UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

MONTAGEM DE UMA AUTOCLAVE E OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIA POLICRISTAL E QUARTZO MONOCRISTAL

PLINIO GUSTAVO SCHETTERT

PROF. DR. SHIGUEO WATANABE (ORIENTADOR)

PROF. DR. SADAO ISOTANI

PROFª. DRª. NELCY D. S. MOHALEN

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

APRESENTADA AO INSTITUTO

DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE

SÃO PAULO

Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

SÃO PAULO

- 1997 -

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex-2
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2782
INSTITUTO DE FÍSICA

530.7
S327m
M
ex. 2

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Schettert, Plínio Gustavo

Montagem de uma Autoclave e Obtenção de Zircônia Policristal e Quartzo Monocristal. São Paulo, 1998.

Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo. Instituto de Física - Departamento de Física Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. Shigueo Watanabe
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.

Unitermos: 1. Autoclave; 2. Zircônia; 3. Quartzo; 4. Hidrotermal; 5. Cristal.

USP/IF/SBI-025/98

A minha mãe
Margarida Schettert

Ao meu irmão
Dr. Isolmar Tadeu Schettert

A memória de meu irmão
Roges Daniel Schettert (*1975 +1989)

AGRADECIMENTOS

Agradeço de maneira especial ,

- ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe pela sua orientação e todo apoio dado durante o trabalho ;

- a Schettert Nutracêutica pelo colaboração financeira durante todo o trabalho;

- ao Grão Mestre Yun Sik Kim por 20 anos de convivência no espirito marcial ;

- ao IPEN pela contribuição na difração de raio-x da zircônia ;

- ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da escola Politécnica pela difração e fluorescência de raio-x ;

- ao Instituto de Geociências pela fotomicroscopia ;

- ao Prof. Masao Matsuoca pelo acompamanhamento do trabalho ;

- ao CNPq pela bolsa ;

e todas as pessoas que me deram apoio e acreditaram no trabalho .

RESUMO

Os cristais do grupo de silicatos , para serem sintetizados no laboratório, requerem alta temperatura e pressão para aumentar sua solubilidade aquosa . Esse processo , chamado hidrotermal ou hidrotermico , é realizado num dispositivo denominado autoclave .

Para estudo de vários silicatos cristalinos naturais brasileiros , como os berilos , os topázios , os espodumênio , os andaluzitas e o próprio quartzo , são necessários cristais "puros" para termos de comparação .

O presente trabalho ocupou-se com a montagem de uma autoclave , estudar seu funcionamento , segurança do sistema tendo em vista as condições hidrotermais de uma pressão da ordem de 2000 a 2500 atmosferas e temperaturas de 300°C a 400°C e , a solubilidade de óxidos de partida para o crescimento de mono ou policristais de tamanhos necessário para a investigação .

A autoclave montada operou em 2000 atm. de pressão e 400°C de temperatura por cerca de duas semanas obedecendo as curvas de Kennedy de volume x P x Temperatura .

Foram crescidos cristais de quartzo e de zircônia , cujos difratogramas de raio-x mostraram a estrutura cristalina esperada . A fluorescência , micrografia e fotomicroscopia do quratzo revelaram as características esperadas .

ABSTRACT

The crystals of silicate group to be synthesized in laboratory , require very high temperature and pressure , in order to increasethe solubility in water . This process called hydrothermal is carried out in a device named autoclave.

The investigation of several natural brazilian crystalline silicate such as , beryl , topaz , spodumene , andaluzite and the silica itself , requires , for comparisonsake , nominally pure synthetic crystals .

The present work aimed at assembly of an autoclave and examine its operation condition, security precation due to high pressure and temperature of the order of 2000 to 2500 atm and 300 to 400°C , and the analysis of the solubility of oxides used as starting materials to grow single or polycrystals necessary for investigation .

The autoclave produced in the laboratory operated at 2000 atm of pressure and 400°C of temperature during about two weeks. The hydrothermal conditions follow the Kennedy's volume vs. temperature curves .

Single crystals of quartz , 2 to 5 mm in size , were obtaimed. X- rays diffraction spectra confirmed their structure . For quartz x-ray fluorescence , SEM micrograph and photomicroscopy revealed to expected features .

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO

I.1 - Generalidades , histórico e objetivo.....1

I.2 - Objetivo do presente trabalho.....5

II - PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO

II.1 - Embriões e núcleos.....7

II.2 - Condições cinéticas para formação de um núcleo.....8

II.3 - Teoria clássica de nucleação homogênea.....10

II.4 - Dependência com a temperatura de r* e w*.....14

II.5 - Tensão (energia livre ΔG_s) da interface cristal - liquido.....15

II.6 - Taxa de nucleação.....20

II.7 - Velocidade de crescimento.....23

III - CRESCIMENTO DE CRISTAL PELO MÉTODO HIDROTERMAL (OU HIDROTÉRMICO)

III.1 - Equilíbrio cristal-crescimento.....27

III.2 - Cristalização partindo de uma solução.....28

III.3 - Método hidrotermal (hidrotérmico).....32

III.4 -Síntese de policristais de zircônia.....36

III.5 - Cristalização na autoclave.....37

IV - SOLUBILIDADE DO QUARTZO-α NUMA AUTOCLAVE.....39

V - A AUTOCLAVE.....45

VI. - MONTAGEM DE UMA AUTOCLAVE NO NOSSO LABORÁTORIO.....54
VI.3 - Anel selante.....56
VI.4 - Materiais para autoclave.....57
VI.6 - Revestimento interno da camara de crescimento.....58
VI.7 - Forno vertical.....60
VI.8 - Operação e controle.....62

VII - OBTENÇÃO DE CRISTAL DE QUARTZO E DE ZIRCÔNIA POLICRISTALINA.....65

VIII - RESULTADOS , CARACTERIZAÇÕES E CONCLUSÕES.....71
VIII.1 - fotomicroscopio.....73
VIII.2 - micrografia.....75
VIII.3 - difração de raio -x 77
VIII.4 - fluorescencia de raio-x 78
VIII.5 - Difratogramas da zircônia cristalizada em meio hidrotermal.....79

IX - CONCLUSÕES.....82

X - TRABALHOS FUTUROS.....84

IX - BIBLIOGRAFIA.....85

I INTRODUÇÃO

I.1 Generalidades , histórico e objetivo

Brasil é rico em minerais naturais, entre eles, cristais iônicos das mais variadas naturezas. Muitos deles são gemológicos, portanto, de valor comercial elevado. Outros tem uso industrial como materiais básicos para cerâmica ou como fundente nas usinas de aços ou como material utilizável na dosimetria da radiação etc.

O quartzo, abundantemente encontrado no País, além de ser encontrado na forma de ametista, citrine, ágata etc, por ser piezoelétrico, direta ou indiretamente tem ampla aplicação na eletrônica, no relógio etc.

Os cristais naturais, é claro, durante sua formação no subsolo, incorporam variedades de impurezas. Muitas destas impurezas têm papel importante na modificação das propriedades do cristal. Assim, o cristal de óxido de alumínio quando contém cromo, torna-se vermelho, dando origem ao rubi; o berilo contendo vanádio ou cromo torna-se verde, e é chamado de esmeralda; o mesmo berilo incorporando ferro adquire uma tonalidade azul (água marinha) e assim por diante. Um cristal contendo impureza diz-se dopado. Além das propriedades óticas, as impurezas alteram também as propriedades elétrica, magnética, da emissão de luz por aquecimento etc.

De um lado, para a investigação das propriedades de inúmeros cristais, simples ou de composição complexa, puros ou dopados, bem como no estudo das aplicações práticas, já no início deste século, iniciou-se a tentativa de produzir ou crescer, no laboratório, os cristais, principalmente os chamados monocristais.

Verneuil (1902) desenvolveu um método, que não usa cadinhos. Um pó seco, fino, do material cujo cristal se pretende obter, é peneirado por vibração, através de uma tela fina e, cai no meio de uma chama de oxi-hidrogênio, fundindo-se. Um filme desse material derretido se forma no topo de uma semente de cristal.

Czochralski (1918) e Kyropoulos (1926) introduziram cadinho, no qual é contido o material fundido. O cristal é crescido no topo livre da massa líquida, de modo que não haja contato entre o cristal e o cadinho.

Um terceiro grupo de autores, Bridgman (1925), Stober (1925) e Stockbarger (1936) utilizou um método, em que o material fundido, contido num cadinho, é esfriado progressivamente a partir de uma extremidade, por exemplo, movendo o cadinho ao longo de um gradiente de temperatura.

Um cristal pode também ser crescido a partir de um sólido, bem como, de um gás. O primeiro é muito usado para metais, e o segundo para compostos do grupo II - VI, como ZnS e CdS.

Há, por outro lado, várias substâncias pouco solúveis, principalmente em água, além de exigir temperaturas elevadas, superiores a 1400° C a 1500° C, para sua fusão. Para elas foi desenvolvido o método hidrotermal (ou hidrotérmico), cujo princípio básico é o de produzir cristais, a partir de um fluído supersaturado acima da sua temperatura crítica. Os líquidos, dos quais inicia o processo, em geral, são soluções alcalino-aquosas. As temperaturas do processo estão tipicamente entre 400 a 600° C, e as pressões são altas, da ordem de centenas ou milhares de atmosferas. Cristais de quartzo e de vários silicatos são crescidos por este método.

Além de seus valores gemológicos e industriais, o quartzo tem sido fundamental nas datações arqueológicas e geológicas, onde outros métodos, como o de carbono-14 ou biológico, não são aplicáveis. O quartzo permite o

uso das técnicas da termoluminescência (TL), de luminescência oticamente estimulada (OSL) e de ressonância paramagnética eletrônica (EPR ou ESR) na datação. A grande abundância de quartzo na Terra torna-as técnicas acima de datação importantes e poderosas, principalmente pela boa precisão nos resultados e pela possibilidade de datar materiais de até cerca de 10^6 anos. É claro que outros minerais, em menos grau como o feldspato, podem ser usados para a datação.

O fato acima desencadeia estudos das propriedades de luminescência e magnéticas dos defeitos no quartzo. Entre os defeitos, as impurezas que, necessariamente estão presentes no quartzo natural, desempenham papéis importantes, ao lado de algumas imperfeições estruturais.

Já é amplamente conhecido o fato de que, tanto os defeitos intrínsecos, como os extrínsecos, criam níveis de energia na banda proibida, figura I.1.1, ver por exemplo Mc Keever (1985). Esses níveis de energia, chamados de armadilhas, dependendo da sua posição (em termos de energia) entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), podem receber elétrons ou buracos.

A emissão da luz termoluminescente é explicada em termos das armadilhas de elétrons e de buracos.

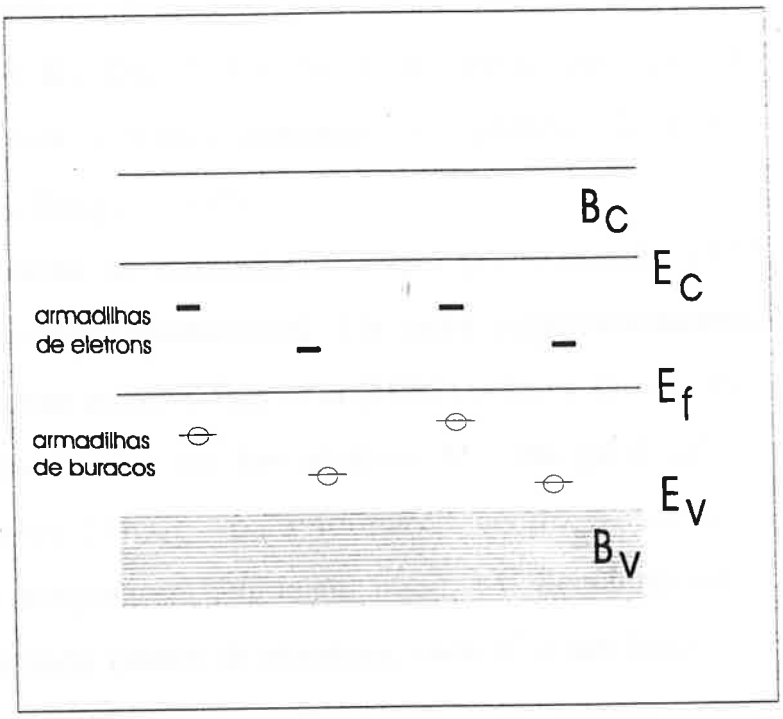


Figura I.1.1 - Esquema da banda de energia, num cristal iônico. BV = banda de valência, BC = banda de condução. Ef = energia de Ferni, Ec = energia do fundo da BC, Ev = energia do topo de BV.

Em suma, o entendimento dos fenômenos de TL, de OSL e de EPR depende necessariamente do conhecimento dessas armadilhas que, por sua vez, depende dos defeitos contidos na rede cristalina do quartzo.

As impurezas mais típicas no quartzo natural são Al, Li, Na nos incolores, e segundo Cortezão (1996), Fe, Ca em maior concentração foram encontradas no quartzo ametista pela técnica de ativação com neutrons e, de fluorescência de raios - X. Por este último método foi encontrado Al em concentração, embora metade da de Fe, assim mesmo considerável. Outros elementos como K, Cu, P, Cr, Se e As estão contidas em pequenas concentrações. Em algumas amostras de quartzo, Ti e Ge tem sido encontrados, Mc Keever (1985).

Nas amostras de ametistas, estudas por Cortezão (1996), o Fe^{3+} parece ser a impureza fundamental. Ele entra substitucionalmente no lugar do Si^{4+}. No quartzo incolor, Jani et al (1983) e Ikeya (1993) mostraram que o Al^{3+} substitui Si^{4+}, e um íon alcalino M^{+}, em geral Li^{+}, associa-se à molécula negativa $[AlO_4]^{-}$ para formar o centro neutro $[AlO_4/M^{+}]^{o}$. A irradiação, em temperatura ambiente, libera M^{+} deixando um centro novo $[AlO_4/h^{+}]^{o}$, chamado centro de alumínio, onde h^{+} é um buraco. Esse centro, como foi demonstrado por Gamarra (1996) que juntamente com o centro formado por uma vacância de oxigênio que captura dois elétrons, explica como se dá a emissão TL do pico de 325° C.

Toyoda e Ikeya (1991) mostraram que, no quartzo contendo Ti, o centro a ele associado é paramagnético e que, a concentração do mesmo decai a partir de 170° C, desaparecendo em cerca de 270° C. Não se sabe ainda qual é o papel desse centro.

I.2 Objetivo do presente trabalho

Para entender o papel das impurezas na definição das propriedades dos cristais, uma das maneiras consiste em comparar as propriedades dos

cristais com e sem impurezas, sob ação do mesmo agente externo, como a incidência de uma onda eletromagnética desde as baixas frequências (infra vermelhas) até as mais elevadas (radiação - gama), incluindo as microondas (EPR). Assim trabalhar com amostras de cristais "puros" torna-se importante. Do mesmo modo, é essencial produzir cristais dopados com concentrações conhecidas de uma dada impureza, para descobrir o que e como esta influi nas propriedades do material em estudo.

No caso do quartzo e dos vários silicatos, como já foi mencionado na secção I.1, o método de obter um cristal controlado (puro ou dopado com uma dada impureza) é o hidrotermal. Por isso, o objetivo principal do presente trabalho é o de montar no laboratório, uma autoclave e, como primeiros testes, crescer policristais de Zircônia e monocristais de quartzo, ambos "puros".

Cumpre esclarecer que há no País, produção industrial de quartzo puro (Xstal, CETEC/MG) . Os cristais produzidos são de dimensões grandes e dificilmente dopados conforme o pesquisador deseja. Assim , a montagem de uma autoclave não industrial para crescer amostras adequadas para uma pesquisa de laboratório torna-se necessária.

II. PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO

II.1 Embriões e núcleos

Em qualquer circunstância, a cristalização de uma fase homogênea, seja ela gasosa, líquida ou sólida, não se dá de modo contínua no volume todo, de uma só vez. Ela começa a partir de centros discretos, estendendo-se gradualmente à substância toda. Esses centros discretos são, inicialmente, aglomerações de moléculas que, em condições energéticas favoráveis crescem formando regiões ordenadas. Essas aglomerações iniciais são chamadas embriões, que se formam e desaparecem devido à agitação térmica, isto é, a formação é favorecida pelo abaixamento local da temperatura e, o oposto se tem com o aumento local de temperatura. Assim, o esfriamento contínuo e lento permite aos embriões crescerem até atingir um tamanho crítico, como será visto depois, quando passam a constituir núcleos. Nesse momento, diz-se que uma nova fase, a cristalina, está-se desenvolvendo.

Se a nucleação tem lugar em torno de uma descontinuidade (ou imperfeição estrutural), como por exemplo , a superfície do meio, parede do vaso em que este está contido ou impureza, o processo é chamado de nucleação heterogênea. Nessas descontinuidades, a formação de núcleos é favorecida pela exigência de menor energia dessa formação. É fácil de ver que, na prática não é fácil de evitar uma nucleação heterogênea, embora possível em termos.

Se a nucleação ocorre no interior de uma massa homogênea, longe de qualquer imperfeição, ela é homogênea.

Por fim, se a nucleação se dá sobre uma superfície, cujas estrutura e

espaçamento interatômico são muito próximos dos do cristal, como na superfície de uma semente, o processo é chamado de crescimento epitaxial.

O crescimento epitaxial pode incluir a formação de uma camada fina sobre uma semente do mesmo material.

II.2 condições cinéticas para formação de um núcleo

Zarzycki (1991) e Gutzow e Schmelzer (1995) descrevem , respectivamente , nos capitulos 3 e no capitulo 2 , as condições cinéticas de cristalização partindo da fase líquida , em particular de liquido superesfriado do material fundido . Embora o interesse desses autores consista em condições de vitrificação , o conhecimento de mecanismos de cristalização possibilita o da vitrificação . Duas quantidades, que caracterizam a nucleação e cristalização, serão aqui introduzidas:

a) taxa de nucleação I, dada pelo número de núcleos produzidos por unidade de tempo e por unidade de volume;

b) taxa de crescimento U, que é a velocidade com que os núcleos crescem.

É claro que tanto I como U dependem da temperatura e são ilustradas na Figura II.2.1

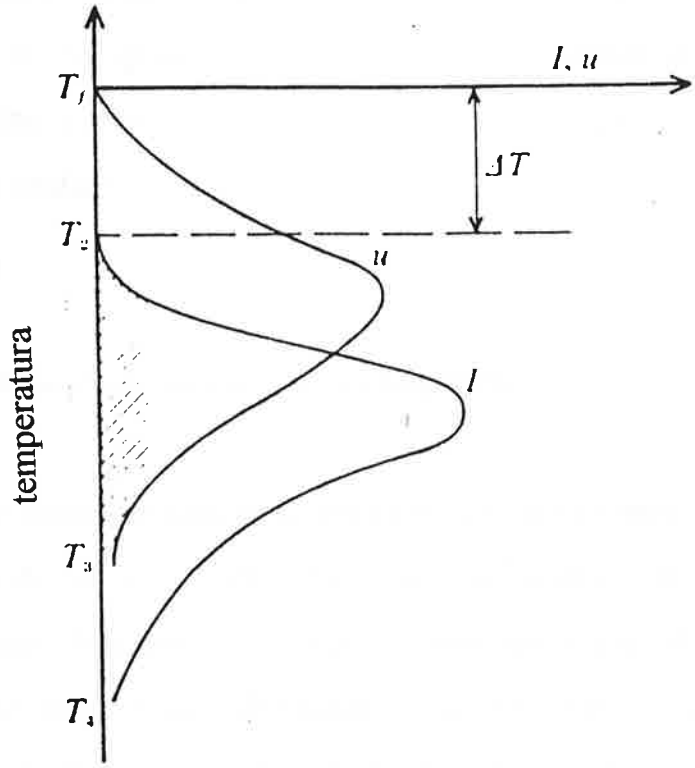


Figura II.2.1 - A taxa de nucleação I e a taxa de crescimento U, em função da temperatura T_f (a temperatura de fusão).

É possível deduzir a forma de I(T) e U(T), o que será visto depois.

Acima da temperatura T_f de fusão, a substância está, é claro, na fase líquida. As taxas I e U dependem, na realidade, também, da taxa de esfriamento $\beta = dT/dt < 0$. Se β for grande, não há tempo para a formação de embriões, por conseguinte de núcleos e não há cristalização. A solidificação se processa e dá origem a um vidro.

Para um valor de β apropriado, o líquido superesfriado se cristaliza.

Na realidade, isto se dá entre as temperaturas T_2 e T_4 da Figura II.2.1, isto é, a cristalização só se dá para um valor não muito pequeno de I. A região crítica está, porém, entre as temperaturas T_2 e T_3 e, ainda, depende dos valores de I e U. Se qualquer uma das taxas for muito pequena ou se a superposição das curvas de I e U for muito pequena, dificilmente a substância se cristaliza.

II.3 Teoria clássica de nucleação homogênea

Enquanto uma substância se encontra em uma temperatura acima da temperatura T_f de fusão, a mobilidade das moléculas é apreciável, e suas aglomerações para formarem os embriões não tem lugar. A medida que se retira a energia interna da substância, é possibilitada a embriões a se formarem e se destruírem devido a agitação térmica. A continuada retirada da energia, essa fase se torna metastável e depois estável, quando cada embrião atinge um tamanho crítico convertendo-se em núcleo.

Volmer & Weber (1925), depois Becker & Döring (1935) admitiram que os embriões têm estrutura uniforme, com composição e propriedades iguais às dos núcleos, diferindo destes somente na forma e dimensão. Admitiram, ainda, que a forma deve ser tal que a energia de formação é mínima. Esta depende da natureza da interface, que é um elemento muito importante na formação dos núcleos. Para simplificar a análise, foi suposto que cada embrião, tem uma forma esférica, isto é, a energia da interface não depende da orientação cristalográfica, e que a energia devido à deformação elástica é desprezível. Por outro lado, o tamanho de um embrião é uma função dos parâmetros que determinam a estabilidade termodinâmica.

As curvas *cc'* e *ll'* da Figura II.3.1 são representativas da energia livre molar de Gibbs G do cristal e do líquido. No ponto de fusão T_f, a energia livre molar é igual nos estados sólido e líquido.

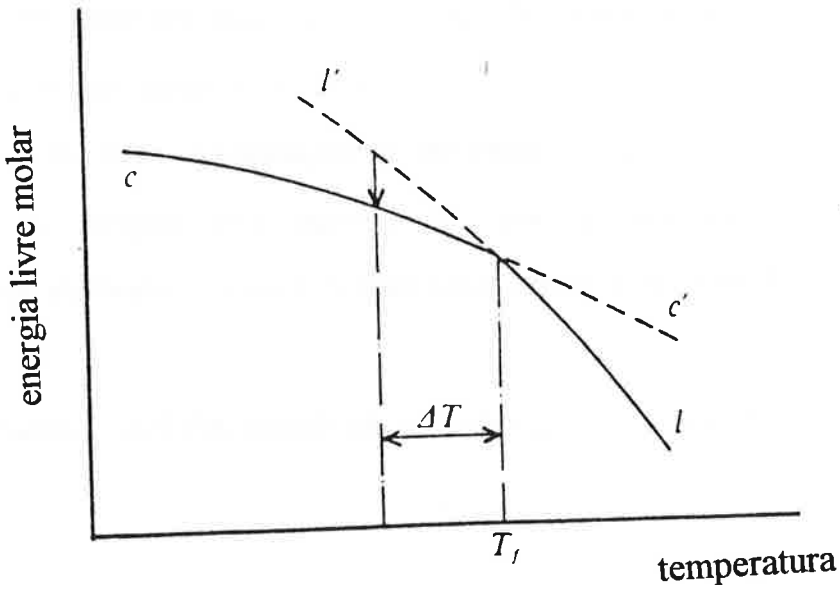


Figura II.3.1 - Energia livre molar por temperatura

Nas partes de linha cheia, as fases sólida e líquida são estáveis, enquanto que na região tracejada, são metastáveis, isto é, tem-se líquido superesfriado e cristal superaquecido. A substância no ponto L' está no estado líquido

superesfriado e, na mesma temperatura T, tem energia livre molar $G_{L'}(T) > G_C(T)$, onde $G_C(T)$ é a energia livre molar da mesma substância cristalina. O sólido cristalino é o estado mais estável e a mesma substância no ponto L' se acha um equilíbrio metastável em relação ao cristal no ponto C, por isso a tendência normal é a da passagem de L' a C. $\Delta T = T - T_f$ para $T < T_f$ é chamada de grau de superesfriamento.

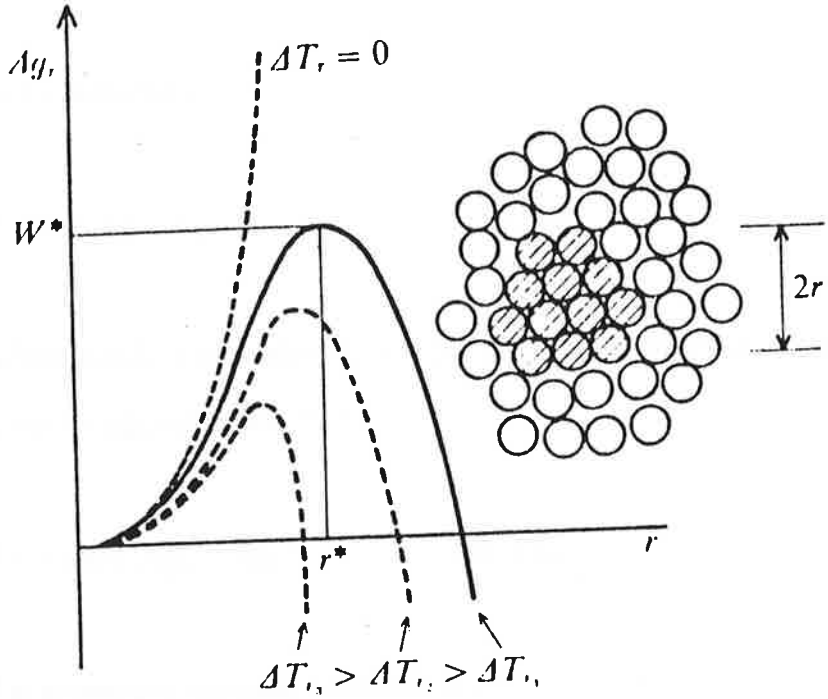
A passagem do líquido superesfriado para o cristal se dá pela perda de energia livre Δg_r por unidade de volume. Se se admite com Volmer & Weber (1925), que um embrião é esférico de raio r, a liberação de energia envolvida é, então, igual a $(4/3)\pi r^3 \Delta g_v$.

Por outro lado, a formação de um embrião se dá pela criação de uma interface, que requer uma energia Δgs por unidade de área, isto é, a formação do embrião de raio r requer uma energia de interface de $4\pi r^2 \Delta g_s$.

A energia total Δg_r envolvida na formação de um embrião é, portanto, dada por:

$$\Delta g_r = (4/3)\, \pi\, r^3 \Delta g_v + 4\pi\, r^2 \Delta g_s \qquad \text{(II.3.1)}$$

Lembre-se que $\Delta g_v < 0$ e $\Delta g_s > 0$.



A Figura II.3.2 - A energia livre Δg_r em função do raio do embrião (núcleo) para um dado valor de $\Delta T_r = 1 - T/T_f$, chamado superesfriamento reduzido.

Será mostrado, em seguida, que existe um raio crítico r*, tal que, para $r < r^*$ tem -se o embrião e para $r \geq r^*$, o núcleo.

Enquanto r é pequeno, o termo de superfície em r^2 predomina e Δg_r

aumenta com r. Para r grande, o termo em r^3, que é negativo, é maior em valor absoluto, por isso Δg_r decresce com r. Assim, há um valor r* para o qual ΔG_r assume valor máximo:

$$\partial \Delta g_r / \partial r = 0 \qquad \text{(II.3.2)}$$

Esta condição dá:

$$r^* = - 2\, \Delta g_s / \Delta g_v \qquad \text{(II.3.3)}$$

Substituindo este valor de r* em (II.3.1), obtém-se o valor crítico de Δgr, que será indicado com W*:

$$W^* = 16\pi/3\, \Delta g_s^3 / \Delta g_v^2 \qquad \text{(II.3.4)}$$

W* é a energia mínima necessária para formar um núcleo estável e, por razão que ficará clara depois, é chamada de <u>barreira termodinâmica para nucleação</u>.

II.4 Dependência com a temperatura de r* e w*

Inicialmente será obtida a expressão para ΔG_v em torno de T_f.

Em T_f, $\Delta G = 0$, isto é:

$$\Delta H_f = T_f\, \Delta S_f \qquad \text{(II.4.1)}$$

É bastante razoável admitir-se que, na vizinhança da temperatura T_f, ΔG varie linearmente com T; em outras palavras:

$$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f = \Delta H_f - T\,\Delta H_f / T_f$$

ou

$$\Delta G = (\Delta H_f / T_f)(T_f - T) = (\Delta H_f / T_f)\Delta T = \Delta S_f \,.\, \Delta T \qquad \text{(II.4.2)}$$

Sendo V_m o volume molar, a variação da energia livre, por unidade de volume é dada por:

$$\Delta g_v = \Delta G / V_m = (\Delta S_f\, \Delta T) / V_m \qquad \text{(II.4.3)}$$

Walton (1969) mostrou que, uma aproximação melhor se tem, tomando:

$$\Delta G = (T / T_f)\Delta S_f\, \Delta T \qquad \text{(II.4.4)}$$

ou

$$\Delta g_v = (\Delta H_f / T_f)\,(\,\Delta T / V_m\,)\,(\,T / T_f\,) \qquad \text{(II.4.5)}$$

A medida que se afasta do ponto de fusão, ΔG_s (ou ΔG) o termo em T^2 começa a contribuir.

II.5 Tensão (energia livre Δgs) da interface cristal-líquido

O tratamento abaixo se deve a Turnbull (1965).

Considere-se um cristal em equilíbrio com o mesmo material fundido (líquido), num sistema monocomponente, separados por uma interface que,

para simplificar, é suposta ser plana.

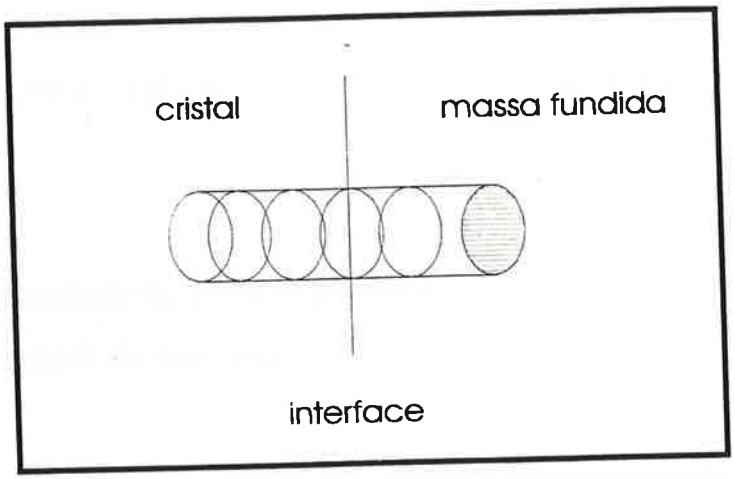


Figura II.5.1 - região de interface cristal-líquido de um sistema mono-componente

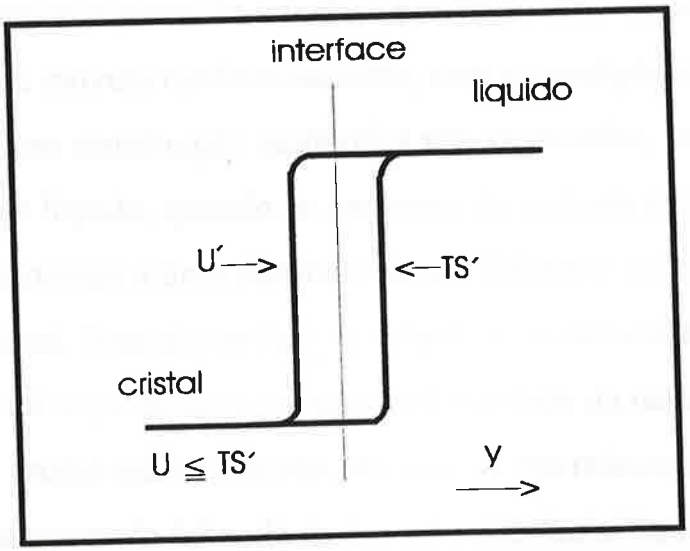


Figura II.5.2 - Densidade de energia interna U e o produto (temperatura . densidade de entropia), na vizinhança da interface, na temperatura de cristalização.

Considere-se, agora, um cilindro de área unitária de secção reta e eixo perpendicular ao plano divisório cristal-líquido. Uma das extremidades do cilindro está em y=0 no cristal e, a outra em y=a, na massa fundida. Para

simplificar, Turnbull toma a densidade do sólido igual à do líquido; nesse caso, pode ser escrito:

$$\Delta gs = \int_0^a (U' - TS')\, dy \qquad (II.5.1)$$

onde:

U' é a densidade de energia interna e

S' a densidade de entropia.

Em y = 0 e y = a, U = TmS, Tm sendo a temperatura de equilíbrio. A Figura (II.5.2) mostra, esquematicamente o comportamento de U' e TmS'. Então, Δgs é proporcional à área compreendida entre as duas figuras, isto é, para se obter Δgs é necessário calcular a integral em (II.5.1). Para esse cálculo, considera-se o plano da interface passando através do líquido, no qual os átomos se movem randomicamente, com a condição de que, eles não se superpõem. Essa distribuição randômica não se mantém, mantendo a mesma densidade líquida, quando se aproxima da camada interfacial do líquido, particularmente a uma distância de um diâmetro atômico da superfície do cristal. Sem algum tipo de relaxação, a densidade nessa camada interfacial só pode ser a metade da densidade da massa normal.

A tensão cristal-massa fundida, do sistema em relaxação, isto é, com a metade de monocamada faltando na camada interfacial líquida, calculada usando modelos simples, como o de vizinhos mais próximos, seria, segundo Turnbull, pelo menos, da ordem de grandeza da tensão da superfície líquido-vapor. Alguns rearranjos atômicos devem ter lugar, então, que reduzem a deficiência da densidade, reduzindo, também, a energia do sistema. Para que essa densidade retome o valor normal será necessário que, ou os átomos interfaciais fossem deslocados, com conseqüente aumento na energia, ou

fossem colocados em posições restritas, de modo a diminuir a entropia do sistema. Tanto num caso, como no outro, a função densidade de energia manter-se-á maior do que a função TS, na região de interface.

Um caso limite é aquele em que, a temperatura e o volume livre do sistema são elevados. Poderia o sistema estar, inicialmente, em seu estado não relaxado, quando a densidade do líquido, na camada interfacial, é a metade do valor normal. Suponha agora, suficiente número de átomos é adicionado à interface para a densidade nessa região retome o valor normal. A entropia da fusão provém das diferentes configurações formadas pela redistribuição do volume livre. É claro que, essa redistribuição espacial está restringida à interface. Não será aqui reproduzida a dedução do próprio Turnbull, mas, a expressão de Δg_s obtida por ele a partir da identificação da perda de entropia devido ao efeito acima com a entropia de fusão dos átomos acrescentados na interface.

$$\Delta g_s \approx (N_a/2N)\, T_m S_f = (N_a/2N)\, \Delta H_f \qquad \text{(II.5.2)}$$

onde:

$N_a =$ número de átomos por unidade de área na camada interfacial

Sejam R o raio de um núcleo, r_a de um átomo de espécie que compõe o núcleo e, N' o número de átomos nesse núcleo. Então:

$$N'\, 4/3\, \pi\, r_a^3 = 4/3\, \pi\, R^3 \qquad \text{(II.5.3)}$$

O número de átomos por unidade de volume é igual a:

$$N'\, [(4/3)\, \pi\, R^3]^{-1} = [(4/3)\pi\, r_a^3]^{-1} = N/V_m$$

e

$$r_a = [3/(4\pi).V_m/N]^{1/3} \qquad \text{(II.5.4)}$$

Por outro lado, o número N_c de átomos acrescentados na superfície do núcleo é dado por:

$$N_c = (N/V_m)4\pi R^2 r_a = 4\pi R^2 (3/4\pi)^{1/3} (N/V_m)^{2/3} \qquad \text{(II.5.5)}$$

Portanto, o número N_a é igual a:

$$N_a = N_c / (4\pi R^2) = [3/(4\pi)]^{1/3} (N/V_m)^{2/3} \qquad \text{(II.5.6)}$$

Substituindo em (II.5.2), Δgs pode ser escrito:

$$\Delta gs = \alpha (1/N)(N/V_m)^{2/3} \Delta H_f = \alpha \Delta H_f / (NV_m^2)^{1/3}$$

Quanto a Δg_s da interface líquido-cristal, da eq.(II.3.1) , ela é proporcional a $\Delta H_f (NV_m^2)^{-1/3}$, isto é :

$$\Delta g_s = \alpha \Delta H_f (NV_m^2)^{-1/3} \qquad \text{(II.5.7)}$$

α é um fator de proporcionalidade sem dimensão, e depende do material. Seu valor está, em geral, entre ¼ e ½. Fisicamente, α representa o número de camadas monomoleculares, por unidade de superfície do cristal, que se fundiria (ou solidificaria) na temperatura de fusão T_f, quando uma energia ΔGs for adicionada (retirada).

Substituindo (II.4.5) e (II.5.7) em (II.3.3) e (II.3.4), e introduzindo os chamados temperatura reduzida $T_r = T/T_f$ e o fator de superesfriamento reduzido $\Delta T_r = \Delta T / T_f = 1 - T_r$, tem-se

$$r^* = 2\,(\alpha / \Delta T_r).\,(V_m / N)^{1/3} \qquad \text{(II.5.8)}$$

$$W^* = (16\pi / 3N).\,\alpha^3\,\Delta H_f / (\Delta T_r\,.\,T_r)^2 \qquad \text{(II.5.9)}$$

Na aproximação de superesfriamento muito pequeno ($T/T_f \approx 1$), e a introdução do fator

$$\beta = \Delta H_f / RT_f \qquad \text{(II.5.10)}$$

onde R é a constante dos gases perfeitos; e (II.3.8) fica

$$W^* = (16\pi / 3N).\,\alpha^3\,\beta\,RT_f / (\Delta Tr)^2 \qquad \text{(II.5.11)}$$

Vê-se de (II.5.8) e (II.5.11) que, para $\Delta T_r = 0$ tanto r* como W* tornam-se infinitamente grande (Figura II.3.2). A medida que se torna possível o superesfriamento, isto é, ΔT_r cresce, W* e r* diminuem e a nucleação pode-se estabelecer. Na prática, o valor de β está entre 1 e 10.

II.6 Taxa de nucleação

A partir do resultado da secção II.3 pode ser obtida uma expressão para a taxa de nucleação, observando que W* é a energia mínima necessária para formar um núcleo estável. W*, por isso, é também chamada de barreira termodinâmica para formação do núcleo.

O processo de formação de núcleos, num líquido, é estocástico e depende do fator de probabilidade exp (- W*/kT). Portanto, em equilíbrio, o

número de núcleos por unidade de volume é proporcional a:

$$N / V_m \exp(- W^* / kT).$$

Por outro lado, um núcleo cresce à custa de acrescentar mais íons, pelo mecanismo de difusão, isto é, pelo salto de cada íon através da interface núcleo-líquido (ou matriz sólida ou gasosa). Cada salto desse deve vencer outra barreira, a barreira cinética, que é a energia livre de ativação, $\Delta G'$ molar. Enfim, a taxa de nucleação I(T) pode ser escrita:

$$I = K \exp(- W^*N/RT) \exp(- \Delta G'/RT) \qquad (II.6.1)$$

K é uma constante, que na maioria dos casos é o produto da densidade de partículas (íons) pela frequência ν da vibração fundamental.

Então,

$$I = n \nu \exp\{(- \Delta G' - NW^*) / RT\} \qquad (II.6.2)$$

Na teoria da difusão, a energia de ativação $\Delta G'$ está relacionada ao coeficiente de difusão D, definido na primeira equação de Fick:

$$J = - D \partial c / \partial x \qquad (II.6.3)$$

onde J é o fluxo de íons ou moléculas na direção x e c, a concentração dessas espécies em difusão:

$$D = D_o \exp(- \Delta G' / RT) \qquad (II.6.4)$$

onde D_o depende do fator de frequência ν e do quadrado da distânica de salto a_0 :

$$D_o = a_o^2 \nu \qquad \text{(II.6.5)}$$

Donde:

$$I = n\,(D / a_o^2)\exp(- NW^*/RT) \qquad \text{(II.6.6)}$$

Agora, $NW^* + \Delta G'$ cresce a partir do valor $\{(16\pi/3N)\, R\beta T_f + \Delta G'\}$ a infinito em T_f, com $(1 - T / T_f)^2$, enquanto que o termo $(RT)^{-1}$ decresce de infinito em $T = 0$ até $(RT_f)^{-1}$ em T_f ; portanto $(NW^*+\Delta G')/(RT)$ tem o comportamento da curva da Figura II.6.1 Em outras palavras, I(T) aqui deduzida tem o comportamento descrito na Figura II.2.1. $\Delta G'$ pode ser uma função de T , mas , varia muito mais suavemente comparado com $(\Delta Tr)^{-2}$.

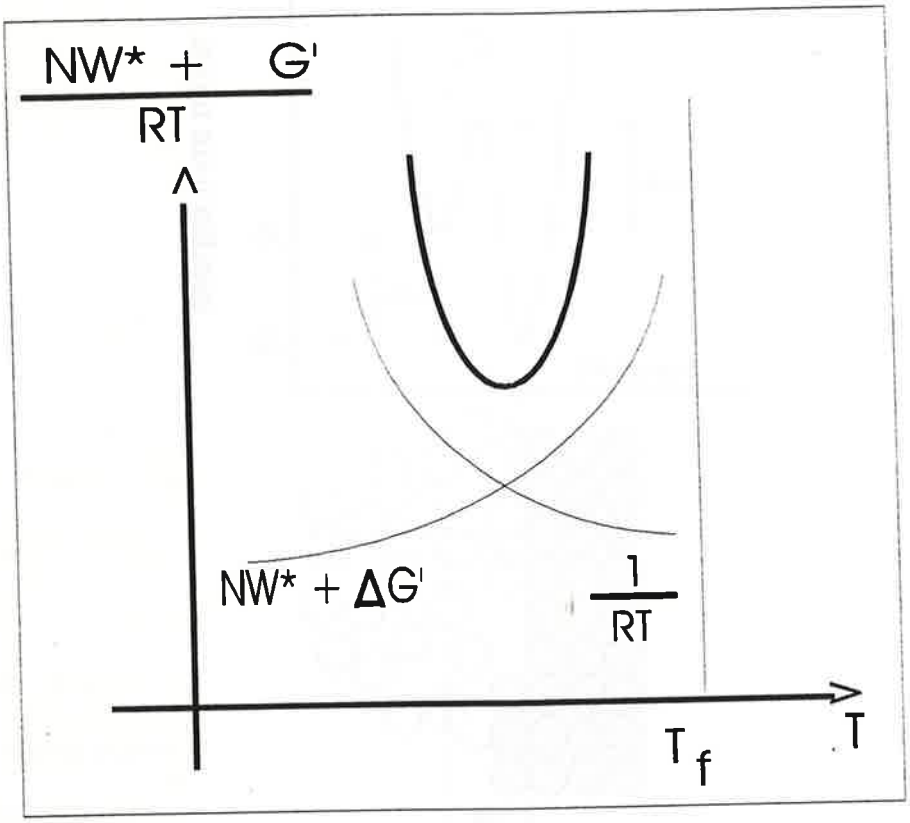


Figura II.6.1 - Curva de (NW* + ΔG') / (RT) versus T

II.7 Velocidade de crescimento

Turnbull (1956) deduziu uma expressão para a velocidade de crescimento do núcleo, em função da temperatura. Para isso, a interface líquido-cristal foi representada por dois poços de potencial, separados pela distância a_o de salto, como se vê na Figura II.7.1 Sendo G_l e G_c, respectivamente a energia livre molar do líquido e cristal, a variação na energia livre molar durante a cristalização é dada por:

$$\Delta G_v = G_c - G_l < 0.$$

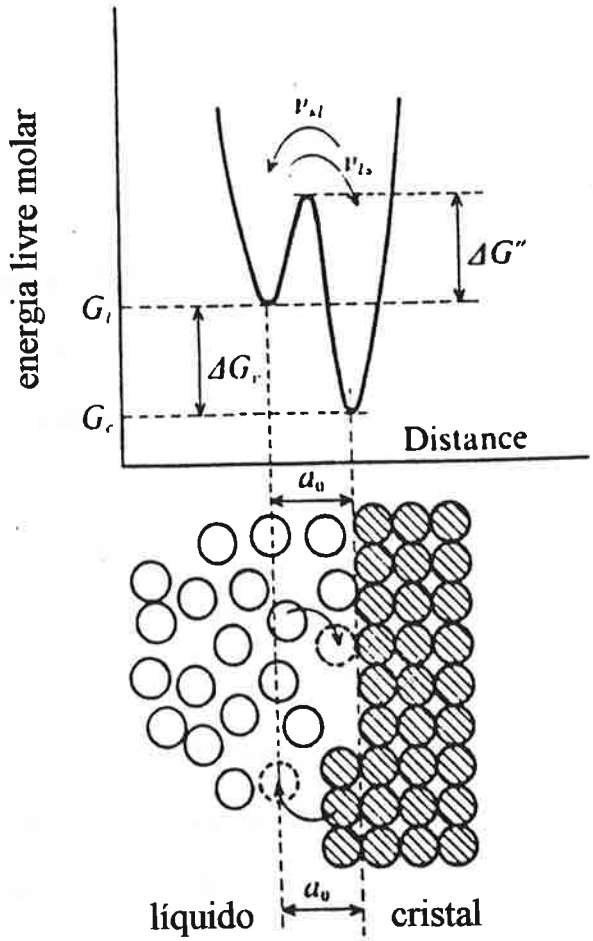


Figura II.7.1 - Ilustração do que acontece na interface líquido-cristal

Na Figura II.7.1 , vê-se que para passar do líquido para o cristal a barreira de potencial que deve ser vencida é $\Delta G''$, enquanto que do cristal para o líquido é $|\Delta G_v| + \Delta G''$.

Na temperatura T, os dois processos estarão ocorrendo com as frequências ν_{ls} do líquido para o cristal e ν_{sl} do cristal para o líquido:

$$\nu_{ls} = \nu \exp(-\Delta G''/RT) \qquad \text{(II.7.1).}$$

e

$$\nu_{sl} = \nu \exp[-(|\Delta G_v| + \Delta G'')/RT] \qquad \text{(II.7.2)}$$

A velocidade de crescimento u é proporcional à diferença entre ν_{ls} e

ν_{sl}:

$$u = fa_o (\nu_{ls} - \nu_{sl})$$

$$u = fa_o \nu \exp (- \Delta G'' / RT) [1 - \exp (\Delta G_v / RT)] \qquad (II.7.3)$$

com $\Delta G_v = \beta R \Delta T$

onde f é a fração dos locais na superfície disponiveis para crescer ($0<f<1$).

Como $\Delta G_v = 0$ para $T = T_f$, u também é igual a zero. A medida que T decresce abaixo de T_f, o primeiro exponencial decresce a partir do valor exp ($-\Delta G'' / RT_f$) até zero em T = 0, enquanto que o termo entre-colchetes cresce do zero em T_f a medida que $T \rightarrow 0$. Portanto, a expressão (II.7.3) tem um comportamento da curva u na Figura II.2.1 , Swift (1947) obteve, experimentalmente, a curva de u para o crescimento de cristalitos chamados devitrito, no vidro de composição : $69SiO_2$ - $17Na_2O$ - $12CaO$ - $2Al_2O_3$, figura II.7.2 .

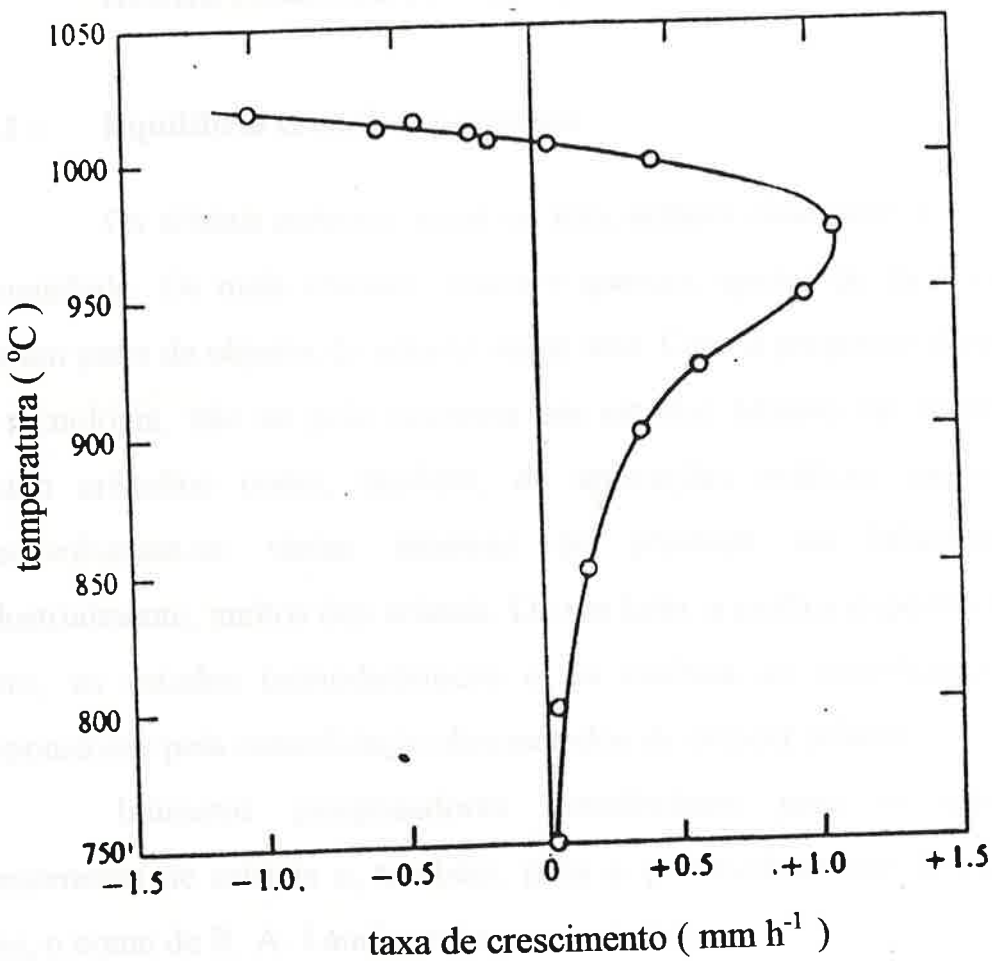


Figura II.7.2 - Taxa de crescimento de cristal no vidro de composição:

$69SiO_2$ - $17Na_2O$ - $12CaO$ - $2Al_2O_3$

III - CRESCIMENTO DE CRISTAL PELO MÉTODO HIDROTERMAL (OU HIDROTÉRMICO)

III.1 - Equilíbrio cristal-crescimento

Os cristais naturais, raros ou não, sempre chamaram a atenção da humanidade. Os mais comuns, como o quartzo, apesar de fácil aquisição fizeram parte de objetos de adorno ou de arte. Com o progresso da ciência e da tecnologia, não só pelo interesse em estudos básicos de materiais em estado cristalino como, também, de aplicações práticas, neste século desenvolveram-se várias técnicas de produzir no laboratório ou industrialmente, muitos dos cristais. De um lado, a prática experimental, por outro, os estudos termodinâmicos e da cinética de cristalização foram responsáveis pela consolidação dos métodos de crescer cristais.

Inúmeros pesquisadores contribuíram para o estudo do crescimento de cristais e, também, para o desenvolvimento dos métodos, mas, o nome de R. A. Laudise merece um destaque.

O crescimento de um cristal é um processo dinâmico, por isso, falar do equilíbrio cristal - crescimento parece uma contradição. É, porém, fácil de entender porque no estudo da cinética de um processo de crescimento de um cristal, conhecer o equilíbrio envolvido é necessário. A classificação usual desses processos depende da consideração do equilíbrio termodinâmico pertinente.

O processo de produzir cristal é uma reação química heterogênea que leva de

a) sólido a cristal;

b) líquido a cristal;

c) gás a cristal.

Essa reação química pode ocorrer com o sólido, o líquido ou o gás constituindo um só componente, exceto por traços de impurezas naturais ou adicionadas deliberadamente em pequenas concentrações, comumente chamadas de dopantes. Esse caso é tratado como sendo uma cristalização monocomponente.

É claro que há casos em que o sistema de partida contém mais de um componente, ou a concentração de dopante incluído é alta, quando se tem uma cristalização policomponente.

Para o crescimento do cristal é importante saber:

1. qual é a fase sólida estável?
2. qual é sua solubilidade ou qual é o valor da constante de equilíbrio envolvido na sua formação?
3. qual é a solubilidade de outros componentes na fase sólida estável?

No caso da cristalização monocomponente, só são pertinentes as questões 1 e 3. Normalmente para a cristalização ter seguimento, o cristal crescido deve ser a fase sólida termodinâmicamente estável, na pressão e temperatura de cristalização.

III.2 - Cristalização partindo de uma solução

O método de crescimento de cristal usado e discutido no presente trabalho baseia-se no crescimento a partir de uma solução. A consideração de equilíbrio mais importante nesse caso é a solubilidade.

Quando a concentração do soluto não é alta, é costume usar um só solvente.

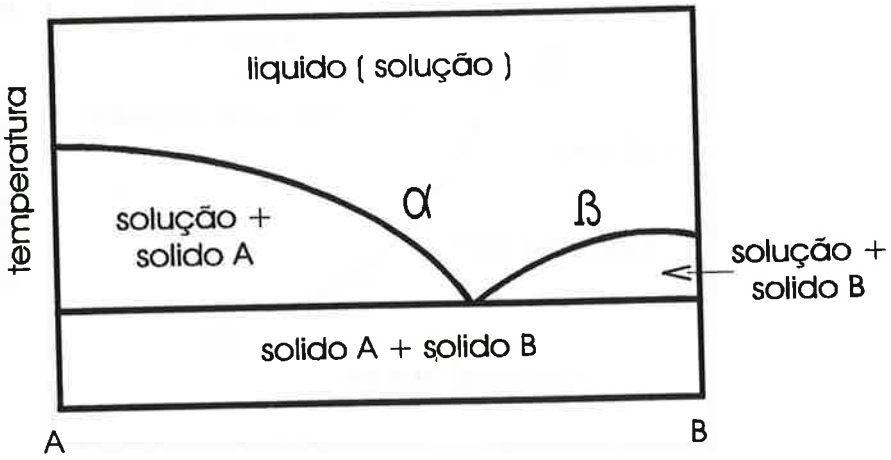


Fig. III.2.1 - Diagrama de fase binário mostrando a região de crescimento da solução

A região de interesse, então, é α - β no diagrama de fase binário da Fig. III.2.1 . A Fig. III.2.1 não supõe nenhuma formação de composto de substância A e substância B.

Outra curva importante é a da solubilidade vs. temperatura, Fig. III.2.2 com α - β tendo o mesmo significado da Fig. III.2.1

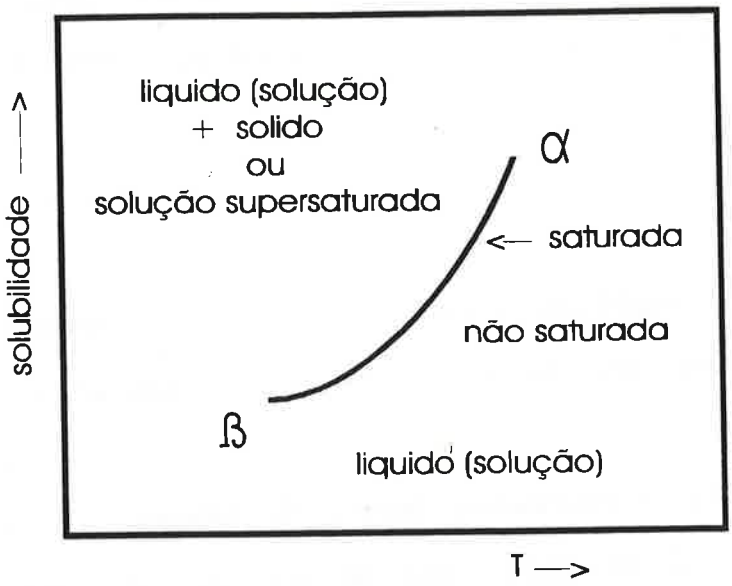


Fig. III.2.2 - Curva de solubilidade vs. temperatura

A curva da solubilidade dá a concentração de uma solução saturada, isto é, uma solução em equilíbrio com um sólido, em função da temperatura. A região acima da curva de saturação é a da supersaturação, onde as soluções contém uma concentração maior do que a do soluto em equilíbrio.

As soluções supersaturadas não são estáveis e há uma tendência de depositar o soluto ou nuclear espontaneamente na solução ou nas paredes do recipiente, se a supersaturação for suficientemente alta.

Normalmente coloca-se uma semente (cristal) na solução, para possibilitar o depósito ou cristalização sobre ele, até que a concentração cai

até a da saturação.

Em condições bem controladas, é claro, uma solução supersaturada pode ser mantida por muito tempo, na ausência da semente.

A dissolução de um sólido A num líquido é uma reação química em equilíbrio:

$$A_{sólido} \Leftrightarrow A_{solução} \qquad \text{(III - 1)}$$

Na cristalização que ocorre com o equilíbrio líquido - sólido, o processo de crescimento pode ser classificado em conservativo e não-conservativo.

No crescimento de cristal conservativo nenhum material é adicionado ou removido, ou de fase sólida ou líquida, exceto por cristalização. Um exemplo é o chamado congelamento normal em que, o volume todo do material é líquido no começo e o sólido se forma da fase líquida por solidificação numa superfície específica, na solução superesfriada.

Acontece então que a interface sólido-líquido se move através da solução, controladamente.

É necessário observar que, há congelamento normal que é não-conservativo; basta considerar a evaporação durante o processo.

Um exemplo do processo não-conservativo é o conhecido método de fusão por zona, introduzido por Pfann (1952).

As técnicas conservativas podem ser adaptadas para o crescimento a partir da solução. Porém, como quando cresce o cristal usando uma solução, é necessário criar porções selecionadas para o crescimento dentro de uma solução supersaturada, e como a temperatura da

saturação varia durante a cristalização, a medida que a concentração do soluto diminui, muitas vezes, a temperatura tem de ser abaixada para manter a supersaturação. A variação da composição da solução e a variação da temperatura tornam inaplicáveis as equações de crescimento conservativo.

As técnicas não-conservativas usuais são, por outro lado, aplicáveis no crescimento de cristal a partir de um sistema policomponente em solução.

Freqüentemente, para aumentar a solubilidade de um material refratário, um componente que reage com esse material refratário é adicionado à solução. Esse componente é chamado de mineralizador. Um mineralizador aumenta a solubilidade formando novas espécies de soluto, diferentes daquelas que existiam na solução inicial. Embora, seja costume considerar a adição de um mineralizador como parte do crescimento a partir da solução, se a interação soluto - mineralizador for suficientemente forte, o processo de crescimento pode ser considerado como crescimento por reação, que é um outro processo.

No crescimento por reação química tem-se uma reação química, descrita de um modo geral por:

$$aA + bB \ldots \Leftrightarrow mM + nN \ldots$$

onde M é o cristal sólido, na forma de monocristal, que se pretende obter.

III.3 - Método hidrotermal (hidrotérmico)

O método de crescimento de cristal a partir da solução permite obter monocristais grandes, através do controle da supersaturação da

solução, na presença de um cristal - semente.

O método de crescimento a partir da solução permite a variação tanto da pressão quanto da temperatura de cristalização, a fim de sempre aumentar a solubilidade e, em consequência, a nucleação que permite crescer monocristais de tamanho considerável. Esse fato possibilita o crescimento de cristais, que não se formariam em pressão atmosférica ou em temperatura ambiente.

A técnica que usa alta pressão e alta temperatura, no crescimento de cristal, chama-se método hidrotermal, e é o que será discutido e usado no presente trabalho.

A denominação "hidrotermal" vem sendo usado por geoquímicos e minerálogos (ou mineralogistas), há muito tempo, e descreve reações que ocorrem em temperaturas e pressões altas, na presença da água. É um processo que teve lugar e ainda acontece no subsolo profundo, onde a temperatura é alta, além da garantia de alta pressão e água.

No laboratório, cristais de minerais de composições complexas têm sido produzido, pelo método hidrotermal. Em geral, são cristais diminutos que resultam, porém, monocristais de quartzo de grandes tamanhos já são produzidos, industrialmente, hoje em dia. A safira, Al_2O_3 , também se produz em tamanho grande.

No processo hidrotermal de crescimento de cristal, a substância, praticamente insolúvel em pressão e temperatura ambientes, é mantida imersa na água em temperatura e pressão bem altas, nas quais a solubilidade

da substância é aumentada. O material (nutriente) dissolvido é transportado à outra parte do sistema, onde é depositado na semente.

O dispositivo em que se mantém as altas temperatura e pressão, é a autoclave. Normalmente o nutriente é colocado na parte inferior mais quente e as sementes suspensas na parte superior mais fria.

As sementes são placas de monocristais, aproximadamente orientadas e montadas num quadro de arame conveniente. O transporte, da solução quente da região contendo o nutriente para a região de sementes, é feito por convecção. A solução atingindo a parte mais fria torna-se supersaturada e deposita o material de interesse sobre as sementes. A solução, agora mais fria e com menor concentração de nutriente, retorna à zona mais quente e recebe mais nutriente.

Por outro lado , Hirano (1987) cita duas outras utilizações do processo hidrotermal , além da de crescer monocristais :

a) - Reação de síntese hidrotermal que consiste na obtenção de um composto através da reação de matérias primas , na presença de uma solução hidrotermal ; as condições hidrotermais escolhidas definem a estrutura cristalina do composto .

b) - Tratamento hidrotermal utilizado na purificação e/ou melhoria das características de um produto de outros métodos .

Pode ser sintetizado pós cerâmicos magnéticos de $NiFe_2O_4$, Mg Fe_2O_4 , Co Fe_2O_4 e $NiO_{0,5}ZnO_{0,5}Fe_2O_3$ partindo de quantidades estequiométricas de sais de Fe , Mn , Zn , Ni e Co , dissolvidas em água deionizada .Podemos comparar o método hidroternal para modificar as características de pós de $BaTiO_3$ eTiO_2 obtido por sol-gel ou outros.

Pode-se produzir ferritas pelo processo hidrotermal em temperaturas de 135 a 175º C por 4 a 20 hs , com características de pós ultrafinos, com

partículas aproxidamente esféricas e densidades próximas á teorica (Komarneni,S. e outros ; 1988) Dentre estas ferritas podemos citar Ni_2FeO_4, $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiO_{0,5}Fe_2O_3$. Supercondutores também podem ser obtidos hidrotermalmente , tanto da família do $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ (Hirano e outros; 1986) bem como mais recentemente da familia do tálio (Chen e outros ; 1994).

A sintese de filmes finos hidrotermais é uma técnica nova e envolve um aquecimento de uma solução a que se precipita na forma de policristais sobre um substrato . Filmes de $BaTiO_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$, $SrTiO_3$, etc, tem sido preparado na faixa de 100 a 270°C (Fuenzalida,V.M.; Pilleux ,M.E. ; 1995)

Recentemente (Kaminskii et al (1993)) cersceram critais de fluorita dopados com ions de Nd^{3+} crescidos hidrotermalmente e foram usados para emissão laser , com resultados promissores.

Assim , o método hidrotermal tem sido usado para a síntese de pós cerâmicos cristalinos em temperaturas relativamente baixas entre 100°C e 374°C . O produto obtido é um óxido anidro e dispensa as etapas de calcinação e moagem segundo Haberko e Pyda (1984) . Os pós cerâmicos produzidos apresentam , porém , algumas propriedades indesejáveis , como as fases múltiplas , estáveis e metastáveis , além de partículas de formas e tamanhos diversos . Na realidade , Somiya (1984) mostrou que com a escolha de condições hidrotermais apropriadas , podem ser obtidos pós cerâmicos uniformes , de alta densidade e pureza .

O baixo custo pelo uso de materiais de partida baratos e a eliminação de impurezas e defeitos estruturais (que se produzem no processo trradicional) torna o método hidrotermal promissor no desenvolvimento de materiais .

III.4 - Síntese de policristais de zircônia

A zircônia é utilizada na fabricação de sensores de oxigênio, eletrodos para produção de hidrogênio na termohidrolise da água, elementos de aquecimento para fornos de atmosfera oxidante (1500° a 2500°C). A zircônia apresenta três formas cristalograficas bem definidas: monoclinica , tetragonal e cúbica que possui ponto de fusão de 1500°C , 1500°C a 2370°C respectivamente . A expansão térmica da zircônia monoclínica é fortemente anisotrópica produzindo uma grande variação (3 a 5%) nos parâmetros da rede durante a transição de fase , isto proporciona ruptura na zircônia pura . Dopando com alguns óxidos cúbicos como MgO, CaO, Y_2O_3 e consegue - se a estabilização total ou parcial da zircônia (Reis , S. T. ; 1993)

Usamos inicialmente as condições hidrotermais para investigar a cristalização de microcristais (pó) . Isto porque ás condições de operação da autoclave, a qual é submetida a um curto tempo de operação, quando desejamos obter pós e, também devido ao revestimento interno da câmara de cristalização ser de teflon, o que possibilita temperatura máxima de somente 300°C (grandes monocristais como quartzo necessitam no mínimo de 350°C) e desta forma optamos inicialmente pela cristalização da Zircônia.

Somiya, S. et al , (1992) ;.Tani, E. et al , (1982 , 1983) ; Nishizawa, H., et al (1982) e Pyda, W , et al (1991) mostraram que, para termos a cristalização da zircônia, as condições são dependentes da solução mineralizadora (NaOH, KBr, $(NH_2)_2CO_2$, LiCl etc), dos dopantes usados para estabilizar (CeO_2, Y_2O_3 etc) e das condições hidrotermais, da pressão

e da temperatura .

III.5 - Cristalização na autoclave

O crescimento hidrotermal de cristal é baseado no método do gradiente de temperatura, cujo princípio é muito simples. O material, a partir do qual se quer obter o cristal, é dissolvido na parte inferior, aquecida, de uma autoclave , a solução quente saturada é direcionada para a parte superior fina, onde ela se esfria e se torna superesfriada.

Em torno de uma semente colocada na região fria, uma parte, do líquido superesfriado se condensa e, o restante não utilizado volta à região quente, e assim por diante. O solvente, no qual a substância de interesse é dissolvida, serve de meio de transporte para crescer o cristal em cima da semente. Assim descrito o processo, em princípio, parece possível produzir cristal de tamanhos relativamente grandes. Na realidade, porém, somente em poucos casos o sucesso foi conseguido.

Shternberg (1971) tenta identificar as dificuldades em obter cristais grandes (> cm), através do estudo do comportamento da velocidade u de crescimento do cristal, da supersaturação de uma solução e da taxa de transferência de massa numa autoclave. Considera que é necessário haver um meio de controlar a taxa de crescimento, ao menos, no sentido de poder acelerar ou diminuir essa taxa. Define, então, a taxa de crescimento de cristal u, na autoclave, como sendo:

$$u = m \, \Delta c / S \qquad \text{(III.4.1)}$$

onde:

m é a massa transferida na unidade de tempo.

Δc a variação da concentração da solução, expressa em termos do volume da face do sólido precipitado proveniente do volume unitário da solução, que está sendo esfriada na região fria de crescimento.

S é a área das faces do cristal em crescimento.

No fundo, o controle da taxa de crescimento u depende do conhecimento da m, Δc, e S, particularmente, satisfazendo a relação (III.4.1).

Uma das dificuldades do método hidrotermal reside, exatamente, em ter que abrir a autoclave cada vez que se deseje medir, durante o crescimento, esses parâmetros. Mesmo o gradiente de temperatura, embora possível, não permite sua fácil medida. Shternberg considera possível a construção de uma autoclave apropriada, em que se possa observar mais facilmente o comportamento de m, Δc e S e u.

IV - SOLUBILIDADE DO QUARTZO-α NUMA AUTOCLAVE

Na secção III.2 foi mencionado que, o método hidrotermal de crescimento de cristal é apropriado para substâncias pouco solúveis, principalmente em água. As alta temperatura e alta pressão aumentam a solubilidade. Uma resenha dos detalhes experimentais dessa técnica foi publicada pelos autores Laudise e Nielsen (1961), e a cinética da cristalização de quartzo sob condições hidrotermais foi estudado no sistema H_2O-SiO_2-Na_2O, por Laudise (1959) e Laudise & Ballman (1961). O quartzo se cristaliza entre 300 e 400° a partir de soluções onde o volume específico está entre 1,15 e 1,54, que corresponde ao grau de carga do volume livre da autoclave de 0,87 a 0,65 em temperatura ambiente.

A dependência da solubilidade em função da carga foi estudada por Franck (1956), segundo o qual, a solução do quartzo em água pura pode ser dada pela reação:

$$Q + n.H_2O \Leftrightarrow SiO_2 \,.\, nH_2O \qquad \text{(IV.1)}$$

Q sendo o cristal sólido de quartzo-α. Essa equação admite que se forma o ácido silicico não ionizado. Se n não for inteiro, então resulta ácido polisilicico.

Em equilíbrio, a seguinte igualdade, envolvendo os potenciais químicos, pode ser escrita:

$$\mu Q + n.\ \mu H_2O = \mu SiO_2 \,.\, nH_2O \qquad \text{(IV.2)}$$

Franck mostrou que, a equação acima é consistente com uma das duas equações bem conhecidas, para reações de solubilidade, envolvendo desenvolvimento virial:

$$\log X_2 = a \log 1/v + b \qquad \text{(IV.3)}$$

$$\log X_2 = c/v + f/v^2 + g \qquad \text{(IV.4)}$$

onde:

X_2 é a fração molar do quartzo dissolvido

v, o volume específico do solvente e

a, b, c, f e g constantes.

A equação (IV.3) vale para grandes interações solvente-soluto, enquanto que a equação (IV.4) para fracas interações. De qualquer modo, as duas equações são aplicáveis somente para soluções diluídas.

Para simplificar as notações, serão usadas μ_2, μ_1 e μ_{21n} para indicar os potenciais químicos, respectivamente, do quartzo, da água e do ácido silícico. A equação (IV.2) pode ser, então, reescrita:

$$\mu_2 + n\mu_1 = \mu_{21n} \qquad \text{(IV.5)}$$

O potencial químico da componente j, quando vale a reação de mistura não ideal, é dado por (V. por exemplo Fowler Guggenheim (1939)):

$$\mu_J = (\delta G/\delta x_j)_{T.V} = KT \log (x_j / \phi_j) + 2\, KT\, \Sigma_i\, x_i\, B_{ij} / V +$$
$$+ 3/2\, \Sigma_{i,l}\, x_i\, x_l\, C_{ijl} / V^2 \qquad \text{(IV.6)}$$

onde:

x_i é a fração molar do tipo i

ϕ_i a função de partição das moléculas i,

$B_{ij}(T)$ o coeficiente virial de primeira ordem

$C_{ijl}(T)$ o coeficiente virial de segunda ordem

V é o volume molar do solvente

G a energia livre de Gibbs.

Note, por outro lado que:

$X_2 = \Sigma_n x_{21n}$ (IV.7)

desde que $X_2 << x_1$, onde a fração molar x, pode ser tomada da

≈ 1

Da relação (IV.5) tem-se, portanto:

$\log (x_{21n} / x_2) = \log (\phi_{21n} / \phi_2 \phi_1^n) + n \log (1/V) + 2/V (B_{2,1} - B_{21n,1})$

$+ 3/(2V^2)(C_{2,11} - C_{21n,11}) + n (2B_{11}/V + 3/2\, C_{111}/V^2)$ .....(IV.8)

Supondo que a ligação de cada uma das n moléculas de H_2O a cada uma de SiO_2, se faz com a mesma variação da entalpia ΔH_{21} e, a mesma variação da entropia ΔS_{21}, tem-se:

$\log (\phi_{21n} / \phi_2 \phi_1^n) = n\, \Delta H_{21} / RT - n\, \Delta S_{21} / R$ (IV.9)

A variação da energia de Gibbs $\Delta G_{21} = \Delta H_{21} - T\, \Delta S_{21}$, para uma mistura de gases ideais inertes é dada por (Zemansky (1957)):

$\Delta G_{21} = RT\, \Sigma_k n_k \log (n_k v)/ V = RT\, \Sigma_k n_k \log (V_k / V)$ (IV.10)

Assim, (IV.9) pode ser reescrita:

$\log (\phi_{21n} / \phi_2 \phi_{1n}) = n \log V^o_{21}$ (IV.11)

onde $\log V^o_{21} = n_1 \log (V_1 / V) + n_2 \log (V_2 / V)$

com as seguintes notações:

$\Delta A_{21} = (2 / V) (B_{2,1} - B_{21n,1}) + (3/2)V^2 (C_{2,11} - C_{21n,11})$ (IV.12)

$A_{11} = 2B_{11} / V + 3C_{111} / 2\, V^2$ (IV.13)

a equação (IV.8) fica:

$$\log (x_{21n} / x_2) = n \log V^o_{21} + n \log (1/V) + \Delta A_{21} (V) + nA_{11} (V) \quad \text{(IV.14)}$$

Donde:

$$x_{21n} / x_2 = (V^o_{21} / V)^n \exp [\Delta A_{21} + nA_{11}] \quad \text{(IV.15)}$$

De (IV.7) e (IV.15) tem-se:

$$X_2 / x_2 = \exp (\Delta A_{21}) \Sigma_n \{ (V^o_{21} / V) \exp A_{11})\}^n \quad \text{(IV.16)}$$

Se x_2^0 for a fração molar sob pressão de vapor própria p_2^0, a fração molar x_2 de quartzo não dissolvido (não ligado à de água), vale

$$x_2 / x_2^0 = \exp (V_{2f} . P / RT) \quad \text{(IV.17)}$$

V_{2f} sendo o volume molar do quartzo e, P a pressão total que se aplica (na autoclave), desde que $P >> p_2^0$. De (IV.16) e (IV.17) obtem-se:

$$x_2 / x_2^0 = \exp (V_{2f} . P / RT) . \exp (\Delta A_{21}) \Sigma_{n=0} \{(V^o_{21} / V) \exp (A_{11})\}^n \quad \text{(IV.18)}$$

A somatória em (IV.18) é a de uma progressão geométrica e

$$\Sigma^m_{n=0} (\quad) = [1 - (V^o_{21} / V \exp A_{11})\}^{m+1}] / [1 - (V^o_{21} / V \exp A_{11})] \quad \text{(IV.19)}$$

Para densidades moderadas e fraca interação entre 2 (quartzo) e 1 (água),

$$V >> V^o_{21} \text{ e } V >> B_{11}, B_{2,1}, B_{21n,1}$$

e, em primeira aproximação, a equação (IV.18) reduz-se, após tomar seu logaritmo, a:

$$\log X_2 / x_2^0 \cong (V_{2f} + V^o_{21}) / V \quad \text{(IV.20)}$$

Para densidades altas e interação mais forte entre 2 e 1, tem-se:

$(V^o_{21} /V)\ \exp(A_{11}) >> 1$

e com isso,

$$\log X_2 / x_2^0 = V_{2f}.P/RT + \Delta A_{21} + mA_{11} + m \log V^o_{21}/V \qquad (IV.21)$$

Os coeficientes viriais mistos contidos em ΔA_{21}, como $B_{2,1}$, $B_{21n,1}$, $C_{2,11}$, $C_{21n,1}$ são caracterizados pelo tratamento de equilíbrio químico em gases reais e, não pela interação intermolecular que leva à reação química. Suas estimativas parecem inseguras, no entanto, podem ser considerados dois casos limites:

(i) $B_{2,1} \cong B_{21n,1}$ e $C_{2,11} \cong C_{21n,11}$ (IV.22)

quando,

$$\log X_2 / x_2^0 \cong V_{2f}.P/RT + m\, A_{11} + \log V^o_{21}/V \qquad (IV.23)$$

(ii) $B_{2,1} - B_{21n,1} \cong - n\, B_{11}$ e

$C_{2,11} - C_{21n,1} \cong - n\, C_{111}$ (IV.24)

o que conduz a:

$$\log X_2 / x_2^0 \cong V_{2f}.P/RT + n \log V^o_{21}/V \qquad (IV.25)$$

Esta equação corresponde à forma empírica (IV.3), e que, segundo Franck ela pode ser reescrita na forma:

$$\log X_2 = n \log K/V + V_Q P/RT \qquad (IV.26)$$

onde:

K é a constante de associação da reação (IV.1),

V_Q é o volume molar do quartzo sólido,

V volume molar da fase fluída e, P a pressão total.

Franck comparou a equação (IV.26) com os dados experimentais de Kennedy (1950) no sistema SiO_2 - H_2O, tomando n = 2 e ajustando a constante de associação K. O valor n= 2 significa que o ácido silícico presente na água pura é da forma $Si(OH)_4$. O ajuste é bom para soluções diluídas. De qualquer modo, tudo indica que a interação SiO_2 - H_2O é fraca.

Para aumentar a solubilidade do quartzo na água costuma-se adicionar mais uma substância que é, então, denominada de mineralizador. Os mais usados são o óxido, o hidróxido e o carbonato de sódio. O adicionamento de qualquer um desses mineralizadores libera a hidroxila OH^-. No caso de Na_2CO_3, por exemplo, a solução aquosa separa Na^+ e CO_3^{2-} tal que:

$$CO_3^{2-} + H_2O \Leftrightarrow (HCO_3)^- + OH^- \qquad \text{(IV.27)}$$

Então, a equação geral numa solução básica do quartzo, pode ser dada por:

$$2Q + nH_2O + (2a - 4)(OH)^- \Leftrightarrow SiO_2\, nH_2O + \\ + SiO_a^{(2a-4)} + (a - 2)\, H_2O \qquad \text{(IV.28)}$$

sujeita à condição $n > (a - 2)$

Um estudo detalhado da solubilidade do quartzo na água, contendo 1 mol de NaOH e Na_2CO_3, na autoclave sob 1500 a 3500 atm e 400° C, foi feito por Lafon e Demazen (1994). Esses dados foram usados no presente trabalho, no crescimento do cristal de quartzo.

V. A AUTOCLAVE

Os métodos comuns de crescimento de monocristais , que partem de soluções aquosas , requerem um controle cuidadoso da supersaturação da solução na presença de um cristal semente apropriado , sob pressão atmosférica . É claro que , uma solubilidade considerável na àgua da substancia a ser cristalizada é fundamental . No método hidrotermal , como já foi mencionado , a pressão e a temperatura , em que o crescimento do cristal tem lugar são variadas de modo que a solubilidade do material e a tendência de nucleação permita o crescimento de monocristais , que não é possivel sob pressão normal .

O termo "método hidrotermal"é restrito ao processo em que , uma solução aquosa é mantida em temperatura e pressão altas , condições sob as quais a solubilidade do material (nutriente) é aumentada . Na prática , essa dissolução do nutriente ocorre numa região da autoclave e , a solução é transportada para outra onde existe uma semente ou pequenos cristais, anexados ao vaso .

Esse processo é , em geral , executado em autoclaves verticais seladas, com um gradiente de temperatura ΔT entre o topo e a base do vaso . Normalmente , o nutriente é colocado no fundo , onde a temperatura é mais alta e as sementes na parte superior .O transporte da solução quente da região quente para a mais fria é feito por convecção , tornando a solução supersaturada , o que provoca um deposito do material sobre a semente . A solução que se tornou diluida e fria volta para a região quente e , assim por diante .

Um reator usado no método hidrotermal de cristalização deve

satisfazer os seguintes requisitos :

1-ser inerte a soluções acidas ou alcalinas ,

2-ser de facil manuseio e seguro na operação,

3-ser resistente a pressões e temperaturas altas , aplicadas por grande intervalo de tempo ,

4-ser simples para sua montagem com tamanho , que permita crescer cristais de tamanho razóavel .

O método hidroternal requer um vaso , também chamado de câmara de crescimento ou corpo principal , capaz de resistir à ação de soluções corrosivas , bem como temperatura e pressão altas . Um controlador e registrador de temperatura e outro da pressão são essenciais , tanto para assegurar as condições de solução do nutriente e da própria nucleação , como para o controle da segurança .

Há variedades de vasos dependendo de materiais usados e dimensões necessárias para suportar a pressão e temperatura desejadas.

A tabela V.1.1 lista alguns desses vasos .

A evolução das autoclaves é ditada pelo desejo de operar esses sistemas em temperaturas e principalmente em pressões mais elevadas . A autoclave de Bridgman , em 1914 , funcionava sob pressão de 2000 atm , a de Buehler de 1950 sob pressão de 3000 atm e em 800°C , a de Bridgman modificado opera em até 4500 atm e 750 °C . Em Nassau (1980) temos um modelo de dupla autoclave , onde as regiões de dissociaçãso e cristalização são câmaras distintas que se comunicam atraves de um vazo de pressão. Um dos mais recentes projetos de autoclave é de Karpinski (1986) , onde temos um forno interno possibilitando temperaturas de 2000°C e pressões de 5000

atm , necessario para fazer semi-condutores.

Tabela V.1.1 - Autoclaves

tipo e dimensão	pressão e temperatura
* tubo de pyrex de 5 mm de diametro e parede de 2 mm de espessura	6 atm em 250°C
* tubo de quartzo de 5 mm de diametro e parede de 2 mm de espessura	6 atm em 300°C
* vaso Morey com selagem de placa plana	400 atm em 400 °C
* selagem soldada de Walker-Buehler	2000 atm em 480 °C
*anel delta	2300 atm em 400 °C
*Bridgman modificado	3700 atm em 500 °C
*vaso Tuttle-Roy - selagem fria	5000 atm em 750 °C

Para sustentar tamanha pressão e temperatura , a selagem ou seladura do vaso é de fundamental importância e , pode ser "fria" ou "quente " . O primeiro grupo pode ser subdividido em reatores com esfriamento interno ou externo da selagem . Os reatores do segundo grupo diferem pelo tipo de selagem .

Quando uma autoclave está em funcionamento , atuam sobre a selagem duas forças : uma é a que mantem a selagem e outra que contra-age

devido à pressão interna . A primeira é relativamente grande para que ela aperte o anel (gasket) , responsável pela selagem . Portanto quando essas forças são calculadas para operação com vapores e gases , é necessário dobrar o coeficiente de pressão específica , que pode variar dentro de limites amplos , de 0,5 para um anel de borracha a 6,5 para o de aço .

Experimentalmente foi constatado que a força em selagens quentes é , muitas vezes , duas vezes maior do que nas selagens frias . Isto porque não é necessário apertar muito fortemente o anel (gasket) em reatores com selagem fria . Isto reduz a força de compressão sobre a selagem , o que é muito desejável sob pressões acima de 2000 atm . Por exemplo , sob uma pressão de 3000 atm numa autoclave de 50 mm de diametro , a força atuando sobre a tampa é de aproximadamente 70 toneladas . Nos reatores em que o anel deve ser apertado , a força sobre a tampa aumenta para 130 toneladas .

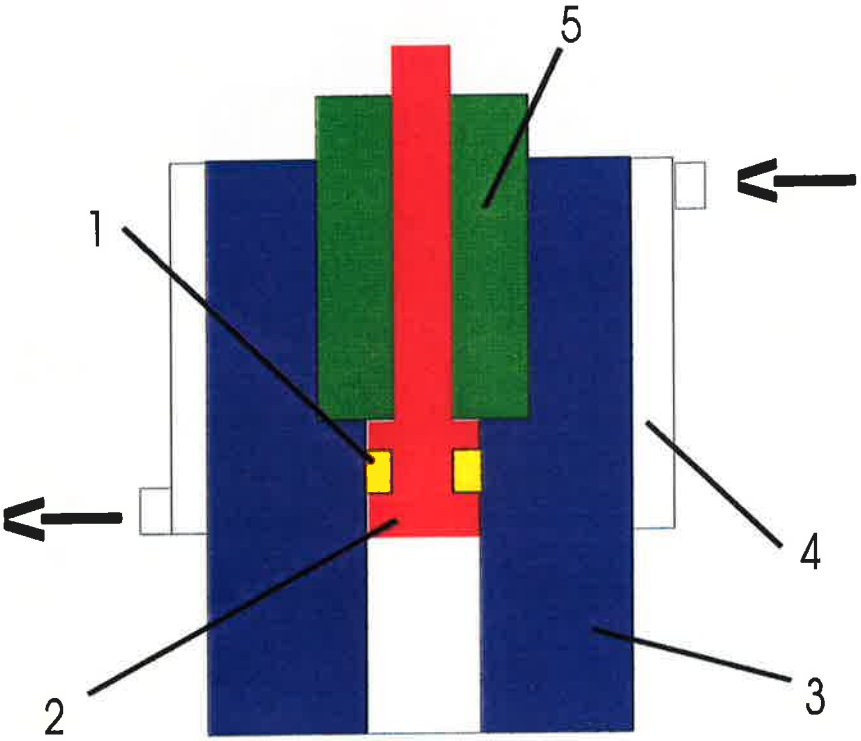
Na selagem externamente esfriada , figura V.1.1 , o elemento de selagem é de borracha ou plástico na forma de um anel cilíndrico , ajustada ao "plunger" (êmbolo) 2 . O diâmetro interno de tal anel é menor do que o do êmbolo , e seu diâmetro externo é maior do que o diametro interno da caixa (casing) da autoclave 3. Essa construção fornece o aperto necessário da selagem inicial , enquanto que o dispositivo de esfriamento 4 previne o superaquecimento dos elementos de selagem . Quando se aumenta a pressão na autoclave , o anel de borracha ou de plástico é forçado para o espaço entre o êmbolo e a caixa da autoclave , o que dá a selagem final . Um parafuso de porca 5 evita a expulsão do êmbolo devido à pressão externa. Esse parafuso tem a cabeça de giro com um passo grande .

Uma desvantagem , de uma selagem esfriada externamente , é a

necessidade de aumentar o comprimento total da autoclave , pois , é preciso esfriar a caixa , que constitui uma massa considerável . Esse problema é parcialmente resolvido adotando a chamada selagem esfriada internamente , fig. V.1.2 , no qual o líquido de esfriamento flui junto do êmbolo 1 . O anel de cobre recozido 3 ocupa o canal no dispositivo de esfriamento 2 para selagem.

As selagens resfriadas externamente ou internamente são devido a Shternberg (1971) .

Não será descrita a selagem composta nem a selagem previamente apertada , também usadas em algumas autoclaves . Existem outras selagens que , também , não serão apresentadas aqui .

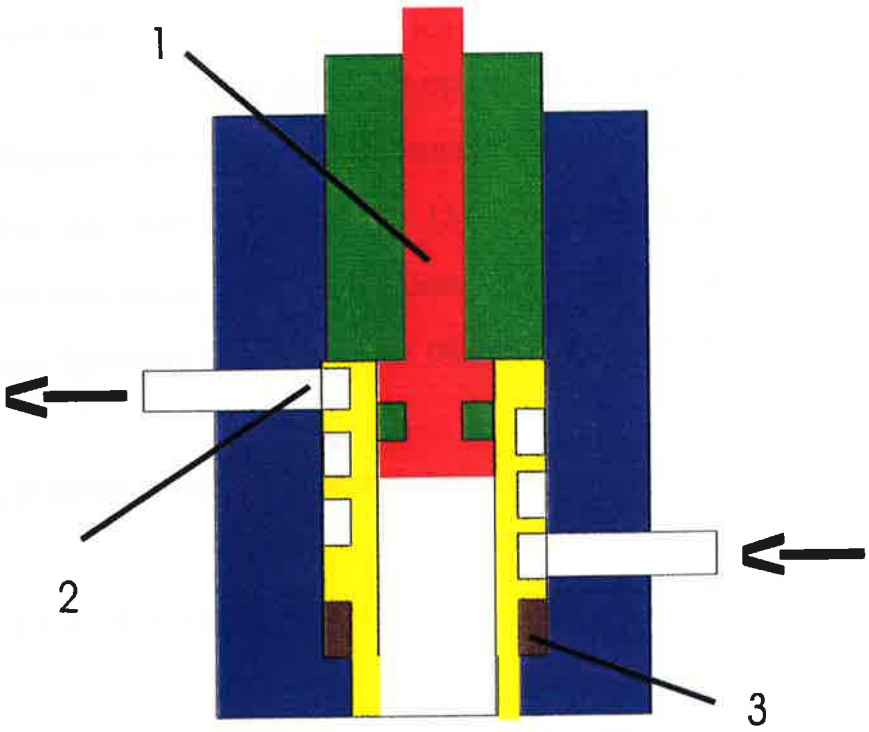


selo externamente refrigerado

1- anel selante
2-plunger
3-corpo principal
4-trocador de calor
5-porca principal

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex-2
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2782
INSTITUTO DE FÍSICA

Figura V.1.1 - autoclave externamente refrigerado



selo internamente refrigerado

1- plunger
2- trocador de calor
3- anel selante

Figura V.1.2 - autoclave internamente refrigerado

Um reator do sistema hidrotermal é basicamente um tubo cilindrico de paredes resistentes com uma selagem hermética . A espessura S das paredes deve ser calculada em função dos seguintes parâmetros :

* diâmetro interno D ,
* comprimento do reator L ,
* pressão P ,
* temperatura T .

O valor mais comum de L/D é cerca de 10 , embora em alguns casos valores diferentes têm sido usados dependendo da finalidade . Assim , com selagem fria tem sido usado L/D ~ 13 . por outro lado , nos estudos de solubilidade essa razão pode ser pequena da ordem de 5 a 6 .

Duas fórmulas são usadas no calculo da espessura S das paredes do reator .

As paredes espessas devem satisfazer a relação

$$2\,(S - C) \geq 0{,}5\,D \qquad (V.1.1)$$

onde C é chamado margem ou coeficiente de segurança , que pode incluir a segurança contra a corrosão . É um parametro experimental .

Um reator de parede espessa é projetado usando a fórmula

$$s = \frac{p_1 D}{2\sigma^* \eta\varphi - p_1} \qquad (V.1.2)$$

onde p_1 = é a pressão calculada (kgf/cm^2),

σ^* = tensão nominal permissível ,

η = com valor entre 0,75 e 1 é um coeficiente de correção que leva em conta o tipo e o uso do vaso ,

φ = com valor entre 0,7 e 1 , é o coeficiente que contem o efeito dos pontos soldados .

O reator é de parede fina quando

$$\gamma = \exp (p / \eta \sigma^*) - 1 \leq 2 \qquad (V.1.3)$$

Neste caso , a espessura da parede é dada por

$$S = \gamma (0,5 D + C) + C' \qquad (V.1.4)$$

A tabela (V.1.2) dá a espessura tipica da parede do reator para o aço comumente usado em autoclaves .

Tabela V.1.2 - Espessuras calculadas (aço Kh18N10T - norma russa)

D, cm	p_1 , kgf / cm^2	T , °C	S , cm
3	1320	400	3
20	500	400	5,1

Como já foi mencionado , no método hidrotermal são usadas soluções ácidas ou alcalinas e evitar a corrosão da parede do vaso se torna um problema ; em geral se usa um revestimento adequado inerte às caracteristicas do meio de crescimento .

VI. MONTAGEM DE UMA AUTOCLAVE NO NOSSO LABORATÓRIO

O equipamento para obtenção de cristais (mono ou policristal) pelo método hidrotermal opera em ambientes de alta temperatura (500°C) e alta pressão (2000 atm) ; esta autoclave foi projetada para as especificações vistas acima e testada para grande duração de trabalho . A autoclave consiste de um vaso de pressão para trabalho à quente durante um longo período de tempo, e devido a estas características a espessura da autoclave torna-se o principal fator do projeto .

No presente caso , $\sigma^* \sim 85$ Kgf/mm^2 , $\eta \sim 0{,}85$, $\varphi \sim 0{,}85$. As dimensões da autoclave são:

a) D = 21,8mm^2 ,

b) L = 350 mm ,

c) área externa de 350 x 100 mm^2.

A figura a seguir mostra o modelo de autoclave que foi projetado e construido para a síntese hidrotermal e ; consta de :

- corpo principal ,
- revestimento da câmara de crescimento ,
- sistema de fixação das sementes e câmara para nutrientes ,
- conjunto embolo , anel selante e espaçador ,
- porca principal ,
- trava ,

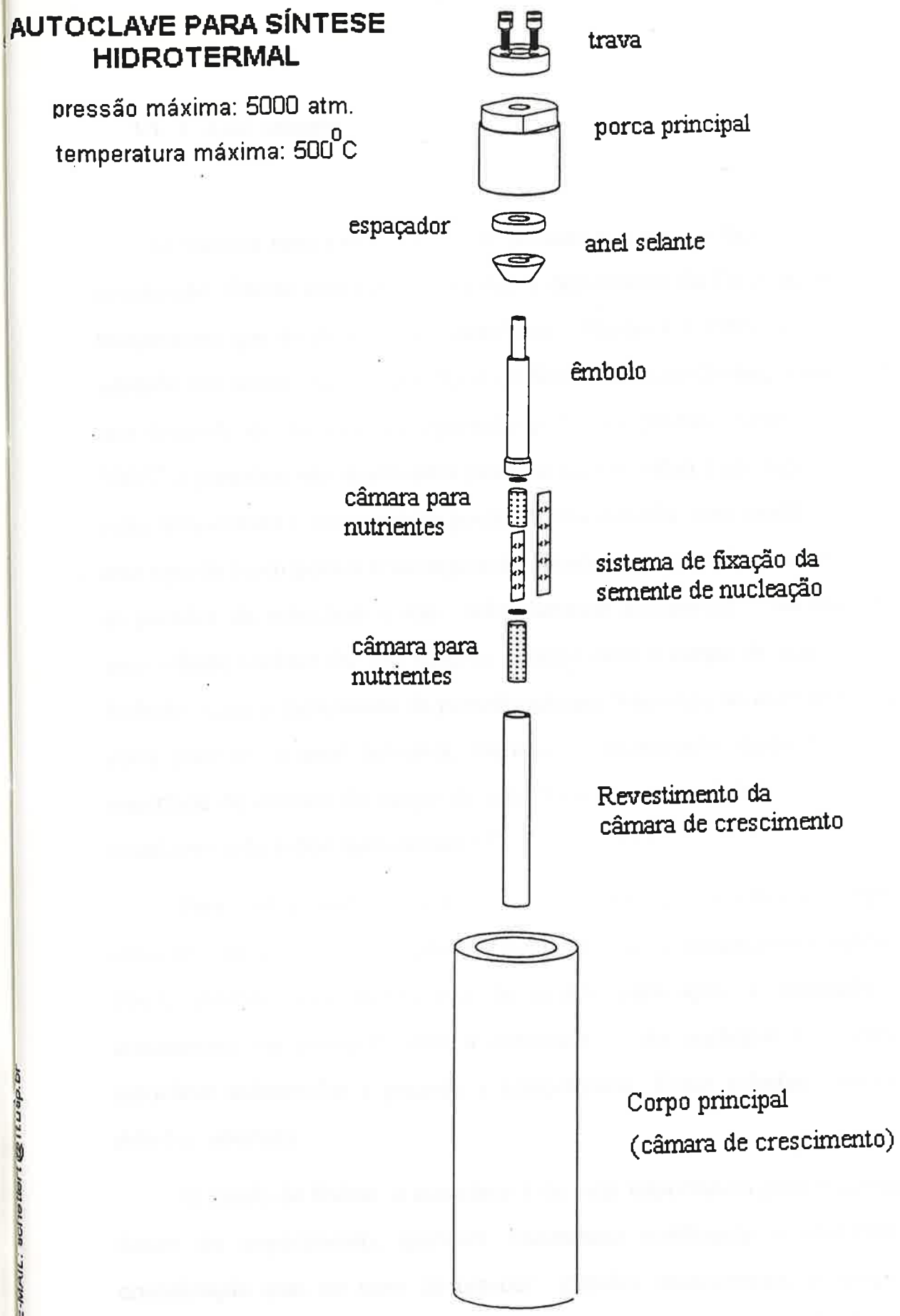


Figura VI.1 - Autoclave projetado e construído por Schettert no IFUSP para a Síntese Hidrotermal.

VI. 1. Anel selante

O sistema para evitar a fuga da pressão é o mais crítico neste tipo de construção. Existe uma série de modelos dependente da faixa de pressão e temperatura que se deseja em experiência (Itterbeck (1965)) . O modelo adotado em nosso experimento foi o de Bridgman com O-ring auto selante, que dependendo da faixa de operação pode ser plástico (temperaturas ate 300°C e pressões não muito altas pode-se usar o teflon) até ligas metálicas (alta temperatura), normamente possui forma circular com perfil triangular, este tipo de feixo possui a vantagem de submeter pressão lateralmente sobre as paredes da autoclave e não sobrecarregar axialmente . Inicialmente o anel selante (cobre) faz um simples contato com o corpo da autoclave e o êmbolo , com o incremento da pressão interna transmite ao anel de vedação certa pressão, a qual deforma(extruda) produzindo desta forma uma superfície de contato do corpo da autoclave com o anel de vedação (cone-cone),este selo é dito auto-selante (Hartman (1973)).

Para evitar qualquer fuga o encaixe entre a selagem e o corpo da autoclave deve ser o mais preciso possível ; para temperaturas acima de 200°C deve-se usar lubrificante de grafite para após a operação de crescimento ser possivel abrir a autoclave , do contrário as partes da autoclave submetidas à pressão e temperatura ficam coladas , tornando dificil a abertura .

O modo de fechar a autoclave é de vital importância para assegurar o futuro do experimento, qualquer vazamento inutilizaria o processo de cristalização que, no caso de crescer grandes monocristais, o tempo de cristalização chega a durar semanas ou meses , motivo pelo qual , devemos

travar ao máximo a porca principal ao corpo da autoclave e, desta forma temos assegurado desde início uma pré - aperto no anel selante que, com o incremento da pressão interna na câmara de crescimento sofrerá mais aperto , auto-selando a câmara e assegurando desta forma que não ocorram vazamentos . Em alguns casos somente é notado o vasamento após a abertura da autoclave , inutilizando desta maneira um experimento de algumas semanas .

VI. 2. Materiais para autoclave

O material usado na confecção deste equipamento foi o aço de baixo carbono SAE 4340 (C: 0,38-0,43 ; Si: 0,15-0,35 ; Mn: 0,60-0,80 ; Cr:0,70-0,90 ;Ni :1,65-2.00 ; Mo :0,20-0,30 ; Villares ,1992). Este tipo de material limitou a operação da autoclave a temperaturas até 500° C (para temperaturas maiores deve ser usado ligas tipo Inconel ou outras), mas, o dimensionamento em termos de pressão nos permite trabalhar até 5000 atm sem que ponha em risco a operação , pois , o coeficiente de segurança adotado tornou a autoclave hiperdimensionada precavendo de qualquer acidente na sua operação .Quando se faz a solução da seleção do material da autoclave , deve-se levar em consideração a composição e o ataque que pode sofrer na autoclave pelos meios de crescimento do cristal , cujas condições de operação são extremas devido ao método hidrotrermal simular a gênese dos cristais como ocorre na natureza , como se sobre uma poça de àgua são depositadas toneladas de lava vulcânica , sob alta pressão e alta temperatura . Existe ainda o ataque sofrido no metal da autoclave como hidretação (hidrogenação) na camada interna da câmara de crescimento ,

devido à liberação de hidrogênio oriundo da reação dos compostos dentro do meio de crescimento.

Como já foi mencionado , nossa autoclave possui área externa de 350 mm x 100 mm com uma câmara de cristalização de 150 mm x 21,8 mm, valores estes que já levam em consideração o revestimento interno não corrosivo da autoclave que, para nossos experimentos de síntese de quartzo, foi utilizado aço inox possibilitando trabalho a altas temperaturas e para a síntese de zircônia foi usado o teflon pelo seu custo bem menor que o ouro ou a platina, mas, que também limitou a operação da autoclave em 300° C.

VI.3. Revestimento interno da camara de cristalização

A câmara de crescimento é um cilindro onde são colocados o nutriente e a semente . Ela é revestida internamente de teflon ou outros materiais , pois , dependendo da solução o meio pode ser ácido ou básico e , sua função é a de previnir a contaminação do material em crescimento com os radicais que são liberados pelo ataque da solução de crescimento com o material da autoclave. Abaixo apresenta-se a Tabela VI.3.1 de opções de revestimento e sua temperatura de trabalho é apresentada.

TabelaVI.3.1 - Materiais usados como revestimento interno da autoclave.

MATERIAL	T, °C	SOLUÇÕES
Titânio	550	Cloretos, Hidróxidos, Sulfatos, Sulfitos
Prata	600	Hidróxidos
Platina	700	Hidróxidos, Cloretos, Sulfatos
Teflon	300	Cloretos, Hidróxidos
Cobre	450	Hidróxidos
Grafite	450	Sulfitos
Quartzo	300	Cloretos
Niquel	500	Hidróxidos

VI. 4. Forno Vertical

O forno para aquecimento da autoclave foi feito usando como elemento conversor eletricidade-calor, uma resistência tipo A-1 Kanthal 3(Kanthal (1980)) de niquel-cromo, o que possibilita temperaturas da ordem de 1200° C apesar de que usaremos no máximo 550° C na placa aquecedora, onde a resistência foi montada. Como isolante do forno foi usado fiberfax da Carborundum; foi instalado um controlador de temperatura Indic - 50 da Robertshaw e, como unidade de potência, uma chave estática com capacidade de 20A; o termopar é do tipo alumel-cromel e foi instalado um termômetro digital para monitoração do gradiente ao longo do forno. A estrutura interna e externa do forno são feitas de aço e existe uma base interna feita de tijolo refratário.

Na primeira etapa do trabalho cristalizamos zircônia na forma de pó ultrafino (ordem de nanômetro) e, devido a isto, o arranjo do forno vertical atendeu a todas às necessidades . Para a produção de monocristais grandes (da ordem de centímetros) existe necessidade de um gradiente de temperatura o que é de vital importância em termos da dinâmica e cinética do processo, obtendo-se desta maneira, taxas de cristalização maiores, pois existe a necessidade de termos temperaturas distintas para a região de dissociação do material nutriente e a região de cristalização onde temos as sementes para nucleação.

A figura VI.4.1 mostra o conjunto autoclave - forno.

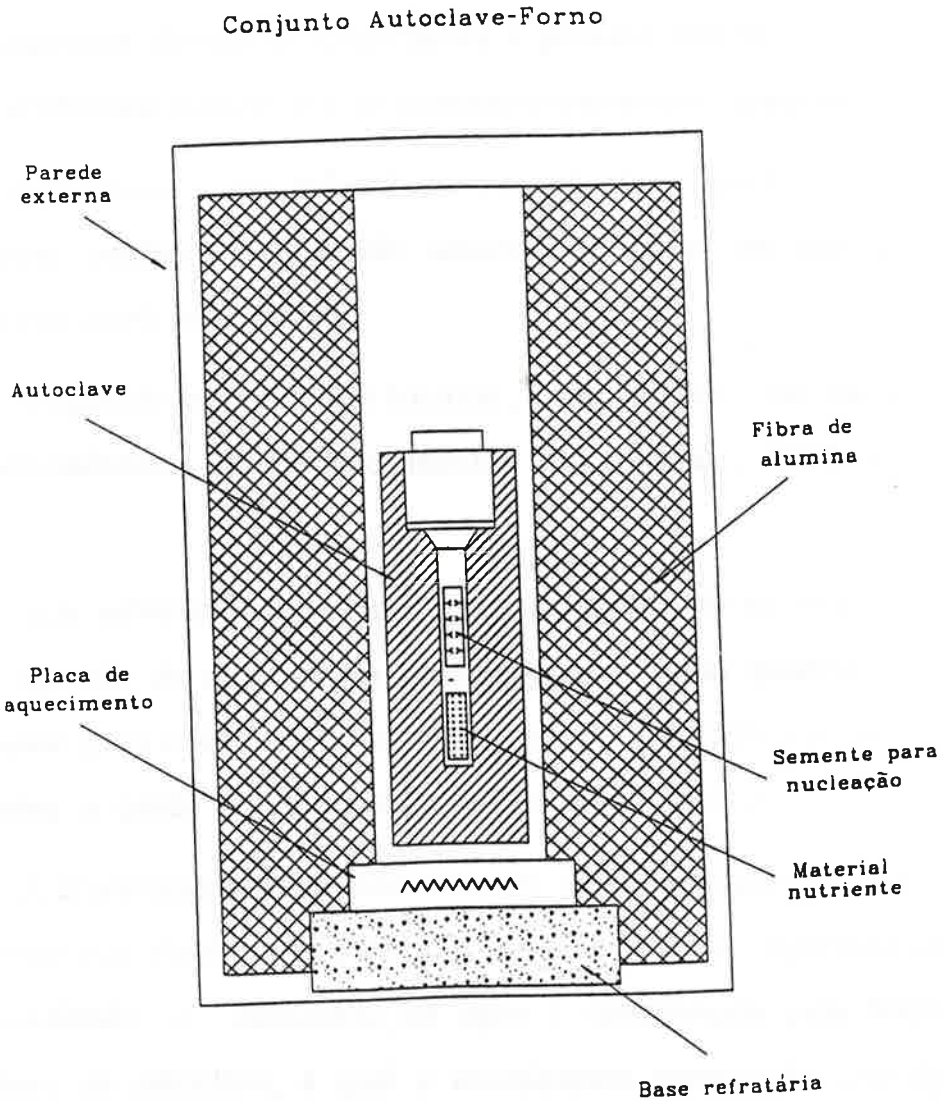


Figura VI.4.1 - Dimensões do forno: altura - 60 cm , diâmetro externo de 38 cm e interno (para autoclave) de 12 cm

V.8. Operação e controle

As caracteristicas de operaçào do equipamento hidrotermal requerem cuidados especiais devido às temperatura e pressao elevadas e tambem a algumas caracteristicas inerentes ao proceso como as que seguem :

i) os componentes inflamáveis ou explosivos devem ser operados com extremo cuidado , operando somente se todos as condições de segurança estiverem perfeitas ,

ii)quando componentes tóxicos , como o tálio , são usados para ligas supercondutoras feitas pelo metodo hidrotermal , tambem requer cuidado ,

iii)a autoclave deve ser um dispositivo inerte ao meio ácido ou alcalino , munido de uma prova de vazamentos como quando um meio ácido é usado para a síntese do cristal de esmeralda , tendo como um dos componentes o óxido de berílio que é extremamente tóxico .

A cristalização na autoclave ocorre por um incremento da pressão que é obtido nos sistemas hidrotermais, devido à água aquecida em um volume confinado. A densidade da àgua é determinada pela fração de volume livre da autoclave, a qual é inicialmente preenchida com água a temperatura ambiente. Um estudo detalhado do comportamento, volume específico e densidade da àgua foi feito por George K. Kennedy (1950) e, é com base nos dados deste estudo que podemos selecionar a quantidade de água, a temperatura do trabalho e a pressão desejada.

Abaixo tem-se um diagrama de H_2O x P x T para à água pura.

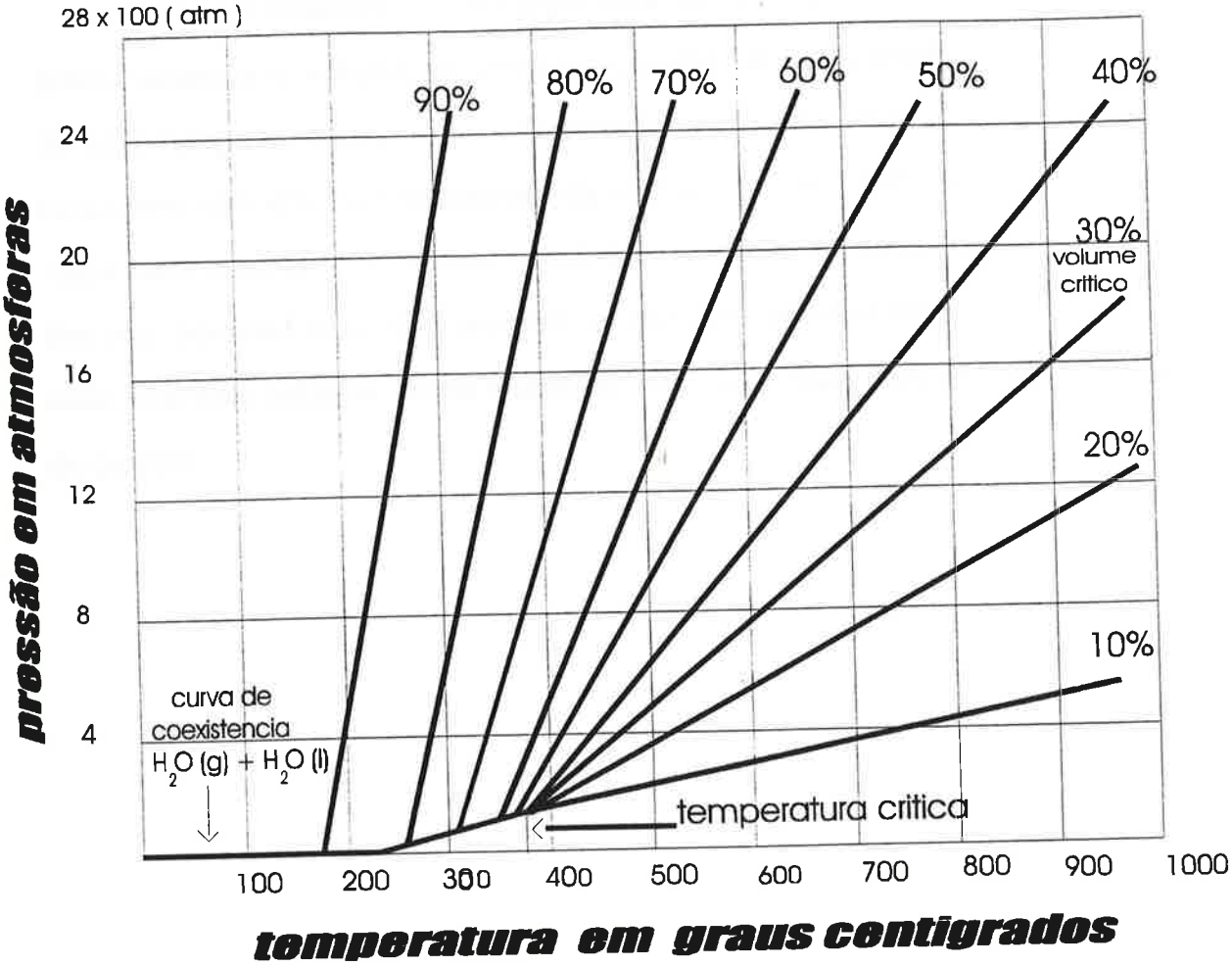


Figura VI.5.1 - Diagrama de Kennedy - Temperatura x Pressão x Volume de H_2O.

Quando é adicionado um composto à água chamado mineralizador , tem-se uma queda na pressão como demonstra estudos anteriores de Laudise (Gilman (1963)). Desta forma faz-se necessário um conjunto de experimentos (testes) para acertar a pressão(estimativa) em que se deseja

ocorrer a síntese (cristalização) da solução.

Os testes realizados, para segurança na operação da autoclave, foram feitos variando o volume da água na câmara de crescimento (20%, 50%, 80%), o tempo no qual foi mantida a pressão fixa (6 h, 8 h , 20 h e 120 h), bem como variação na temperatura da operação (200°, 250°, 300° e 400° C). Após cada corrida-teste, houve medida no volume de água da câmara para detectar possível fuga da pressão, o que não ocorreu nos testes iniciais, onde a pressão máxima foi da ordem de 2000 atm., ideal para sintetizar cristais de quartzo.

VII. OBTENÇÃO DE CRISTAL DE QUARTZO E DE ZIRCÔNIA POLICRISTALINA

O quartzo constitui aproximadamnete 12% da crosta terrestre, este cristal é um dióxido de silicio SiO_2 como estrutura fundamental SiO_4 tetraédrico na qual temos o átomo de sílicio com orbitais sp^3 e quatro oxigênios com orbitais p . Um átomo de oxigênio está ligado a dois de silicio ; isto estabelece a união de dois tetraedros vizinhos. O quartzo apresenta 60% de ligações do tipo covalente e 40% iônica e , também , pode se apresentar polimorficamente como quartzo-α , quartzo-β, tridimita, cristobalita, coesita e stishovita.(Ayta , W. E. F. 1995)

A sintese de monocristais de quartzo foi feitas com base em trabalhos de outros autores Hartman, P. ,(1973) ; Laudise, R. A.,(1962) ; Buison, X. et al (1994) ; Lafon, F. et al ; (1994) ; Roux, B. et al (1994) , que descrevem o equilíbrio de fase, a solubilidade (do quartzo) e a cinética da cristalização.

O quartzo é um material com uma transição de fase sólido-sólido de α para β que ocorre a 573° C. Este é o principal motivo para sua síntese em meio hidrotermal, no qual se consegue obter quartzo-α como uma fase sólida e termodinamicamente estável. A água , em meio hidrotermal , possui ponto crítico de 374°C, a partir do qual temos somente a água em forma de gás (Laudise (1985)), neste meio ocorre a síntese de quartzo, com temperaturas da ordem de 400° C e pressões de até 2000 atm. Nestas condições, consegue-se ter uma saturação congruente e, desta forma, o sistema possui condições para ter um equilíbrio de fase, no qual a síntese do quartzo é conseguida.

O arranjo interno da câmara de cristalização serve para separar duas regiões, uma de dissociação do material nutriente e outra de cristalização. A câmara onde é posto o material nutriente (dissociação) deve possuir área vazada, ou seja, ela é perfurada da ordem de 2 a 10% da área deste compartimento (Lafon et al (1994)), isto devido a esta câmara estar na região com maior temperatura dentro da câmara de cristalização, o que promove uma maior solubilidade do quartzo, que se dissocia do nutriente e possui um fluxo de saída da câmara do nutriente, através da área de 2 a 10%. Com isto e com o gradiente de temperatura conseguimos obter uma região supersaturada, onde temos as sementes para nucleação. Este gradiente de temperatura promove o transporte do material dissociado (região saturada - câmara de nutrientes) para a parte superior de autoclave (supersaturada). Estudos detalhados deste transporte por convecção dentro da autoclave , foram conduzidos por B. Roux et al (1994), que fizeram simulações computacionais obtendo desta forma as melhores condições para o transporte do material nutriente e suas variáveis.

A orientação da semente para crescimento também é de importância para as taxas de cristalização (Gilman (1963)), e isto demonstra uma anisotropia que influencia o crescimento, que na direção (0001) possui as maiores taxas. Também a área do material nutriente é de importância para que se tenha uma taxa constante de dissolução, que não limita a taxa de crescimento; usualmente 5 vezes a área da semente deve ser a área que possui o material nutriente.

A preparação da semente ou sitio de nucleação (Petrov et al (1969)) é parte ou fragmento do cristal usado para crescer ou nuclear, Pode ocorrer uma polinucleação na camada intermerdiária (natural-sintético), devido a pontos quentes ou pequeno sitio de nucleação. Também sabemos

que em relação aos eixos (a, b,c,) de orientação as taxas são diferentes durante o crescimento.

Para a síntese de monocristais de quartzo , primeiro usamos a semente perpendicular ao eixo c , e depois paralela ao eixo c. A semente perpendicular ao eixo c possuia massa inicial de 0, 1236g e volume inicial de 46,64mm^3 ; a semente paralela ao eixo c possuia massa inicial de 0,3719g e volume inicial de 140,33mm^3 . Como material nutriente foram colocados 4.80g de policristais de quartzo com tamanho médio de 2 a 4 mm.

Nos experimentos de síntese de monocristais de quartzo as sementes foram cortadas a partir de amostras de quartzo natural usando uma serra diamantada . Foram feitos crescimentos em sementes orientadas em relação ao eixo **c** na perpendicular e na paralela.

A condição de crescimento de monocristais de quartzo foi preparada partindo de uma solução de 1 M NaOH , com 2 gradientes de temperatura um de 10°C e outro de 19°C (fig. VII.1), o tempo do experimento foi de 13 dias , a temperatura de dissociação de 388°C e as temperaturas de cristalização de 375°C e de 370°C . O volume de àgua foi de 80% e desta forma pelo diagrama de Kennedy temos pressão da ordem de 1500 atm.

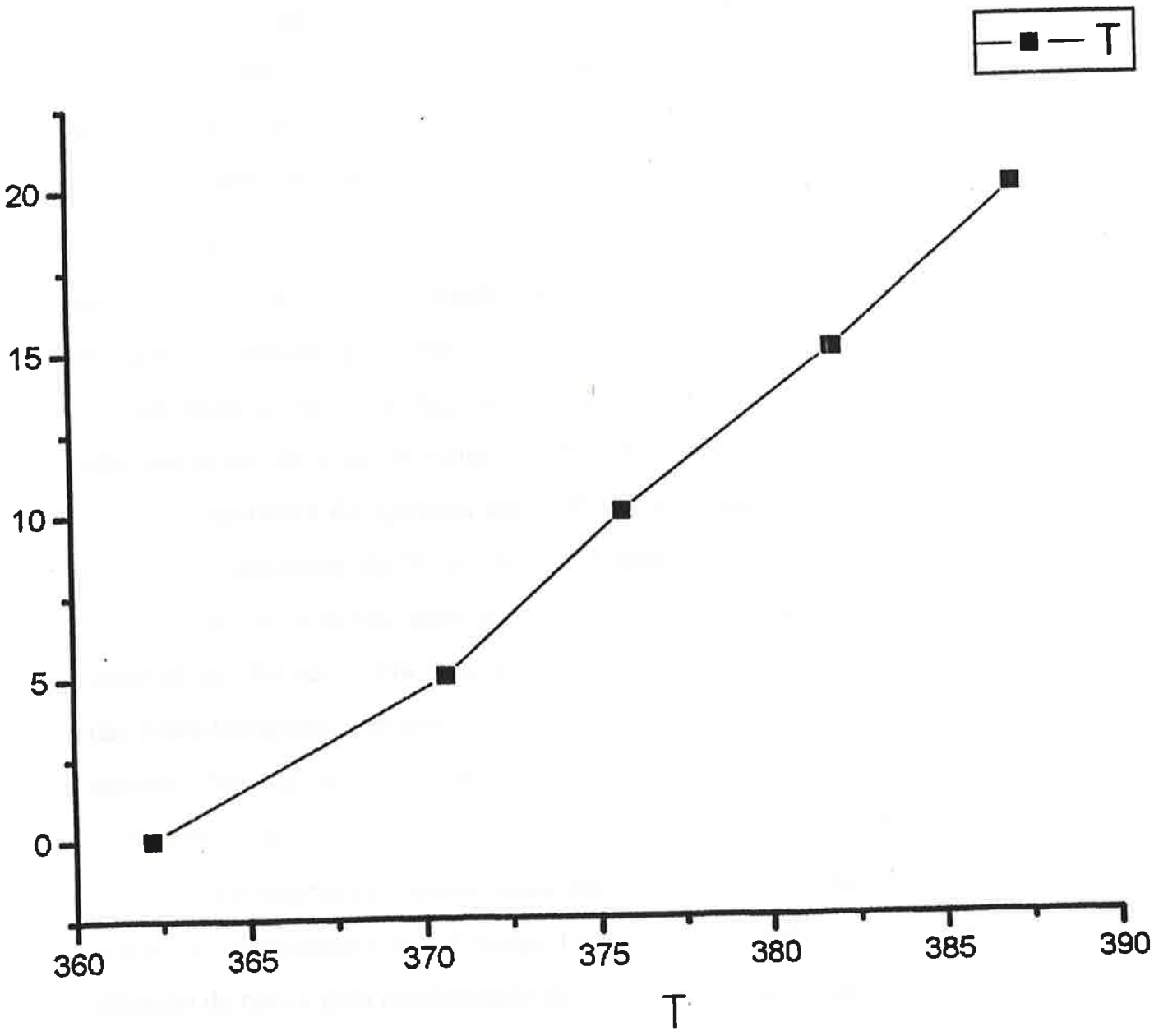


Figura VII.1 - Gradiente de temperatura -10°C e 19°C(gráfico)

Para a síntese da zircônia foram feitas 3 experimentos de cristalização : a partir de uma solução de hidróxido de zircônia para 2 experimentos, e para o terceiro, foi usado o oxicloreto de zircônia, os quais foram preparados de maneira distinta para cada experimento . No final, a autoclave é resfriada por imersão em água com gelo. Desta maneira tentamos manter as fases dentro da câmara de crescimento.

Após o resfriamento da autoclave , o material era retirado e seco e, em seguida, era feita a difração de raio-x a fim de determinarmos as estruturas cristalinas presentes . No primeiro experimento o material inicial foi hidróxido de zircônia (8g), que foi submetido à secagem, pesagem e o adicionamento de água de volume 81% da câmara de crescimento (36,5 ml). A temperatura foi ajustada em 300° C o que possibilitou uma pressão, segundo o diagrama de Kennedy ,da ordem de 900 atm.. O tempo do experimento foi 4 horas, após o que resfriamos a autoclave e retiramos o material que foi seco . Foi feita a difração e conseguimos localizar os picos das fases tetragonal e monoclinica, o que confirma os resultados de outros autores . No segundo tratamento hidrotermal foi usado 1 mol/l de solução, Com esta proporção inicial podemos tratar 11,08 g de $Zr(OH)_4$ com as seguintes características: temperatura em 250° C, pressão de 1000 atm e o tempo do experimento de 7,5 horas. O material retirado foi seco e feito a difração de raio-x para confirmação das fases cristalinas, o que se confirmou no difratograma. Para o terceiro experimento, partimos de um precipitado de oxicloreto de zircônia com hidróxido de amônia (Tani et al (1983)); Foi feito a secagem e o tratamento hidrotérmico nas seguintes condições: temperatura de 250°C e tempo de corrida de 19:00 hs a uma pressão de 1000 atm. Após isto, foi feita a filtragem e a secagem do material que, em seguida, foi submetido à difração de raio-x. Neste caso, os picos

relacionados a fase monoclínica aumentaram em comparação com os anteriores, e não podemos afirmar que isto se deu devido ao maior tempo de experimento , Tendo sua cinética e dinâmica aumentadas ou devido à preparação a partir de outro composto que não o hidróxido de zircônia.

VIII - RESULTADOS E CARACTERIZAÇÕES

Ao término do experimento foram obtidos os seguintes resultados : (a)com a semente cortada perpendicular ao eixo c , foi obtida uma massa final de 0,2292g e volume final de 86,49mm^3 . Houve portanto um acrescimo de massa de 0,1056g , 39,85mm^3 de volume .Desta forma houve um acréscimo de 85,44% ou seja 9,432 X 10^{14} moleculas de SiO_2 armadilhadas por segundo .(b) com a semente cortada paralela ao eixo c, a massa final foi de 0,5115g e volume final de 208,11mm^3 .A massa crescida foi de 0,1396g , 67,78mm^3 de volume, com aumento percentual de 48,30% ou seja 1,60 X 10^{15} moleculas de SiO_2 armadilhadas por segundo . Foram feitas as caracterizações de difração de raio - x para determinar os parâmetros de rede e confirmar a cristalinidade do quartzo .A fluorescência a raio-x possibilitou uma análise semi-quantitativa dos elementos componentes , bem como , tambem das impurezas (Fe_2O_3 - vide tabela de fluorescência) .A fotomicroscopia , figuras VIII.1.1 e VIII.1.2 , nos possibilitou uma observação da interface natural - sintético e tambem o tamanho e forma do quartzo crescido (da ordem de 5 mm) . Por último as micrografias feitas no microscópio eletrônico de varredura possibilitou observar detalhes da superficie do quartzo na escala de microns , figuras VIII.2.1 VIII.2.2.

Na zircônia foram feitas as difrações de raio - x para cada amostra obtida , a fim de determinarmos as fases presentes , obtendo desta maneira três difratogramas que concordam com os de outros autores mencionados anteriormente , figuras VIII.5.1 ,VIII.5.2 e VIII.5.3.

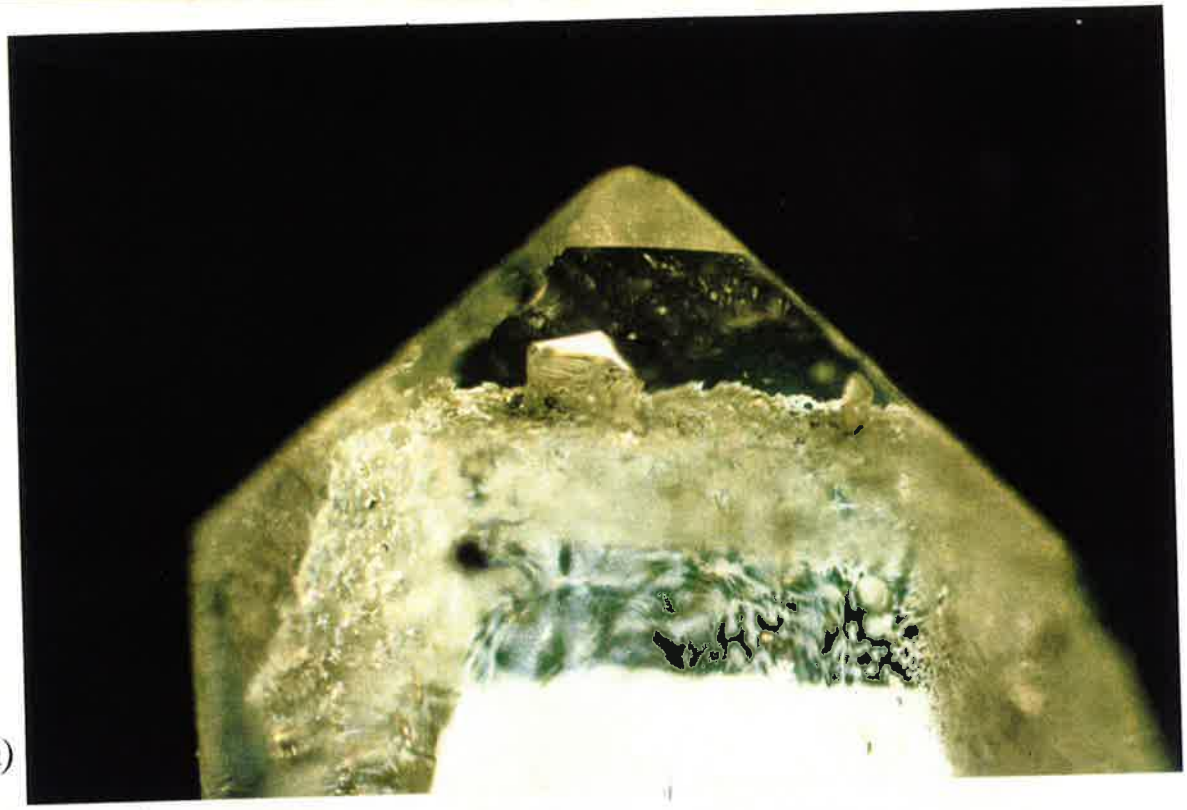
As figuras VIII.1.1 , VIII.1.2 , VIII.2.1 , VIII.2.2 , VIII.3 e VIII.4 são as caracterizações de fotomicroscopia ,micrografia , difração de raio-x e

fluorescência de raio-x para o quartzo hidrotermal e , as figuras VIII.5.1, VIII.5.2 e VIII.5.3 corespondem a difração de raio-x da zircônia obtidas pelo método hidrotermal .

VIII.1- Fotomicroscopio,

Figura VIII.1.1 - Fotomicroscopia obtida no Axioplan, o comprimento horizontal representa 5mm

a)



b)

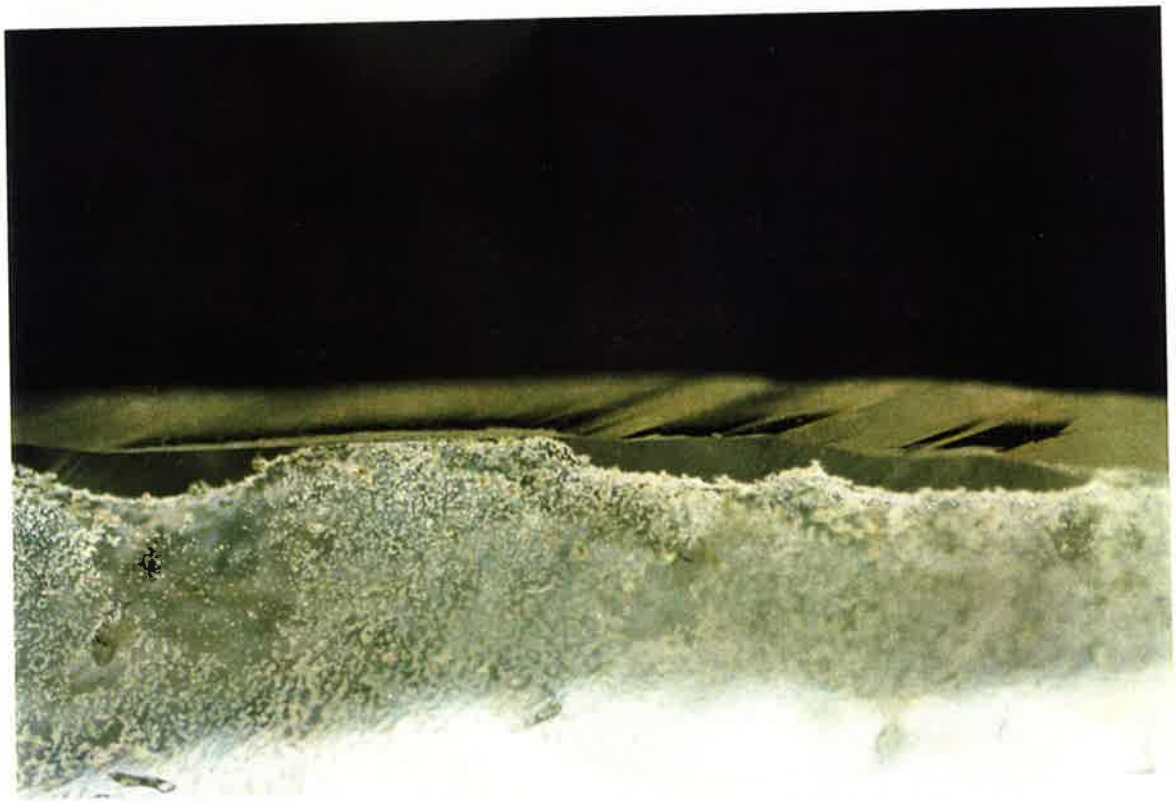


Figura VIII.1.2 - detalhe dos pontos quentes onde temos polinucleação na interface natural -sintético muito provavel devido a material não polido , a) extremidade do cristal e b) interface do crital

VIII.2 -Micrografias ,

a)

b)

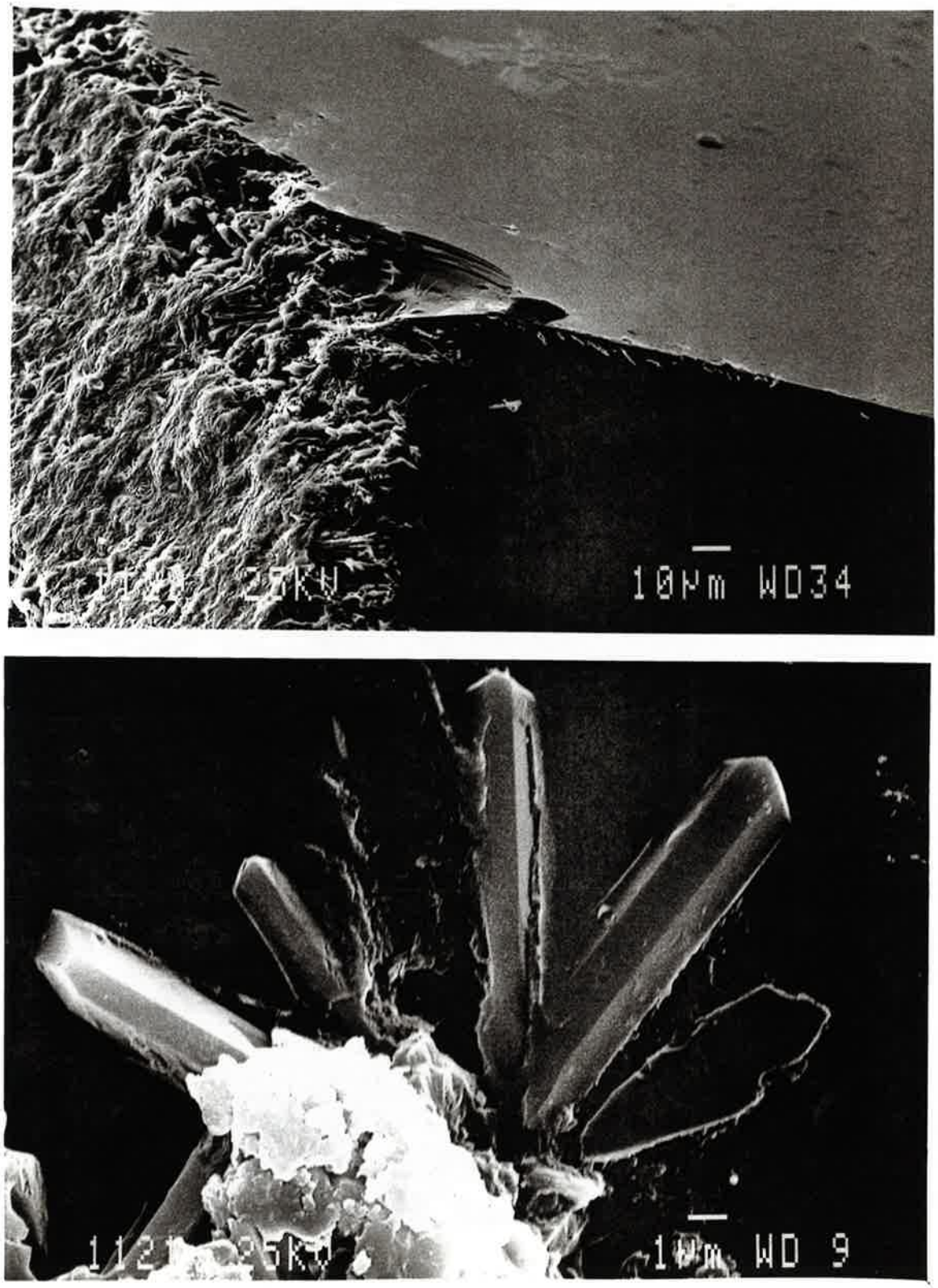


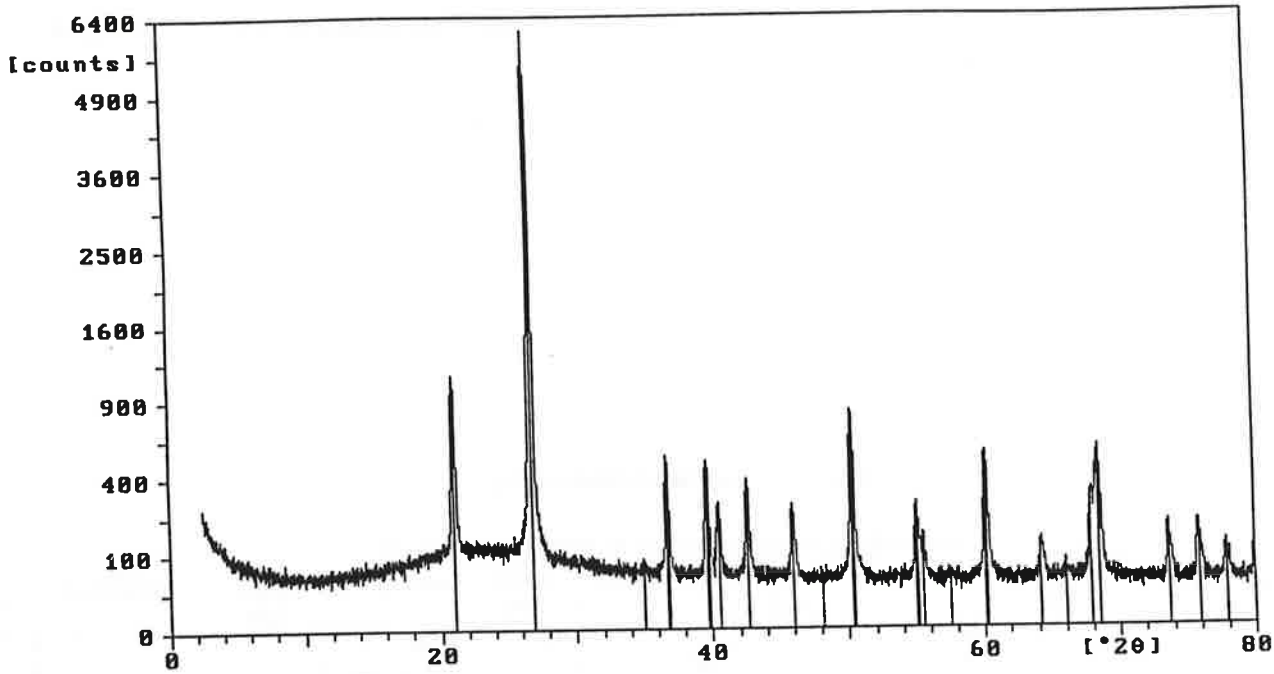
Figura VIII.2.1.- Micrografias feitas no MEV - a) encontro de três faces do cirstal , b) observação dos detalhes de superficie detalhes de superficie

a)

b)

Figura VIII.2.2.-observação dos pontos quentes- escala micrometrica a) e ampliação destes pontos quentes

VIII.3 - Difração raio-X,



a) IF-P-QZ.RD IF-P-QZ.DI

Si O2
Silicon Oxide
Quartz, low, syn
Hanawalt 3.34/X 4.26/2 1.82/1 1.54/1 2.46/1 2.28/1 1.37/1 1.38/1 2.13/1 2.24/1

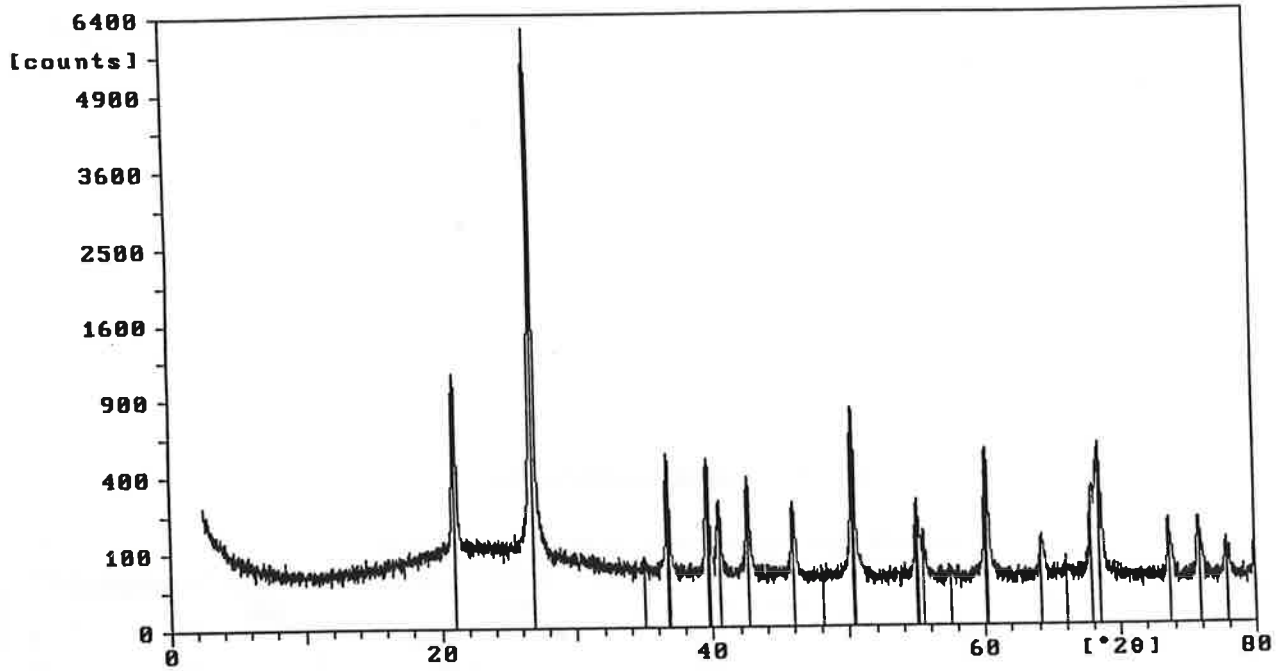
Lambda 1.540598
Sys. Hexagonal
SG P3121 PS hP 9.00
a 4.9133 b c 5.4053
_ ß _

A 1.1001 C Z 3
Dx 2.656 Dm 2.649 V 113.00
F(N) 76.6 M(20) 133.4 I/Ic 3.6
d-sp Diffractometer
Int Diffractometer
Total d's 39
Color Colorless
b) Temp Pattern at 25 C.

d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
4.257	22	1	0	0	1.659	2	1	0	3
3.342	100	1	0	1	1.608	1	2	1	0
2.457	8	1	1	0	1.541	9	2	1	1
2.282	8	1	0	2	1.453	1	1	1	3
2.237	4	1	1	1	1.418	1	3	0	0
2.127	6	2	0	0	1.382	6	2	1	2
1.979	4	2	0	1	1.375	7	2	0	3
1.817	14	1	1	2	1.371	8	3	0	1
1.802	1	0	0	3	1.288	2	1	0	4
1.671	4	2	0	2	1.255	2	3	0	2

Figura VIII.3.- Difratograma do quartzo a) e comparativo com sintetico b) (parametros)

VIII.3 - Difração raio-X,



a) IF-P-QZ.RD IF-P-QZ.DI

Si O2
Silicon Oxide
Quartz, low, syn
Hanawalt 3.34/X 4.26/2 1.82/1 1.54/1 2.46/1 2.28/1 1.37/1 1.38/1 2.13/1 2.24/1

Lambda 1.540598
Sys. Hexagonal
SG P3121 PS hP 9.00
a 4.9133 b c 5.4053
_ ß _

A 1.1001 C Z 3
Dx 2.656 Dm 2.649 V 113.00
F(N) 76.6 M(20) 133.4 I/Ic 3.6
d-sp Diffractometer
Int Diffractometer
Total d's 39
Color Colorless
Temp Pattern at 25 C.

d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
4.257	22	1	0	0	1.659	2	1	0	3
3.342	100	1	0	1	1.608	1	2	1	0
2.457	8	1	1	0	1.541	9	2	1	1
2.282	8	1	0	2	1.453	1	1	1	3
2.237	4	1	1	1	1.418	1	3	0	0
2.127	6	2	0	0	1.382	6	2	1	2
1.979	4	2	0	1	1.375	7	2	0	3
1.817	14	1	1	2	1.371	8	3	0	1
1.802	1	0	0	3	1.288	2	1	0	4
1.671	4	2	0	2	1.255	2	3	0	2

b)

Figura VIII.3.- Difratograma do quartzo a) e comparativo com sintetico b) (parametros)

VIII.4 - Fluorescência de raio-X ,

c:\superq\data\quartzo0.pks

Concentrations in sample Quartzo Sintético

	Compound	Conc. (%)	Compound	Conc. (%)	Compound	Conc. (%)	Compound	Conc. (%)	Compound	Conc. (%)
1			CaO	~~1.34~~	Zr		Nd		Hg	
2	H		Sc		Nb		Pm		Tl	
3	He		Ti		Mo		Sm		Pb	
4	Li		V		Tc		Eu		Bi	
5	Be		Cr2O3	0.083	Ru		Gd		Po	
6	B		Mn		Rh		Tb		At	
7	C		Fe2O3	0.413	Pd		Dy		Rn	
8	N		Co		Ag		Ho		Fr	
9	O		NiO	0.127	Cd		Er		Ra	
10	F		CuO	0.021	In		Tm		Ac	
11	Ne		ZnO	0.012	Sn		Yb		Th	
12	Na		Ga		Sb		Lu		Pa	
13	Mg		Ge		Te		Hf		U	
14	Al2O3	0.123	As		I		Ta		Np	
15	SiO2	96.158	Se		Xe		W		Pu	
16	P2O5	~~1.558~~	Br		Cs	0.033	Re			
17	S		Kr		Ba		Os			
18	Cl		Rb		La		Ir			
19	Ar		Sr		Ce		Pt			
20	K	0.132	Y		Pr		Au			

Figura VIII.4 - Análise semi-quantitativa dos componentes quimicos ,

VIII.5. Difratogramas da zircônia cristalizada em meio hidrotermal.

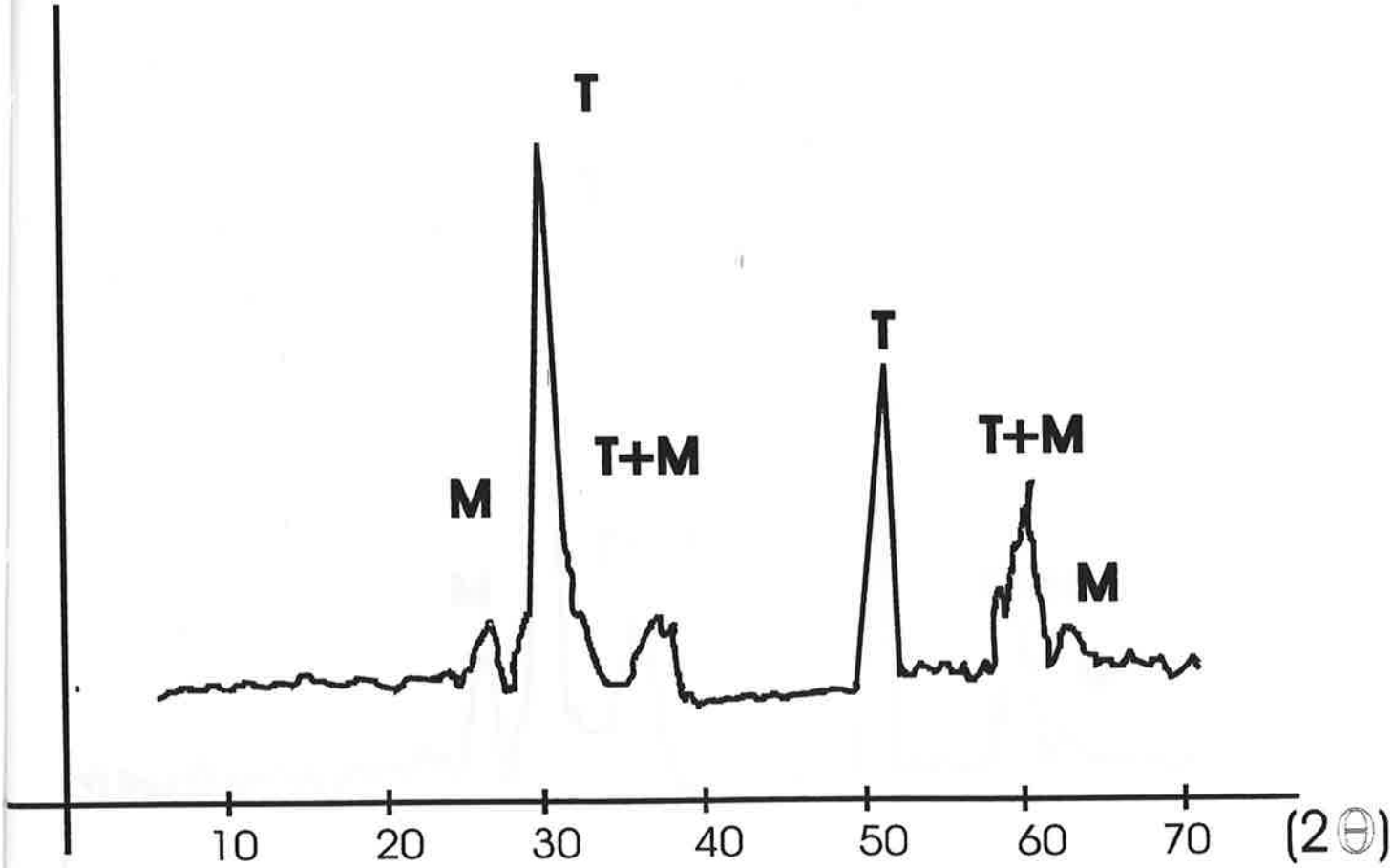


Figura VIII.5 .1. - Difratograma da zirconia - 1° Experimento.

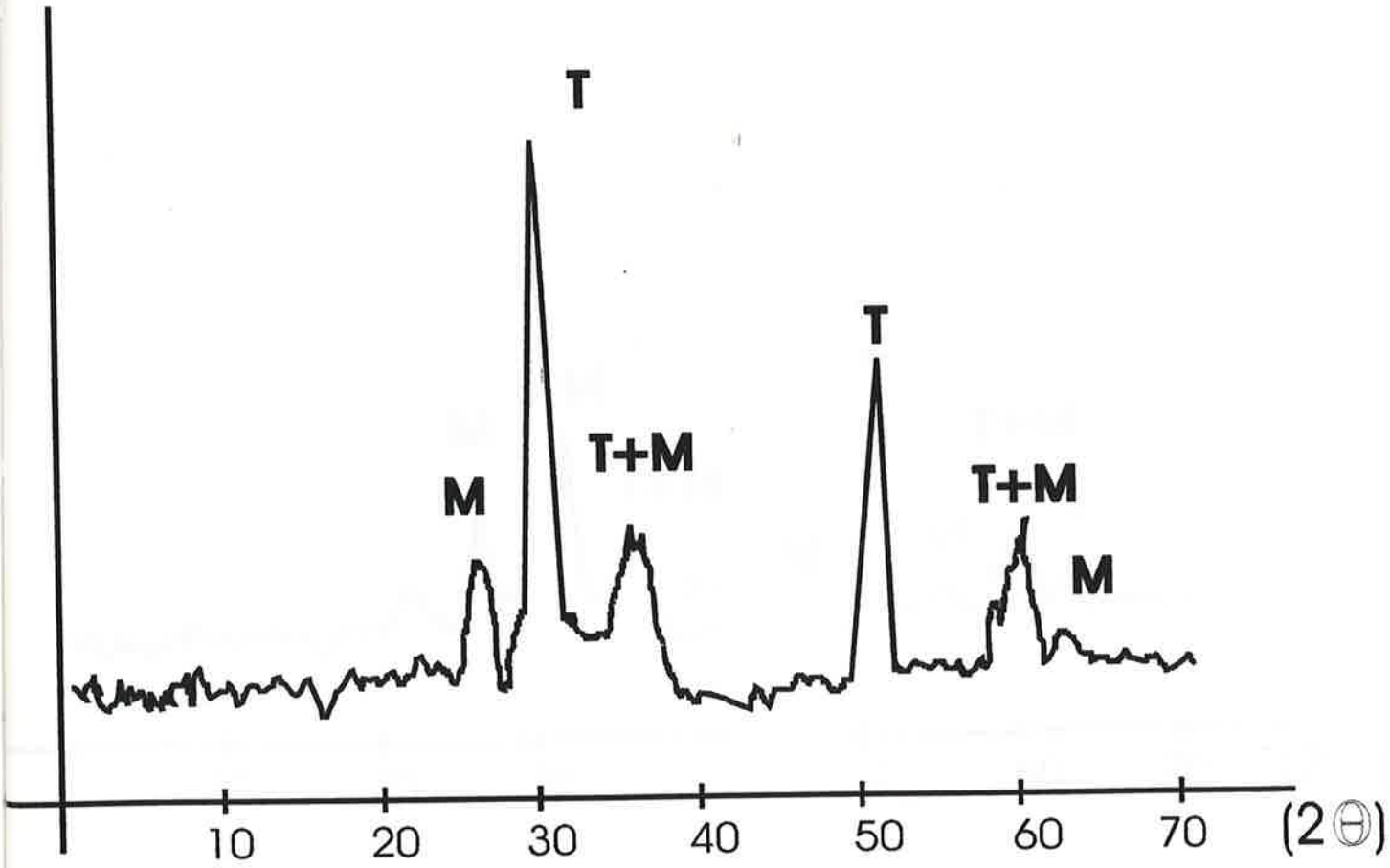


Figura VIII.5 .2. - Difratograma da zirconia - 2º Experimento

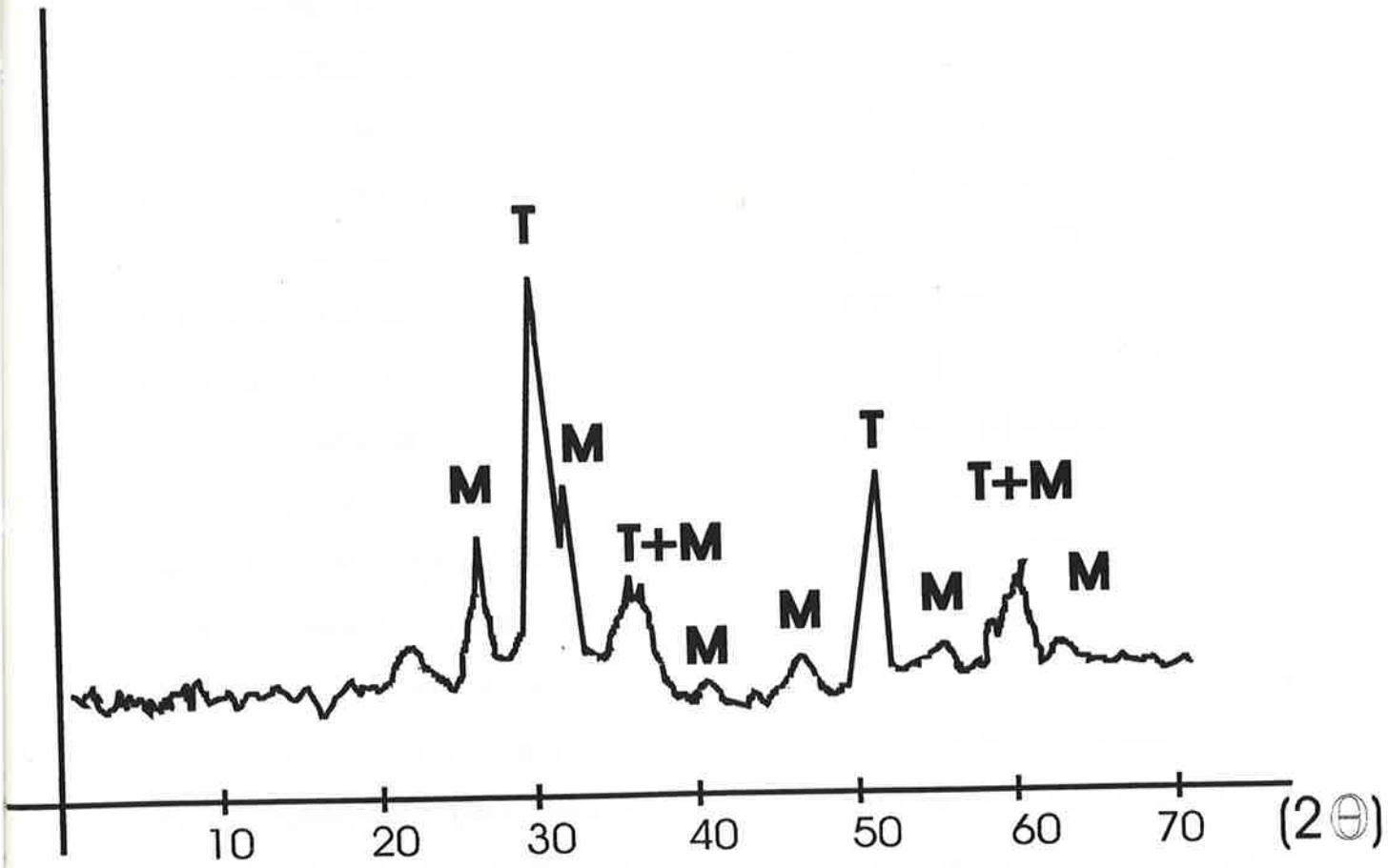


Figura VIII.5 .3. - Difratograma da zirconia - 3° Experimento

IX - CONCLUSÕES:

Foi completado a montagem e a operação segura com todas as suas diversas etapas desde a seleção do material até o teste operacional de uma autoclave para pesquisa laboratorial que , em linhas gerais , segue o projeto original de Bridgman , com um anel auto-selante , mas , com coeficiente de seguraça mais alto do que funcionaria à temperatura máxima de 500° C e pressão máxima de 5000 atm. Em relação ao método hidrotermal foi possível dominar as suas caracteristicas de operação e controle para a síntese de cristais puros ou dopados e , obtenção de cristais . Foram crescidos nanocristais de zircônia partindo de composições e soluções diferentes para cada amostra submetida ao tratamento hidrotermal e onde por difração de raio-x confirmamos a estrutura cristalina típica com as fases monoclínica e tetragonal de maneira igual a outros autores . Monocristal de quartzo também foi sintetizado e caracterizado por difração de raio-x , microscopia eletrônica de varredura e fluorescência de raio-x . A metodologia adotada para a síntese da zircônia nos permite , também , usar este procedimento para pesquisa de outros materiais já mencionados , partindo de soluções ácidas , basicas ou neutras , tanto para compostos inorgânicos como orgnicos.

Na síntese do quartzo foi obtido um cristal puro sem dopagem adicional , exceto por alguma contaminação inerente devido à propria autoclave (v. fluorescência a raio-x) .No quartzo podemos ainda confirmar a variação da taxa de crescimento de acordo com a orientação cristalográfica onde a semente que foi preparada perpendicular ao eixo c

teve sua massa acrescida de 85,44% passando de uma massa inicial de 0,1236g para 0,2292g e na semente que foi cortada paralela ao eixo c somente 48,30% de massa acrescida com a massa inicial de 0,3719g passando para 0,5115g que comprova um anisotropia existente durante o crescimento (vide dados obtidos) , os cristais de quartzo obtidos são de dimensões macroscopicas da ordem de 5mm (13 dias de crescimento) e na caracterização por microscopia eletrônica podemos observar "pontos quentes "que são pequenos sítios de nucleação (somente nos locais onde a semente não foi polida).A difração de raio-x confirma a síntese do quartzo e a fluorescência ao raio-x nos permitiu uma análise semi-quantitativa dos elementos componentes do quartzo e tambem as impurezas . Esses resultados são prova de que a autoclave satisfaz, plenamente, as condições de crescimento de cristais pelo método hidrotermal e tambem seu estudo para o desenvolvimento de materiais.

X. TRABALHOS FUTUROS

1) Montagem de mais uma (ou duas) autoclaves com câmara de crescimento de 3 cm de diâmetro e 30 cm de altura para obtenção de monocristais de alguns centimetros .

2) Crescimento de monocristais de :

a) 95 SiO_2 : 5 GeO_2 , 90 SiO_2 : 10 GeO e de GeO_2 para comparar suas propriedades óticas com as de respectivos vidros (filmes finos) estudados por Hosomo et al (1992) , Nishi et al (1995) e Nishi et al (1996) .

b) Al_2SiO_5 (andaluzita) e LiAl $(SiO_3)_2$ (espodumênio) , cujas formas cristalinas cristalinas naturais brasileiras estão sendo investigadas por um mestrando no grupo ;

c) quartzo com concentrações controladas de Al , Fe e Li ou Na , para comparar com os quartzos naturais , que vem sendo investigados no grupo , há mais de quinze anos .

3) GeO_2 dopados com al e Li para o estudo de :

a) propriedades óticas (absorção ótica , AO) ,

b) luminescência termica (TL) e oticamente estimulada (OSL) ,

c) ressonância paramagnética eletrônica para juntamente com as medidas de AO , TL e OSL ; identificar defeitos devidos a Al e Li e seu papel na emissão TL e OSL .

4) Crescimento de filmes finos com o método hidrotermal .

Esse trabalho será usado para nosso doutoramento .

XI. BIBLIOGRAFIA

AYTA. W. E. F. ,(1995) ; **Tese de mestrado apresentado ao IFUSP.**

BRIDGMAN, P. W. (1925) - **Proc. Am. Acad. Ants. Sei**, 60, 305

BUISON, X.; ARNAUD, R.; (1994) ,**Journal de Physique**. Vol 4, C2, 25-32

CHEN , Q.W., QIAN , Y. T. , CHEN, Z.Y. ; TANG , K.B., (1994),**Physica C** , 224-228 .

CORTEZÃO, S. V. (1996) - **Tese de mestrado apresentado ao IFUSP**

CZOCHRALSKI, J. (1918) - **Z, Phy. Chem**. 92, 219

DAWSON , W .J . ; (1988) , **Ceramic Bulletin** , vol. 67 , no. 10 , 1673 -1678

FOWLER, R. H. , GUGGENHEIM ,E. H. (1939), Cambrige, Chap. VII **Statistical Thermodynamics** ,Cambridge University Press.

FRANK , E.U. ; (1956) ,**Zeitschrift für Physikalische Chemie** , Neu Folge , Bd. 6 , S. 345 - 355 .

FUENZALIDA , V. M. ; PILLEUX , M. E. ; (1995) , **J. Mater. Res.,** vol 10, no 11, 2749-2754, NOV.

GAMARRA, L. Z. (1996) - **Tese de mestrado apresentado ao IFUSP.**

GILMAN, J. J.; (1963), **The art and Science of Crystal Growth,** Wiley

GUTZOW,I. ; SCHMELZER, J. (1995), **The Vitreous State** , Springer-Verlag, Berlin , Heidelberg

HARTMAN, P.; (1973), **Crystal Growth: An Introduction**. North Holhand

HIRANO , S. I. . ; (1987) , **Ceramic Bulletin** , vol . 66 , no. 9 , pg. 1342 -

1344 .

HIRANO ,S.; TAKAHASHI , S.; (1986) ,**Journal of Crystal Growth** ,79 ,219-222

HOSONO,H.; ABE,Y. ; KINSER, D.L. ;WEEKS , R.A. ; MUTA ,K. ;KAWAZOE,H.; **Physical Review B ,** Vol 46 , n° 18 , Nov ,1992 , 11445-11451 .

IKEYA, M. (1993) - **New applications of electron spim ressonance**. World Scientific Publ. Co., Singapore.

ITTERBEEK ,A. van ; (1965) ,**Physics of High Pressures and Condensed Phase** ; North-Holland

JAMI, M. G.; Bossoli, R. B. and Halliburton, L. E. (1983), **Rev. B**27, 2285

KAMINSKII , A. A. ; VERDUN, H.R. ; KHAIDUKOV, N. M.; (1993), **Phy. Dokl**.,38(1) , 39-41 , January

KANTHAL AB . (1980) ;**The Kanthal Handbook;**

KARPINSKI , J. ; KALDIS , E. ; (1986) ;**Journal of Crystal Growth** ,79 ,477-483

KENNEDY, G. C.; (1950), **Am. J. Sci,** 248, 540

KENNEDY G. C. (1950), **Econ. Geol.** 45, 629

KOMARNENI,S. ; FREGEAN , E. ;BREVAL, E.; ROY, R. ; (1988) **American Ceramic Society** , 71(1), C26-C28 .

KYROPOULOS, S. (1926) - **Z. Anorg. Chem**. 154, 208

LAFON, F.; DEMAZEAU, G.; (1994) ,**Journal de Physique**. Vol. 4, C2,

177-182 .

LAUDISE , R. A.; (1985) , **Chemical & Engineering News** , vol 65 , pg. 30 - 43

LAUDISE, R. A.; (1962). **Progress in Inorganic Chemistry.** ed. by F. A. Cotton - Interscience, 1-47

LAUDISE R. A. (1959). **J. Am. Chem. Soc.**, 81, 562

LAUDISE, R. A. ; BALLMAN ,A.A. ; (1961), **The Journal of Physical Chemistry .** vol 65 , 1396 - 1400 .

LAUDISE, R. A. & NIELSEN J. W. (1961), in **Solid State Physics**, eds. Sertz F. & Turnbull D., Academic Press, N. Y. p. 149-222.

MC KEEVER, S. W. S. (1985) **Thermoluminescence of solids**, Cambridge V. Press, Cambridge

MOHALEN , N. D. S. (1990) - **Tese de Doutorado** , I.F.S.C. - USP , S. Carlos

NASSAU , K. ;(1980) ; **Gems Made by Man ;** Chilton Book Co.

NISHII, J.; YAMANAKA,H.; HOSONO,H.; KAWAZOE,H.;.; **Optics Letters** , Vol 21 , n° 17 , Sept ,1996 , 1360-1362 .

NISHII, J.; FUKUMI,K.; YAMANAKA,H.; KAWAMURA,K.; HOSONO,H.; KAWAZOE,H.; **Physical Review B** , Vol 52 , n° 3 , July ,1995 , 1661-1665

NISHIZAWA, H.; YAMASAKI, N.; MATSUOKA, K.; (1982). ,**Journal Am. Ceram. Soc.** Vol 65, n° 7, 343-346 .

PETROV, T.G. ;TERIVUS, E.B.; KASATKIN, A.P.; (1969) , **Growing**

Crystal from Solutions . Consultantes Bureau - New York

PFANN, W. G. (1952), trans. AIME, 194, 747

PYDA, W.; HABERKO, K.; BUCKO, M. M.;(1991), **Journal Am. Ceram. Soc.** vol. 74, n° 10 , 2622-29 .

REIS , S. T. ; (1993) . **Tese de menstrado apresentada ao IPEN** :

ROUX, B.; LOUCHART, O; TERHMINA, O.; (1994), **Journal de Physique**, Vol 4, C2, 3-11 .

SHTERNBERG , A.A. (1971) ; **Hidrothermal Syntesis of Crystals.** ed. Lobachev, A.N , Consultantes Bureau , N.Y. , p. 25-33.

SOMIYA, S.; HISHINUMA, K; NAKAI, Z.; ABE, M; AKIBA, T.; (1992),**Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** Vol. 249, 95-99 .

STOBER, F. (1925) - **Z. Krist,** 61, 299

STOCKBANGER, D. C. (1936) - **Rev. Sei. Inst**. 7, 133

SWIFT, H. R. (1947) - **J. Am. Cer. Soc.** 30,165

TANI, E. ; YOSHIMURA, M. ; SOMIYA , S. ; 1982 ,**J. Am. Cer. Soc.** ,65(5), C72 .

TANI, E.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S.; (1983) ,**Journal Am. Ceram. Soc.** Vol 66, n° 1, 11-14 .

TOYODA, S. & IKEYA, M (1991), **Geochem, J**. 25, 437.

TURNBULL D. (1965), **in Physics of non-crystaline solids, Proc. Int. Conf. Delft**, USA, ed. J. A. Prins, North-Holland Publ. Co. Amsterdam, p. 41

TURNBULL, D. (1956), in: **Solid state Physics**, ed. Leitz F. and Turnbull D. Vol. 3, p. 226-306, Acad. Press. N.Y.

VERNEUIL, A. (1902) - **C. R. Acad. Sei. Paris** 135, 791

VILLARES , (1992),**Aço para Construção Mecanica ;**

ZARZYCKI, J. (1991) ; **Glasses and the Vitreous State** , Cambridge University Press , Cambridge

ZEMANSKY M. W. (1957), **Heat and Thermodynamics**, Mc Graw-Hill Book Co., N.Y., p. 410.