p(y) = -2,315 - 0,4567y \quad (24)$$

Reescrevendo a variável,  $y = E/RT$ , a Equação 23 pode ser reescrita como:

$$p\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{R}{E} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (25)$$

A partir das Equações 22, 24 e 25, tem-se:

$$r = \frac{C}{\phi} \exp\left(-1,052 \frac{E}{RT}\right) \quad (26)$$

Quando as partículas de cristais crescem tridimensionalmente, a variação da fração de volume de cristais, x, é expressa por

$$\frac{dx}{dt} = (1 - x)N4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (27)$$

onde  $(1 - x)$  é o fator de correção para a quantidade de partículas cristalinas e redução da fase do vidro. Esse fator também foi utilizado para obter a equação JMA<sup>60</sup>. A integração da Equação 27 leva ao seguinte resultado,  $-\ln(1 - x) = (4\pi/3)Nr^3$  e substituindo esse resultado na Equação 26 temos

$$-\ln(1 - x) = C_0 N \phi^{-3} \exp\left(-1,052 \cdot 3 \frac{E}{RT}\right) \quad (28)$$

No caso de um vidro que não contenha nenhum núcleo,  $N$  é inversamente proporcional a  $\phi$  como é o caso da Equação 20. Assim a equação 28 é convertida em:

$$-\ln(1 - x) = C_0 N_0 \phi^{-4} \exp\left(-1,052 \cdot 3 \frac{E}{RT}\right) \quad (29)$$

Em termos mais gerais, estes são esperados como

$$-\ln(1 - x) = K_1 \phi^{-n} \exp\left(-1,052m \frac{E}{RT}\right) \quad (30)$$

Da mesma forma, a variação da fração de volume de cristais é obtida

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (1 - x) \phi^{-(n-1)} \exp\left(-1,052m \frac{E}{RT}\right) \quad (31)$$

Aqui,  $n = m + 1$  para um vidro que não contenha núcleos e  $n = m$  para um vidro contendo um número suficientemente elevado de núcleos. Além disso,  $m = 3$  para o crescimento tridimensional das partículas de cristal,  $m = 2$  para o crescimento em duas dimensões, por exemplo, num filme fino de vidro, e  $m = 1$  para o crescimento em uma dimensão, por exemplo, de uma fibra de vidro ou cristalização superficial. O valor de  $n$  pode ser obtido a partir do gráfico de  $\ln[-\ln(1-x)]$  contra  $\ln \phi$  a uma temperatura específica. Teoricamente, o valor máximo de  $n$  é 4 e o valor mínimo é 1, e, nestes casos, os valores  $m$  correspondentes devem ser 3 e 1, respectivamente. Mas quando  $n = 2$ , o valor de  $m$  correspondente é 2 ou 1, e quando  $n = 3$ , o valor de  $m$  correspondente é 3 ou 2. Uma forma de determinação do valor  $m$  é observar a mudança de  $n$  com o reaquecimento na temperatura de nucleação. Se  $n$  não muda com o reaquecimento, um grande número de núcleos já existem na amostra e  $n = m$ . Se  $n$  diminui com o reaquecimento, não existem tantos núcleos na amostra. Neste caso,  $m < n < m + 1$  antes do reaquecimento e  $n = m$  após o reaquecimento <sup>54</sup>.

A fim de obter a energia de ativação, a Equação 30 é reescrita como

$$\ln \phi = -1,052 \frac{m}{n} \frac{E}{RT} - \frac{1}{n} \ln[-\ln(1-x)] + \text{constante} \quad (32)$$

Assim, o gráfico de  $\ln \alpha$  contra  $1/T$ , onde  $T$  é a temperatura na qual a fração de volume de cristais atinge um valor específico, dá uma reta e a inclinação dessa dá o valor de  $1,052(n/m)E$ . Este gráfico é muito semelhante ao do chamado modelo Ozawa <sup>53</sup> que foi obtido para reações químicas, por isso, podemos chamar esse gráfico de “tipo Ozawa” modificado. A energia de ativação pode ser obtida quando a proporção  $m/n$  é conhecida. Uma vez que é conhecido que a fração do volume de

cristais à temperatura de pico ( $T_0$ ) é quase a mesma nas curvas de DSC ou DTA, independentemente do  $\phi$ <sup>61</sup>, esta equação deve aplicar-se para a temperatura de pico.

A taxa de aumento de  $x$  atinge o seu máximo a uma temperatura  $T_0$ . Resolvendo a equação 31 para  $d(dx/dt)/dt = 0$ , a seguinte equação é obtida;

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_0^2}\right) = -1,052m \frac{E}{RT_0} + \text{constante} \quad (33)$$

Ela é muito semelhante à chamada equação de Kissinger<sup>52</sup> quando  $n = m = 1$ , então no trabalho de Matusita<sup>54</sup> ela é chamada de uma equação tipo Kissinger modificada. Normalmente, a mudança de  $\ln T_0^2$  com  $\phi$  é insignificante em comparação com a alteração de,  $\ln \phi^n$ , e, portanto, a Equação 33 do tipo Kissinger modificada é essencialmente a mesma que a Equação 32 do tipo Ozawa modificada.

Portanto, a equação

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln \phi - 1,052m \frac{E}{RT} + \text{constante} \quad (34)$$

que correlaciona a curva de análise térmica com a taxa de aquecimento e a energia de ativação para o crescimento de cristais foi obtida com maior precisão do que anteriormente. O mecanismo de cristalização deve ser conhecido de modo a obter uma energia de ativação mais confiável, sendo útil e conveniente usar o modelo tipo Ozawa modificado<sup>54</sup>.

Foi justamente o método descrito nesta seção que foi utilizado no presente trabalho para estudar a cinética de nucleação e crescimento de cristais na matriz vítrea  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

## 5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Esta seção é dedicada aos procedimentos experimentais adotados desde a síntese do vidro até a preparação das amostras para as caracterizações.

### 5.1 Síntese dos vidros

A matriz do vidro foi preparada em quatro composições diferentes, pelo método convencional de fusão/resfriamento. A identificação das amostras é apresentada na Tabela 3. Todas as quatro composições foram preparadas da mesma forma, a partir dos compostos  $\text{TeO}_2$  (Sigma-aldrich,  $\geq 99\%$ ),  $\text{WO}_3$  (Sigma-aldrich,  $\geq 99\%$ ) e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Sigma-aldrich, 99,999%), em porcentagem molar totalizando um composto com cerca de 10 g.

Tabela 3 – Composição das amostras sintetizadas.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO (mol%)
TWB15	$80\text{TeO}_2 - 5\text{WO}_3 - 15\text{Bi}_2\text{O}_3$
TWB10	$80\text{TeO}_2 - 10\text{WO}_3 - 10\text{Bi}_2\text{O}_3$
TWB5	$80\text{TeO}_2 - 15\text{WO}_3 - 5\text{Bi}_2\text{O}_3$
TW	$80\text{TeO}_2 - 20\text{WO}_3$

Fonte: elaboração do próprio autor.

Os compostos foram misturados em almofariz de ágata por 40 minutos e a mistura foi levada ao forno da marca *EDG modelo Edgcon 3P* em cadinho de platina. Foi usada uma taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  para que se atingisse a temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , permanecendo neste patamar por 60 min, com o objetivo de calcinar compostos orgânicos. Após essa primeira etapa, a mistura foi levada, com a mesma taxa de aquecimento, para a temperatura de  $850^\circ\text{C}$  durante 30 min. Depois a massa



fundente foi vertida em um molde de aço inox, previamente aquecido a 240°C, permanecendo nesta temperatura por mais 20 h para diminuir as tensões mecânicas provenientes do resfriamento rápido (*quenching*). É importante ressaltar que a amostra de composição  $80\text{TeO}_2 - 5\text{WO}_3 - 15\text{Bi}_2\text{O}_3$  (TWB15) não sofreu o processo de vitrificação, ou seja, a cristalização não pode ser evitada. A Figura 5 ilustra o processo de síntese dos vidros, descrito anteriormente.

Figura 5 – preparação, fusão e amostra após o recozimento



Fonte: elaboração do próprio autor.

Para as caracterizações, as amostras foram preparadas em duas formas diferentes, em forma de disco e em forma de pó, conforme descrito nas próximas seções.

## 5.2 Preparação da amostra em forma de disco

Para chegar ao resultado mostrado Figura 7 as amostras foram cortadas e polidas. Os discos de vidro foram cortados com aproximadamente 2 mm de espessura e posteriormente passaram por processo de polimento óptico em ambas as faces. O primeiro polimento foi realizado em uma politriz da marca *Arotec modelo 2V*, com lixas d'água com diferentes granulações, partindo de 800, 1200 e 6000 e

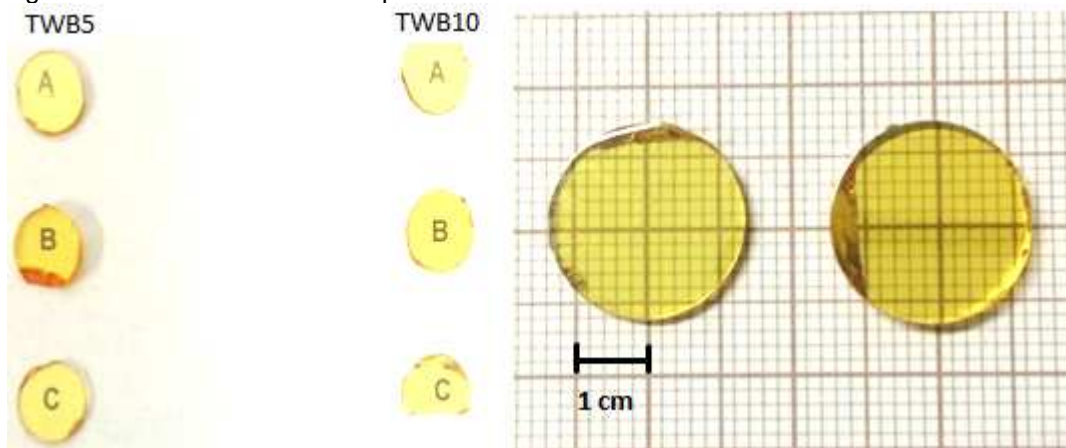
depois foi realizado o polimento manual variando a granulação de uma solução de alumina em três diferentes tamanhos de partículas, 5  $\mu\text{m}$ , 0,3  $\mu\text{m}$  e 0,05  $\mu\text{m}$ . O processo de corte e polimento que fora descrito é ilustrado na Figura 6 e as amostras cortadas e polidas são apresentadas na Figura 7.

Figura 6 – Máquina de corte, politriz com o uso de lixas d'água e panos para polimento manual com as respectivas soluções com alumina.



Fonte: elaboração do próprio autor.

Figura 7 – Amostras cortadas e polidas.



Fonte: elaboração do próprio autor.

### 5.3 Preparação da amostra em forma de pó

As amostras foram pulverizadas e separadas em quatro tamanhos diferentes de partículas, isto é, menores que 38  $\mu\text{m}$ , entre 38 – 45  $\mu\text{m}$ , 45 – 63  $\mu\text{m}$  e 63 – 75  $\mu\text{m}$ . Para esse processo foram usados fragmentos do vidro que restaram após o corte dos discos. Esses fragmentos restantes foram pulverizados em almofariz de ágata e peneirados para a separação dos tamanhos de partículas mencionados anteriormente. A Figura 8 ilustra esse processo.

Figura 8 – Almofariz de ágata, peneiras para a separação das partículas e o pó resultante.



Fonte: elaboração do próprio autor.

Nas próximas seções serão descritos os procedimentos experimentais adotados em cada um dos três estudos realizados neste trabalho, usando as amostras obtidas conforme os procedimentos descritos anteriormente.

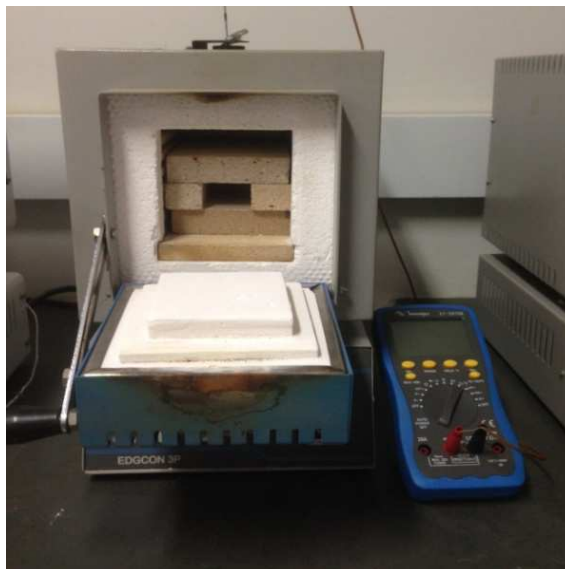
#### 5.4 Estudo do tamanho e dispersão dos cristais na matriz vítrea

Os procedimentos experimentais adotados neste estudo tiveram início com as análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtidas com o equipamento da marca *TA Instruments Modelo DSC 2910*, no Instituto de Física da USP de São Carlos. Foram utilizados 12 mg da amostra em pó com tamanho de partícula entre 38 – 45  $\mu\text{m}$  na leitura feita a uma taxa de 10°C/min na faixa de 250°C a 750°C. Essa medida inicial foi obtida com o objetivo de determinar as temperaturas características das amostras para definir as temperaturas dos tratamentos térmicos a serem realizados.

Com a definição dessas temperaturas, as amostras em forma de disco, das composições TWB5 e TWB10, foram submetidas a duas etapas de tratamento térmico: a primeira temperatura próxima à  $T_g$  e a segunda cerca 40°C acima. Todos os tratamentos térmicos foram realizados em forno elétrico da marca *EDG Modelo Edgcon 3P* com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até atingir a temperatura de tratamento térmico desejada, onde a temperatura permanecia constante por um tempo pré-determinado.

A Figura 9 mostra o forno utilizado no tratamento térmico das amostras, ressaltando que foram utilizados materiais refratários dentro do forno a fim de diminuir a câmara disponível para os tratamentos, para evitar que a temperatura interna do forno diminuísse quando ele fosse aberto para a colocação das amostras. Todo esse processo foi sempre acompanhado por um termopar tipo K (cromel – alumel) colocado dentro da câmara bem próximo à amostra.

Figura 9 – Forno utilizado para o tratamento térmico das amostras em pó e também em forma de disco.



Fonte: elaboração do próprio autor.

O primeiro tratamento térmico foi realizado em uma temperatura próxima à  $T_g$ , onde a amostra permaneceu por 24 h para favorecer a nucleação e depois levada para difração de Raios-X (DRX) para certificação do não crescimento de cristais. Após a DRX e verificada a não cristalização, a amostra foi novamente para o forno para a segunda etapa de tratamento. Nessa temperatura permaneceu por tempos variados, desde 5 h até mais de 100 h. Esta variação no tempo foi indicada para o controle na dispersão dos cristais na matriz e também para o controle do tamanho.

Após o segundo tratamento térmico, novas análises de DRX foram feitas para confirmar a formação da fase cristalina. Todos os DRX foram obtidos com Difratorômetro de Raios-X modelo *Rigaku Ultima IV*, gerador de Raios-X de 3kV, tubo de Raios-X de  $CuK_{\alpha}$  (foco normal de 2kV). Os difratogramas foram obtidos para as amostras como preparadas e também para as amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas. As medidas foram realizadas variando o ângulo de varredura  $2\theta$  entre  $20^{\circ}$  e  $60^{\circ}$  para todas as amostras.

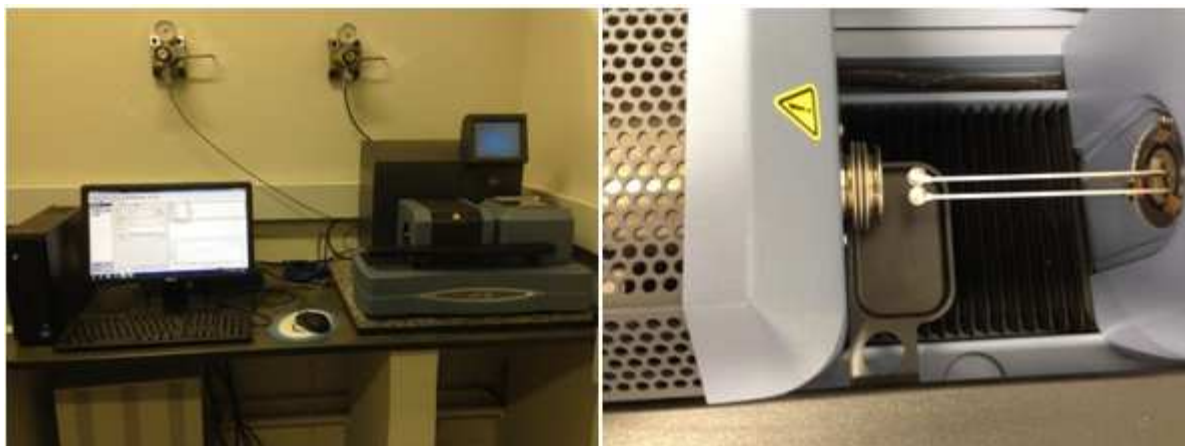
Quando confirmada a fase cristalina nas amostras em forma de disco, as mesmas eram levadas para a obtenção das imagens no microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura. As imagens feitas no microscópio óptico foram em um Microdurômetro da marca *Shimadzu modelo HMV* e registradas por uma câmera digital acoplada ao microscópio. Os cristais presentes nos discos foram revelados quimicamente com ácido clorídrico (HCl 37%) durante dois minutos em temperatura ambiente. Após a revelação dos cristais, foram obtidas imagens das amostras em microscópio óptico com um aumento de 40 vezes, sendo possível identificar as estruturas cristalinas.

Para as medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) o equipamento utilizado foi o modelo *MEVEVO LS15* da marca *ZEISS*. As imagens tiveram um aumento entre 800 e 5000 vezes. As mesmas amostras que foram reveladas quimicamente com HCl para as imagens de microscópio óptico, foram usadas sem nenhuma alteração para as imagens obtidas no MEV.

## **5.5 Estudo da Cinética de Nucleação e Crescimento de Cristais**

Para este estudo apenas a composição TWB5 foi utilizada. Os procedimentos experimentais adotados tiveram início com as medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA). As medidas foram realizadas no equipamento da *TA instruments modelo STD Q600*. Para cada análise foram utilizadas amostras somente na forma de pó, com massa entre 10 e 15 mg e o tamanho de partículas controlado. As leituras foram realizadas com a amostra colocada em cadinho de platina aberto e como referência, outro cadinho aberto, conforme Figura 10:

Figura 10 – Equipamento utilizado nas análises térmicas, na imagem da direita o detalhe do porta amostra e a referência.



Fonte: elaboração do próprio autor.

As medidas de DTA foram obtidas variando o tamanho de partícula, menores que  $38\ \mu\text{m}$ , entre  $38 - 45\ \mu\text{m}$ ,  $45 - 63\ \mu\text{m}$  e  $63 - 75\ \mu\text{m}$  e também variando a taxa de aquecimento de 2,5; 5,0; 7,5 e  $10,0^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Com os resultados obtidos, os picos exotérmicos associados à cristalização foram ajustados por funções Gaussianas. O resultado desses ajustes permitiu a continuidade do estudo da cinética de nucleação e crescimento de cristais pelo método de Matusita.

## 5.6 Estudo da Cristalização Induzida

Para este estudo foram utilizadas amostras em forma de disco e em forma de pó com tamanho de partículas menores que  $38\ \mu\text{m}$  da composição TWB5. Para induzir a cristalização nas amostras (tanto o pó quanto o disco), as mesmas foram tratadas termicamente no mesmo forno descrito na seção 5.4. As temperaturas utilizadas para o tratamento térmico variaram de  $400^\circ\text{C}$  a  $520^\circ\text{C}$ . Essas

temperaturas foram definidas com base nas informações obtidas nas análises térmicas.

Os discos de vidro foram tratados em cada temperatura determinada dentro da faixa descrita no parágrafo anterior pelo tempo de 10 minutos. Após esse tempo de permanência a amostra era retirada do forno e levada ao difratometro de Raios-X para verificar a ocorrência ou não de alguma fase cristalina. Esse processo foi repetido na mesma amostra até a última temperatura de tratamento térmico. Para a amostra em forma de disco o estudo da cristalização induzida foi acompanhado apenas com DRX.

Para a amostra em forma de pó o processo de tratamento térmico foi o mesmo descrito anteriormente para o disco, só que o tempo de tratamento térmico utilizado foi de 10 h em cada temperatura. Outra diferença é que neste tipo de amostra o estudo da cristalização induzida foi acompanhado por outras duas técnicas: DTA e Espectroscopia Raman.

Para o DTA, como a quantidade da amostra em pó levada ao forno era razoável, após cada tratamento térmico, uma quantidade de aproximadamente 13 mg era retirada para a leitura, e assim o processo foi repetido até a última temperatura. As leituras de DTA foram obtidas no mesmo equipamento descrito na seção 5.5, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min na faixa de temperatura de 200°C a 550°C.

Para a espectroscopia Raman, o processo foi o mesmo adotado para o DTA, ou seja, uma quantidade da amostra era retirada após cada tratamento térmico, e o espectro era obtido. Porém, a quantidade utilizada na leitura não tinha massa aferida. Os espectros de Raman foram excitados por laser de 785 nm, por um *Microscópio confocal Raman BX51-Voyage™*, *Microscópio Nikon® Eclipse 80i*, 150



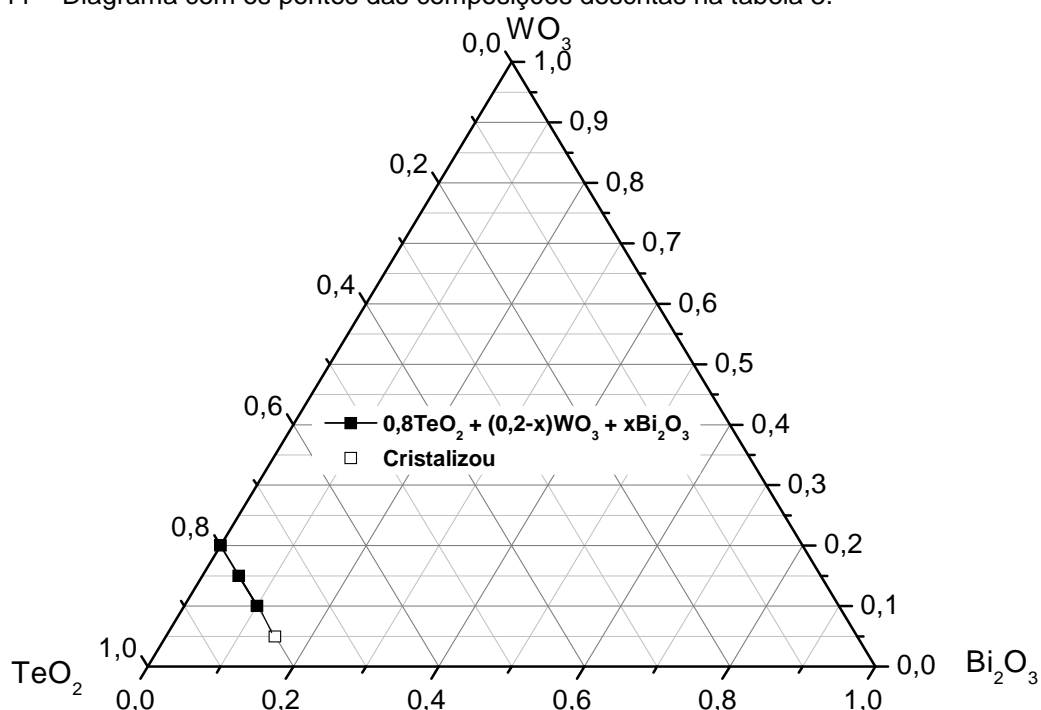
mW. O equipamento opera com faixa espectral de 100-2510  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 3  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Síntese dos vidros

A variação na composição possibilitou a determinação de alguns pontos do diagrama ternário para estes vidros, como é apresentado na Figura 11.

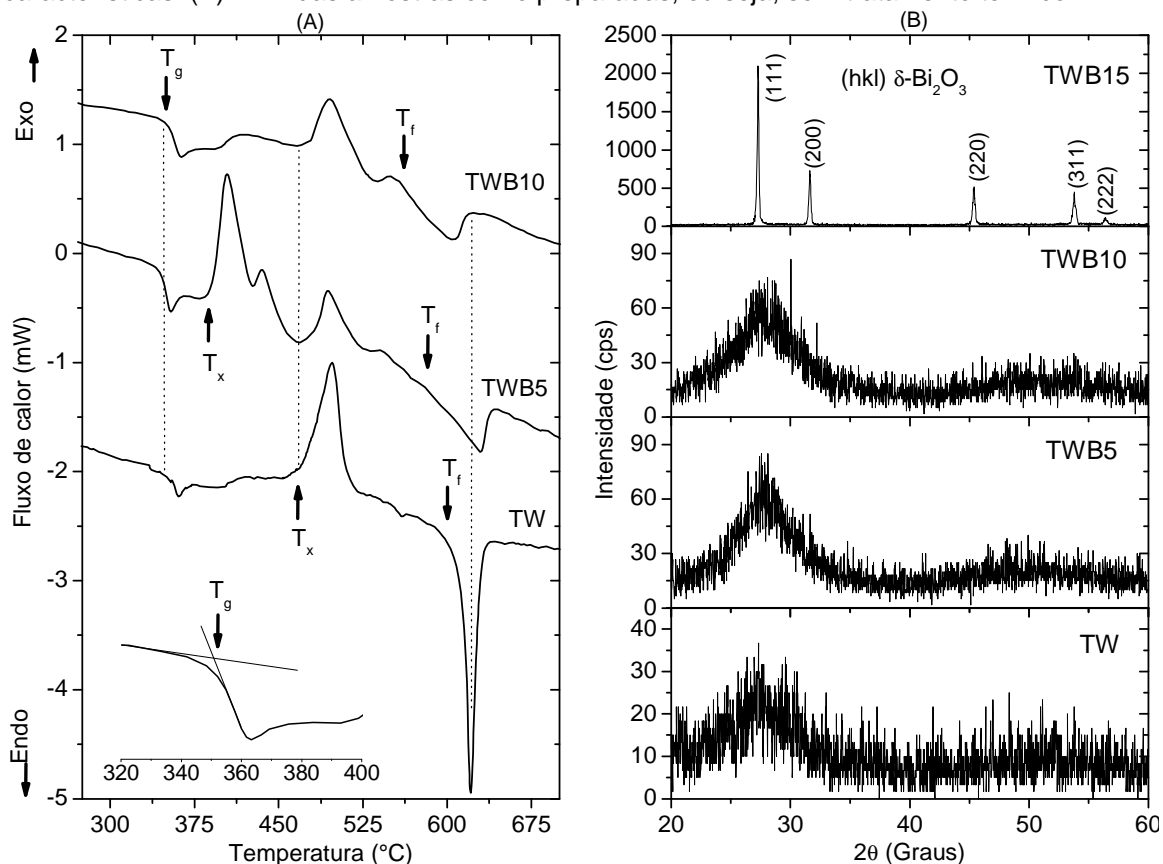
Figura 11 – Diagrama com os pontos das composições descritas na tabela 3.



Fonte: elaboração do próprio autor.

A Figura representa a formação de três matrizes vítreas com as quatro composições testadas. Somente a composição TWB15 não formou um vidro, pois a cristalização do material não pode ser evitada. A formação do material amorfo para as três composições e do material cristalino para a composição TWB15 foi comprovada por meio da DRX das quatro amostras. Estes resultados são apresentados na Figura 12(B).

Figura 12 – (A) DTA das amostras TW, TWB5 e TWB10 com a identificação das suas temperaturas características. (B) DRX das amostras como preparadas, ou seja, sem tratamento térmico.



Fonte: elaboração do próprio autor.

A Figura 12B mostra as medidas de difração de Raios-X para todas as composições, das amostras como preparadas. É possível observar o padrão de difração do material amorfo para as três primeiras composições, de baixo para cima, e já para a composição TWB15 ( $80\text{TeO}_2 - 5\text{WO}_3 - 15\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) verificou-se que a amostra cristalizou completamente.

As temperaturas características são mostradas na Figura 12A. De baixo para cima as curvas representam as amostras TW ( $80\text{TeO}_2 - 20\text{WO}_3$ ) sem a presença de óxido de bismuto, a TWB5 ( $80\text{TeO}_2 - 15\text{WO}_3 - 5\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) e a TWB10 ( $80\text{TeO}_2 - 10\text{WO}_3 - 10\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) respectivamente. Foram utilizados 12 mg da amostra em pó com tamanho de partícula entre 38 – 45  $\mu\text{m}$  na leitura feita a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  na

faixa de 250°C a 750°C. Observa-se que para as três amostras a temperatura de transição vítrea  $T_g$  praticamente não muda com a composição, já o mesmo não ocorre com a temperatura de fusão. Para a amostra TW é observado um pico característico da fusão de uma única fase, associada ao pico de cristalização. Para as outras duas amostras, TWB5 e TWB10, foi observado que ocorre a fusão, além da fase associada ao pico de maior intensidade, também ocorre a fusão de outras fases associadas aos respectivos picos.

## 6.2 Estudo do tamanho e dispersão dos cristais na matriz vítrea

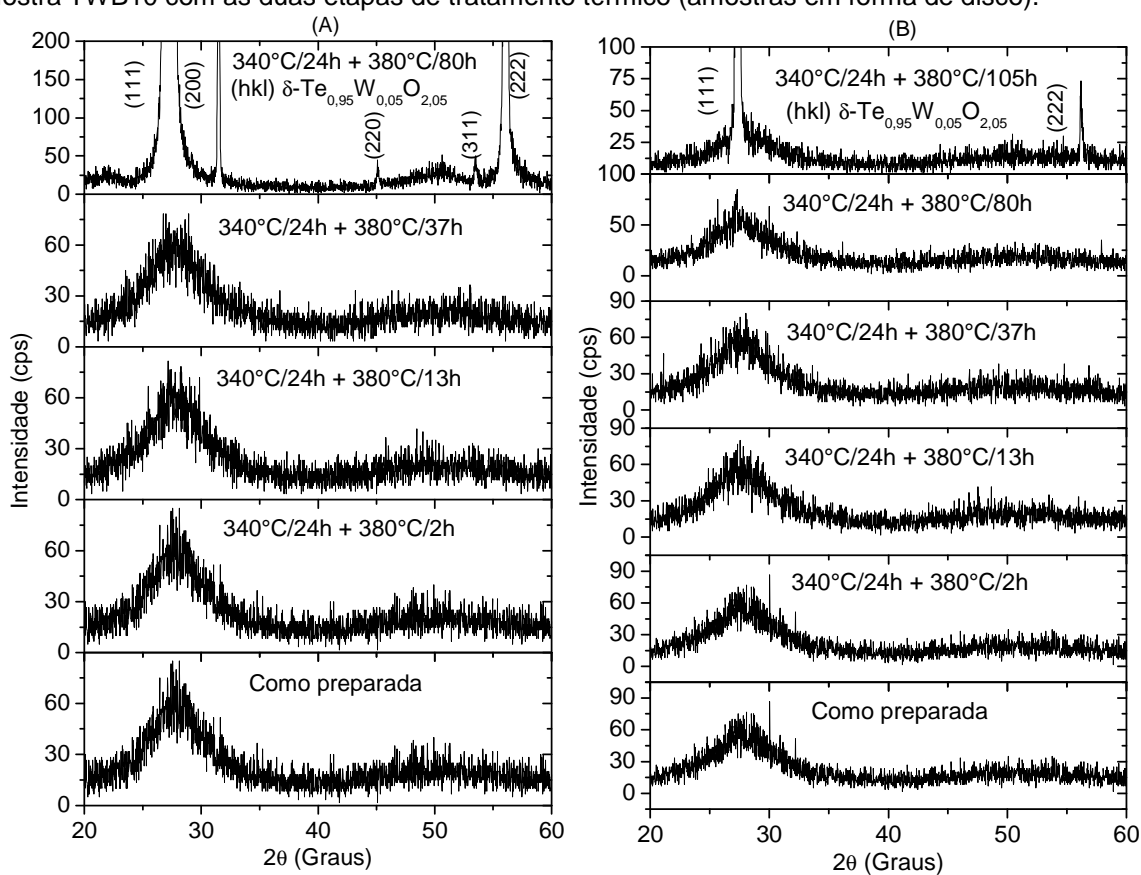
Para o estudo do tamanho e dispersão dos cristais na matriz vítrea foram usadas as amostras em forma de disco das composições TWB5 e TWB10. As amostras foram submetidas a duas etapas de tratamento térmico: uma temperatura próxima à  $T_g$  e a outra cerca 40°C acima.

As Figuras 13A e 13B mostram a evolução do aparecimento da fase cristalina com as duas etapas de tratamento térmico. A DRX da Figura 13A refere-se à TWB5 e da Figura 13B refere-se à TWB10. Os procedimentos adotados para o tratamento térmico para ambas as amostras foram os mesmos, ou seja, foram adotadas duas etapas de tratamento térmico, a primeira em uma temperatura próxima à  $T_g$ , aproximadamente 340°C durante 24 h e posteriormente na temperatura de 380°C variando o tempo de permanência das amostras no forno utilizado para o tratamento térmico. Após cada tempo de tratamento na temperatura informada as amostras eram retiradas do forno e levadas para a leitura de DRX.

Na amostra TWB5 foi identificada a fase cristalina  $\delta\text{-Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$  após o tratamento térmico de 24 h em 340°C mais 80 h em 380°C, já amostra TWB10

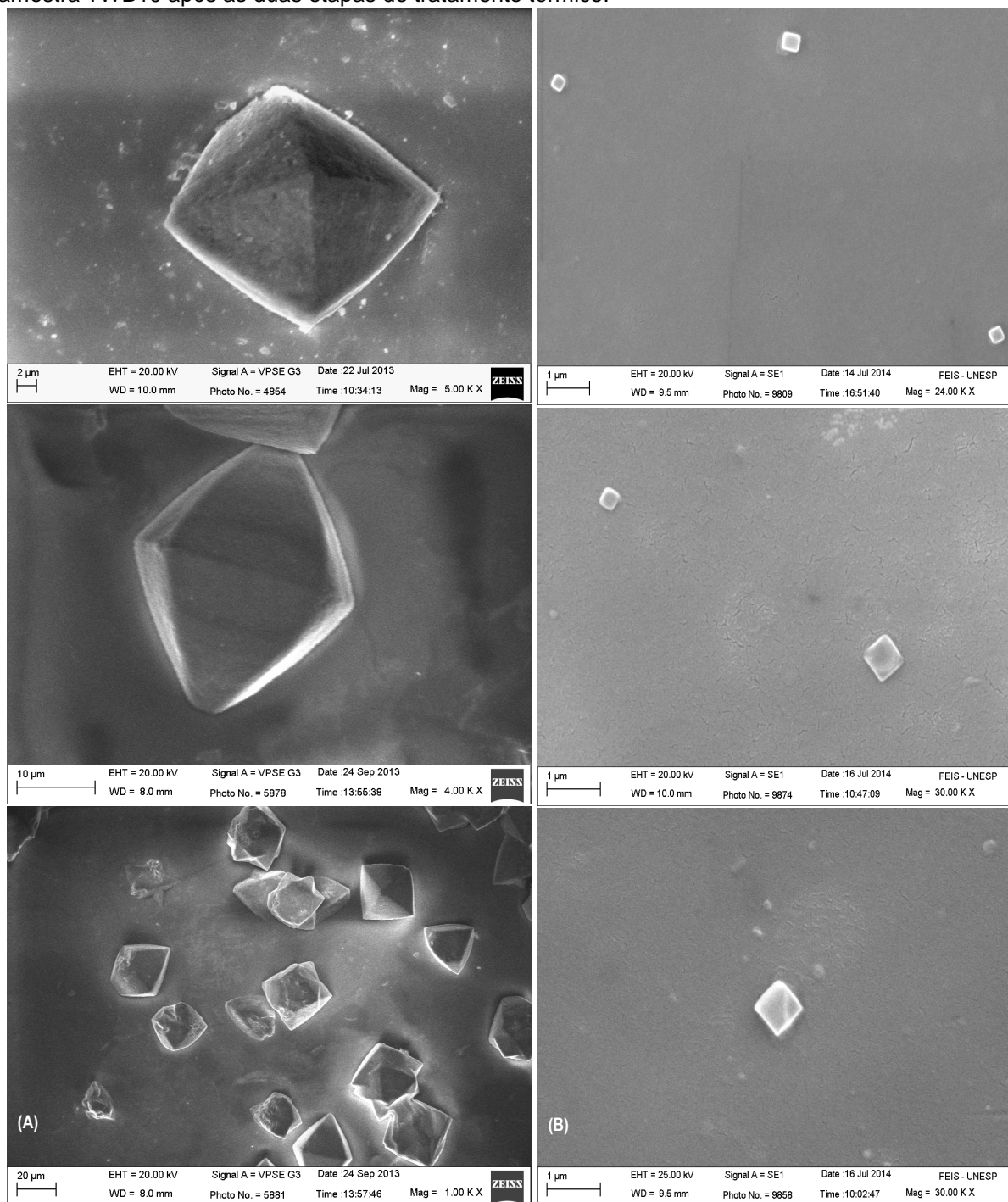
precisou, além do tratamento de 24 h em 340°C, de mais 105 h em 380°C para o aparecimento da mesma fase. Outra observação entre estas duas amostras de composição diferente é o tamanho dos cristais, que é mostrado na Figura 14, A e B. O MEV dessas duas amostras, já com a fase cristalina identificada com o DRX, foi realizado com as amostras sendo reveladas quimicamente com HCl a 37% durante 2 minutos.

Figura 13 – (A) DRX da amostra TWB5 com as duas etapas de tratamento térmico. (B) DRX da amostra TWB10 com as duas etapas de tratamento térmico (amostras em forma de disco).



Fonte: elaboração do próprio autor.

Figura 14 – (A) MEV da amostra TWB5 após as duas etapas de tratamento térmico. (B) MEV da amostra TWB10 após as duas etapas de tratamento térmico.



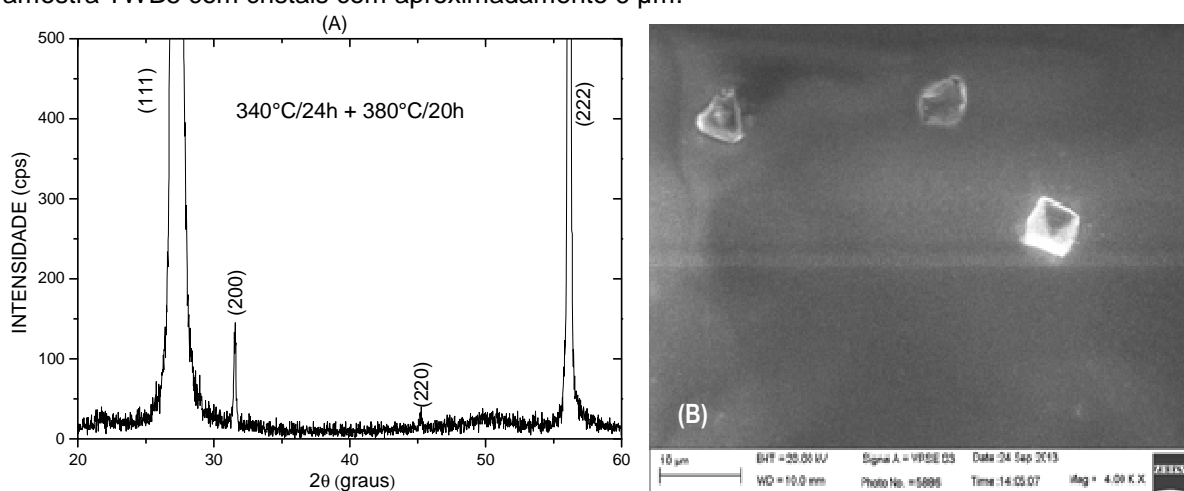
Fonte: elaboração do próprio autor.

A amostra TWB5 (Figura 14A) apresenta cristais com tamanho de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , após as duas etapas de tratamento térmico, já a amostra

TWB10 (Figura 14B), mesmo com mais tempo de tratamento térmico na temperatura de 380°C o tamanho dos cristais é menor do que 1  $\mu\text{m}$ .

Outro exemplar da amostra TWB5 foi submetido aos mesmos passos do tratamento térmico anterior, só que agora com o tempo de tratamento térmico menor. A amostra ficou em 340°C por 24 h e depois por mais 20 h em 380°C, o resultado foi o aparecimento novamente da fase cristalina  $\delta\text{-Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$  conforme Figura 15A e a diminuição no tamanho dos cristais para cerca de 6  $\mu\text{m}$ , como mostra a Figura 15B.

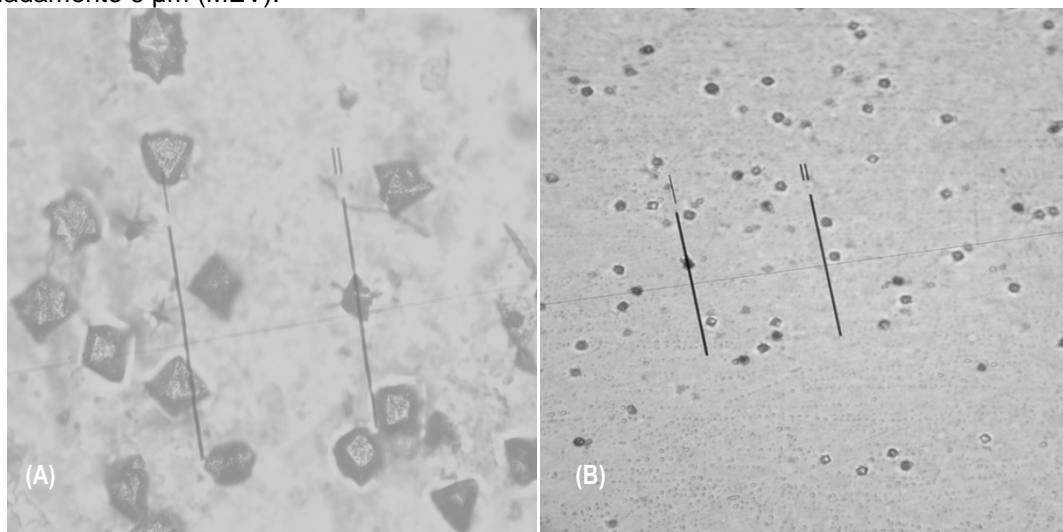
Figura 15 – (A) DRX da amostra TWB5 com as duas etapas de tratamento térmico. (B) MEV da amostra TWB5 com cristais com aproximadamente 6  $\mu\text{m}$ .



Fonte: elaboração do próprio autor.

Nas imagens feitas com o auxílio do microscópio óptico foi possível observar (veja Figura 16, A e B) que os cristais formados têm tamanhos aproximadamente uniformes e uma distribuição homogênea pela matriz. Na Figura A temos a imagem da amostra TWB5, com cristais com tamanho aproximado de 30  $\mu\text{m}$  (MEV) e na Figura B temos um exemplar da mesma composição TWB5 só que com o tempo de tratamento térmico menor, o que justifica os cristais com tamanhos menores (Figura 16B) e uniformemente distribuídos pela matriz do vidro.

Figura 16 – (A) imagem de microscópio óptico da amostra TWB5 com tamanhos aproximados dos cristais em 30  $\mu\text{m}$  (MEV). (B) imagem de microscópio óptico da amostra TWB5 com cristais com aproximadamente 6  $\mu\text{m}$  (MEV).



Fonte: elaboração do próprio autor.

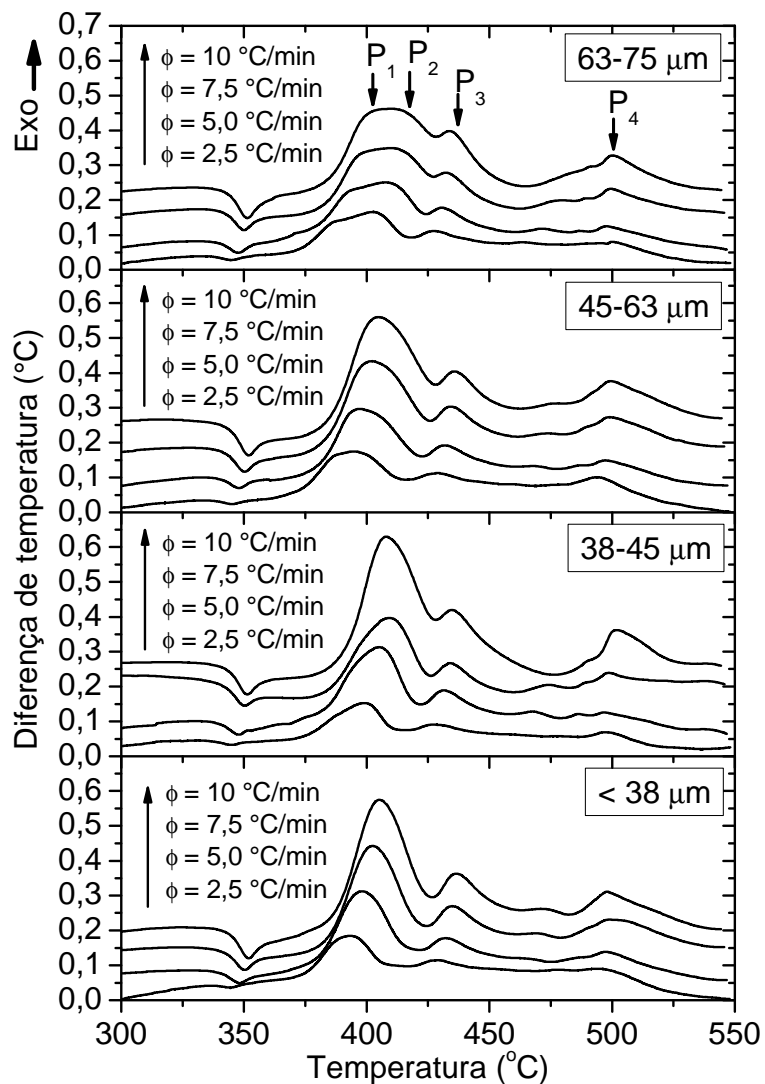
Os resultados apresentados até aqui indicam que é possível estudar o crescimento de estruturas cristalinas, termicamente estimuladas, dentro dos vidros  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , utilizando duas etapas de tratamento térmico, uma próxima à temperatura de transição vítrea e outra aproximadamente  $40^\circ\text{C}$  acima desta primeira temperatura.

### 6.3 Estudo da cinética de nucleação e crescimento de cristais

Esse estudo foi baseado nas informações obtidas por meio da análise térmica diferencial (DTA) para a amostra TWB5, variando a taxa de aquecimento em 2,5; 5,0; 7,5 e  $10,0^\circ\text{C}/\text{min}$  e também variando os tamanhos das partículas entre 63 – 75  $\mu\text{m}$ , 45 – 63  $\mu\text{m}$ , 38 – 45  $\mu\text{m}$  e  $< 38 \mu\text{m}$ . Os resultados são apresentados na Figura 17.



Figura 17 – Curvas de DTA do vidro TWB5, para diferentes tamanhos de partículas e diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: elaboração do próprio autor.

Na Figura 17, foi feita um linha base em cada curva para uma melhor visualização das temperaturas características, mas para os ajustes e a determinação dos valores das temperaturas a linha base não foi aplicada, ficando somente para efeito de apresentação do gráfico. Com os resultados obtidos com o DTA foi possível levantar informações a respeito das temperaturas características. Essas informações estão apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4 – Temperaturas características para a amostra TWB5 variando a taxa de aquecimento e o tamanho das partículas.

Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	$\phi$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{p1}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{p2}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{p3}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
63 – 75	2,5	335	371	36	388	404	427
	5	339	378	39	395	412	430
	7,5	342	382	40	396	413	433
	10	343	385	42	398	412	435
45 – 63	2,5	337	372	35	388	400	429
	5	339	378	39	395	409	431
	7,5	341	382	41	400	414	434
	10	342	384	42	402	416	437
38 – 45	2,5	334	373	39	392	401	428
	5	339	381	42	397	409	430
	7,5	340	383	43	402	414	434
	10	343	390	47	404	411	435
< 38	2,5	337	374	37	387	393	427
	5	339	380	41	398	407	433
	7,5	341	384	43	400	410	434
	10	343	387	44	405	416	435

Fonte: elaboração do próprio autor.

Analisando os dados apresentados na Tabela 4, de maneira geral, as temperaturas características são afetadas pela taxa de aquecimento e também pelo tamanho das partículas. Analisando essas temperaturas, observamos que a  $T_g$  muda para temperaturas mais elevadas com o aumento da taxa de aquecimento. Contudo, quando comparamos diferentes tamanhos de partículas com a mesma taxa de aquecimento, os valores são praticamente os mesmos. Para  $T_x$  observamos o mesmo comportamento observado na  $T_g$  e conseqüentemente isso ocorre com  $\Delta T$  que é a diferença entre as duas temperaturas. Este valor geralmente é usado como uma medida da estabilidade térmica do vidro frente à cristalização, e também é conhecido como janela de cristalização do vidro.

Quando comparadas as temperaturas dos três primeiros picos de cristalização temos a mesma tendência que ocorre com as outras temperaturas

características, ou seja, as temperaturas de pico vão para temperaturas maiores quando a taxa de aquecimento aumenta e praticamente não é afetada pelo tamanho da partícula. Os valores para as temperaturas do pico  $P_4$  não foram analisados por conta da dificuldade em identificá-las.

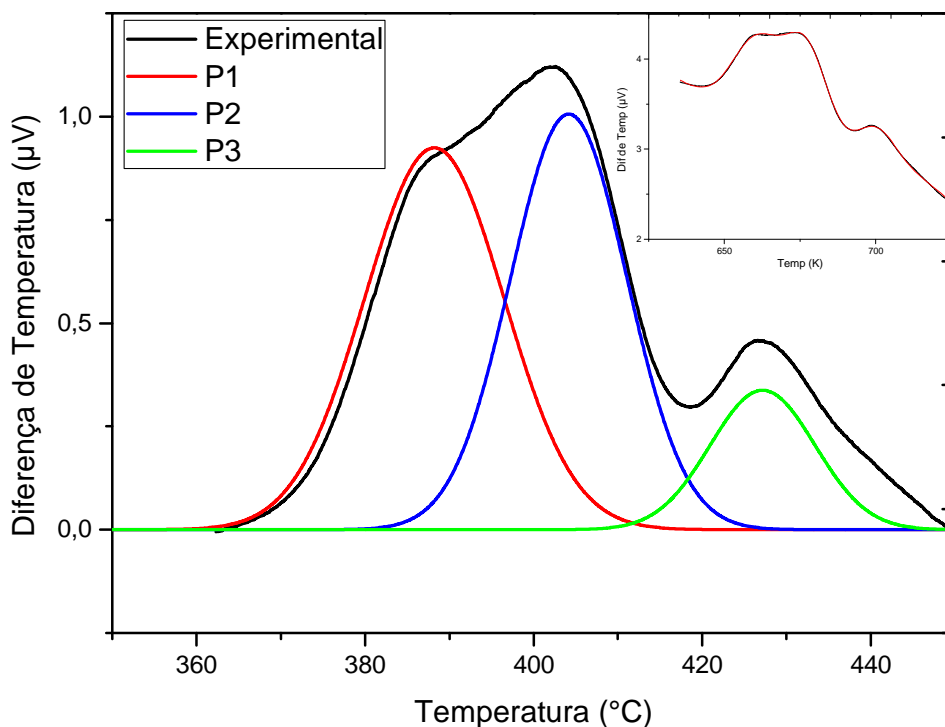
### 6.3.1 Cálculo dos Parâmetros de Cristalização

Nesta seção discutimos os resultados encontrados no estudo da cinética de nucleação e crescimento de cristais utilizando o método de Matusita <sup>54</sup> tal como descrito na seção 4.3. A partir das curvas de DTA com a variação do tamanho de partículas e taxa de aquecimento (Figura 17) cada curva experimental foi ajustada com Gaussianas de acordo com a equação a seguir:

$$y = y_0 + Bx + \frac{A_1}{w_1 \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \left[ \exp \left( -2 \left( \frac{x - x_{c1}}{w_1} \right)^2 \right) \right] \quad (35)$$

onde o primeiro termo ( $y_0 + Bx$ ) é o fator de correção da linha base da curva,  $A_1$  é a área sob a curva do pico,  $w_1$  é a largura e  $x_{c1}$  é a temperatura de máximo. O índice 1 se refere a uma Gaussiana, caso o ajuste use mais de uma Gaussiana os índices subsequentes foram acrescentados.

Figura 18 – Ajuste da curva experimental com tamanho de partícula entre 63 – 75  $\mu\text{m}$  com uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min.



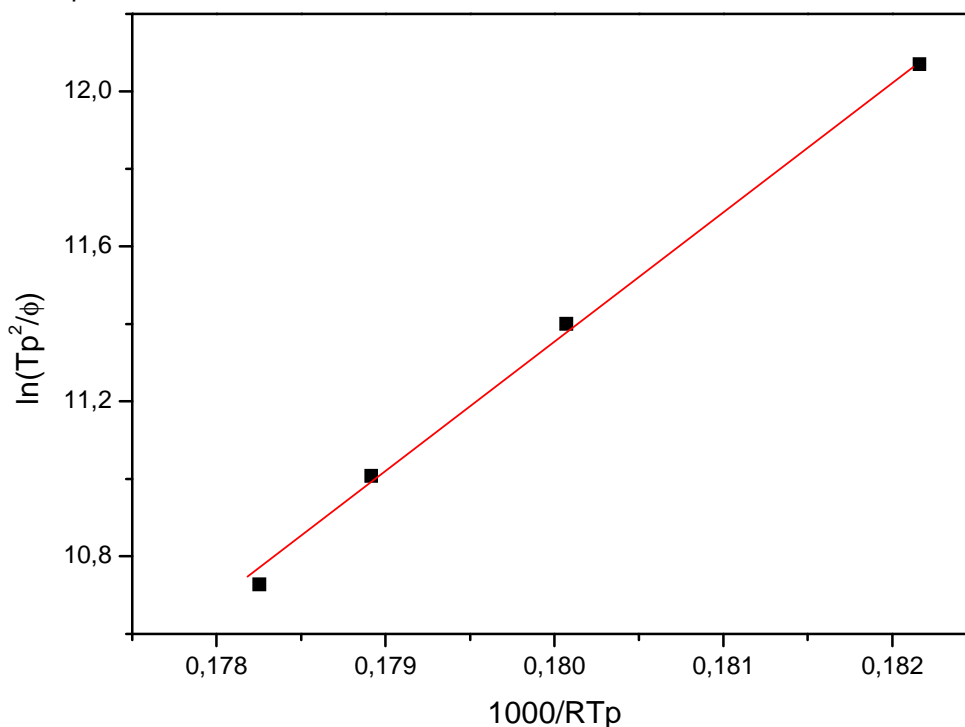
Fonte: elaboração do próprio autor.

Todos os ajustes levaram em consideração que o pico mais intenso trata-se da composição de dois picos, associados às fases que aparecem no DRX. Com os dados desses ajustes obtivemos as informações para o cálculo da energia de ativação de cada pico.

A Figura 18 mostra um exemplo do ajuste com as Gaussianas para os três primeiros picos e em destaque no canto superior direito está o ajuste feito na curva experimental, ou seja, a soma das três Gaussianas.

Os valores encontrados para as energias de ativação foram obtidos pela inclinação do ajuste linear do gráfico de  $1000/RT_p$  contra  $\ln(T_p^2/\phi)$ , onde R é a constante dos gases,  $T_p$  é a temperatura de pico e  $\phi$  é a taxa de aquecimento. A Figura 19 ilustra um desses cálculos.

Figura 19 – Ajuste linear para o cálculo da energia de ativação do pico P1 da amostra com partícula entre 45 – 63  $\mu\text{m}$ .



Fonte: elaboração do próprio autor.

Na Tabela a seguir estão os valores calculados para os quatro tamanhos de partículas. É possível observar valores menores para as energias de ativação em função da diminuição no tamanho das partículas. Este comportamento ocorre em uma leitura de DTA para uma determinada taxa de aquecimento, pois ocorre uma maior resistência na transferência de calor entre partículas grandes quando comparadas com partículas menores, ou seja, valores menores para a energia de ativação são esperados para vidros com menor tamanho de partículas<sup>62; 63</sup>.

Tabela 5 – Valores das energias de ativação dos três primeiros picos, calculados para diferentes tamanhos de partículas.

( $\mu\text{m}$ )	Picos	E (kJ/mol)
< 38	P1	235 $\pm$ 6
	P2	215 $\pm$ 13
	P3	656 $\pm$ 47
( $\mu\text{m}$ )	Picos	E (kJ/mol)
38 – 45	P1	343 $\pm$ 26
	P2	322 $\pm$ 20
	P3	846 $\pm$ 47
( $\mu\text{m}$ )	Picos	E (kJ/mol)
45 – 63	P1	326 $\pm$ 5
	P2	301 $\pm$ 13
	P3	483 $\pm$ 15
( $\mu\text{m}$ )	Picos	E (kJ/mol)
63 – 75	P1	508 $\pm$ 7
	P2	429 $\pm$ 115
	P3	753 $\pm$ 0,3

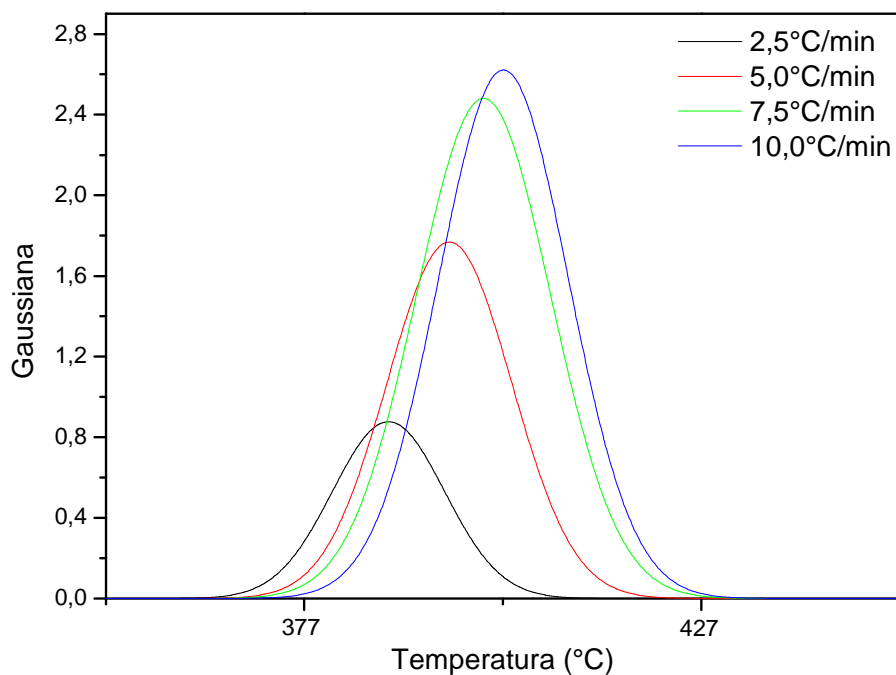
Fonte: elaboração do próprio autor.

Como os dois primeiros picos se referem há uma composição de picos, é de se esperar que os valores para as energias de ativação destes tenham valores próximos. Comparando os valores calculados para as energias de P1 e P2 vemos que isso realmente ocorre, sendo estes praticamente iguais, se for considerado o erro. Para o pico P3 os valores encontrados são maiores que os anteriores, apontando que esta estrutura cristalina necessita de maior energia para se formar.

Para obter informação sobre a cinética de cristalização dos três primeiros picos exotérmicos, as varreduras de DTA também foram utilizadas. Utilizando o método descrito por Matusita <sup>54</sup> esses parâmetros foram calculados a partir dos ajustes realizados nas curvas de DTA para diferentes taxas e tamanho de partículas. Outro valor também utilizado foi o encontrado para a energia de ativação de cada pico.

Para o cálculo do  $n$  foram utilizadas as áreas das gaussianas de cada pico para cada uma das quatro taxas.

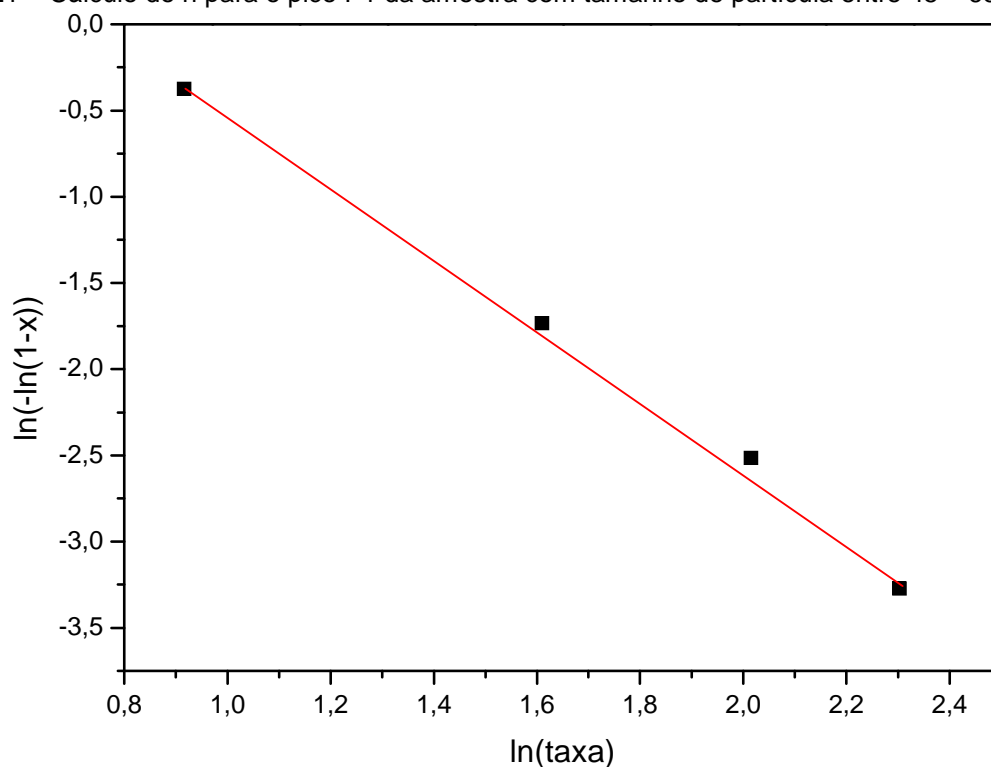
Figura 20 – Gaussianas referentes ao primeiro pico exotérmico de DTA para a amostra com tamanho de partícula entre 45 – 63  $\mu\text{m}$ , para as quatro taxas de aquecimento.



Fonte: elaboração do próprio autor.

A inclinação do ajuste linear dos pontos do gráfico de  $\ln\phi$  contra  $\ln[-\ln(1-x)]$  em uma dada temperatura para cada taxa tem como resultado o valor de  $n$  de cada pico.

Figura 21 – Cálculo do n para o pico P1 da amostra com tamanho de partícula entre 45 – 63  $\mu\text{m}$ .



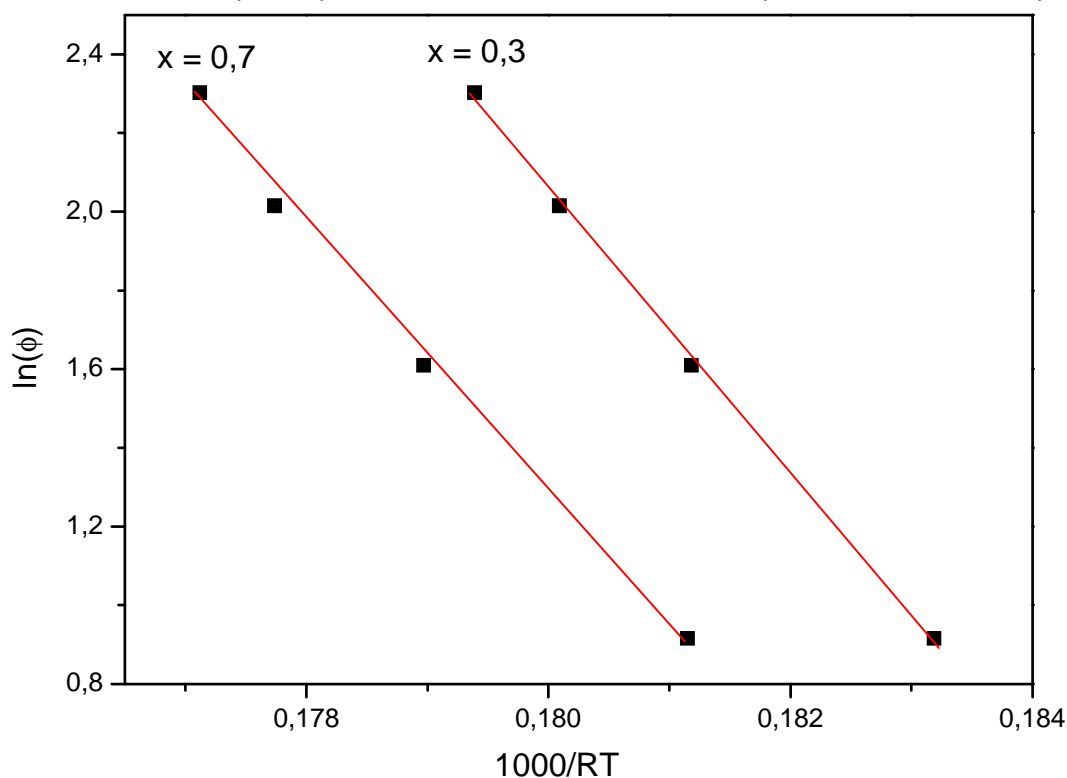
Fonte: elaboração do próprio autor.

Para o cálculo dos valores de  $m$ , o procedimento adotado ainda segue o método de Matusita<sup>54</sup>, neste caso a inclinação do ajuste linear dos pontos do gráfico de  $\ln\phi$  contra  $1000/RT$ , nos forneceu o valor da igualdade da seguinte equação:

$$\frac{1,052mE}{n} = \text{coeficiente angular} \quad (36)$$

Usando o valor encontrado na Equação 36, e os valores já calculados anteriormente para  $E$  e  $n$ , encontramos os valores para  $m$  relativos a cada um dos picos.



Figura 22 – Cálculo de m para o pico P1 da amostra com tamanho de partícula entre 45 – 63  $\mu\text{m}$ .

Fonte: elaboração do próprio autor.

Na Figura 22 cada ponto é um valor da temperatura (T) relativo a  $x = 0,3$  e  $x = 0,7$  em cada uma das quatro taxas. O procedimento foi repetido para os quatro tamanhos de partículas e os valores encontrados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados referentes aos valores de n e m para os picos P1, P2 e P3

( $\mu\text{m}$ )	Picos	n	m para $x = 0,3$	m para $x = 0,7$
< 38	P1	3,4	3,9	2,99
	P2	2,99	2,8	3,24
	P3	2,7	1,87	4,5
38 – 45	P1	1,38	1,36	1,96
	P2	2,78	2,98	3,29
	P3	1,36	1,19	1,45
45 – 63	P1	2,06	2,18	2,03
	P2	3,2	3,41	3,4
	P3	2,36	3,18	2,06
63 – 75	P1	1,43	1,21	1,6
	P2	1,98	2,8	2,92
	P3	2,98	2,45	3,45

Fonte: elaboração do próprio autor.

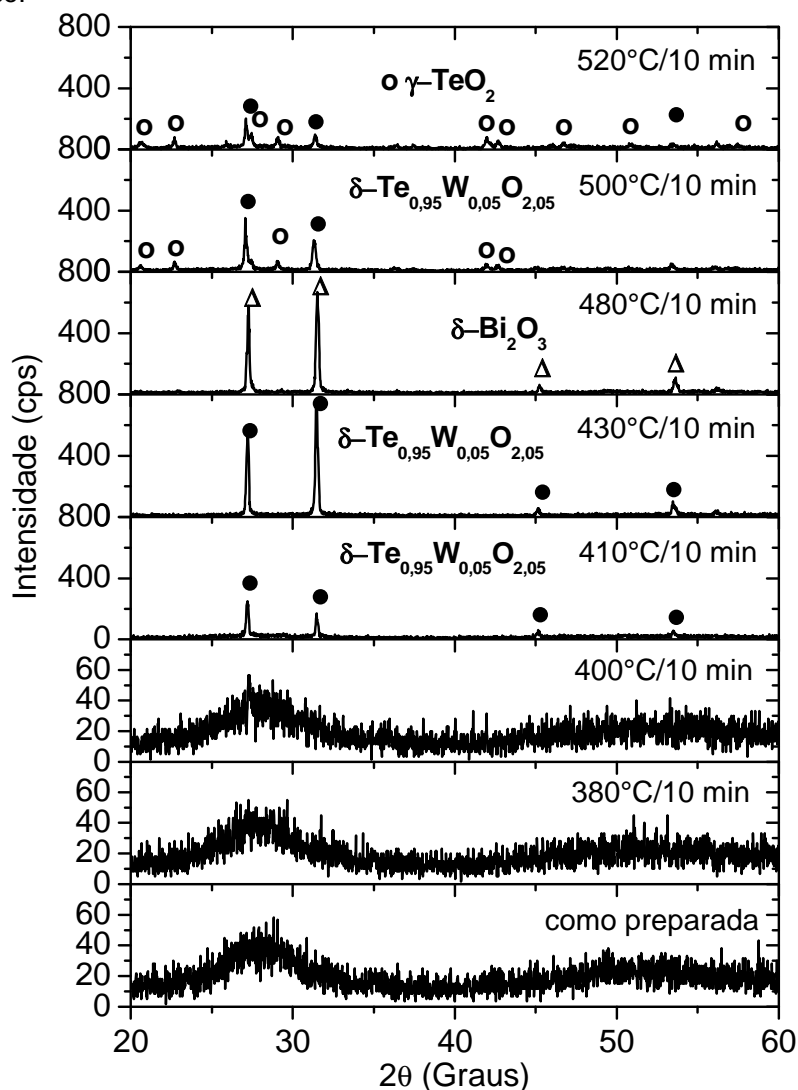
De acordo com Matusita, quando o valor de  $n = m$  indicam que a fase relacionada àquele pico foi nucleada no processo de recozimento, aquele responsável por eliminar as tensões mecânicas presentes na matriz por conta do *quenching* na fabricação do vidro. Observando os valores de  $m$  e  $n$ , calculados e disponibilizados na Tabela 6, verificamos para os três picos, independente do tamanho de partícula e dentro da margem de erro que  $n = m$ . Este fato confirma o que foi realizado experimentalmente, ou seja, a matriz teve essas três fases nucleadas quando foi feito o processo de eliminação das tensões mecânicas.

Com relação aos processos de nucleação e crescimento associados aos valores do  $n$ , podemos dizer que os picos P1 e P3 com  $n \approx 2$  têm crescimento em duas dimensões, superficial, e já o pico P2, com  $n \approx 3$  tem crescimento em três dimensões, ou seja, crescimento volumétrico. E em todos os três picos os valores de  $m$  e  $n$  são valores próximos comparados entre si,  $m = n$ , então ocorre a cristalização com um número constante de núcleos, ou seja, o número de núcleos é independente da taxa de aquecimento.

#### **6.4 Estudo da Cristalização Induzida**

A Figura 23 mostra o resultado obtido com o tratamento térmico realizado na amostra TWB5 na forma de disco em diferentes temperaturas, fixando o tempo de tratamento em 10 min.

Figura 23 – Difração de Raios-X do vidro TWB5 (disco de vidro) para diferentes temperaturas de tratamento térmico.



Fonte: elaboração do próprio autor.

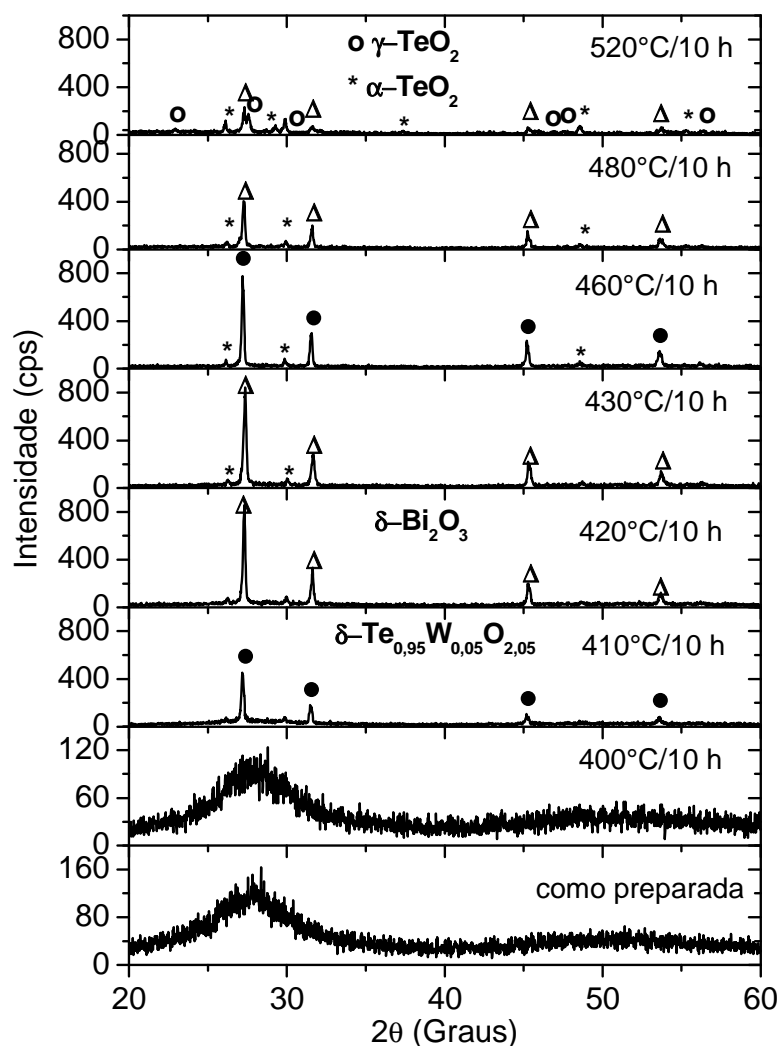
Na Figura 23 para o DRX do disco, vemos nos dois primeiros difratogramas, de baixo para cima, o padrão característico de uma amostra amorfa, já no terceiro é possível verificar o surgimento do pico de maior intensidade aproximadamente em  $2\theta = 27^\circ$ . No próximo difratograma com o tratamento térmico em  $410^\circ\text{C}/10\text{ min}$  temos identificada a fase  $\delta\text{-Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$  com número PDF 52796<sup>64</sup>, que segue a mesma fase com o tratamento em  $430^\circ\text{C}$ . No difratograma para o tratamento térmico em  $480^\circ\text{C}/10\text{ min}$  observamos um deslocamento dos picos para a direita indicando

uma mudança para a fase  $\delta$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  com número PDF 71466<sup>65</sup>, apesar de também ter sido observado uma inversão nas intensidades dos dois primeiros picos. Uma possibilidade para essa mudança na intensidade é a variação estequiométrica da fase durante os aquecimentos.

Nos difratogramas com tratamentos em 500°C e 520°C vemos o aparecimento da fase  $\gamma$  do  $\text{TeO}_2$ , que é uma fase que geralmente aparece em matrizes vítreas com alta concentração de óxido de telúrio.

A Figura 24 mostra o resultado obtido com o tratamento térmico realizado na amostra TWB5 em forma de pó em diferentes temperaturas, fixando o tempo de tratamento em 10 h.

Figura 24 – Difração de raios-X do vidro TWB5 com tamanho de partícula < 38  $\mu\text{m}$ , para diferentes temperaturas de tratamento térmico.



Fonte: elaboração do próprio autor.

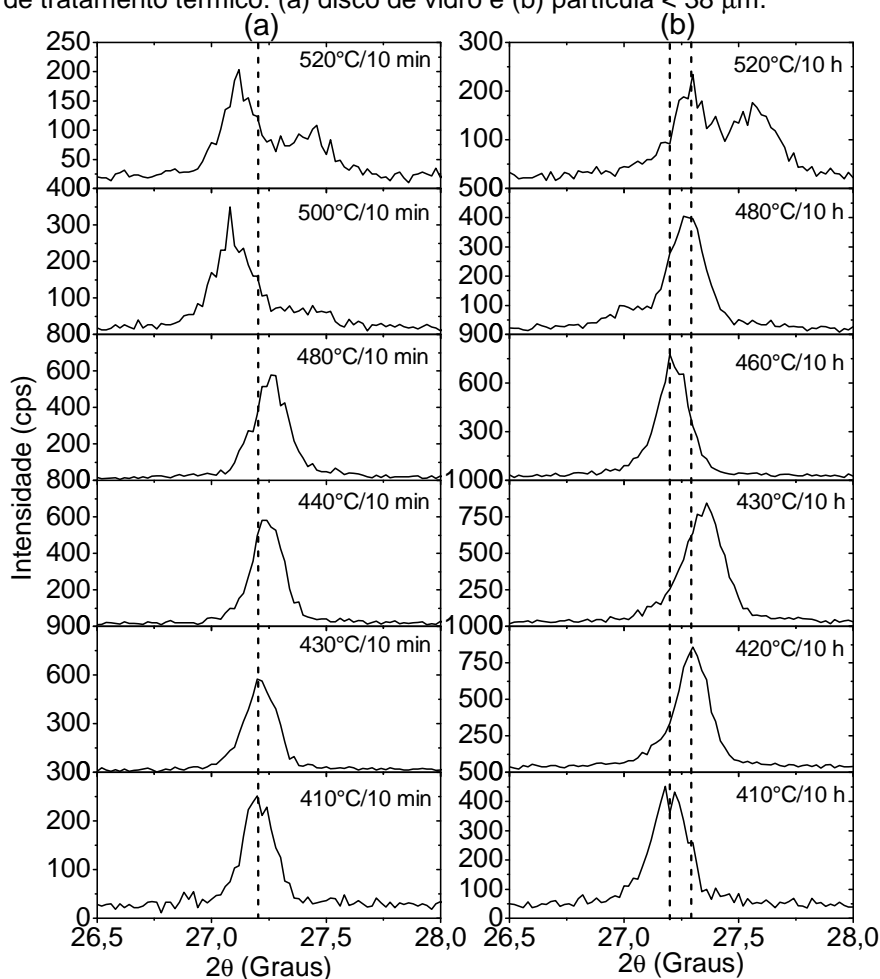
Na investigação do aparecimento das fases na amostra em pó, Figura 24, observamos, de baixo para cima, os Raios-X da amostra como preparada e tratada termicamente em 400°C/10h, em ambas fica evidente o padrão de um material amorfo, sem a formação de nenhuma fase cristalina. Seguindo para o próximo difratograma, com o tratamento em 410°C, também por 10 h, ocorre o surgimento das duas primeiras fases, a fase  $\delta\text{-Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$  e a fase  $\alpha\text{-TeO}_2$ . Com o próximo tratamento em 420°C vemos um leve deslocamento dos quatro picos mais intensos para a direita se ajustando melhor à fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  e também um aumento

significativo na intensidade desses picos. Para os picos relacionados à fase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>, não há mudança.

Com os tratamentos de 420°C até 460°C não é observada nenhuma mudança significativa, a não ser o fato de novamente os quatro picos mais intensos sofrerem um deslocamento sutil, ora para a direita, ora para a esquerda. Em 480°C ocorre uma diminuição acentuada na intensidade dos picos mais intensos e o aparecimento, juntamente com as outras já identificadas, da fase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>. Na última temperatura de tratamento, em 520°C, ocorre uma nova diminuição na intensidade dos picos relativos à fase  $\delta$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e aumento nas intensidades dos picos relativos às fases  $\alpha$  e  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>.

Na Figura 25 (a) e (b) foi evidenciado o pico de maior intensidade para subsidiar a nossa discussão em torno dessas fases apresentadas anteriormente, isto é  $\delta$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\delta$ -Te<sub>0,95</sub>W<sub>0,05</sub>O<sub>2,05</sub>.

Figura 25 – Monitoramento das fases cristalinas induzidas no vidro TWB5 para diferentes temperaturas de tratamento térmico. (a) disco de vidro e (b) partícula < 38  $\mu\text{m}$ .



Fonte: elaboração do próprio autor.

Neste estudo da cristalização induzida, foi observado um deslocamento dos picos de difração das amostras em forma de disco e também na amostra em pó. Todos os cinco picos se deslocam juntos para a direita ou para a esquerda à medida que as amostras foram submetidas aos diferentes tratamentos térmicos. Os espectros de difração obtidos experimentalmente não se ajustam exatamente com nenhuma das duas fases identificadas inicialmente ( $\delta$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e a fase  $\delta$ – $\text{Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$ ). Comparando os dados experimentais com as cartas de difração das duas fases informadas anteriormente, estes sempre se encontram entre os dois padrões, ora se aproximando de uma ora da outra fase. Uma possibilidade para o

que está ocorrendo é que as duas fases cristalinas crescem ao mesmo tempo na matriz e esse pode ser o motivo pelo qual os dados experimentais do DRX não se ajustam em nenhuma das duas cartas de difração comparadas.

Dados que corroboram com essa possibilidade são os valores dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  das estruturas cristalinas das fases  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\delta - \text{Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$  e experimental. Como a difração de Raios-X traz informações sobre a estrutura geométrica do cristal e não das ligações químicas dos átomos que compõem a estrutura cristalina não foi possível separar essas duas fases, já que elas têm a mesma estrutura geométrica, cúbica, mesmo grupo espacial,  $Fm - 3m$ , porém composição química completamente distinta. A Tabela 7 traz a comparação dos dados das fases cristalinas usadas como comparação e também dos difratogramas experimentais.

Tabela 7 – Dados das constantes de rede das fases  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\delta - \text{Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$  e os valores obtidos com o refinamento de Rietveld após os respectivos tratamentos térmicos.

Fases		Constantes de rede $a = b = c$ (Å)
$\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$		5,6868
$\delta - \text{Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$		5,6549
Experimental	410°C	5,6713
	420°C	5,6595
	430°C	5,6595
	460°C	5,6686
	480°C	5,6583
	520°C	5,6595

Fonte: elaboração do próprio autor.

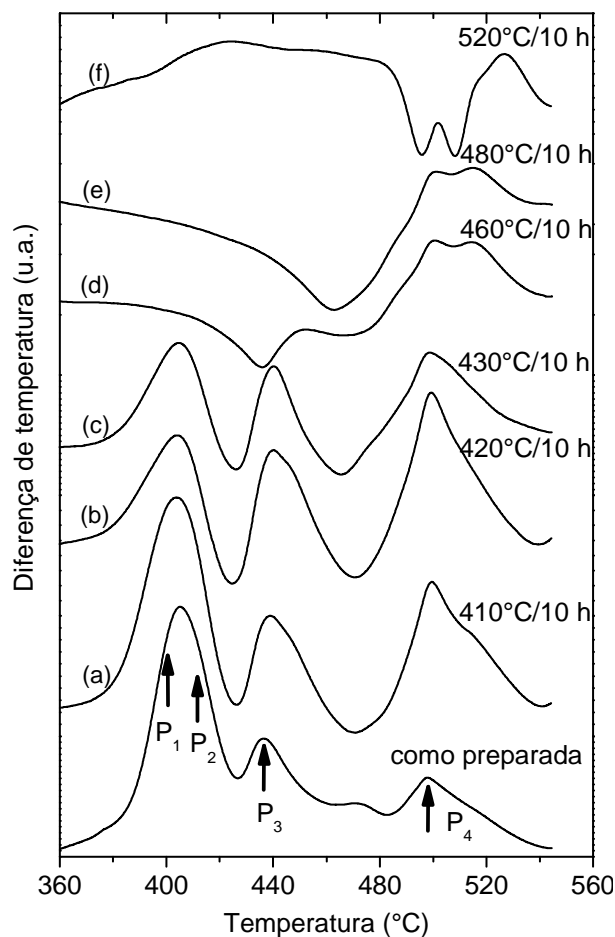
Os dados experimentais apresentados na Tabela 7 referentes às constantes de rede dos DRX obtidos após cada tratamento térmico, foram encontrados usando o refinamento de Rietveld, tendo como fase de referência a  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ . Conforme já havia sido comentado anteriormente, os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  são diferentes, tanto



comparando a fase  $\delta$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  com a  $\delta$ – $\text{Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$ , quanto comparando com os parâmetros experimentais.

Conforme descrito nos Procedimentos Experimentais o estudo da cristalização induzida também foi acompanhado das leituras de DTA para as amostras tratadas termicamente. A Figura 26 traz o acompanhamento do DTA da amostra em pó com tamanho de partículas menor que  $38\ \mu\text{m}$  após cada tratamento.

Figura 26 – Curvas de DTA para diferentes temperaturas de tratamento térmico do vidro TWB5 com tamanho de partícula  $< 38\ \mu\text{m}$ . Todas as curvas foram gravadas com a taxa de aquecimento  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Fonte: elaboração de próprio autor.

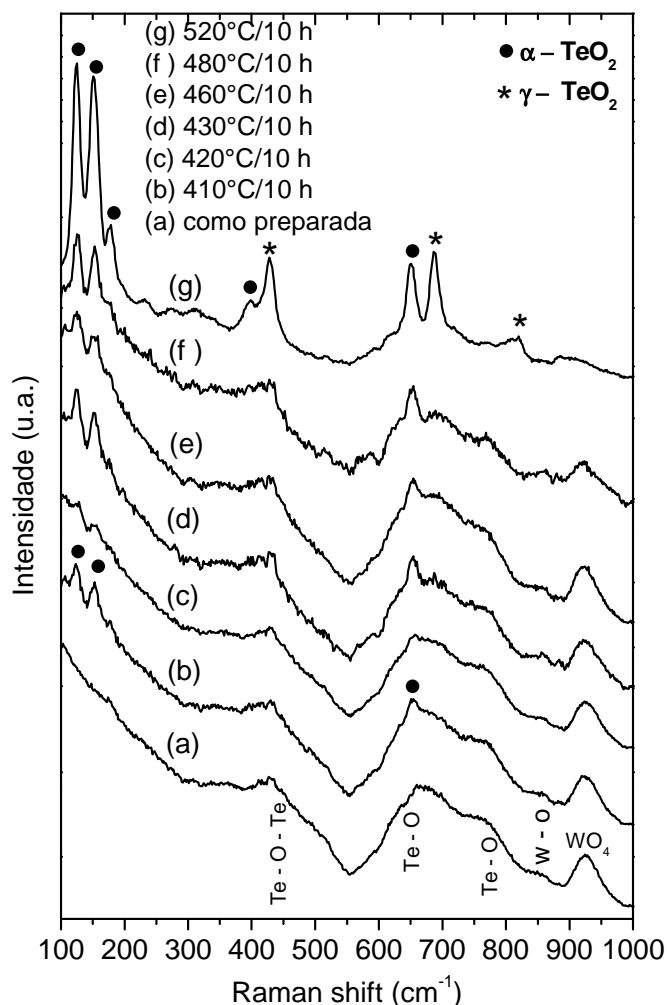
A primeira curva, como preparada, é aquela sem tratamento térmico, já a curva (a), com o tratamento térmico em  $410^\circ\text{C}$  observamos um aumento na

intensidade dos picos  $P_3$  e  $P_4$  indicando a presença de uma maior quantidade de núcleos. Com o tratamento em  $420^\circ\text{C}$ , curva (b), observamos a mesma tendência do aumento da intensidade desses picos, só que acompanhada de uma diminuição na intensidade de  $P_1$  e  $P_2$ . Em  $430^\circ\text{C}$  todos os picos têm suas intensidades diminuídas e têm valores bem próximos.

Para a leitura apresentada na curva (d), com a amostra tratada termicamente em  $460^\circ\text{C}$  os três primeiros picos praticamente desaparecem indicando que essas fases foram totalmente cristalizadas restando apenas a composição do último pico. Em  $480^\circ\text{C}$  temos a curva com um comportamento praticamente igual à leitura anterior, e já na última temperatura,  $520^\circ\text{C}$ , o pico  $P_4$  separa em dois picos indicando que este, como está associado à fase  $\gamma\text{-TeO}_2$  é metaestável, e parte se transforma em  $\alpha\text{-TeO}_2$ , dando origem a um novo pico exotérmico. Essa associação é possível quando observamos o DRX para essa temperatura em que os picos relacionados à fase  $\alpha\text{-TeO}_2$  aumentam as suas intensidades indicando uma maior quantidade de cristais dessa fase.

O acompanhamento feito no DRX e DTA também foi realizado no Raman, como antecipado anteriormente. A mesma amostra que foi utilizada para a difração de Raios-X foi levada para a espectroscopia Raman. O resultado é mostrado na Figura 27 para a amostra com partículas  $< 38\ \mu\text{m}$  com os mesmos tratamentos térmicos anteriores.

Figura 27 – Espectros Raman do vidro TWB5 (partículas < 38  $\mu\text{m}$ ) tratado termicamente a diferentes temperaturas por 10 h.



Fonte: elaboração do próprio autor.

Os modos vibracionais das moléculas foram identificados de acordo com a literatura. No espectro (a) da amostra como preparada (sem tratamento térmico) a banda na região de  $450\text{ cm}^{-1}$  é característica dos vidros teluritos e traz informações dos modos vibracionais *stretching* de ligações  $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$  das bipirâmides de  $\text{TeO}_4$ . As bandas na região de  $660\text{ cm}^{-1}$  descrevem os modos vibracionais *stretching* assimétricos das ligações  $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ , enquanto que a banda em  $780\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos modos vibracionais *stretching* das ligações  $\text{Te} = \text{O}/\text{Te} - \text{O}^-$  nos poliedros  $\text{TeO}_{3+1}$  ou  $\text{TeO}_3$ <sup>66</sup>. A banda próxima a  $930\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo simétrico dos tetraedros  $\text{WO}_4$ <sup>67</sup>.

Os modos vibracionais das fases  $\alpha$  –  $\text{TeO}_2$  e da fase  $\gamma$  –  $\text{TeO}_2$  foram identificados de acordo com Mirgorodsky <sup>57; 61</sup>. O que está de acordo com as fases identificadas por meio da difração de Raios – X para a mesma amostra com o mesmo tratamento térmico.

Com o estudo da cristalização induzida foi possível associar as fases identificadas na difração de Raios-X com as medidas de Análise Térmica Diferencial. Observamos que o pico mais intenso do DTA, é a soma de dois picos que se referem às fases  $\delta$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\delta$ – $\text{Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$  e o próximo pico se refere à fase  $\alpha$ – $\text{TeO}_2$ . O último pico identificado como  $P_4$  está relacionado com a fase  $\gamma$ – $\text{TeO}_2$ .

O fato de termos tido dificuldades em identificar a posição da temperatura deste último pico tem relação com a transformação da fase  $\gamma$ – $\text{TeO}_2$  em  $\alpha$ – $\text{TeO}_2$ , pois como a fase  $\gamma$ – $\text{TeO}_2$  é metaestável <sup>64; 68</sup>, ela se transforma na fase  $\alpha$ – $\text{TeO}_2$  fazendo com que esse pico seja uma composição dessas duas fases. Outra informação que subsidiou essa afirmação foi o resultado do DRX para a temperatura de tratamento térmico de 520°C, pois observamos um aumento na intensidade dos picos relacionados à fase  $\alpha$ – $\text{TeO}_2$ .

## 7. CONCLUSÃO

A síntese da matriz vítrea  $80\text{TeO}_2 - (20 - x)\text{WO}_3 - x\text{Bi}_2\text{O}_3$  em %mol pelo método de fusão/resfriamento permitiu obter informações sobre as suas propriedades estruturais e térmicas. Usando duas etapas de tratamento térmico, uma para a formação de núcleos em uma temperatura próxima à temperatura de transição vítrea e outra com aproximadamente  $40^\circ\text{C}$  acima da  $T_g$  para o crescimento de cristais. Com essas duas etapas de tratamento térmico, variando o tempo de tratamento na segunda temperatura, foi possível obter vitrocerâmicas com cristais com distribuição uniforme dos tamanhos. Em uma das amostras submetida aos tratamentos de  $340^\circ\text{C}/24\text{h}$  e  $380^\circ\text{C}/80\text{h}$  foram observados cristais com tamanho aproximado de  $30\ \mu\text{m}$ . Outra amostra de mesma composição foi submetida às mesmas temperaturas de tratamento térmico, diminuindo apenas o tempo do segundo tratamento, ou seja,  $340^\circ\text{C}/24\text{h}$  e  $380^\circ\text{C}/24\text{h}$ , e o resultado foi uma vitrocerâmica com cristais com tamanhos aproximados de  $3\ \mu\text{m}$ .

Usando a técnica de análise térmica diferencial – ATD, associada ao método de Matusita, os resultados indicaram que as amostras foram nucleadas durante o recozimento usado para retirar as tensões mecânicas remanescentes do processo de fusão/resfriamento. Esses resultados foram importantes para a compreensão dos processos de nucleação e crescimento de cristais das amostras estudadas.

A cristalização induzida foi estudada usando a difração de Raios-X – DRX após cada tratamento térmico variando a temperatura e com o tempo de tratamento fixo. Os resultados mostraram a formação de duas fases cristalinas após o tratamento na temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , a fase  $\delta\text{-Te}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{2,05}$ , e  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Com os tratamentos posteriores também foram formadas as fases  $\alpha\text{-TeO}_2$  e  $\gamma\text{-TeO}_2$ . O

estudo da cristalização induzida também foi acompanhado pela Espectroscopia Raman, que possibilitou a identificação dos modos vibracionais dos polimorfos do  $\text{TeO}_2$ .

## 8. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Com a conclusão deste trabalho de pesquisa, verificamos a possibilidade de sugerir as seguintes investigações para trabalhos futuros:

- ✓ Realizar as medidas de análise térmica diferencial comparativa com a amostra em forma de pó e volume, com diferentes taxas de aquecimento com o objetivo de acompanhar a cinética de nucleação e crescimento de cristais;
- ✓ Investigar as possíveis mudanças nas propriedades ópticas da vitrocerâmica formada, com a variação no tamanho e quantidade dos cristais.

## 9. REFERÊNCIAS

- 1 GLASCOCK, M. D. Obsidian Provenance Research in the Americas. **Acc. Chem. Res**, v. 35, n. 8, p. 611-617, 2002.
- 2 SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. Second edition The Royal Society of Chemistry, 2005.
- 3 ALVES, O. L. G., I. F. MAZALI, I. O. . Vidros. **Cadernos temáticos – química nova na escola. Edição especial.** , 2001.
- 4 MACFARLANE, A. M., G., . Glass: A World History. **University of Chicago Press**, 2002.
- 5 CONSTABLE, G. A. S., B. **A Century of Innovation: Twenty Engineering Achievements that Transformed Our Lives**. Joseph Henry Press, 2003.
- 6 GILMOZZI, R., DELABRE, B., DIERICKX, P., HUBIN, N., KOCH, F., MONNET, G. ET AL. The future of filled aperture telescopes: is a 100m feasible? **Advanced Technology Optical/IR Telescopes VI. SPIE.**, p. 3352, 1998.
- 7 TONG, L. M., E. Glass nanofibers for micro- and nano-scale photonic devices. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 354, n. (12–13), p. 1240, 2008.
- 8 HECHT, J. The Evolution of Optical Amplifiers. **Optics and Photonics News**, v. 13, n. 8, p. 36-39, 2002/08/01 2002. Disponível em: < <http://www.osa-opn.org/abstract.cfm?URL=opn-13-8-36> >.
- 9 SODRÉ, A. C. J. Recent progress and novel applications of photonic crystal fibers. **Reports on Progress in Physics**, v. 73, n. 2, p. 024401, 2010. ISSN 0034-4885. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0034-4885/73/i=2/a=024401> >.
- 10 MONRO T. M., A. H., H. E. PROGRESS IN MICROSTRUCTURED OPTICAL FIBERS. **Annual Review of Materials Research**, v. Vol. 36, p. 467-495, 2006.
- 11 SAKHAROV, V. V. et al. Fluoride glasses for multifunctional multifiber systems. **Inorganic Materials**, v. 44, n. 12, p. 1386-1392, 2008. ISSN 1608-3172. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1134/S0020168508120224> >.
- 12 KERMAOUI, A.; PELLÉ, F. Synthesis and infrared spectroscopic properties of Tm<sup>3+</sup>-doped phosphate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 469, n. 1–2, p. 601-608, 2/5/ 2009. ISSN 0925-8388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838808002703> >.



- 13 DESEVEDAVY, F. E. A. Chalcogenide glass hollow core photonic crystal fibers. **Optical Materials**, v. 32, n. 11, p. 1532-1539, 2010.
- 14 BELWALKAR, A. et al. Extruded tellurite glass optical fiber preforms. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, n. 14, p. 2016-2022, 11/1/ 2010. ISSN 0924-0136. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013610002128> >.
- 15 EL-MALLAWANY, R. **Tellurite glasses handbook: physical properties and data**. USA: CRC Press LLC, 2002.
- 16 ZHOU, Y. et al. Characterization of new tellurite glasses and crystalline phases in the TeO<sub>2</sub>-PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 386, p. 90-94, 2/15/ 2014. ISSN 0022-3093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309313006212> >.
- 17 DHANKHAR, S. et al. Effect of ZnO on the physical and optical properties of tellurite base glasses. **AIP Conference Proceedings**, v. 1512, n. 1, p. 580-581, 2013. ISSN 0094243X. Disponível em: < <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=afh&AN=85355982&lang=pt-br&site=ehost-live> >.
- 18 TONG, H. T. et al. Fabrication of highly nonlinear optical fibers with tellurite glass core and phosphate glass cladding. **Optical Materials**, v. 34, n. 11, p. 1795-1803, 9// 2012. ISSN 0925-3467. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346712002248> >.
- 19 BÁNYÁSZ, I. et al. Fabrication of optical channel waveguides in crystals and glasses using macro- and micro ion beams. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 331, p. 157-162, 7/15/ 2014. ISSN 0168-583X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X14001360> >.
- 20 FUJIWARA, T., HAYAKAWA, T., NOGAMI, M., THOMAS, P. Structures and Third-Order Optical Nonlinearities of BiO<sub>1.5</sub>-WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> Glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 94, n. [5], p. 1434-1439, 2011.
- 21 FUJIWARA, T., HAYAKAWA, T., NOGAMI, M., DUCLÈRE, J-R., THOMAS, P. Optical properties and Judd-Ofelt parameters of Sm<sup>3+</sup> doped BiO<sub>1.5</sub>-WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses. **P hys. Status Solidi C** v. 8, n. 9, p. 2597-2600, 2011.
- 22 KASSAB, L. R. P. et al. Laser stimulated light reflection for TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with incorporated Si nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 376, n. 0, p. 90-93, 9/15/ 2013. ISSN 0022-3093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309313003074> >.
- 23 RYASNYANSKIY, A. et al. Nonlinear frequency conversion in bismuth-doped tellurite suspended core fiber. **Optics Communications**, v. 284, n. 16-17, p.

- 3977-3979, 8/1/ 2011. ISSN 0030-4018. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401811004007> >.
- 24 GUOYING ZHAO, Y. T., HUIYAN FAN, JUNJIE ZHANG, LILI HU1. Properties and Structures of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> Glass. **J. Mater. Sci. Technol**, v. 29, n. 3, p. 209-214, 2013.
- 25 HU, X. et al. Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the crystallization behavior of TeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO glass system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 5, p. 952-958, 3/1/ 2012. ISSN 0022-3093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309312000117> >.
- 26 HU, X. et al. Processing and characterization of transparent TeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 21, p. 3648-3653, 11/1/ 2011. ISSN 0022-3093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309311004406> >.
- 27 A. JHA, B. D. O. R., G. JOSE, T. TONEY FERNANDEZ, C. J. HILL,.; JOSHI, J. L. A. P. Review on structural, thermal, optical and spectroscopic properties of tellurium oxide based glasses for fibre optic and waveguide applications. **International Materials Reviews**, v. 57, n. 6, p. 357-382, 2012.
- 28 JLASSI, I. et al. Study of photoluminescence quenching in Er<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses. **Optical Materials**, v. 32, n. 7, p. 743-747, 5/3/ 2010. ISSN 0925-3467. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346710000601> >.
- 29 VILA, M. et al. Growth, structure, luminescence and mechanical resonance of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano- and microwires. **CrystEngComm**, v. 17, n. 1, p. 132-139, 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C4CE01639D> >.
- 30 KUO, M. C.; HUANG, J. C.; CHEN, M. Non-isothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle filled poly(ether ether ketone). **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 2-3, p. 258-268, 10/10/ 2006. ISSN 0254-0584. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058405007704> >.
- 31 SHAABAN, E. R. Non-isothermal crystallization kinetic studies on a ternary, Sb<sub>0.14</sub>As<sub>0.38</sub>Se<sub>0.48</sub> chalcogenide semi-conducting glass. **Physica B: Condensed Matter**, v. 373, n. 2, p. 211-216, 3/15/ 2006. ISSN 0921-4526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452605013694> >.
- 32 GAO, Y. Q.; WANG, W. On the activation energy of crystallization in metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 81, n. 1, p. 129-134, 1986/04/01 1986. ISSN 0022-3093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309386902620> >.
- 33 HENDERSON, D. W. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 30, n.

- 3, p. 301-315, 1979/01/01 1979. ISSN 0022-3093. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309379901698> >.
- 34 ZACHARIASEN, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932/10/01 1932. ISSN 0002-7863. Disponível em: <  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja01349a006> >.
- 35 ARAUJO, E. B. Vidro : Uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista brasileira de ensino de física.**, v. 19, 1997.
- 36 STOOKEY, S. D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 805, 1959.
- 37 MASSERA, J. **NUCLEATION AND GROWTH BEHAVIOR OF TELLURITE-BASED GLASSES SUITABLE FOR MID-INFRARED APPLICATIONS**. 2009. (Doctor of Philosophy (PhD)). Materials Science and Engineering, Clemson University
- 38 HOLLAND, W. B., G., **Glass-Ceramic Technology**. The American Ceramic Society, 2002.
- 39 KRAUSE, B. **Low Thermal Expansion Glass-Ceramic**. Second edition. Springer, 2005.
- 40 ARAUJO, E. B. Estudando Vidros por Meio de Análise Térmica Diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 3, 1998.
- 41 CAMPOS, A. L. **Cinética de cristalização de mulita pelo método de Avrami, utilizando nucleação controlada**. 2002. 133 (Dissertação (Mestrado em Ciência)). Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- 42 BALLUFFI, R. W. A., S.M. CARTER, W.C. **Kinetics of Materials**. Wiley, 2005.
- 43 CHRISTIAN, J. W. **The Theory of Metals and Alloys**. Oxford: Pergamon Press, 1965.
- 44 ZARZYCKI, J. **Glasses and the Vitreous State**. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1991. 533
- 45 PYE, L. D., STEVENS, H.J. , LACOURSE, W.C. . **Introduction to Glass Science**. Proceedings of a tutorial symposium held at the State University of New York. College of Ceramics at Alfred University, Alfred, NY 1970. p.
- 46 TURNBULL, D. Phase changes. **Solid State Physics**, v. 3, p. 225-306, 1956.

- 47 AVRAMI, M. Kinetics of phase change: I general theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103-1112, 1939.
- 48 AVRAMI, M. Kinetics of phase change: II transformation-time relations for random distribution of nuclei. . **Journal of Chemical Physics**, v. 8, p. 212-224, 1940.
- 49 JOHNSON, W. A. M., R.F. . Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. . **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 135, p. 416-442, 1939.
- 50 FOKIN, V. M. E. A. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: a 40 years perspective. . **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 2681-2714, 2006.
- 51 GUIMARÃES, L. M. Z., E. D. Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do poli (sebacato de decametileno). . **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 202-207, 2003.
- 52 KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957/11/01 1957. ISSN 0003-2700. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ac60131a045> >.
- 53 OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. **Journal of thermal analysis**, v. 2, n. 3, p. 301-324, 1970. ISSN 1572-8943. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/BF01911411> >.
- 54 MATUSITA K., K., T., YOKOTA, R. . Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**, v. 19, p. 291 - 296, 1984.
- 55 MATUSITA, K., SAKKA, S. International Congress on Glass Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 38, p. 741-746, 1980/05/01 1980. ISSN 0022-3093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309380905256> >.
- 56 \_\_\_\_\_. Study on crystallization kinetics in glass by differential thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 33, p. 351-354, 1979/10/01 1979. ISSN 0040-6031. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040603179870616> >.
- 57 TURNBULL, D., COHEN M. H. **Modern Aspects of the Vitreous State**. London: Butterworth, 1960.
- 58 DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, n. 15, p. 285-292, 1961. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.1961.070051506> >.

- 59 \_\_\_\_\_ . Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 639-642, 1962. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.1962.070062406> >.
- 60 FINE, M. E. **Introduction to Phase Transformation in Condensed System**. New York: Macmillan, 1964.
- 61 MATUSITA, K., SAKKA, S. Kinetic Study on Non-Isothermal Crystallization of Glass by Thermal Analysis **Bulletin of the Institute for Chemical Research**, v. 59, n. 3, p. 159-171, 1981.
- 62 IDALGO, E.; ARAÚJO, E. B. Induced crystallization on tellurite 20Li<sub>2</sub>O–80TeO<sub>2</sub> glass. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 11, p. 3494, 2007. ISSN 0022-3727. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0022-3727/40/i=11/a=035> >.
- 63 IDALGO, E. et al. Effects of the particle size and nucleation temperature on tellurite 20Li<sub>2</sub>O–80TeO<sub>2</sub> glass crystallization. **Materials Science and Engineering: A**, v. 434, n. 1–2, p. 13-18, 10/25/ 2006. ISSN 0921-5093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509306014316> >.
- 64 BLANCHANDIN, S. M., P. THOMAS, P. CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. FRIT, B. CHAGRAOUI, A. New investigations within the TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> system: phase equilibrium diagram and glass crystallization. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**, v. 34, p. 4285 – 4292, 1999.
- 65 HARWIG, H. A.; GERARDS, A. G. Electrical properties of the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$  phases of bismuth sesquioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 265-274, 11// 1978. ISSN 0022-4596. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459678901615> >.
- 66 SUKHOV, S. S. S., V. N. PERNICHE, P. ARONNE, A. FANELLI, E. BROVELLI, S. PALEARI, A. MALASHKEVICH, G. E. Structure and properties of erbium-titanium-tellurite glass **Glass and Ceramics**, v. 63, n. 11-12, p. 399-402, 2006.
- 67 MIRGORODSKY, A. P. et al. Dynamics and structure of TeO<sub>2</sub> polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new  $\gamma$ - and  $\delta$ -phases. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 4, p. 501-509, 4// 2000. ISSN 0022-3697. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369799002632> >.
- 68 CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. et al. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide:  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 9, p. 1499-1507, 9// 2000. ISSN 0022-3697. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369700000123> >.