INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SEPARAÇÃO DE FASES AMORFAS E NUCLEAÇÃO DE CRISTAIS EM
VIDROS DO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

EDGAR DUTRA ZANOTTO

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção
do título de Mestre em Física Aplicada e Ciência de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Aldo Felix Craievich

São Carlos, 1978

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SEPARAÇÃO DE FASES AMORFAS E NUCLEAÇÃO DE CRISTAIS EM
VIDROS DO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

EDGAR DUTRA ZANOTTO

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA APLICADA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Aldo Felix Craievich

- São Carlos -
1978

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Aldo F. Craievich pela excelente orientação, interesse e proveitosas discussões.

Ao bolsista Toshiyuki A. Watanabe pelo valioso auxílio durante todas as etapas de obtenção de amostras e desenhos.

Aos técnicos do laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, especialmente ao Sr. João Castral Jr. pelo polimento de várias amostras.

As Sras. Sonia Regina Pejon Fernandes e Oceania Maria Carocci Crnkovic pelos trabalhos de datilografia.

Finalmente, a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

R E S U M O

Foram estudados vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, com 29,0 - 31,0 e 33,3% mol de Li_2O , em regiões adjacentes à fronteira de imiscibilidade metaestável. Amostras foram obtidas por meio da técnica de "splat cooling".

Caracterizou-se o desenvolvimento da separação de fases amorfas com o tratamento térmico, através da evolução da intensidade integrada do espalhamento de raios-X a baixos ângulos. Utilizando-se de microscopia ótica de reflexão e métodos estereológicos, definiu-se a cinética de nucleação de cristais, mostrando-se de maneira clara que a separação de fases acelera a nucleação cristalina em vidros desse sistema. Observou-se também, que esse efeito é mais acentuado durante o estágio de nucleação e crescimento da separação amorfa que na etapa de "coarsening".

Os resultados obtidos experimentalmente, sugerem que o gradiente de concentração existente na vizinhança das partículas vítreas separadas, contribui apreciavelmente à aceleração da nucleação de cristais. Um aumento significativo da mobilidade atômica, através das interfaces das fases amorfas, poderia ser uma explicação alternativa ou complementar para o efeito verificado.

Adicionalmente, mostrou-se as razões pelas quais vários autores concluíram que a separação amorfa não influencia a nucleação cristalina.

A B S T R A C T

Phase separation and its influence on crystal nucleation in $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses were studied. Samples having 29.0%, 31.0% and 33.3% mol Li_2O were obtained by the splat cooling technique. The development of amorphous phase separation with heat treatment was characterized by determining the evolution of the integrated intensity of small angle x-rays scattering. Using optical reflection microscopy and stereological techniques, the kinetics of crystal nucleation was defined, and it was proved that phase separation accelerates crystal nucleation in glasses belonging to this system. It was also observed that this effect is more pronounced during the nucleation and growth stage of amorphous separation than during the coarsening stage. The experimental results suggest that the depleted zone around the separated vitreous particles plays an important role on the acceleration of crystal nucleation. The increase in atomic mobility through the interfaces of the amorphous phases could be an alternative or complementary explanation to the observed effect. Additionally, arguments were given to explain why several authors found that amorphous separation does not influence crystal nucleation.

I N D I C E

	Página
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
ÍNDICE	iv
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - ANTECEDENTES TEÓRICOS	4
2.1 - Separação de Fases Amorfas em Vidros	4
2.1.1 - Termodinâmica da Separação de Fases	4
2.1.2 - Morfologia e Cinética	7
2.1.3 - Influência nas Propriedades e na Cristalização	11
2.2 - Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos	12
2.2.1 - Partículas Idênticas e Desorientadas. Sistema de Densidade Muito Baixa	14
2.2.2 - Poder Espalhador para Partículas Esféricas	16
2.2.3 - Fórmula Aproximada Aplicável ao Centro da Cur va - Lei de Guinier	17
2.2.4 - Aproximação para as Asas da Curva - Lei de Porod	18

Página

2.2.5 - Algumas Propriedades Integrais da Intensidade	
Espalhada	20
2.2.6 - Medidas Experimentais	22
2.3 - Nucleação de Cristais em Sistemas Formadores de	
Vidros	23
2.3.1 - Nucleação Homogênea	24
2.3.2 - Efeitos de Transição	27
2.3.3 - Nucleação Heterogênea	28
2.4 - Determinação do Número de Partículas por Volume	
Unitário a Partir de Medidas em Seções Planas	
Aleatórias	30
2.4.1 - Probabilidade de Interceptação de Corpos Con	
vexos	31
2.4.2 - Probabilidade de Interceptação de Superfícies	
de Revolução	33
2.4.3 - Avaliação de N_V a Partir de Medidas Planares	34
2.4.4 - Caso Particular de Elipsóides de Revolução	35
3 - EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES	40
4 - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	43
4.1 - Obtenção e Preparação de Amostras	43
4.2 - Técnica de SAXS	45

Página

4.2.1 - Medida da Absorção de Raios-X pela Amostra (Atenuação)	46
4.2.2 - Medida do Espalhamento da Amostra, Espalhamen <u>to</u> Parasitário e do Material Padrão (carbono vítreo poroso)	47
4.2.3 - Medida de Ruídos	48
4.2.4 - Correção dos Dados Experimentais	49
4.3 - Microscopia Quantitativa - Nucleação Cristalina	50
5 - RESULTADOS	51
5.1 - SAXS - Separação de Fases Amorfas	51
5.2 - Microscopia Ótica. Cinética de Nucleação de Cris <u>ta</u> <u>is</u>	56
5.2.1 - Efeitos do Estágio de Nucleação e Crescimento da Separação Amorfa na Nucleação de Cristais	57
5.2.2 - Influência do Estágio de "Coarsening"	60
5.2.3 - Influência da Composição Química e da Tempera <u>ra</u> tura na Nucleação Cristalina	64
5.2.4 - Análise da Distribuição de Tamanhos dos Cris <u>ta</u> <u>is</u>	66
6 - DISCUSSÃO	67
7 - CONCLUSÕES	72

Página

8 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	73
9 - BIBLIOGRAFIA	74

SEPARAÇÃO DE FASES AMORFAS E NUCLEAÇÃO DE CRISTAIS EM VIDROS DO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

1 - INTRODUÇÃO

Em 1959, Stookey patenteou um novo tipo de materiais denominados vitro-cerâmicos (1). Estes foram obtidos através da cristalização controlada de certos vidros, sendo constituídos de grãos cristalinos menores de 1 μm , sem poros e apresentaram propriedades inusuais, tais como: alta resistência à abrasão e baixo coeficiente de expansão térmica. A partir disso, vários pesquisadores tem se esforçado em estudar e definir os fenômenos básicos relacionados à nucleação e crescimento de cristais e já desenvolveram materiais vitro-cerâmicos com alta resistência mecânica, alta resistividade elétrica e química, com coeficiente de expansão térmica numa ampla faixa, isto é; desde quase nulo até comparável ao de metais, transparentes e usináveis (2, 3, 4). Essas propriedades podem ser obtidas, variando-se a composição química dos vidros base e o tratamento térmico. Na Figura 1 está esquematizado um ciclo de fabricação típico.

Concomitantemente, vários cientistas verificaram experimentalmente que uma separação de fases amorfas precede a cristalização em vários vidros (5, 6, 7), mas apesar dos estudos intensivos, a

Fig. 1 - Curva de um tratamento térmico típico para fabricação de peças vitro-cerâmicas.

relação entre esses dois fenômenos termodinâmicos não está bem definida. Várias explicações são oferecidas sobre a influência da separação de fases na cristalização (8, 9, 10), entretanto, não há confirmação desses mecanismos. Por exemplo, na cristalização de vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, Harper e Mc Millan (11) concluíram que a separação de fa

ses amorfas não promove nucleação, mas pode afetá-la indiretamente, influenciando a velocidade de crescimento dos cristais. Nakagawa & Izumitani (12) concluíram que não há relação entre os dois fenômenos, pois a temperatura de máxima taxa de nucleação encontrada em seu trabalho foi superior a de separação de fases. Tomozawa (13) contestou os dados de Nakagawa e afirmou que a separação de fases acelera a taxa de nucleação quando os vidros estão nos estágios iniciais de separação.

A presente situação é, portanto, de controvérsia, o que torna importante a realização de novos estudos experimentais que contribuam a um melhor entendimento da relação entre os dois fenômenos físicos. Este estudo poderá também contribuir para a determinação do tratamento térmico e composição química mais convenientes à obtenção de materiais vitro-cerâmicos.

Neste trabalho, esclareceu-se algumas das questões pertinentes, caracterizando-se o desenvolvimento da separação amorfa e nucleação cristalina com o tratamento térmico, através das técnicas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos e microscopia ótica de reflexão.

2 - ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1 - Separação de Fases Amorfas em Vidros

Até 1950, havia concordância quanto à estrutura desordenada a distâncias maiores que 3-6 Å e isotrópica dos vidros. Quando os silicatos vítreos foram estudados por microscopia eletrônica, surpreendentemente descobriu-se que havia heterogeneidades estruturais na maioria deles. Essas heterogeneidades foram observadas em uma escala de poucos Å e ocupavam uma grande fração volumétrica. Difração de elétrons indicou que as fases eram amorfas. O reconhecimento de regiões de imiscibilidade metaestável (Fig. 2.1), significou uma verdadeira revolução nos conceitos sobre estrutura e propriedades dos vidros.

2.1.1 - Termodinâmica da Separação de Fases

Para sistemas como os familiares silicatos, onde a entropia de mistura é positiva, a ocorrência de regiões de imiscibilidade depende da entalpia de solução, ΔH , ser positiva em uma faixa de composições, isto é, de uma tendência à segregação na solução (14).

Nessas condições, a curva de energia livre contra composição apresentará em temperaturas suficientemente baixas, uma curvatura negativa (Fig. 2.2), indicando que o sistema deve-se separar em

Fig. 2.1 - Regiões de imiscibilidade e linhas "liquidus" para vários sistemas binários. Para o sistema BaO-SiO₂, a região é metaestável. (I)

duas fases para minimizar a energia livre.

Vários modelos têm sido propostos para explicar a ocorrência de imiscibilidade, sendo um deles, o de Warren (15), que sugere a competição entre os cátions para ficarem cercados com uma configuração de ânions oxigênio de mínima energia livre, submetida à tendência de formador de rede do cátion formador. A configuração de míni

Fig. 2.2 - a) Região de imiscibilidade.

b) Curvas de energia livre versus composição para uma temperatura acima da região de imiscibilidade (T_1) e para outra dentro dessa região (T_2).

ma energia livre seria a do sistema separado em duas fases; uma favorecendo a rede rica em cátion formador e a outra, favorecendo a configuração de mínima energia livre para o modificador. Em 1969, Charles (16) utilizando dados termodinâmicos publicados, mostrou que é o carácter de formadores de cadeias dos cátions e causa maior da imiscibilidade em silicatos.

2.1.2 - Morfologia e Cinética

Vários processos cinéticos são importantes na separação de fases: nucleação e crescimento, decomposição espinodal, "coarsening" e coalescência. O mecanismo de nucleação e crescimento pode ser caracterizado como a formação de regiões pequenas em extensão e de grande diferença composicional relativamente à matriz. Esse é o modo de transformação que ocorre na região II da Fig. 2.3, sendo essa a região onde foram estudadas as amostras no presente trabalho. Para composições e temperaturas na região III, uma fase homogênea é instável contra flutuações em composição e pode ocorrer transformação por um aumento contínuo na amplitude de flutuações composicionais (Fig. 2.4). Uma extensa teoria, descrevendo a cinética da decomposição espinodal, foi desenvolvida e aplicada a sistemas isotrópicos(17).

Nas primeiras etapas, em sistemas que se separam por nucleação (região II, Fig. 2.3), o crescimento de precipitados com concentração de equilíbrio em sistemas vítreos pode ser estudado mediante um modelo simples. Devido a isotropia do sistema, pode-se supor que são partículas esféricas que crescem em uma matriz por difusão atômica. Zener (18) resolveu esse problema e achou que a evolução do raio dos precipitados é da forma

$$R = \gamma (Dt)^{1/2} \quad (2.1)$$

Fig. 2.3 - Região de imiscibilidade metaestável e linha "liquidus" do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (13). Região de tratamento térmico das amostras estudadas neste trabalho. (x)

- I - Região de homogeneidade
- II - Região de nucleação e crescimento
- III - Região de decomposição espinodal

Fig. 2.4 - Diagramas esquemáticos dos perfis de concentração para (a) decomposição espinodal (b) transformação por nucleação e crescimento.

onde t é o tempo de crescimento e γ a constante de crescimento (γ depende da composição do precipitado e da composição média). Considerando o coeficiente de difusão D como constante, o raio dos precipitados deveria variar proporcionalmente à $t^{1/2}$.

Quando as duas fases atingem as concentrações de equilíbrio, os precipitados maiores aumentam de tamanho às custas dos menores (coarsening). Para esse processo, Lifschitz e Slyozov (19) encontraram que a evolução do raio médio, $\bar{R}$, dos precipitados, varia segundo

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = \left(\frac{8}{9}\right) \left(\frac{\sigma}{RT}\right) DCV_m^2 t \quad (2.2)$$

onde $\bar{R}_0$ é o raio médio no início do "coarsening", σ a energia interfacial, C a concentração de "soluto" na matriz (mol.m^{-3}) e V_m o volume molar da fase dispersa. Nessa etapa, o número de partículas por unidade volume decresce proporcionalmente a t^{-1} .

O último processo concernente a separação de fases é a coalescência de partículas discretas. Uma vez efetuado o contato interpartículas, a coalescência ocorrerá por um processo de sinterização viscosa (20).

Talvez o parâmetro mais importante que afeta a morfologia

gia de separação de fases é a composição inicial do vidro. É esperado e observado que hajam partículas de uma fase dispersas em outra para composições perto de fronteira de imiscibilidade (binodal) e morfologia com alto grau de interconectividade seja encontrada para composições perto do centro das regiões de imiscibilidade (região espino dal).

2.1.3 - Influência nas Propriedades e na Cristalização

A presença de duas fases em sistemas vítreos influencia quase todas as propriedades e, no caso de propriedades de transporte, os efeitos podem ser substanciais. Mudanças na resistividade elétrica de duas ordens de magnitude, no ponto de amolecimento de 100°C e na viscosidade de cinco ordens de magnitude, tem sido reportadas, cada uma dessas mudanças sendo produzidas por alteração na morfologia sem se mudar a composição média do vidro.

A separação de fases, também pode causar profundos efeitos na nucleação de cristais e formação de vitro-cerâmicos, efeitos esses que foram parcialmente delineados neste trabalho.

2.2 - Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos

Sabe-se que todos os nós da rede recíproca de um cristal, incluindo o nó 000, são rodeados por domínios de reflexão idênticos. O poder espalhador por célula unitária é (21)

$$I_c(\vec{s}) = \frac{F^2}{V V_c} \sum_h \sum_k \sum_l \left| \sum (\vec{s} - \vec{r}_{hkl}^*)^2 \right| \quad (2.3)$$

onde $\vec{s}$ é o vetor posição no espaço recíproco, V é o volume do cristal difratante contendo células unitárias de volume V_c , $\sum (\vec{s})$ é a transformada de Fourier de $\sigma(\vec{x})$, que é a função de forma, sendo igual à unidade dentro do cristal e zero fora, $\vec{r}_{hkl}^*$ é o vetor que define o nó (hkl) da rede recíproca e F é o fator de estrutura relacionado a esse nó.

Na vizinhança do centro do espaço recíproco a Eq.(2.3) se reduz a

$$I_c(\vec{s}) = \frac{F_0^2}{V V_c} \left| \sum (\vec{s}) \right|^2 \quad (2.4)$$

Numa experiência de difração, o modulo de $\vec{s}$ está relacionado com o ângulo de espalhamento 2θ e com o comprimento de onda da radiação utilizada por $|\vec{s}| = 2 \cdot \sin(\theta) / \lambda$

Para pequenos ângulos, F_0 é igual ao número de elétrons na célula unitária de volume V_c , então, F_0/V_c é a densidade eletrônica média no cristal ρ . Portanto, o poder espalhador total é:

$$I(\vec{s}) = \frac{I_0(\vec{s})V}{V_c} = \rho^2 |\Sigma(\vec{s})|^2 \quad (2.5)$$

Para um corpo homogêneo, qualquer que seja sua estrutura, a função de interferência é (21)

$$\psi(\vec{s}) = \frac{1}{VV_1} |\Sigma(\vec{s})|^2 + \left[1 + \frac{1}{V_1} \int [P(\vec{x}) - 1] \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{x}) dV_x \right] \quad (2.6)$$

sendo V_1 o volume médio disponível por átomo e $P(\vec{x})$ a função que define a configuração estatística dos átomos. O primeiro termo corresponde ao pico $|\Sigma(\vec{s})|^2$ no centro do espaço recíproco, ou, experimentalmente, a ângulos muito pequenos. Este depende da *forma e tamanho* do objeto não de sua estrutura interna. Esse pico central na curva de intensidade, o qual depende somente da forma externa do objeto, ocorre apenas no centro, no caso de corpos amorfos e se repete ao longo de cada nó no caso de cristais perfeitos.

Para $s = 0$, a intensidade máxima do pico é $\rho^2 V^2$, pois $\Sigma(0) = V$, V é o volume do objeto difratante, e $\rho V = n$ é o número total de elétrons no objeto. Esse resultado é óbvio, pois as ondas espalhadas pelos n elétrons estão em fase a baixos ângulos de espalhamento. No caso de corpos amorfos é somente em pequenos ângulos que essas ondas estão em fase, enquanto que, no caso de cristais, estarão em fase quando as condições para reflexões seletivas foram satisfeitas.

A "largura" do pico central é $\approx 1/V$ ou $1/d^3$, onde d é da ordem de magnitude do tamanho da amostra. O domínio de difração no espaço recíproco se estende a um ângulo $2\theta_m$ tal que $S_m = (2 \sin \theta_m) / \lambda \approx 1/d$. Como θ é pequeno, $S = 2 \theta / \lambda$, então a largura angular do pico central é da ordem de

$$\epsilon_m = 2 \theta_m = \lambda/d \quad (2.7)$$

Em condições experimentais usuais a difração pode ser observada até $2 \theta \approx 10^{-3}$ rad e o pico central pode ser observado se o objeto for menor que $0,1 \mu\text{m}$. O pico central torna-se mais largo conforme o tamanho da partícula decresce. Isso significa que na prática, podem ser observadas heterogeneidades na faixa de tamanhos quase atômicos até aproximadamente $1000 \text{ \AA}$. A radiação X difratada a ângulo pequeno é chamada espalhamento de raio-X a baixos ângulos (SAXS).

2.2.1 - Partículas Idênticas e Desorientadas - Sistema de Densidade Muito Baixa

Assumiremos que o objeto contém um grande número N de partículas idênticas distribuídas aleatoriamente e que o volume médio disponível por partícula é grande comparando-se com o volume da partícula. Nestas condições, não há interferência entre as mesmas

e as intensidades espalhadas simplesmente adicionam-se. Se as partículas tiverem a mesma orientação, a intensidade espalhada por partícula será igual à intensidade espalhada por uma isolada. Se as partículas estiverem orientadas aleatoriamente, a intensidade observada será a intensidade média espalhada por uma partícula para todas as orientações possíveis.

Em muitos casos, como em suspensões coloidais, por exemplo, as partículas são suspensas em um meio homogêneo. Se ρ_0 é a densidade eletrônica da matriz, o poder espalhador por partícula é

$$I(\vec{s}) = (\rho - \rho_0)^2 |\Sigma(\vec{s})|^2 \quad (2.8)$$

Se as partículas forem orientadas aleatoriamente, a figura de difração exibe simetria de revolução e o poder espalhador por partícula como uma função de $s \approx c/\lambda$, é dado por

$$I(s) = (\rho - \rho_0)^2 \times \begin{cases} \text{valor médio de } |\Sigma(\vec{s})|^2 \\ \text{na} \\ \text{esfera de raio } s = |\vec{s}| \end{cases} \quad (2.9)$$

O cálculo da curva de intensidade para o pico central produzido por partículas homogêneas de um dado formato, pode, portanto, ser efetuado a partir da Eq. 2.9.

2.2.2 - Poder Espalhador para Partículas Esféricas

A transformada de Fourier da função da forma $\sigma(\vec{x})$ é

$$\Sigma(\vec{s}) = \int_V \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{x}) dV_x \quad (2.10)$$

sendo a integral calculada sobre o volume V da esfera de raio a. Pode-se demonstrar que: (21)

$$\Sigma(s) = \frac{4}{3} \pi a^3 \phi(2\pi s a) = \frac{4}{3} \pi a^3 \left[\frac{3 \sin(2\pi a s) - 2\pi a s \cos(2\pi a s)}{(2\pi a s)^3} \right] \quad (2.11)$$

Então o poder espalhador por partícula é dado por

$$I(s) = \left[\frac{4}{3} (\rho - \rho_0) \pi a^3 \right]^2 \phi^2(2\pi a s) \quad (2.12)$$

sendo a função $\phi^2(2\pi a s)$ da Fig. 2.5 igual a unidade para $s = 0$, zero para $a.s = 0,72; 1,23; \dots \approx (2K + 1)/4$ - e máxima para $a.s \approx 0,92; 1,44; \dots; k/2; \dots$. A curva, portanto, compreende um máximo central circundado por máximos secundários de intensidade decrescentes.

Fig. 2.5 - Intensidade espalhada por uma esfera de raio a .

2.2.3 - Fórmula Aproximada Aplicável ao Centro da Curva - Lei de Guinier

O poder espalhador por partícula, que é igual a n^2 , i é, a $(\rho - \rho_0)^2 V^2$ para $s = 0$, pode ser expresso em um modo mais simples que na seção anterior. Guinier (21) mostrou que a curvatura na região de ângulos suficientemente baixos é relacionada ao raio de giracão

das partículas, R_o , quaisquer que sejam suas formas. O raio de gira
ção com respeito ao centro de gravidade da partícula é

$$R_o^2 = \frac{\int r^2 dV}{V} \quad (2.13)$$

e o poder espalhador médio da partícula, no caso de orientação alea
tória é dado por (21)

$$I(s) = n^2 \exp \left[\frac{-4\pi^2 s^2 R_o^2}{3} \right] = n^2 \exp \left[\frac{-4\pi^2 R_o^2 \epsilon^2}{3 \lambda^2} \right] \quad (2.14)$$

Esta equação é conhecida como lei de Guinier.

Para uma partícula de forma conhecida, o raio de gira
ção pode ser calculado. No caso de uma esfera de raio a , $R_o = (3/5)^{1/2} a$.

A intensidade total $I_N(s)$ para um sistema "pouco den
so" de N partículas será $I_N(s) = NI(s)$

2.2.4 - Aproximação para as Asas da Curva - Lei de Porod

A fórmula exponencial (Eq. 2.14) é uma aproximação da
equação geral (Eq. 2.5) para a intensidade difratada, que é válida

perto do centro da curva, isto é, a pequenos s . Na região onde o espalhamento tende a zero, a equação de Porod é interessante porque fornece um outro parâmetro geométrico (22).

Consideremos a intensidade difratada por uma esfera.

A Eq. (2.12) pode ser reescrita como

$$I(s) = \frac{(\rho - \rho_0)^2}{8\pi^3} \left[\frac{4\pi a^2}{s^4} + \frac{1}{\pi s^6} - \left(\frac{4a}{s^5} \right) \sin 4\pi a s + \left(\frac{4\pi a^2}{s^4} - \frac{1}{\pi s^6} \right) \cos 4\pi a s \right] \quad (2.15)$$

Os primeiros dois termos decrescem uniformemente com s , o termo em s^{-4} sendo o mais importante, enquanto que os outros termos, oscilam com amplitude decrescentes e com um pseudoperíodo de $s \approx 1/2a$, como na Fig. 2.5. Agora, consideremos um conjunto de esferas cujos raios variam entre a_1 e a_2 , tal que o número de esferas de raio a_k por unidade de massa seja g_k . O poder espalhador por massa unitária de amostra é então

$$I(s) = \frac{(\rho - \rho_0)^2}{8\pi^3} \left[\frac{\sum g_k 4\pi a_k^2}{s^4} + \dots + \sum \cos 4\pi a_k s (\dots) + \sum \sin 4\pi a_k s (\dots) \right] \quad (2.16)$$

Se $(2a_1 \cdot s - 2a_2 \cdot s)$ for muito maior que a unidade, as últimas duas somatórias serão zero, pois suas contribuições positivas e negativas se cancelarão. E, de fato, se observa que as oscilações desaparecem da curva se as partículas não são rigorosamente iguais. Por tanto, se s for suficientemente grande, sobra o termo em s^{-4} . A somatória, $\sum g_k 4\pi a_k^2$ é a superfície total, S' , das partícu

las por massa unitária e o valor assintótico da intensidade é dado por

$$\lim_{s \rightarrow \infty} I(s) = \frac{(\rho - \rho_0)^2}{8\pi^3} \frac{S'}{s^4} \quad (2.17)$$

Porod (22) mostrou que esta equação é válida para qualquer forma de partícula, contanto que estejam orientadas aleatoriamente, que nenhuma dimensão da partícula seja muito menor que as outras, que não haja flutuações composicionais nas partículas ou na matriz e que a interface seja bem definida. A fórmula acima também é válida para partículas dissimilares e partículas que estiverem juntas umas das outras, porque a interferência entre partículas tem efeito desprezível nas asas da curva. Esta equação é conhecida como Lei de Porod.

2.2.5 - Algumas Propriedades Integrais da Intensidade Espalhada

Se a intensidade $I(\vec{s})$, Eq. 2.8, for integrada em toda a região ao redor da origem, tem-se

$$\int I(\vec{s}) dV_s = (\rho - \rho_0)^2 \int |\Sigma(\vec{s})|^2 dV_s \quad (2.18)$$

como $\int |\Sigma(\vec{s})|^2 dv_s = V$

$$\int I(\vec{s}) dv_s = (\rho - \rho_0)^2 V \quad (2.19)$$

onde V é o volume da partícula. Se a amostra contiver partículas idênticas de orientação aleatória, a intensidade observada $I(s)$ é o valor médio de $I(\vec{s})$ para um dado valor de s . Então

$$\int I(\vec{s}) dv_s = (\rho - \rho_0)^2 V = \int_0^\infty 4\pi s^2 I(s) ds \quad (2.20)$$

Apesar de $I(s)$ não poder ser conhecido experimentalmente até $s = 0$, a extrapolação de $s^2 \cdot I(s)$ pode ser, em geral, efetuada acuradamente. Medidas absolutas de $I(s)$ permitem a determinação de V se a densidade eletrônica da partícula for conhecida, ou de $(\rho - \rho_0)$ se V for conhecido.

As equações (2.8) e (2.20) fornecem o volume da partícula em termos de medidas relativas.

$$\frac{I(0)}{\int_0^\infty 4\pi s^2 I(s) ds} = \frac{(\rho - \rho_0)^2 V^2}{(\rho - \rho_0)^2 V} = V \quad (2.21)$$

Nesse caso, $I(s)$ pode ser a intensidade difratada, em unidades arbitrárias, por partículas de volume indeterminado.

A integral da Eq. (2.20) pode ser aplicada ao caso mais geral de uma amostra heterogênea definida por sua densidade ele

trônica ρ , que varia de ponto a ponto (23). Se ρ_0 é a densidade média e $I(s)$ o poder espalhador para uma partícula de volume V

$$\int_0^{\infty} 4\pi s^2 I(s) ds = \overline{(\rho - \rho_0)^2} V \quad (2.22)$$

onde $(\rho - \rho_0)$ é a flutuação local de densidade eletrônica.

2.2.6 - *Medidas Experimentais*

A maioria dos experimentos são feitos com feixes de raios-X de seção linear ao invés de pontuais. A figura de espalhamento é, então, distorcida, pois o que se mede é a intensidade $F(s)$ em função da distância ao traço do feixe direto e esta não é a função $I(s)$ que aparece nas equações. $F(s)$ pode ser utilizada de duas maneiras:

- a) É possível deduzir a função de espalhamento verdadeira $I(s)$ a partir dos valores medidos $F(s)$.
- b) As diferentes leis estabelecidas para $I(s)$ podem ser adaptadas ao caso de feixe linear. Se $I(s)$ for uma gaussiana, $F(s)$ também será e com mesma curvatura na origem. Portanto, a lei de Guinier continua válida (24).

A lei de Porod fica

$$F(s) = \frac{(\rho - \rho_0)^2 S'}{16\pi^2} \cdot \frac{1}{s^3} \quad (2.23)$$

2.3 - Nucleação de Cristais em Sistemas Formadores de Vidros

Um entendimento qualitativo da transição de um líquido para um sólido pode ser obtido na Figura 2.6, onde volume específico é graficado contra temperatura. A maioria dos líquidos se cristaliza facilmente com pequenos subresfriamentos abaixo de T_m , sendo T_m a temperatura da linha "liquidus". Entretanto, líquidos bastante viscosos nas proximidades de T_m , podem ser resfriados ao longo de b até a temperatura de transição vítrea, T_v , onde o coeficiente de expansão térmica muda abruptamente e cessam as relaxações estruturais.

2.3.1 - Nucleação Homogênea

A energia livre para formar um embrião com n unidades de fórmula*, em um meio homogêneo e isotrópico é (25)

$$\Delta G = \beta \gamma V n^{\frac{2}{3}} - n V \Delta G_v \quad (2.24)$$

Fig. 2.6 - Variação de volume com a temperatura para um sistema formador de vidro.

(*) Termo que se utilizará para representar uma unidade estrutural, no núcleo cristalino

onde γ é a energia superficial líquido-cristal, ΔG_v é a diferença em energia livre entre líquido e cristal por unidade de volume, V é o volume ocupado por unidade de fórmula e B é uma constante que depende da forma do precipitado.

É fato conhecido, que há um volume crítico, V_c , necessário à formação de um núcleo cristalino, sendo que precipitados menores que V_c (embriões) se redissolvem para diminuir a energia livre (Fig. 2.7). A energia livre mínima para a formação de um núcleo crítico, W , é dada por

$$W = \frac{4\gamma^3 B^3}{27 \Delta G_v^2} \quad (2.25)$$

Assumindo que os núcleos sejam formados por flutuações térmicas, a probabilidade de existir tal flutuação é proporcional à $\exp(-W/kT)^*$. Para sistemas condensados, a taxa de nucleação estacionária⁺ pode ser expressa por (26)

$$I_0 = A \exp \left[\frac{-(\Delta G_D + W)}{kT} \right] \quad (2.26)$$

onde ΔG_D é a energia de ativação para transporte na interface núcleo cristalino-vidro. Turnbull e Fischer (27), supondo que os núcleos sejam esféricos, mostraram que

(*) k é a constante de Boltzmann - T é a temperatura absoluta

(+) Número de núcleos estáveis que se formam por unidade de tempo e por unidade de volume

Fig. 2.7 - Energia livre de formação em função do tamanho dos núcleos.

$$A = n_1 \left(\frac{4 r^2 \gamma}{9 k T} \right)^2 n_v v_0 \quad (2.27)$$

onde n_1 é o número de átomos superficiais em um núcleo crítico de raio r , n_v é o número de unidades de fórmula por unidade de volume da fase que se nucleia e v_0 é a frequência fundamental de salto. Para a maioria dos problemas de interesse, $n_1 \left(\frac{4 r^2 \gamma}{9 k T} \right)^2$ é da ordem de déci mos de unidade, então

$$J_0 \approx n_v V_0 \exp \left[\frac{-(\Delta G_D + W)}{kT} \right] \quad (2.28)$$

O processo de difusão atômica pode ser descrito por

$$D = a_0^2 V_0 \exp \left[\frac{-\Delta G_D}{kT} \right] \quad (2.29)$$

onde D é o coeficiente de difusão na interface e a_0 é a distância de salto. Combinando-se as equações (2.28 e 2.29) tem-se

$$I_0 \approx \frac{n_v D}{a_0^2} \exp \left(\frac{-W}{kT} \right) \quad (2.30)$$

Em muitos sistemas formadores de vidros, ΔG_D é usualmente alta (para vidros comuns), então W deve-se tornar muito baixa para que ocorra nucleação em um tempo razoável.

2.3.2 - Efeitos de Transição

No estabelecimento da Eq. (2.26), assumiu-se que a taxa de nucleação é estacionária em uma dada temperatura. Devido a alta viscosidade dos vidros, é necessário levar-se em conta o tempo

requerido para se atingir esse estado. Vários autores estudaram o problema e chegaram a uma boa concordância. Para tempos suficientemente pequenos, Probstein (28) mostrou que

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-\tau}{t}\right) \quad (2.31)$$

sendo τ o período de incubação.

Kaschiev (29) recentemente demonstrou que

$$I(t) = I_0 \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \tau}{t}\right) \right] \quad (2.32)$$

Esta relação, que pode ser calculada numericamente é uma solução mais acurada que a Eq. (2.31).

2.3.3 - Nucleação Heterogênea

Partículas estranhas, inclusões gasosas, superfícies de moldes, etc., podem atuar como sítios preferenciais para nucleação cristalina e há abundantes evidências experimentais suportando o fato de que as superfícies dos vidros são particularmente propícias à cristalização.

A grande maioria dos vitro-cerâmicos comerciais são

produzidos pela adição de um agente catalizador que promove nucleação interna. Como esses agentes, geralmente, aumentam a extensão das regiões de imiscibilidade, ainda não se sabe quais são os mecanismos de catálise da nucleação.

Consideremos a formação de um agregado cristalino β a partir de um líquido na superfície de uma impureza. Se o θ for o ângulo de contato (Fig. 2.8), o balanço das tensões superficiais requer - que $\gamma_{LS} = \gamma_{\beta S} + \gamma_{\beta L} \cdot \cos \theta$, sendo $\gamma_{\beta S}$, γ_{LS} e $\gamma_{\beta L}$ as tensões superficiais núcleo cristalino - impureza, líquido - impureza e núcleo - líquido, respectivamente.

Fig. 2.8 - Diagrama esquemático, mostrando um núcleo β , "molhando" uma superfície S com as respectivas tensões superficiais.

A energia livre para formação de β, W_s , é dada por (30)

$$W_s = W \left[\frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right] \quad (2.33)$$

Portanto, a nucleação será mais efetiva, quando menor forem os valores do ângulo de molhamento, θ , devido a diminuição da energia crítica necessária à formação de um núcleo.

2.4 - Determinação do Número de Partículas por Volume Unitário a Partir de Medidas em Seções Planas Aleatórias

Nas deduções seguintes, assume-se que o problema é puramente uma combinação de geometria e teoria de probabilidade, isto é, ou as partículas a serem medidas estão embebidas aleatoriamente na matriz, ou um número suficiente de seções planares aleatórias são tomadadas.

Existe uma relação entre o número de partículas de um dado tamanho e forma que podem ser situados em um volume unitário.

N_V , e o número de intersecções que um plano aleatório faz com essas partículas, N_A . Na seção seguinte deduzir-se-á essa relação.

2.4.1 - Probabilidade de Interceptação de Corpos Convexos

Consideramos um corpo convexo (partícula), situado em alguma posição com orientação arbitrária, em um cubo unitário de material. Sejam construídos planos paralelos à face superior a distâncias quaisquer. Todos os planos que ficarem entre os planos tangentes à partícula, a interceptarão. A probabilidade de um plano interceptar a partícula, pode ser definida como o limite da fração de planos que fica entre os dois planos tangentes, quando o número total de planos construídos tende a infinito. Essa fração, no limite, é igual a distância entre os dois planos tangentes, D_V , dividida pelo comprimento total sobre o qual os planos são construídos, que foi tomado como unitário. Se a partícula for rotacionada para uma nova orientação, aplicando o mesmo argumento, a probabilidade de intersecção é novamente igual a distância entre os planos tangentes.

Seja $D_V(\phi, \theta)$ a distância entre planos tangentes a uma partícula convexa como função da orientação (Fig. 2.9). A probabilidade, P_r , de um plano aleatoriamente orientado e posicionado interceptar a partícula é, então, igual ao valor médio de $D_V(\theta, \phi)$ em to

das possíveis orientações.

Para um sistema de coordenadas esféricas a probabilidade de se encontrar uma partícula com orientação entre θ e $\theta + d\theta$, ϕ e $\phi + d\phi$ é $(1/4\pi) \cdot \sin \phi \cdot d\theta \cdot d\phi$. Então,

$$P_r = \overline{D_v} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{D_v(\theta, \phi) \sin \phi d\theta d\phi}{4\pi} \quad (2.34)$$

Fig. 2.9 - A probabilidade de interceptar um corpo convexo situado num cubo unitário em uma orientação específica é igual à distância entre planos tangentes para aquela orientação, $D_v(\theta, \phi)$.

Essa relação deve ser aplicada a cada partícula em um agrupado. Em particular, se as partículas são classificadas de acordo com o tamanho e a forma e se considera a classe i -gésima, a Eq.(2.34) deve ser aplicada a essa classe toda, a probabilidade de interceptar qualquer partícula dessa classe sendo

$$P_{ri} = \overline{D_{vi}} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} D_{vi}(\theta, \phi) \frac{\sin \phi d\theta d\phi}{4\pi} \quad (2.35)$$

Se houver N_{vi} partículas pertencentes a essa classe em um volume unitário da amostra, o número de interseções que um plano aleatório, se espera, faça com essas partículas é

$$N_{Ai} = N_{vi} P_{ri} = N_{vi} \overline{D_{vi}} \quad (2.36)$$

O número de interseções com todas as partículas, em todas as classes é

$$N_A = \sum_i N_{Ai} = \sum_i N_{vi} \overline{D_{vi}} = N_v \overline{D_v} \quad (2.37)$$

2.4.2 - Probabilidade de Interceptação de Superfícies de Revolução

Se uma superfície de revolução é orientada em um sis

tema de coordenadas esféricas de modo que o eixo z é paralelo ao eixo de rotação, então, a distância entre planos tangentes paralelos, D_v , é independente de θ . Portanto, a Eq. (2.34) se simplifica a

$$\overline{D}_v = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} D_v(\phi) \frac{\sin\phi d\theta d\phi}{4\pi} = \int_0^{\pi/2} D_v(\phi) \sin\phi d\phi \quad (2.38)$$

e $D_v(\phi)$ é a distância entre linhas paralelas tangentes à curva geradora.

2.4.3 - Avaliação de N_v a Partir de Medidas Planares

A inspeção da Eq. (2.37) mostra que N_v para um agregado, pode ser determinado a partir de medidas em seções planares aleatórias. Suponhamos que Z seja uma medida planar que fornecerá o resultado requerido. O valor médio ou esperado de Z é

$$\overline{Z} = \frac{\sum_i N_{Ai} \overline{Z}_i}{\sum N_{Ai}} \quad (2.39)$$

onde $\overline{Z}_i$ é o valor médio de Z para todas possíveis seções em partículas da classe i -gésima. Substituindo por N_{Ai} , fica

$$\overline{Z} = \frac{\sum N_{vi} \overline{D}_{vi} \overline{Z}_i}{\sum N_{Ai}} \quad (2.40)$$

A quantidade sendo testada fornecerá o valor correto de N_v , se e somente se, esta for encontrada, tal que

$$\overline{D_{vi} Z_i} = C \quad (2.41)$$

onde C é a mesma constante para todas as classes de partículas no agregado. Então,

$$\overline{Z} = \frac{\sum N_{vi} C}{\sum N_{Ai}} = \frac{C N_v}{N_A} \quad (2.42)$$

$$N_v = \frac{\overline{Z} N_A}{C} \quad (2.43)$$

O resultado acima impõe vários requerimentos sobre o tipo de medida que Z deve ser. As unidades devem ser (comprimento)⁻¹ e deve ser sensível ao tamanho e à forma das partículas. Em sua forma mais simples, portanto, Z será o recíproco de alguma dimensão característica da figura formada pela intersecção de uma partícula com um plano aleatório. No caso geral pode envolver o recíproco de alguma dimensão de partícula combinado com parâmetros adimensionais.

2.4.4 - Caso Particular de Elipsóides de Revolução

Como as partículas (cristais) do sistema em estudo são

elipsóides prolatos, nos ateremos ao estudo deste caso.

De Hoff e Rhines (31) mostraram que a probabilidade de se interceptar um elipsóide, $\overline{D}_v$, é

$$\overline{D}_v = \frac{b}{2} K(q) \quad (2.44)$$

que é o produto de um fator de tamanho, $b/2$, e uma função complexa da razão axial, $K(q)$. Essa função está plotada na Fig. 2.10. Como os cristais em estudo tem o mesmo formato, mas seus tamanhos são vários, a Eq. (2.44) pode ser escrita para os pertencentes a classe i-gésima

$$D_{vi} = \frac{b_i}{2} K(q) \quad (2.45)$$

A função $K(q)$ pode ser estimada através de medidas em seções planas aleatórias, utilizando-se o gráfico da figura 2.11. Pois, sendo

$$F = \frac{b'}{a'} \quad (2.46)$$

onde a' e b' são os eixos maiores e menores das intercepções nas micrografias, De Hoff demonstrou que

$$K(q) = \frac{\overline{F}}{q} \quad (2.47)$$

onde $\overline{F}$ é o valor médio dos quocientes b'/a' .

Fig. 2.10 - Função de forma, $K(q)$, em função da razão axial da elipse geradora, para elipsóides prolatos (31).

Fig. 2.11 - Valor médio da razão entre os eixos maiores e menores das intersecções planares em função da razão axial da elipse geradora, para elipsóides prolatos (31).

Se Z for o recíproco dos eixos menores de intersecções elípticas, seu valor médio para todas intersecções possíveis será

$$\bar{Z} = \frac{\pi}{2\bar{b}} \quad (2.48)$$

Em um agregado de elipsóides de iguais formatos, $\bar{F}$ e $\bar{Z}$ são medidas da forma e tamanho desses elipsóides.

O número total de cristais por unidade de volume, pode ser determinado substituindo-se as expressões específicas por $\overline{D_{v1}}$ e $\bar{Z}_1$ na Eq. (2.40).

$$\bar{Z} = \frac{\sum N v_i b_i K(q) \pi / 2 b_i}{\sum N A_i} = \frac{\pi K(q) N_v}{2 N_A} \quad (2.49)$$

$$N_v = \frac{2 N_A \bar{Z}}{\pi K(q)} \quad (2.50)$$

O tamanho médio dos elipsóides no agregado pode ser obtido da Eq. (2.48) e da Fig. 2.11, onde se obtém que:

$$\bar{b} = \frac{\pi}{2\bar{Z}} \quad (2.51)$$

$$\bar{a} = \frac{\bar{b}}{q} = \frac{\pi}{2q\bar{Z}} \quad (2.52)$$

3 - EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES

Inicialmente estudaram-se as condições experimentais para obtenção de amostras vítreas, sem separação de fases, com uma es pes su ra próxima a ideal, $1/\mu$, sendo μ o coeficiente de absorção linear do material. Concluiu-se que as composições deveriam ser fundid as à 1450°C e o resfriamento rápido obtido através da técnica de "splat cooling" (Fig. 4.1).

As temperaturas e períodos de tempo para crescimento dos cristais, utilizados neste trabalho, foram aqueles que satisfizer am as condições discutidas no Cap. 6, com a restrição de não provocar em cristalização superficial e nem pronunciado grau de contatos en tre os cristais, de maneira que as medidas fossem facilitadas.

Testando vários procedimentos para polimento e ataque químico das amostras tratadas termicamente, efetivou-se o método descri to na seção 4.3.

O número de micrografias analisadas e o aumento com que se fotografou as mesmas, foram estabelecidos de maneira que o desvi o padrão da média, S_{N_V} , não excedesse 15%. Deve-se esclarecer que nesse tipo de medidas, o desvio padrão da distribuição é bastante grande.

O intervalo angular de medida de SAXS, as fendas utiliza das e o tempo de contagem em cada ângulo, foram definidos de modo a se obter curvas com desvio padrão máximo de 5% em cada ponto.

Curvas de espalhamento de amostras sem tratamento térmico, apresentaram uma intensidade razoável em ângulos pequenos. Isso foi devido a efeitos superficiais, conforme é mostrado na Fig. 3.1., pois as amostras obtidas por "splat cooling" eram rugosas. Apesar desse efeito, os vidros tratados durante longos períodos apresentaram um espalhamento bem intenso de forma que foi possível desprezar essa contribuição.

Fig. 3.1 - Curvas de SAXS de um vidro com 29,0% Li_2O , sem tratamento térmico, antes e depois de polimento superficial.

O feixe de raios-X utilizado satisfaz as condições de linear e "infinito" (32). Deve-se esclarecer que para as fendas utilizadas, nossos cálculos mostraram que o feixe seria do referido tipo se o espalhamento a $0,7^\circ$ já fosse praticamente desprezível e tal condição foi verificada (Fig. 5.1). Portanto, as equações com as quais se analisou os resultados experimentais foram corrigidas conforme se explicou no item b da seção 2.2.6.

Amostras com 33,3% Li_2O , tratados termicamente, não a apresentaram espalhamento de raios-X, confirmando sua localização fora do " gap " de imiscibilidade.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 - Obtenção de Amostras

Três composições foram preparadas a partir de quartzo moído e Li_2CO_3 de grau analítico (Tab. 4.1). Análises químicas revelaram 0,11% em peso de Fe_2O_3 . Essas composições foram fundidas num forno elétrico⁺ a $1450 \pm 10^\circ\text{C}$ durante 2 horas, vertidas em água, moídas e refundidas por mais 2 horas para homogeneização. Amostras vítreas de aproximadamente $30 \times 10 \times 0,25$ mm foram obtidas vertendo-se o líquido no dispositivo descrito por Craievich (33), sendo resfriadas por impacto (splat cooling), para se evitar a ocorrência de separação de fases (Fig. 4.1). Todas eram transparentes e livres de bolhas.

Tab. 4.1 - COMPOSIÇÕES NOMINAIS DAS AMOSTRAS^{*}

Vidro	Composição	
	% Li_2O	% SiO_2
A	29,0	71,0
B	31,0	69,0
C	33,3	66,7

(+) Combustol - modelo FE 280

(*) Todas as composições reportadas são em % molar, quando não especificadas.

Fig. 4.1 - Dispositivo para obtenção de amostras resfriadas por impacto.

O tratamento térmico para nucleação de cristais e separação de fases amorfas, foi efetuado em forno elétrico tubular⁺, em temperaturas de $440 \text{ a } 500^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, durante períodos de 3^h a 16 horas.

(+) Harrop, modelo GTF 30. CD

Para que os núcleos cristalinos crescessem a dimensões observáveis ao microscópio, submeteu-se as amostras anteriormente nucleadas a um novo aquecimento até $580 - 600 \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 10 a 20 minutos. Na Fig. 2.3 são mostradas as regiões de tratamento.

4.2 - Técnica de SAXS

As curvas de intensidade espalhada em função do ângulo foram obtidas com um equipamento de raio-X* utilizado-se anticátodo de Cobre, monocromatizador de grafite para isolar a radiação $K_{\alpha}(\lambda=1,54\text{\AA})$ e um detetor cintilador acoplado a um sistema eletrônico de contagem. Na Fig. 4.2 está esquematizada a montagem experimental, sendo F1 e F2, as fendas utilizadas para colimar o feixe e F3 e F4 para diminuir a intensidade parasitária. F5 é a fenda de resolução da montagem, A a amostra, M o cristal monocromador, C o detetor cintilador e ϵ o ângulo de espalhamento.

A sequência experimental dessas medidas está descrita nos itens que se seguem.

(*) Rigaku

Fig. 4.2 - Diagrama esquemático do equipamento de raios-X para medidas de SAXS.

4.2.1 - Medida da Absorção de Raios-X pela Amostra (Atenuação)

Para medir a absorção utilizou-se filtros de Níquel para proteção do detector. Com o goniômetro a $\epsilon = 0^\circ$, aplicando-se 20 KV e 35 mA no tubo, mediu-se a intensidade com e sem amostra (Fig. 4.3). Foi utilizada essa voltagem porque com tensões mais altas, ocorreria erro na medida da atenuação devido ao enriquecimento da componente $\lambda_{K\alpha/3}$. (Os coeficientes de absorção do Níquel para $\lambda_{K\alpha}$, $\lambda_{K\alpha/2}$ e $\lambda_{K\alpha/3}$ são 45,7; 46,6 e 17,4 $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente). Como os filtros tem uma espessura razoável, estes absorvem mais as componentes $\lambda_{K\alpha}$ e $\lambda_{K\alpha/2}$ e a radiação passante ficaria enriquecida em $\lambda_{K\alpha/3}$. Nesse caso, o dispositivo de discriminação não poderia isolar $\lambda_{K\alpha}$. Reduzindo a voltagem a $V \text{ (KV)} < 12,4/\lambda_{K\alpha/3}^0 \text{ (Å)}$, a radiação $\lambda_{K\alpha/3}$ ficou ausente (21) e a medida de atenuação foi mais precisa. A atenuação é dada pelo quociente entre as intensidades medidas com e sem amostra a zero grau.

Fig. 4.3 - Montagem experimental para medida da atenuação da amostra.

4.2.2 - Medida do Espalhamento da Amostra, Espalhamento Parasitário e de Material Padrão (carbono vítreo poroso).

Retirou-se os filtros, elevou-se a voltagem para 40 KV e mediu-se a intensidade espalhada de 0,15 a 1,5⁰ com passos de 0,025⁰ com e sem amostra, permanecendo o goniômetro 1000 seg. em cada ângulo. Também se mediu a intensidade espalhada por uma amostra de carbono vítreo poroso, para correções devido à variação na intensidade do feixe de raios-X.

Na Fig. 4.4 está esquematizado um ciclo completo de medidas.

Fig. 4.4 - Diagrama de blocos da sequência experimental para medidas de SAXS. A, ICA, ISA e ICV estão definidos na seção 4.2.4 e os valores nos blocos são os ângulos em que se efetuou cada medida.

4.2.3 - Medida de Ruídos

Raios cósmicos e pulsos gerados pelo equipamento eletrônico produzem sinais que são registrados pela aparelhagem de contagem de fótons. A intensidade desses sinais foi medida e era da ordem de 0,15 contas por segundo. Os dados experimentais foram corrigidos também devido a esse fenômeno.

4.2.4 - Correção dos Dados Experimentais

As intensidades espalhadas em cada ângulo foram registradas em um teletipo acoplado ao equipamento eletrônico de contagem. As correções e normalização das curvas de espalhamento foram efetuadas por um programa em FORTRAN - IV (Anexo I), sendo obtidas mediante as equações:

$$F(\epsilon) = \left[ICA - \frac{ISA}{A} - BK \left(1 - \frac{1}{A} \right) \right] \cdot FC \quad (4.1)$$

e

$$FC = \frac{A}{ICV \cdot \ln(A) \cdot T} \quad (4.2)$$

onde $F(\epsilon)$ é a intensidade corrigida e normalizada e ICA e ISA são as intensidades espalhadas em cada ângulo, com e sem amostra, respectivamente. BK é a intensidade descrita na seção 4.2.3, A é a atenuação da amostra, ICV é a intensidade espalhada pelo carbono vítreo em um ângulo fixo e T é o tempo de contagem em cada ângulo. O referido programa também fornece o erro estatístico, $\ln(F)$, $\ln(\epsilon)$ e ϵ^2 , que foram utilizados para a elaboração das curvas da seção 5.1.

4.3 - Microscopia Quantitativa

Amostras tratadas para nucleação entre 440°C e 475°C , foram aquecidas a 600°C (29,0% e 31,0% Li_2O) e a 580°C (33,3% Li_2O) durante períodos de 10 a 20 minutos para crescimento dos núcleos cristalinos. Em seguida, foram embutidas em resina poliéster, polidas com SiC^+ e Ce_2O_3 coloidal e atacadas com uma solução de 1% HF e 0,4% HCl durante aproximadamente 3 minutos. Micrografias foram obtidas com microscópio ótico de reflexão*, com 400 vezes de aumento.

Para determinação de N_A , foram analisados em média 400 cristais por amostra, aplicando-se as técnicas discutidas no Cap.2.4. Os fatores de correção pela forma e tamanho dos cristais, $k_{(q)}$ e $\bar{Z}$, foram determinados medindo-se em média 40 cristais e utilizando-se as equações 2.46 e 2.47 e o gráfico da Fig. 2.11. Conhecendo-se N_A , $k_{(q)}$ e $\bar{Z}$, determinou-se N_V através da Eq. (2.50) e o erro estatístico, σ_{N_V} , mediante análises padrões (24).

(+) Buelher-grit 1000

(*) Olympus-modelo MF

5 - RESULTADOS

5.1 - SAXS Separação de Fases Amorfas

Antes de iniciar este capítulo é necessário ressaltar que as composições estudadas devem ser tomadas como nominais, pois durante a fusão pode ocorrer a volatilização de uma parte de Li_2O devido a sua alta pressão de vapor. Comparando nossas condições experimentais com as utilizadas por outros autores, pode-se estimar essa perda como sendo de aproximadamente 1% Li_2O .^{*}

Nos vidros com 31,0% Li_2O , tratados a 475°C ocorre um processo de separação de fases amorfas concomitantemente à nucleação cristalina. A evolução dessa separação foi determinada através de SAXS.

Conforme será mostrado adiante, o maior interesse do estudo da separação de fases foi a caracterização dos estágios de desenvolvimento do processo e, em particular, a determinação do tempo de tratamento térmico para o qual o mecanismo de separação é o "coarsening" puro. Como a contribuição superficial ao espalhamento é apreciável somente nos primeiros estágios, os estudos do SAXS foram realizados em amostras sem polimento. Na Fig. 5.1 estão plotadas as curvas de SAXS, corrigidas conforme foi descrito na seção 4.2.4, para amostras tratadas diferentes períodos à 475°C . Devido a limitações experimentais, as medidas foram efetuadas entre um ângulo mínimo, ϵ_m e um ângulo máximo, ϵ_M . Como as curvas de espalhamento seguem a lei de

(*)Análises químicas, efetuadas em nosso laboratório, não revelaram perda de Li_2O devido ao fato desta ser menor que o erro experimental.

Guiner nas proximidades de ϵ_m (Fig. 5.2), assumiu-se que a referida lei é obedecida para $\epsilon < \epsilon_m$. Desse modo, pode-se extrapolar as mesmas entre ϵ_m e 0^0 e se calcular a intensidade integrada, Q , nessa região. No caso de se utilizar feixe de raios-X do tipo linear e "infinito", a integral da equação 2.20 pode ser representada por $K \int_0^\infty F(\epsilon) \epsilon d\epsilon$ (32). Como somente se interessava pela sua variação relativa, a integral do SAXS foi calculada através da expressão citada neste parágrafo.

Fig. 5.1 - Curvas de SAXS das amostras de 31,0% Li_2O tratadas a 475^0C , durante diferentes períodos.

Fig. 5.2 - Curvas $\log (F) \times \epsilon^2$, das amostras com 31,0% Li_2O tratadas a 475°C durante vários períodos.

As curvas de espalhamento das amostras tratadas em períodos superiores a 6 horas seguem a lei de Porod a partir de um dado ângulo ϵ_1 , pois os gráficos $\log F \times \log \epsilon$, são retas e apresentam uma inclinação igual a -3 (Fig. 5.3). Isso significa que provavelmente as interfaces entre as fases separadas sejam bem definidas, as flutuações composicionais nas fases de pequena magnitude e as partícu

las amorfas (SiO_2) estejam aleatoriamente orientadas.

Fig. 5.3 - Curvas $\ln [F] \times \ln [\epsilon]$ dos vidros com 31,0% Li_2O tratados a 475°C . A inclinação é aproximadamente -3 para todas as curvas.

Como tais curvas seguem a referida lei, a intensidade integrada de ϵ_1 até infinito, pode ser calculada mediante a expressão

$$\int_{\epsilon_1}^{\infty} F(\epsilon) \cdot \epsilon \cdot d\epsilon = F(\epsilon_1) \cdot \epsilon_1^3 \cdot \int_{\epsilon_1}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\epsilon^2} = \epsilon_1^2 \cdot F(\epsilon_1) \quad (5.1)$$

Portanto, a intensidade integrada no espaço recíproco, foi calculada a partir das curvas experimentais através da equação

$$Q = \frac{3\lambda^2 F(0)}{8\pi^2 R_0^2} \left[1 - \frac{1}{e^{\frac{4\pi^2 R_0^2 \epsilon_m^2}{3\lambda^2}}} \right] + \int_{\epsilon_m}^{\epsilon_1} F(\epsilon) \epsilon d\epsilon + \epsilon_1^2 F(\epsilon_1) \quad (5.2)$$

sendo que, $F(0)$ foi obtida através extrapolação da lei de Guiner a $\epsilon = 0^0$ e R_0 foi calculado a partir da inclinação das curvas da Fig. 5.2.

Aplicando-se a Eq. 5.2 às curvas da Fig. 5.1, obteve-se a evolução de Q durante tratamento isotérmico a 475^0C para o vidro com 31,0% Li_2O (Fig. 5.4). O cálculo de Q foi efetuado numericamente por um programa em linguagem FORTRAN-IV (Anexo 2).

Pode-se mostrar que a intensidade integrada, Q , é igual a (13)

$$Q = k v_1 v_2 (C_1 - C_2)^2 \quad (5.3)$$

onde, k é uma constante, v_1 e v_2 são as frações em volume e C_1 e C_2 as composições das fases. A constância de Q , implica em que ambas as fases atingiram as concentrações de equilíbrio e, portanto, a separação alcançou o estágio de "coarsening". Analisando-se a Fig. 5.4, pode-se concluir que esse estágio da separação foi alcançando em aproximadamente 13 horas para o vidro de 31,0% Li_2O tratado a 475^0C .

Fig. 5.4 - Integrais SAXS, das amostras com 31,0% Li_2O , tratadas diferentes períodos a $475^{\circ}C$.

5.2 - Microscopia Ótica. Cinética de Nucleação de Cristais

Micrografias representativas de diferentes amostras

utilizadas neste trabalho se encontram nas Figuras 5.5 e 5.6. Pode-se notar o bom contraste das mesmas devido a seleção do ataque químico, o que contribuiu para diminuir a ocorrência de erros nas medidas e contagens dos cristais.

5.2.1 - Efeitos do Estágio de Nucleação e Crescimento da Separação Amorfa na Nucleação de Cristais

Para se verificar o efeito dos estágios iniciais de separação das fases na nucleação cristalina, estudou-se amostras com 31,0% Li_2O tratadas a 475°C durante vários períodos, pois conforme se observou anteriormente, (Fig. 5.4), a separação evoluiu até aproximadamente 13 horas nessa temperatura. Utilizando-se das mesmas condições experimentais, estudou-se também a nucleação de cristais em vidros com 33,3% Li_2O . As curvas de nucleação das amostras sujeitas ao estágio duplo de tratamento térmico, isto é, 475°C durante 0 a 16 horas para nucleação e posteriormente entre $580^\circ - 600^\circ\text{C}$ durante 10 a 20 minutos para crescimento dos núcleos cristalinos, mostram claramente - que o vidro cuja composição fica no interior da região de imiscibilidade (31,0% Li_2O) apresenta uma taxa de nucleação cristalina maior que a do vidro homogêneo (33,3% Li_2O), até aproximadamente 10 horas (Fig. 5.7).

Fig. 5.5 - Micrografia de um vidro com 31,0% Li_2O tratado 2:30 horas a 475°C e posteriormente 15 minutos a 600°C , mostrando cristais elipsoidais dispersos na matriz vítrea (400x).

Fig. 5.6 - Micrografia de um vidro com 33,3% Li_2O tratado a 475°C durante 16 horas e 15 minutos a 580°C (400x).

Fig. 5.7 - Curvas de nucleação cristalina dos vidros com separação amorfa (31,0% Li₂O) e homogêneos (33,3% Li₂O) em função do tempo de tratamento térmico a 475°C.

Na Fig. 5.8 percebe-se que a taxa de nucleação, $\frac{dN_v}{dt}$, para o vidro homogêneo é constante. Esta constância foi também observada por Tomozawa (13) e James (25) (Fig. 5.8), porém, os valores apresentam discrepância.

Para o vidro no qual ocorria separação de fases amorfas juntamente à nucleação de cristais (31,0% Li_2O), observa-se um aumento da taxa de nucleação, mas sem atingir a aceleração brusca verificada por Tomozawa (13) no período de 1 a 3 horas (Fig. 5.9).

5.2.2 - Influência do Estágio de "Coarsening"

O aumento na taxa de nucleação, observado na Fig. 5.7, ocorre durante o período de nucleação e crescimento da separação de fases. Para verificar o efeito do estágio de "coarsening" da separação amorfa na nucleação dos cristais, algumas amostras foram tratadas a 500°C , durante 4 horas, para que a separação atingisse tal etapa. Em seguida, essas amostras foram submetidas ao ciclo de tratamento térmico duplo já especificado anteriormente. A taxa de nucleação observada foi maior que a do vidro homogêneo e menor que a do vidro em que a separação estava no estágio de nucleação e crescimento (Fig. 5.10).

Fig. 5.8 - Curvas de nucleação cristalina de vidros com 33% Li_2O tratados a 475°C durante diferentes períodos e posteriormente a 580°C 10-20 minutos, obtidas por diversos autores.

Fig. 5.9 - Curvas de nucleação cristalina de vidros com 31% Li_2O tratados nas mesmas condições experimentais, obtidas em diferentes trabalhos.

Fig. 5.10 - Curva de nucleação cristalina dos vidros com 31,0% Li_2O cuja separação amorfa estava no estágio de "coarsening", sobreposta às curvas da Fig. 5.7. As barras de erro não estão representadas para maior clareza.

5.2.3 - *Influência da Composição Química e da Temperatura na Nucleação de Cristais.*

É fato conhecido, que em sistemas homogêneos a taxa de nucleação de cristais é maior para composições próximas a da fase cristalina que se nucleia. Por outro lado, é de se esperar que essa taxa seja aumentada conforme a composição adentre a região da imiscibilidade, já que dessa maneira há um aumento da superfície entre as fases separadas. Portanto, é possível a ocorrência de um máximo nas curvas de número de núcleos por unidade de volume x Composição em uma dada temperatura. Com esse intuito, estudou-se a influência da concentração de Li_2O no número de núcleos por volume unitário utilizando-se amostras de 29,1; 31,0 e 33,3% Li_2O tratadas durante 8 horas à 475°C . Para eliminar a possibilidade de ocorrência de efeitos particulares à essa temperatura, fez-se também esse estudo a 440 e 450°C . As curvas obtidas estão graficadas na Fig. 5.11 e mostram a existência de tal máximo, confirmando as previsões anteriores. Dessas curvas, pode-se também deduzir que a taxa de nucleação é máxima a aproximadamente 450°C para as composições estudadas. Esta verificação é coerente com a de James (25) em vidros de 33 a 35% Li_2O .

Fig. 5.11 - Número de núcleos por unidade de volume, em função da concentração de Li_2O , para amostras tratadas em diferentes temperaturas, durante 8 horas.

5.2.4 - *Análise da Distribuição de Tamanhos dos Cristais*

Considerando-se $\bar{Z}$ tal como é previsto pela Eq. 2.39, ou medindo-se o recíproco do eixo menor, da maior intersecção elíptica e levando-se em conta o fato que $\bar{Z} = \frac{\pi}{2b}$, obter-se-ia o mesmo resultado se os cristais fossem monodispersos. Adotando-se esse procedimento, verificou-se diferenças que aumentavam de 5 a 13%, conforme se aquecia os vidros durante períodos mais longos. Esse resultado indica que há uma estreita distribuição de tamanhos dos cristais, que se alarga com o aumento do período de nucleação. Esta constatação, mostra que se pode incorrer em graves erros na determinação de N_v quando se supõe que os cristais são aproximadamente iguais. O alargamento da distribuição de tamanho dos cristais é um fato esperado pois os núcleos que se formam vão crescendo com o decorrer do tempo, de maneira que, conforme se passa o tempo em uma dada temperatura, aumenta a diferença de tamanho entre os primeiros e os últimos núcleos.

6 - DISCUSSÃO

Sabe-se que muitos elementos químicos podem atuar como inibidores ou catalizadores tanto da separação de fases quanto da nucleação de cristais. Nos vidros utilizados neste trabalho, foi detetada a presença de 0,11% Fe_2O_3 em peso como impureza e Thakur (35) mostrou que esse componente dificulta a cristalização de silicatos de lítio. Outra possibilidade, seria a dissolução de pequenas quantidades de Pt. do cadinho, nesse caso, a cristalização ocorreria com maior eficiência (36). A existência de tais componentes poderia explícitar as diferenças entre as taxas de nucleação reportadas por diversos autores, mas não influenciaria nossos resultados, visto que as amostras foram obtidas em idênticas condições experimentais e o teor de impurezas deve ser o mesmo em todas.

Outro ponto que merece especial atenção é a escolha da temperatura de crescimento dos cristais. De acordo com a teoria clássica, o raio crítico, r_c dos núcleos, aumenta com a temperatura, ocorrendo a dissolução dos embriões com $r < r_c$. Portanto, nessa temperatura, a grande maioria dos núcleos não deve-se dissolver, além disso, a taxa de nucleação deve ser desprezível. Ambas condições foram satisfeitas em nossa experiência, pois seguiu-se procedimento padronizado (25). A inobservância de tais cuidados, pode explicar porque vários autores concluíram pela não influência da separação de fases sobre a nucleação de cristais.

O estudo da taxa de nucleação de cristais nos vidros com 31,0 e 33,3% Li_2O (Fig. 5.7) mostra claramente a sensível influência da separação amorfa no sistema estudado. Essa afirmação fica ainda mais evidente quando se considera que os vidros situados na região de imiscibilidade, estão desfavorecidos energeticamente, pois tem composição distante da estequiometria dos cristais e maior viscosidade que o vidro homogêneo. De acordo com a Eq. (2.30), a taxa de nucleação do vidro homogêneo (33,3% Li_2O) deveria ser maior em qualquer temperatura, pois W é menor e D é maior para o mesmo.

Analizando a variação do número de núcleos por unidade de volume com a concentração de Li_2O (Fig. 5.11), observa-se que o efeito da separação amorfa na nucleação é evidenciada somente em regiões vizinhas ao "gap" da imiscibilidade, conforme foi discutido no Cap. 5. Com essa figura, pode-se também deduzir que alguns autores concluíram que a separação amorfa não influencia a nucleação cristalina porque utilizaram vidros cuja composição se situava muito adentro da região de imiscibilidade.

De especial interesse é a comparação da Fig. 5.11 com os dados obtidos por Nagakawa (12) sobre a nucleação das partículas amorfas separadas, em um vidro de 29% Li_2O e 71% SiO_2 , utilizando microscopia eletrônica de transmissão (Fig. 6.1). Com essa comparação, pode-se concluir que a taxa de nucleação, tanto das partículas amorfas (SiO_2) quanto dos cristais ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), é máxima a aproximadamente 450°C . Esse fato indica que provavelmente os dois fenômenos sejam interrelacionados.

Fig. 6.1 - Efeito da temperatura de nucleação no número de partículas vítreas separadas em um vidro com 29% Li₂O. (12)

Na Fig. 5.7 observa-se uma taxa estacionária desde os primeiros estágios para o vidro de 33,3% Li₂O. Para o vidro com 31,0% Li₂O, verifica-se uma curvatura positiva nas primeiras duas horas coerentemente com a Eq. 2.31. Neste caso, não se chega à nucleação estacionária prevista pela Eq. 2.26 devido às variações nos parâmetros envolvidos, induzidas pela separação amorfa. A existência de períodos de incubação pode ser verificada nos dois vidros, sendo menor no de 33,3% Li₂O devido a sua viscosidade mais baixa. Este fato foi previsto na seção 2.2.3.

Para delinear os efeitos da separação de fases sobre a nucleação cristalina várias explicações foram sugeridas. Se discutirá em seguida as mais relevantes, relacionando-as com nossos resultados experimentais:

- a) A afirmação de que as fronteiras entre as partículas separadas e a matriz amorfa, podem atuar como sítios preferenciais de nucleação heterogênea, parece-nos pouco provável, pois, Hammel (37) obteve um valor de $4,6 \text{ erg/cm}^2$ para a energia interfacial entre as duas fases amorfas do sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, enquanto que as energias interfaciais líquido-cristal ficam na faixa de $50-200 \text{ erg/cm}^2$. Esta afirmativa, entretanto, seria provada somente após a realização de medida semelhante em vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.
- b) De acordo com Uhlmann (38), numa das fases produto da separação amorfa, os elementos químicos tem maior mobilidade atômica que no vidro inicialmente homogêneo. Esse fato, entretanto, não pode explicar a menor taxa de nucleação apresentada pelo vidro com 33,3% Li_2O , pois a mobilidade atômica neste é maior que a mobilidade na fase rica em Li_2O , devido a sua menor viscosidade.
- c) O aumento da força motora ΔG_v , para a nucleação, devido a aproximação de uma das fases amorfas à composição estequiométrica do cristal ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), novamente falha em explicar nosso caso, pois o vidro com 33,3% Li_2O tem composição mais próxima à estequiometria e apresentou uma taxa de nucleação menor.

- d) Quando há um estreito gradiente de difusão (região empobrecida em Si) ao redor das partículas de amorfas de SiO_2 , a energia interfacial pode ser reduzida com a formação de núcleos cristalinos, pois estes podem "molhar" tanto as partículas de SiO_2 quanto a matriz. Essa possibilidade foi discutida por Tomozawa (13) e Scholes (31) e nossos resultados são coerentes com tal hipótese, pois a maior taxa de nucleação foi verificada durante o estágio de nucleação e crescimento da separação de fases (comparar Fig. 5.4 e 5.10). Deve-se lembrar que nesse estágio existem regiões com variação contínua de concentração, que vão desaparecendo conforme a separação avança para o estágio de "coarsening" (Fig. 2.4).
- e) A essas, desejamos sugerir a possibilidade da ocorrência de um aumento da mobilidade atômica dos elementos através dos contornos das fases separadas. Sabe-se que em metais, a difusividade através dos contornos dos grãos pode ser várias ordens de magnitude maior que no interior dos mesmos (40) e, provavelmente, tal fenômeno também ocorra em vidros. O fato dos vidros, cuja separação de fases está no estágio "coarsening", também apresentarem uma maior taxa de nucleação que a dos vidros homogêneos (Fig. 5.10), é coerente com esta hipótese. Entretanto, a prova definitiva será fornecida através de medidas diretas de difusão em vidros com separação de fases.

7 - CONCLUSÕES

As conclusões originais deste trabalho podem ser resumidas em:

- a) A ocorrência de separação de fases amorfas concomitantemente à nucleação de cristais em vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, aumenta a taxa de nucleação cristalina de maneira marcante durante o estágio de nucleação e crescimento da separação amorfa e de forma menos acentuada na etapa "coarsening".
- b) Alguns autores concluíram que a separação amorfa, não influencia a nucleação cristalina, provavelmente devido às seguintes razões: Utilizaram temperaturas muito elevadas para crescimento dos cristais, causando a dissolução dos núcleos que tinham raios menores que os críticos, ou composições que se situavam muito adentro regiões de imiscibilidade, de forma que estavam distantes da estequiometria dos cristais nucleados.
- c) Os dois mecanismos possivelmente causadores do efeito verificado são: Nucleação heterogênea dos cristais nas regiões de difusão existentes ao redor das partículas amorfas precipitadas e aumento da mobilidade atômica dos elementos químicos através das interfaces das fases separadas.

8 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A presente pesquisa poderia ser complementada através dos seguintes trabalhos:

- a) Efetuação de pesquisas semelhantes às realizadas, mas em outros sistemas tais como $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ e $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$, para se determinar a generalidade dos resultados obtidos com $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.
- b) Realização de estudos de difusão em vidros com separação de fases, o que eventualmente confirmaria a ocorrência do aumento da mobili
dade atômica através das interfaces das fases separadas.
- c) Estudos com microscopia eletrônica, no sentido de se detetar nú
cleos cristalinos se formando nas regiões de difusão ao redor das partículas vítreas separadas. Este estudo deveria ser feito duran
te os primeiros estágios da separação.
- d) Estudos na região de decomposição espinodal no sentido de verifi
car a influência desse tipo de mecanismo da separação amorfa sobre a nucleação cristalina.

9 - BIBLIOGRAFIA

- 1- STOOKEY, S. D. - Un. Stat. Pat. Off nº 2, 920, 971, Jan. 12, (1960)
- 2- McMILLAN, P. W. - Glass Ceramics, Academic Press, London (1964)
- 3- ZANOTTO, E. D. - Vitro Cerâmicos: Natureza, Produção e Potencialidades, Trabalho Apresentado no XXII Congresso Brasileiro de Cerâmica, Rio de Janeiro (1978)
- 4- PINCUS, A. G. - Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses, pg. 210-262, Edited by L. L. Hench. A.C.S (1971)
- 5- STOOKEY, S. D. and MAURER, R. D. - Progress in Ceramic Science vol. 2, Pergamon Press, New York (1965)
- 6- DOHERTY, P. E. et al. - J. Am. Ceram. Soc., 50, 77 (1967)
- 7- OHLBERG, S. M. et al. - Symposium on Nucleation and Crystallization in Glass and Melts, p. 55, Edited by M. K. Reser. A.C.S. (1962)
- 8- TASHIRO, M. - Proceedings of the Eight International Congress on Glass, pg. 113, Sheffield (1968)
- 9- ROY, R. - Symposium on Nucleation and Crystallization in Glass and Melts pg. 39, Edited by M. K. Reser. A.C.S. (1962)
- 10- HILLIG, W. B. - Referência (9), pg. 7
- 11- HARPER, H. et al. - Discuss. Faraday Soc. 50, 206, (1970)
- 12- NAKAGAWA, K. et al. - Phys. Chem. Glasses 10, (5), 136 (1969)

- 13- TOMOZAWA, M. - Phys. Chem. Glasses. 13, (6), 161 (1972)
- 14- SWALLIN, R. A. - Thermodynamics of Solids, pg.141, J. Wiley & Sons, 2nd edition (1972)
- 15- WARREN, B. E. and PINCUS, A. G. - J. Am. Ceram. Soc., 23, 301 (1940)
- 16- CHARLES, R. J. - Phys. Chem. Glasses, 10, 169, (1969)
- 17- CAHN, J. W. - J. Chem. Phys., 42, 93 (1965)
- 18- ZENER, C. - J. Appl. Physics, 20, 950 (1949)
- 19- LIFSCHITZ, I. M. and SLYOZOV, V. V. - J. Phys. Chem. Solids, 19, 35 (1961)
- 20- UHLMANN, D. R. - Phys. Chem. Glasses, 17, 146 (1976)
- 21- GUINIER, A. - X-Ray Diffraction, pg. 327, W. H. Freeman and Company (1963)
- 22- POROD, G. - Kolloid. Z., 124, 83 (1951)
- 23- DEBYE, P. et al - J. Appl. Phys, 18, 295 (1947)
- 24- FOURNET, G. and GUINIER, A. - J. Phys. Rad. 8, 345 (1947)
- 25- JAMES, P. F. - Phys. Chem. Glasses, 15, 95 (1974)
- 26- BURKE, J. - The Kinetics of Phase Transformations in Metals pg. 105, Pergamon Press Ltd. (1965)
- 27- TURNBULL, D. and FISCHER, J. C. - J. Chem. Phys., 17, 71 (1949)
- 28- PROBSTEIN, R. F. - J. Chem. Phys., 19, 619 (1941)
- 29- KASCHIEV, D. - Surf. Sci., 14, 209 (1969)
- 30- TURNBULL, D. - Solid State Physics, vol. 3, pg. 226, Academic Press, New York (1956)

- 31- DE HOFF, R. T. & RHINES, F. N. - Trans. A.I.M.E., 221, 975
(1961)
- 32- LUZATTI, W. - Acta Cryst., 13, 939 (1960)
- 33- CRAIEVICH, A. F. - Mecanismos de Separação de Fases em Sólidos
Vítreos. Tese apresentada no IFQSC - USP para obtenção do
título de livre docente. (1975)
- 34- Notas de aula do curso: Estatística e Controle de Qualidade
UFSCar (1976)
- 35- TAHKUR, R. L. - Referência (4), pg 166.
- 36- RINDONE, G. E. - J. Am. Ceram. Soc, 45, 7 (1962)
- 37- HAMMEL, J. J. - J. Chem. Phys., 46, 2234 (1967)
- 38- UHLMANN, D. R. - Discuss. Faraday Soc., 50, 233 (1970)
- 39- SCHOLE, S. - Discuss. Faraday Soc., 50, 222 (1970)
- 40- Comunicação pessoal - Prof. J.M.Roberts, Rice University, U.S.A
(1978)

```

0001 FTN4.L
0002 PROGRAM EDZ53
0003 REAL CV1,LO
0004 DIMENSION F(100),G(100)
0005 C PROG.NORMALIZA ESPALHAMENTO DE R-X
0006 C ULT=0 QUANDO FOREM ULTIMOS DADOS
0007 C PAS2=PAS1 SE HOUVER SO 1 PASSO
0008 C N2=0 SE HOUVER UM SO PASSO
0009 C E0 DEVE SER MULTIPLO DE PAS1
0010 C N1 E N2 ULTIMOS ANGULOS / PAS1 E PAS2
0011 C CV=ICV/1000
0012 3 READ(5,*)NR0,E0,ATE,CV,BK,PAS1,N1,PAS2,N2,T,ULT
0013 WRITE(6,11)NR0,E0,ATE,CV,BK,PAS1,N1,PAS2,N2,T,ULT
0014 11 FORMAT(///,5X,"DADOS",3X,I7,5F7.2,I7,F7.2,I7,2F7.2,/)
0015 WRITE(6,12)
0016 12 FORMAT(///,7X"ICA",7X,"ISA",/)
0017 J0=E0/PAS1
0018 N3=N1+N2
0019 DO 6 I=J0,N3
0020 READ(5,*)F(I),G(I)
0021 WRITE(6,15)F(I),G(I)
0022 15 FORMAT(5X,F7.2,3X,F7.2,/)
0023 6 CONTINUE
0024 WRITE(6,13)NR0
0025 13 FORMAT(/,5X,"AMOSTRA"13,///,5X,"ANG",3X,"INTENSIDADE",3X,
0026 *1X,"ERRO",5X,"LN(INT)",3X,"ANG**2",8X,"INT*ANG**N",5X,
0027 *1X"LN(ANG)",/)
0028 A=ATE
0029 FC=A/(CV*T*ALOG(A))
0030 BK=BK*T
0031 1 DO 2 I=J0,N1
0032 ERRO=SQRT(F(I)+G(I)/A**2+BK*(1-1/A)**2)
0033 CV1=CV*1000*T
0034 ERFC=(0.01+SQRT(CV1)/CV1)/(T*ALOG(A))
0035 XF=(F(I)-G(I)/A-BK*(1-1/A))*FC
0036 ERROR=ERFC*XF/FC+ERRO*FC
0037 IF(XF)8,8,9
0038 9 GUINI=ALOG(XF)
0039 8 EP=I*PAS1
0040 EP1=EP/57.3
0041 EP2=EP1**2
0042 PORO=XF*EP1**3
0043 LO=ALOG(EP1)
0044 Q=XF*EP1
0045 C PARA TESTAR IN INTEGRADA
0046 WRITE(6,14)EP1,XF,ERROR,GUINI,EP2,PORO,LO,Q
0047 14 FORMAT(2X,F6.5,4X,F6.2,5X,F7.3,3X,F9.5,
0048 *3X,F8.8,6X,F9.8,7X,F5.3,7X,F7.4)
0049 2 CONTINUE
0050 IF(PAS1.EQ.PAS2)GO TO 100
0051 J0=N1+1
0052 N1=N2
0053 PAS1=PAS2
0054 GO TO 1
0055 100 IF(ULT.NE.0)GO TO 3
0056 END
0057 $

```

***** LISTAGEM TERMINADA *****

```

0001 FTA4.L
0002 PROGRAM EDZ55
0003 C CALCULO DE Q A PARTIR DE F(S)
0004 C SU(1) E O 1. DADO APOS O ZERO DO GON.
0005 C PRD1=KTE DE POROD
0006 C E1 E O 1. ANGULO(RD) QUE SATISFAZ PORO
0007 C LISTAGEM DE DADOS SAI C/ PAS1
0008 C N E O INDICE DE POROD
0009 C N2=0 SE FOI UTILIZADO PASSO CONSTANTE
0010 C N1=NUMERO DE PONTOS
0011 C INT.INTEGRADA PARA CURVA S/ SLIT HEIGHT CORRECTION
0012 C DEVE-SE FORNECER SU(I)=(F-FK)*EP ALISADOS
0013 DIMENSION SU(100),ER(100)
0014 WRITE(6,9)
0015 9 FORMAT(///,5X,"INTENSIDADE INTEGRADA"///)
0016 99 READ(5,*)E1,ERE1,PRD1,ERPR,PAS1,N1,NRO,ULT
0017 WRITE(6,21)E1,ERE1,PRD1,ERPR,PAS1,N1,NRO,ULT
0018 21 FORMAT(//,1X,"DADOS"3X,8F11.6,)
0019 Q=0
0020 10 FORMAT(///,8X,"ANGULO",13X,"F*EP",10X,"ERRO"/)
0021 N3=N1
0022 READ(5,*)(SU(I),I=1,N3)
0023 READ(5,*)(ER(I),I=1,N3)
0024 WRITE(6,22)
0025 22 FORMAT(///,7X,"ICORRIGIDA",7X,"ERRO",///)
0026 DO 5 I=1,N3
0027 WRITE(6,25)SU(I),ER(I)
0028 5 CONTINUE
0029 25 FORMAT(6X,F9.4,4X,F9.4)
0030 WRITE(6,10)
0031 K=1
0032 97 DO 1 I=K,N1
0033 EP1=I*PAS1
0034 EP=EP1/57.3
0035 ER(I)=ER(I)*EP
0036 WRITE(6,12)EP,SU(I),ER(I)
0037 12 FORMAT(7X,F7.6,9X,F10.7,6X,F10.7)
0038 1 CONTINUE
0039 ERR=0
0040 DO 4 I=1,N1
0041 Q=SU(I)+Q
0042 ERR=ER(I)+ERR
0043 4 CONTINUE
0044 Q=(Q-SU(N1)/2)*PAS1+PRD1/E1
0045 ERR=(ERR+ER(N1))*PAS1+(PRD1/E1)*(ERPR/PRD1+ERE1/E1)
0046 C NAO SE CONSIDERA POROD
0047 WRITE(6,13)NRO,Q,ERR
0048 13 FORMAT(///,7X,"AMOSTRA",6X,"INT INTEGRADA",
0049 *8X" ERRO",//,10X,I3,8X,F10.5,8X,F9.5,/)
0050 IF(ULT.NE.0)GO TO 99
0051 100 END
0052 $
***** LISTAGEM TERMINADA *****

```