UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

ROGER GOMES FERNANDES

Efeito do tamanho e forma das partículas na cinética de cristalização de pó de
vidro de diopsídio detectada por DSC

SÃO CARLOS

2017

ROGER GOMES FERNANDES

Versão Corrigida
Original na unidade

Efeito do tamanho e forma das partículas na cinética de cristalização de pó de
vidro de dióxido de silício detectada por DSC

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

FERNANDES, Roger Gomes.

F363E Efeito do tamanho e forma das partículas na cinética de cristalização de pó de vidro de dióxido de silício detectada por DSC/ Roger Gomes Fernandes ; orientador Eduardo Bellini Ferreira. São Carlos, 2017.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Fator de Forma. 2. DSC. 3. Sinterização. 4. Cristalização. 5. Dióxido. 6. Vidro. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **ROGER GOMES FERNANDES**.

Título da tese: "Efeito do tamanho e forma das partículas na cinética de cristalização de pó de vidro de dióxido de silício detectada por DSC".

Data da defesa: 10/02/2017.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **Eduardo Bellini Ferreira**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EEESC)

Prof. Dr. **Edgar Dutra Zanotto**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Dr. **Marcello Rubens Barsi Andreatta**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Associado **Valmor Roberto Mastelaro**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EEESC)

Resultado:

APROVADO

APROVADO

APROVADO

APROVADO

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

DEDICATÓRIA

*Dedico esta tese aos meus pais, **Marcionílio
Fernandes e Edna Mariza Gomes
Fernandes.***

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar eu gostaria de expressar os meus mais sinceros agradecimentos ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira pela ajuda na elaboração desta tese. Sem suas boas ideias, apoio, excelente orientação e discussões frutíferas para o enriquecimento do trabalho esta tese não teria sido realizada.

À Fapesp pelo apoio financeiro, bolsa de doutorado N° do Processo: 2013/09234-4 e CEPID N° do Processo: 2013/07793-6.

Às pessoas responsáveis pelo funcionamento do Departamento de Engenharia de Materiais da USP de São Carlos que deram suporte estrutural e técnico, no qual pude aprender e desenvolver parte do meu projeto de doutorado.

Aos meus pais, irmãos e parentes pelo esforço, dedicação e compreensão em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

À minha namorada Rafaela Sanfelice pelo intenso apoio, paciência e principalmente pelos momentos felizes que me proporcionou ao seu lado.

Ao meu grupo de pesquisas, em especial os meus amigos de laboratório, Marcelo, Raúl, Laerte, Vivian e Maria, pela amizade, companheirismo, auxílio, sugestões e questionamentos no desenvolver deste projeto.

Aos meus amigos de São Carlos, Ituverava e Alfenas, que são pessoas muito especiais para mim, porque me fazem rir e me divertem, e me ajudaram e apoiaram em muitos dos momentos difíceis da minha vida.

À Maria Antonieta pelas conversas, sugestões, incentivos, orientações e pelos cafezinhos durante esse período.

Finalmente, quero reservar esse espaço para agradecer as pessoas que de alguma maneira participaram e ajudaram a desenvolver esta tese.

RESUMO

FERNANDES, R. G. Efeito do tamanho e forma das partículas na cinética de cristalização de pó de vidro de dióxido de silício detectada por DSC. 2017, 129 pag. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

A variação da densidade de um compacto de partículas de vidro durante o aquecimento pode ser calculada aproximadamente pelo Modelo de *Clusters* de sinterização de vidros por escoamento viscoso com cristalização superficial concorrente. Nesse modelo, o efeito do formato das partículas é tratado como um fator de correção e determinado como um parâmetro de ajuste a dados experimentais. Portanto, um parâmetro de forma independente do modelo ainda deve ser considerado para que a cinética de sinterização de vidros possa ser precisamente calculada. A cinética de cristalização de vidros em pó também depende do formato das partículas e pode ser determinada através de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). Assim, o objetivo desse trabalho foi acessar o formato de partículas de vidro através do estudo da cinética de cristalização das mesmas, visando posteriormente usar as informações de formato em cálculos cinéticos de sinterização. Para isso, o pico de cristalização de um compacto de dióxido vítreo em pó foi determinado por DSC e avaliado em função do formato de partículas considerando diferentes morfologias regulares. A cinética de cristalização foi calculada considerando modelos distintos de cristalização de partículas de vidro com nucleação heterogênea na superfície. Os picos de cristalização foram determinados por DSC para um vidro de dióxido (CaO.MgO.2SiO_2) de composição próxima à estequiométrica, em amostras com diferentes granulometrias, e taxa de aquecimento de 10 °C/min. As curvas experimentais foram comparadas com picos de cristalização calculados para pós de vidro de dióxido com diferentes formatos regulares e granulometrias. A caracterização do formato das partículas iniciais e da microestrutura de compactos de vidros sinterizados não isotermicamente auxiliou na interpretação dos resultados. Os intervalos de temperatura onde ocorrem os picos de

cristalização calculados coincidiram com os experimentais, mas o máximo dos picos variou em função da cinética de cristalização para diferentes formatos de partículas. Para o propósito do presente trabalho, observou-se um bom acordo, porém não perfeito, entre as curvas calculadas e experimentais, demonstrando-se que DSC é uma técnica promissora para a caracterização de um fator de forma efetivo para o cálculo da cinética de sinterização de partículas de vidro com cristalização concorrente.

Palavras chaves: Fator de forma, DSC, sinterização, cristalização, diopsídio, vidro.

ABSTRACT

FERNANDES, R. G. The effect of particle size and shape in the crystallization kinetics of diopside glass powders detected by DSC. 2017, 129 pag. Thesis (Doctor of Science) –São Carlos Engineering School, University of São Paulo.

The densification rate of glass particle compacts during a temperature rise can approximately be calculated from the so-called *Clusters* model of sintering with concurrent crystallization, in which the particle shape effect is treated as a correction factor and determined as a fitting parameter. Thus, a model-independent particle shape parameter still has to be considered so that glass sintering kinetics can be precisely calculated. Aiming to access the particle shape effect on the glass sintering kinetics with concurrent crystallization, the crystallization peak of a glass particle compact was determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and evaluated as a function of particle shape, regarding distinct regular morphologies. The crystallization kinetics was calculated considering distinct models of glass particle phase transformation. Crystals were considered to nucleate heterogeneously on particles surface. The expected DSC crystallization peaks were calculated for glass particles with near-stoichiometric diopside composition (CaO.MgO.2SiO_2) heated up at a constant rate ($10\text{ }^\circ\text{C/min}$), and compared with the crystallization peak experimentally obtained for diopside glass powders with irregular shape and different granulometries. The characterization of the initial particle shape and the microstructure of non-isothermally sintered glass compacts aided in the interpretation of the results. The calculated crystallization peaks stand in the same temperature range as the experimental one, although the peak maxima vary as a function of crystallization kinetics due to the different particle shapes. For the purposes of the present research, there was a clear agreement, yet not perfect, between the calculated curves and experimental data, showing that DSC is a promise technique to characterize an effective shape factor to assess the glass particle sinter-crystallization kinetics.

Keywords: Shape factor, DSC, sintering, crystallization, diopside, glass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Variação da energia livre em função do raio do embrião/núcleo crítico para o processo de nucleação.	28
Figura 2. Variação da energia livre em função da distância para o processo de crescimento..	29
Figura 3. Representação simplificada de formato, curvatura e textura de superfície. (Adaptada de Barret ⁴³).	36
Figura 4. Esquema de análise dinâmica de imagem CAMSIZER™ ⁵⁴	39
Figura 5. Parâmetros geométricos obtidos por análise de imagem	39
Figura 6. Representação bidimensional da área total projetada e área convexa de uma partícula.	42
Figura 7. Cristalização de uma casca a partir da superfície de partículas com diferentes formatos regulares.....	48
Figura 8. Velocidade de crescimento de cristais em vidros de diopsídio.....	57
Figura 9. Curva de DSC para pós de vidro de diopsídio com granulometria entre 22-38 µm.	59
Figura 10. Picos de cristalização calculados para diferentes morfologias: a) cubo, placa e agulha b) esfera, disco (oblato) e agulha (prolata).	61
Figura 11. Curvas de cristalização calculadas para partículas de diferentes formatos e aresta do cubo equivalente igual a 30 µm, onde se observa o efeito do formato de partículas para diferentes valores de Ω e γ , a) paralelepípedos b) elipsoides.	63
Figura 12. Curvas de cristalização calculadas para partículas de diferentes formatos e aresta do cubo equivalente igual a 30 µm, onde se observa o efeito do formato de partículas para diferentes valores de Ω e γ menores que 1.....	64

Figura 13. Curvas de cristalização DSC calculadas e experimental para vidro de diopsídio com aresta L do cubo equivalente igual a 30 μm	66
Figura 14. Comparação entre as distribuições de diâmetros W, D_a e d_F para partículas de vidro de diopsídio da amostra S9. As linhas contínuas são para guiar os olhos.	69
Figura 15. Distribuição de frequência acumulada dos diâmetros de partícula D_a para todas as amostras.	70
Figura 16. Razão de aspecto de pós de vidro de diopsídio para as amostras S3 a S9.....	71
Figura 17. Circularidade de partículas de diopsídio das amostras S3 a S9.....	72
Figura 18. Valores médios dos fatores de forma Razão de Aspecto, Circularidade, Convexidade e Simetria para as amostras de pós de vidro de diopsídio.....	73
Figura 19. Curva DSC para a amostra S10 com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As setas mostram as temperaturas características referentes aos eventos endotérmicos e exotérmicos.	74
Figura 20. Temperaturas características em função do tamanho de partículas: a) temperatura do máximo de cristalização (T_{p1}), b) início de cristalização (T_{x1}) e c) temperatura de transição vítrea (T_g).	76
Figura 21. Padrões de difração de raios X de compactos de pós de vidros de diopsídio para as amostras S1 e S8 tratados não isotermicamente a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até as temperaturas 1323, 1503 e 1553 K.....	78
Figura 22. Diagrama de fases do sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-CaO}$. A estrela marca a composição do vidro em estudo, resultante de análise química. O diagrama é apresentado em mol% ⁸⁷	79
Figura 23. Micrografias de secções polidas de compactos de vidro de diopsídio em pó de granulometria S1 tratados não isotermicamente a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até as temperaturas 1323, 1503 e	

1553 K. (<i>D</i> , <i>W</i> , <i>C</i> e <i>Z</i> indicam as fases diopsídio, pseudowollastonita, cristobalita e zirconita (do agente de polimento), respectivamente).....	80
Figura 24. Curvas de DSC de todas as amostras obtidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min; a) região do pico de cristalização mais intenso b) Primeira derivada do pico de cristalização principal e c) região em altas temperaturas apresentando os dois picos de menor intensidade. A linha tracejada em b) representa a posição da temperatura de encontro dos cristais (T_i).....	83
Figura 25. Ampliação da região do pico de cristalização principal para a amostra S11 e sua primeira derivada. A linha tracejada vermelha mostra a temperatura de encontro dos cristais na superfície das partículas, (T_i).....	85
Figura 26. Esquema das temperaturas de tratamento térmico (TT) não isotérmico em compactos de vidros de diopsídio em pó.....	87
Figura 27. Micrografias ópticas de compactos de vidro de diopsídio em pó de diferentes tamanhos de partículas tratados não isotermicamente a 10 °C/min até as temperaturas indicadas. As colunas, da esquerda para a direita, correspondem aos tratamentos TT1 a TT5, respectivamente. (1 – diopsídio vítreo, 2 – diopsídio cristalino, 3 – poro interpartícula (eventualmente preenchido com resina de embutimento) e 4 – poro intrapartícula)	88
Figura 28. Representação esquemática do mecanismo de sinterização com cristalização concorrente de partículas esféricas com elevada concentração de núcleos superficiais. As cores: azul, laranja e preto representam as fases vítrea, cristalina e poros intrapartícula, respectivamente.	90
Figura 29. Representação esquemática da sinterização com cristalização concorrente de partículas esféricas com baixa concentração de núcleos na superfície das partículas. As cores: azul, laranja e preto representam as fases vítrea, cristalina e poros, respectivamente. Neste caso, os poros são divididos entre interpartículas (losango) e intrapartículas (esféricos).	92

Figura 30. Representação esquemática do mecanismo de sinterização com cristalização concorrente para partículas esféricas e apenas alguns núcleos na superfície das partículas; As cores: azul, laranja e preto representam as fases vítrea, cristalina e poros, respectivamente. Neste caso, os poros são divididos entre interpartículas (losango) e intrapartículas (esféricos).

..... 93

Figura 31. (a-g) Fração das fases na microestrutura de compactos sinterizados de partículas de diopsídio vítreo em função da temperatura TT para diferentes granulometrias, indicadas nos cantos superiores direitos dos gráficos. (h) composição da porosidade total dos compactos com tratamento TT5. As linhas são para guiar os olhos. 94

Figura 32. Reconstrução 3D da microestrutura de uma amostra com granulometria S5 sinterizada não isotermicamente a 10 °C/min até 1203 K (TT3). 97

Figura 33. Segmentação 3D de fases presentes na microestrutura da amostra S5 sinterizada por aquecimento a 10°C/min até 1203 K. a) Vitrocerâmica + poros, b) Poros inter e intrapartículas, c) Poros interpartículas, d) Poros intrapartículas. 98

Figura 34. Distribuição do diâmetro de poros intrapartículas para a amostra S5 sinterizada por aquecimento a 10 °C/min até 1203 K. 99

Figura 35. Superfície específica total das amostras de diferentes intervalos granulométricos. 101

Figura 36. Variação da superfície específica total em função do parâmetro γ para a amostra S8. 103

Figura 37. Variação do parâmetro γ de pós de vidro com diferentes intervalos granulométricos. 104

Figura 38. Curvas DSC experimentais e teóricas calculadas pelos modelos de contração geométrica para amostras de vidro de diopsídio de diferentes formatos de partículas regulares e diferentes granulometrias.....	106
Figura 39. Temperatura de máximo de cristalização em função da distribuição de tamanho de partículas calculado pelo modelo de contração geométrica	108
Figura 40. Temperatura de início de cristalização em função da distribuição de tamanhos de partículas calculada pelo modelo de contração geométrica.....	108
Figura 41. Representação adotada para determinar o valor de T_x	109
Figura 42. Curvas de DSC experimentais e calculadas pelo modelo cônico considerando aquecimento a 10 °C/min. Para as curvas de DSC calculadas, $N_s = 10^{10} \text{ m}^{-2}$	114
Figura 43. T_i em função do tamanho de partícula. As linhas tracejadas em vermelho representam os valores teóricos de T_i considerando diferentes valores de N_s	116
Figura 44. Temperaturas de máximo de cristalização em função da distribuição de tamanhos de partículas, calculadas pelos modelos cônico e experimental.....	117
Figura 45. Representação adotada para determinar os valores de T_x e T'_x	118
Figura 46. Temperatura de início de cristalização em função da distribuição de tamanho de partículas calculado pelo modelo cônico.....	118
Figura 47. Ajuste da variação da velocidade de crescimento de cristais para vidros diopsídio em função da temperatura ⁸² a diferentes modelos de crescimento: normal (n), por discordância em hélice (S) e por nucleação superficial secundária ($2D$)	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros utilizados no cálculo da taxa de crescimento de cristais em vidro de diopsídio ⁸²	58
Tabela 2. Parâmetros de distribuição de tamanhos de partículas para diferentes amostras. Diâmetro equivalente a uma área circula (D_a), Largura (W), Diâmetro de Feret máximo ($D_{feret\ max}$)	68
Tabela 3. Temperaturas características observadas nas curvas de DSC: temperatura de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_{x1}) temperatura de encontro dos cristais na superfície (T_i), temperaturas dos picos de cristalização, o mais intenso (T_{p1}) e o segundo (T_{p2})......	75
Tabela 4. Composição (% mol) de vidros de diopsídio.....	79
Tabela 5. Análise química por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) das fases encontradas nas micrografias dos compactos de vidro de diopsídio em pó com granulometria S1 aquecidos a 10 °C/min a 1323, 1503 e 1553 K. Os números 1, 2 e 3 representam as fases: diopsídio, pseudowollastonita e cristobalita, respectivamente.	81
Tabela 6. Comparação das frações de poros de amostras S5 tratadas em TT3 e determinadas por microscopia óptica e microtomografia.	100

Sumário

1	Introdução.....	25
1.1	Revisão da Literatura	26
1.1.1	Vitrocerâmicas.....	26
1.1.2	Cristalização	27
1.1.3	Agentes nucleantes	30
1.1.4	Sinterização por fluxo viscoso	31
1.1.5	Sinterização de vidros com cristalização concorrente.....	33
1.2	Forma de Partículas	35
1.2.1	Descrição de forma.....	35
1.2.2	Fator de forma	36
1.2.3	Fator de forma via análise de imagem.....	37
2	Proposta Teórica.....	42
2.1	Cinética de cristalização <i>versus</i> morfologia das partículas.....	42
2.2	Escolha do sistema vítreo	45
2.3	O sinal de DSC	46
3	Materiais e Métodos	47
3.1	Modelo de contração geométrica aplicado a diferentes sólidos regulares	47
3.2	Síntese e caracterização do vidro de diopsídio	50
4	Resultados e discussões.....	57

4.1	Cinética de crescimento de cristais em vidro de diopsídio	57
4.2	Curvas de DSC calculadas versus experimental: partículas com aresta do cubo equivalente igual a 30 µm	59
4.3	Caracterização granulométrica	66
4.3.1	Distribuição de tamanhos de partícula.....	66
4.3.2	Fatores de forma	70
4.4	Caracterizações do vidro de diopsídio – DSC, DRX e MEV	73
4.5	Microestrutura de compactos sinterizados de vidro em pó em função da granulometria das partículas 86	
4.6	Microtomografia de raios X	96
4.7	Curvas de DSC calculadas versus experimental – Efeito da distribuição de tamanhos de partículas 100	
4.8	Curvas de DSC calculadas versus experimental – Efeitos da concentração de núcleos na superfície (<i>N_s</i>) e poros esféricos intrapartículas.....	110
5	Conclusão.....	120
6	Referências.....	121
7	Apêndice 1	128

1 Introdução

Vitrocerâmicas são materiais cerâmicos policristalinos fabricados pela cristalização controlada de vidros ^{1,2}. Alternativa ao método tradicional de fabricação de vitrocerâmicas através da cristalização do volume do material, a sinterização de compactos de vidro em pó vem chamando a atenção para a fabricação desse tipo de material ³⁻⁶. A sinterização de vidros ocorre por escoamento viscoso com simultânea cristalização das partículas. Em geral, essa cristalização ocorre a partir da superfície das partículas e pode limitar o processo de sinterização e densificação; portanto, é dita ser concorrente. Modelos que descrevem a cinética de sinterização e cristalização de vidros são conhecidos. Dentre eles, podemos destacar o *Modelo de Clusters* de sinterização de partículas de vidros e o de *Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov* (JMAK) de transformação de fases, descritos nos próximos capítulos. No entanto, o formato e o empacotamento das partículas exercem papel fundamental na densidade relativa de um compacto antes e após a sinterização ^{7,8}, e tais parâmetros são considerados apenas de forma empírica no *Modelo de Clusters*. Por exemplo, o empacotamento difere na densidade verde do compacto e interfere na densidade final do material após a sinterização. Por sua vez, o empacotamento é influenciado pela granulometria e morfologia (forma) das partículas. Em geral, partículas orientadas aleatoriamente resultam em menor densidade de empacotamento ⁹⁻¹¹.

A literatura existente não define quantitativamente com exatidão o efeito da morfologia das partículas sobre a densidade do empacotamento, sendo este avaliado apenas qualitativamente. Esses são parâmetros de difícil consideração teórica e resultam em desajustes na aplicação do *Modelo de Clusters* a dados reais. O *Modelo de Clusters* considera idealmente compactos de partículas esféricas, mas na prática, com maior frequência, as partículas têm formatos irregulares e o desvio da forma esférica é geralmente expresso por um fator de correção. Para um dado vidro em pó, tal fator é obtido ajustando-se o *Modelo de Clusters* a

dados experimentais e, portanto, não é independente do modelo e seu valor pode incorporar erros de outros parâmetros. Entretanto, uma forma independente de caracterizá-lo ainda não é conhecida. Assim, a maneira como o formato das partículas é considerado no *Modelo de Clusters* deve ser revista e aprimorada, através de um tratamento fenomenológico, visando sistematizar a obtenção de novos materiais vitrocerâmicos via sinterização.

1.1 Revisão da Literatura

1.1.1 Vitrocerâmicas

Transformação de fases, nucleação e crescimento de cristais são termos frequentemente usados em ciência e tecnologia de materiais vítreos ^{12,13}. O desenvolvimento de um método de fabricação de materiais cerâmicos através da cristalização controlada de vidros resultou em uma nova família de materiais geralmente referidos como vitrocerâmicas ^{1,2,14}. O domínio da cristalização de um vidro leva à elaboração de materiais vitrocerâmicos com diversas propriedades para uma gama de aplicações tecnológicas ^{1,14}. No entanto, isso é conquistado através do controle da composição química da matriz vítrea inicial e da microestrutura final (natureza, tamanho, morfologia, distribuição dos cristais e porcentagem das fases) resultante da cristalização. Na produção tradicional dos materiais vitrocerâmicos, vidros são expostos a um ou mais tratamentos térmicos, onde são esperadas as máximas taxas de nucleação e crescimento de cristais. Por esse método de tratamento se garante uma condição ótima de cristalização de um sistema ¹⁵, ou seja, grande número de cristais (ou grãos), do menor tamanho possível, e no menor tempo de tratamento. Dependendo da composição química escolhida, as vitrocerâmicas obtidas por essa rota podem ter suas microestruturas planejadas visando uma combinação de propriedades para uma dada aplicação. A combinação de propriedades, a facilidade de processamento em larga escala e a possibilidade de anular a porosidade fazem das vitrocerâmicas materiais únicos e de grande interesse.

Um exemplo de sucesso obtido pela cristalização controlada de um vidro é a vitrocerâmica Zerodur®, produzida pela empresa alemã Schott. O Zerodur® possui coeficiente de expansão térmica extremamente baixo ($0,00 \pm 0,02 \times 10^{-6}/K$ entre 0 °C e 50 °C), elevada homogeneidade e boa transparência na região entre 400 e 2300 nm, que inclui a faixa do visível. Tais características tornam essa vitrocerâmica importante para aplicações como lentes de telescópios, por exemplo. Uma série de aplicações do Zerodur® e de outras vitrocerâmicas de sucesso é descrita por Zanotto ¹.

1.1.2 Cristalização

A teoria mais utilizada para descrever o primeiro estágio da cristalização, a nucleação, é a chamada Teoria Clássica de Nucleação (TCN) ¹⁶. No entanto, a TCN apresenta aplicação limitada, pois suas previsões divergem várias ordens de grandeza dos valores experimentais ¹⁷. Apesar disso, até o momento, não existe uma teoria mais compreensiva que descreva todo o processo de nucleação. Alguns livros ^{15,17,18} e artigos de revisão ^{19,20} tratam a TCN extensivamente; reproduzir aqui todas as derivações matemáticas relevantes está fora do escopo desta tese e o assunto será tratado de forma resumida.

A nucleação ocorre pela formação de regiões cristalinas estáveis formadas pelo agrupamento de átomos ou moléculas, chamadas embriões. Se o sistema encontra-se em uma condição energeticamente favorável, os embriões atingem um tamanho crítico, a partir do qual são denominados núcleos e crescem espontaneamente. Essa transformação requer que uma barreira termodinâmica seja ultrapassada, a qual define os dois tipos de nucleação para a cristalização de um líquido viscoso: homogênea ou heterogênea. A nucleação é homogênea quando os núcleos se formam sem ocorrência de locais preferenciais e com a mesma probabilidade em qualquer elemento de volume do material. O outro tipo, heterogênea, ocorre em regiões energeticamente mais favoráveis, como superfícies e interfaces com defeitos,

impurezas, inclusões e precipitados. A Figura 1 apresenta de forma esquemática as barreiras energéticas para nucleação homogênea e heterogênea, onde $\Delta G_{superfície}$ é o aumento da energia livre por unidade de área, ΔG_v é a redução da energia livre por unidade de volume devido à transformação de fase, ΔG^*_{hom} e ΔG^*_{het} são as barreiras termodinâmicas para nucleação homogênea e heterogênea, respectivamente, e r^* é o raio crítico para a formação de núcleos estáveis.

Figura 1. Variação da energia livre em função do raio do embrião/núcleo crítico para o processo de nucleação.

Após a formação de núcleos estáveis, inicia-se o estágio de crescimento de cristais. A velocidade de crescimento é definida pela difusão de átomos ou moléculas da matriz fundida em direção à interface com a fase cristalina, e sua adesão à mesma. No entanto, para que ocorra crescimento dos cristais, é necessário que a frequência em que átomos ou moléculas saem da matriz e se agrupam à superfície cristalina seja maior que a de átomos ou moléculas transitando

no sentido oposto. Essas frequências são chamadas de frequências de saltos ν_{gc} e ν_{cg} , respectivamente, onde os índices g e c significam vidro e cristal, nessa ordem. Na Figura 2 observa-se que, abaixo da temperatura de fusão ou solidificação termodinâmica do sistema, a barreira energética a ser vencida para que átomos já agrupados à fase cristalina se destaquem e migrem para a matriz ($\Delta G_v + \Delta G_d$) é maior que a barreira a ser vencida para que átomos da matriz fundida se agrupem ao cristal (ΔG_d). As variações de energia ΔG_v e ΔG_d são a redução de energia livre por unidade de volume devido à transformação e a barreira energética para difusão, respectivamente, e λ a distância de salto, que é a espessura média avançada pela interface entre o líquido e o cristal devido à adesão de novos átomos à mesma. Assim, na condição de temperatura mencionada, a probabilidade de átomos do fundido se agruparem à fase cristalina é maior que a deles se destacarem do cristal e, conseqüentemente, o crescimento dos cristais sempre ocorrerá.

Figura 2. Variação da energia livre em função da distância para o processo de crescimento.

De modo geral, a teoria clássica de crescimento de cristais ^{21,22} descreve a taxa de crescimento de cristais com base em três termos: a fração $f(T)$ de sítios disponíveis para agrupamento de átomos às partículas cristalinas, um parâmetro de difusividade $D(T)$ que controla o transporte de átomos até a interface líquido/cristal, e um parâmetro termodinâmico referente à diferença de energia livre entre o líquido e o cristal, $\Delta G_v(T)$

Três modelos são em geral considerados para descrever a taxa de crescimento de cristais: crescimento normal, por discordância em hélice e por nucleação superficial secundária. Cada modelo é fundamentado em diferentes hipóteses relativas à natureza da interface vidro-cristal e a fração de sítios disponíveis para crescimento $f(T)$ sobre a mesma. Os valores de $f(T)$ variam entre 0 e 1. Para o crescimento normal, supõe-se a interface rugosa em escala atômica, onde a probabilidade de um átomo ser adicionado ou removido de qualquer sítio na interface é a mesma, e nesse caso $f(T) = 1$. Quando $f(T) = 0$, o crescimento dos cristais ocorre por nucleação superficial secundária. A formulação matemática para esse mecanismo de crescimento não será discutida nesta tese; detalhes podem ser encontrados na literatura ²². Por fim, para o mecanismo de crescimento em hélice, modelo utilizado nesse estudo, supõe-se que a interface seja lisa, mas imperfeita em escala atômica, e os sítios disponíveis para o crescimento são gerados por discordâncias em espiral que a interceptam. As funções que representam os parâmetros $f(T)$ para o mecanismo de crescimento em hélice e o de difusividade $D(T)$ serão discutidas na sessão 4.1.

1.1.3 Agentes nucleantes

Na prática, a cristalização na maioria dos sistemas vítreos é iniciada pela nucleação heterogênea ²³. Apenas algumas composições vítreas, quando submetidas a tempos e temperaturas de tratamentos térmicos específicos, apresentam nucleação no volume ²⁴. Nas

demais a cristalização no volume é induzida por aditivos introduzidos na matéria-prima antes da fusão do vidro, chamados de agentes nucleantes ²⁵⁻²⁷. Em geral, é necessário encontrar um agente de nucleação específico para cada composição, o que nem sempre é uma tarefa fácil, e o produto final muitas vezes não é satisfatório. Por exemplo, Cr_2O_3 não é aceitável em biovidros devido a sua toxicidade ¹⁴. A necessidade de encontrar agentes nucleantes para vidros específicos torna esse método de difícil aplicação. Nesse caso, a questão a ser respondida é de que forma o processo de nucleação e crescimento pode ser influenciado para obtenção das propriedades desejadas para uma aplicação específica, por exemplo, em aplicações ópticas é essencial evitar a perda de transparência ²⁸.

1.1.4 Sinterização por fluxo viscoso

Alternativa ao método tradicional de fabricação de vitrocerâmicas pela cristalização no volume, esses materiais também podem ser fabricados através da sinterização de vidros em pó ^{29,30}. Por essa rota, o vidro obtido por fusão e resfriamento é pulverizado e o pó resultante é compactado no formato desejado. Em seguida, o compacto é tratado termicamente para sinterização e cristalização em temperaturas intermediárias entre a transição vítrea (T_g) e a fusão (T_f) do material. Uma das características da sinterização de partículas de vidro é que o processo acontece em temperaturas mais baixas comparadas aos métodos de sinterização por difusão no estado sólido. No processo de fabricação por essa rota, a adição de agentes nucleantes para cristalização volumétrica não é necessária, pois ocorre naturalmente na superfície das partículas, de forma heterogênea. Nesse processo, a partir do conhecimento de alguns parâmetros inerentes à composição do vidro como, por exemplo, a viscosidade e a taxa de crescimento de cristais, a formação das fases pode ser acompanhada com precisão e mesmo projetada em função do tratamento térmico.

A sinterização de vidros ocorre por fluxo ou escoamento viscoso²⁹⁻³¹, ou seja, no estado fundido de um líquido super-resfriado. Para modelar o processo, o mesmo é geralmente descrito a partir de dois estágios fenomenológicos fundamentais. A fase inicial acontece quando há condições para o coalescimento das partículas, reconhecida pelo crescimento rápido de um pescoço no contato entre elas. Nessa condição, o material escoa em regime viscoso em direção ao contato entre as partículas ligando-as e formando uma rede de poros interligados. Na fase final, existe apenas uma matriz contínua com poros isolados, que tendem ao formato esférico.

No caso de partículas vítreas esféricas de mesma composição em tratamentos isotérmicos, a densificação ocorre inicialmente a uma taxa determinada pelo raio das partículas, r , a energia superficial, γ , e a viscosidade do vidro na temperatura de tratamento, η . Para os estágios iniciais de sinterização, Frenkel³² demonstrou que a densidade relativa ρ_F do compacto após um tempo t de tratamento térmico é dada por:

$$\rho_F(t) = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta r}\right)^3} \quad (1)$$

onde ρ_0 é a densidade relativa do compacto a verde.

Para os estágios finais de densificação, o modelo de Mackenzie & Shuttleworth³³ possibilita que a densidade relativa, ρ_{MS} , de uma fase contínua contendo poros esféricos de tamanhos iguais, após um tempo t de sinterização, seja calculada aproximadamente pela seguinte expressão:

$$\frac{\rho_{MS}(t)}{dt} = (1 - \rho_0) \left(\frac{3\gamma t}{2a_0\eta} \right) \quad (2)$$

onde a_0 é o raio inicial dos poros. Assim, observa-se que a taxa de densificação diminui à medida que a densidade se aproxima da teórica ($\rho_{MS} = 1$).

1.1.5 Sinterização de vidros com cristalização concorrente

No intuito de descrever de forma contínua todo o intervalo de densificação durante a sinterização por fluxo viscoso, Prado *et al.* propuseram o *Modelo de Clusters* ³⁴ para um compacto de partículas de vidro com uma distribuição de tamanhos, considerando que partículas de mesmo tamanho se organizam em clusters nos interstícios do empacotamento das partículas maiores e sinterizam-se entre si, e os estágio de Frenkel e Mackenzie-Shuttleworth ocorrem localmente, dependendo do tamanho das partículas em cada cluster. Desse modo, após um dado tratamento térmico, pode-se somar a densidade alcançada por cada cluster em seu correspondente estágio de sinterização, Frenkel (F) ou Mackenzie-Shuttleworth (MS). Assim, para um compacto de partículas com uma distribuição de tamanhos, onde partículas de raio r correspondem à fração volumétrica v_r , a cinética de densificação em uma dada temperatura é dada por:

$$\rho(t) = \frac{\sum_r [\rho_F \theta(t_{0,8} - t) \xi_r + \rho_{MS} \theta(t - t_{0,8})] v_r}{\sum_r [\theta(t_{0,8} - t) \xi_r + \theta(t - t_{0,8})] v_r} \quad (3)$$

A Eq. (3) soma a densidade de cada região da peça em um tempo t . Cada região atinge um estágio diferente de sinterização, F ou MS, dependendo do tamanho inicial das partículas que a formam. A função ξ_r expressa o que se chama de “habilidade de formação de pescoço”. Para cada tamanho de partícula r , ξ_r é uma estimativa da fração do número de pescoços que essas partículas podem formar com outras da distribuição, em relação ao número total de combinações de contatos possíveis na distribuição de tamanhos considerada.

Entretanto, os vidros cristalizam-se a partir da superfície quando aquecidos acima de T_g , que é a temperatura em que o vidro deixa de se comportar como um sólido elástico e passa a se comportar como um fluido viscoso ²³. A cristalização superficial impede progressivamente o escoamento viscoso no contato entre as partículas e interfere na cinética de sinterização ^{23,35}. Segundo Müller ³⁶, a taxa de densificação decresce na mesma proporção que a fração vítrea

superficial diminui com a cristalização, de modo que a taxa de densificação isotérmica é dada por:

$$\frac{d\rho_c(t)}{dt} = \frac{d\rho(t)}{dt} (1 - \alpha_s(t)) \quad (4)$$

onde $\alpha_s(t)$ é a fração superficial cristalizada e $\rho_c(t)$ é a densidade relativa de um compacto sinterizado após um tempo, t , considerando o efeito da cristalização.

O *Modelo de Clusters* foi aprimorado para processos não isotérmicos³⁷. O modelo foi testado na sinterização de partículas de vidros de diferentes composições, com diferentes intervalos de tamanho de partículas, de formatos irregulares ou esféricos, e com ou sem cristalização superficial^{33,38-42}. Em todos os casos o modelo descreveu os resultados experimentais de forma relativamente satisfatória.

Com o devido cuidado, o *Modelo de Clusters* pode ser utilizado na busca das melhores condições de sinterização e densificação de vidros em sistemas experimentais, mas o modelo ainda demanda ser aprimorado. Por exemplo, há necessidade de desenvolver métodos práticos de obtenção de parâmetros importantes para os cálculos, tais como o efeito do formato das partículas.

O formato irregular das partículas reais é um parâmetro de difícil consideração teórica, que resulta em desajustes do *Modelo de Clusters* a dados experimentais. Para um dado procedimento de fabricação, esse parâmetro é considerado aproximadamente constante e tratado como um fator de correção (K_s), definido para partículas esféricas como $K_s = 1$. Tal fator é obtido pelo ajuste do *Modelo de Clusters* aos dados experimentais e, portanto, não é independente do modelo, trazendo embutidos os erros dos demais parâmetros e do próprio modelo em seu efeito.

Soares et al.⁶ mostraram que K_s pode variar de 1,8 até 5 na sinterização com cristalização concorrente de partículas irregulares. Até o momento, com respeito ao *Modelo de Cluster*, não existe um método simples para avaliar o efeito do formato das partículas no

modelo. Portanto, encontrar um método independente do modelo de caracterizar o efeito do formato irregular de partículas de vidro na cinética de sinterização com cristalização concorrente é essencial para fornecer informações precisas da densificação de compactos de pós de vidro.

1.2 Forma de Partículas

1.2.1 Descrição de forma

Analisar a forma de partículas é uma das maiores dificuldades encontradas na tecnologia dos pós. A forma de uma partícula inclui todos os aspectos de sua morfologia externa, existindo três fatores de forma independentes: formato, curvatura e textura da superfície, Figura 3^{43,44}. O caráter independente é importante, pois indica a possibilidade de variação de cada um desses parâmetros sem afetar os outros dois, quando uma imagem da partícula é projetada em um plano. Formato é a propriedade representante das proporções geométricas da partícula, também representado em termos de esferoidicidade ou circularidade, que por sua vez medem o grau de semelhança entre a partícula e uma esfera ou um círculo. Curvatura é uma propriedade independente do formato e não mede o grau de esferoidicidade. Existem duas maneiras de analisar a curvatura de uma partícula: pelo arredondamento de seus vértices ou pelo aspecto curvo da partícula, também chamada de convexidade, a qual é relacionada ao grau de empacotamento ou densidade de empacotamento das partículas. Por fim, a textura da superfície reflete a rugosidade.

Figura 3. Representação simplificada de formato, curvatura e textura de superfície. (Adaptada de Barret⁴³).

A forma das partículas influencia seu empacotamento em um pó ou compacto. Exceto para partículas simples, como esferas e cubos, a caracterização da forma de uma partícula pode ser bastante complexa. Não há regras na literatura que definam quantitativamente, com exatidão, o efeito da forma das partículas sobre a densidade do empacotamento, sendo este avaliado apenas qualitativamente^{7,8,45,46}. Em geral, a forma de uma partícula é descrita por um fator numérico que dimensiona o desvio de sua geometria de um sólido regular.

1.2.2 Fator de forma

Fator de forma é uma designação geral para qualquer parâmetro sensível à forma de uma partícula. Embora não exista um fator de forma universal, capaz de diferenciar todos os tipos possíveis de forma, existem diferentes métodos e definições para descrever e quantificar partículas de formatos complexos^{47,48}. Métodos sofisticados de análise de dimensão fractal e análise de Fourier foram introduzidos para analisar o formato de partículas^{49,50}, no entanto, são difíceis e tediosos de serem determinados para a caracterização quantitativa da forma com base em uma quantidade suficiente de partículas em um pó. A velocidade de sedimentação da partícula em um fluido viscoso também é utilizada como método de caracterização do formato

^{47,51}. Por exemplo, *Pettyjohn et al.* ⁴⁷ utilizaram o fator de forma de Stokes com a finalidade de compreender a dinâmica de partículas em um fluido, onde a velocidade de sedimentação de uma partícula é comparada à velocidade de sedimentação teórica de uma partícula esférica de mesma massa e volume, denominada partícula esférica equivalente. Para calcular o fator de forma de Stokes é preciso considerar os valores da viscosidade e da densidade do fluido, da densidade e do diâmetro da esfera equivalente, e que a sedimentação da partícula esteja em um regime laminar com Número de Reynolds (número que define o limite entre os regimes de escoamento laminar e turbulento) menor que 0,3.

Como se pode verificar, a determinação de um parâmetro de forma é sugerida por diferentes métodos ⁴²⁻⁴⁶. Além disso, esses diferentes métodos são aplicados apenas para determinar o fator de forma de uma única partícula ou dependem de vários fatores inerentes ao procedimento experimental. Para os fatores de forma mencionados acima, sua utilização se relaciona ao aspecto particular do problema pelo qual ele é requerido. Portanto, é razoável considerar o desenvolvimento de um fator de forma efetivo para o caso de um compacto de partículas de vidro para sinterização com simultânea cristalização.

1.2.3 Fator de forma via análise de imagem

A análise de imagem é uma abordagem conveniente para análise do tamanho e formato de um conjunto de partículas. Porém, essa análise em geral é realizada a partir de imagens de partículas dispersas sobre um substrato, que tendem a cair sobre sua maior dimensão, e a dimensão normal à captação da imagem é perdida. Outro aspecto a ser mencionado é que não existe consenso quanto ao número mínimo de partículas necessário para esse tipo de análise e uma metodologia estatística deve ser utilizada na avaliação dos resultados ⁵². Dependendo da quantidade de partículas que devem ser contadas, a análise pode levar horas ou até dias. Além

disso, a escala de medida e a resolução da imagem influenciam fortemente o parâmetro medido⁵³.

Existem várias maneiras de subdividir e categorizar os tipos de medidas por análise de imagem. A maneira mais comum é baseada na escala: a forma é o parâmetro de maior escala, seguido da curvatura e por fim a rugosidade. Outra maneira usa medidas que podem ser diretamente obtidas no mapa de pixels que representa a imagem, por exemplo, área, perímetro e a maioria das medidas lineares (diferentes definições de diâmetros de partículas). A partir desses resultados várias equações são definidas para representar um dado fator de forma.

Com a evolução das técnicas e softwares de análise de imagens novos métodos de caracterização de tamanho e formato de partículas foram desenvolvidos com o intuito de minimizar erros inerentes ao procedimento experimental e maximizar o número de partículas contadas. Uma dessas metodologias é esquematizada na Figura 4⁵⁴, que mede simultaneamente e automaticamente a forma e a distribuição de tamanhos de partículas que caem em queda livre através do campo de medida. Imagens das partículas em orientações aleatórias são registradas por duas câmeras digitais de diferentes resoluções. A alta velocidade de captação das imagens gera uma confiabilidade estatística da medida em curto intervalo de tempo. Esse método permite a análise dinâmica de imagens durante o processamento de partículas, permitindo a rápida determinação de seu tamanho e formato. A maioria dos softwares de análise de imagem dinâmica é desenvolvida para determinar os parâmetros: diâmetro, comprimento, razão de aspecto, simetria, circularidade e convexidade da projeção das partículas na direção de captação da imagem, que dão uma visão geral da forma e tamanho das partículas de um pó e são definidos a seguir.

Figura 4. Esquema de análise dinâmica de imagem CAMSIZER™ ⁵⁴.

1.2.3.1 Descrição do diâmetro de partículas

Com base em uma imagem 2D de uma partícula individualizada, seu tamanho pode ser representado por diferentes parâmetros geométricos, mostrados na Figura 5 e definidos a seguir.

Figura 5. Parâmetros geométricos obtidos por análise de imagem

- Diâmetro de uma área circular equivalente (D_a): é um dos mais utilizados e pode ser encontrado a partir da área A da imagem.

$$D_a = 2 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (5)$$

- Diâmetro de Feret (d_{Feret} ou d_F): é a distância entre duas retas paralelas e tangentes à partícula, onde os diâmetros de Feret máximo e mínimo ($d_{F\ max}$ e $d_{F\ min}$) são os maiores e menores valores de d_F , respectivamente.
- Diâmetro de Martin (d_m): comprimento da corda que divide a área A em duas áreas iguais na direção de projeção da partícula.
- Largura (W): comprimento da menor corda dentre um conjunto de medidas das maiores cordas encontradas em todas as direções da projeção da área da partícula. Tal parâmetro é o que mais se aproxima da largura dos espaços da malha de uma peneira, na separação granulométrica das partículas de um pó.

Existem ainda outros parâmetros, cuja descrição exaustiva não cabe no presente texto, mas pode ser encontrada na literatura ⁵⁵. A partir desses parâmetros de tamanho alguns fatores de forma podem ser derivados.

1.2.3.2 Razão de aspecto

O método mais antigo e prático de caracterização do fator de forma de uma partícula é conhecido como razão de aspecto (ϕ_{AR} , *do inglês aspect ratio*) ⁵¹, definido como a razão entre os comprimentos dos eixos menor e maior da imagem da partícula projetada em um plano. O eixo maior é uma linha reta que conecta os dois pontos mais distantes da área projetada, e o eixo menor é a linha reta perpendicular ao eixo maior e que liga a maior distância no interior da área projetada nessa direção. Esse fator de forma reflete apenas a elongação de uma partícula, não fazendo distinção, por exemplo, entre um quadrado e um círculo. Outros autores ⁵⁶ consideram a razão entre os diâmetros de Feret mínimo e máximo com o mesmo objetivo. Neste estudo, é utilizada a razão de aspecto contida no software do equipamento Camsizer L (Retsch Technology), utilizado para a caracterização de partículas, e definida como a razão entre a largura W e o diâmetro de Feret máximo.

$$\varphi_{AR} = \frac{W}{d_{F\ max}} \quad (6)$$

1.2.3.3 Esferoidicidade

Esferoidicidade foi originalmente definida por Wadell ⁵⁷ como a razão entre a área de superfície de uma esfera que possui o mesmo volume da partícula dividida pela superfície real da partícula. O índice de esferoidicidade pode ser definido como uma função do volume V e a área de superfície de uma partícula, S , de acordo com o que se segue:

$$\psi = \frac{\sqrt[3]{36\pi V^2}}{S} \quad (7)$$

Para o caso de partículas projetadas em um plano, Wadell introduziu outro fator de forma que responde ao grau de circularidade (C). Nesse caso, o fator de forma é dado pela razão entre a área A da imagem da partícula projetada em um plano multiplicada por 4π , ou seja, a circunferência de um círculo de mesma área que a partícula analisada, dividida pelo quadrado do perímetro p total da projeção (Equação 8).

$$C = \frac{4\pi A}{p^2} \quad (8)$$

Tal perímetro é medido através da análise de uma imagem digital pela contagem de todos os pixels presentes sobre o contorno da partícula no plano. A circularidade indica quanto a área da projeção de um objeto está próxima da de um círculo de mesmo perímetro. No entanto, a escala de medida e a resolução da imagem influenciam fortemente o valor do perímetro e consequentemente o valor da circularidade, dependendo então das condições experimentais. Nesta tese, valores de circularidade resultaram da análise de imagem utilizada e foram considerados. Existem outros métodos de medida sistemática da circularidade, cujos valores apresentam erros próximos a 5% de ψ ⁵⁸.

1.2.3.4 Razão de convexidade

Razão de convexidade (Conv) é a medida de convexidade da partícula. Devido à dificuldade de realizar medidas de forma em 3D, a razão de convexidade é avaliada a partir da projeção 2D da partícula e é definida como a área A da partícula pela área convexa (Figura 6):

$$\text{Conv} = \sqrt{\frac{A}{\text{área convexa}}} \quad (9)$$

Figura 6. Representação bidimensional da área total projetada e área convexa de uma partícula.

1.2.3.5 Simetria

Simetria (Symm) é calculada a partir da seguinte equação:

$$\text{Symm} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{r_1}{r_2} \right) \quad (10)$$

onde r_1 e r_2 são as distâncias a partir do centro da área projetada da partícula até o contorno da mesma na direção de projeção. Para partículas altamente simétricas, como círculos, elipses ou quadrados, o valor de Symm é 1.

2 Proposta Teórica

2.1 Cinética de cristalização *versus* morfologia das partículas

A teoria clássica de Johnson & Mehl ⁵⁹, Avrami ^{60–62} e Kolmogorov ⁶³ considera a cinética de transformação de fases isotérmica pelo mecanismo de nucleação e crescimento de cristais. A fração cristalizada em função do tempo, $\alpha(t)$, é calculada de acordo com a seguinte fórmula geral:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(\alpha'(t)) \quad (11)$$

onde $\alpha'(t)$ é a fração cristalizada sem considerar a sobreposição dos cristais, também conhecida como fração estendida ou volume estendido. Expressões para $\alpha'(t)$ podem ser deduzidas considerando a natureza da nucleação (homogênea ou heterogênea), a distribuição dos núcleos (na superfície ou no volume), e a geometria dos cristais, com um ou mais eixos de crescimento diferenciados ¹⁵. No caso especial de cristais circulares crescendo a uma taxa constante em uma superfície infinita, a partir de um número fixo de núcleos aleatoriamente distribuídos, a variação da fração cristalizada em função do tempo se resume à Equação (12).

$$\alpha_s(t) = 1 - \exp(-\pi N_s u^2 t^2) \quad (12)$$

A cristalização de partículas, embora corriqueira, é um caso mais complexo de transformação de fases. Nesse caso, volumes e superfícies finitos não satisfazem as considerações iniciais adotadas para a dedução da expressão de JMAK. Mesmo assim, diferentes expressões de cinética de transformação de fase $\alpha(t)$ foram deduzidas para partículas esféricas de vidro ^{35,64–68} considerando diferentes morfologias de cristais crescendo a partir da superfície. Müller ⁶⁷, entretanto, utilizou uma aproximação alternativa para cristais semicúbicos na superfície de uma partícula cúbica.

Uma alternativa mais simples para o cálculo da cinética de cristalização de partículas, no caso especial de nucleação heterogênea e alta densidade de núcleos superficiais, é o modelo de contração geométrica. Tal modelo considera cristais crescendo rapidamente na superfície da partícula até formar uma casca contínua, cuja espessura cresce em direção ao centro da mesma na mesma taxa de crescimento dos cristais. Dos modelos citados, apenas nos de Müller ⁶⁷, Reis ⁶⁸ e Weinberg ⁶⁶ a fração cristalizada $\alpha(t)$ tende ao obtido pela contração geométrica para $N_s \rightarrow \infty$, um teste de consistência para testar a validade do modelo.

Reis ⁶⁸ considerou ainda o caso especial da cristalização heterogênea de uma placa infinita, calculando a correspondente fração cristalizada $\alpha(t)$ pela razão entre a espessura ($2h$) das camadas formadas a partir das superfícies inferior e superior e a espessura da placa ($2L$). Desta maneira, Reis ⁶⁸ calculou o sinal de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial, da sigla da expressão em inglês), denominado $DSC(T)$, para a cristalização de placas finas de vidros cuja taxa de crescimento de cristais é conhecida. A curva de DSC resultante apresentou um pico de cristalização com um fim abrupto para placas onde a relação largura/espessura é grande (10 ou mais).

Cálculos cinéticos podem ser feitos de forma similar para partículas nas formas de cubo, esfera, elipsoides, paralelepípedos e placas com diferentes relações entre largura, comprimento e espessura. Assim, a princípio seria possível prever o pico de DSC de cristalização de partículas irregulares, considerando que o mesmo tende aproximadamente a um comportamento intermediário ao de partículas regulares de formatos extremos, por exemplo, placas e agulhas.

Mesmo que o modelo de contração geométrica não satisfaça as condições reais de um número finito de núcleos na superfície das partículas, ele pode ser aproximadamente aplicado a vidros com elevada concentração de núcleos na superfície. Em casos de partículas de vidros com baixa concentração de núcleos na superfície, na prática algum tratamento superficial pode ser aplicado para promover as condições iniciais desejadas. Por exemplo, Fest et al. ⁵ verificaram que no processo de moagem de diferentes abrasivos provocam diferentes danos na superfície das partículas de vidros em pó, gerando diferentes concentrações de núcleos superficiais. Assim, maximizando-se a concentração de tais núcleos, cristais podem rapidamente crescer e formar uma camada fina e contínua sobre a superfície. Lopez-Richard et al. ⁶⁹ desenvolveram um modelo onde a cristalização de partículas de vidro passa de forma contínua do estágio de crescimento de cristais 3D, na superfície e em direção ao volume, para

1D após os cristais se encontrarem na superfície e crescerem somente em direção ao volume, mostrando que partículas esféricas de diopsídio vítreo alcançam a condição de uma casca.

Portanto, pode-se relacionar a cinética de cristalização do vidro residual em uma amostra de vidro em pó com uma camada contínua cristalizada na superfície das partículas à área sob o pico de cristalização determinado por DSC. Assim, propõe-se no presente trabalho compreender o efeito do tamanho e forma das partículas na cinética de cristalização de vidros em pó e verificar a possibilidade de inferir o formato aproximado de partículas de vidro a partir da comparação do pico de cristalização obtido experimentalmente por DSC com os previstos a partir de dois modelos de cristalização de partículas de vidros, considerando-se diferentes formatos e distribuições de tamanhos.

2.2 Escolha do sistema vítreo

Nem sempre é uma tarefa fácil modelar parâmetros físicos ou químicos de um material, seja pela complexidade do problema ou pela falta de dados experimentais disponíveis. Para escolher um vidro que se ajuste ao modelo de contração geométrica, é necessário que o mecanismo de nucleação e crescimento de cristais seja heterogêneo e que a nucleação superficial aconteça rapidamente a partir de uma alta densidade de sítios ativos na superfície das partículas. Nesse sentido, o diopsídio pode ser um vidro modelo, uma vez que apresenta rápida nucleação heterogênea superficial ⁷⁰ e alta densidade de núcleos para formar uma camada cristalina contínua na superfície das partículas ⁷¹⁻⁷³, além de possuir valores de densidade superficial de núcleos, taxa de crescimento de cristais, e outras propriedades físicas, químicas e espectroscópicas bem conhecidas na literatura.

Do ponto de vista tecnológico, vidros de diopsídio são amplamente estudados para fabricação de vitrocerâmicas via sinterização de pós com simultânea cristalização devido a suas propriedades térmicas ⁷⁴ e resistência à corrosão ⁷⁵. Ademais, a sinterização do diopsídio vítreo

tem atraído um interesse crescente em diferentes áreas de pesquisa, como biomateriais ⁷⁶, blocos para aplicações arquitetônicas ³⁵ e substratos para dispositivos eletrônicos. No caso de substratos para circuitos, a fabricação de cerâmicas co-sinterizadas em baixas temperaturas (do inglês *low-temperature co-fired ceramic* - LTCC) para aplicações em dispositivos eletrônicos é atrativa, pois substratos vitrocerâmicas de dióxido de silício podem apresentar baixa constante dielétrica, alta resistência mecânica e baixa temperatura de sinterização ⁷⁷⁻⁸⁰. No entanto, para atingir as propriedades desejadas do substrato, a densificação e a cristalização devem ser rigorosamente controladas, e o entendimento dos efeitos do tamanho e formato de partículas torna-se então necessário para a compreensão do processo de densificação de compactos de pós de vidros durante a sinterização.

2.3 O sinal de DSC

A cinética de cristalização do vidro residual de uma amostra de vidro em pó após a cristalização de uma camada contínua na superfície de partículas pode ser relacionada à área sob o pico de cristalização medido por DSC ⁶⁹. A intensidade de um pico de cristalização detectado por DSC é proporcional à taxa de liberação de calor pela amostra durante a correspondente transformação de fase. Considerando-se um volume inicial fixo e um pico normalizado de modo que a área abaixo do pico seja unitária, ou seja, totalize 100% de fração transformada, pode-se definir um sinal de DSC, $DSC(T)$, conforme a equação 13:

$$DSC(T) = \frac{d\alpha(t)}{dT} \quad (13)$$

sendo $\alpha(T)$ definido como a fração cristalizada em função da temperatura, dada por:

$$\alpha(T) = \frac{V_c(T)}{V_T} \quad (14)$$

Na Equação 14, para uma partícula cúbica, por exemplo, $V_c(T)$ é a fração transformada e V_T é o volume total de uma partícula cúbica de aresta L . Sabe-se que $V_c(T)$ depende da taxa

de crescimento de cristais $U(T)$, que determina a taxa de aumento da espessura da camada cristalina $h(T)$. Para o caso geral de um tratamento térmico não isotérmico com taxa de aquecimento q , a evolução da espessura da camada cristalina, $h(T)$, pode ser dada por:

$$h(T) = \int_{T_0}^T \frac{U(T)}{q} dT \quad (15)$$

Cálculos similares podem ser feitos para partículas em formatos de paralelepípedos, placas, esfera e elipsoides com diferentes relações entre largura, comprimento e espessura. A princípio, os cálculos também podem ser estendidos a partículas de um mesmo formato, mas com uma distribuição de tamanhos.

3 Materiais e Métodos

3.1 Modelo de contração geométrica aplicado a diferentes sólidos regulares

Considerando partículas de vidro com diferentes geometrias regulares, tais como cubo, esfera, paralelepípedos (pp) com razões de espessuras E e altura H variadas, e elipsoides com diferentes razões entre os raios R_1 e R_2 (Figura 7), pode-se derivar as expressões analíticas correspondentes para calcular o volume transformado em função da temperatura, considerando a espessura da camada cristalizada crescendo a partir da superfície. Assim, o vidro residual é limitado pelo volume com a mesma forma do sólido de partida, mas retraindo em direção ao centro da partícula. A partir das equações 13 e 14 curvas de cristalização de DSC teóricas podem, então, ser calculadas para a cristalização de um vidro em pó que apresente apenas nucleação superficial e partículas com as geometrias consideradas. No intuito de comparar as curvas $DSC(T)$ calculadas, o volume para todos os sólidos foi fixado e definido em função da aresta L de um cubo de referência.

Figura 7. Cristalização de uma casca a partir da superfície de partículas com diferentes formatos regulares.

No caso mais simples de partículas cúbicas, o volume de uma partícula é dado por L^3 e o volume transformado pelo crescimento de uma camada cristalina a partir da superfície é dado por:

$$V_{cubo}(T) = [L^3 - (L - 2h(T))^3] \quad (16)$$

onde $h(T)$ é calculado pela equação (15). Substituindo-se a equação (16) em (14),

$$\alpha_{cubo}(T) = \left[1 - \left(\frac{L - 2h(T)}{L} \right)^3 \right] \quad (17)$$

Utilizando uma abordagem similar para partículas esféricas, o diâmetro de uma esfera com volume igual ao de um cubo de aresta L é dado por:

$$D = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3L^3}{4\pi}} \quad (18)$$

Pode-se então representar o volume cristalizado a partir da superfície de uma partícula esférica por:

$$V_{\text{esfera}}(T) = \frac{4\pi}{3} \left[\left(\frac{D}{2} \right)^3 - \left(\frac{D}{2} - h(T) \right)^3 \right] \quad (19)$$

Substituindo a equação (19) na (14), a fração transformada para partículas esféricas é dada por,

$$\alpha_{\text{esfera}}(T) = \left[1 - \left(\frac{2h}{D} \right)^3 \right] \quad (20)$$

Para o caso de paralelepípedos, a razão $\Omega = \frac{E}{H}$ (Figura 8) é considerada. Desta maneira, diferentes geometrias podem ser consideradas. Por exemplo, quando $E \gg H$ o formato se aproxima ao de placas, e para $E \ll H$ o formato se aproxima ao de agulhas. Normalizando a espessura E e a altura H em função do comprimento da aresta L , mantendo o volume constante e igual ao de um cubo de aresta L , as seguintes expressões são válidas:

$$E(\Omega) = L \sqrt[3]{\Omega}, \quad (21)$$

e

$$H(\Omega) = \frac{L}{\sqrt[3]{\Omega^2}}, \quad (22)$$

nessas situações, ou seja, a de paralelepípedos com espessura maior ($E > H$) ou menor ($E < H$) que a altura, o volume cristalizado é dado por:

$$V_{pp}(T, \Omega) = \left[(E(\Omega)H(\Omega)^2) - ((H(\Omega) - 2h(T, \Omega))(E(\Omega) - 2h(T, \Omega))^2) \right], \quad (23)$$

substituindo a equação (23) na (14), tem-se que:

$$\alpha_{pp}(T, \Omega) = \left[1 - \frac{((H(\Omega) - 2h(T, \Omega))(E(\Omega) - 2h(T, \Omega))^2)}{E(\Omega)H(\Omega)^2} \right], \quad (24)$$

para $E = H$ ou $\Omega = 1$, a fração cristalizada do paralelepípedo se reduz à do cubo.

Por fim, a razão $\gamma = \frac{R_1}{R_2}$ pode ser definida para elipsoides (Figura 8) de forma que quando $\gamma > 1$ o sólido é um elipsoide oblato e quando $\gamma < 1$ o sólido é um elipsoide prolato. Definindo

os raios R_1 e R_2 em função do diâmetro D de uma esfera, que por sua vez é definido em função de L , e mantendo o volume constante e igual ao do cubo de aresta L , as seguintes expressões podem ser encontradas,

$$R_1 = D \sqrt[3]{\frac{\gamma}{8}} \quad (25)$$

e

$$R_2 = D \sqrt[3]{\frac{1}{8\gamma^2}} \quad (26)$$

Em ambas as situações, ou seja, para sólidos geométricos que apresentam $R_1 > R_2$ ou $R_1 < R_2$, o volume cristalizado é dado por:

$$V_{\text{elipsoide}}(T, \gamma) = \frac{4\pi}{3} \left[(R_1(\gamma)^2 R_2(\gamma)) - \left[(R_1(\gamma) - h(T, \gamma))^2 (R_2(\gamma) - h(T, \gamma)) \right] \right] \quad (27)$$

Substituindo a equação (27) na (14), tem-se que:

$$\alpha_{\text{elipsoide}}(T, \gamma) = \left[1 - \frac{\left[(R_1(\gamma) - h(T, \gamma))^2 (R_2(\gamma) - h(T, \gamma)) \right]}{R_1(\gamma)^2 R_2(\gamma)} \right] \quad (28)$$

para $R_1 = R_2$ ou $\gamma = 1$, a fração transformada das elipsoides se reduz à da esfera.

Após encontrar $\alpha(T)$ através das equações (17), (20), (24) e (28), e substituindo o resultado na equação (13), a curva $DSC(T)$ pode ser calculada.

3.2 Síntese e caracterização do vidro de diopsídio

Um vidro com a composição do diopsídio (CaO.MgO.2SiO_2) foi preparado anteriormente, no âmbito de outro projeto não publicado, utilizando SiO_2 , CaCO_3 e MgO como matérias-primas. Esses compostos foram pesados, misturados e homogeneizados em um moinho Pulverisette 6 (Fritsch) de alto impacto por 1 minuto. A mistura obtida foi fundida em cadinho de Pt a 1500°C por 4 h, e em seguida vertida em uma chapa de aço inoxidável.

Após a fusão do vidro, uma amostra foi selecionada para análise química. A composição dos elementos foi analisada através de fluorescência de raios X (FRX), utilizando um

espectrômetro de Fluorescência de Raios X S8 Tiger (Bruker). A quantificação dos elementos foi determinada em um corpo de prova vítreo obtido após dissolução da amostra em tetraborato de lítio. A análise foi realizada com base em curvas de calibração dos seguintes compostos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 . O método de preparação por fusão elimina os efeitos de granulometria e reduz significativamente os erros da medida.

Uma placa do vidro de diopsídio foi aquecida próxima a T_g por 30 min e em seguida imersa em água à temperatura ambiente para choque térmico e obtenção do vidro em fragmentos menores. Os fragmentos de vidro após choque térmico foram pulverizados em um almofariz de ágata e separados entre diferentes peneiras de monofilamentos de náilon com diâmetros de abertura que variaram de 7 a 1500 μm . Amostras foram então obtidas em seguintes intervalos granulométricos (μm), a saber: < 7, 7-20, 20-45, 45-76, 76-150, 150-300, 300-430, 430-500, 500-650, 650-800, 800-1000 e 1000-1500. O processo de separação foi manual, auxiliado com pincel e lavagem com álcool isopropílico para facilitar a passagem de partículas possivelmente aglomeradas às partículas de diâmetros maiores. Este último processo de lavagem foi feito três vezes para cada fração granulométrica. A vantagem de utilizar o procedimento manual com esse tipo de peneira, ao contrário de utilizar peneiras metálicas, é a de minimizar ou até mesmo eliminar o efeito de danos mecânicos e abrasão na superfície das partículas, de modo que a densidade de núcleos na superfície das mesmas não seja alterada.

Para frações granulométricas acima de 20 μm , a determinação da distribuição de tamanho (diâmetros equivalentes) e morfologia (razão de aspecto, esfericidade, simetria e convexidade) das partículas foi realizada por análise dinâmica de imagens em um granulômetro Camsizer L (Retsch Technology), uma análise não destrutiva e adequada a sólidos secos. Para as frações abaixo 7-20 μm , a determinação da distribuição de tamanho e forma de partículas foi realizada por análise de imagens dinâmica no equipamento da marca Retsch, modelo Camsizer XT com acessório X-Flow, mediante dispersão em água deionizada e aplicação de ultrassom

por 1 minuto. A resolução do instrumento é ajustada para tamanhos de partículas de 10 μm a 30 μm . O granulômetro Camsizer L contém um alimentador vibratório que transporta as partículas a um canal de alimentação por queda livre, até uma região de análise equipada com uma fonte de luz e duas câmaras CCD de alta resolução e diferentes escalas de imagem, capazes de adquirir 260 imagens por segundo. Durante o fluxo livre das partículas da amostra, as câmeras capturam imagens de partículas individuais. Uma das câmeras é otimizada para analisar as partículas menores com maior resolução, enquanto a outra câmera detecta campos de visão maiores. As imagens foram analisadas usando o software especializado do próprio equipamento. Para faixas granulométricas menores que 7 μm , a determinação da distribuição de tamanho de partículas foi realizada por espalhamento de luz de baixo ângulo em um granulômetro Malvern Mastersizer S, em amostras em pó dispersas em água deionizada e dispersas em ultrassom por 1 min. O uso de ultrassom previne que as partículas menores da faixa granulométrica em uso se agrupem com as maiores formando agregados, evitando a interpretação errônea da distribuição final. Em granulometrias abaixo de 20 μm os parâmetros de forma não foram medidos.

Calorimetria Diferencia Exploratória (DSC) foi realizada para todas as amostras nos intervalos granulométricos mencionados, com o objetivo de caracterizar os eventos endotérmicos e exotérmicos do material inicialmente vítreo. No início, foi utilizada uma curva de DSC determinada em outro projeto não publicado para um pó de vidro de diopsídio com fração granulométrica entre 22 e 38 μm , em um equipamento DSC 404 (Netzsch). Para as demais granulometrias, os experimentos foram realizados em um DSC 404 F1 Pegasus (Netzsch) a 10 K/min a partir de 100 °C até 1490 °C, em ar sintético com fluxo de 50 cm³/min e cadinhos e tampas de platina, o porta-amostra com 47 mg do pó de vidro de diopsídio e um cadinho com tampa vazio como referência. A razão de utilizar tampa no cadinho é evitar convecção e minimizar gradientes térmicos na amostra. A fim de evitar que os cadinhos

aderissem em altas temperaturas à base do porta-amostra, também de platina, um suporte de alumina (do inglês: *washers*) foi utilizado entre os cadinhos e o porta amostra.

Para eliminar erros provenientes do equipamento, foi realizada uma medida com cadinhos e tampa de platina vazios para correção da linha base. Os *washers* entre os cadinhos e o porta-amostra também foram utilizados na calibração da linha base. Para todas as medidas foram utilizados o mesmo conjunto cadinho mais tampa no porta amostra da referência. No entanto, foram utilizados quatro conjuntos cadinho + tampa para realizar as medidas das amostras, porém a calibração foi realizada apenas em um deles, com massa de 282 mg. A princípio, não se espera diferenças significativas do uso de diferentes conjuntos cadinho + tampa, pois apresentaram massas muito próximas (250, 278, 282 e 287 mg). No entanto, essa constatação depende da repetição das análises, não realizadas nesta tese.

A determinação precisa da temperatura foi realizada após calibração do equipamento de DSC através dos pontos de fusão dos seguintes compostos: C_6H_5COOH (122,4 K), Ag_2SO_4 (699 K), $CsCl$ (749 K) e $BaCO_3$ (1081 K). A temperatura de fusão utilizada na calibração foi o valor médio de três curvas medidas para cada padrão. Todas as massas foram pesadas em uma balança analítica AUX220 Shimadzu com precisão de quatro casas decimais. Antes de colocar os conjuntos (cadinho + pó de vidro + tampa) no porta-amostra do equipamento de DSC, um procedimento manual de compactação do pó foi realizado para uniformizar o empacotamento e a distribuição do pó no interior do cadinho.

Análises de difração de raios X foram realizadas em compactos de vidro em pó com duas granulometrias ($< 7 \mu m$ e $430-500 \mu m$) no intuito de caracterizar as fases cristalinas correspondentes aos eventos exotérmicos observados por DSC e a influência da granulometria das partículas nos mesmos. Três amostras de cada uma dessas granulometrias foram compactados em forma de cilindros em uma prensa uniaxial com pressão de 104 MPa. Em seguida, os compactos foram colocados no forno do próprio DSC e aquecidos a 10 K/min até o

final de cada pico de cristalização, nas temperaturas 1323, 1503 e 1553 K, respectivamente. O resfriamento foi ajustado na máxima taxa disponível pelo equipamento, 40 K/min. As curvas de resfriamento foram gravadas e nenhuma transformação de fase reversível foi observada (resultados não apresentados nesta tese). Os compactos cristalizados de ambas granulometrias foram submetidos à análise por difração de raios X em um difratômetro D5005 (Siemens) operado a 40 kV e 40 mA, tubo gerador de radiação incidente com o comprimento de onda da linha $K\alpha$ do cobre (1,5406 Å), passo de 0,02° e tempo de contagem igual a 4 s. Os padrões foram indexados por comparação com dados de cristalografia de arquivos JCPDS ⁸¹.

A evolução da microestrutura dos compactos de partículas menores que 7 µm prensados e tratados foi caracterizada com respeito às fases cristalinas e análise química. Inicialmente, os compactos foram embutidos em resina epóxi Araldite® GY 279 com agente de cura Aradur® 53 S fabricados pela empresa Huntsman. A proporção em massa de resina e agente de cura utilizada foi 1,75:1 (7:4). Os compactos embutidos foram lixados em uma lixadeira/politriz automatizada EcoMet 250 com cabeçote AutoMet 250 (Buehler), em lixas d'água de granulação 230, 320, 600, 800 e 1200. O polimento foi realizado no mesmo equipamento sobre tecido de polimento contendo uma mistura dos agentes de polimento óxido de cério e zirconita. As fases foram identificadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Inspeccionar F-50 (FEI, Netherlands) e a análise elementar das fases foi realizada por espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDS), modelo Apollo X SDD (EDAX) acoplado ao microscópio. Complementar à análise elementar, um mapa químico das micrografias foi realizado mostrando a distribuição dos elementos presentes na amostra. As amostras para MEV/EDS foram recobertas com carbono através de evaporação de varetas (*rods*) de grafite em um evaporador Q150R Sputter Coatter (Quorum Technologies). Para a análise de elementos e fases, utilizou-se um feixe de 7,5 kV de forma a diminuir o volume de penetração, porém mantendo a excitação dos elementos de interesse (Ca, Si, Mg, O), garantindo assim que todo o

sinal de raios X fosse proveniente da fase selecionada e que nenhuma fase ou partícula logo abaixo da superfície contribuísse para o mesmo (o que poderia mudar a estequiometria na quantificação). Já para o mapeamento químico, onde é necessário somente mostrar a distribuição dos elementos, utilizou-se um feixe de 15 kV para aumentar a quantidade de raios X gerada.

Compactos de partículas de vidro de diopsídio com granulometria nos intervalos 20-45, 45-76, 76-150, 150-300, 300-430, 430-500 e 500-650 μm foram preparados e submetidos a tratamentos térmicos não isotérmicos para estudo da microestrutura após sinterização com cristalização concorrente na região do pico de cristalização medido por DSC. Amostras contendo 150 mg de pó em cada intervalo granulométrico mencionado foram colocadas no interior de um cadinho cilíndrico de alumina com dimensões de aproximadamente 5 mm de diâmetro. O procedimento manual de compactação realizado nesta etapa foi o mesmo utilizado nas amostras para DSC. Triplicatas dos tratamentos térmicos foram realizadas em um forno elétrico tubular horizontal apenas para as granulometrias 76-150 e 500-650 μm . Um suporte para o cadinho com a amostra foi montado junto à extremidade de um termopar tipo K calibrado. A temperatura dos tratamentos térmicos foi programada a partir da leitura da temperatura com o termopar junto à amostra. As amostras foram aquecidas não isotermicamente a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até diferentes temperaturas máximas no intervalo do pico de cristalização mais intenso observado nas curvas de DSC. Ao alcançar a temperatura estipulada, a amostra era retirada do forno e resfriada rapidamente em ar. As amostras tratadas foram embutidas em resina, lixadas e polidas pelo mesmo procedimento descrito anteriormente. A evolução das microestruturas das amostras tratadas foi caracterizada por microscopia óptica em um microscópio Axio Scope.A1 (Zeiss). As frações volumétricas das diferentes fases observadas nas microestruturas foram quantificadas por análise de imagens com auxílio do software AxioVision integrado ao microscópio óptico.

A sinterização de pós de vidro é um fenômeno complexo e muitas vezes a investigação de apenas algumas secções transversais da amostra pode não ser estatisticamente suficiente e falhar na descrição ao ser extrapolada para todo o volume do material. Por outro lado, a microtomografia de raios X pode fornecer uma medida direta da proporção e distribuição das fases na microestrutura em todo o volume do material, permitindo ainda caracterizar suas morfologias e dimensões. Para realizar microtomografia de raios X, um compacto de vidro em pó foi preparado e tratado de forma similar ao DSC, para sinterização, até a temperatura de máximo do pico de cristalização (1204 K) observado para a faixa granulométrica 76-150 μm . Após o tratamento térmico, a amostra foi cortada em uma cortadeira de precisão Isomet 1000 (Buehler) nas dimensões 2 x 2 mm, considerando a máxima resolução do equipamento (pixels de 2,5 μm). O equipamento utilizado foi um microtomógrafo de raios X Versa XRM - 510 (Xradia). Antes de realizar a medida, foi feito um sinal de referência sem a amostra para assegurar que o detector estivesse próximo ao limite de saturação de ~ 60.000 contagens com tempo de aquisição de 3,5 s. Após a calibração, o compacto final foi posicionado sobre um porta-amostra rotatório e irradiado por um feixe cônico de raios X de intensidade e potência iguais a 40 kV e 3 W, respectivamente, e campo de visão de 2,6 mm para garantir que toda a amostra fosse irradiada. A aquisição das imagens foi realizada em passos de $2,7^\circ$ e um total de 1000 projeções, com tempo de aquisição igual a 90 min. A representação 3D das imagens foi numericamente processada e reconstruída a partir de imagens 2D utilizando o software *XMReconstruction 10.7*. Para evitar artefatos na reconstrução do volume, foram definidos os parâmetros *center shift* e *beam hardening*. Por fim, a imagem 3D do compacto foi analisada pelo software Aviso 9.0 para caracterização de sua microestrutura.

4 Resultados e discussões

4.1 Cinética de crescimento de cristais em vidro de diopsídio

A taxa de crescimento de cristais em vidro de diopsídio utilizada nesta tese foi reproduzida a partir dos dados de Reinsch et al.⁸², resultando na curva dada na Figura 8.

Figura 8. Velocidade de crescimento de cristais em vidros de diopsídio.

Um amplo intervalo de temperaturas, 1023-1650 K, foi considerado nos cálculos. De acordo com⁸², o mecanismo de crescimento por discordâncias é o que melhor se ajusta aos dados experimentais. Dessa forma, pode-se escrever a equação que governa a cinética de crescimento de cristais $U(T)$ da seguinte forma:

$$U(T) = f(T) \frac{D(T)}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right], \quad (29)$$

sendo R a constante dos gases e T a temperatura absoluta. No caso de crescimento por discordância, $f(T)$ é expresso por:

$$f(T) = \frac{d\Delta G(T)}{4\pi\sigma V_m}, \quad (30)$$

onde σ é a energia de superfície da interface cristal-líquido, V_m é o volume molar do cristal, e d é a distância interatômicas. $\Delta G(T)$ pode ser aproximado pela equação de Hoffman,

$$\Delta G(T) = \frac{\Delta H_m(T_m - T)T}{T_m^2}, \quad (31)$$

onde ΔH_m é a variação da entalpia com a fusão e T_m a temperatura de fusão do diopsídio cristalino.

O parâmetro de difusividade $D(T)$ é dado pela seguinte equação:

$$D(T) = \frac{K_B T}{\lambda \eta(T)}, \quad (32)$$

onde λ é a distância de salto, que é a distância avançada pela interface em uma unidade de crescimento, geralmente considerada igual a d , K_B é a constante de Boltzman e $\eta(T)$ é a viscosidade ajustada pela equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), que para o diopsídio é dada por,

$$\eta(T) Pa.s = 10^{\left(-4,27 + \frac{3961}{(T-751)}\right)}, \quad (33)$$

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros utilizados para calcular a razão de crescimento de cristais para o vidro de diopsídio.

Tabela 1. Parâmetros utilizados no cálculo da taxa de crescimento de cristais em vidro de diopsídio ⁸²

Parâmetros	Valores
T_m [K]	1670
V_m [m ³ /mol]	6,61x10 ⁵
λ [Å]	4,79
σ [J/m ²]	0,4
ΔH_m [KJ/mol]	138

4.2 Curvas de DSC calculadas versus experimental: partículas com aresta do cubo equivalente igual a 30 μm

Na sessão 3.2 foi mencionado que pós de vidro de diopsídio com granulometria entre 22-38 μm e o respectivo DSC para essa faixa granulométrica foram produzidos no âmbito de outro projeto. Nessa primeira parte de resultados teóricos, essa curva DSC experimental foi utilizada para comparação com o sinal de DSC calculado a partir do modelo proposto, considerando um tamanho médio de partículas de 30 μm . A Figura 9 apresenta a curva de DSC em questão, onde dois eventos térmicos são bem evidentes: i) a temperatura de transição vítrea $T_g = 997\text{ K}$, encontrada pela interseção entre uma linha extrapolada a partir da linha base antes da transição e a tangente a partir da inflexão, e ii) um pico exotérmico referente à cristalização $T_p = 1187\text{ K}$.

Figura 9. Curva de DSC para pós de vidro de diopsídio com granulometria entre 22-38 μm .

As curvas de cristalização calculadas a partir da equação 13 para partículas na forma de cubo, esfera, paralelepípedos e elipsoides com aresta do cubo equivalente igual a 30 μm e mesmo volume são apresentadas na Figura 10. Verifica-se uma forte influência do formato das partículas sobre a cinética de cristalização calculada por DSC (ver o formato dos sinais DSC nas Figuras 10a e 10b). Para os casos de paralelepípedos e elipsoides, foram utilizados os valores $\Omega = 10$ (placa), $\Omega = 0,1$ (agulha), $\gamma = 10$ (elipsoide prolato) e $\gamma = 0,1$ (agulha/elipsoide oblato). Valores de Ω e γ iguais a 10 foram especialmente escolhidos para eliminar o efeito da cristalização a partir das faces menores do tipo E x H nos paralelepípedos e a partir das bordas dos elipsoides prolatos, morfologias que podem ser aproximadas para casos onde $\gamma > 5$ e $\Omega > 5$ (discutido adiante).

Para os valores de Ω e γ escolhidos, o início da cristalização ocorre em uma mesma temperatura, 1410 K, independente da geometria da partícula, mas a formato das curvas varia de picos largos e menos intensos para formatos agudos e mais intensos ao mesmo tempo em que o final da cristalização se desloca para temperaturas mais baixas, à medida que os valores de Ω e γ se desviam de 1 para 0,1 e 10, respectivamente. Isso mostra que a taxa de transformação é maior em placas e elipsoides prolatos que em partículas aciculares, que por sua vez é maior que em partículas cúbicas e esféricas. Além disso, a forma, a intensidade e a extremidade dos picos de cristalização são afetadas pela dimensionalidade da frente de crescimento de cristal. Quanto mais assimétrica a partícula, mais abrupto é o fim da cristalização. Por exemplo, quando a dimensionalidade de crescimento é alterada de 3D (esfera e cubo) para ~1D (placa), a curva de cristalização torna-se mais intensa e apresenta um pico seguido de uma queda abrupta quando as frentes de crescimento das faces paralelas maiores se encontram no plano central da partícula perpendicular à direção do crescimento em questão.

Figura 10. Picos de cristalização calculados para diferentes morfologias: a) cubo, placa e agulha b) esfera, disco (oblato) e agulha (prolata).

O valor $\Omega = 10$ foi escolhido no caso de partículas em forma de placa, para as quais o calor da transformação esperado no DSC decorre majoritariamente da cristalização a partir das superfícies maiores, e o proveniente das superfícies menores é negligenciável. O mesmo pode ser considerado para um elipsoide oblato de $\gamma = 10$, de agora em diante chamada simplesmente de disco. Quanto maiores os parâmetros Ω e γ , mais as partículas se aproximam de uma placa

infinita. Neste caso, a cristalização total pode ser reduzida às frentes de crescimento a partir das superfícies maiores, nas partes superior e inferior da partícula, e a partícula pode ser dita apresentar crescimento de cristal unidirecional (1D). Este efeito pode ser observado nas curvas das Figuras 11a e 11b para Ω e γ maiores que 5, aproximadamente, caracterizadas por uma queda abrupta do pico de cristalização, quando as frentes de cristalização a partir das faces maiores e opostas se encontram. Curvas de Ω e γ entre 1 e 5, por exemplo, Ω e $\gamma = 3$ nas Figuras 11a e 11b, também apresentam uma queda abrupta ao final do processo de cristalização, no entanto, esta acontece após a temperatura de máximo de cristalização e a cristalização a partir das fronteiras pequenas não pode ser negligenciada. Tendo isto em conta, Ω e $\gamma \geq 10$ são adotados como condições práticas para assinalar as partículas em forma de placa ⁶⁸, isto é, $E \gg H$ e $R1 \gg R2$.

Figura 11. Curvas de cristalização calculadas para partículas de diferentes formatos e aresta do cubo equivalente igual a 30 μm , onde se observa o efeito do formato de partículas para diferentes valores de Ω e γ , a) paralelepípedos b) elipsoides.

Ao contrário de placas e discos, as curvas de cristalização calculadas para esferoides e prismas com Ω e $\gamma < 1$ não apresentam uma queda abrupta (Figura 12). Para ambos, os picos se deslocam para temperaturas menores com a redução dos valores de Ω e γ , ao passo que suas intensidades aumentam. Neste caso, as partículas adquirem forma de agulha. O efeito da cristalização a partir das faces menores superiores e inferiores (E x E na Figura 7) pode ser

ignorado para $\Omega, \gamma \ll 1$. Nesses casos, a diminuição gradual da taxa de transformação do vidro residual é devida à frente de cristalização terminando em uma linha, em vez de um plano no centro da partícula.

Figura 12. Curvas de cristalização calculadas para partículas de diferentes formatos e aresta do cubo equivalente igual a 30 μm , onde se observa o efeito do formato de partículas para diferentes valores de Ω e γ menores que 1.

Assumindo que todos os sólidos geométricos considerados têm mesmo volume e comparando partículas de mesmos valores de Ω e γ , é possível observar na Figura 12 que o pico de cristalização desloca-se para temperaturas maiores de acordo com a mudança de formato de paralelepípedos para esferoides. Isto ocorre, pois o caminho percorrido pela frente de cristalização com a mudança de geometria é progressivamente maior. Para uma esfera de diâmetro D e volume igual ao de um cubo de aresta L , a relação $D = 1,24L$ é encontrada, o que implica que $R > L/2$, ou seja, a frente de crescimento a partir da superfície percorre um caminho mais longo até o centro em uma partícula esférica que em um cubo.

A Figura 13 mostra as curvas de cristalização DSC calculadas para partículas em formas de paralelepípedos e esferoides com aresta de cubo equivalente de 30 μm , comparadas à medida

de DSC experimental para um vidro de diopsídio em pó, com partículas entre 22 e 38 μm . Para permitir a comparação, as curvas foram normalizadas para resultar em picos com área unitária, com auxílio do software Origin 8, aplicando-se uma linha base sob os mesmos e dividindo os valores de DSC correspondentes pela área total (integral) sob o pico experimental. Os valores de Ω e γ foram escolhidos a fim de estabelecer o efeito de partículas com diferentes definições de forma. Pode-se verificar que os picos de cristalização experimentais e calculados ocorrem aproximadamente no mesmo intervalo de temperaturas. No entanto, a temperatura e o perfil dos picos de cristalização variam consideravelmente, dependendo da geometria da partícula, o que reflete o forte efeito da geometria da partícula sobre a cristalização total. Interessante notar que o início da cristalização dos picos calculados é deslocado para temperaturas mais baixas em comparação ao DSC experimental, sugerindo o efeito de uma densidade superficial finita de núcleos, e a não existência exatamente de uma camada contínua no início da cristalização de partículas reais. De fato, o número de núcleos na superfície de partículas não é infinito e a cristalização ocorre inicialmente a uma taxa inferior para partículas reais, de modo que o pico de cristalização ocorre em temperaturas mais elevadas em comparação às curvas calculadas.

Outro efeito importante de ser mencionado, o atraso da cristalização na curva experimental para temperaturas mais elevadas pode estar relacionado à inércia térmica do instrumento, resultando em um intervalo de tempo desde o início da cristalização até que o seu sinal seja detectado pelo equipamento DSC.

No entanto, a análise qualitativa da Figura 13 ilustra os picos de cristalização calculados são muito sensíveis ao formato das partículas, a se julgar apenas pela posição relativa dos picos comparados com o pico de cristalização experimental. Por exemplo, partículas cúbicas e esféricas contribuíram mais para o resultado observado.

Esse resultado sugere ainda que a cristalização determinada experimentalmente por DSC pode ser representada pela contribuição da cristalização de um conjunto de partículas, com

uma distribuição de formatos geométricos regulares e diâmetro médio equivalente. Tal estudo ainda está por ser feito, mas demonstra-se assim que a forma das partículas é um efeito importante a ser levado em consideração na análise da cristalização de partículas de vidro por DSC.

Figura 13. Curvas de cristalização DSC calculadas e experimental para vidro de diopsídio com aresta L do cubo equivalente igual a $30\ \mu\text{m}$.

Além do efeito do formato das partículas, um melhor acordo entre os resultados experimentais e calculados pode ser alcançado considerando-se uma distribuição de tamanhos de partículas, o que será demonstrado na próxima sessão.

4.3 Caracterização granulométrica

4.3.1 Distribuição de tamanhos de partícula

Na sessão 1.2.3 viu-se que a partir de imagens 2D de partículas individuais, obtidas por análise dinâmica de imagens, podem ser determinados os diâmetros de partículas representados por diferentes parâmetros. A Tabela 2 mostra a identificação das amostras utilizadas, os

correspondentes intervalos granulométricos e os percentuais D_{10} , D_{50} , D_{90} para o diâmetro equivalente a uma área circular D_a , o diâmetro de Feret máximo $d_{F\ max}$, e a largura W das distribuições. A partir de agora, as amostras não serão mais referidas pelo seu intervalo granulométrico, mas pela nomenclatura adotada na Tabela 2. Uma tabela extra é anexada ao final do trabalho para correlação entre a nomenclatura e a granulometria e assim facilitar a leitura no decorrer desta tese (apêndice 1). A Figura 14 mostra a distribuição de frequência acumulada f dos diâmetros D_a , W e $d_{Feret\ max}$ referentes à amostra S9. Para a análise não ficar exaustiva, apenas as distribuições para a amostra S9 são apresentadas, porém demais amostras apresentaram comportamentos similares nos seus respectivos intervalos granulométricos. Verifica-se na Figura 14 que os diferentes parâmetros apresentam diferentes comportamentos. Na Tabela 2, observa-se que W é o diâmetro que mais se aproxima dos diâmetros das peneiras (extremos dos intervalos granulométricos especificados). No entanto, esse diâmetro nem sempre representa precisamente o tamanho real das partículas, pois partículas com formatos aciculares apresentam W próximo ao da peneira, porém um comprimento muito maior. Por sua vez, D_a aproxima-se de um diâmetro intermediário entre W e $d_{Feret\ max}$. Assim, a distribuição de diâmetros D_a e a frequência acumulada f_a correspondente foram os parâmetros de distribuição de diâmetros selecionados para os cálculos da cinética de cristalização utilizando as equações desenvolvidas a partir dos modelos de contração geométrica.

Tabela 2. Parâmetros de distribuição de tamanhos de partículas para diferentes amostras. Diâmetro equivalente a uma área circula (D_a), Largura (W), Diâmetro de Feret máximo ($D_{feret\ max}$)

Amostras	Intervalo granulométrico (μm)	D_a			W			$D_{feret\ max}$		
		$D_{10} (\mu m)$	$D_{50} (\mu m)$	$D_{90} (\mu m)$	$D_{10} (\mu m)$	$D_{50} (\mu m)$	$D_{90} (\mu m)$	$D_{10} (\mu m)$	$D_{50} (\mu m)$	$D_{90} (\mu m)$
S1	< 7	3,6	9,3	19,2	-	-	-	-	-	-
S2	7-20	12,1	24,0	35,2	-	-	-	-	-	-
S3	20-45	43,9	63,7	102,9	35,8	53,5	8,9	52,1	77,6	133,5
S4	45-76	69,8	90,2	128,7	55,1	73,2	101,7	81,6	109,7	164,7
S5	76-150	100,5	139,0	188,9	76,6	112,3	157,2	117	163,7	254,3
S6	150-300	175,7	279,7	421,1	132	225,9	351,3	218,7	365,7	580,9
S7	300-430	361,3	456,8	568,5	269,5	383,1	468,1	468,8	589,8	816,2
S8	430-500	457,7	588,9	747,1	334,2	488,4	616,1	591,8	770,4	1076,4
S9	500-650	626,8	791,5	998,7	476,7	660,1	814,9	813	1031,8	1453,5
S10	650-800	716,6	938,0	1166,7	508,2	743,1	911,1	984,9	1279,3	1874,6
S11	800-1000	880,4	1149,3	1489,1	642,6	937,7	1183,9	1195,8	1581,6	2270,0
S12	1000-1500	1332,5	1854,2	2512,9	1029,8	1521,6	2073,1	1796,3	2511,4	3624,1

Figura 14. Comparação entre as distribuições de diâmetros W, D_a e d_F para partículas de vidro de dióxido de silício da amostra S9. As linhas contínuas são para guiar os olhos.

A Figura 15 mostra a distribuição de frequência acumulada dos diâmetros D_a das amostras utilizadas. Observa-se que todas as distribuições são unimodais e o valor médio para a maioria dos intervalos granulométricos é maior que seu valor de abertura da peneira superior (Tabela 2). Isto acontece, pois as partículas de vidro apresentam formato irregular e, durante a separação granulométrica, algumas delas passam através das peneiras com o eixo maior perpendicular ao plano da peneira, o que conduz a um diâmetro de um círculo equivalente substancialmente maior.

Figura 15. Distribuição de frequência acumulada dos diâmetros de partícula D_a para todas as amostras.

4.3.2 Fatores de forma

Os vários parâmetros de forma determinados por análise de imagem dinâmica foram plotados na Figura 16 à Figura 18, mostrando uma mesma tendência geral (mesmos intervalos de ocorrência e frequência) na distribuição da forma das partículas de diferentes granulometrias. A Figura 16 apresenta os valores da razão de aspecto, como descrito pela Equação 6.

Figura 16. Razão de aspecto de pós de vidro de dióxido de silício para as amostras S3 a S9.

A característica mais notável dos resultados apresentados na Figura 16 é que os valores de razão de aspecto estão centrados entre 0,6 (amostra S3) e 0,7 (amostra S9), portanto, relativamente independentes do tamanho de partículas, ou seja, os pós possuem partículas de formatos semelhantes. Tais resultados são similares aos encontrados por Domokos et al.⁸³, que demonstraram que os formatos de fragmentos de areia obedecem a uma universalidade, ou seja, suas características geométricas são semelhantes e independentes do tamanho e condições de processamento. Além disso, existe um tamanho limite abaixo do qual os fragmentos têm forma isotrópica e à medida que aumentam de tamanho convergem exponencialmente para um único formato alongado.

A Figura 17 mostra os valores de circularidade. Similar à razão de aspecto, os valores de esfericidade também estão centrados em um intervalo estreito, entre 0,85 (amostra S9) e 0,95 (amostra S3), o que mostra que este parâmetro também não é fortemente afetado pela variação do tamanho da partícula.

Figura 17. Circularidade de partículas de dióxido de silício das amostras S3 a S9.

Os valores médios dos fatores de forma *Convexidade* e *Simetria* junto com os demais fatores de forma descritos acima são apresentados na Figura 18. Pela experiência no laboratório, notou-se que fragmentos de vidro possuem tendência a apresentar superfícies relativamente planas e lisas, ou com pouca rugosidade, justificando o elevado grau de convexidade, enquanto que os valores médios de simetria próximos a 1 sugerem que as partículas se aproximam de esferas, cubos ou elipses. Contudo, esferas e cubos podem ser excluídos devido aos baixos valores de razão de aspecto. Assim, assumir formatos de paralelepípedos e elipsoides, como considerado neste trabalho, não foge muito da geometria real. Por outro lado, mesmo que as distribuições de razão de aspecto e circularidade estejam centradas em uma mesma região, o valor médio para estes fatores primeiro diminui com a diminuição do tamanho de partícula, apresentando um mínimo para a faixa granulométrica entre 650-800 μm e, em seguida, apresenta um aumento abrupto seguido de um valor praticamente constante para granulometrias menores. Entretanto, a variação inicial desses valores, observada na Figura 18, pode ser

resultante de erro sistemático e sua comprovação depende da repetição da análise, não realizada na presente tese.

Figura 18. Valores médios dos fatores de forma Razão de Aspecto, Circularidade, Convexidade e Simetria para as amostras de pós de vidro de dióxido de silício.

Nesta sessão foi realizada uma caracterização detalhada dos formatos e tamanhos de partículas dos pós utilizados nas análises de DSC, cujas curvas resultantes serão, em seguida, comparadas aos picos de cristalização calculados pelos modelos propostos acima. Entender o comportamento do pó em função da granulometria das partículas é crucial para a interpretação dos resultados nas sessões posteriores, uma vez que a cinética de cristalização das partículas é totalmente dependente desses parâmetros.

4.4 Caracterizações do vidro de dióxido de silício – DSC, DRX e MEV

Por simplicidade, a descrição dos eventos térmicos observados nas curvas de DSC será discutida com base na distribuição S10, porém todas as distribuições apresentadas na Tabela 2

mostraram o mesmo comportamento. O efeito da granulometria nas curvas de DSC será discutido adiante.

A Figura 19 mostra uma curva de DSC para o pó de vidro de diopsídio com a distribuição S10. Seis eventos térmicos são evidentes. O primeiro desvio da linha base, no sentido endotérmico, que resulta numa alteração sigmoide no sinal de fluxo de calor, indica a transição vítrea. A temperatura de transição vítrea foi obtida na intersecção entre uma reta extrapolada a partir da linha base antes da transição e a tangente ao lado do degrau na curva. O vale após o desvio da linha base é relacionado à história térmica durante a preparação do vidro⁸⁴. Os eventos térmicos subsequentes são caracterizados por três picos exotérmicos: um pico de cristalização de intensidade mais pronunciada seguido por dois picos de cristalização de intensidades menores e máximos em temperaturas mais elevadas; e a região de fusão correspondente às fases cristalinas formadas.

Figura 19. Curva DSC para a amostra S10 com razão de aquecimento de 10 °C/min. As setas mostram as temperaturas características referentes aos eventos endotérmicos e exotérmicos.

Na Figura 19, T_{x1} , T_i , T_{p1} , T_{p2} , T_{p3} e T_l significam, respectivamente: o início do primeiro pico de cristalização, a temperatura de encontro dos cristais na superfície das partículas (*impingement*), as temperaturas de máximo dos três picos de cristalização e a *liquidus*, tomada como a temperatura final do conjunto dos picos de fusão. O significado de T_i , caracterizada como um ombro à esquerda do pico de cristalização principal, será discutido posteriormente. A Tabela 3 resume os valores de cada uma das temperaturas características em função do tamanho de partícula, exceto para T_{p3} e T_l que permaneceram constantes em 1535 K e 1643 K, respectivamente.

Tabela 3. Temperaturas características observadas nas curvas de DSC: temperatura de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_{x1}) temperatura de encontro dos cristais na superfície (T_i), temperaturas dos picos de cristalização, o mais intenso (T_{p1}) e o segundo (T_{p2}).

Amostra	Intervalo granulométrico (μm)	T_g (K)	T_{x1} (K)	T_i (K)	T_{p1} (K)	T_{p2} (K)
S1	< 7	997	1148	-	1168	-
S2	7-20	997	1163	-	1183	1439
S3	20-45	996	1166	-	1190	1451
S4	45-76	996	1170	-	1197	1465
S5	76-150	996	1171	-	1204	1464
S6	150-300	996	1173	1185	1213	1459
S7	300-430	996	1178	1199	1224	1461
S8	430-500	996	1179	1198	1228	1459
S9	500-650	996	1188	1197	1234	1464
S10	650-800	994	1187	1198	1233	1458
S11	800-1000	994	1195	1198	1240	1458
S12	1000-1500	994	1204	1198	1257	1460

A Figura 20 apresenta o resultado da repetição das análises e determinação dos eventos térmicos T_g , T_{x1} e T_{p1} . O valor mostrado corresponde ao valor médio de três medidas e as barras

de erro a um intervalo de 95% de confiança considerando a distribuição *t* de Student. A temperatura de transição vítrea mostra uma variação relativamente pequena, que pode ser atribuída ao erro típico do equipamento, centrada em 996 K. T_{x1} e T_{p1} deslocam-se aproximadamente 56 e 90 K para temperaturas mais altas, respectivamente, com o aumento do tamanho das partículas, o que é esperado, uma vez que partículas maiores apresentam menor relação superfície/volume e, portanto, menor quantidade de núcleos indutores da cristalização total ^{85,86}, além de tenderem a uma menor densidade de núcleos superficiais por terem sido menos sujeitas à abrasão durante a cominuição. Outro efeito adicional que contribui para aumentar os valores de T_{x1} e T_{p1} é a densidade de empacotamento do pó no interior do cadinho. Partículas maiores são mais difíceis de alcançar alto nível de densidade de empacotamento, comparadas às menores, e assim, as curvas DSC apresentam um atraso na detecção da transferência de calor da amostra para o termopar.

Figura 20. Temperaturas características em função do tamanho de partículas: a) temperatura do máximo de cristalização (T_{p1}), b) início de cristalização (T_{x1}) e c) temperatura de transição vítrea (T_g).

Os três eventos exotérmicos observados nas curvas de DSC foram estudados com base nos difratogramas de difração de raios X de compactos de vidro aquecidos na mesma taxa utilizada nas análises térmicas (10 °C/min) até temperaturas ligeiramente superiores ao final de cada pico de cristalização. Os difratogramas de DRX resultantes são apresentados na Figura 21. Independente do tamanho de partícula, o primeiro pico exotérmico observado por DSC corresponde à cristalização da fase diopsídio [17-318], enquanto pseudowollastonita [3-626] e cristobalita [82-512] são as fases correspondentes aos picos de menor intensidade observados em temperaturas mais elevadas, respectivamente. Aparentemente não há vidro residual nos difratogramas analisados.

Figura 21. Padrões de difração de raios X de compactos de pós de vidros de diopsídio para as amostras S1 e S8 tratados não isotermicamente a 10 °C/min até as temperaturas 1323, 1503 e 1553 K.

As três fases encontradas nos difratogramas de DRX são as esperadas de acordo com o equilíbrio de fases do triângulo de compatibilidade que contém a composição do vidro em questão, no diagrama ternário MgO-SiO₂-CaO, Figura 22. A estrela na ampliação do triângulo de compatibilidade na Figura 22 marca a composição do vidro em estudo, apresentada na Tabela 4.

Figura 22. Diagrama de fases do sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-CaO}$. A estrela marca a composição do vidro em estudo, resultante de análise química. O diagrama é apresentado em mol% ⁸⁷.

Tabela 4. Composição (% mol) de vidros de diopsídio.

	MgO	CaO	SiO ₂
Este trabalho	19,52	27,00	53,48
Fokin et al. ⁸⁸	24,40	24,70	50,90
Composição estequiométrica	25,00	25,00	50,00

De agora em diante, os compactos tratados nas temperaturas 1323, 1503 e 1553 K relativas aos picos de cristalização determinados por DSC, e submetidos às análises por DRX são denominados 1, 2 e 3, respectivamente. A evolução da microestrutura de tais compactos é apresentada na Figura 23. A primeira coluna mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com alta resolução, detalhes das quais (quadros em vermelho) são ampliados na segunda coluna. A terceira coluna mostra imagens de MEV dos compactos com menor aumento. Por fim, a quarta coluna apresenta o mapeamento químico das imagens apresentadas

na coluna anterior. A identificação por cores dos compostos é indicada na legenda abaixo da Figura 23.

Figura 23. Micrografias de secções polidas de compactos de vidro de diopsídio em pó de granulometria S1 tratados não isotermicamente a 10 °C/min até as temperaturas 1323, 1503 e 1553 K. (*D*, *W*, *C* e *Z* indicam as fases diopsídio, pseudowollastonita, cristobalita e zirconita (do agente de polimento), respectivamente).

Na microestrutura do compacto 1 observa-se a ocorrência de uma fase principal detectada por DRX como diopsídio ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$). Entretanto, análises por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) nos pontos indicados pela legenda “*D*” nas micrografias da Figura 23, apresentadas na Tabela 4, mostram um desvio da estequiometria dessa fase em relação à esperada para o diopsídio, com maior proporção de CaO e menor de MgO. Além disso, o mapa de fluorescência de raios X revelando a posição dos elementos (coluna 4 da fig. 23) mostra regiões ainda mais ricas em cálcio na microestrutura, nos contornos da fase principal. Tanto a fase principal quanto as demais regiões mais ricas em cálcio podem ser soluções sólidas com a estrutura do diopsídio e sítios do magnésio ocupados parcialmente pelo cálcio em excesso, devido à semelhança entre seus raios atômicos e valência. Entretanto,

se diferentes soluções sólidas estão presentes, não causaram alteração apreciável nos difratogramas de DRX observados em relação ao padrão da literatura [17-318].

Três fases podem ser observadas nas microestruturas dos compactos 2 e 3: uma composta pelos componentes principais do sistema (MgO-CaO-SiO_2), indicada como a fase *D* nas micrografias e com a composição aproximada do diopsídio contendo excesso de cálcio, como discutido acima, uma segunda região rica nos óxidos de cálcio e silício, e uma terceira região rica em óxido de silício. Os pontos mais brilhantes encontrados nas imagens estão associados ao zircônio no mapa de elementos químicos, correspondendo então às partículas de zirconita utilizadas no polimento dos compactos. A tabela 5 mostra que análises de EDS relacionam a fase 2 da Figura 23 com a composição aproximada da pseudowollastonita, e a fase 3 com a da cristobalita, em concordância com as análises de DRX observadas na Figura 21. Desvios da estequiometria podem ainda estar relacionados com a sobreposição do sinal de EDS da fase de interesse com o das regiões vizinhas, devido à penetração do feixe de elétrons.

O diopsídio apresenta crescimento de grãos, reduzindo os contornos de grãos aparentes nas microestruturas da Figura 23 com o aumento da temperatura de tratamento. É possível observar regiões mais escuras (de menor peso atômico) espalhadas no interior da fase 1 do compacto 1, aparentemente mais ricas em sílica, que desaparecem gradualmente nas microestruturas dos compactos 2 e 3. O Si pode difundir-se em altas temperaturas para os contornos da fase diopsídio, resultando em crescimento da fase cristobalita na interface dos grãos de diopsídio e pseudowollastonita.

Tabela 5. Análise química por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) das fases encontradas nas micrografias dos compactos de vidro de diopsídio em pó com granulometria S1 aquecidos a 10 °C/min a 1323, 1503 e 1553 K. Os números 1, 2 e 3 representam as fases: diopsídio, pseudowollastonita e cristobalita, respectivamente.

	Temperatura (K)	1323		1503		1553		
	Fases (mol %)	1	1	2	3	1	2	3
Componentes								
MgO		21,57	21,72	2,23	7,82	21,87	3,80	0
SiO ₂		49,92	47,64	54,58	82,38	48,76	53,08	100
CaO		28,51	30,64	52,19	9,76	29,38	43,12	0

Os resultados de análise térmica estão aproximadamente em acordo com os observados por Reis ⁶⁸, Fokin *et al.* ⁸⁸ e Daniel ⁸⁹, que observaram dois picos de cristalização por DSC, no aquecimento do diopsídio vítreo, porém divergem dos resultados encontrados nesta tese quanto às fases cristalinas correspondentes a cada pico. Os autores acima atribuem a cristalização de duas fases ao primeiro pico. Inicialmente, cristais de diopsídio crescem na superfície da partícula até encontrarem-se, quando uma camada cristalina passa a crescer em direção ao centro da partícula. Devido à grande diferença de densidade entre os estados vítreo e cristalino do diopsídio, o vidro residual fica rapidamente em tração e uma segunda fase começa a cristalizar-se, chamada aqui de wollastonita diopsídica (*diopside-like wollastonite*, isto é, estrutura cristalina da wollastonita com a composição do diopsídio). O segundo pico foi então considerado tratar-se da transformação da fase wollastonita diopsídica, que se torna metaestável com o alívio das tensões devido ao surgimento de um poro no interior das partículas, em diopsídio. Nenhum dos autores acima realizou análises de DSC em temperaturas acima de 1473 K, e o terceiro pico de cristalização e a fusão não puderam ser observados.

É importante mencionar que a fase wollastonita diopsídica mencionada pelos autores acima foi encontrada nos difratogramas de DRX obtidos a partir de uma amostra de vidro com a composição estequiométrica do diopsídio tratada isotermicamente a 1123 K por 120 h. Nesta temperatura de tratamento a cinética de cristalização é diferente da cinética de cristalização na temperatura do primeiro pico de cristalização detectado por DSC não-isotérmico e, assim,

diferentes fases e microestruturas podem ocorrer na amostra. Outra explicação pelas diferentes fases observadas em ambos os estudos pode estar relacionada com a composição nominal de cada vidro, Tabela 4. Há um desvio considerável da composição deste trabalho da composição estequiométrica do diopsídio.

O efeito do tamanho de partícula nas curvas DSC é apresentado na Figura 24. O primeiro pico de cristalização varia de um pico intenso e estreito da amostra S1 (menor tamanho de grão) para um pico largo e menos intenso da amostra S12 (maior tamanho de grão).

Figura 24. Curvas de DSC de todas as amostras obtidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min; a) região do pico de cristalização mais intenso b) Primeira derivada do pico de cristalização principal e c) região em altas temperaturas apresentando os dois picos de menor intensidade. A linha tracejada em b) representa a posição da temperatura de encontro dos cristais (T_i).

As amostras S6 a S12, com tamanho de grãos superior a 150 μm , mostram um ombro antes do pico de cristalização. Para facilitar a visualização do ombro, aplicou-se a primeira derivada nas curvas DSC, Figura 24b. Neste caso, a curva da primeira derivada ajuda a detectar inflexões no intervalo de temperaturas de interesse. A Figura 25 mostra a ampliação da curva da amostra S11 na região do pico de cristalização junto à sua primeira derivada. A primeira

inflexão está relacionada à temperatura de encontro dos cristais na superfície das partículas, enquanto as outras inflexões, após o máximo de cristalização, podem ser atribuídas aos diferentes tempos de cristalização total devido a uma ampla distribuição de tamanhos de partículas. A linha tracejada em vermelho na Figura 25 mostra que a inflexão na região de T_i ocorre na mesma temperatura, 1198 K, para as amostras S7 a S12, 1185 K para a amostra S6 e não aparece nas amostras S5 a S1. Uma interpretação preliminar deste ombro é relacionada à formação de uma fase fora do equilíbrio durante a cristalização. No entanto, essa suposição foi descartada após os resultados de difração de raios X, que mostraram apenas uma fase cristalina para este intervalo de temperaturas. Uma segunda interpretação é dada por Müller ⁶⁷, que detectou e explicou este ombro em picos de cristalização de DSC de pós de vidro de cordierita. Para vidros que apresentam apenas cristalização superficial, como é o caso do vidro de diopsídio utilizado neste trabalho, os cristais crescem na superfície das partículas até as frentes de cristalização provenientes de cada cristal se encontrarem, formando uma camada contínua, que depois cresce em direção ao interior das partículas. Assim, dependendo do tamanho da partícula, o encontro das frentes de cristalização e desaparecimento do crescimento superficial causa um ombro no pico de cristalização de DSC correspondente. A temperatura em que os cristais chocam-se uns com os outros é o que foi anteriormente definida como temperatura de encontro, T_i .

Figura 25. Ampliação da região do pico de cristalização principal para a amostra S11 e sua primeira derivada. A linha tracejada vermelha mostra a temperatura de encontro dos cristais na superfície das partículas, (T_i).

A densidade de sítios de nucleação é constante e independente do tamanho da partícula⁶⁴, portanto, não é inesperado observar que T_i ocorre na mesma temperatura para as amostras S7 a S12. Por outro lado, a número de núcleos superficiais é muito sensível ao processamento do pó. Neste caso, as distribuições de pequena granulometria foram sujeitas a mais danos mecânicos, o que pode ter aumentado a concentração de núcleos na superfície das partículas e, conseqüentemente, promovido o encontro dos cristais na superfície em tempos menores para a amostra S6. Para partículas ainda menores, amostras menores que S5, a baixa área superficial aumenta a habilidade de sinterização tal que a geometria das partículas é progressivamente perdida, isto significa que a cristalização procede como cristalização no volume e não há mais encontro dos cristais devido à cristalização superficial. Esse comportamento é discutido adiante, quando são apresentadas micrografias das microestruturas de compactos sintetizados não isotermicamente para algumas granulometrias utilizadas nesta tese.

O efeito do tamanho de partícula nos outros dois picos de menor intensidade em temperaturas mais elevadas é apresentado na Figura 24c. A temperatura de máximo de cristalização para o segundo pico, T_{p2} , não mostra um comportamento constante em posição e intensidade, e é deslocado para temperaturas mais baixas com a diminuição do tamanho de partícula. Por sua vez, o valor médio de medidas em triplicata de T_{p3} permanece aproximadamente inalterado, exceto para a amostra S1, cujo terceiro pico está deslocado para uma temperatura mais baixa.

4.5 Microestrutura de compactos sinterizados de vidro em pó em função da granulometria das partículas

Na sessão anterior, verificou-se que a cinética de cristalização de vidros de diopsídio em pó e o perfil das curvas de DSC correspondentes são afetados pela variação da granulometria do pó. Assim, a evolução da microestrutura de compactos de vidro de diopsídio em pó foi estudada com o intuito de verificar o efeito da granulometria das partículas na sinterização e cristalização.

O comportamento da sinterização não isotérmica de compactos de pós de vidros de diopsídio foi analisado em diferentes intervalos granulométricos com respeito à evolução da microestrutura após tratamentos com diferentes temperaturas máximas. Para cada intervalo granulométrico foram escolhidas cinco temperaturas ao longo do primeiro e mais intenso pico de cristalização determinado por DSC. Os diferentes tratamentos foram denominados TT_x, onde x assume valores de 1 a 5, de acordo com a Figura 26

Figura 26. Esquema das temperaturas de tratamento térmico (TT) não isotérmico em compactos de vidros de diopsídio em pó.

As micrografias ópticas dos compactos sinterizados são apresentadas na figura 27. A temperatura de tratamento térmico de cada amostra está especificada no canto superior direito de cada micrografia. Nas micrografias é possível identificar as fases vítrea e cristalina do diopsídio, além de poros, divididos em poros interpartículas e intrapartículas. Uma numeração foi atribuída a cada fase e tipo de poro apresentado em algumas micrografias da Figura 27. O significado da numeração é descrito na legenda da mesma figura.

Figura 27. Micrografias ópticas de compactos de vidro de diopsídio em pó de diferentes tamanhos de partículas tratados não isotermicamente a 10 °C/min até as temperaturas indicadas. As colunas, da esquerda para a direita, correspondem aos tratamentos TT1 a TT5, respectivamente. (1 – diopsídio vítreo, 2 – diopsídio cristalino, 3 – poro interpartícula (eventualmente preenchido com resina de embutimento) e 4 – poro intrapartícula)

No domínio das granulometrias maiores que 150 μm (amostras de granulometrias maiores que S6), observa-se na Figura 27 que a geometria inicial das partículas é aproximadamente preservada nas microestruturas de tratamentos TT1, exceto pelo arredondamento das arestas devido à diminuição da viscosidade em temperaturas superiores à transição vítrea. Devido à resolução das imagens, a presença de cristais não é visível nas amostras S9 e S8, porém nas amostras S7 e S6 é possível verificar cristais nos contornos das partículas. Após tratamentos TT2 em partículas acima de 150 μm , observa-se a rápida formação de uma camada cristalina fina no contorno das partículas, devido à elevada concentração de núcleos superficiais. Nessa situação, a sinterização é rapidamente interrompida pela cristalização e a geometria das partículas e a densidade relativa dos compactos permanecem aproximadamente constantes. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a camada cristalina cresce em espessura em direção ao centro das partículas. Essa camada cristalina determina o tamanho e a geometria das partículas, impedindo-as de contrair-se devido ao aumento da densidade causado pela cristalização, gerando tensões residuais de tração no interior das mesmas. Quando a densidade dos cristais é muito maior que a do vidro, as tensões de tração crescem a ponto de um poro esférico se formar no líquido super-resfriado do interior de cada partícula, aliviando a energia elástica armazenada. Tais poros são denominados poros intrapartículas. Os poros que surgem devidos à cristalização superficial de partículas de vidro de diopsídio têm sido teórico e experimentalmente estudados ^{88,90,91} em condições de tratamentos térmicos isotérmicos. Fokin et al. ⁸⁸ mostraram que as tensões residuais de tração também podem alterar o estado de equilíbrio e promover a cristalização de uma segunda fase, que permanece metaestável no final do processo. Esse é o mesmo fenômeno discutido na sessão 4.4. As densidades do diopsídio cristalino e vítreo: $\rho_c = 3,29 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_g = 2,87 \text{ g/cm}^3$, respectivamente, diferem consideravelmente.

A Figura 28 mostra esquematicamente o processo de sinterização com cristalização concorrente de um compacto de partículas de vidro de comprimento inicial L_0 e alta concentração de núcleos superficiais, situação que se aproxima das micrografias para amostras maiores que 150 μm . Com o aumento da temperatura, uma casca cristalina é formada rapidamente na superfície das partículas preservando a geometria das mesmas e impossibilitando a densificação do compacto. O progressivo crescimento da camada cristalina em direção ao centro das partículas gera tensões residuais de tração no vidro, aliviadas pela formação de um poro no interior de cada partícula, como dito acima. Por fim, o compacto totalmente cristalizado permanece com aproximadamente as mesmas dimensões do compacto inicial.

Figura 28. Representação esquemática do mecanismo de sinterização com cristalização concorrente de partículas esféricas com elevada concentração de núcleos superficiais. As cores: azul, laranja e preto representam as fases vítrea, cristalina e poros intrapartícula, respectivamente.

O momento e a posição em que ocorre a formação de um poro no interior das partículas semicristalinas dependem do perfil de tensões no interior das mesmas. Exceto para a amostra S9, onde os poros foram formados no tratamento TT2, nas amostras de granulometrias maiores

que 150 μm , os poros intrapartículas se formaram no tratamento TT3. É importante mencionar que não são todas as partículas nas micrografias que apresentam um poro em seu interior. No entanto, as micrografias correspondem a uma sessão transversal do compacto e é possível que os poros formados não interceptem o mesmo plano. Além de verificar a formação de poros no interior das partículas, é possível observar que a maioria está localizada próxima à superfície das mesmas, independente da granulometria. Tais resultados estão de acordo com o modelo de Karamanov et al.⁹² do perfil de tensões desenvolvido durante a cristalização superficial de partículas vítreas e esféricas. De forma rigorosa, os autores assumem que a energia de deformação cresce próximo à superfície e posteriormente diminui exponencialmente com a distância r a partir da interface vidro/cristal até o centro da partícula, o que pode diferir consideravelmente dependendo do tamanho da partícula. Assim, um máximo de deformação aparece no centro de partículas pequenas e se aproxima da superfície de partículas maiores.

Com a diminuição do tamanho das partículas, o número total de núcleos superficiais por partícula diminui, enquanto a habilidade de sinterização tende a aumentar. Tal afirmação é verificada na Figura 27 para as microestruturas resultantes do tratamento TT1 nas amostras S5 e S4, onde a sinterização por fluxo viscoso avança mais que para as amostras de granulometrias mais grossas, antes da cristalização superficial interromper o processo. Esse aumento da habilidade de sinterização promove uma maior densificação dos compactos devido à rápida coalescência entre as partículas nos estágios iniciais de sinterização e, conseqüentemente, a geometria inicial das partículas é perdida. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os cristais na superfície de cada partícula crescem até encontrarem-se uns com os outros formando um contorno contínuo e confinando o líquido super-resfriado no volume, de forma semelhante à situação descrita para partículas maiores que 150 μm , porém sem traços de sua geometria inicial. Em seguida, as frentes de cristalização continuam crescendo em 1D em direção ao interior até a nucleação e rápido crescimento de um poro no interior das partículas

devido à diferença de densidade entre as fases vítrea e cristalina. Um mecanismo de sinterização não isotérmico para esse domínio de tamanhos de partícula é proposto, semelhante ao proposto por Prado et al ⁴² para o caso de tratamento térmico isotérmico, no entanto, a formação de poros devido à diferença de densidade entre as fases vítrea e cristalina do diopsídio foi acrescentada na presente análise.

A Figura 29 mostra esquematicamente a sinterização não isotérmica (embora a situação também valha para sinterização isotérmica, não considerada na presente tese) com cristalização concorrente de partículas esféricas de vidro de diopsídio de mesmo diâmetro e uma densidade finita de núcleos superficiais, válida para o domínio de tamanhos de partículas descrito no parágrafo anterior.

Figura 29. Representação esquemática da sinterização com cristalização concorrente de partículas esféricas com baixa concentração de núcleos na superfície das partículas. As cores: azul, laranja e preto representam as fases vítrea, cristalina e poros, respectivamente. Neste caso, os poros são divididos entre interpartículas (losango) e intrapartículas (esféricos).

Para partículas ainda menores, caso que podemos aproximar para as micrografias referentes às amostras S3, ou para compactos de partículas menores, a área superficial por partícula é tão baixa que o número de núcleos por partícula é de poucas unidades ou menor. Neste caso, o compacto alcança densificação máxima e a cristalização prossegue como cristalização no volume. Poros interpartículas podem se formar não mais pelo impedimento do progresso da densificação pela cristalização superficial das partículas iniciais, mas pelo

aprisionamento do gás no interior dos poros fechados pelo progresso da sinterização ^{42,93,94}. Uma representação esquemática do mecanismo de sinterização não isotérmica para compactos de vidros de dióxido de silício com baixa concentração de núcleos na superfície é apresentada na Figura 30.

Figura 30. Representação esquemática do mecanismo de sinterização com cristalização concorrente para partículas esféricas e apenas alguns núcleos na superfície das partículas; As cores: azul, laranja e preto representam as fases vítrea, cristalina e poros, respectivamente. Neste caso, os poros são divididos entre interpartículas (losango) e intrapartículas (esféricos).

No caso da sinterização de partículas muito pequenas, poros interpartículas surgem nos espaços entre as partículas após densificação máxima, por escoamento viscoso, e aprisionamento de gases entre as mesmas, impedindo seu total coalescimento; e poros intrapartículas surgem no aprisionamento de líquido super-resfriado entre cristais, que com a continuação do crescimento o consomem totalmente. Os dois tipos de poros podem eventualmente se confundir, quando cristais em crescimento englobam os poros interpartículas.

As frações das fases dos compactos sinterizados das granulometrias apresentadas na Figura 27 foram avaliadas por microscopia óptica em função do aumento da temperatura TT , e os resultados são apresentados na Figura 31 (a-g). A Figura 31 (h) mostra a composição da porosidade total dos compactos na temperatura $TT5$, entre poros interpartículas e intrapartículas.

Figura 31. (a-g) Fração das fases na microestrutura de compactos sinterizados de partículas de diopsídio vítreo em função da temperatura TT para diferentes granulometrias, indicadas nos cantos superiores direitos dos gráficos. (h) composição da porosidade total dos compactos com tratamento TT5. As linhas são para guiar os olhos.

Inicialmente, verifica-se que a fração de vidro (menos poros) na temperatura TT1 aumenta conforme a granulometria diminui. O empacotamento inicial das partículas e a habilidade de sinterização são dois fatores que contribuem para essa observação. Por exemplo, partículas menores apresentam maior grau de empacotamento, o que gera menos poros interpartículas, além de elevada habilidade de sinterização, de modo que o compacto alcança densificação próxima da máxima (~ 100% vol. de fase vítrea para a amostra S3). A fração cristalizada na temperatura TT1 é praticamente nula (menor que 1% vol.) para todas as amostras na Figura 31, embora exista, como observado na Figura 27.

Independente da granulometria, todas as curvas da Figura 31 apresentam aproximadamente o mesmo comportamento. Com o aumento da temperatura TT, ocorre uma redução da fração de vidro e correspondente aumento da fração cristalina. Além disso, a porosidade interpartícula em uma mesma faixa granulométrica é aproximadamente constante, independente da temperatura TT, porém a densificação aumenta aproximadamente 30% com a redução da granulometria. Por fim, observa-se uma temperatura TT específica de cada granulometria na qual ocorre a formação de poros intrapartículas esféricos, e a porcentagem desses poros não ultrapassa 5% vol. da porosidade total para as faixas granulométricas menores que S6, enquanto que a fração máxima alcançada para as amostras S7 a S9 é de aproximadamente 10% vol. da porosidade total. Seria de se esperar que tal porosidade, após a cristalização total, fosse independente do tamanho de partícula, mas existe um erro associado às medidas, devido às diferentes resoluções e dificuldade de diferenciar poros inter- e intrapartículas, que pode eventualmente explicar a diferença observada.

Em geral, a série dos experimentos referentes à microestrutura dos compactos evidencia que com a redução da granulometria os compactos apresentam maior densificação, ou seja, menores valores de porosidade total, como apresentado na Figura 32-h. Além disso, três mecanismos de sinterização não isotérmica foram discutidos de acordo com a granulometria e número de núcleos na superfície. Esse três mecanismos evidenciam claramente em quais intervalos granulométricos a geometria das partículas é preservada. Para compactos de granulometria inicial menor que 150 μm a sinterização não isotérmica produz uma microestrutura mais complexa, o que dificulta a interpretação da real contribuição do formato das partículas na cinética da mesma.

4.6 Microtomografia de raios X

A investigação de apenas algumas secções transversais de compactos sinterizados pode não ser estatisticamente significativa e falhar na descrição da microestrutura do volume do material. Sendo assim, uma microtomografia de raios X foi realizada em um compacto da amostra S5 (76-150 μm) com tratamento TT3 para checar os resultados de microscopia óptica. A microtomografia proporciona uma avaliação direta em três dimensões do volume do material, além de permitir obter informações referentes à morfologia das partículas e a microestrutura do compacto.

A formação de imagens em tomografia por transmissão de raios X baseia-se na intensidade de um feixe de raios X que atravessa o material e é parcialmente absorvido por ele, dada pela equação 34 ⁹⁵:

$$I = I_0 \exp \left[- \int \mu(x) dx \right] \quad 34$$

onde I_0 e I são as intensidades dos feixes de raios X incidente e transmitido, respectivamente, através dos quais $\mu(x)$, o coeficiente de atenuação linear, é calculado ao longo de um caminho considerado. $\mu(x)$ é um parâmetro que depende da energia do feixe E , da densidade do material ρ e do número atômico Z dos elementos presentes, e pode ser calculado pela equação 35, onde k é uma constante.

$$\frac{\mu}{\rho} = k \frac{Z^4}{E^3} \quad 35$$

Essa equação implica que, para qualquer valor de E , μ é proporcional a ρ e Z . Isso significa que, valores elevados de μ correspondem a uma absorção mais elevada pelo material, e menos fótons alcançando o detector. A Figura 32 mostra a reconstrução 3D de imagens obtidas por tomografia de raios X de um volume cilíndrico, representativo de um compacto de partículas S5 (76-150 μm) sinterizado por aquecimento a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1203 K. Verifica-se que a microestrutura é heterogênea, contendo regiões representadas em diferentes tons de cinza,

além dos poros, o que permite, por sua vez, constatar a possibilidade de detectar e quantificar a proporção das fases vítrea e cristalina do compacto através dessa técnica. As fases estão identificadas na Figura 32.

Figura 32. Reconstrução 3D da microestrutura de uma amostra com granulometria S5 sinterizada não isotermicamente a 10 °C/min até 1203 K (TT3).

As fases observadas na tomografia em 3D podem ser relacionadas às fases já discutidas na micrografia da Figura 27 para um compacto obtido nas mesmas condições de análise. Observou-se anteriormente que essa temperatura de tratamento térmico não foi suficiente para cristalizar totalmente a amostra, tal que frações de vidro residual permaneceram isoladas e englobadas por contornos cristalinos. Portanto, podemos inferir que a região em tons de cinzas mais claros da Figura 32 corresponde à fase cristalina, enquanto os domínios em tons de cinzas mais escuros representam a fase vítrea. Embora seja possível observar diferenças entre as fases vítrea e cristalina na imagem obtida por tomografia, o contraste entre tais fases não foi suficiente para a determinação de parâmetros morfológicos e a quantificação das fases. Por outro lado, é

evidente o contraste entre os poros e a parte sólida da vitrocerâmica sinterizada. A Figura 33 mostra a reconstrução 3D da microestrutura identificando separadamente os tipos de poros da fase sólida (vidro + cristal) do compacto.

Figura 33. Segmentação 3D de fases presentes na microestrutura da amostra S5 sinterizada por aquecimento a 10°C/min até 1203 K. a) Vitrocerâmica + poros, b) Poros inter e intrapartículas, c) Poros interpartículas, d) Poros intrapartículas.

Com respeito à geometria das partículas, a visualização em 3D do compacto sinterizado confirma o que já foi discutido, ou seja, que para as condições utilizadas (granulometria e

temperatura TT) a sinterização por fluxo viscoso é privilegiada nos estágios iniciais, ocorrendo a coalescência das partículas tal que sua geometria inicial é perdida, impossibilitando a determinação nesse estágio dos parâmetros de forma discutidos anteriormente. A imagem segmentada dos poros interpartículas (Figura 33c) ilustra a existência de uma geometria complexa e de difícil modelagem. Por outro lado, a reconstrução do volume 3D dos poros intrapartículas demonstra que os mesmos são aproximadamente esféricos, cuja distribuição do diâmetro de uma esfera equivalente está apresentada na Figura 34, resultando em um diâmetro médio aproximado igual a 40 μm . No entanto, durante a segmentação dos poros intrapartículas foi realizado um processo de rotulagem para determinar as superfícies fechadas e alguns poros interpartículas foram considerados, destacados por linhas tracejadas na Figura 33-d. Possivelmente, esses domínios irregulares são poros fechados interpartículas e o valor do diâmetro médio deve ser menor que 40 μm .

Figura 34. Distribuição do diâmetro de poros intrapartículas para a amostra S5 sinterizada por aquecimento a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1203 K.

A Tabela 6 compara as frações de poros inter- e intrapartículas obtidas por microtomografia e análise de imagens de micrografias 2D obtidas por microscopia óptica. Apesar do valor médio entre ambas as medidas serem diferentes, principalmente para os valores de poros interpartículas, os valores de porosidade medidos por ambas as técnicas não apresentam diferenças estatísticas significativas.

Tabela 6. Comparação das frações de poros de amostras S5 tratadas em TT3 e determinadas por microscopia óptica e microtomografia.

Fração de poros (%)	Interpartículas	Intrapartículas
Microscopia óptica	12 $\pm$ 12	2,1 $\pm$ 4,5
Microtomografia	23,7	1,4

4.7 Curvas de DSC calculadas versus experimental – Efeito da distribuição de tamanhos de partículas

Para calcular as curvas de DSC, a partir de agora, são consideradas apenas partículas esféricas e elipsoides. Isto porque, quando o pó de vidro é aquecido acima da temperatura de transição vítrea, sua viscosidade diminui e pode-se supor com boa aproximação que ocorre o arredondamento dos vértices das partículas. Neste caso, a cristalização acontece entre partículas de formato elipsoide.

A partir dos valores de distribuição de tamanhos de partículas, a superfície específica total, S_t , de cada amostra pode ser calculada ⁹⁶. Tal parâmetro é importante, pois a partir dele é possível inferir a área de superfície de um esferoide e, conseqüentemente, estimar o valor de γ a partir de informações reais das dimensões das partículas de um pó analisado por DSC.

A superfície específica total, S_t , é definida como o quociente entre a soma da superfície de todas as partículas pelo volume total das mesmas em uma distribuição. Pode ser calculada a partir dos valores das frequências acumuladas, f_a , e dos diâmetros das partículas esféricas

equivalentes, D_a , das distribuições baseadas em volume apresentadas na Figura 15, de acordo com a equação 36,

$$S_t = \varphi \frac{\sum_{i=1}^n f_{a_i}}{\sum_{i=1}^n D_{a_i}} \quad 36$$

onde φ é um fator geométrico e n é o número de classes, i , presentes na distribuição de diâmetros. Para partículas esféricas, $\varphi = 6$. Os valores da superfície específica total, S_t , para as distribuições de tamanho de partículas consideradas são apresentados na Figura 35. Os resultados mostram um esperado aumento da superfície específica total com a redução do tamanho da partícula.

Figura 35. Superfície específica total das amostras de diferentes intervalos granulométricos.

Para estimar os valores de γ para cada uma das distribuições, foram consideradas partículas elipsoides oblatos e prolatos de superfície específica total igual à encontrada a partir da distribuição de diâmetros de esferas equivalentes determinada experimentalmente. Nesse caso, a superfície específica total para um elipsoide oblato e prolato são dadas pelas equações 37 e 38 ⁹⁷,

$$S_{t/oblato} = \frac{\sum_{i=1}^n A_{s/oblato_i}}{\sum_{i=1}^n V_{t_i}} \quad 37$$

$$S_{t/prolato} = \frac{\sum_{i=1}^n A_{s/prolato_i}}{\sum_{i=1}^n V_{t_i}} \quad 38$$

sendo $A_{s/oblato}$, $A_{s/prolato}$ as áreas superficiais de partículas dos respectivos elipsoides e V_t o volume dos elipsoides em questão, representados pelas equações 39, 40 e 41, respectivamente:

$$A_{s/oblato} = 2\pi R1 \left(R1 + R2 \frac{\arcsen(\varepsilon)}{\varepsilon} \right) \quad 39$$

$$A_{s/prolato} = 2\pi R1 \left(R1 + R2 \frac{\arcsen(-\varepsilon)}{-\varepsilon} \right) \quad 40$$

$$V_t = \frac{4}{3} \pi R1^2 R2 \quad 41$$

sendo ε uma função dos raios $R1$ e $R2$ de uma elipsoide que por sua vez são funções de γ , definidas pelas equações 25 e 26 na sessão 2.1.1. O valor de ε é definido por:

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{R1^2}{R2^2}} \quad 42$$

Plotando $S_{t/oblato}$ e $S_{t/prolato}$ em função de γ para a amostra S8, se obtém a curva apresentada na Figura 36:

Figura 36. Variação da superfície específica total em função do parâmetro γ para a amostra S8.

Nesta tese, por simplicidade, será apresentado apenas o gráfico para a amostra S8, no entanto, o comportamento das demais amostras é similar. Na Figura 36, a linha vermelha tracejada indica o valor de S_t calculado a partir da distribuição de tamanhos de partículas, considerando os diâmetros esféricos equivalentes para a amostra S8. Na intersecção entre a reta tracejada e as curvas de superfície específica calculadas, encontram-se os valores de γ dos elipsoides prolato e oblato com superfície específica total igual a S_t . Utilizando o mesmo procedimento, valores de γ para elipsoides oblatos e prolatos foram determinados para as demais amostras, de diferentes intervalos granulométricos, e os resultados são apresentados na Figura 37

Figura 37. Variação do parâmetro γ de pós de vidro com diferentes intervalos granulométricos.

A Figura 37 indica que quanto menores as partículas, elas tendem a um formato mais assimétrico, de elipsoides oblatos (discos) e prolatos (agulhas). Em ambos os casos, um fator aproximado de 2 a 4, multiplicando ou dividindo, é encontrado entre os valores extremos de γ dos intervalos de tamanhos de partículas, o que mostra uma variação não muito grande nos formatos de partículas das diferentes distribuições de tamanho observadas. Entretanto, resultados de DSC (adiante) mostram uma tendência das partículas menores apresentarem resultados condizentes a de partículas mais simétricas, como a de esferas. A conciliação entre esses dois comportamentos pode ser explicada considerando-se que partículas menores e de formatos mais assimétricos tendem a se esferoidizar mais rapidamente acima de T_g e antes da cristalização, e o sinal do DSC correspondente à cristalização tenderá assim ao de partículas mais simétricas para amostras mais finas.

A Figura 38 apresenta finalmente as curvas DSC de cristalização calculadas a partir do modelo de contração geométrica para partículas na forma de esferas e elipsoides oblatos e prolatos, considerando as distribuições de tamanhos de partículas, bem como os valores de γ apresentados na Figura 37. Nesse caso, a fração transformada calculada a partir da Equação 14 é o resultado da soma ponderada da fração transformada de cada classe, i , presente na

distribuição de diâmetros. Todas as curvas experimentais foram normalizadas com área unitária, para comparação com as curvas DSC calculadas.

Figura 38. Curvas DSC experimentais e teóricas calculadas pelos modelos de contração geométrica para amostras de vidro de diopsídio de diferentes formatos de partículas regulares e diferentes granulometrias

Novamente, verifica-se uma forte influência do formato das partículas sobre a cinética de cristalização medida por DSC para todas as curvas calculadas. Ao comparar os sinais calculados considerando a distribuição de tamanhos de partículas, nota-se que os perfis das curvas se tornam mais intensos e com o final da cristalização deslocado para temperaturas mais baixas para partículas com formato esférico, prolato e oblato, respectivamente. De modo geral, esse comportamento ocorre, pois a taxa de transformação aumenta nessa mesma ordem. No

entanto, observa-se uma diferença ínfima, de aproximadamente 2 K, na temperatura do final da cristalização entre as partículas de formatos prolato e oblato, independentemente do intervalo granulométrico. Essa pequena diferença pode estar relacionada à dimensionalidade de crescimento dos cristais, pois para os valores de γ utilizados, as partículas com geometrias oblato e prolato não possuem dimensões tão assimétricas para serem consideradas discos e agulhas, respectivamente, tal que as taxas de transformação de ambas as geometrias são semelhantes. Outro argumento que fortalece essa hipótese ocorre em decorrência de não ser observada uma queda abrupta ao final da cristalização nas curvas DSC calculadas para partículas com geometria de elipsoide oblato.

A Figura 39 compara a temperatura de máximo de cristalização (T_p) entre as curvas calculadas e as obtidas experimentalmente. É possível observar que, independentemente do tamanho da partícula, o pico máximo de cristalização para os elipsoides prolato e oblato ocorrem na mesma temperatura, enquanto que para as esferas o pico é deslocado para temperaturas maiores. No entanto, para granulometrias maiores que 300 μm (amostras maiores que S6), T_p das curvas calculadas desloca-se para temperaturas maiores que T_p das curvas experimentais. Para granulometrias menores que 150 μm , T_p experimental é aproximadamente igual aos máximos de cristalização para elipsoides prolatos e oblatos até a amostra S3. Em seguida, o máximo de cristalização para as amostras S1 e S2 se aproxima dos máximos calculados para formatos de partículas esféricas.

Figura 39. Temperatura de máximo de cristalização em função da distribuição de tamanho de partículas calculado pelo modelo de contração geométrica

A Figura 40 compara os resultados teóricos e experimentais da temperatura de início de cristalização para cada faixa granulométrica.

Figura 40. Temperatura de início de cristalização em função da distribuição de tamanhos de partículas calculada pelo modelo de contração geométrica.

A temperatura de início de cristalização é obtida na intersecção entre uma reta traçada junto à linha base antes da cristalização e outra reta traçada após o ponto de inflexão, definido

anteriormente como T_i , Figura 41. Esse método de definir T_x foi o mesmo adotado na Figura 20.

Figura 41. Representação adotada para determinar o valor de T_x .

A opção por esse método teve por objetivo comparar as temperaturas de início de cristalização das curvas teóricas e experimentais, uma vez que em temperaturas superiores a T_i , a cinética de transformação de fase é similar à considerada no modelo, ou seja, uma casca crescendo em direção ao centro da partícula. A temperatura de início de cristalização para as curvas calculadas mostrou um comportamento similar às curvas de DSC de um vidro de diopsídio, que apresenta somente cristalização superficial. Independente do formato adotado, a temperatura de início de cristalização (T_x) das curvas teóricas diminui com o tamanho da partícula. O mesmo ocorre para a temperatura de início de cristalização experimental. Para os tamanhos granulométricos maiores que 150 μm , T_x para as curvas calculadas e experimentais são aproximadamente iguais aos valores de T_x encontrados para as geometrias oblato e prolato, enquanto que para as granulometrias menores, a T_x calculada sofre um desvio considerável para menores temperaturas em relação a T_x das curvas experimentais. Esse desvio já foi observado para as curvas calculadas considerando um tamanho de partícula médio e discutido em função

da concentração de núcleos na superfície das partículas, pois o número de núcleos na superfície das partículas não é infinito e o início da cristalização para as curvas calculadas ocorre a uma taxa superior, de modo que o pico de cristalização ocorre em temperaturas menores.

De acordo com a discussão da sessão 4.5, considerar uma casca contínua crescendo em direção ao centro da partícula não satisfaz as condições reais de cristalização de partículas para granulometrias menores que 150 μm . Entretanto, o número de núcleos depende da área de superfície das partículas e a condição de uma camada contínua cristalizada na superfície pode ser alcançada, a partir da suposição de um N_s infinito, para pós de vidros de diopsídio com granulometria maior que 150 μm . Diante disso, o perfil das curvas fica dependente apenas do parâmetro γ relacionado ao formato das partículas.

Considerar a distribuição de tamanhos de partículas e o valor de γ inferido da distribuição no cálculo da fração cristalizada de partículas de vidro de diopsídio, para amostras com granulometrias maiores que 150 μm , resultou em melhor ajuste das curvas DSC calculadas através dos modelos de contração geométrica às curvas experimentais, principalmente quanto à temperatura de início de cristalização e à intensidade dos picos calculados, e para partículas com formatos oblatos. No entanto, o modelo de contração geométrica não é capaz de prever o ombro no pico de cristalização principal das curvas de DSC experimentais, decorrente do encontro dos cristais na superfície das partículas. Além disso, a diferença de densidade entre o vidro e as fases cristalinas também pode contribuir para a falta de concordância entre os resultados teóricos e experimentais e será discutida na sessão seguinte.

4.8 Curvas de DSC calculadas versus experimental – Efeitos da concentração de núcleos na superfície (N_s) e poros esféricos intrapartículas

Como verificado na sessão anterior, levar em consideração a quantidade de núcleos na cristalização superficial de partículas de vidro de diopsídio é essencial, principalmente para amostras menores que S6. As curvas experimentais de DSC apresentadas na Figura 24a foram

comparadas às curvas calculadas a partir do modelo analítico desenvolvido por Reis ⁶⁸, também denominado *Modelo Cônico*. Esse modelo foi escolhido, pois o modelo de contração geométrica descrito anteriormente considera uma quantidade de núcleos infinita na superfície das partículas, mas considerar uma quantidade finita de núcleos na superfície é necessário.

O *Modelo Cônico* baseia-se no produto de dois mecanismos diferentes de transformação de uma partícula de vidro pelo crescimento de cristais. Inicialmente, a fração transformada na superfície de uma partícula esférica é calculada de acordo com a teoria JMAK para a cristalização superficial, que se resume à Equação 12. Simultaneamente à ocupação da superfície da partícula por cristais, os mesmos crescem 3-direcionalmente em direção ao volume e, após se encontrarem na superfície, a cinética de transformação é calculada considerando apenas o modelo de contração geométrica para a transformação de fase de partículas. As equações para a cinética de cristalização de uma partícula de vidro usando o modelo de contração geométrica para um volume fixo e geometrias regulares específicas foram amplamente discutidas na sessão 3.1.

Contudo, observa-se também que a densidade do cristal de diopsídio é muito maior que a do vidro de mesma composição. No caso de partículas, uma camada cristalina crescente dá origem a tensões de tração no vidro, que finalmente são aliviadas pela formação de um poro no volume de cada partícula, após a formação de uma pequena espessura superficial cristalizada. O tratamento teórico da cinética de cristalização das partículas de vidro de diopsídio torna-se mais difícil devido a essas tensões residuais. Como primeira aproximação, o *Modelo Cônico* foi modificado considerando-se o crescimento de um poro esférico ao mesmo tempo em que ocorre a cristalização a partir da superfície da partícula, e o poro para de crescer ao atingir um volume máximo, V_p , dado por,

$$V_p = V_i \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_c} \right), \quad (43)$$

onde V_i é o volume das partículas da classe i de diâmetro esférico equivalente, D_{ai} .

Nestes termos, a espessura da camada cristalizada $h(T)$, dada pela equação 15, é limitada pela espessura máxima possível, calculada pela diferença entre o raio da partícula e o raio do poro. Assim, a espessura máxima transformada é,

$$R_t = \left(\frac{3V_i}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \left(1 - \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_c}\right)^{\frac{1}{3}}\right) \quad (44)$$

Considerando os parâmetros reduzidos

$$\tau \equiv \frac{U(T)t}{R}, \quad (45)$$

e,

$$v_s \equiv 4\pi R^2 N_s, \quad (46)$$

a fração transformada a partir do Modelo Cônico modificado é dada por

$$\alpha(v_s, \tau) = \left((1 - \exp(-v_s \tau^2))(1 - (1 - \tau^2))\right), \quad (47)$$

onde R é igual ao raio de uma partícula esférica. Os parâmetros τ e v_s ideados por Ferreira *et al*⁶⁹ são, respectivamente, o quociente entre a espessura cristalizada e o raio da partícula, e o número absoluto de núcleos na superfície da partícula. Nos casos em que α na superfície atinge valores próximos de 1 antes de $\tau = 1$, uma camada cristalizada contínua é formada na superfície da partícula antes que a mesma se cristalice totalmente, e a cristalização passa a ocorrer apenas em uma direção (1D), rumo ao volume da partícula, de acordo com o caso limite quando N_s tende a infinito. Portanto, para simular as curvas de cristalização de DSC a partir do modelo descrito acima, basta seguir o mesmo procedimento utilizado para simular as curvas DSC a partir do modelo de contração geométrica, derivando a fração cristalizada em função da temperatura utilizando-se a Equação 13.

Para o modelo descrito acima, o formato da partícula é fixado com a formação e crescimento de uma camada contínua a partir da superfície. Porém, vimos das discussões das

sessões 4.5 e 4.6 que, independente do formato da partícula, o poro intrapartícula é aproximadamente esférico. Sendo assim, a maneira com que o modelo considera o poro no interior da partícula não descreve adequadamente o crescimento da camada cristalina total para qualquer formato de partícula não esférica, pois matematicamente o crescimento da camada será limitado primeiro na direção de menor espessura e, conseqüentemente, irá permanecer uma pequena fração de vidro residual na partícula. Portanto, nesta tese, apenas partículas esféricas são consideradas para calcular as curvas de DSC a partir do *Modelo Cônico* modificado.

A Figura 41 mostra as curvas DSC de cristalização calculadas para um conjunto de partículas esféricas para as amostras S4 até S12. Os resultados foram sobrepostos aos DSC experimentais (Figura 24a). As distribuições de tamanhos de partículas apresentadas na Figura 15 foram levadas em consideração nos cálculos e todas as curvas foram normalizadas com área unitária.

Não foi possível utilizar o modelo para calcular as curvas DSC para partículas menores que a distribuição S3. Nos estágios iniciais da cristalização, a equação baseada no modelo de JMAK é o mecanismo predominante, que por sua vez é derivada para uma superfície infinita. Portanto, para granulometrias menores que S3, a condição de formação de casca na superfície não é alcançada pelo baixo número total de núcleos superficiais, e o limite teórico de aplicação do modelo é assim estabelecido.

Figura 42. Curvas de DSC experimentais e calculadas pelo modelo cônico considerando aquecimento a 10 °C/min. Para as curvas de DSC calculadas, $N_s = 10^{10} \text{ m}^{-2}$

O modelo utilizado neste trabalho foi capaz de prever o ombro nas curvas DSC relacionado ao fim da cristalização superficial das partículas. Independentemente do tamanho das partículas, o ombro ocorre em uma mesma temperatura, 1195 K, no entanto, sua intensidade aumenta em consequência da diminuição da granulometria. Isso ocorre, pois para granulometrias menores, a fração transformada enquanto há cristalização superficial é da ordem da fração de fase vítrea residual no volume, após a formação da casca, a ser transformada. Mantendo o mesmo raciocínio, para partículas grandes, a fração transformada no momento em que ocorre o encontro dos cristais na superfície não é relevante em comparação à fração de fase vítrea residual ainda a ser transformada no volume.

A densidade de núcleos superficiais utilizada neste trabalho foi estimada como um parâmetro de ajuste, comparando-se T_i obtida experimentalmente com a resultante do modelo e considerando-se três valores diferentes de N_s . A Figura 43 mostra T_i em função do intervalo granulométrico. A linha tracejada representa o valor teórico de T_i considerando diferentes valores de densidade de núcleos superficiais (N_s). N_s é o único parâmetro de ajuste no modelo. Para vidros de diopsídio, valores de N_s entre 10^{10} e 10^{12} núcleos/m² são encontrados na literatura²³. Observa-se uma forte influência de N_s nas curvas de DSC calculadas, mas o valor de 10^{10} núcleos/m² é o que melhor ajusta as curvas calculadas às observadas experimentalmente.

Figura 43. T_i em função do tamanho de partícula. As linhas tracejadas em vermelho representam os valores teóricos de T_i considerando diferentes valores de N_s .

Comparando os resultados calculados aos experimentais, apresentados na Figura 42, verifica-se que ambos estão localizados aproximadamente em uma mesma faixa de temperaturas. No entanto, o máximo do pico de cristalização das curvas teóricas é deslocado para temperaturas mais elevadas para as amostras S12 a S6, enquanto que um melhor acordo é encontrado para as amostras S5 e S4. Já vimos que partículas maiores apresentam maior razão de aspecto e menor circularidade, ou seja, as partículas com granulometrias maiores se aproximam de paralelepípedos e, à medida que as partículas são submetidas a mais danos mecânicos durante o processamento, há uma tendência delas se tornarem mais simétricas e granulares. No entanto, mesmo que haja tendência de melhor ajuste do modelo para partículas menores, na sessão 4.4 verificou-se que para esse domínio de tamanhos de partículas a geometria das partículas é rapidamente perdida e a cristalização ocorre como volumétrica, após a sinterização por fluxo viscoso.

Figura 44. Temperaturas de máximo de cristalização em função da distribuição de tamanhos de partículas, calculadas pelos modelos cônico e experimental.

Apesar do relativo pequeno acordo entre as curvas de cristalização teóricas e experimentais, levar em consideração a densidade de núcleos superficiais resultou, visualmente, em melhor concordância da temperatura de início de cristalização para amostras de menor granulometria (S5 a S3). No entanto, a T'_x , Figura 45, definida como a intersecção entre uma reta traçada como prolongamento da linha base, antes da cristalização, e outra reta traçada ao longo da lateral do pico antes de T_i (ver Figura 46 para detalhes), não sofre influência significativa da granulometria das partículas, como esperado, mantendo-se em 1175 K, pois a cristalização superficial depende da densidade de núcleos na superfície e da taxa de crescimento de cristais, que permanecem constantes.

Figura 45. Representação adotada para determinar os valores de T_x e T'_x .

Figura 46. Temperatura de início de cristalização em função da distribuição de tamanho de partículas calculado pelo modelo cônico

Outra hipótese para um melhor ajuste entre as curvas teóricas e calculadas seria medir a taxa de crescimento de cristais no intervalo de temperaturas de interesse e ajustar a curva teórica a esses pontos para posteriormente testar os modelos, uma vez que a composição do vidro utilizado apresenta um desvio considerável da do dióxido estequiométrico. A velocidade de crescimento de cristais utilizada nos modelos, como discutidas na sessão 4.1, foi reproduzida

dos dados de *Reinsch et al.*⁸². Na Figura 47, verifica-se que no intervalo de temperaturas entre 1200 e 1300 K existe um maior espalhamento dos pontos experimentais, indicando forte efeito da composição do vidro dos diferentes autores. Essa região é a mesma na qual ocorre a cristalização nas curvas de DSC. De acordo com a composição química do vidro de diopsídio utilizada nesta tese, espera-se que a velocidade de crescimento de cristais se aproxime dos pontos experimentais abaixo da curva da Figura 47, devido à maior proporção do óxido formador de vidro, SiO_2 , diminuindo a taxa de crescimento em relação ao diopsídio estequiométrico, e possivelmente um melhor ajuste pode vir a ser encontrado nos cálculos do presente trabalho.

Figura 47. Ajuste da variação da velocidade de crescimento de cristais para vidros diopsídio em função da temperatura⁸² a diferentes modelos de crescimento: normal (*n*), por discordância em hélice (*s*) e por nucleação superficial secundária (*2D*)

5 Conclusão

Os resultados deste estudo forneceram uma comparação detalhada entre curvas de cristalização de vidro de dióxido de silício calculadas para diferentes formatos de partículas ideais e curvas DSC obtidas experimentalmente. Evidenciou-se que o formato da partícula influencia fortemente a cinética de cristalização medida por DSC e deve ser levado em consideração nos modelos e na análise da cristalização de partículas de vidro. As curvas de cristalização calculadas a partir dos modelos utilizados mostraram um bom acordo (embora não perfeito) com os resultados experimentais e foram capazes de evidenciar o efeito do formato, distribuição de tamanho de partícula e concentração de núcleos superficiais no perfil das curvas de DSC.

Com base no modelo de contração geométrica, uma série de equações foi desenvolvida para diferentes sólidos geométricos regulares: cubos, esferas, elipsoides e paralelepípedos. Para partículas de um mesmo tamanho médio igual a 30 μm , os resultados mostraram que a curva experimental poderia ser representada pela contribuição de partículas com uma distribuição de formatos geométricos regulares.

Considerando uma distribuição de tamanhos de partículas, as curvas de DSC calculadas para partículas com geometria de elipsoide oblato, a partir do modelo de contração geométrica, apresentaram melhor ajuste às curvas experimentais. Entretanto, esse modelo não é capaz de explicar um ombro observado antes do máximo de cristalização nas curvas de DSC para granulometrias maiores que 150 μm , relacionado ao encontro dos cristais na superfície das partículas.

Para avaliar o efeito da quantidade de núcleos na superfície dos vidros, os modelos foram aprimorados utilizando-se o Modelo Cônico de cristalização de partículas esféricas de vidro. Como primeira aproximação, o Modelo Cônico foi modificado considerando-se o crescimento de um poro esférico ao mesmo tempo em que ocorre a cristalização a partir da superfície da partícula, o qual para de crescer ao atingir um volume máximo limitado pela diferença entre as

densidades do vidro e do cristal. Com isso, o modelo foi capaz de prever o ombro em baixas temperaturas nos picos de cristalização medidos por DSC relacionado ao fim da cristalização superficial das partículas.

Quanto à microestrutura, identificou-se um limiar granulométrico para formação de uma camada superficial cristalina contínua, que cresce em direção ao interior da partícula, e abaixo do qual a sinterização por fluxo viscoso ocorre antes da formação da casca. A partir das micrografias ópticas foram identificados três mecanismos de sinterização não isotérmica, dependendo da densidade de núcleos superficiais, sendo elas: i) concentração de núcleos infinita e formação instantânea de uma casca cristalina na superfície das partículas, que cresce em direção ao volume; ii) baixa concentração de núcleos, mas ainda com possibilidade de formação de casca; e iii) poucos núcleos por partícula e não formação da casca antes da sinterização por fluxo viscoso.

Portanto, apesar do fato de que os resultados experimentais ainda não são totalmente compreendidos, demonstra-se que DSC é uma técnica promissora para a caracterização de um fator de forma eficaz relacionado à cristalização de partículas de vidro, estimulando a busca por um fator de forma efetivo para determinar com precisão a cinética de sinterização de partículas de vidro com cristalização concorrente.

6 Referências

- (1) Zanotto, E. D. A Bright Future for Glass-Ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **2010**, 89 (8),

19–27.

- (2) Zanotto, E. D. Glass Crystallization Research - A 36-Year Retrospective. Part II, Methods of Study and Glass-Ceramics. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **2013**, 4 (2), 117–124.
- (3) Lin, D.; Yi, S.; Heo, J.; Lee, J.; German, R. M.; Park, S. J. Fabrication of Glass Components by Sintering of Commercial Glass Powder. *Ceram. Int.* **2015**, 41 (3), 5057–5065.
- (4) Blanco, B. A.; Blaess, C.; Reinsch, S.; Brauer, D.; Müller, R. Sintering and Foaming of Barium and Calcium Silicate Glass Powders. *11th Int. Conf. Exhib. Ceram. Interconnect Ceram. Microsystems Technol.* **2015**, 3 (October), 31–37.
- (5) Fest, S.; Reinsch, S.; Mueller, R. Milling, Sintering and Crystallization of 11BaO-25CaO-64SiO₂ Glass Powder. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **2014**, 5 (3), 236–247.
- (6) Soares, V. O.; Reis, R. C. V. M.; Zanotto, E. D.; Pascual, M. J.; Durán, A. Non-Isothermal Sinter-Crystallization of Jagged Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass and Simulation Using a Modified Form of the Clusters Model. *J. Non. Cryst. Solids* **2012**, 358 (23), 3234–3242.
- (7) Castro, A. L.; Pandolfelli, V. C. Revisão: Conceitos de Dispersão E Empacotamento de Partículas Para a Produção de Concretos Especiais Aplicados Na Construção Civil. *Cerâmica* **2009**, 55, 18–32.
- (8) Ortega, F. D. S.; Pileggi, R. G.; Sepúlveda, P.; Pandolfelli, V. C. Influência Dos Modelos de Alfred E de Andreasen Sobre a Microestrutura E Densidade a Verde de Compactos Cerâmicos Obtidos Por Colagem Ou Prensagem. *Cerâmica* **1997**, 43 (283–284), 185–191.
- (9) Torquato, S.; Truskett, T. M.; Debenedetti, P. G. Is Random Close Packing of Spheres Well Defined? *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84 (10), 2064–2067.
- (10) Nolan, G. T.; Kavanagh, P. E. Random Packing of Nonspherical Particles. *Powder Technol.* **1995**, 84 (3), 199–205.
- (11) Donev, A. Improving the Density of Using Ellipsoids. *Science (80-.)*. **2011**, 990 (2004), 990–993.
- (12) Zanotto, E. D.; Galhardi, A. EXPERIMENTAL TEST OF THE GENERAL THEORY OF TRANSFORMATION KINETICS: Homogeneous Nucleation in a Na₂O- 2CaO- 3SiO₂ Glass. *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, 104 (1), 73–80.
- (13) Zanotto, E. D. The Applicability of the General Theory of Phase Transformations to Glass Crystallization. *Thermochim. Acta* **1996**, 208/281, 73–82.
- (14) Holand, W.; Beall, G. H. *Glass Ceramic Technology*, 2nd ed.; 2012.

- (15) Gutzow, I. S.; Schmelzer, J. W. P. *The Vitreous State. Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*, 2nd ed.; 2013.
- (16) Zanutto, E. D.; James, P. F. Experimental Tests of the Classical Nucleation Theory for Glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **1985**, 74 (2–3), 373–394.
- (17) Schmelzer, E. J. W. P. *Nucleation Theory and Applications*, 1nd ed.; 2005.
- (18) Christian, J. W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys.*, 1nd ed.; 1965; Vol. 8.
- (19) Hishinuma, A.; Uhlmann, D. R. Nucleation Kinetics in Some Silicate Glass-Forming Melts. *J. Non. Cryst. Solids* **1987**, 95–96, 449–455.
- (20) Fokin, V. M.; Zanutto, E. D.; Yuritsyn, N. S.; Schmelzer, J. W. P. Homogeneous Crystal Nucleation in Silicate Glasses: A 40 Years Perspective. *J. Non. Cryst. Solids* **2006**, 352 (26–27), 2681–2714.
- (21) Uhlmann, D. R. Crystal Growth in Glass-Forming Systems: A Ten-Year Perspective. *Adv. Ceram.* **1982**, 4, 80–124.
- (22) Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*, 2nd ed.; 1975.
- (23) Müller, R.; Zanutto, E. D.; Fokin, V. M. Surface Crystallization of Silicates Glasses : Nucleation and Kinetics. *J. Non. Cryst. Solids* **2000**, 274, 208–231.
- (24) Zanutto, E. D.; Weinberg, M. C. Trends in Homogeneous Crystal Nucleation in Oxide Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*. 1989, pp 186–192.
- (25) Dittmer, M.; Rüssel, C. Colorless and High Strength MgO/Al₂O₃/SiO₂ Glass-Ceramic Dental Material Using Zirconia as Nucleating Agent. *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* **2012**, 100 B (2), 463–470.
- (26) Rezvani, M. Effects Ofvarious Nucleation Agents on Crystallization Kinetic Oflas Glass Ceramic. *Iran. J. Mater. Sci.* **2011**, 8 (4), 41–49.
- (27) Maeda, K.; Yasumori, A. Effect of Molybdenum and Tungsten Oxides on Nucleation and Crystallization Behaviors of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **2015**, 427, 152–159.
- (28) Yang, F.; Chen, G.; You, Z.; Tu, C. Transparent Glass Ceramics. *Mater. Lett.* **2010**, 64 (7), 824–826.
- (29) Rabinovich, E. M. Preparation of Glass by Sintering. *J. Mater. Sci.* **1985**, 20 (12), 4259–4297.
- (30) Clark, T. J.; Reed, J. S. Kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, 69 (11), 837–846.

- (31) Giess, E. A.; Fletcher, J. P.; Herron, L. W. Isothermal Sintering of Spheroidized Cordierite-Type Glass Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, 68 (12), 549–552.
- (32) Ristić, M. M.; Milosević, S. D. Frenkel's Theory of Sintering. *Sci. Sinter.* **2006**, 38 (1), 7–11.
- (33) Mackenzie, J. K.; Shuttleworth, R. A Phenomenological Theory of Development. *Proc. Phys. Soc. B* **1949**, 62 (1), 833–852.
- (34) Prado, M. O.; Zanutto, E. D.; Fredericci, C. Sintering Polydispersed Spherical Glass Particles. *J. Mater. Res.* **2003**, 18, 1347–1354.
- (35) Gutzow, I.; Pascova, R.; Karamanov, A.; Schmelzer, J. The Kinetics of Surface Induced Sinter Crystallization and the Formation of Glass-Ceramic Materials. *J. Mater. Sci.* **1998**, 33 (21), 5265–5273.
- (36) Muller, R.; Kirsch, M.; Lorenz, H. Surface Crystallization, a Limiting Effect of Sintering Glass Powders. *15th Congr. Glas.* **1989**, 3, 334.
- (37) Prado, M. O.; Fredericci, C.; Zanutto, E. D. Non-Isothermal Sintering with Concurrent Crystallization of Polydispersed Soda-Lime-Silica Glass Beads. *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, 331 (1–3), 145–156.
- (38) Prado, M. O.; Fredericci, C.; Zanutto, E. D. Isothermal Sintering with Concurrent Crystallization of Polydispersed Soda-Lime-Silica Glass Beads. *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, 331 (1–3), 145–156.
- (39) Pascual, M. J.; Durán, A.; Prado, M. O.; Zanutto, E. D. Model for Sintering Devitrifying Glass Particles with Embedded Rigid Fibers. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88 (6), 1427–1434.
- (40) Prado, M. O.; Fredericci, C.; Zanutto, E. D. Glass Sintering with Concurrent Crystallisation. Part 2. Nonisothermal Sintering of Jagged Polydispersed Particles. *Phys. Chem. Glas.* **2002**, 43 (5), 215–223.
- (41) Prado, M. O.; Zanutto, E. D. Glass Sintering with Concurrent Crystallization. *Comptes Rendus Chim.* **2002**, 5 (11), 773–786.
- (42) Zanutto, E. D.; Prado, M. O. Isothermal Sintering with Concurrent Crystallisation of Monodispersed and Polydispersed Glass Particles. Part 1. *Physics and Chemistry of Glasses*. 2001, pp 191–198.
- (43) Barret, P. J. The Shape of Rock Particle, a Critical Review. *Sedimentology* **1980**, 27, 291–303.
- (44) Jin, Z. M.; Fisher, J. Short Communication. *Rheumatism* **1993**, 164, 627–630.
- (45) Funk, J. E.; Dinger, D. R. Particle Packing, Part III: Discrete versus Continuous Particle

- Sizes. *Intercerm* **1992**, 41, 332–334.
- (46) German, R. M. The Role of Particle Packing Density in Powder Injection Molding”. *Metall. Phys. Ceram.* **1992**, 5, 81–110.
- (47) Pettyjohn, E. S.; Christiansen, E. B. Effect of Particle Shape on Free-Setting Rates of Isometric Particles. *Chem. Eng. Process.* **1948**, 44 (2), 157–172.
- (48) Blott, S. J.; Pye, K. Particle Shape: A Review and New Methods of Characterization and Classification. *Sedimentology* **2008**, 55 (1), 31–63.
- (49) Weinberg, Bernhard, Ehrlich, R. An Exact Method for Characterization of Grain Shape. *J. Sediment. Petrol.* **1970**, 40 (1), 205–212.
- (50) Clark, M. W. Quantitative Shape Analysis: A Review. *J. Int. Assoc. Math. Geol.* **1981**, 13 (4), 303–320.
- (51) Bouwman, A. M.; Bosma, J. C.; Vonk, P.; Wesselingh, J. A.; Frijlink, H. W. Which Shape Factor(s) Best Describe Granules? *Powder Technol.* **2004**, 146 (1–2), 66–72.
- (52) Souza, D. O. C.; Menegalli, F. C. Image Analysis: Statistical Study of Particle Size Distribution and Shape Characterization. *Powder Technol.* **2011**, 214 (1), 57–63.
- (53) Patchigolla, K.; Wilkinson, D. Crystal Shape Characterisation of Dry Samples Using Microscopic and Dynamic Image Analysis. *Part. Part. Syst. Charact.* **2010**, 26 (4), 171–178.
- (54) No Title <http://www.retsch-technology.com/products/dynamic-image-analysis/>.
- (55) Allen, T. *Particle Size Measurement vol1: Powder Sampling and Particle Size Measurement*, 1nd ed.; 1997.
- (56) Li, Z.; Yang, J.; Xu, X.; Xu, X.; Yu, W.; Yue, X.; Sun, C. Particle Shape Characterization of Fluidized Catalytic Cracking Catalyst Powders Using the Mean Value and Distribution of Shape Factors. *Adv. Powder Technol.* **2002**, 13 (3), 249–263.
- (57) Wadell, H. Sphericity and Roundness of Rock Particles. *J. Geol.* **1933**, 41 (3), 310–331.
- (58) Wadell, H. Volume, Shape, and Roundness of Quartz Particles. *J. Geol.* **1935**, 43 (3), 250–280.
- (59) Johnson, W. A.; Mehl, R. F. Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. *Trans AIME* **1939**, 135, 416–442.
- (60) Avrami, M. Kinetics of Phase Change III. Granulation, Phase Change, and Microstructure. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 177–184.
- (61) Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II - Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* **1940**, 8 (1940), 212–224.

- (62) Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I - General Theory. *J. Chem. Phys.* **1939**, 7 (12), 1103.
- (63) Kolmogorov, A. A Statistical Theory for the Recrystallisation of Metals. *Akad. Nauk SSSR, Izv., Ser. Matem.* **1937**, 1, 355.
- (64) Ferreira, E. B.; Nascimento, M. L. F.; Stoppa, H.; Zanutto, E. D. Methods to Estimate the Number of Surface Nucleation Sites on Glass Particles. *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B* **2008**, 49 (2), 81–89.
- (65) Vázquez, J.; García-G. Barreda, D.; López-Aleman, P. L.; Villares, P.; Jiménez-Garay, R. A Comparative Study on the Single-Scan and Multiple-Scan Techniques in Differential Scanning Calorimetry: Application to the Crystallization of the Semiconducting Ge_{0.13}Sb_{0.23}Se_{0.64} Alloy. *Thermochim. Acta* **2005**, 430 (1–2), 173–182.
- (66) Weinberg, M. C. Surface Nucleated Transformation Kinetics in 2- and 3-Dimensional Finite Systems. *J. Non. Cryst. Solids* **1991**, 134 (1–2), 116–122.
- (67) Muller, R. The Influence of Grain Size on the Overall Kinetics of Surface-Induced Glass Crystallization. **1989**, 35, 823–835.
- (68) Reis, R. M. C. V. Avaliação de Modelos de Sinterização Por Fluxo Viscoso E Determinação Da Taxa de Crescimento de Cristais E Fração Cristalizada Em Vidros, Tese de Doutorado - UFSCar, 2012.
- (69) Ferreira, E. B.; Lopez-Richard, V.; Zanutto, E. D.; Marques, G. E. Analytical Model for Heterogeneous Crystallization Kinetics of Spherical Glass Particles. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, 92 (11), 2616–2618.
- (70) Zanutto, E. D. Surface Nucleation in a Diopside Glass. *J. Non. Cryst. Solids* **1991**, 130 (2), 217–219.
- (71) Karamanov, A.; Pelino, M. Sinter-Crystallization in the Diopside-Albite System. Part II. Kinetics of Crystallization and Sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, 26 (13), 2519–2526.
- (72) Karamanov, A.; Pelino, M. Sinter-Crystallisation in the Diopside-Albite System. Part I. Formation of Induced Crystallisation Porosity. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, 26 (13), 2511–2517.
- (73) Ziemath, E. C.; Diaz-Mora, N.; Zanutto, E. D. Crystal Morphologies on a Cordierite Glass Surface. *Phys. Chem. Glas.* **1997**, 38 (1), 1–5.
- (74) Kim, Y.; Kang, S. The Thermal Properties of Cordierite/diopside Composites Fabricated by Glass-Ceramics Process for LED Packages. *Ceram. Int.* **2013**, 39 (1), S619–S622.
- (75) Abdel-Hameed, S. A. M.; El-kheshen, A. A. Thermal and Chemical Properties of

- Diopside-Wollastonite Glass-Ceramics in the SiO₂-CaO-MgO System from Raw Materials. *Ceram. Int.* **2003**, 29 (3), 265–269.
- (76) Pogrebenkov, V. M.; Shumkova, V. V.; Pogrebenkova, V. V. Apatite-Diopside Bioglass Ceramic Composites. *Glas. Ceram.* **2004**, 61 (3–4), 87–89.
- (77) Choi, B. K.; Sun, G. N.; Kim, E. S. Microwave Dielectric Properties of Diopside Glass-Ceramics. *Ceram. Int.* **2013**, 39 (1), S677–S680.
- (78) Sebastian, M. T.; Jantunen, H. Low Loss Dielectric Materials for LTCC Applications: A Review. *Int. Mater. Rev.* **2008**, 53 (2), 57–90.
- (79) Kim, J.; Hwang, S.; Sung, W.; Kim, H. Thermal and Dielectric Properties of Glass-Ceramics Sintered Based on Diopside and Anorthite Composition. *J. Electroceramics* **2009**, 23 (2–4), 209–213.
- (80) Choi, B. K.; Kim, E. S. Effects of Crystallization Behavior on Microwave Dielectric Properties of CaMgSi₂O₆ Glass-Ceramics. *J. Korean Ceram. Soc.* **2013**, 50 (1), 70–74.
- (81) *Powder Diffraction File Inorganics Phases: Alphabetical Index, Inorganics Phases. Swarthmore, Pennsylvania: JCPDS/International Centre for Diffraction Data, 2016.*
- (82) Reinsch, S.; Nascimento, M. L. F.; Müller, R.; Zanotto, E. D. Crystal Growth Kinetics in Cordierite and Diopside Glasses in Wide Temperature Ranges. *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, 354 (52–54), 5386–5394.
- (83) Domokos, G.; Kun, F.; Sipos, A. Á.; Szabó, T. Universality of Fragment Shapes. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 9147.
- (84) Wondraczek, L.; Behrens, H.; Yue, Y.; Deubener, J.; Scherer, G. W. Relaxation and Glass Transition in an Isostatically Compressed Diopside Glass. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, 90 (5), 1556–1561.
- (85) Ray, C. S. Thermochemical Acta Identifying Internal and Surface Crystallization by Differential Thermal Analysis for the. **1996**, 281, 163–174.
- (86) Ray, C. S.; Yang, Q.; Huang, W.; Day, D. E. Surface and Internal Crystallization in Glasses as Determined by Differential Thermal Analysis. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79 (12), 3155–3160.
- (87) Hudon, P.; Jung, I. H.; Baker, D. R. Experimental Investigation and Optimization of Thermodynamic Properties and Phase Diagrams in the Systems CaO-SiO₂, MgO-SiO₂, CaMgSi₂O₆-SiO₂ and CaMgSi₂O₆-Mg₂SiO₄ to 1.0 GPa. *J. Petrol.* **2005**, 46 (9), 1859–1880.
- (88) Fokin, V. M.; Abyzov, A. S.; Schmelzer, J. W. P.; Zanotto, E. D. Stress Induced Pore

- Formation and Phase Selection in a Crystallizing Stretched Glass. *J. Non. Cryst. Solids* **2010**, 356 (33–34), 1679–1688.
- (89) Cassar, D. R. Nucleação, Crescimento de Cristais, Relaxação E Escoamento Viscoso Em Vidros de Diopsídio E Diborato de Lítio, Tese de Doutorado-UFSCar, 2014.
- (90) Abyzov, A. S.; Schmelzer, J. W. P.; Fokin, V. M. Elastic Stresses in Crystallization Processes in Finite Domains. *J. Non. Cryst. Solids* **2010**, 356 (33–34), 1670–1678.
- (91) Möller, J.; Schmelzer, J.; Gutzow, I.; Pascova, R. On the Influence of Elastic Strains on Crystallization Processes in Solids. I. Spherical Clusters in Solids of Finite Size. *Phys. status solidi* **1993**, 180 (2), 315–330.
- (92) Karamanov, A.; Georgieva, I.; Pascova, R.; Avramov, I. Pore Formation in Glass–ceramics: Influence of the Stress Energy Distribution. *J. Non. Cryst. Solids* **2010**, 356 (2), 117–119.
- (93) Cech, B. Viscous Flow during Liquid Phase Sintering. *Foreign Lit.* **1963**, 13, 112–119.
- (94) Wadsworth, F. B.; Vasseur, J.; Llewellyn, E. W.; Schaubert, J.; Dobson, K. J.; Scheu, B.; Dingwell, D. B. Sintering of Viscous Droplets under Surface Tension. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2016**, 472 (2188), 1–20.
- (95) Maire, E.; Buffière, J. Y.; Salvo, L.; Blandin, J. J.; Ludwig, W.; Létang, J. M. On the Application of X-Ray Microtomography in the Field of Materials Science. *Adv. Eng. Mater.* **2001**, 3 (8), 539–546.
- (96) Allen, T. Powder Sampling and Particle Size Determination. *Powder Sampl. Part. Size Determin.* **2003**, 277, 56–141.
- (97) Tee, G. J. Surface Area of Ellipsoid Segment. *Dep. Math. Univ. Auckl. Auckland, New Zeal.* **2005**, 1 (4), 1–25.

7 Apêndice 1

Amostras

Intervalo granulométrico (μm)

S1

< 7

<i>S2</i>	<i>7-20</i>
<i>S3</i>	<i>20-45</i>
<i>S4</i>	<i>45-76</i>
<i>S5</i>	<i>76-150</i>
<i>S6</i>	<i>150-300</i>
<i>S7</i>	<i>300-430</i>
<i>S8</i>	<i>430-500</i>
<i>S9</i>	<i>500-650</i>
<i>S10</i>	<i>650-800</i>
<i>S11</i>	<i>800-1000</i>
<i>S12</i>	<i>1000-1500</i>