UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

VIDROS POROSOS DE ALTO TEOR DE
SÍLICA PARA ARMAZENAMENTO DE REJEI-
TOS NUCLEARES-PREPARAÇÃO E CARACTE-
RIZAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE FASE ESPI-
NODAL.

PAULO CEZAR SANTOS VENTURA

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química
de São Carlos, para obtenção
do Título de MESTRE EM FÍSICA
APLICADA.

Orientador: Prof.Dr.Michel André Aegerter

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos, 1983

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____
PAULO CEZAR SANTOS VENTURA

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 22 DE dezembro DE 1983.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Michel André Aegerter - Orientador

Dr. Aldo Félix Craievich

Dr. Edgar Dutra Zanotto

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

A

Tanira

Rafaela

Rodolfo

e meus pais,

dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr.Michel André Aegerter, pela orientação, de
dicação e confiança depositada.

Ao Prof.Dr.Edgar Zanoto e ao Marcos Militão, do Departamento
de Engenharia de Materiais da UFSCAR, pela presteza e
ajuda durante todo o trabalho.

Ao CETEC-MG, nas pessoas do Dr.Rubem Braga, Dr.Fran -
cisco Borato, José Roberto Tavares e ao corpo técnico do setor
de Metalurgia, que contribuíram para a execução final dos tra-
balhos.

À Cristina pela presteza no seu atendimento.

Aos técnicos dos laboratórios, oficina mecânica e ofi-
cina de vidros do Departamento de Física e Ciência de Materiais
do IFQSC, em especial ao Edson Carlose ao Maurici, pelos serviços
prestados.

À Dayse, pela discussão, ajuda e amizade.

Aos colegas, pela amizade.

A realização desse trabalho tornou-se possível graças ao suporte oferecido pelas Instituições:

- Departamento de Física e Ciências de Materiais do IFQSC;
- Universidade Federal de Viçosa
- CAPES - Programa PICD
- CNEN (Processo nº 103.455/82)

ÍNDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	iv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
1 - Mecanismos de Separação de Fase	7
2 - Termodinâmica e Cinética da Separação de fase	10
3 - Tamanho da Microestrutura em função do tra- tamento térmico.....	22
CAPÍTULO III - MÉTODOS EXPERIMENTAIS	33
1 - Construção dos fornos	33
2 - Fabricação dos vidros	40
3 - Caracterização Mecânica dos vidros	43
4 - Estudo da Separação de fase	48
CAPÍTULO IV - RESULTADOS	60
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	84
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	88

RESUMO

Realizou-se estudos sobre o comportamento da separação de fase por decomposição espinodal de dois vidros borosilicatos de sódio fabricados em nosso Laboratório de Vidros, cujas composições em % por peso são: 8% Na_2O - 32% B_2O_3 - 60% SiO_2 (Vidro A) e 8% Na_2O - 27% B_2O_3 - 65% SiO_2 (vidro B).

A partir das fotografias de amostras dos vidros, obtidas por um Microscópio Eletrônico de Varredura, mediu-se o crescimento do tamanho médio $\bar{r}$ das microestruturas de menor fase em função do tempo de tratamento térmico (0-100 horas) e para várias temperaturas (580, 600, 620 e 640°C). Os resultados estão em concordância com a teoria de Lifshitz-Slyozov, que prediz um crescimento das microestruturas de menor fase controlada por difusão através da fase insolúvel tal que

$$\bar{r}^3 = A_0 t \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right).$$

A energia de ativação, ΔE e o termo pré-exponencial, A_0 , do processo de difusão foram determinados:

$\Delta E = 58,8 \text{ kcal/mol}$ e $A_0 = 8,42 \times 10^{21} \text{ \AA}^3/\text{h}$ para o vidro A e

$\Delta E = 92,6 \text{ kcal/mol}$ e $A_0 = 4,84 \times 10^{29} \text{ \AA}^3/\text{h}$ para o vidro B.

As curvas de distribuição dos tamanhos das microestruturas permitem-nos sugerir, para os vidros presentemente estudados, os tratamentos térmicos mais adequados para a absorção de rejeitos nucleares líquidos após a lixiviação da fase solúvel.

ABSTRACT

We have studied the phase separation behavior via spinodal decomposition of two sodium borosilicate glasses manufactured in our Glass Laboratory, having the following compositions in weight %: Glass A: 8% Na_2O - 32% B_2O_3 - 60% SiO_2 . Glass B: 8% Na_2O - 27% B_2O_3 - 65% SiO_2 .

The growth of the mean size $\bar{r}$ of the microstructure of the minor phase has been determined as a function of the time length (0 - 100 horas) and as function of the temperature (580, 600, 620 e 640°C) of the heat treatment by analyzing pictures of the glass sample taken with a Scanning Electron Microscope. The results are in good agreement with the theory of Lifshitz-Slyozov which predict a growth of the microstructure of the minor phase via a diffusion controlled process through the insoluble phase such that $\bar{r} = A_0 t e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$.

The activation energy ΔE and the pre-exponential factor A_0 of the diffusion process were found $\Delta E = 58,8$ Kcal/mol; $A_0 = 8,42 \times 10^{21} \text{ Å}^3/\text{h}$ for the glass A and $\Delta E = 92,6$ kcal/mol; $A_0 = 4,84 \times 10^{29} \text{ Å}^3/\text{h}$ for the glass B respectively.

The distributions curves of the microstructure size allowed us to suggest for the glasses under study the most adequate heat treatments to absorb after the leaching of the soluble phase.

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Variação dos parâmetros importantes, no desenvolvimento de Ardell com a fração de volume	30
Tabela II- Composição e peso dos vidros borosilicatos de sódio fabricados	41
Tabela III Valores de T_c e T_g para os vidros fabricados	41
Tabela IV - Comprimento de Correlação (λ) em função do tratamento térmico para o vidro A	54
Tabela V - Comprimento de Correlação (λ) em função do tratamento térmico para o vidro B	55
Tabela VI - Tamanho médio da Estrutura da menor fase em função do tratamento térmico (vidro E)	56
Tabela VII Tamanho médio da menor fase em função do tratamento térmico para o vidro A	66
Tabela VIII Tamanho médio da menor fase em função do tratamento térmico para o vidro B.....	67
Tabela IX - Fração de volume da menor fase	70
Tabela X - Constante da equação (26) em função da temperatura de tratamento térmico	71
Tabela XI - Número de regiões da menor fase por unidade de comprimento	73
Tabela XII Número de regiões da menor fase por unidade de área	76
Tabela XIII Larguras das distribuições	83

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Relação entre os estados vítreo, líquido e sólido...	4
Figura 2	- Separação de fase no sistema $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$	5
Figura 3	- Região de imiscibilidade do sistema $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$	6
Figura 4	- Variação do potencial químico com a concentração.	12
Figura 5	- Diagrama Temperatura - Concentração	13
Figura 6	- Variação da fração de volume com o tempo de tratamento térmico para a nucleação e crescimento	19
Figura 7	- Variação de fração de volume com o tempo de tratamento térmico para a decomposição espinodal	20
Figura 8	- Região de imiscibilidade	21
Figura 9	- Variação do parâmetro β com a fração de volume	31
Figura 10	- Variação dos parâmetros γ e ρ_m com a fração de volume	32
Figura 11	- Variação do parâmetro $\bar{\rho}$ com a fração de volume...	32
Figura 12	- Vista vertical do forno de fusão	34
Figura 13	- Vista horizontal do forno de fusão	35
Figura 14	- Vista do forno de tratamento térmico	36
Figura 15	- Fotografia do forno Global	37
Figura 16	- Fotografia dos controladores dos fornos de fusão	38*
Figura 27	- Fotografia de um forno de tratamento térmico e dos controladores	39
Figura 18	- Resfriamento do forno de recozimento	42
Figura 19	- Aparelho medidor da variação de comprimento durante a lixiviação	44
Figura 20	- Variação do comprimento durante a lixiviação para tratamento térmico a 600°C	45
Figura 21	- Variação do comprimento durante a lixiviação para tratamento térmico a 650°C	46
Figura 22	- Variação do comprimento durante a lixiviação para tratamento térmico a 675°C	47

Figura 23	-	Variação da temperatura do forno durante a colocação da amostra	51
Figura 24	-	$\ln \lambda \times \ln t$ para o vidro A	57
Figura 25	-	$\ln \lambda \times \ln t$ para o vidro B	58
Figura 26	-	$\ln \bar{n} \times \ln t$ para o vidro E	59
Figura 27	-	Separação de fase do vidro A	64
Figura 28	-	Separação de fase do vidro B	65
Figura 29	-	$\ln \bar{n} \times \ln t$ para o vidro A	68
Figura 30	-	$\ln \bar{n} \times \ln t$ para o vidro B	69
Figura 31	-	$\ln A(T) \times 1/T$	72
Figura 32	-	$\ln N_L \times \ln t$ para o vidro A	74
Figura 33	-	$\ln N_L \times \ln t$ para o vidro B	75
Figura 34	-	$\ln N_S \times \ln t$ para o vidro A	77
Figura 35	-	$\ln N_S \times \ln t$ para o vidro B	78
Figura 36	-	Curvas de distribuição: Vidro A - 580°C	79
Figura 37	-	Curvas de distribuição: Vidro A - 600°C	80
Figura 38	-	Curvas de distribuição: Vidro A - 620°C	81
Figura 39	-	Curvas de distribuição: Vidro A - 640°C	82

Capítulo I - INTRODUÇÃO

Existe uma certa quantidade de materiais que fundem - se formando líquidos de viscosidade muito grande. Estes líquidos, quando resfriados desde uma temperatura acima do ponto de fusão (ou ponto de congelamento) podem ou não se cristalizar. Essa cristalização ocorrerá se o resfriamento é lento, mas com um resfriamento rápido a temperatura pode então ser reduzida sem que ocorra a cristalização. A viscosidade do líquido aumenta, com a redução da temperatura, a valores muito altos de tal modo que o material é, aparentemente, um sólido. Este material sólido é comumente denominado vidro (Figura 1). Samuel Scholes⁽¹⁾ define o vidro como sendo um produto inorgânico de fusão que é resfriado a uma condição sólida sem cristalizar-se. Os vidros representam um estado distinto de matéria incluídos entre materiais amorfos, que é uma classificação mais geral envolvendo sólidos sem estrutura cristalina. Algumas propriedades do vidro, quando este é mantido a uma temperatura abaixo e próximo de T_g (ver figura 1), mudam com o tempo e dependem da taxa de resfriamento. O vidro pode atingir uma situação mais estável após um período de tempo suficientemente grande, ou seja, as propriedades do vidro dependem de sua história térmica.

Uma das propriedades, observada em vidros de várias composições, é a separação em dois líquidos imiscíveis a temperaturas inferiores a uma temperatura crítica, ou temperatura de imiscibilidade. Um dos sistemas em que essa imiscibilidade tem sido amplamente verificada é o sistema borosilicato de sódio. Em determinadas composições e para determinados tratamentos térmicos -

- cos, o sistema $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ separa-se em duas fases geralmente evidenciadas pelo aparecimento de uma opalescência ligeiramente azulada. Uma das fases é muito rica em sílica, denominada fase insolúvel, e a outra fase é rica em óxido de sódio e óxido bórico, denominada fase solúvel. Como foi verificado por Hood e Nordberg⁽²⁾, a fase solúvel é solúvel em ácidos e água e pode ser lixiviada e separada da fase insolúvel deixando uma estrutura porosa que após ser aquecida para desidratar-se é revitrificada a uma temperatura de 900°C produzindo uma amostra transparente e homogênea, de composição aproximada de 5% de B_2O_3 , 0,5% de Na_2O e 94,5% de SiO_2 . Este produto final é denominado Vycor. A figura 2, extraída da referência 2, mostra uma região no sistema ternário $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ em que este processo é melhor observado, enquanto a figura 3 mostra a região do diagrama de fase em que a separação de fase imiscível em sistemas borosilicatos de sódio tem sido observada.⁽³⁾

Recentemente tem sido estudada a viabilidade de incorporação de soluções de produtos de fissão altamente radioativos dentro de vidros além de cerâmicas, metais, rochas sintéticas e outros. E os borosilicatos de sódio surgem como um sistema com grande possibilidade para uma estocagem definitiva dos rejeitos nucleares líquidos altamente radioativos.

O Laboratório de Vidros do IFQSC tem estudado a utilização de composições de $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ que apresentam separação de fase para a armazenagem de rejeitos líquidos simulados. Uma parte dos trabalhos foi desenvolvido por Dayse Iara dos Santos⁽⁴⁾. Após um tratamento térmico, o vidro é lixiviado em ácido quente e a estrutura porosa resultante da lixiviação são incorporados os líquidos com composições que simulam a constituição dos rejeitos nucleares. Para este trabalho foram construídos fornos e proje -

- tados equipamentos necessários à fabricação e tratamento térmico dos vidros, lixiviação de amostras com separação de fase e lixiviação do produto após a incorporação dos rejeitos simulados. Na presente publicação relata-se as etapas desde a montagem dos fornos até o domínio da técnica de fabricação e tratamento térmico para separação de fase dos vidros e um estudo da cinética de separação de fase de alguns borosilicatos de sódio através da microscopia eletrônica. Este estudo tem por objetivo conhecer o crescimento das microestruturas do vidro em função do tratamento térmico para se determinar uma faixa de tempo e temperatura mais conveniente para se formar sistemas com porosidade adequada, após a lixiviação, para absorver os líquidos de simulação de rejeitos nucleares.

No Capítulo II apresenta-se um estudo teórico da separação de fase abordando o desenvolvimento do tamanho da microestrutura em função do tempo de tratamento térmico.

O Capítulo III constitui-se uma apresentação do trabalho experimental de fabricação dos vidros e preparação das amostras para análises no Microscópio Eletrônico enquanto que os resultados das medidas do crescimento das microestruturas de separação de fase são apresentadas no Capítulo IV.

Uma conclusão final dos resultados é analisada no Capítulo V.

Figura 1 - Relação entre os estados vítreo, líquido e sólido.

Resfriando o líquido, seu volume diminui. Se o resfriamento é suficientemente lento, a cristalização ocorre à temperatura de fusão, T_f , e o volume diminui drasticamente até que se complete a cristalização. Se o resfriamento é suficientemente rápido a curva volume-temperatura do líquido super-resfriado sofre uma mudança de direção à temperatura de transformação vítrea, T_g , atingindo o estado vítreo.

Figura 2 - Separação de fase no sistema $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$.

A curva interna delimita uma região em que a separação de fase ocorre rapidamente. Na região entre a curva externa e a curva interna a separação de fase ocorre após um tratamento térmico próximo a 600°C .

Figura 3 - Região de imiscibilidade do sistema $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$.

Estão indicados os vidros fabricados no Laboratório de Vidros e a cúpula de imiscibilidade.

Capítulo II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1- Mecanismos de separação de fase

Já no ano de 1880 Otto Schott⁽⁵⁾ observou um fenômeno de separação de fase em experimentos de manufatura de vidros, ao descrever a coloração opaca leitosa, característica do fenômeno, adquirida na inclusão de P_2O_5 em vidro de SiO_2 mais B_2O_3 . Apenas algumas décadas mais tarde retornou-se ao estudo de separação de fase em vidros, datando de 1934 a patente de Hood e Nordberg⁽²⁾ sobre a invenção do Vycor a partir de um vidro borosilicato de sódio após a separação de fase do mesmo.

Até o ano de 1960 aceitava-se que os efeitos de separação de fase verificados experimentalmente eram devidos a flutuações estatísticas na composição ou então devido a fenômenos excepcionais não passíveis de generalizações. Apenas a partir dessa década é que, com o advento da microscopia eletrônica, detecção e estudo dos mecanismos de separação de fase tornaram-se sistemáticos gerando, a partir de então, inúmeras publicações sobre o assunto, tal a importância tecnológica que se lhe reserva hoje em dia.

Os estudos através da microscopia eletrônica de vidros silicatos indicaram a presença de heterogeneidades na estrutura de muitos deles, observados desde uma escala de poucas centenas de Å e ocupando uma grande fração de volume. Logo surgiram teorias tentando descrever as observações realizadas, como a desenvolvida por Cahn⁽⁶⁾ de modos contínuos de transformação de fase denominada decomposição espinodal. Embora sua teoria seja apropriada apenas para os estágios anteriores das transformações, Cahn apresentou resultados obtidos através de um computador que indicavam microestruturas em que ambas as fases eram interconectadas para com

posições situadas na região central da curva de imiscibilidade. Observações feitas através de experimentos de difração de elétrons mostravam que ambas as fases são amorfas, além de terem surgido outros tratamentos teóricos descrevendo a imiscibilidade líquido-líquido.

Microestruturas de fases separadas e heterogêneas foram registradas em uma grande variedade de sistemas de vidros oxidados e, hoje, algumas respostas podem ser dadas com clareza. Vidros silicatos e boratos binários contendo elementos do primeiro grupo da tabela periódica (Li, Na e K) apresentam uma clara tendência de separação de fase em certas composições. Com elementos do segundo grupo da tabela periódica (Be, Mn, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd) também formam sistemas que apresentam separação de fase. De um modo geral podemos afirmar que os formadores básicos de vidro, B_2O_3 , SiO_2 e P_2O_5 , em composições binárias com outros elementos exibem uma maior ou menor tendência para a separação de fase. O fenômeno é também observado em um grande número de sistemas ternários e mesmo em um certo número de sistemas com mais de três componentes. Entre os sistemas mais investigados podemos destacar:

Sistemas binários: $B_2O_3-SiO_2$; $Al_2O_3-SiO_2$; $PbO-B_2O_3$; GeO_2-Ge ; Na_2O-SiO_2 ; $Na_2O-B_2O_3$; etc.

Sistemas ternários: $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$; $Na_2O-CaO-SiO_2$; $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$; $PbO-Al_2O_3-B_2O_3$; $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$; $MgO-Al_2O_3-SiO_2$; $PbO-GeO_2-SiO_2$; etc.

Observações de estruturas interconectadas, e mesmo observações de estruturas de qualquer morfologia eram, de início, tomadas como manifestações da decomposição espinodal. Sabemos, hoje em dia, que vários processos cinéticos são importantes na separação de fase: nucleação e crescimento; decomposição espinodal ; "coarsening"; coalescência⁽⁷⁾. A formação de uma nova fase por nu

- nucleação e crescimento considera a existência de uma certa energia livre necessária para formar uma interface, ou seja, considera a existência de uma barreira de nucleação. Formam-se núcleos de uma nova fase que podem crescer a uma taxa limitada por processos de difusão. Estes núcleos são regiões, geralmente partículas isoladas, que são pequenos em extensão mas com uma composição muito diferente da composição da matriz.

A decomposição espinodal ocorre em sistemas nos quais uma fase líquida única é instável em relação a alterações infinitesimais na composição e uma transformação pode ocorrer aumentando continuamente a amplitude das flutuações na composição. Neste caso não existe uma barreira de nucleação e a separação de fase é espontânea e limitada apenas pela mobilidade das espécies moleculares.

A separação de fase inicial ocorre por nucleação e crescimento ou por decomposição espinodal resultando em uma microestrutura geralmente pequena mas a energia livre do sistema pode ser reduzida por um processo de "coarsening". Este estágio é controlado pela redução na área interfacial total entre as fases. O "coarsening" controlado por difusão foi estudado por Lifshitz e Slyozov⁽⁸⁾ que obtiveram uma relação mostrando a dependência entre as dimensões das partículas com o tempo de envelhecimento das amostras. Este processo tem sido estudado para arranjos discretos de partículas da segunda fase⁽⁹⁾ e os resultados experimentais confirmam a relação deduzida. Cálculos baseados no estágio posterior da decomposição espinodal também indicam um processo de "coarsening" embora a cinética do processo não tenha sido completamente explicada⁽¹⁰⁾. No presente trabalho propõe-se mostrar que na separação de fase dos vidros borosilicatos de sódio estudados, também prevalece a relação de Lifshitz-Slyozov, tratando-se, por-

tanto, de um processo de "coarsening" controlado por difusão sendo que o estágio anterior da separação de fase é por decomposição espinodal.

O último processo relativo à separação de fase é a coalescência (ou coalescimento) de partículas discretas da segunda fase. O mecanismo de coalescência ocorre por sinterização viscosa quando um contato entre as partículas é efetuado. Neste ponto reside a principal oposição ao coalescimento de partículas discretas formando estruturas interconectadas. De fato, é difícil entender este contato entre as partículas uma vez que o processo de difusão não prediz o fato de que duas partículas esféricas, crescendo a partir da matriz, venham a entrar em contato⁽⁷⁾, por não considerar efeitos de tensão superficial.

2- Termodinâmica e Cinética da Separação de Fase

Realizando tratamentos térmicos adequados, um sistema de uma fase única estável, pode tornar-se instável em uma transformação, surgindo uma mistura de duas fases de composições diferentes. Outras vezes a fase original pode existir por algum tempo como fase estável, isto é, tem uma considerável metaestabilidade.

Um tratamento clássico para a estabilidade ou metaestabilidade de uma fase fluída foi derivada por Gibbs⁽¹¹⁾. O potencial químico de um componente deve crescer com o acréscimo de concentração daquele componente, $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} > 0$. Se esta condição não é encontrada, a solução é instável em relação a variações contínuas na composição. A figura 4 mostra a relação entre o potencial químico e a concentração de um dos componentes de um sistema heterogêneo de dois componentes, A e B, a uma certa temperatura T. Nas regiões abc e de temos que $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} > 0$ tratando-se, portanto, de uma região estável ou metaestável em rela-

- ção a flutuações na concentração. Na região cd temos $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} < 0$ tratando-se de uma região instável em relação a estas flutuações. Os pontos c e d nos quais $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} = 0$ são pontos de inflexão ou pontos espinodais.

A figura 5 exhibe a curva de temperatura em função da concentração para o mesmo sistema onde se destacam os mesmos pontos a, b, c, d e e da figura anterior. Na região entre a e b, à temperatura T , não ocorre separação de fase, tratando-se de uma região de fase única, estável, dos líquidos A e B misturados. Nessa região $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} > 0$. Na região entre c e d, uma pequena flutuação na concentração dos componentes conduz a um decréscimo do potencial químico, $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} < 0$, ocorrendo uma separação de fase espontânea transformando a fase única em duas fases imiscíveis de concentrações diferentes dos componentes A e B. A curva passando pelos pontos c e d na figura 5 é denominada curva espinodal e une todos os pontos em que $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} = 0$. No interior da curva espinodal a separação de fase decorrente de flutuações na concentração é denominada decomposição espinodal.

Outra região importante se configura entre os pontos b e c e d e e na figura 4, ou mais generalizadamente, entre as curvas be e cd mostradas na figura 5. Nesta região uma flutuação na concentração leva a um acréscimo do potencial químico Φ (ou energia livre de Gibbs), uma vez que $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} > 0$, não ocorrendo, portanto, uma separação de fase espontânea. Em flutuações grandes o suficiente, que demandam uma certa quantidade de energia, pode decrescer o potencial químico formando núcleos de uma nova fase. Trata-se de uma região metaestável e a separação de fase é, neste caso, denominada nucleação e crescimento. A curva be define a região ("gap") de imiscibilidade do sistema (em que uma separação de fase pode ocorrer). Entre as curvas be e cd, o

Figura 4 - Variação do potencial químico de Gibbs com a concentração. Sobre as linhas abc e de temos $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,P} > 0$, portanto a região é estável ou metaestável. Sobre a linha cd, $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,P} < 0$, a região é instável a flutuações na concentração. Os pontos c e d são pontos de inflexão ou pontos - espinodais.

Figura 5 - Diagrama Temperatura - Concentração.

Na região entre a e b o sistema é estável, entre b e c e entre d e e é metaestável, e no interior da curva cd o sistema é instável a flutuações na concentração.

sistema é metaestável à flutuações na composição e a separação de fase é por nucleação e crescimento. No interior da curva cd (es - pinodal) o sistema é instável a flutuações na composição e a separação de fase é por decomposição espinodal.

Em seu desenvolvimento teórico da decomposição espinodal, Cahn⁽⁶⁾ considera uma solução não homogênea em que a composição em cada local difere apenas ligeiramente da composição média mas com pequenos gradientes na composição. A energia livre considerada para este caso é:

$$F = \int [f(c) + K(\nabla c)^2] dV \quad (1)$$

sendo $f(c)$ a densidade de energia livre do material homogêneo, $K(\nabla c)^2$ a densidade de energia livre adicional devido ao gradiente na composição do material e V o volume da solução. Expandindo $f(c)$ em torno de uma composição média c_0 ,

$$f(c) = f(c_0) + (c - c_0) \frac{\partial f}{\partial c} + \frac{1}{2} (c - c_0)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + \dots \quad (2)$$

e considerando que $\int (c - c_0) dV = 0$, a diferença de energia livre entre a solução inicialmente homogênea e a solução não homogênea é:

$$\Delta F = \int \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) (c - c_0)^2 + K(\nabla c)^2 \right] dV \quad (3)$$

Considerando que o valor de K seja positivo, a solução é estável para flutuações infinitesimais se $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} > 0$ e instável para $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} < 0$.

Em seguida Cahn considera componentes de Fourier da composição, em lugar da composição. Devido à ortogonalidade das componentes de Fourier, ∇F é a soma das contribuições isoladas de cada componente. Uma dessas componentes, $A \cos \beta x$, contribui para ∇F com a quantidade:

$$\Delta F_1 = \frac{1}{4} V A^2 \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) + 2K\beta^2 \right]$$

As componentes de Fourier de números de onda β suficientemente pequenos conduzem a um decréscimo na energia livre se a solução está na região instável. O número de onda máximo é então dado por :

$$\beta_{\max} = \left(\frac{-\partial^2 f / \partial c^2}{2K} \right)^{1/2}$$

A cinética do estágio inicial da separação de fase será obtida resolvendo a equação de difusão

$$J_B = -J_A = M \nabla (\mu_A - \mu_B) \quad (4)$$

Nesta equação J é o fluxo de difusão dos componentes, μ é o potencial químico e M é uma mobilidade definida por esta equação. M deve ser positivo se a difusão espontânea resultante do gradiente do potencial químico conduz a um decréscimo na energia livre (decomposição espinodal). A diferença de potencial químico $\mu_A - \mu_B$ é obtido tomando a derivada variacional da energia livre na equação (1).

$$\mu_A - \mu_B = \left(\frac{\delta F}{\delta c_A} \right) = \frac{\partial F}{\partial c_A} - 2KV^2 c_A + \quad (5)$$

+ termos de ordem e grau mais altos

Aqui Cahn ignorou os outros termos o que tornou sua descrição válida apenas para o estágio inicial da decomposição espinodal. As duas equações anteriores conduzem à equação de difusão:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \nabla^2 c - 2MK (\nabla^4 c) \quad (6)$$

cuja solução é:

$$c - c_0 = \exp |R(\beta) t| \cos (\vec{\beta} \cdot \vec{r}) \quad (7)$$

onde $R(\beta)$ é dado por:

$$R(\beta) = -M \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \beta^2 - 2MK \beta^4 \quad (8)$$

que é negativo para β na região metaestável e positivo para $\beta < \beta_{\max}$ na região instável. Assim um instante após o início da separação de fase, a composição na solução é descrita por uma superposição de ondas senoidais de comprimento de onda fixo, mas aleatórios em orientação, fase e amplitude.

A inversão de Fourier não é fácil de ser visualizada em sistemas isotrópicos, mas Cahn usou um computador para gerar números aleatórios com uma distribuição Gaussiana para amplitudes, e entre 0 e π para os ângulos das fases das funções senoidais. As séries de Fourier com grande número de termos eram então somadas e plotadas resultando numa configuração interconectada. Algumas regiões da configuração representam concentrações abaixo de c_0 enquanto outras regiões representam concentrações superiores à concentração média c_0 .

No estágio inicial da separação de fase as concentrações das duas fases são simétricas em relação a c_0 . Segundo afirma o próprio Cahn, como a separação de fase continua, a introdução de termos de ordem mais alta nas equações de difusão, vistas anteriormente, conduz a valores que modificam continuamente a composição. A estrutura resultante seria uma mistura de duas fases, cada uma homogênea exceto na vizinhança das interfaces.

Outro parâmetro importante considerado é a fração de volume relativa às duas fases. Se as duas são iguais, qualquer acréscimo na composição torna-se uma fase e vice-versa, sendo as fases completamente interconectadas. Essa interconetividade continua mesmo quando a fração de volume de uma das fases é menor que a outra. Cahn observou que a transição entre uma fase menor conectada e partículas isoladas ocorre com uma fração de volume em torno de 15%.

Algumas diferenças entre os mecanismos de decomposi-

- ção espinodal e nucleação e crescimento tem sido relatadas. São citadas como características de nucleação e crescimento: (12)

- A composição da segunda fase não é alterada para uma certa temperatura;

- As interfaces entre as fases são sempre distintas, claras e separadas;

- Existe uma tendência para a separação das partículas da segunda fase (esféricas), com baixa conectividade;

- As distribuições de tamanhos e posição das partículas na matriz são aleatórias.

A decomposição espinodal apresenta as seguintes características:

- Há uma variação contínua na composição de ambas as fases até que uma composição de equilíbrio seja atingida;

- As interfaces entre as fases são inicialmente muito difusas;

- As partículas da segunda fase não são esféricas e com alta conectividade;

- Há uma regularidade na distribuição e posição da segunda fase, caracterizada por um espaçamento geométrico.

As diferenças entre os dois processos de separação de fase tem sido refutadas hoje em dia, porque as considerações morfológicas apresentadas tem gerado controvérsias. A inclusão de termos não lineares de ordem mais alta na equação de difusão tem indicado uma interrupção na morfologia interconectada vista no estágio inicial da decomposição espinodal. Outra contradição é observada ao se demonstrar que estruturas interconectadas podem ser produzidas pela formação, crescimento e coalescência de partí

- culas discretas da segunda fase. Portanto a nucleação e crescimento seguido de coalescência pode produzir estruturas com morfologia parecidas com as de decomposição espinodal. Além disso, estruturas interconectadas podem tornar-se esféricas sob certas condições, formando estruturas de partículas discretas.

Um método para diferenciar entre a nucleação e crescimento e a decomposição espinodal, baseado na microscopia eletrônica, tem sido sugerido por Srinivasan e outros⁽¹³⁾. Para a nucleação e crescimento, a fração de volume cresceria com o tempo, até atingir um valor constante (figura 6).

A fração de volume da menor fase é, então, dada por:

$$\phi(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (9)$$

onde k e n são parâmetros que dependem da geometria e natureza do processo e t é o tempo após o início da nucleação. Na decomposição espinodal, inicialmente a flutuação é simétrica em torno de um valor médio c_0 e a mobilidade das espécies em difusão não depende da composição. Posteriormente, é desenvolvida uma assimetria na modulação da composição se o valor médio c_0 não é simétrico em relação à região de imiscibilidade (figura 8). Neste caso, a fração de volume deve decrescer, como mostrado na figura 7, embora não se conheça a forma funcional exata para ϕ . Este método foi utilizado pelos autores para estudar a separação de fase em um vidro borosilicato de sódio com composição próxima ao centro da região de imiscibilidade. A temperatura de imiscibilidade ou temperatura crítica do vidro em questão é de 654°C e a temperatura espinodal estimada em 649°C. Estudos de microscopia eletrônica indicaram que a fração de volume decresceu para tratamentos térmicos entre 640 e 648°C e cresceu entre 650°C e 654°C. Os resultados foram condizentes com as previsões e sugeriram que a decompo-

Figura 6 - Variação da fração de volume com o tempo de tratamento térmico para a nucleação e crescimento.

Figura 7 - Variação da fração de volume com o tempo de tratamento térmico para a decomposição espinodal.

Figura 8 - Região de imiscibilidade. Δc é uma flutuação na concentração; C_α e C_β são as composições das duas fases imiscíveis após a separação; C_o é a composição inicial.

- sição espinodal estava ocorrendo para temperaturas inferiores a 649°C .

3 - Tamanho da Microestrutura em Função do Tratamento Térmico

Um estudo teórico sobre o desenvolvimento de uma microestrutura de uma nova fase em função do tempo de envelhecimento a uma dada temperatura foi realizado por Lifshitz e Slyozov⁽⁸⁾, que chegaram a uma relação entre o tamanho médio das partículas - de uma nova fase e o tempo de tratamento térmico.

Lifshitz e Slyozov consideraram uma solução sólida supersaturada, onde efeitos de difusão tornam possível a formação de grãos de uma nova fase. Dois estágios distintos se verificam nesse processo. Primeiramente são produzidos núcleos de uma nova fase, que crescem diretamente do meio supersaturado (nucleação e crescimento). Em seguida, quando as partículas formadas atingem um certo tamanho e quando o grau de supersaturação do sistema diminui a valores muito pequenos, um segundo processo é verificado. Lifshitz e Slyozov consideram esse segundo estágio como sendo de coalescência, porque o crescimento dos grãos maiores da nova fase é realizada pela incorporação dos grãos menores. (Poderia ser também um processo de "coarsening". Até este ponto não há uma distinção clara entre os dois processos). Há três suposições importantes no início do desenvolvimento teórico:

- As partículas foram consideradas esféricas;
- O sistema é isotrópico;
- A fração de volume da menor fase é muito pequena.

A concentração de equilíbrio C_r no contorno de uma partícula supostamente esférica e de raio r , é formulada da seguinte maneira:

$$C_r = C_\infty + \frac{\alpha}{r} \quad (10)$$

onde C_∞ é a concentração da solução saturada e

$$\alpha = \frac{2 \sigma}{RT} v C_\infty$$

sendo σ a tensão superficial entre as fases e v o volume molar do soluto. A corrente de difusão do soluto através do contorno da partícula, por unidade de área é:

$$j = D \left. \frac{\partial C}{\partial R} \right|_{R=r} = \frac{D}{r} (C - C_r) \quad (11)$$

em que D é um coeficiente de difusão. As equações (10) e (11) foram demonstradas por Zener⁽¹⁴⁾ para frações de volume pequenas. As duas equações reunidas levam à relação:

$$j = \frac{D}{r} \left(\Delta - \frac{\alpha}{r} \right) \quad (12)$$

onde $\Delta = c - c_\infty$ é o grau de supersaturação do sistema. A densidade de corrente de difusão através do contorno da partícula é identificado como sendo a taxa de variação do tamanho do grão, $\frac{dr}{dt}$.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D}{r} \left(\Delta - \frac{\alpha}{r} \right) \quad (13)$$

Para cada valor da supersaturação existe um tamanho crítico $r_c = \frac{\alpha}{\Delta}$, com o qual uma partícula está em equilíbrio com a solução. Se $r > r_c$ a partícula cresce, se $r < r_c$ ela se dissolve. Isto explica como as partículas maiores incorporam as partículas menores nesse processo.

Em seguida várias substituições foram realizadas para escrever as equações em grandezas reduzidas adimensionais. Considerando Δ_0 a supersaturação inicial da solução e r_{co} o raio crítico inicial, realizaram-se as seguintes substituições:

$$r_{co} = \frac{\alpha}{\Delta_0} ; x(t) = \frac{\Delta_0}{\Delta} ; T = \frac{r_{co}^3}{\alpha D} ; \rho = \frac{r}{r_{co}} ; t = \frac{t}{T} .$$

A equação (13), com as substituições acima, torna-se:

$$\frac{d\rho^3}{dt} = 3 \left(\frac{\rho}{x} - 1 \right) \quad (14)$$

e fornece a taxa de crescimento do tamanho das partículas no espaço adimensional onde $x(t)$ é um raio crítico adimensional tal que $x(0) = 1$. Uma nova função $f(\rho^3, t)$ é introduzida e representa a função de distribuição volumétrica das partículas de modo que,

$$n = \int_0^\infty f d\rho^3 \quad (15)$$

é o número de partículas por unidade de volume. As funções $f(\rho^3, t)$ e $x(t)$ são determinadas resolvendo a equação de difusão (14), a equação da continuidade para a função de distribuição $f(\rho^3, t)$ e a equação de conservação da matéria do sistema no início do processo. Após encontrarem uma solução assintótica para a função de distribuição, Lifshitz e Slyozov chegaram aos seguintes resultados, já retornados aos parâmetros originais:

$$\bar{r}^3 = \frac{4}{9} D \alpha t \quad (16)$$

$$n(t) = \frac{1}{2D\alpha} t^{-1} \quad (17)$$

$$\Delta(t) = \left(-\frac{2}{3}\right)^{2/3} \left(\frac{\alpha^2}{D}\right)^{1/3} t^{-1/3} \quad (18)$$

As equações acima são válidas apenas quando a fração de volume, ϕ , da menor fase, é pequena o suficiente para que a distância média entre os centros das partículas seja grande comparada com as dimensões das partículas. Mas é de se esperar que a fração de volume influencie o processo de "coarsening" porque a cinética do processo é controlada pela difusão do soluto desde as partículas menores que estão se dissolvendo até as maiores que estão crescendo. Como a fração de volume cresce, a separação média entre as partículas de um dado tamanho médio decresce e os cami -

- nhos para a difusão tornam-se mais curtos. Segundo esse raciocínio as taxas de "coarsening" devem crescer com o acréscimo da fração de volume ϕ .

Para introduzir o efeito da fração de volume sobre a cinética de "coarsening" controlada por difusão, Ardell⁽¹⁵⁾ fez considerações a respeito da geometria da difusão afirmando que uma partícula de raio r age como uma fonte de átomos de soluto se está crescendo, ou como sumidouro se está dissolvendo, e relacionando este fato com o livre caminho médio entre a partícula e todos seus vizinhos. A razão entre a concentração no contorno da partícula da nova fase e o valor da concentração à grande distância dela, c_r/c_∞ , independente da geometria da difusão, determina se a partícula está crescendo ou se está decrescendo. Ardell considera que a concentração do soluto na solução deve aproximar-se do valor da concentração fora da partícula a uma distância que é escolhida como uma distância média entre a partícula e seus vizinhos imediatos.

O gradiente da concentração na interface foi encontrado por Ardell como sendo:

$$\left. \frac{dc}{dr} \right|_{R=r} = \frac{(c - c_r)}{r} (1 + \beta\rho) \quad (19)$$

onde

$$\beta = \frac{6}{e} \frac{\phi^{1/3}}{8\phi \Gamma(\phi)} \quad ; \quad \rho = \frac{r}{r_c}$$

O desenvolvimento seguinte é o mesmo utilizado por Lifshitz-Slyozov. A equação (19) fornece a taxa de crescimento das partículas, que é escrita por Ardell da seguinte maneira:

$$\frac{dr}{dt} = Dv \left(\frac{c - c_r}{r} \right) (1 + \beta\rho) \quad (20)$$

Nesta equação D é o coeficiente de difusão do soluto e v é o volume molar do soluto.

Escrevendo

$$c - c_r = (c - c_\infty) - (c_r - c_\infty),$$

podemos usar a equação (10) e fazer

$$r_c = \frac{\alpha}{c - c_\infty},$$

tornando a equação (20) como sendo;

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\alpha D v}{r} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) (1 + \beta \rho)$$

Substituindo $\rho = \frac{r}{r_c}$, a equação anterior pode ser escrita,

$$\frac{dr^3}{dt} = 3\alpha D v (\rho - 1) (1 + \beta \rho)$$

Esta equação pode ser transformada em uma equação que fornece a taxa de variação do tamanho relativo da partícula, ρ , com relação ao tamanho crítico r_c . A diferencial dr^3/dt é substituída:

$$\frac{dr^3}{dt} = \frac{d\rho^3}{dt} r_c^3 + \rho^3 \frac{dr_c^3}{dt}$$

Chegamos, assim à equação:

$$\frac{d\rho^3}{dt} = \frac{1}{r_c^3} \left[3\alpha D v (\rho - 1) (1 + \beta \rho) - \rho^3 \frac{dr_c^3}{dt} \right]$$

Multiplicando ambos os termos dessa equação por dt/dr_c^3 , temos:

$$\frac{d\rho^3}{d(\ln r_c^3)} = 3\alpha D v (\rho - 1) (1 + \beta \rho) \frac{dt}{dr_c^3} - \rho^3$$

ou

$$\frac{d\rho^3}{d(\ln r_c)} = (\rho - 1) (1 + \beta \rho) \gamma - \rho^3 \quad (21)$$

sendo

$$\gamma = \gamma(\phi) = 3 \alpha Dv \frac{dt}{dr_c^3} \quad (22)$$

A equação (22) é a forma diferencial da equação de "coarsening",

$$\frac{dr_c^3}{dt} = \frac{3\alpha Dv}{\gamma(\phi)}$$

Ela pode ser integrada para $\gamma(\phi)$ constante, conduzindo a:

$$r_c^3 - r_{co}^3 = \frac{3\alpha Dv}{\gamma(\phi)} t \quad (23)$$

onde r_{co} é o tamanho crítico da partícula a $t = 0$. Mas como o que determinamos experimentalmente é o valor médio do tamanho das partículas, $\bar{r}$, podemos alterar a equação anterior, considerando que $\bar{\rho} = \frac{\bar{r}}{r_c}$. Teremos então a equação definitiva que relaciona o tamanho médio das partículas da segunda fase, interconectadas, com o tempo de envelhecimento (tempo de tratamento térmico) das amostras:

$$\bar{r}^3 - r_o^3 = 3\alpha Dv \frac{\bar{\rho}^3(\phi)}{\gamma(\phi)} t \quad (24)$$

$\gamma(\phi)$ é avaliado igualando a zero a equação (21) e sua derivada em relação a ρ , obtendo-se

$$\gamma = \frac{3 \rho_m^2}{1+2\beta\rho_m^{-\beta}} \quad \text{onde } \rho_m = \frac{(\beta^2+\beta+1)^{1/2} - (1-\beta)}{\beta}$$

sendo que β é definido pela equação (19). O valor médio do tamanho relativo, $\bar{\rho}$, é encontrado a partir de:

$$\bar{\rho} = \int_0^{\rho_m} \rho g(\rho) d\rho$$

sendo $g(\rho)$ uma função de distribuição dos tamanhos das partículas. Os valores de β , γ , ρ_m , e $\bar{\rho}$ calculados numericamente são apresentados na tabela I e nas figuras 9, 10 e 11.

Se substituirmos os valores de $\bar{\rho}(0)$ e $\gamma(0)$ na equação (24) por 1,000 e 6,750, respectivamente, teremos:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = 3\alpha Dv \frac{1}{6,75} t \quad \text{ou} \quad \bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{4}{9} \alpha Dv t$$

que, a menos de uma constante, é a equação (16) encontrada por Lifshitz-Slyozov para frações de volume consideradas desprezíveis.

A lei de Lifshitz-Slyozov tem sido verificada experimentalmente para vários sistemas. Zarzycki e Naudin⁽¹⁰⁾ estudaram a separação de fase em um sistema chumbo-borato, medindo o tamanho médio das partículas nucleadas por espalhamento de raio-X a baixo ângulo, verificando a validade da lei $\bar{r} \propto t^{1/3}$. A lei de "coarsening" foi verificada também para um sistema $\text{K}_2\text{O}-26\text{Li}_2\text{O}-73\text{SiO}_2$ (% em mol) por McCurrie e Douglas⁽¹⁶⁾. O processo de separação de fase é por nucleação e crescimento. Burnett e Douglas⁽¹⁷⁾ investigaram um sistema de composição $80\text{SiO}_2-10\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}$ constatando que, para um tratamento térmico de 7 horas a 740°C , partículas isoladas de raio médio em torno de $650 \text{ \AA}$ eram produzidas, enquanto que, envelhecendo por 25 horas a 660°C produzia-se uma estrutura altamente interconectada. No entanto, os investigadores realizaram medidas quantitativas apenas para temperaturas acima de 720°C , onde o produto da separação de fase são partículas isoladas, e nesta região se verificou a lei de "coarsening". Em um trabalho posterior Simmons e outros⁽¹⁸⁾, estudando o fluxo de viscosidade durante a separação de fase para dois vidros borossilicatos de sódio ($70\text{SiO}_2-23\text{B}_2\text{O}_3-7\text{Na}_2\text{O}$ e $81\text{SiO}_2-12,6\text{B}_2\text{O}_3-3,9\text{Na}_2\text{O}-2,4\text{Al}_2\text{O}_3$) na região de decomposição espinodal, definiram um comprimento de correlação proporcional à distância média entre as interfaces das fases fluídas e viscosa. A distância média entre as interfaces foi, então, teoricamente definida como sendo:

$$\bar{r} = \frac{\int r G(r) dV}{\int G(r) dV}$$

$G(r)$ é uma função de correlação que, considerada como uma função de probabilidade Gaussiana:

$$G(r) = G_0 \exp\left(-\frac{r^2}{2\lambda^2}\right)$$

dá a relação $\lambda = 0,63 \bar{r}$ sendo λ um comprimento de correlação. Os resultados experimentais confirmam a relação:

$$\lambda^3(T, t) - \lambda_0^3(T) = D(t - t_0) \quad (25)$$

sendo D um coeficiente de difusão.

No presente trabalho realizou-se medidas do tamanho médio de partículas interconectadas de segunda fase de alguns vidros borosilicatos de sódio. Considerou-se algumas composições diferentes de vidros e com tratamentos térmicos variados. As amostras foram estudadas por um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). As medidas realizadas foram comparadas com a equação (24) e determinou-se a constante de proporcionalidade $A = 3\alpha D v \frac{\bar{\rho}^3(\phi)}{\gamma(\phi)}$ e sua variação com o tempo e a temperatura encontrando-se resultados coerentes com a teoria.

TABELA I⁽¹⁵⁾

Variação dos parâmetros importantes no desenvolvimento de Ardell,
com a fração de volume.

ϕ	β	γ	ρ_m	$\bar{\rho}$
0,000	0,00	4,750	1,500	1,000
0,001	0,286	4,683	1,593	0,988
0,002	0,386	4,218	1,619	0,984
0,003	0,465	3,912	1,638	0,982
0,004	0,532	3,680	1,653	0,979
0,005	0,593	3,493	1,665	0,978
0,010	0,845	2,880	1,710	0,971
0,050	2,223	1,457	1,838	0,946
0,100	3,636	0,964	1,887	0,933
0,150	4,960	0,731	1,913	0,926
0,200	6,245	0,592	1,929	0,921
0,250	7,507	0,499	1,940	0,917
0,300	8,756	0,432	1,948	0,914
0,350	9,995	0,381	1,954	0,912
0,400	11,228	0,341	1,958	0,910
0,450	12,454	0,309	1,962	0,908
0,500	13,676	0,282	1,965	0,907
0,550	14,896	0,260	1,968	0,906
0,600	16,111	0,241	1,970	0,905
0,650	17,322	0,224	1,972	0,904

Figura 9 - Variação do parâmetro β com a fração de volume ϕ .
 β é o parâmetro dependente de ϕ introduzido por Ardell na equação de difusão.

Figura 10 - Variação dos parâmetros γ e ρ_m com a fração de volume ϕ . $\gamma(\phi)$ é um fator de correção da equação de "coarsening" e ρ_m é o tamanho relativo máximo.

Figura 11 - Variação do parâmetro $\bar{p}$ com a fração de volume ϕ . $\bar{p}$ é o tamanho relativo adimensional médio.

Capítulo III - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

1 - Construção dos Fornos

Para a realização desse projeto foram construídos - fornos de alta temperatura (1500°C) para a fusão dos vidros e fornos de temperatura média (700°C) para recozimento e tratamento térmico dos vidros. Um forno com resistência de Super-Kanthal, de temperatura máxima de 1600°C , foi construído pelo Dr. Charles Greene, que se encontrava em visita no IFQSC. Mais tarde uma resistência se rompeu e o forno foi colocado fora de operação, temporariamente por falta de peça de reposição. Outro forno, com resistências global, foi construído. Este forno atinge a temperatura máxima de 1500°C e a temperatura mínima é de 770°C . Projetado da maneira vista nas figuras 12 e 13, atinge uma temperatura, em sua parede externa, de aproximadamente 90°C quando a temperatura interna é de 1200°C . É alimentado por uma corrente de 80 Amperes - que, no entanto, chega a atingir 150 Amperes durante a elevação de temperatura. A tensão no forno é 60 Volts, conseguido através de um transformador de 15 KVA, 60 HZ de 2 fases e uma corrente máxima de 300 Amperes. A temperatura do forno é controlada por um Controlador de saída e um Controlador de potência marca HERMA ligados a um termopar de Platina - Platina + 10% Ródio. No interior do forno é colocado um cadinho de platina com capacidade de um litro e seu conteúdo é misturado por um misturador adaptado de uma furadeira elétrica de 60 RPM acoplado a um motor de 0,5 HP. Foram também construídos dois pequenos fornos de tijolos refratários e resistências de fios de Kanthal. Controlados por um Controlador - ENGRO ligado a um termopar de Cromel - Alumel e alimentado por uma corrente de 4.0 Amperes, estes fornos atingem uma temperatura de até 800°C . Um projeto desses pequenos fornos é mostrado na figura 14 e uma visão fotográfica dos fornos aparece nas figuras

Figura 12 - Vista vertical do forno de fusão - escala 1:5.

Figura 13 - Vista hori zon-
 tal do forno de fusão-esca
 la 1:5.

Tijolo isolante

Alfrax

Fios de Kanthal

Figura 14 - Vista vertical
do forno de tratamento térmico.

Figura 15 - Fotografia do forno Globar.

Figura 16 - Controlador dos fornos de fusão.

Figura 17 - Forno de
tratamento térmico e os
controladores.

15, 16 e 17.

2 - Fabricação dos Vidros

O segundo passo foi dominar a técnica de fabricação dos vidros e para tal fabricamos vidros borosilicatos de sódio de oito composições diferentes (Tabela II). Vidros com essas composições, sugeridas pelo Dr. Greene, estão dentro da cúpula de imiscibilidade mostradas na figura 3 e são composições possíveis de se produzir o Vycor⁽²⁾.

A areia utilizada na fabricação dos vidros é proveniente da Mineração Jundu, no município de Descalvado - SP. O Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) equivale a uma mistura de 69,2% de B_2O_3 e 30,8% de Na_2O e é proveniente da BOROQUÍMICA de Buenos Aires - Argentina enquanto que o Óxido Bórico é um produto da MERK.

Todas as porções relacionadas na Tabela II são misturadas em um moinho de bolas durante três horas para homogeneização.

Após vários ensaios adotou-se as seguintes técnicas para a fabricação dos vidros (tipicamente para o vidro A):

a) O cadinho de platina preenchido com uma mistura de Areia, Borax e Óxido Bórico é encerrado no forno a 1300°C durante 2 horas;

b) A temperatura é reduzida para 1200°C com o misturador permanecendo ligado durante 4 horas;

c) O vidro é recozido em um forno pequeno a uma temperatura de 510°C por um tempo de 1 hora e resfriado lentamente até que se atinja a temperatura ambiente. O resfriamento do forno durante o recozimento é mostrado no gráfico da figura 18;

d) O cadinho de platina é limpo em uma solução de

Tabela II - Composição e peso dos vidros fabricados

Classif.	Composição (% em peso)			Peso (gramas)		
	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Areia	Borax	Óxido Bórico
A	60	8	32	600	259,72	140,28
B	65	8	27	650	259,72	90,28
C	55	8	37	550	259,72	190,28
D	55	10	35	550	324,65	125,35
E	60	10	30	600	324,65	75,35
F	65	10	25	600	324,65	25,35
G	55	12	33	550	389,58	60,42
H	60	12	28	600	389,58	10,42

Tabela III - Valores de T_c e T_g (19 e 20)

Vidros	T _c (°C)	T _g (°C)
A	740	455
B	730	475
C	732	-
D	711	-
E	736	490
F	680	508
G	650	-
H	620	520

Figura 18 - Resfriamento do forno de recozimento. A temperatura inicial é 510°C e a temperatura ambiente é atingida após umas 30 horas.

ácido fluorídrico (HF 55%) antes de ser novamente utilizado.

Ao conteúdo do cadinho geralmente se acrescentou 3ml de HNO_3 para evitar coloração devida a impurezas dos componentes, e 0,2% de As_2O_3 , para reduzir o número de bolhas do vidro.

3 - Caracterização Mecânica dos Vidros

Uma das características importantes para a utilização de vidros para a armazenagem de rejeitos nucleares é a sua resistência mecânica durante uma lixiviação em HCl 3N a 90°C . Durante a lixiviação, certas amostras aumentam de volume enquanto outras diminuem. Se as alterações são grandes o vidro lixiviado não permanece neolítico, quebrando-se em vários pontos. Por isso, e a fim de encontrarmos algumas composições melhores para os trabalhos futuros, iniciou-se um estudo das alterações do comprimento das amostras, sob diversas condições de tratamento térmico, durante a lixiviação.

As amostras dos vidros foram cortadas em peças de $(100 \times 10 \times 3)\text{mm}^3$ e colocadas em um aparelho como o da figura 19 para medidas de contração ou dilatação durante a lixiviação. O aparelho mostrado é todo em quartzo e não apresenta nenhuma alteração em suas dimensões durante o aquecimento a 90°C . Amostras dos vidros A a H foram envelhecidas por 17 horas às temperaturas de 600, 650, 675 e 700°C . Os vidros G e H não apresentaram modificações em seu aspecto transparente e não foram utilizados. As amostras de 675°C e 700°C foram consideradas altas para alguns vidros porque estes apresentaram-se deformados após o tratamento térmico. As medidas de alterações do comprimento das amostras durante a lixiviação são mostradas nas figuras 20, 21 e 22 a seguir.

Embora as medidas não tenham conduzido a resultados esclarecedores, algumas conclusões tornam-se evidentes a partir

Figura 19 - Aparelho medidor da variação de comprimento da amostra durante a lixiviação.

Figura 20 - Variação do comprimento das amostras durante uma lixiviação em HCl 3N a 90°C, após tratamento térmico a 600°C - 17 horas. Os vidros D e F não sofreram variação do comprimento mas quebraram-se. O vidro B manteve-se mais estável.

Figura 21 - Variação do comprimento das amostras durante uma lixiviação em HCl 3N a 90°C, após tratamento térmico de 650°C - 17 horas. Os vidros A, B, E e F permaneceram mais estáveis.

Figura 22 - Variação do comprimento das amostras durante uma lixiviação em HCl 3N a 90°C, após um tratamento térmico a 675°C - 17 horas. Os vidros A, B, E e F foram os de maior estabilidade.

dos gráficos e que influíram na escolha de determinadas composições. Os vidros C e D, por exemplo, sofrem grandes alterações de comprimento durante a lixiviação, o que sugere instabilidade mecânica. O vidro F, apesar de apresentar grande estabilidade durante a lixiviação tem uma temperatura crítica baixa ($T_c = 680^\circ\text{C}$) e uma temperatura de transição vítrea alta ($T_g = 508^\circ\text{C}$) como se observa na tabela III. Como a separação de fase ocorre entre essas duas temperaturas torna-se mais fácil seu estudo em vidros que apresentem um maior intervalo entre T_g e T_c como nos vidros A, B e E.

Assim restringimos nossos estudos posteriores, sobre a separação de fase, aos vidros A, B e E.

4.2 - Estudo da Separação de fase

Passou-se então ao estudo da separação de fase dos vidros através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Fêz-se a opção pelo MEV porque os tamanhos das partículas interconectadas de cada fase provavelmente se encontram no intervalo entre $100 \text{ \AA}$ até valores acima de $1000 \text{ \AA}$, conforme o tratamento térmico a ser realizado, situando-se acima do poder de resolução do aparelho que é de $100 \text{ \AA}$ aproximadamente. O MEV apresenta uma grande profundidade de foco, tornando fácil a preparação das amostras. Para o estudo do crescimento da separação de fase fêz-se o tratamento térmico das amostras em quatro temperaturas: 580 , 600 , 620 e 640°C , e vários tempos de envelhecimento: 1 , 4 , 10 , 20 , 50 e 100 horas. Para a observação da amostra no MEV é necessário quebrá-la para que seja observado uma superfície interna da mesma, evitando as possíveis alterações na camada superficial durante o tratamento térmico, como por exemplo, evaporação de algum componente do vidro. Um banho rápido em ácido é necessário para corroer a fase solúvel do vidro e fornecer o contraste necessário para a observação de uma imagem nítida na tela do MEV, em que se distingue as duas fa-

ses, solúvel e insolúvel. Necessita-se também de um recobrimento metálico da amostra, suficiente para evitar polarização da mesma, pois a polarização prejudica a observação de sua imagem. Várias observações foram feitas para se escolher o tratamento químico e a cobertura metálica que forneceria melhores condições de visualização da imagem no microscópio. O teste de tratamento químico - foi feito com ácido fluorídrico (HF) com as seguintes concentrações e os seguintes tempos de duração do banho:

	Concentração	duração do banho
I	2,5 %	2,0 seg.
II	2,5 %	5,0 seg.
III	2,5 %	8,0 seg.
IV	5,0 %	2,0 seg.
V	5,0 %	5,0 seg.
VI	5,0 %	8,0 seg.
VII	10,0 %	2,0 seg.
VIII	10,0 %	5,0 seg.
IX	10,0 %	8,0 seg.

Os tratamentos químicos que mostraram melhores resultados foram 2,5 % de HF em 8,0 seg. e 5,0 % de HF em 5,0 seg. Banhos em ácidos com maiores concentrações e maiores durações iniciaram a corrosão também da fase rica em sílica deformando os contornos da separação. Após o banho a amostra é lavada em água destilada e secada. Para o estudo da camada superficial metálica sobre a amostra fez-se a evaporação de camadas de ouro de várias espessuras diferentes, na evaporadora Balzer BAK 600 do IFQSC, sobre um determinado tipo de vidro com condições idênticas de tratamento térmico. Amostras com coberturas de ouro entre 500 Å a 3000 Å foram observadas no MEV e constatou-se que as melhores observações eram proporcionadas por amostras com camadas de ouro entre

500 e 1000 Å, dependendo da irregularidade da superfície. Coberturas de maiores espessuras dificultavam a observação porque mascaravam a separação de fase. Amostras com pequenos tempos de envelhecimento podem às vezes serem visualizadas mesmo com coberturas de ouro menores que 500 Å porque o tamanho das partículas da fase solúvel nesses casos podem ser também menores que 500 Å. Resumindo, existem tratamentos químicos e recobrimentos com ouro que se apresentam melhores para a visualização de uma boa imagem da amostra no MEV, mas dependem também das condições de tratamento térmico, composição e regularidade da superfície da amostra.

Os vidros foram fabricados da maneira usual descrita anteriormente. Eram retirados do forno de alta temperatura e recozidos a 510°C na estufa. A seguir eram cortados em pedaços de (10 x 5 x 5) mm³ e recolocados na estufa para tratamento térmico. A estufa aquecida anteriormente à temperatura desejada é aberta e as amostras são rapidamente colocadas em seu interior. Nesse tempo, que dura uns 30 segundos, a temperatura é reduzida mas reatinge o valor da temperatura de tratamento térmico em uns 2 ou 3 minutos. A figura 23 ilustra esta variação de temperatura. Posteriormente as amostras dos vidros A, B e E, com os tratamentos térmicos, tratamento químico e cobertura de ouro devidos, foram observadas e fotografadas no MEV. Sobre as fotografias dos vidros A e B mediu-se o comprimento de correlação entre as fases, λ , da maneira sugerida por Simmons⁽¹⁸⁾. Sobre uma fotografia é traçada uma linha de comprimento ℓ e conta-se o número n de vezes que esta linha intercepta os contornos das fases. A distância média entre as fases, $\bar{r}$, para um número n grande (entre 50 e 100) é formado pela equação:

$$\bar{r} = \frac{\ell}{n - 1}$$

Figura 23 - Variação da temperatura do forno de tratamento térmico durante a colocação da amostra à temperatura de 600°C . Após 3 minutos a temperatura do forno reatinge o valor inicial.

$$\text{enquanto que } \lambda = 0,63 \bar{r} \quad (25)$$

o comprimento real da linha sobre a amostra é o comprimento sobre a fotografia dividido pela amplificação da fotografia.

Como pode ser observado nas tabelas IV e V e nas figuras 24 e 25 os resultados conseguidos estão distantes do previsto pela equação (25). A inclinação das retas obtidas estão inferiores a 0,33 e os coeficientes de correlação de uma regreção linear dos pontos experimentais são bastante fracos.

Para o vidro E mediu-se os tamanhos das estruturas da fase solúvel diretamente sobre as fotografias e os resultados apresentados na tabela VI são os valores médios dessas medidas para cada tempo e temperatura de tratamento térmico.

Na figura 26 encontra-se plotado o valor médio do tamanho da microestrutura em função do tratamento térmico para o vidro E.

Estes resultados apresentados para o vidro E também não concordam com as predições teóricas. A microestrutura da menor fase tem um crescimento muito pequeno nas primeiras horas de tratamento térmico apresentando um crescimento apenas a partir de 10 a 20 horas de envelhecimento. Apesar de tornar-se difícil a compreensão do processo cinético que está ocorrendo, provavelmente o tratamento térmico de recozimento a 510°C , com o objetivo de reduzir as tensões internas do vidro conseguindo blocos estáveis (sem trincas), já influi na separação de fase. A temperatura de recozimento situa-se acima da temperatura de transformação, T_g , dos vidros A, B e E e portanto a separação de fase inicia-se no período de recozimento, que dura 1 hora à temperatura de 510°C , decrescendo até a temperatura ambiente num processo que dura umas

30 horas. A separação de fase por decomposição espinodal é espontânea e ocorre por flutuações na composição. Um aquecimento a 510°C pode provocar estas flutuações acarretando a imiscibilidade das duas fases. Um aquecimento a 600°C iria apenas alterar as composições e tamanhos das duas fases já separadas. Portanto a cinética de crescimento das microestruturas do vidro foi alterada. Possivelmente isto explica os resultados discordantes obtidos através da análise das microfotografias.

Numa tentativa de se obter melhores resultados, mudou-se o processo de preparação das amostras. Os vidros fabricados deixaram de ser recozidos e passaram a ser resfriados em água destilada a 0°C imediatamente após serem retiradas do forno. Os vidros quebram-se inteiramente nesse processo de resfriamento rápido mas obtêm-se pequenas amostras que serão envelhecidas às temperaturas desejadas, em torno de 600°C . Desta maneira realiza-se um único tratamento térmico nas amostras, que serão preparadas para observação no MEV com condições iniciais bem definidas.

No capítulo seguinte serão apresentados os resultados das observações e medidas sobre as microfotografias que documentam o crescimento das microestruturas da menor fase, a fase solúvel, em função da temperatura e do tempo de envelhecimento das amostras.

Tabela IV - Comprimento de correlação (λ) em função do tratamento térmico para o vidro A.

T. (°C)	t(horas)	$\lambda(\text{\AA})$	ln t	ln λ	
560	4	448	1,386	6,105	inclinação da reta = 0,235 coeficiente de correlação = 0,945
	10	574	2,303	6,530	
	20	726	2,996	6,588	
	100	1005	4,605	6,913	
580	1	460	0	6,131	inclinação = 0,174 coeficiente de correlação = 0,915
	4	572	1,386	6,349	
	10	660	2,303	6,492	
	20	648	2,996	6,474	
	50	746	3,912	6,615	
	100	1196	4,605	7,087	
600	1	474	0	6,161	inclinação = 0,241 coeficiente de correlação = 0,970
	4	589	1,386	6,378	
	10	737	2,303	6,603	
	20	1006	2,996	6,914	
620	1	564	0	6,335	inclinação = 0,303 coeficiente de correlação = 0,936
	4	572	1,386	6,349	
	10	1107	2,303	7,009	
	20	1377	2,996	7,228	
	50	1575	3,912	7,362	

Tabela V - Comprimento de correlação (λ) em função do tratamento térmico para o vidro B.

T (°C)	t(horas)	λ (Å)	inclinação da reta $\ln \lambda \times \ln t$	coeficiente de correlação
560	1	456	0,065	0,800
	4	452		
	10	482		
	20	567		
580	1	527	0,084	0,972
	20	629		
	50	728		
	100	785		
600	4	666	0,133	0,952
	10	757		
	20	625		
	50	847		
	100	1079		
620	4	605	0,239	0,992
	10	700		
	50	1027		
	100	1314		

Tabela VI - Tamanho médio da microestrutura da menor fase em função do tratamento térmico para o vidro E.

T(°C)	t(horas)	$\bar{r}$ (Å)	inclinação da reta $\ln \bar{r} \times \ln t$	coeficiente de correlação
560	4	393	0,163	0,983
	10	503		
	20	558		
	50	640		
	100	678		
580	1	494	0,302 (3 últimos pontos)	0,997
	4	590		
	10	617		
	20			
	50			
	100			
600	1	474	0,256 (4 últimos pontos)	0,995
	4	600		
	10	608		
	20	772		
	50	932		
	100	1115		
620	1	522	0,444 (3 últimos pontos)	0,996
	10	622		
	20	632		
	50	997		
	100	1284

Figura 24 - Comprimento de correlação λ em função do tempo de tratamento térmico, t , para o vidro A.

$$\lambda = 0.65 \bar{r}$$

Figura 25 - Comprimento de correlação λ em função do tempo de tratamento térmico, t , para o vidro B.

Figura 26 - Tamanho médio da menor fase, $\bar{r}$, do vidro E em função do tempo de tratamento térmico, t.

Capítulo IV - RESULTADOS

Amostras dos vidros A e B foram observadas e fotografadas em um MEV CAMBRIGE da UFSCAR e um JEOL do CETEC-MG. Mediu-se o tamanho médio das microestruturas da menor fase para vários tratamentos térmicos traçando-se linhas retas sobre as microfotografias e medindo-se a distância entre os contornos das interfaces das duas fases. As figuras 27 e 28 mostram fotografias dos vidros A e B com tratamento térmico de 620°C e tempos de 1, 4 e 10 horas para o vidro A e 10, 20 e 50 horas para o vidro B. Para cada fotografia - calculou-se uma média entre umas cinquenta medidas aproximadamente. O tamanho médio das microestruturas para os vidros A e B estão nas tabelas VII e VIII, e os valores plotados nas figuras 29 e 30 que mostram a variação de $\ln \bar{r} \times \ln t$. Pode-se notar que a inclinação das retas plotadas estão próximas do valor teórico - de 0,333 e os coeficientes de correlação calculados por um programa de regressão linear, se aproximam de 1,0. Então, $\ln \bar{r} \propto (1/3) \ln t$, o que corresponde à equação de "coarsening" $\bar{r}^3 \propto t$. (equação 24).

A fração de volume para a menor fase foi calculada diretamente da fotografia somando-se os tamanhos das estruturas medidas e dividindo pelo comprimento total das linhas traçadas sobre a mesma. Esta fração linear foi igualada a uma fração de volume, o que, apesar do erro que este procedimento acarreta, permite observar seu comportamento com o tratamento térmico. Nota-se através da Tabela IX que os valores dessa fração linear oscilam em torno de um valor médio, podendo ser considerada constante durante as variações de temperatura e tempo de tratamento térmico.

Como é possível notar através da tabela I e das figuras 10 e 11 a influência da fração de volume sobre a equação (24) será pequena, porque entre $\phi = 0,300$ e $\phi = 0,400$ os valores de $\bar{\rho}(\phi)$

e $\gamma(\phi)$ alteram pouco e não serão necessários no cálculo da energia de ativação para a separação de fase. Consideraremos $\phi = 0,350$ para os dois vidros de tal modo que a correção para a fração de volume na equação (24) seja $\frac{\bar{\rho}^3(\phi)}{\gamma(\phi)} = 1,99$ (constante).

A equação (24) pode então ser reescrita como:

$$\bar{r}^3 = A(T) t \quad (\text{considerando } \bar{r}_0 = 0) \quad (26)$$

A partir dos valores medidos para $\bar{r}$ pode-se calcular a taxa de crescimento dos vidros A e B, $\bar{r}^3/t$ em função da temperatura T. Como a equação teórica é $\bar{r}^3 = A(T)t$, temos que:

$$\ln \bar{r} = \frac{1}{3} \ln A + \frac{1}{3} \ln t$$

de tal modo que os pontos em que as retas interceptam o eixo vertical ($\ln \bar{r}$) são equivalentes a $1/3 \ln A(T)$. O ponto de intersecção no eixo vertical é fornecido diretamente do programa de regressão-linear (Tabela X).

A curva $\ln A(T) \times 1/T$ é plotada na figura 31 e sugere uma relação do tipo:

$$\ln A(T) = -a \frac{1}{T} + \ln A_0 \quad \text{com } a > 0 \quad \text{ou}$$

$$A(T) = A_0 \exp\left(-\frac{a}{T}\right)$$

Essa equação sugere um comportamento do tipo Arrhenius para a constante $A(T)$ em função $1/T$; ou seja, a forma correta da equação anterior é:

$$A(T) = A_0 \exp(-\Delta E/RT) \quad (27)$$

sendo ΔE a energia de ativação para o crescimento das microestruturas de fases separadas. Na cinética de "coarsening", onde as microestruturas maiores crescem às custas das menores, esta é uma energia necessária para o fluxo, em um meio altamente viscoso, des

sas microestruturas (partículas interconectadas) de uma das fases. Na equação (27), R é a constante termodinâmica cujo valor é: $R = 1,9872 \text{ cal/(mol } ^\circ\text{K)}$.

A tabela X fornece a inclinação da reta $\ln A(T) \times 1/T$ que é exatamente $-\Delta E/R$. Temos então, para o vidro A:

$$\Delta E/R = 2,96 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\Delta E = 5,88 \times 10^4 \text{ cal/mol} = 58,8 \text{ kcal/mol}$$

para o vidro B:

$$\Delta E/R = 4,66 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{K} \therefore \Delta E = 92,6 \text{ kcal/mol}$$

Outras medidas realizadas sobre as fotografias obtidas pelo MEV foram o número de microestruturas por unidade de comprimento real da amostra (N_L) e o número de estruturas por unidade de área (N_S). N_L é calculado contando o número de regiões da fase menor que são interceptadas por linhas traçadas sobre a fotografia e dividindo o número de regiões contadas pelo comprimento total das linhas (comprimento da linha sobre a fotografia dividido pela ampliação obtida). N_S é calculado contando o número de regiões da menor fase contidas em uma área determinada sobre a fotografia. A razão entre o número de regiões pela área real da amostra determina o número de regiões por unidades de área. Os valores obtidos para N_L e N_S estão nas tabelas XI e XII, e as figuras 32, 33, 34 e 35 exibem os gráficos de $\ln N_L \times \ln t$ e $\ln N_S \times \ln t$. As retas verificadas sugerem que, para uma determinada temperatura, N_L varia com t elevado a um expoente entre $-1/4$ e $-1/3$, enquanto N_S varia com $t^{-1/2}$. Equacionando esses dados, teríamos:

$$N_L = N_{Lo} t^{-1/3} \quad \text{ou} \quad N_L = N_{Lo} t^{-1/4}$$

$$N_S = N_{So} t^{-1/2}$$

Além dos resultados já apresentados anteriormente, outras análises foram feitas com respeito à distribuição dos tamanhos das microestruturas da menor fase (rica em sódio e boro) para cada tempo e temperatura do tratamento térmico realizado. As dimensões dessas microestruturas variam desde pequenos valores, menores que $200 \text{ \AA}$, até dimensões que estão entre 1500 e $2000 \text{ \AA}$ ou mais. Em amostras que apresentam uma dimensão média pequena, ocorrem também microestruturas com grandes dimensões, e vice-versa. Calculou-se então o número de microestruturas que apresentam dimensões em determinadas faixas de tamanhos (quantas microestruturas estão entre duas medidas e qual a dimensão média nessa faixa) e os dados foram plotados em gráficos indicando número (N) versus dimensão linear (r). Para cada ponto da figura 29 corresponde uma curva nas figuras entre 36 e 39 que representa uma distribuição dos tamanhos das microestruturas. (Para o vidro B as curvas são similares). Calculou-se também, o desvio absoluto médio para cada distribuição, cujos valores estão na tabela XIII como sendo a largura da distribuição. Observa-se que a largura da distribuição (desvio absoluto médio) aumenta com o tempo de envelhecimento para cada temperatura de tratamento térmico.

Figura 27 - Fotografias das microestruturas de separação de fase do Vidro A.

Foto nº 0173: 620°C - 1 hora: Aumento de 100.000 x

Foto nº 0172: 620°C - 4 horas: Aumento de 60.000 x

Foto nº 0171: 620°C - 10 horas: Aumento de 86.000 x

O traço representa um comprimento de
0,1 μm .

Figura 28 - Fotografias das microestruturas de separação de fase do vidro B.

Foto nº 0155: 620°C - 10 horas: Aumento de 86.000 x

Foto nº 0156: 620°C - 20 horas: Aumento de 60.000 x

Foto nº 0157: 620°C - 50 horas: Aumento de 60.000 x

Tabela VII - Tamanho médio da menor fase em função do tratamento térmico para o vidro A

T(°C)	t(horas)	$\bar{r}$ (Å)	inclinação da reta $\ln \bar{r} \times \ln t$	coeficiente de correlação
580	50	655	0,341	0,998
	100	1033		
600	4	395		
	10	524		
	20	661		
	50	966		
	100	1145		
620	1	325		
	4	510		
	10	698		
	20	855		
	50	1154		
640	100	1324		
	1	418		
	10	816		
	20	1267		
	50	1504	0,338	0,988

Tabela VIII - Tamanho médio da menor fase em função do tratamento térmico para o vidro B

$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{horas})$	$\bar{r} (\text{\AA}^{\circ})$	inclinação da reta $\ln \bar{r} \times \ln t$	coeficiente de correlação
600	50	577	0,355	
	100	738		
	1	229		
620	10	508	0,330	0,999
	20	617		
	50	825		
	100	1063		
640	1	316	0,328	0,999
	4	481		
	10	684		
	50	1129

Figura 29 - Tamanho médio das microestruturas da menor fase, $\bar{r}$, para o vidro A, em função do tempo de tratamento térmico t . A inclinação das linhas é 0,33.

Figura 30 - Tamanho médio das microestruturas da menor fase, $\bar{r}$, para o vidro B, em função do tempo de tratamento térmico t . A inclinação das retas é 0,33.

Tabela IX - Fração de volume (ϕ) da menor fase

T(°C)	t(horas)	ϕ		$\bar{\phi}$	
		vidro A	vidro B	vidro A	vidro B
580	50	0,354	-	0,338	
	100	0,322	-		
	4	0,321	-		
	10	0,334	-		
600	20	0,391	-	0,373	0,368
	50	0,418	0,348		
	100	0,399	0,388		
	1	0,367	0,246		
620	4	0,333	-		
	10	0,360	0,341		
	20	0,380	0,317	0,392	0,322
	50	0,471	0,316		
	100	0,440	0,313		
	1	0,318	0,340		
	4	-	0,360		
640	10	0,382	0,384	0,353	0,364
	20	0,389	-		
	50	0,323	0,372		

Tabela X - Constante da equação (26) em função da temperatura de tratamento térmico : $A \approx A(T)$.

T (°K)	1/T ($\times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$)	$\ln A(T)$	
		vidro A	vidro B
853	1,172	15,82	-
873	1,145	16,48	14,91
893	1,120	17,35	16,33
913	1,095	18,06	17,24
inclinação da reta		$-2,96 \times 10^4$	$-4,66 \times 10^4$
coeficiente de correlação		0,998	0,992
$A_0 \left(\frac{\text{Å}^3}{\text{hora}} \right)$		$8,42 \times 10^{21}$	$4,84 \times 10^{29}$

Figura 31 - Variação do parâmetro $A(T)$ em função do inverso da temperatura absoluta. $A(T)$ é a constante de proporcionalidade da equação $\bar{r}^3 = A(T) t$. Sua forma funcional é: $A(T) = A_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$.

Tabela XI - Número de regiões da menor fase por unidade de comprimento

T(°C)	t(hora)	N _L (μ m ⁻¹)	inclinação da reta ln N _L x ln t	coeficiente de correlação
Vidro A				
600	4	8,12		
	10	6,68		
	20	5,91	-0,26	0,991
	50	4,33		
	100	3,50		
620	1	11,29		
	4	6,53		
	10	5,15	-0,25	0,977
	20	4,45		
	50	4,05		
640	100	3,40		
	1	7,60		
	10	4,68		
	20	3,07	-0,32	0,997
	50	3,30		
Vidro B				
620	1	10,51		
	10	6,70		
	20	5,17	-0,28	0,987
	50	3,72		
	100	2,95		
640	1	10,61		
	4	7,44	-0,30	0,997
	10	5,62		
	50	3,30

Figura 32 - Número de partículas por unidade de comprimento, N_L , variando com o tempo de tratamento térmico, t , para o vidro A. A inclinação das linhas é próxima de $-0,33$.

Figura 33 - Número de partículas por unidade de comprimento, N_L , variando com o tempo de tratamento térmico, t , para o vidro B.

Tabela XII - Número de regiões da menor fase por unidade de área

T(°C)	t(hora)	N _S (μ m ⁻²)	inclinação da reta ln N _S x ln t	coeficiente de correlação
Vidro A				
620	1	250	-0,47	0,997
	4	126		
	10	94		
	20	56		
	50	38		
	100	30		
640	1	126	-0,54	0,986
	10	48		
	20	23		
	50	16		
Vidro B				
620	1	275	-0,51	0,989
	10	11		
	20	72		
	50	45		
	100	25		
640	1	250	-0,54	0,991
	4	92		
	10	72		
	50	28

Figura.34 - Número de partículas por unidade de área, N_s , variando com o tempo de tratamento térmico, t , para o vidro A. A inclinação das linhas é -0,50.

Figura 35 - Número de partículas por unidade de área, N_s , variando com o tempo de tratamento térmico, t , para o vidro B.

Figura 36 - Distribuição dos tamanhos das microestruturas, r , para o vidro A, com tratamento térmico de 580°C. N é o número de incidências de um determinado tamanho, e ΔR é a largura da distribuição.

Figura 37 - Distribuição dos tamanhos das microestruturas, r , para o vidro A, com tratamento térmico de 600°C.

Figura 38 - Distribuição dos tamanhos das microestruturas, r , para o vidro A, com tratamento térmico de 620°C.

Figura 39 - Distribuição dos tamanhos das microestruturas, r , para o vidro A, com tratamento térmico de 640°C.

Tabela XIII - Larguras das distribuições

T(°C)	t(horas)	Δr (Å°)	
		Vidro A	Vidro B
580	50	297	-
	100	516	-
	4	202	-
600	10	218	-
	20	278	-
	50	325	312
	100	521	346
	1	187	131
620	4	271	-
	10	290	308
	20	386	296
	50	565	352
	100	397	801
640	1	221	163
	4	-	185
	10	343	379
	20	880	-
	50	470	576

Capítulo V - CONCLUSÕES

A cinética de separação de fase dos vidros borosilicatos de sódio estudados satisfaz a teoria de "coarsening" quando os tratamentos térmicos são realizados em vidros rapidamente resfriados o que não se verificou em amostras de vidro que receberam um tratamento térmico de recozimento anteriormente. As medidas de dimensões lineares das microestruturas de uma das fases, a menor fase, demonstraram uma concordância com a equação de Lifschitz-Slyozov, $\bar{r}^3 = A t$ (eq. 23). Além disso, a constante A apresenta um comportamento do tipo $A(T) = A_0 \exp(-\Delta E/RT)$. Os valores para a energia de ativação aparentes, $\Delta E = 58,8$ kcal/mol para o vidro A; $8 \text{ Na}_2\text{O} - 32 \text{ B}_2\text{O}_3 - 60 \text{ SiO}_2$, e $\Delta E = 92,6$ kcal/mol para o vidro B; $8 \text{ Na}_2\text{O} - 27 \text{ B}_2\text{O}_3 - 65 \text{ SiO}_2$, estão dentro da faixa esperada, encontrando-se próximo de valores registrados para outros vidros em outros trabalhos. Burnet e Douglas⁽¹⁷⁾ encontraram um valor de 59 kcal/mol para um vidro $10 \text{ Na}_2\text{O} - 10 \text{ CaO} - 80 \text{ SiO}_2$. Zarzycki e Naudin⁽⁹⁾ encontraram, para um sistema $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$, 82 kcal/mol para a energia de ativação, enquanto Simmons e outros⁽¹⁸⁾ registram 97 kcal/mol para um sistema $7 \text{ Na}_2\text{O} - 23 \text{ B}_2\text{O}_3 - 70 \text{ SiO}_2$ e 70 kcal/mol para o sistema $2,4 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3,9 \text{ Na}_2\text{O} - 12,6 \text{ B}_2\text{O}_3 - 81 \text{ SiO}_2$.

Embora os resultados para a energia de ativação possam ser considerados satisfatórios, o valor encontrado para o vidro B, 92,6 kcal/mol, é um resultado bastante elevado quando comparado com o vidro A e o vidro $7 \text{ Na}_2\text{O} - 23 \text{ B}_2\text{O}_3 - 70 \text{ SiO}_2$ que tem uma energia de ativação de 97 kcal/mol. Mas pode-se concluir que a energia de ativação para o processo de difusão está aumentando à medida que aumenta a concentração de SiO_2 , diminuindo a concentração de B_2O_3 .

Outro fator interessante de ser notado é o termo pré-exponencial A_0 , que consta na tabela X. Este termo também cresce com o acréscimo da concentração de SiO_2 e decréscimo de B_2O_3 . Para o vidro 7 Na_2O - 23 B_2O_3 - 70 SiO_2 estudado por Simmons e outros ⁽¹⁸⁾ o valor de A_0 , feitas as transformações necessárias, é da ordem de $10^{31} \text{ Å}^3/\text{hora}$. O valor de A_0 para o vidro B parece ser acima do valor esperado, se comparado com os valores dos outros dois vidros.

A tabela IX apresenta um valor muito pequeno para a fração de volume do vidro B a 620°C 1 hora, o que poderia sugerir que o processo de separação de fase encontra-se no estágio inicial, o que não é confirmado pelo gráfico $\ln \bar{r} \times \ln t$ que resulta em uma reta de inclinação 0,33. Vale então a equação $\bar{r}^3 = A t$ o que implica em fração de volume constante.

Outro dado teórico contido na lei de "coarsening" é que o número de partículas por unidade de volume é, para uma dada temperatura, inversamente proporcional ao tempo de envelhecimento. Neste trabalho foram medidas os valores de N_L (número de partículas por unidade de comprimento) e N_S (número de partículas por unidade de área). Para N_L encontrou-se um expoente entre $-1/4$ e $-1/3$ para o parâmetro t . A relação correta entre N_L que é proporcional à área interfacial entre as fases ⁽¹⁶⁾, é $N_L \propto t^{-1/3}$. Embora uma ligeira discordância seja verificada para N_L , nas medidas de N_S encontrou-se a relação $N_S \propto t^{-1/2}$ com uma margem de erro satisfatoriamente pequena. Isto conduz à afirmação, com bastante segurança, que o número de partículas por unidade de volume deve ser proporcional a t^{-1} .

As curvas de distribuição das figuras 36 a 39 mostram que as larguras das distribuições aumentam com o tempo de tratamento térmico. Pode-se notar que, paralelamente ao acréscimo do valor médio da dimensão linear da microestrutura, $\bar{r}$, cresce tam-

~~-bém a heterogeneidade dos valores medidos de r, para cada tempo, ou seja,~~ cresce a largura da distribuição. O acréscimo de $\bar{r}$ é mais em função do alargamento das curvas de distribuição que propriamente do acréscimo do valor mais provável nessas distribuições.

Para o armazenamento de rejeitos nucleares simulados, após o tratamento térmico dos vidros borosilicatos de sódio, estes serão lixiviados em uma solução ácida por algum tempo para que a fase rica em sódio e boro (a menor fase) seja diluída nesta solução, restando uma estrutura porosa de alto teor de sílica. Os rejeitos líquidos serão introduzidos nos poros e finalmente sinterizados a temperaturas relativamente baixas, de aproximadamente 800 - 1000°C.

O presente trabalho além de mostrar que os vidros borosilicatos de sódio construídos no Laboratório de Vidros do DFCM do IFQSC apresentam uma cinética de separação de fase satisfazendo a teoria de "coarsening" resumida na equação 23, fornece subsídios para um trabalho paralelo que é estudo da solidificação e da lixiviação dos vidros com separação de fase para o armazenamento de rejeitos nucleares líquidos, cujo desenvolvimento faz parte da tese de Mestrado de DAYSE IARA DOS SANTOS⁽⁴⁾.

As observações sobre as larguras das distribuições tornam aconselháveis um tratamento térmico durante um tempo mais curto, de modo que se obtenha poros com uma dimensão média de até 500 Å e com uma distribuição mais fina de poros, o que significa dimensões mais homogêneas para a porosidade do vidro lixiviado.

Com base nos dados apresentados para os vidros A e B, os tratamentos térmicos mais aconselháveis para uma posterior lixiviação são:

Vidro A:	580°C	até 20 horas
	600°C	até 10 horas
	620°C	até 4 horas
	640°C	até 1 hora

Vidro B:	600°C	até 20 horas
	620°C	até 10 horas
	640°C	até 4 horas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SCHOLLES, S.R., *Modern Glass Practice*, rev. por GREENE, C.H., Boston, Cahners Books, 1975.
- 2 - HOOD, H.P & NORDBERG, M.E., *Treated Borosilicate Glass*.
U.S. Pat. 2.106.744, 10 Fevereiro, 1938.
- 3 - HALLER, W; BLACKBURN, D.H.; WAGSTAFF, F.E & CHARLES, R.J.
J.Amer.Ceram. Soc. 53(1), 34 (1970).
- 4 - SANTOS, D.I., *Vidros Porosos de Alto Teor de Sílica Para Armazenamento de Rejeitos Nucleares - Solidificação, Caracterização e lixiviação*. Dissertação de Mestrado apresentada ao DECM - IFQSC - São Carlos - SP.
- 5 - VOGEL, W., J. Non-Cryst. Solids, 25(1), 172(1977).
- 6 - CAHN, J.W., J.Chem. Phys., 42(1), 93(1965).
- 7 - UHLMANN, D.R. & KOLBECK, A.G., *Physics Chem.Glasses*, 17(5), 146(1976).
- 8 - LIFSHITZ, I.M. & SLYOZOV V.V., J.Phys.Chem.Solids, 19(1), 35(1961).
- 9 - ZARZYCKI, J. & NAUDIN, F., *Phys.Chem.Glasses*, 8(1), 11(1967).
- 10 - HILLIARD, J.E., *Phase Transformation*, Cleveland, American Society for Metals, 1970.
- 11 - GIBBS, J.W., *Collected Works*. Yale University Press, 1948.
- 12 - CAHN, J.W., *Acta Metall.*, 9, 795(1961); 10(179) (1962).
- 13 - SRINIVASAN, G.R.; SARKAR, A.; GUPTA, P.K. e MACEDO, P.,
J.Non-Cryst. Solids, 20(1), 141(1976).
- 14 - ZENER, C. J.Appl.Phys. 20, 950(1949).
- 15 - ARDELL, H.J., *Acta Metall.* 20, 61 (1972).

- 16 - McCURRIE, R.A. & DOUGLAS, R.W. *Phys. Chem. Glasses*, 8(4), 132. (1967).
- 17 - BURNETT, D.G. & DOUGLAS, R.W., *Phys. Chem. Glasses*, 11(5), 125 (1970).
- 18 - SIMMONS, J.H.; MILLS, S.A. & NAPOLITANO, A., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57(3), 109 (1974).
- 19 - MAZURIN, O.V., & STRELTSINA, M.V., *J. Non-Cryst. Solids*, 11, 199 (1972).