

Universidade Estadual de Maringá
Pós-Graduação em Física

Robson Ferrari Muniz

**ESTUDO DOS PARÂMETROS E MECANISMOS DE
CRISTALIZAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS
ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADOS COM Nd³⁺**

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling

Maringá-PR, Junho de 2012



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Robson Ferrari Muniz

**ESTUDO DOS PARÂMETROS E MECANISMOS DE
CRISTALIZAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS
ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADOS COM Nd³⁺**

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de Mestre em Física.

Maringá-PR, Junho de 2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR., Brasil)

M966e Muniz, Robson Ferrari
Estudo dos parâmetros e mecanismos de
cristalização de vidros e vitrocerâmicas
aluminossilicato de cálcio dopados com Nd^{3+} / Robson
Ferrari Muniz. -- Maringá, 2012.
78 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2012.

1. Vitrocerâmicas. 2. Neodímio. Cristalização de
vidro. I. Rohling, Jurandir Hillmann, orient. II.
Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-
Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 535.3

ECSL-00660

Dedico este trabalho à Hélia Ferrari Muniz e Milton Muniz Neto, na certeza que seus sentimentos estão repletos de alegria e orgulho.

AGRADECIMENTOS

Agradecer pode não ser tarefa fácil. Para não correr o risco da injustiça, agradeço previamente a todos que de alguma forma contribuíram para a concretização de mais essa etapa da minha vida. Contudo, discorro meus sinceros agradecimentos àqueles que diretamente tornaram possível a realização desse trabalho.

O primeiro, direciono a DEUS, por me conceder a oportunidade de viver e por todas as dádivas que me são oferecidas diariamente.

O segundo agradecimento conduzo à minha querida família, que me proporcionou ambiente para as experiências da minha vida. Partilhamos alegrias e tristezas.

À minha mãe, não por ser minha mãe, mas por ser minha vida. Agradeço aos seus abraços que me acolhem e me curam, seu sorriso e olhar que sempre me cativam. Obrigado mãe pelos sacrifícios feitos em função da minha vida e educação. É impossível colocar em palavras o que sinto por você.

Ao meu pai, pelo amor, apoio e compreensão. Por trabalhar incansavelmente para nos dar o conforto. Obrigado pelo exemplo, por me mostrar a importância de ser um homem de bem, honesto e batalhador.

Às minhas irmãs Simone e Silvana por sempre torcerem por mim. Por todos os momentos, que hoje, só Deus sabe o quanto sinto falta.

Ao prof. Jurandir Hillmann Rohling, pela orientação, incentivo e pela oportunidade das experiências acadêmicas. A ele expresso meu respeito.

Ao prof. Antonio Medina Neto, pela atenção, paciência e ensinamentos. Conhecimento este, que levarei para o resto vida.

Aos irmãos que a vida me presenteou, Camilla, Leonardo, Mayse e José Renato. Sem os quais, tudo seria mais difícil.

Aos amigos de infância e outrora, Denise (Pitti), Fábio, Marcio André, Pedro, Rafael, Marquinhos, Guilherme, Prof.^a Alice, Prof.^a Soninha, D. Linda, Thiago, Danilo, Rodolfo (Mussarela), que muito provavelmente, não lerão esse trabalho, mas que sempre estarão em minhas recordações.

Aos amigos e colegas do GEFF, Aline, Giselly, Taiana, Elton, Vitor, Marcelo, Marcel, Rogério, Gustavo, Angela, Leandro, Prof.^a Francielli, Ana, Wesley, Otávio, Denise, Francine, Junior e Gutierrez, pelo companheirismo durante todo esse tempo.

Agradeço ao corpo docente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, que muito me ensinaram.

À Akiko, pela ajuda e atenção.

Por fim, a CAPES, pelo apoio financeiro.

Existe apenas um bem, o saber, e apenas um mal, a ignorância.
Sócrates

RESUMO

Há vários anos, o Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) do Departamento de Física (DFI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) vem efetivando a obtenção de vidros Aluminosilicato de Cálcio. Ao longo desses anos, uma gama de trabalhos foi produzida a fim de apresentar resultados atingidos nesse domínio. No entanto, os processos de nucleação e crescimento de cristais desses sistemas vítreos não foram precisamente investigados. Sendo assim, o escopo da presente dissertação somam duas vertentes. De um lado, analisar os mecanismos e parâmetros de cristalização na síntese dos vidros Aluminosilicatos de Cálcio. Do outro, a possível obtenção de vitrocerâmicas transparentes via cristalização controlada dos vidros precursores CAS e LSCAS, por meio de tratamentos térmicos adequados. Nesse trabalho, preparou-se e caracterizou-se uma série de quatro amostras do sistema vítreo $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$. Além de analisar o comportamento das amostras em relação aos tratamentos, sempre que possível, os dados obtidos para os vidros CAS foram comparados com os vidros LSCAS, a fim de verificar as alterações das propriedades investigadas. Embora o estudo principal fundamentou-se nos resultados de Análise Térmica, outras técnicas (Difração de Raios-X, Espectroscopia de Absorção e Emissão, Microscopia Raman Confocal) foram utilizadas com intuito de obter informações adicionais ao efeito dos tratamentos térmicos nessas amostras. Os resultados mostraram que nesse sistema vítreo a cristalização superficial foi mais favorável que a volumétrica (interna), que geralmente necessita do agente nucleador. Nas matrizes CAS o íon de neodímio atuou, de forma bastante sutil, como um agente facilitador da cristalização. Dados procedentes de análise térmica diferencial permitiu a determinação das temperaturas características de transição (T_g , T_x e T_p), bem como o cálculo da energia de ativação (E) das amostras, parâmetro muito importante no estudo dos processos de nucleação. Dois métodos para a determinação da temperatura na qual a taxa de nucleação é máxima foram aplicados. Por Microscopia Raman Confocal estimou-se que a região cristalizada é de 20-30 μm . Finalmente, essa dissertação apresenta, uma ampla bibliografia para quem deseja iniciar os estudos sobre a cristalização de sistemas vítreos.

ABSTRACT

For many years, the Photothermal Phenomena Group (GEFF) of the Physics Department (DFI) of Maringá State University (UEM) has been making effective the obtaining of Aluminosilicate Glasses. Over these years, a lot of works was produced in order to present results achieved in this field. However, the process of nucleation and crystal growth of vitreous systems weren't accurately investigated. Hence, the aim of this dissertation has two sides. On the one hand, to analyze the mechanisms and parameters of crystallization in the syntheses of Calcium Aluminosilicates glasses. The other, to get transparent glass-ceramics by means of controlled crystallization of the precursors glasses CAS and LSCAS through a scheduled heat-treatment. In this work, were prepared and characterized a number of four samples of the glassy systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$. In addition to examining the behavior of the samples in relation to heat-treatments, whenever as possible, the data obtained for CAS glasses were compared with the LSCAS, in order to check the changes in the properties studied. Although the main study was based on the results of thermal analysis, other techniques (X-Ray Diffraction, Absorption and Emission Spectroscopy, Confocal Raman Microscopy) were used in order to obtain additional information about the effect of heat-treatments on these samples. The results showed that in this glass system the surface crystallization was more favorable than the bulk (internal), which generally need nucleating agent. In the CAS matrix the ion of neodymium acted as a facilitator of crystallization. The data from differential thermal analysis allowed the determination of the characteristic transition temperatures (T_g , T_x and T_p) and the determination of the activation energy (E) of the samples, very important parameter in the study of the nucleation process. Two methods were applied for determining the temperature at which the nucleation rate is maximal. By confocal Raman microscopy it was estimated that the crystallized region is 20-30 μm . Finally, this dissertation presents an extensive bibliography for who wishes to begin studies on the crystallization of glassy systems.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Considerações Gerais e Fundamentação Teórica	4
2.1 - Definições de Vidros	4
2.2 - Vidros Aluminosilicato de Cálcio	5
2.3 - Vitrocerâmicas	6
2.4 - Íons Neodímio	7
2.5 - Processo de Formação Vítreo	7
2.6 - Processos de Cristalização	10
2.7 - Parâmetros de Cristalização	12
2.7.1 - Energia de Ativação (E)	12
2.7.2 - Método Isotérmico	14
2.7.3 - Método Não-Isotérmico	15
2.7.4 - Método de Kissenger	15
2.7.5 - Método de Ozawa	17
2.8 - Temperatura de Máxima Nucleação	19
2.8.1 - Método Convencional	19
2.8.2 - Método de Ray e Day	21
Capítulo 3 - Confeção e Preparação das Amostras	23
3.1 - Obtenção dos vidros Aluminosilicato de Cálcio	23
3.2 - Obtenção das vitrocerâmicas	26
Capítulo 4 - Descrição das técnicas utilizadas e procedimentos experimentais adotados	27
4.1 - Análise Térmica Diferencial (DTA)	27
4.2 Difração de Raios-X (DRX)	28
4.3 - Espectroscopia UV-VIS-NIR	31
4.4 - Espectroscopia de Emissão e Tempo de Vida	32
4.5 – Microscopia Raman Confocal	35
Capítulo 5 - Resultados e Discussão	36
5.1 – Análises Térmicas	36
5.1.1 – Temperaturas Características (T_g , T_x e T_p)	36
5.1.2 - Energia de Ativação e Mecanismos de Cristalização	38

5. 1. 3 – Determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação.....	43
5.2 - Difração de Raios-X.....	51
5.2.1 - Caracterização estrutural dos vidros precursores.....	51
5.2.2 – Tratamento térmico: Efeito do tempo.....	52
5.2.3 – Tratamento térmico: Mecanismo de cristalização	54
5.2.4 - Tratamento térmico: Efeito da atmosfera.....	56
5.3 - Espectroscopia UV-VIS-NIR.....	59
5.4 - Luminescência.....	61
5.5 - Tempo de vida de Luminescência	63
5.6 – Microscopia Raman Confocal	64
Capítulo 6 - Conclusão e perspectivas futuras	67
Referências Bibliográficas	70

Capítulo 1

Introdução

A pesquisa em materiais vítreos vem sendo amplamente praticada pela comunidade científica. Propriedades ópticas, mecânicas, químicas e elétricas dos vidros podem ser melhoradas submetendo-os a processos de tratamento térmico. De forma adequada tais processos podem provocar cristalização parcial ou total no vidro. Logo, um vidro pode ser convertido de um estado não cristalino para um estado que apresente estrutura ordenada. Isso pode ser feito mediante tratamentos térmicos a altas temperaturas, processo conhecido como devitrificação. Esse procedimento resulta em um sólido policristalino denominado vitrocerâmico.^[2] A devitrificação pode ser facilitada inserindo agentes nucleantes nas matrizes. O estudo da cristalização dos vidros tem como propósito a estabilização de fases vítreas frente à cristalização, ou do contrário, a obtenção de cristais, com composições e morfologias específicas a partir da fase vítrea. Sendo assim, a motivação para o estudo da cristalização nesse trabalho somam duas vertentes. De um lado, analisar os mecanismos e parâmetros de cristalização na confecção dos vidros Aluminosilicatos de Cálcio. Do outro, a possível obtenção de vitrocerâmicas transparentes via cristalização controlada dos vidros precursores Aluminosilicato de Cálcio (CAS) e Aluminosilicato de Cálcio com baixa concentração de Sílica (LSCAS), por meio de tratamentos térmicos. Muitas pesquisas sobre devitrificação têm sido realizadas com o intuito de se entender o fenômeno, evitá-lo ou mesmo controlá-lo.

Atualmente existem seis principais categorias de maior interesse para as vitrocerâmicas: utensílios domésticos, eletrônicos, na medicina e odontologia, vitrocerâmicas resistentes e materiais ópticos. Em especial, materiais com características ópticas como luminescência, fotosensibilidade, óptica não-linear, amplificação óptica tem sido fabricados. O produto óptico comercial mais conhecido talvez seja a vitrocerâmica transparente Zerodur[®], produzida pela empresa Schott. Este material foi primeiramente designado para enormes espelhos de microscópios, mas agora tem sido utilizado para giroscópios laser em aeronaves. A característica chave para todas estas vitrocerâmicas está no baixo coeficiente de expansão

térmica na faixa de temperatura de trabalho.^[1] Na área de lasers de estado sólido, geralmente é considerado que a ação laser pode ser obtida em meios de cristais ou vidros, pois esses garantem baixa absorção de luz. Nos últimos anos, o número de materiais hospedeiros aumentou com a adição de um novo grupo de materiais, as vitrocerâmicas. Esse material pode vantajosamente substituir vidros em aplicações óticas.^[17]

Podemos dizer que dois fatores motivam o estudo das vitrocerâmicas nesse trabalho. Primeiro, é fato de que os tratamentos térmicos, que promovem a cristalização, constituem-se de poderosos métodos para aumentar a resistência mecânica desses materiais. Segundo, possível melhoramento nas propriedades óticas como, por exemplo, a luminescência. Zhaoxia et al.^[17] realizou esse estudo para a matriz Aluminossilicato de Lítio (LAS) dopada com 1%, em massa, de Neodímio Trivalente (Nd^{3+}). Em seu estudo, ele concluiu que os espectros de emissão podem ser sensíveis à formação de novas fases quando se transforma o vidro em vitrocerâmica. Wang et al.^[56] reportou uma classe de materiais dopados com íons Er^{3+} . Tratava-se de vidros parcialmente cristalizados com nano-cristais de BaF_2 dispersos pela matriz. Comparando a emissão do vidro e da respectiva vitrocerâmica, os autores observaram que a intensidade de emissão e o tempo de vida de fluorescência da vitrocerâmica eram maiores. Sugerindo que este material pode ser potencial candidato para emissão estimulada.

Em 2005, Chen e colaboradores^[26] produziram e estudaram vitrocerâmicas transparentes obtidas da cristalização controlada do vidro oxifluoreto dopado com Nd^{3+} . Além desse terra-rara foi inserido na matriz o fluoreto de cálcio (CaF_2), sendo este utilizado como agente nucleante. Após o tratamento térmico, obteve-se uma vitrocerâmica com nanocristais de CaF_2 , homogeneamente distribuídos pela matriz. Medidas de luminescência revelaram que a emissão do Nd^{3+} era mais intensa na vitrocerâmica, quando comparada ao vidro precursor.

Nesse trabalho produzimos matrizes vítreas CAS e LSCAS. Utilizamos essas matrizes como hospedeiras para o íons de Nd^{3+} . Além disso, efetivamos a obtenção de vitrocerâmicas a partir da cristalização controlada dos vidros precursores.

Essa dissertação foi redigida em seis capítulos, a saber: Capítulo 1 (Introdução), mostra a importância dos estudos sobre os sistemas vítreos, bem como as vitrocerâmicas e a motivação desse trabalho; Capítulo 2 (Considerações Gerais e Fundamentação Teórica), expõe todas as definições iniciais e teorias que serão

empregadas na análise dos dados obtidos; Capítulo 3 (Confecção e Preparação das Amostras), este capítulo é de extrema importância, contém todos os procedimentos utilizados na confecção das amostras; Capítulo 4 (Descrição das técnicas utilizadas e procedimentos experimentais adotados), discute os métodos e técnicas utilizadas para obtenção dos dados e apresenta informações sobre a preparação da amostra para cada técnica; Capítulo 5 (Resultados e discussão), com base na literatura utilizada, são expostos os resultados e análises; e Capítulo 6 (Conclusão e Perspectivas), são sintetizadas as ideias gerais sobre o estudo realizado nesse trabalho.

Capítulo 2

Considerações Gerais e Fundamentação Teórica

2.1 - Definições de Vidros

Reportado em uma série de trabalhos ^[1-13], o vidro tem sido objeto de algumas controvérsias com relação à sua definição. A comunidade científica define esse material como um sólido não-cristalino. No entanto, afirmar que o vidro é um sólido não-cristalino não é suficiente para defini-lo, pois além de apresentar tal característica o vidro deve apresentar o fenômeno de transição vítrea.

Muitas vezes, vidro, sólido não-cristalino e sólido amorfo são empregados como sinônimos, o que de acordo com Gupta^[3], isso seria um erro. Fundamentando essa ideia, ele generaliza que sólido não-cristalino são todos os materiais que apresentam ausência de simetria e periodicidade translacional, ou seja, apresentam uma rede tridimensional estendida e aleatória. Podemos analisar nessa premissa, que Gupta não faz qualquer alusão ao termo vidro. Assegurado por conceitos termodinâmicos, ele alega que sólidos não-cristalinos podem ser divididos em duas classes: vidros e sólidos amorfos. Sólido não-cristalino, só é um vidro quando este apresenta o fenômeno de transição vítrea, do contrário é chamado de sólido amorfo. Com base na bibliografia utilizada, é possível descrever o vidro segundo uma definição operacional e outra estrutural.

Operacional: Vidro é um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido sem a ocorrência de cristalização.

Estrutural: Vidro é um sólido não-cristalino que apresenta fenômeno de transição vítrea.

Sem perda de generalidade, assumimos nesse trabalho que vidros são sólidos não-cristalinos, que possuem ausência de simetria e periodicidade translacional de longo alcance e exibem o fenômeno de transição vítrea.

2.2 - Vidros Aluminosilicato de Cálcio

A obtenção desse sistema vítreo foi efetivada, pela primeira vez, adicionando sílica ao vidro Aluminato de Cálcio, sistema este que foi obtido por Sheperd^[5] e colaboradores, que estudaram o sistema binário formado por óxido de cálcio (CaO) e pela alumina (Al₂O₃). O vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS), também produzido no desenvolvimento desse trabalho, foi obtida pela primeira vez por Worrall^[76] em 1968, e dez anos depois por Davy^[6]. A composição utilizada por Davy, em % de massa, foi de 47,4% de CaO, 41,5% de Al₂O₃, 7,0% de SiO₂ e 4,1% de MgO. Uma característica importante apresentada por esse sistema é a transmissão no infravermelho até aproximadamente 6µm. Nesse sistema, é relatada uma forte banda de absorção na região entre 2,7 e 3,8 µm, segundo a literatura esta banda de absorção está relacionada à presença de OH⁻ na estrutura do vidro. Entretanto, esta banda pode ser minimizada ou até mesmo eliminada fazendo-se a fusão do vidro a vácuo, Davy confirmou essa propriedade na confecção do vidro LSCAS fundido a vácuo.^[7]

O GEFF vem desenvolvendo e caracterizando vidros Aluminosilicato de Cálcio há anos. Uma gama de trabalhos foi desenvolvida nesse seguimento, alguns listados na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Alguns trabalhos realizados pelo GEFF.

Ano	Autor	Estudo realizado
2004	Rohling ^[7]	Desenvolveu e caracterizou vidros aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica dopado com vários elementos da família dos íons terras raras (Nd ³⁺ , Tm ³⁺ , Ho ³⁺ , Tm ³⁺ -Ho ³⁺ e Eu ²⁺ /Eu ³⁺) para emissão fluorescente no infravermelho próximo e médio.
2008	Steimacher ^[8]	Investigou novas composições no sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , partindo do vidro LSCAS, variando a concentração de SiO ₂ e mantendo a razão CaO/Al ₂ O ₃ fixa.
2009	Farias ^[9]	Estudou as propriedades ópticas, térmicas, termo-ópticas e espectroscópicas de vidros aluminosilicatos de cálcio com diferentes concentrações de SiO ₂ co-dopados com Er ³⁺ e Yb ³⁺ .
2010	Barbosa ^[10]	Realizou análises em vidros aluminosilicatos de cálcio com concentrações de 7wt% (LSCAS) e 34wt% (CAS) de sílica,

		dopados com Er^{3+} , Yb^{3+} e co-dopados com Er^{3+} : Yb^{3+} .
2010	Viana ^[11]	Estudou a influência da composição do vidro aluminossilicato de cálcio, na formação de diferentes estados de oxidação do terra rara európio (Eu) e do metal de transição titânio (Ti), incorporados neste vidro com a dopagem dos óxidos Eu_2O_3 e TiO_2 .
2011	Nuñez ^[12]	Preparou vidros aluminossilicato de cálcio (CAS) com 34% em massa de SiO_2 dopados com diferentes concentrações de Tm_2O_3 .

2.3 - Vitrocerâmicas

Por volta de 1930, um pesquisador francês colocou algumas garrafas de vidro num forno, e no dia seguinte descobriu que estas garrafas estavam opacas.^[15] Hoje, sabe-se que isso ocorreu devido a um processo de cristalização descontrolada. A partir das impurezas que ficam na superfície, “nascem” ou se nucleiam cristais que crescem em direção ao interior das garrafas, tornando-as opacas. No final dos anos 50, o pesquisador norte-americano Donald Stookey, da empresa Corning Glass Works, conduzia pesquisas com vidros fotocromáticos, os que possuíam minúsculos cristais de prata. Stookey percebeu que após ter deixado um par de lentes durante toda a noite em um forno aquecido elas ficaram opacas, haviam se transformado em outro material, o qual ele chamou de vitrocerâmica (glass-ceramics).^[16]

Shelby^[4] define as vitrocerâmicas como materiais derretidos e formados usando técnicas padrões para a fabricação do vidro, seguido de um tratamento térmico para produzir um material altamente policristalino com propriedades que são muito diferentes das do vidro original. Sendo assim, o vidro pode ser convertido de um estado não cristalino para um estado que apresente estrutura ordenada. Isso pode ser feito mediante tratamentos térmicos a altas temperaturas, processo conhecido como devitrificação. Esse procedimento resulta em um sólido policristalino denominado vitrocerâmico.^[2]

Zhaoxia et al. estudaram o efeito da cristalização nas propriedades luminescentes dos vidros $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ dopados com Nd^{3+} .^[17] Eles apontam duas importantes diferenças entre vidros e cristais para aplicação laser. Primeiro, a condutividade térmica do vidro é consideravelmente menor que a maioria dos cristais usados como material hospedeiro. Segundo, as linhas de emissão em vidros

são mais largas que nos cristais. Por fim, eles definiram as vitrocerâmicas como sólidos preparados por uma cristalização parcial desenvolvida de forma controlada.

2.4 - Íons Neodímio

Os elementos terras raras são um conjunto de dezessete elementos químicos da tabela periódica. Entre eles, o neodímio (Nd^{3+}) é o íon mais preferido e utilizado em dispositivos ópticos, por apresentar propriedades ópticas mais relevantes na construção dos mesmos. Em decorrência disso, inúmeros trabalhos espectroscópicos surgiram, objetivando estudar suas características em diversas matrizes vítreas e vitrocerâmicas. [8,17,22,55,64,66,67] Em particular, esse terra-rara vem sendo hospedado em vidros Aluminossilicato de Cálcio, sistema vítreo que há anos vem sendo preparado pelo grupo de pesquisa onde se desenvolveu este trabalho (GEFF). Propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, termo-ópticas e espectroscópicas foram investigadas por Sampaio^[16], e serviram como base para a confecção inicial das amostras produzidas no transcórre desse trabalho.

A saber, emprega-se o íon de Nd^{3+} em dispositivos ópticos devido a algumas de suas propriedades físicas, faixa de comprimento de onda de trabalho, tanto na absorção óptica como na emissão, na região das janelas ópticas, fortes emissões, eficiência de bombeio e, principalmente, a facilidade de operação à temperatura ambiente. Os íons de Neodímio podem ser utilizados como amplificadores ópticos em fibras ópticas e como elementos ativos para lasers de estado sólido. [59]

2.5 - Processo de Formação Vítreo

Tradicionalmente, os vidros podem ser obtidos a partir do método de fusão-resfriamento. Este procedimento consiste em aquecer uma mistura (chamada de frita), constituída pelos elementos que formarão o vidro, até a fusão. Depois disso, submete-se a massa fundida a um processo de resfriamento rápido. O material, no processo de resfriamento, pode passar por dois processos distintos: a transição vítreo e a cristalização. [18] Nesse processo, uma diminuição bastante lenta da temperatura induz a formação de um cristal. Por outro lado, com uma diminuição

rápida da temperatura, haverá a formação de um vidro. Para melhor entendimento, o diagrama da figura 2.1 representa, esquematicamente, o resfriamento de um material fundido. A formação de um vidro ou cristal é destacada, bem como a temperatura de transição vítrea.

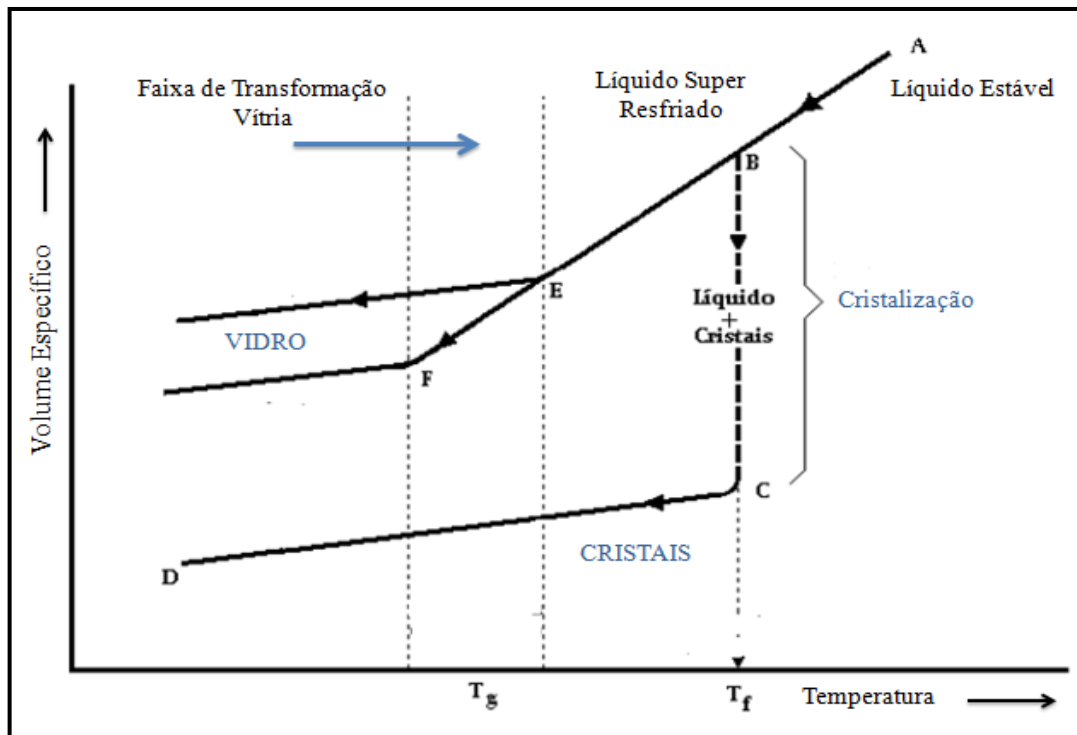


Figura 2.1 - Representação da variação do volume específico em função da temperatura para um processo de solidificação de um líquido estável mostrando a temperatura de transição vítrea T_g e fusão T_f .^[1]

Na figura 2.1 observamos a presença de um líquido estável no ponto A. Resfriando lenta e gradualmente o material fundido, ocorre um decréscimo do volume específico devido à redução da agitação das moléculas (trecho A - B), até que se atinja um estado de equilíbrio em que sólido e líquido passam a coexistir. Na temperatura de fusão (ponto B) ocorre redução no volume específico e as moléculas passam a se ordenar na forma de cristais. No intervalo de B até C ocorre o processo de cristalização do material. A partir do ponto C, a fase cristalina está em equilíbrio estável. Por outro lado, se no ponto B o resfriamento a partir da fase líquida transcorre rapidamente, não haverá tempo suficiente para ocorrer a cristalização e um material não ordenado será obtido. Esse estado é denominado líquido super-resfriado (trecho B - E).

No ponto E, temos a temperatura de transição vítrea. Nela não há uma transformação como ocorre na temperatura de fusão, mas sim, uma alteração na viscosidade com a mudança da temperatura. A temperatura em que se observa uma mudança na inclinação da curva volume específico *versus* temperatura, culminando com o valor da viscosidade comentado anteriormente, é dita temperatura de transição vítrea (T_g). Uma substância vítrea possui energia interna mais elevada que no estado cristalino e por isso está em desequilíbrio termodinâmico, mas a baixa mobilidade dos átomos representa uma barreira para a formação de cristais. Se esta barreira puder ser ultrapassada, um cristal da fase de equilíbrio é formado. Para que o material passe para o estado de mínima energia, que possibilita a formação de cristais, é necessário aquecê-lo numa temperatura de tratamento (T_n), entre T_g e temperatura de fusão (T_f).

Em pressão constante, o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) não é bem definida como (T_f), ele varia com a taxa de resfriamento (β) do líquido.

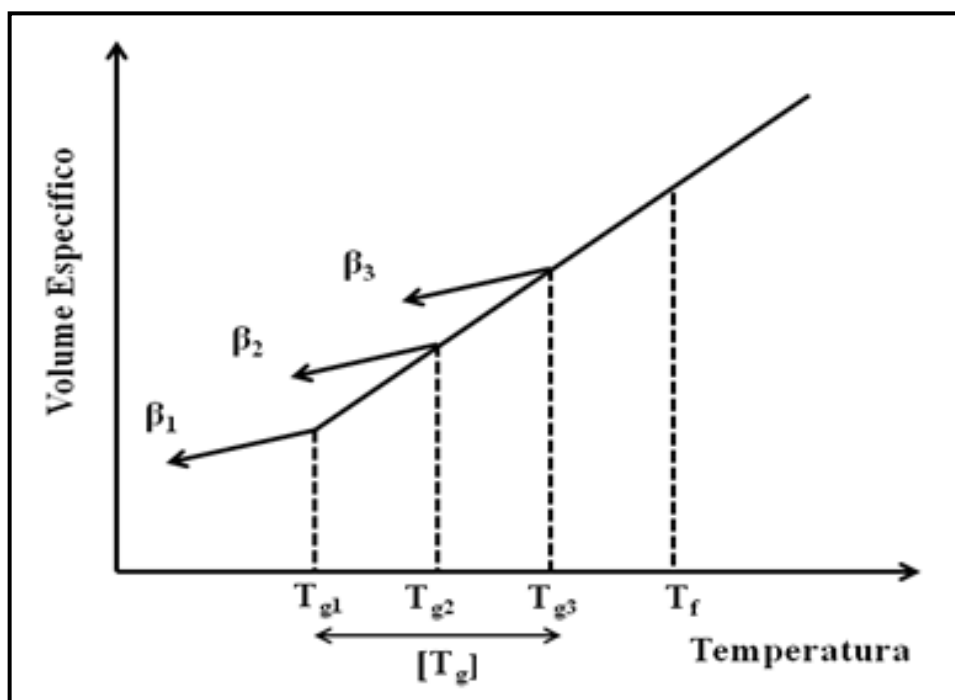


Figura 2.2 – Influência da taxa de resfriamento β no valor da temperatura de transição vítrea T_g , considerando $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$.^[1]

Como pode ser observado na figura 2.2, o rápido resfriamento desloca a T_g para temperaturas mais elevadas, enquanto um resfriamento mais lento desloca T_g

para menores temperaturas. Por esta razão, muitas vezes, é preferível substituir o conceito de T_g por intervalo de transição ou por intervalo de transformação, em que o limite superior e inferior é definido respectivamente por uma alta e baixa taxa de resfriamento usada para determinar a T_g . Diante disso, pode-se dizer que o estado estrutural do vidro depende da história térmica. [4]

2.6 - Processos de Cristalização

Classicamente, os mecanismos de cristalização podem ser divididos em dois processos: a nucleação e o crescimento de cristais.

As estruturas vítreas apresentam ausência de simetria de longo alcance, no entanto, agitações térmicas e condições favoráveis podem causar flutuações estruturais formando aglomerados que induzirão regiões ordenadas. Esses aglomerados, conhecidos também como embriões, são considerados como o ponto de partida para o estudo da cristalização. Tais embriões começam a aumentar de tamanho até apresentarem um determinado tamanho crítico, a partir do qual será desenvolvida uma nova fase cristalina, denominada núcleo. É a formação desses núcleos que caracteriza o processo denominado nucleação. [19]

Quando a nucleação ocorre devido a núcleos dispersos por toda a matriz podemos classificá-la como nucleação volumétrica (interna), por outro lado, se os embriões formam-se na superfície do material, ela é classificada como superficial. Dependendo de como os núcleos se formam e se distribuem na matriz vítrea, a nucleação se divide em homogênea e heterogênea.

A nucleação homogênea desenvolve-se arbitrariamente por todo o sistema, sem qualquer preferência por sítios de formação. O requisito para isso é que todo o elemento de volume da fase inicial seja estruturalmente, quimicamente e energeticamente idêntico. No caso da nucleação heterogênea, o desenvolvimento ocorre preferencialmente nas interfaces devido a imperfeições e/ou impurezas. Na prática, devido às interfaces pré-existentes, questiona-se a possibilidade de que apenas a nucleação homogênea ocorra. Sendo assim, podemos representar o processo de cristalização conforme o diagrama da figura 2.3.

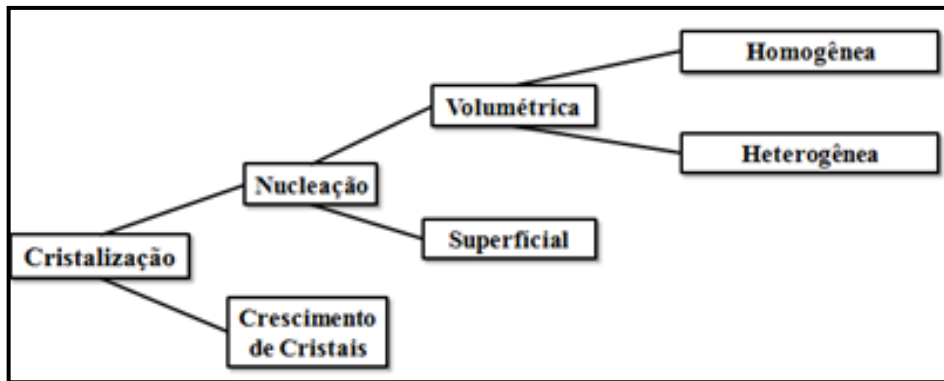


Figura 2.3 - Diagrama simplificado do processo de cristalização.

A ocorrência da cristalização superficial é maior que a interna, que usualmente necessita da adição de agentes nucleantes. Por outro lado, a nucleação interna pode ser induzida através de dois passos. O primeiro, um tratamento térmico numa temperatura em que a mobilidade dos átomos é suficiente para a formação dos embriões e do surgimento dos núcleos, o segundo passo é atinente ao crescimento desses núcleos. ^[23] Logo, a cristalização pode ser controlada por meio da taxa de nucleação (número de núcleos formados por unidade de volume por unidade de tempo) e da taxa de crescimento de cristais. A figura 2.4 auxiliará na compreensão dos fenômenos que ocorrem nesse processo. Nesta figura, a taxa de nucleação (I) é o número de núcleos produzidos em uma unidade de volume por unidade de tempo, e a taxa de crescimento (U) é a taxa na qual essas partículas aumentam de tamanho.

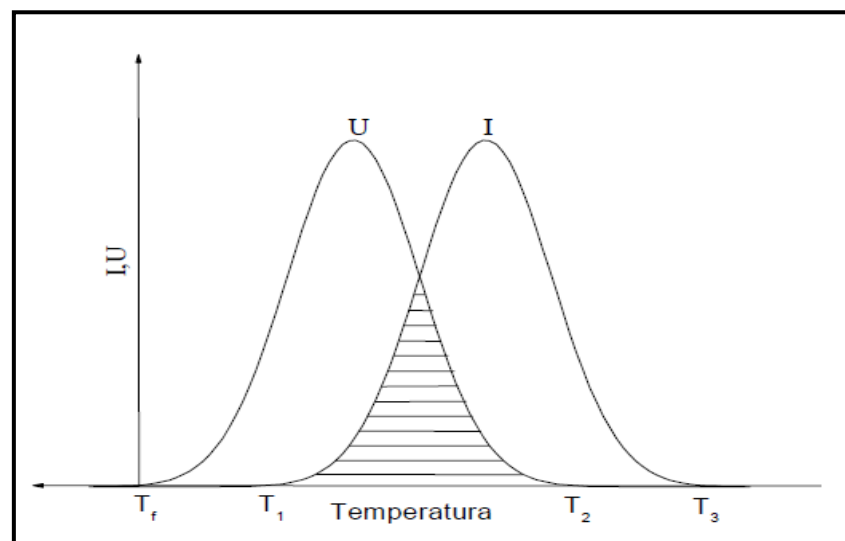


Figura 2.4 - Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (U) em função da temperatura^[19]

Na figura 2.4, T_f representa a temperatura de fusão, acima da qual o líquido permanece em uma fase estável. Quando o líquido é rapidamente resfriado abaixo da T_f , o crescimento de cristais é teoricamente possível entre T_f e T_2 . Porém, como é possível observar, a formação inicial dos núcleos é realizada somente entre T_1 e T_3 . Essa formação inicial é uma condição necessária antes que o crescimento dos cristais seja possível. Existe uma região crítica entre T_1 e T_2 que possibilita a cristalização. Dessa forma, a cristalização dependerá da maneira na qual as curvas I e U se superpõem e também dos valores absolutos de I e U na região superposta (área hachurada). Se a região entre o intervalo T_1 - T_2 for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorrerá e o sistema passará para o estado vítreo. Se I e U são grandes e há uma superposição razoável entre as curvas, haverá grande possibilidade de uma completa cristalização. Se no intervalo T_1 - T_2 a taxa I for pequena e U for grande, ocorrerá a formação de um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa. Finalmente, se I for grande e U for pequeno o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos.

2.7 - Parâmetros de Cristalização

2.7.1 – Análises Térmicas (DTA/DSC) e parâmetros de cristalização

Dados procedentes de análises térmicas (DSC/DTA) vêm sendo amplamente utilizados no estudo da cinética de cristalização dos vidros. Uma gama de artigos aponta o uso dessas curvas como uma ferramenta útil e simples para obter informações sobre a nucleação e crescimento de cristais em matrizes vítreas. ^[19-42]. Além desses trabalhos, as discussões abaixo descritas podem ser encontradas no capítulo 12 do livro “*Introduction to glass science and technology*”^[4].

Antes do desenvolvimento dos métodos utilizados nesse trabalho, uma descrição dos conceitos básicos envolvidos nas técnicas de DSC/DTA faz-se necessária. Para isso, a figura 2.5 apresenta um termograma típico obtido pela técnica de análise térmica diferencial. Por momento, vamos apresentar apenas as propriedades físicas extraídas dessa curva, a descrição detalhada da técnica será apresentada em capítulo subsequente.

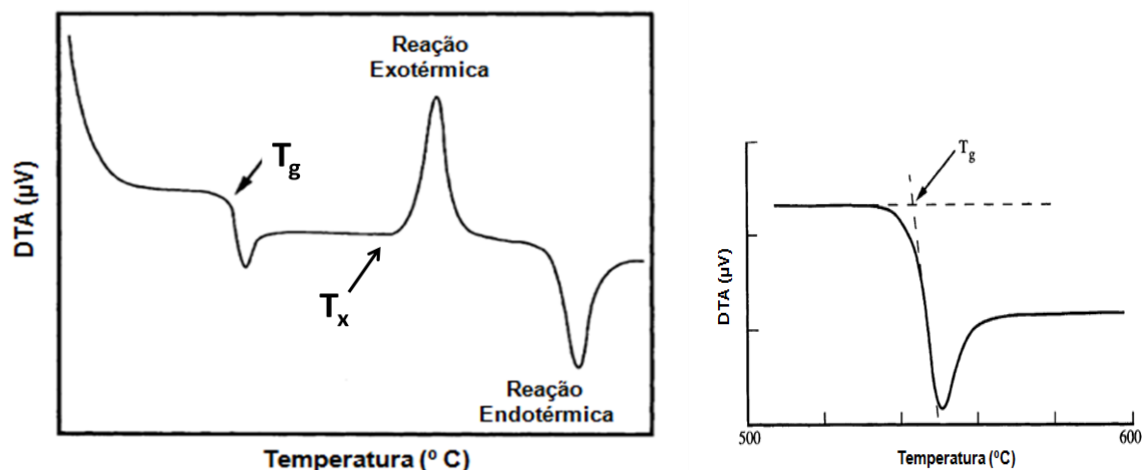


Figura 2.5 - Curva típica de uma análise térmica diferencial. Exemplo para a determinação da temperatura de transição vítrea.^[4]

À direita da figura 2.5 é possível observar dois tipos diferentes de transições: uma transição de segunda ordem, que corresponde a uma mudança na linha de base, caracterizando a temperatura de transição vítrea (T_g), e uma transição de primeira ordem com um pico exotérmico, definindo a temperatura de cristalização (T_p). A curva à esquerda expõe, em detalhes, a forma como os valores de T_g são determinados. T_g é obtido por meio da extrapolação de um segmento de reta para o patamar superior da curva e outro segmento tangente ao ponto de inflexão da curva. A temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c) é determinada de forma análoga, porém para o pico exotérmico correspondente a essa transição. Em especial, a temperatura característica importante na determinação dos parâmetros de cristalização é aquela referente à transição exotérmica, ou seja, a temperatura do pico de cristalização (T_p). É a partir dessa grandeza que determinaremos a energia de ativação dos vidros e vitrocerâmicas estudados nesse trabalho.

A energia de ativação é um dos parâmetros de cristalização mais citados e determinados nos trabalhos desse seguimento. No entanto, sua real definição não é totalmente clara. De modo geral, ela é considerada como uma barreira à cristalização, pois, para que o processo de cristalização tenha início é necessária uma quantidade mínima de energia. Deste modo, a energia de ativação pode ser entendida como a energia mínima necessária para iniciar o processo de cristalização.

Dois métodos, chamados isotérmico e não-isotérmico são aplicados na análise dos processos de cristalização.

2.7.3 - Método Isotérmico

Como o próprio nome indica, a cristalização ocorre à temperatura constante. A amostra é aquecida rapidamente e mantida em uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea. Johnson-Mehl-Avrami^[71-74] desenvolveu um modelo para interpretar a cinética de cristalização a partir do crescimento de núcleos, ou seja, formação de novas fases. Em sua análise Avrami relacionou a dependência temporal da fração cristalizada (x), por meio da seguinte equação: ^[36]

$$x(t) = 1 - e^{(-kt)^n} \quad (2.1)$$

Sendo:

t – tempo efetivo;

n – coeficiente de Avrami (descreve o mecanismo de cristalização e fornece informação qualitativa sobre a natureza dos processos de nucleação e crescimento dos cristais);

k – taxa de reação efetiva, esta relacionada com a energia de ativação (E) e o fator de frequência (k_0) da seguinte forma:

$$k = k_0 e^{(-E/RT)} \quad (2.2)$$

onde k_0 é uma constante e T é a temperatura em kelvin.

É possível, a uma dada temperatura, determinar os valores de n e k por meio do gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$. Para isso, aplica-se o logaritmo neperiano de tal modo a obter:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (2.3)$$

As constantes serão, respectivamente, os coeficientes angular e linear da reta obtida. Como referido na seção anterior, outra grandeza extremamente importante no estudo do mecanismo de cristalização é Energia de Ativação (E). Para determiná-la recorre-se novamente as equações sugeridas por Avrami. Com auxílio de um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$.

A teoria de Avrami foi desenvolvida assumindo que os núcleos são distribuídos aleatoriamente pela matriz e a taxa de crescimento é dependente da temperatura sobre condições isotérmicas. Do ponto vista prático, a aplicação desse modelo é restrita para transformações isotérmicas, contudo os ensaios realizados no DSC/DTA possuem caráter não-isotérmico.^[20]

2.7.4 - Método Não-Isotérmico

Mediante o conhecimento de técnicas de análise térmica diferencial, Homer E. Kissinger^[21] verificou e estudou a variação do pico da temperatura de cristalização em função da taxa de aquecimento. Seu trabalho foi conclusivo para mostrar que o aumento da taxa de aquecimento nos ensaios de DTA/DSC induz um aumento na altura do pico de cristalização, além de deslocá-lo para temperaturas mais elevadas. Além disso, sua teoria permite calcular o valor de E.

2.7.5 - Método de Kissenger

Inicialmente considera-se que a cristalização é uma transição de primeira ordem, de modo que:^[21]

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_T = k(1-x) \quad (2.4)$$

com x e K_T já definidos na equação 2.1.

O modelo de Kissenger possui um padrão não-isotérmico. Se a temperatura varia com o tempo, a taxa de reação é dada por:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_T + \left(\frac{dx}{dT}\right)_t \frac{dT}{dt} \quad (2.5)$$

De acordo com o desenvolvimento de Kissenger, a taxa de mudança de x com a temperatura (com a coordenada tempo fixo) é zero, assim o segundo termo da equação 2.5 é nulo, de tal modo que a taxa de reação pode ser expressada por:

$$\frac{dx}{dt} = K_0(1 - x) e^{(-E/RT)} \quad (2.6)$$

Essa expressão é válida para qualquer valor de T, se constante ou variável, quando x e T são medidos simultaneamente. Quando a taxa de reação é máxima, sua derivada em relação ao tempo é igual à zero. Resolvendo a Equação 2.6 para $(d/dt)(dx/dt)$, obtemos:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left[\frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} - K_0 e^{(-E/RT)} \right] \quad (2.7)$$

Resolvendo a equação 2.7, o máximo valor de dx/dt ocorre a uma temperatura T_p dada por:

$$\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = K_0 e^{(-E/RT_p)} \quad (2.8)$$

Definindo $dT/dt = \phi$ e aplicando o logaritmo neperiano em 2.8 teremos:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\phi} \right) = \frac{E}{RT_p} + \ln \left(\frac{E}{R} \right) - \ln (A) \quad (2.9)$$

Em seu trabalho original Kissinger propõe, de modo simplificado, a seguinte relação:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\phi} \right) = \frac{E}{RT_p} + \text{cte} \quad (2.10)$$

Sendo:

ϕ - taxa de aquecimento pré-determinada nas medidas de DTA/DSC.

T_p - temperatura do pico de cristalização.

A partir dessa análise Kissinger sugere que o ajuste linear dos pontos do gráfico $\ln (T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$ podem ser utilizados para o cálculo da energia de ativação. De fato, podemos observar que o coeficiente angular dessa reta nos fornece (E/R) e determina-se, facilmente, o valor da energia de ativação.

Como exemplo da aplicação desse método, apresentamos os resultados obtidos por M. Erol e colaboradores^[32], que estudaram vidros a base de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O e K_2O , esses três últimos usados como agentes nucleantes.

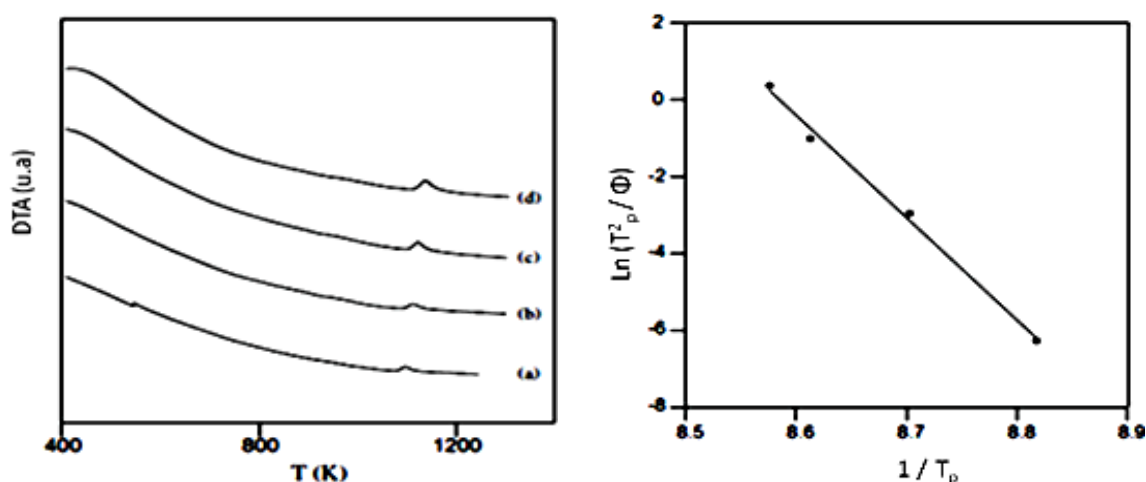


Figura 2.6 - Termogramas obtidos para a amostra vítrea vidros a base de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O e K_2O (a) 5 K/min, (b) 10 K/min, (c) 15 K/min, and (d) 20 K/min.^[32]

O gráfico à direita expõe as curvas típicas de DTA obtidas por M. erol em diferentes taxa de aquecimento. À esquerda tem-se o gráfico de gráfico $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$, que foi utilizado para o calculo de E, cujo valor encontrado foi de 654 ± 10 kJ/mol.

2.7.6 - Método de Ozawa

O método de Kissenger pressupõe que a taxa de máxima reação ocorra na temperatura do pico da cristalização, porém trabalhos recentes apontam isso com sendo incorreto para DTA/DSC.^[30,31] Se a taxa máxima ocorre a valores de temperatura inferior a esse pico, não podemos atribuir um ponto específico de nossa curva, assim lançando dúvidas sobre esse método.

Ozawa foi o primeiro a mostrar que o método de Kissenger não era válido, pelo menos de forma geral, para todas as curvas de DTA/DSC. Estudando materiais poliméricos, Ozawa^[74] apresentou uma equação simplificada para o cálculo de E. Esse método vem sendo aplicado em uma gama de trabalhos e é fundamentado pela seguinte equação:

$$\ln(\phi) = -\frac{E}{RT_p} + \text{cte} \quad (2.11)$$

A curva de $\ln(\phi)$ versus $1/T_p$, é esperada linear e nos fornece o valor da Energia de Ativação (E), segundo o método de Ozawa. O trabalho de Ozawa^[74] e subsequentes apresentaram resultados comparáveis ao método de Kissinger. Desde então, ambos os métodos vem sendo amplamente aplicados, seja com dados procedentes do DTA ou do DSC.

Ao longo dos anos, várias modificações foram propostas nesse sentido. Segundo Matusita e Sakka^[39] os mecanismos de cristalização devem ser considerados no cálculo de E. Nessas equações há uma dependência com m e n, os quais são dois parâmetros relacionados com o mecanismo de nucleação. Desse modo, a equação modificada de Kissinger, considerando as dimensões n e m do processo de cristalização é sugerida como: ^[36,39]

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi^n}\right) = \frac{mE_m}{RT_p} + \text{cte} \quad (2.12)$$

Se a cristalização superficial predomina no processo, $m = n = 1$, a equação original de Kissinger é retomada e o valor estimado por ela pode ser considerado. Segundo Lee^[36] et al., para se obter o valor correto da energia de ativação, as seguintes condições devem ser consideradas:

- 1- A dimensionalidade do crescimento de cristais m varia de 1 a 3. Para cristalização superficial $m = n = 1$, se volumétrica $m = 3$;
- 2- Quando o número de núcleos formados durante a varredura do DTA/DSC, à diferentes taxas de aquecimento, é constante $n = m$;
- 3- Quando o número de núcleos é inversamente proporcional a taxa de aquecimento $n = m + 1$.

2.8 - Temperatura de Máxima Nucleação

A Análise Térmica Diferencial (DTA/DSC), também, tem se mostrado um meio rápido e conveniente para determinar a temperatura na qual a taxa de nucleação é máxima. [49]

2.8.1 – Taxa de Nucleação

Uma grandeza extremamente importante que vem sendo determinada no estudo da cristalização é a temperatura na qual a taxa de nucleação seria máxima. Alguns artigos desenvolvem uma teoria bem elaborada para a determinação dessa temperatura [44-47], outros apresentam um método experimental simples e prático, que se tem mostrado muito eficiente nessa investigação. [38,49]

O número total de núcleos por unidade de volume (N) é dado pela soma da contribuição de nucleação superficial N_s , da contribuição de nucleação volumétrica N_v , o número de núcleos formado no volume N_n durante a corrida DTA/DSC e o número de núcleos formados em tratamentos térmicos prévios (N_c), assim: [44]

$$N = N_s + N_v + N_n + N_c \quad (2.13)$$

Sendo o tempo de aquecimento proporcional à taxa de aquecimento usado na medida de DTA/DSC, considerando $kt = 1$, na equação 2.1, tem-se:

$$\ln(N) - \ln(\alpha) = \frac{E}{RT_p} + \text{cte} \quad (2.14)$$

Assumindo $N_s + N_v + N_n = N_0$, e considerando que nenhum núcleo é formado durante a medida de DTA/DSC ($N_n = 0$), temos:

$$\ln(N_0) = \frac{E}{RT_p^0} + \text{cte} \quad (2.15)$$

Onde T_p^0 é o pico máximo de temperatura para a amostra sem tratamento térmico. Dessas duas últimas equações podemos escrever:

$$\ln\left(\frac{N_0 + N_c}{N_0}\right) = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0}\right) \quad (2.16)$$

O número de núcleos N_c é relacionado ao tempo de tratamento térmico, via equação:

$$N_n = I t_n^b \quad (2.17)$$

Onde I é a taxa de nucleação. Quando a amostra é mantida num determinado tempo a uma determinada temperatura de tratamento térmico (T_n), pode-se aproximar a equação, para:

$$\ln(I) = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0}\right) + \text{cte} \quad (2.18)$$

O gráfico de $\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0}\right)$ versus T_n fornece a temperatura na qual a taxa de nucleação é máxima. O pico de máxima temperatura (T_p) diminui com o aumento de núcleos formados no vidro, ou seja, T_p atinge o valor mínimo quando o número máximo de núcleos são formados. Matusita e Sakka^[39] afirmam que a taxa de nucleação atinge um máximo em uma temperatura um pouco maior que o T_g , e logo decai rapidamente com o aumento da temperatura. Já a taxa de crescimento de cristais alcança seu máximo em uma temperatura bem maior. Quando o vidro é aquecido a uma taxa constante, núcleos são formados a baixa temperatura e crescem em tamanho em altas temperaturas, porém sem qualquer aumento dos núcleos.

Na prática, as amostras são, previamente, submetidas a diferentes temperaturas de nucleação (T_n), os valores escolhidos devem estar dentro do intervalo T_g e T_x . Com os dados extraídos das medidas de DTA/DSC é plotada uma curva de T_p versus T_n . De acordo com o método, o mínimo dessa curva é a temperatura em que a nucleação é mais eficiente. Em geral, os valores da

temperatura de cristalização são menores após os tratamentos térmicos. Isso ocorre devido ao efeito de nucleação que fornece maior população de núcleos e conseqüentemente uma nucleação mais eficiente, reduzindo assim a temperatura de cristalização.

2.8.2 - Método de Ray e Day

Recentemente, Ray e Day^[49] sugeriram outra forma, usando Análise Térmica Diferencial, para a determinação da máxima taxa de nucleação em vidros. Trata-se de um procedimento mais rápido e eficiente do que o caso usual para o estudo da nucleação em vidros. O método convencional para estudar a nucleação é baseado em etapas que envolvam tratamentos térmicos prolongados, seguidos de tratamentos térmicos específicos para crescimento para posterior contagem dos núcleos, usando etapas de corte, polimento e observação por microscopia eletrônica de varredura.

A essência do método proposto por Ray e Day consiste em associar a altura do pico de cristalização (H) com a concentração de núcleos na matriz vítrea, de tal forma que a altura do pico de cristalização é proporcional à concentração de núcleos no vidro. Dessa forma, a medida da altura do pico de cristalização é uma medida direta da concentração de núcleos no vidro. Portanto, medindo-se a altura do pico de cristalização para diferentes temperaturas de nucleação obtém uma representação da chamada curva de nucleação do vidro, representada por um gráfico H *versus* temperatura de nucleação. A taxa de nucleação em um vidro (número de núcleos formados por unidade de volume por unidade de tempo) é função da temperatura e apresenta um máximo próximo da temperatura na qual a nucleação é máxima. O número de núcleos desenvolvidos em volume particular do vidro para temperaturas diferentes terá uma dependência idêntica à observada na curva da taxa de nucleação. Logo, espera-se que a altura do pico de cristalização H tenha um comportamento similar quando avaliado em função da temperatura de nucleação.

Não só a altura, mas o valor da temperatura do pico e a largura à meia altura estão relacionados com a densidade de núcleos. Trabalhos têm apontado que a temperatura na qual ocorre a máxima taxa de nucleação pode ser determinada

elegendo nos termogramas de DTA/DSC as que apresentam simultaneamente o menor valor para T_p e a banda de cristalização mais acentuada.

Capítulo 3

Confeção e Preparação das Amostras

3.1 - Obtenção dos vidros Aluminosilicato de Cálcio

Nesse trabalho, foi confeccionada uma série de quatro amostras vítreas. A obtenção das vitrocerâmicas foi efetivada mediante a nucleação controlada desses vidros precursores. Sendo assim, a preparação das amostras envolveu duas etapas: confeção da matriz vítrea e nucleação da mesma, via tratamentos térmicos. Os vidros, fundamentais na obtenção das vitrocerâmicas produzidas, foram preparados de acordo com trabalhos já realizados pelo grupo.^[8,16]

O forno utilizado foi construído no GEFf com a cooperação do Prof. Dr. Juraci A. Sampaio. Este forno pode operar em altas temperaturas ($\sim 1600^{\circ}\text{C}$) e possui um sistema de refrigeração e de vácuo. Esse último recurso visa eliminar a existência da hidroxila OH^- . Para melhor descrever esse equipamento dividimos seus constituintes em dois compartimentos, um inferior e outro superior a tampa.



Figura 3.1 – À esquerda, Forno de fusão a vácuo. À esquerda, parte superior evidenciando o cadinho de grafite onde é feito o acondicionamento dos reagentes para preparação das amostras.

Na parte inferior a tampa existe uma resistência de grafite e uma blindagem térmica composta por dois cilindros concêntricos, um externo de níquel e um interno

de grafite entre os quais são preenchidos com lã de grafite. Sobre a tampa há uma haste usada para suspender o cadinho no centro da resistência, o caráter móvel dessa haste permite mover rapidamente o cadinho para parte superior, onde se realiza o choque térmico. Ambos os compartimentos possuem paredes duplas em aço inox, com sistema de resfriamento por meio da circulação de água a alta pressão. Uma bomba d'água, Schneider, modelo ME BR2230, é responsável pela circulação e resfriamento da água do reservatório ao forno, a pressão é mantida em 50 PSI.

Para controlar a pressão interna do forno, usa-se uma bomba de vácuo na saída no compartimento inferior do forno. A monitoração da pressão dentro do forno durante é feita com um manômetro HPS Division, modelo Pirani 917.

Do ponto de vista prático, o forno possui duas janelas de quartzo que permitem a observação do cadinho, além de possibilitar a verificação da temperatura interior com o uso de um pirômetro.

Uma fonte (Faraday Equipamentos Elétricos Ltda) de corrente alternada com potência máxima de 30 KVA, é usada para alimentar a resistência. Os cadinhos usados na preparação dos vidros são de grafite de alta densidade e de alta temperatura de fusão (3737 °C). Informações adicionais sobre o forno e preparação das amostras podem ser encontradas em outros trabalhos concluídos por alunos e professores do GEFF. ^[7-13]

Utilizou-se reagentes de alto grau pureza, elencados na tabela 3.1, os quais foram pesados em balança analítica (com precisão de 0.01mg), afim de se obter amostras com 6 g.

Tabela 3.1 – Especificações dos reagentes.

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
SiO ₂	Alfa Aesar	99,999
Al ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,995
CaO	Alfa Aesar	99,95
MgO	Alfa Aesar	99,99
Nd ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,997

Os vidros foram preparados em forma de bulk e a confecção partiu da formulação das amostras bases (sem dopante) na seguinte ordem; matriz vítrea

Aluminossilicato de Cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) e matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio (CAS). Para a amostra LSCAS a dopagem com Neodímio (2 % em massa) foi realizada retirando 2% de Al_2O_3 , seguido da adição de 2% de Nd_2O_3 . No caso da amostra CAS a substituição foi feita retirando 1% de Al_2O_3 e 1% de SiO_2 , de acordo com a tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição das amostras vítreas.

Identificação	Composição % (em massa)				
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Nd_2O_3
LSCAS	47,4	41,5	7,00	4,1	-
CAS	34,0	27,9	34,0	4,1	-
LSCAS_Nd	47,4	39,5	7,00	4,1	2
CAS_Nd	34,0	26,9	33,0	4,1	2

Realizamos uma análise estrutural dos reagentes no DRX e verificamos a presença de Ca(OH)_2 no óxido de cálcio. Segundo a literatura a quantidade desse hidróxido diminui quando a temperatura se aproxima de 100°C , e a 530°C ela rapidamente se decompõe transformando em CaO, porém pode-se facilmente reidratar no resfriamento. Dessa forma, calcinar o CaO antes da preparação da amostra não era suficiente para eliminar esse problema. Diante disso, determinamos um fator de correção a fim de garantirmos a estequiometria inicial da amostra. Esse procedimento é geralmente realizado quando o óxido de cálcio é introduzido na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3).

Na preparação, os componentes foram homogeneizados no moinho por 12 horas e acondicionados no cadinho de grafite. Este ficou preso à haste do forno, conforme figura 3.1.

Em seguida, foi feito vácuo no interior do forno, e depois de atingida a pressão desejada ($\sim 2 \times 10^{-2}$ Torr), a fonte de alimentação foi acionada. Quando a temperatura de fusão foi alcançada, essa temperatura foi mantida por de 1h e 45 min. antes de realizar o choque térmico.

A figura 3.2 exibe uma foto das amostras dopadas com neodímio, (sem tratamento térmico) após corte e polimento.



Figura 3.2 - Foto das amostras no estado vítreo (sem tratamento térmico) após corte e polimento.

3.2 - Obtenção das vitrocerâmicas

No que se refere ao estudo de propriedades físicas de vidros, a cristalização vem sendo cada vez mais analisada a fim de entender o processo de devitrificação do vidro precursor. O desenvolvimento das vitrocerâmicas foi acompanhado analisando a nucleação e a formação dos cristais.

Vários tratamentos térmicos foram efetivados, e em alguns casos a obtenção de uma vitrocerâmica foi confirmada.

A figura 3.3 apresenta a foto da amostra LSCAS (a) no estado vítreo e (b) após tratamento térmico de 900°C durante 8h.

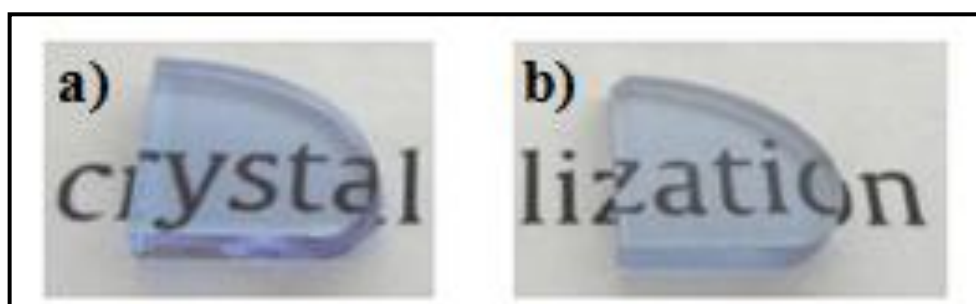


Figura 3.3 - Foto das amostras (a) no estado vítreo (como preparada) e (b) após tratamento térmico (vitrocerâmica).

Percebeu-se que mesmo após o tratamento térmico a amostra apresentou transparência elevada. No caso da figura 3.3, após o tratamento térmico a amostra recebeu polimento.

Capítulo 4

Descrição das técnicas utilizadas e procedimentos experimentais adotados

4.1 - Análise Térmica Diferencial (DTA)

Propriedades físicas e/ou químicas de uma substância, ou amostra, podem ser monitoradas em função do tempo ou temperatura. Os ensaios de DTA permitem comparar a diferença de temperatura entre uma amostra e uma referência, sob atmosfera específica, submetidas a uma programação controlada de aquecimento. ^[4] A figura 4.1 mostra um diagrama representativo do DTA, no qual são destacados dois cadinhos (da amostra a ser analisada (A) e do material referência (R)), e dois sensores de temperatura (um sensor em cada cadinho), em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor.

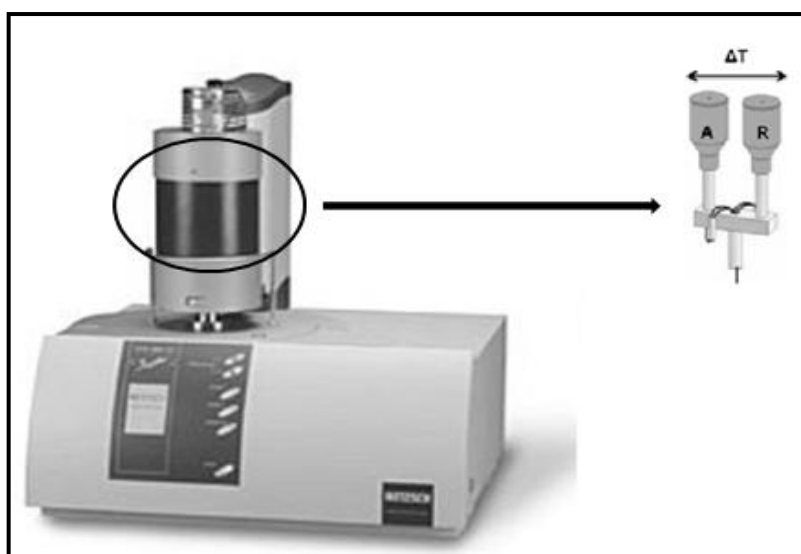


Figura 4.1 - Netzsch, modelo STA 409 PG. Diagrama esquemático do equipamento de DTA, à direita compartimento da amostra e referência.

Sensores de temperatura, geralmente termopares, são utilizados para monitorar o aquecimento da amostra e do material de referência, que pode ser alumina em pó, ou simplesmente um cadinho vazio. Até que ocorra alguma

alteração física ou química, durante o programa de aquecimento, as temperaturas da amostra e da referência se mantêm iguais. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. A curva DTA é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, e μV na ordenada. A diferença de temperatura é dada em μV devido ao uso de termopares em sua medição. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc.

Para as medidas de DTA, as amostras utilizadas foram cortadas em forma de Bulk (pequenos bastões) com dimensões em torno de 2x2x10 mm e com massa em torno de 70 mg, vide figura 4.2.



Figura 4.2 - Foto da amostra após o corte para as medidas de DTA.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas da Central de Análises Avançadas de Materiais (CAM) no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM. Foi utilizado um equipamento comercial da marca Netzsch, modelo STA 409 PG.

As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumina e a varredura da medida foi realizada de temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$) até 1200°C a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera dinâmica de ar ou N_2 . O software comercial Proteus Analysis foi utilizado no auxílio da análise de dados.

4.2 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. O estado vítreo de um material, assim como a presença de

fases cristalinas, podem ser verificados utilizando a técnica. Pode ser utilizada, também, para analisar a evolução de fases cristalinas formadas durante um processo de cristalização. Nesse contexto a vitrocerâmica é identificada pela presença de uma matriz amorfa com fases cristalinas dispersas pelo volume.

Se um feixe de raios-X incidi sobre uma rede cristalina periodicamente espaçada e o comprimento de onda (λ) dessa radiação é da ordem dos espaçamentos interplanares, para certos ângulos de incidência será observado o uma interferência. Para explicar esse fenômeno W. L. Bragg considerou os planos paralelos A - A' e B - B', figura 4.3, como sendo disposições periódicas de átomos, os quais estão separados por uma distância interplanar d .^[2]

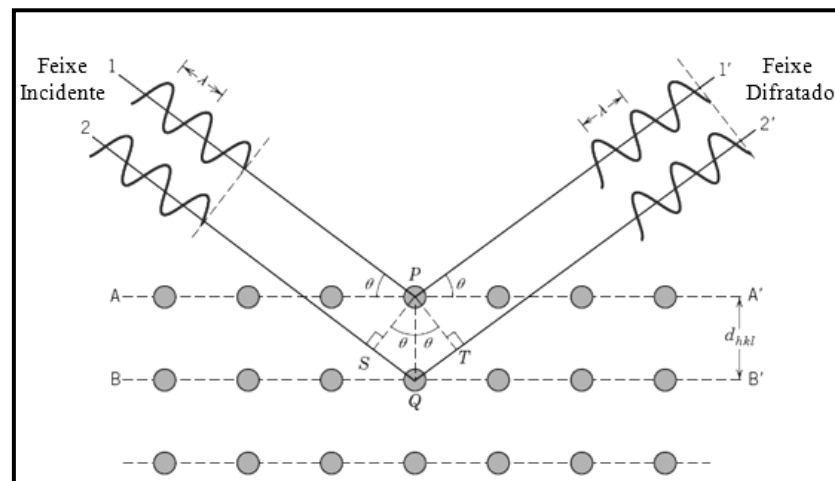


Figura 4.3 - Difração de raios X em átomos que possuem os mesmos índices de Miller h, k e l , separados pela distância d .

Um feixe paralelo, monocromático e coerente de raios-X, de comprimento de onda (λ), é incidido no plano com um ângulo θ . Dois raios deste feixe (1 e 2), são espalhados por átomos P e Q. A condição necessária para que interferência construtiva dos raios 1' e 2' seja observada é que a diferença de caminho óptico percorrido entre os feixes, seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe dos raios-X incidentes. A condição para difração, portanto, é:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (4.1)$$

Ou ainda:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (4.2)$$

A equação 4.2 é conhecida como Lei de Bragg, e fornece uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios-X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado.

O equipamento que determina os ângulos em que surgem à difração é o difratômetro. Suas características estão representadas esquematicamente na Figura 4.4. O feixe de raios X é gerado pela fonte T, passa por um colimador e incide sobre a amostra S, fixada sobre um suporte. Este suporte gira em torno do eixo O, perpendicular ao plano da folha. O feixe difratado passa por colimadores e finalmente incide sobre o detector de raios-X, C.

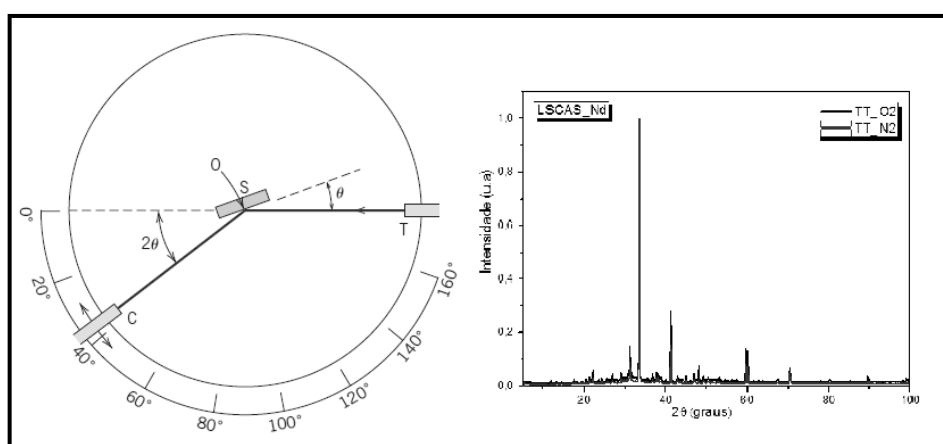


Figura 4.4 - À esquerda, esquema ilustrativo de um difratômetro de raios. À direita, exemplo de difratograma obtido pela técnica.

O equipamento utilizado nesse trabalho foi um difratômetro do fabricante Bruker, modelo D-8 Advance. Este se encontra instalado no Laboratório de Difração de raios-X /CAM/COMCAP/UEM. O equipamento trabalha na configuração θ - 2θ . O tubo de raios-X com alvo de cobre, pode trabalhar com voltagem máxima de 40 kV e corrente de até 40mA.

O equipamento possui uma câmara de temperatura Anton Par, Modelo RX-900. Esse acessório permitiu a realização de medidas em função da temperatura e do tempo. Com ele, foi possível acompanhar a formação e evolução das fases cristalinas durante o tratamento térmico.

4.3 - Espectroscopia UV-VIS-NIR

Uma das formas da verificação de estados de energia é a realização de estudos das transições dos íons TR através da obtenção dos espectros de absorção óptica, em que cada banda nele representa um estado e/ou uma possível transição. Os espectros de absorção óptica, de uma determinada amostra, são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral de interesse.

Segundo a Lei de Beer, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, dada por: ^[59]

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (4.3)$$

Onde I é a intensidade da luz incidente. Então:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^x dx; \quad I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.4)$$

Onde α é definido como o coeficiente de absorção óptica e tem a dimensão [comprimento]⁻¹. A absorbância AO (ou densidade óptica) tem como definição:

$$AO = \log \frac{I_0}{I} \quad (4.5)$$

Já a transmitância (T) é simplesmente a razão entre a intensidade de luz incidente (I) e a transmitida (I_0)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.6)$$

A espectrofotometria na região UV-VIS do espectro eletromagnético permite analisar a absorção da luz no material em função do comprimento de onda da luz emitida. Normalmente o espectro de absorção é obtido por um espectrofotômetro, este é formado por uma fonte de radiação seguida de um colimador e um

monocromador que servem para controlar as condições de incidência e o comprimento de onda do feixe luminoso. O equipamento utilizado nesse trabalho foi um espectrofotômetro T90+UV/VIS da PG Instruments. Um software comercial foi utilizado para aquisição dos dados. Os espectros foram obtidos para os vidros dopados e não dopados, assim como para as respectivas vitrocerâmicas, num intervalo de 190nm a 900nm.

Algumas amostras foram tratadas no forno do DTA, isso exigia que suas dimensões não fossem grandes (2x3x10 mm). O porta-amostras para as medidas de transmitância foi especialmente confeccionado, de tal modo que a fenda fosse da ordem do tamanho das amostras.

4.4 - Espectroscopia de Emissão e Tempo de Vida

A luminescência fornece informações sobre a eficiência da emissão de um íon quando esse é excitado por uma fonte externa de radiação. Assim, podem-se determinar quais comprimentos de onda emitirão radiativamente.

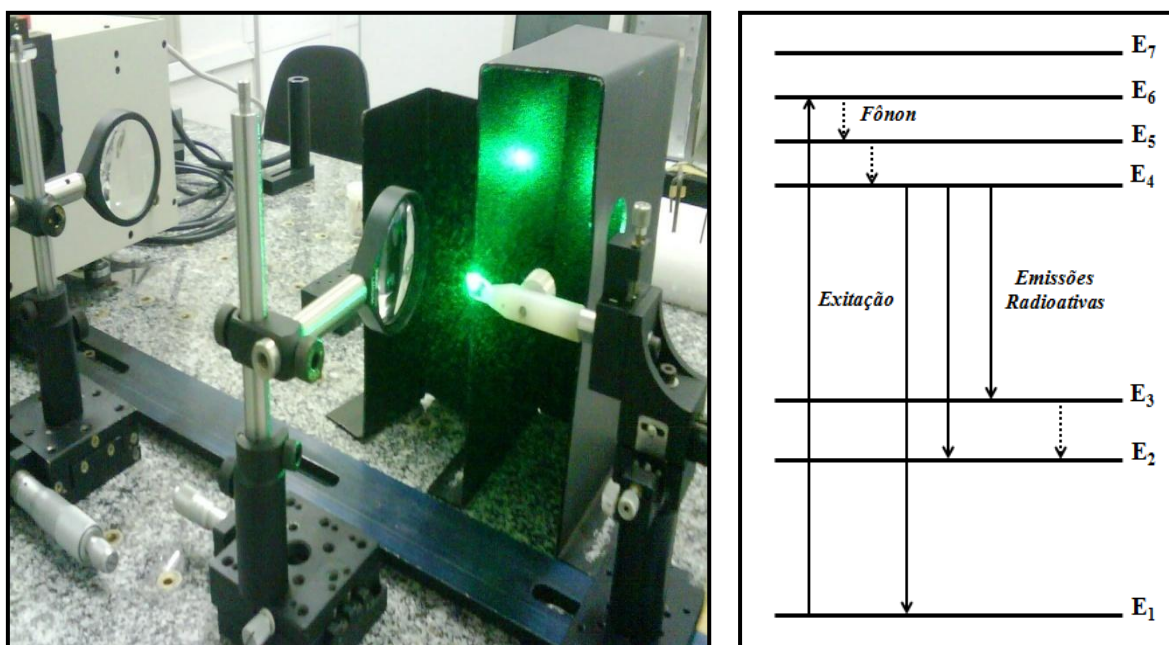


Figura 4.5 – À esquerda, foto da luminescência da amostra LSCAS. À direita, diagrama de níveis eletrônicos ou estados de energia de um íon qualquer.

O processo de luminescência está relacionado com transições eletrônicas de um sistema, seguido da emissão de um fóton. A transição ocorre entre um estado eletrônico excitado e outro de menor energia, desde que essa seja permitida. A energia é liberada pelo sistema por meio de um fóton, de tal modo que $E_{i-f} = hu$, onde $E_{i-f} = E_i - E_f$, conforme ilustrado na Figura 4.5. ^[59]

Consideremos inicialmente o elétron no estado fundamental com energia E_1 . Por meio de um mecanismo de excitação, o elétron absorve um fóton e passa ao estado excitado de energia E_6 , indicado pela seta ascendente. O mesmo elétron pode retornar ao seu estado fundamental por vários caminhos como, por exemplo, o da figura 4.5, em que o elétron vai para o estado de energia E_4 por irradiação de fônons da rede vítrea ou cristalina. Esses fônons são gerados por processos de transições entre os estados do íon $E_{6 \rightarrow 5} = hu_1$ e $E_{5 \rightarrow 4} = hu_2$ respectivamente, denominados processos não radiativos, em que podem ocorrer interações com fônons da rede vítrea ou cristalina e provocar o aumento da temperatura do material, dependendo do meio (hospedeiro), das interações ocorridas entre os íons e pelos orbitais. Uma vez que o elétron esteja no estado de energia E_4 , poderá decair para os estados E_3 , E_2 ou E_1 de forma radiativa. Esses processos são relacionados aos espectros obtidos pela técnica de luminescência.

O aparato experimental utilizado para obter os espectros de fotoluminescência está esquematizado na Figura 4.6.

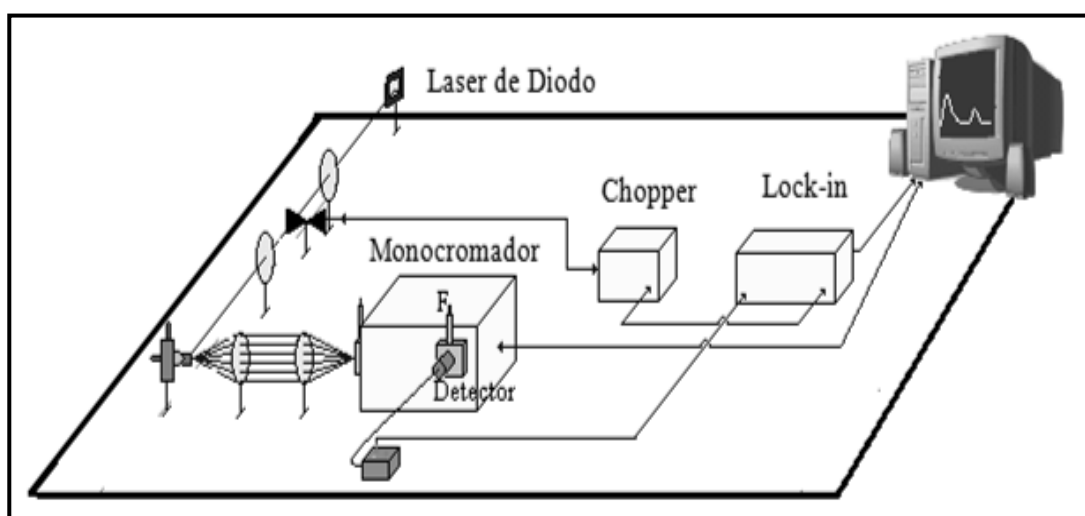


Figura 4.6 – Diagrama da montagem experimental utilizada para obtenção dos espectros de luminescência das amostras dopadas com Nd_2O_3 .

No aparato experimental de fotoluminescência utilizamos, como a fonte de bombeio, um laser de diodo operando em 808 nm.

Um monocromador da marca Newport Corp, modelo 74125, foi utilizado para a seleção dos comprimentos de ondas durante as varreduras. As fendas de entrada e saída foram fixadas em 0,5 mm.

Usamos um amplificador Lock-in da Stanford Research Systems, modelo SR830 e um modulador mecânico da Thorlabs - Chopper, modelo MC1000A.

Na detecção do sinal usamos um fotodiodo de Silício, esse recebe o sinal que sai do monocromador e gera um sinal elétrico que é enviado ao microcomputador.

Os espectros foram determinados para as amostras LSCAS_Nd e CAS_Nd. Após corte e polimento os espectros foram determinados para as amostras com e sem tratamentos térmicos. A aparência das amostras e parte da montagem pode ser vistos no detalhe da figura 4.5

O tempo de vida pode ser entendido como o tempo de permanência de um elétron em um determinado estado até que ele decaia emitindo um fóton. Nesse trabalho determinou-se o tempo de vida experimental para as mesmas amostras em que os espectros de emissão foram obtidos.

O aparato experimental para adquirir o tempo de vida, é muito parecido com aquele da luminescência (figura 4.6), porém o funcionamento da técnica inclui um osciloscópio. O chopper é utilizado para interromper o feixe e o sinal detectado pelo fotodiodo de silício é observado no osciloscópio, o qual registra a intensidade de luz emitida em função do tempo após a ausência de excitação. A curva de decaimento é ajustada por uma exponencial, em que o coeficiente do expoente é o inverso do tempo de vida. Sendo assim, a curva é obtida do ajuste dos dados utilizando-se a equação:

$$I(t) = C_1 e^{-\frac{t}{\tau}} + C_2 \quad (4.7)$$

Em que, I é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, τ é o tempo característico de decaimento do sinal (tempo de vida), t é a variável que representa o tempo e C_1 e C_2 são constantes que dependem do arranjo experimental.

4.5 – Microscopia Raman Confocal

De forma geral, a espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução que proporciona informação química e estrutural de materiais ou composto orgânico e/ou inorgânico, permitindo assim a sua identificação. Quando uma radiação incide sobre uma amostra, esta pode ser transmitida, absorvida, ou dispersada pela amostra. A análise mediante a espectroscopia Raman baseia-se no exame da luz dispersada por um material ao incidir sobre ele um feixe de luz monocromático. Uma pequena porção de luz é dispersada inelasticamente experimentando ligeiras mudanças frequência características do material analisado e independentes da frequência da luz incidente.^[68-70]

Ao espectrofotômetro Raman pode ser associado um microscópio confocal. Com o microscópio confocal, apenas a radiação dispersada pela área focada pode ser detectada, eliminando assim a radiação dispersada por uma zona menos focada.

Nesse trabalho, utilizamos o espectrômetro SENTERRA da marca Bruker, é um microscópio Raman que combina muitas características inovadoras, entre elas a caracterização de profundidade confocal. Isso nos possibilitou levantar um perfil a diferentes profundidades e avaliar qual foi o valor da região cristalizada, partindo da análise em pontos na superfície em direção ao centro da amostra.

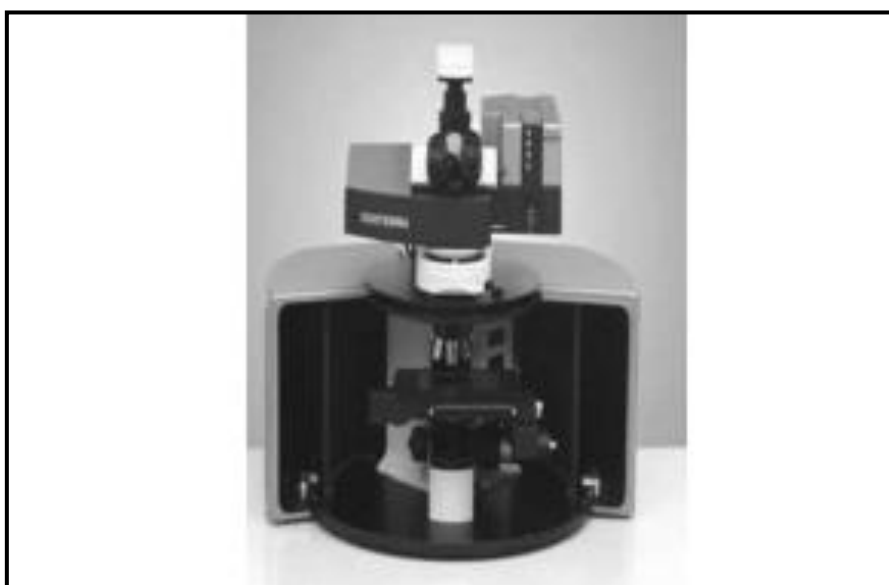


Figura 4.7 – Espectrômetros Raman SENTERRA da marca Bruker.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 – Análises Térmicas

5.1.1 – Temperaturas Características (T_g , T_x e T_p)

A figura 5.1 ilustra a curva de DTA obtida para amostra LSCAS. Nela, foi possível observar dois tipos diferentes de transições: uma transição de segunda ordem, que corresponde a uma mudança na linha de base, caracterizando a temperatura de transição vítrea (T_g), e uma transição de primeira ordem com um pico exotérmico de cristalização (T_p).

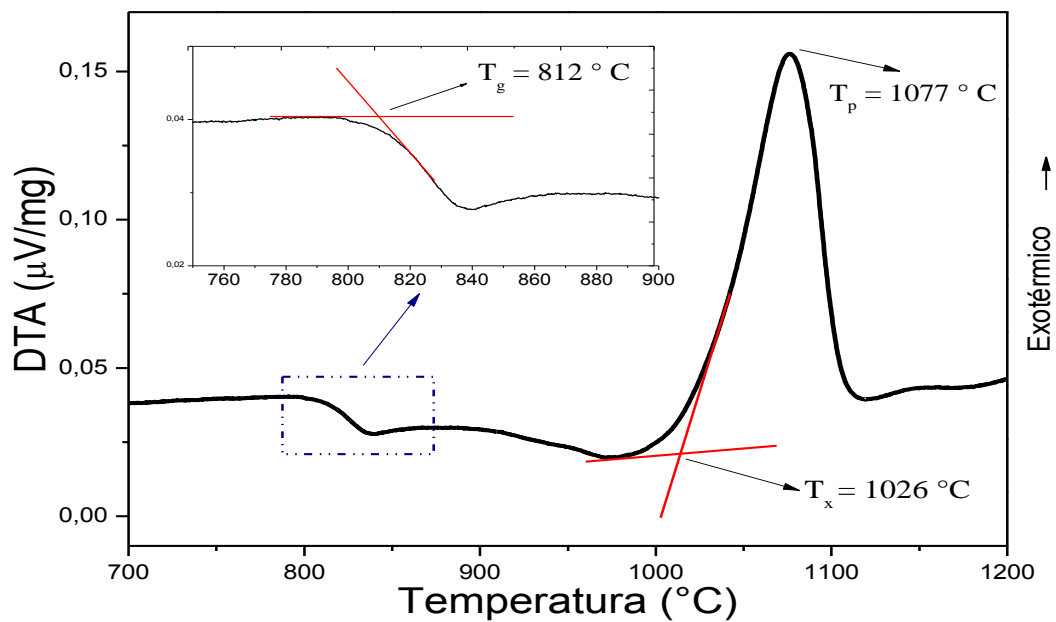


Figura 5.1 - Curva de DTA da amostra LSCAS evidenciando a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x) e temperatura de pico da cristalização (T_p).

A curva expõe, em detalhes, as temperaturas de interesse exploradas nesta análise. Os valores de T_g , T_x e T_p foram obtidos com auxílio de ferramentas matemáticas. T_g foi determinada por meio da extrapolação de um segmento de reta para o patamar superior da curva e outro segmento tangente ao ponto de inflexão da

curva (conforme indicado na figura 5.1). A temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c) foi determinada de forma análoga, porém para o pico exotérmico correspondente a essa transição. Os parâmetros térmicos foram obtidos para as quatro amostras e encontram-se resumidas na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x) e temperatura de pico da cristalização (T_p). Taxa de aquecimento constante de 10 °C/min.

Identificação	Temperatura de Transição (°C)			
	$T_g (\pm 5)$	$T_x (\pm 5)$	$T_x - T_g$	$T_p (\pm 1)$
LSCAS	812	1026	214	1077
CAS	800	1051	251	1077
LSCAS_Nd	810	1029	222	1073
CAS_Nd	802	1053	248	1074

De acordo com os resultados listados na tabela 5.1 observou-se que o aumento da concentração de sílica na base LSCAS provocou uma redução de 1,5% no valor de T_g . No caso das matrizes com o dopante a redução foi de 1%. Verificou-se, também, que a introdução do dopante nas matrizes não resultou em diferenças significativas no valor de T_g . Os valores de T_x apresentaram um acréscimo de 2,5 % entre as amostras LSCAS e CAS, tanto para as matrizes bases quanto para as amostras dopadas com o terra-rara. Confrontando os valores de T_x entre as amostras sem e com o dopante concluímos que o terra-rara não alterou, de forma significativa, o valor desse parâmetro. Isso pode ser explicado pelo fato de que a quantidade de dopante, em % de massa, inserido na matriz foi relativamente pequena.

A diferença entre T_x e T_g é definida como estabilidade da matriz vítrea, e representa o quanto o vidro é susceptível ou não à cristalização. Deste modo, quanto maior for essa diferença, mais difícil será o processo de cristalização do vidro, facilitando assim a formação vítrea. Os valores da tabela indicam uma maior estabilidade vítrea para a matriz contendo maior concentração de SiO_2 (CAS), evidenciado pela diferença ($T_x - T_g$).

Finalmente, foi determinada a temperatura do pico de cristalização dos vidros. Para as amostras sem dopante o valor apurado foi 1077 °C. Uma redução irrisória ocorreu nas amostras contendo Nd_2O_3 , 1073 °C para a LSCAS_Nd e 1074 °C para a

CAS_Nd. Isso revela que o neodímio não apresentou características atribuídas a um agente nucleante eficiente, pois nesse caso T_p teria reduzido de modo apreciável.

5.1.2 - Energia de Ativação e Mecanismos de Cristalização

Visando estudar detalhes sobre o comportamento da cristalização e, principalmente, determinar o valor de E , ensaios de DTA foram realizados com diferentes taxas de aquecimento. As curvas mostradas na figura 5.2 são os termogramas obtidos para a amostra LSCAS. Foi estabelecido como critério a menor taxa de aquecimento sendo $8^\circ\text{C}/\text{min}$ e a máxima $20^\circ\text{C}/\text{min}$, com incrementos sucessivos de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, como pode ser observado na legenda da figura 5.2.

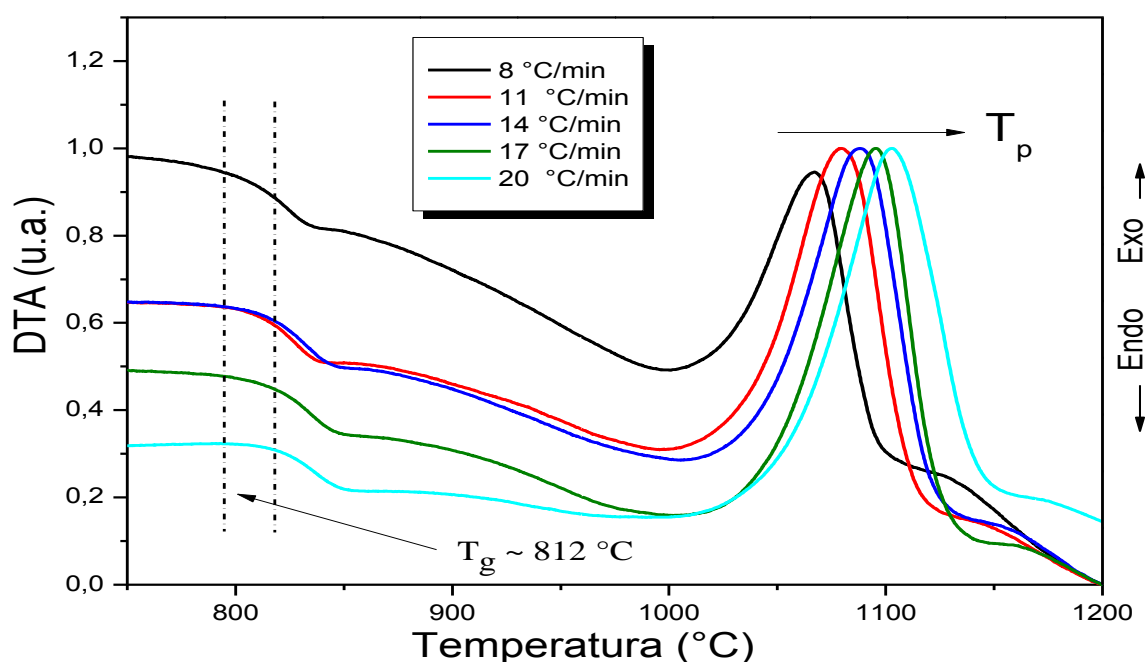


Figura 5.2 - Curva de DTA para amostra LSCAS em para diferentes taxas de aquecimentos.

Percebe-se, na figura 5.2, que o aumento da taxa de aquecimento, durante a obtenção de cada curva, resultou em valores de T_g praticamente inalterados ($\sim 812^\circ\text{C}$). Trabalhos sobre esse sistema vítreo apontam que o valor de T_g não é afetado quando se altera a taxa de aquecimento ou mesmo o tamanho das partículas utilizadas nas varreduras de DTA. Isso sugere que os vidros a partir dessa composição são estáveis, pelo menos, até a temperatura de transição vítrea.^[23] No entanto, mudanças significativas podem ser observadas para os valores de T_p . Na

medida em que aumentamos a taxa de aquecimento vemos o deslocamento na temperatura do pico de cristalização para temperaturas mais elevadas, assim corroborando com o comportamento observado por Kissinger^[21] e trabalhos subsequentes.

Nesta amostra (LSCAS), observou-se claramente um único pico de cristalização, fato que sugere a presença de um único mecanismo de cristalização ou a cristalização de uma única fase cristalina. Mais que isso, foi possível identificar a ausência de picos de cristalização assimétricos, sugerindo assim inexistência de picos sobrepostos (escondidos), que vem sendo observados por alguns autores. Esse comportamento foi revelado para os termogramas das quatro amostras.

Da mesma forma, realizamos as medidas para a matriz vítrea CAS, as curvas mostradas na figura 5.3 apresentam os termogramas obtidos.

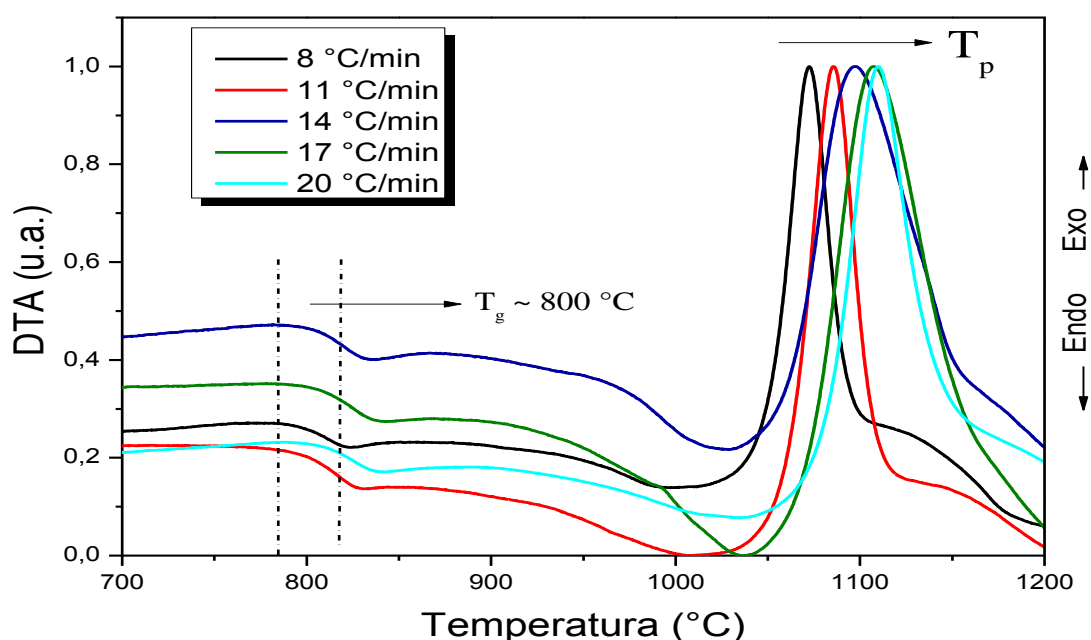


Figura 5.3 - Curva de DTA para amostra LSCAS em para diferentes taxas de aquecimentos.

O comportamento observado para as curvas da amostra LSCAS foi o mesmo verificado para a amostra CAS. Esse procedimento foi feito para as quatro amostras e os valores obtidos de T_p para diferentes taxas de aquecimento encontram-se resumidos na tabela 5.2. Para obter uma margem de erro para os valores de T_p e garantirmos a precisão desses valores repetimos os experimento em mesmas condições para as cinco taxas de aquecimento e constatamos que a diferença entre os valores foi de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Tabela 5.2 - Temperatura do pico de cristalização para diferentes taxas de aquecimento ϕ .

Identificação	Temperatura do Pico de Cristalização ($^{\circ}\text{C}$) ± 1				
	ϕ 8 ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)	ϕ 11 ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)	ϕ 14 ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)	ϕ 17 ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)	ϕ 20 ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)
LSCAS	1067	1080	1088	1095	1102
CAS	1072	1085	1098	1107	1110
LSCAS_Nd	1064	1076	1087	1095	1098
CAS_Nd	1066	1078	1084	1091	1097

Os dados da tabela 5.2 permitiram calcular a Energia de ativação. Utilizamos dois Métodos, de Kissenger e de Ozawa, ambos descritos no capítulo 2 desse trabalho. A figura 5.4 representa as curvas obtidas para ambas as amostras pelo método de Kissenger.

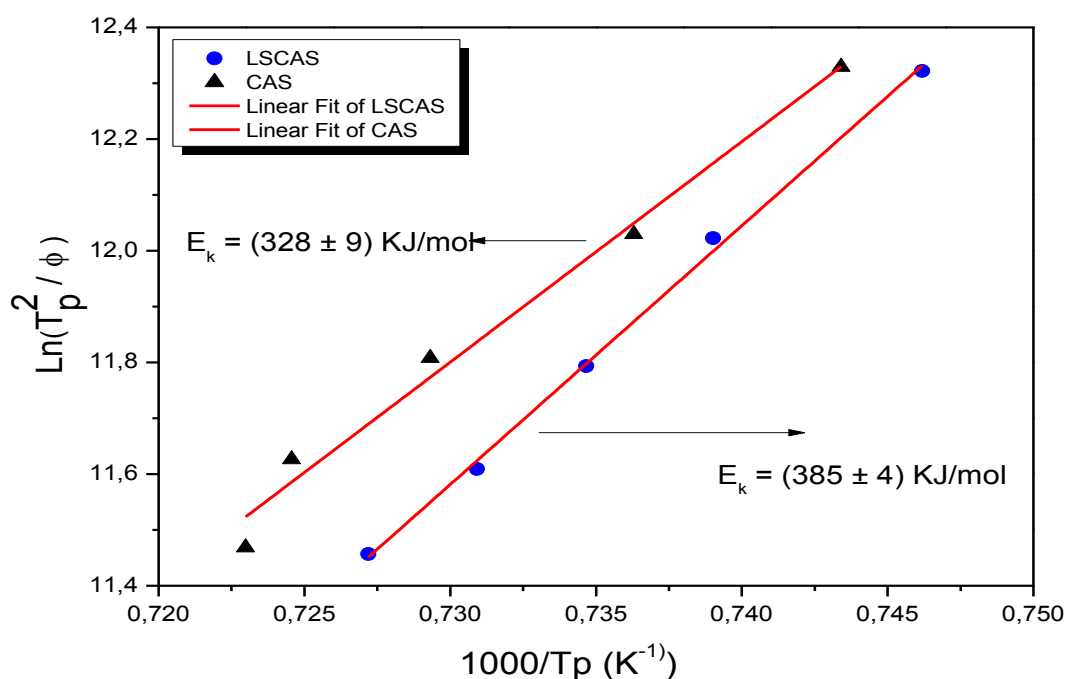


Figura 5.4 - Gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ em função $1000/T_p$ nas matrizes LSCAS e CAS, via Método de Kissenger

A Figura 5.4 ilustra o gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$ para os vidros LSCAS e CAS, em que os pontos representam os resultados experimentais extraídos da Tabela 5.2 e as retas são os ajustes lineares dos picos. A magnitude da Energia de Ativação (E) calculada, via método de Kissenger, para a amostra LSCAS foi de 385 ± 4 KJ/mol e de 328 ± 9 KJ/mol para a CAS.

A figura 5.5 mostra as curvas obtidas de $\ln(\phi)$ versus $1/T_p$ das amostras LSCAS E CAS.

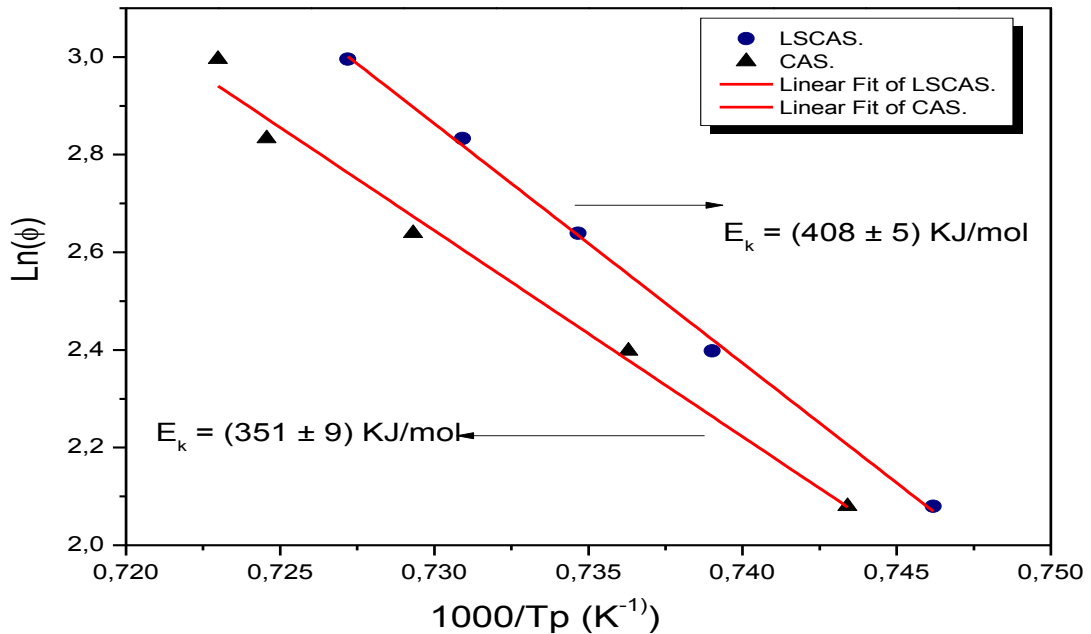


Figura 5.5 - Gráfico de $\ln(\phi)$ em função $1000/T_p$ nas matrizes LSCAS e CAS, via Método de Ozawa.

O valor da Energia de Ativação (Método de Ozawa) das amostras LSCAS e CAS foi, respectivamente, 408 ± 5 KJ/mol e 351 ± 9 KJ/mol. Calculamos, também, a Energia de ativação para as amostras dopadas com Nd_2O_3 . Para isso, utilizamos os coeficientes angulares das retas obtidas nos gráficos da figura 5.6.

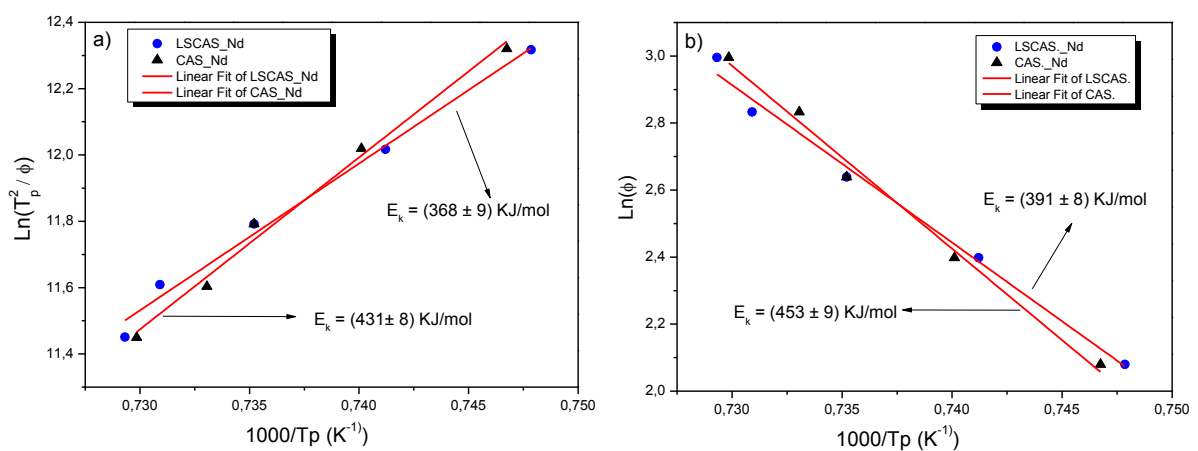


Figura 5.6 – (a) Gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ em função $1000/T_p$ para as matrizes LSCAS e CAS, Método de Kissenger. (b) Gráfico de $\ln(\phi)$ em função $1000/T_p$ para as matrizes LSCAS e CAS, Método de Ozawa.

Como resultado, a tabela 5.3 apresenta os valores de E para as quatro amostras analisadas nesse trabalho.

Tabela 5.3 – Energia de Ativação via Método de Kissenger e Ozawa.

	Energia de Ativação (KJ/mol)			
	LSCAS	CAS	LSCAS_Nd	CAS_Nd
Método de Kissenger	385 ± 4	328 ± 9	368 ± 9	431 ± 8
Método de Ozawa	408 ± 5	351 ± 9	391 ± 8	453 ± 9

Três análises distintas foram feitas com base nos dados listados na tabela 5.3. Primeiro, comparamos os valores da E obtidos pelos métodos de Kissenger e Ozawa. Segundo, verificamos o comportamento de E quando aumentamos a quantidade de SiO₂. E por último, analisamos o efeito provocado pela introdução do dopante.

Em geral, os valores obtidos pelo método de Ozawa foram maiores em relação ao de Kissenger. Mesmo comportamento foi verificado por Shao^[29], que estudou matrizes MgO–Al₂O₃–SiO₂, e por outros autores que realizaram o mesmo estudo para diferentes matrizes vítreas.^[30,31]

Para as matrizes vítreas sem dopantes, o acréscimo de sílica provocou uma redução no valor de E, entretanto para as amostras dopadas o acréscimo de sílica resultou em valores maiores dessa grandeza. Por meio do método de Kissenger, uma redução de 15% foi verificada as bases, valor muito próximo ao determinado pelo método de Ozawa (14%). O acréscimo verificado para as amostras dopadas foi de 17% e 16% via métodos de Kissenger e Ozawa, respectivamente. A introdução do Neodímio provocou comportamentos distintos nos valores de E. Para base com baixa concentração de sílica (LSCAS) a adição desse dopante reduziu o valor de E, enquanto que para bases CAS ocorreu um aumento substancial.

Muitos autores tem estudado o processo de nucleação no sistema SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO e concordam que a principal dificuldade na cristalização desses vidros é a iniciação da nucleação volumétrica.^[29,35] Sendo, na maioria das vezes, necessário a utilização de um agente nucleador. A finalidade do Neodímio era atuar com íon luminescente e não como agente nucleante.

A magnitude da energia de Ativação de cristalização dos vidros é geralmente encontrada entre o intervalo 200-400 KJ/mol. Se a energia de ativação para um

determinado vidro é elevado, muita energia é necessária para o crescimento tridimensional de cristais, consequentemente a cristalização superficial é predominante. ^[33] Nesse sentido, os resultados encontrados corroboram com a teoria que o mecanismo de cristalização superficial predominou.

5. 1. 3 – Determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação

A fim de avaliar o efeito da nucleação induzida, tratamentos térmicos nas amostras vítreas foram realizados, *in situ*, no forno do DTA com diferentes temperaturas T_n (entre T_g e T_x) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para melhor apresentar as regiões de tratamento térmico, ostentamos o diagrama apresentado na figura 5.7. A região $T < T_g$ é onde o vidro se encontra no estado sólido, ou seja, é a região mais estável. Na sequência, temos a região entre T_g e T_s (Temperatura de amolecimento) que, para alguns autores, seria a região adequada para tratamento térmico. O valor de T_s é uma medida obtida pela técnica de dilatométrica e que não foi mensurada, pois optamos em realizar os tratamentos térmicos entre T_g e T_x , como sugerem vários artigos. ^[44-51]

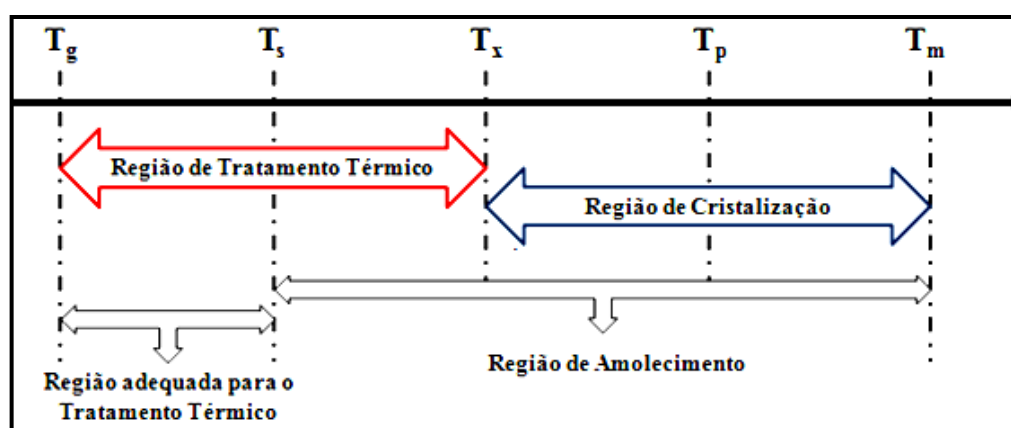


Figura 5.7 – Diagrama das regiões de interesse nos tratamentos térmicos.

Nessa análise é importante que novos núcleos não se formem durante a varredura no DTA, para que isso ocorra usa-se uma taxa de aquecimento maior ou igual a 10°C/min. O tempo do tratamento foi mantido constante para todas as amostras ($t_n = 30\text{min.}$). Após o tratamento térmico a amostra foi mantida no interior do DTA para a coleta de dados passando na região de nucleação. A tabela 5.4 lista

os valores dos picos de cristalização (T_p) em função das temperaturas de tratamento térmico.

Tabela 5.4 - Temperatura em que ocorre o pico de cristalização em função de diferentes tratamentos térmico à tempo constante de 30 minutos.

Identificação	Temperatura do pico de cristalização ($^{\circ}\text{C}$) ± 1				
	$T_n = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_n = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_n = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_n = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_n = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$
CAS	1081	1074	1072	1079	1052
LSCAS	1069	1075	1072	1065	1043
CAS_Nd	1075	1073	1073	1071	1052
LSCAS_Nd	1075	1076	1074	1072	1045

Em geral, comparando dados da tabela 5.1 com a tabela 5.4 constatou-se que os tratamentos térmicos deslocam T_p para valores menores. Esse deslocamento para menores temperaturas dos picos de cristalização, em função do aumento da temperatura de tratamento térmico é compreensivo, o tratamento térmico aumenta a concentração de núcleos no vidro e conseqüentemente a probabilidade de cristalização no interior da matriz vítrea aumenta. Portanto, o deslocamento de T_p para temperaturas mais baixas é uma consequência direta da elevada concentração de núcleos no vidro. Os tratamentos térmicos variaram nitidamente os valores de T_p das amostras sem o dopante, no entanto as variações apresentadas pelas amostras dopadas foram pequenas, de tal modo que esse valor possa estar no erro da medida. Esse aspecto apresentado pelas amostras confirma o fato de que o Neodímio introduzido nas matrizes não apresentou como agente nucleante eficaz. Além disso, esse comportamento sugere que o mecanismo de cristalização seja superficial. Nos estudos sobre a formação das vitrocerâmicas, é comum o uso de agentes nucleantes para que a formação de núcleos ocorra mais facilmente. Como já apontado anteriormente, cristalização superficial é mais favorável que a volumétrica (interna), que geralmente necessita do agente nucleador. ^[19] Na verdade, é questionável a ocorrência de cristalização volumétrica, seja ela homogênea ou heterogênea, em matrizes sem agentes facilitadores de cristalização (ex. TiO_2).

A equação 2.18 permite estimar a temperatura na qual a taxa de nucleação é máxima. Esse valor é relatado como um máximo local que ocorre no gráfico de

$(1/T_p - 1/T_{p0})$ versus T_n . A figura 5.8 ilustra a variação de $(1/T_p - 1/T_{p0})$ em função de diferentes tratamentos térmicos T_n . Os tratamentos térmicos foram realizados no próprio forno do DTA, todos com um tempo constante de 30 minutos.

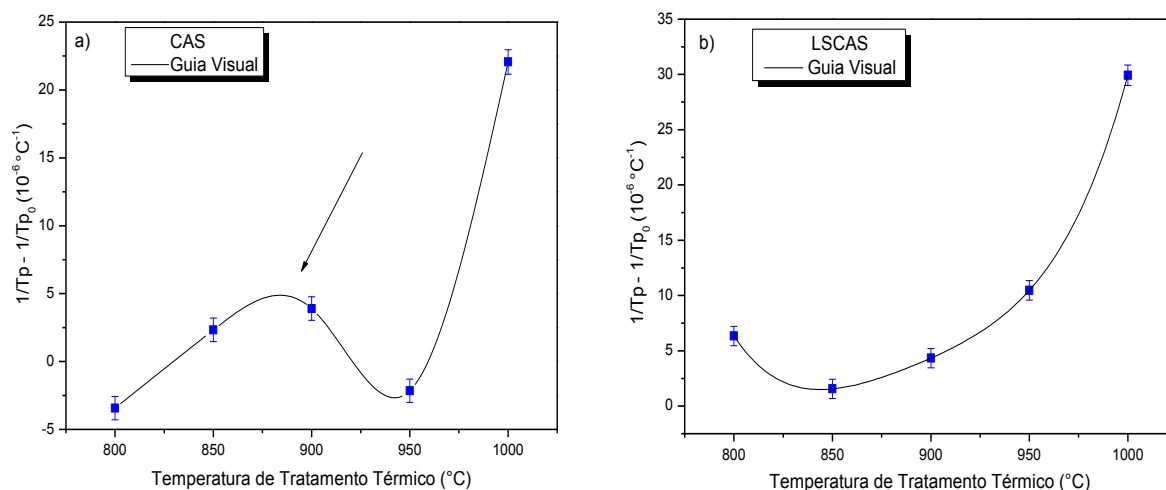


Figura 5.8 - Gráfico de $(1/T_p - 1/T_{p0})$ versus T_n , para as amostras (a) CAS e para (b) LSCAS.

Embora os tratamentos térmicos tenham provocado variações pequenas no valor de T_p , as curvas da figura 5.8 forneceram comportamentos bastante distintos para as amostras. Como foram verificados, os pontos obtidos para a amostra CAS resultou em uma curva (guia visual) com um máximo local em torno de 900 $^\circ\text{C}$, assim sugerindo que a máxima eficiência esteja nessa região de temperatura. O máximo em 1000 $^\circ\text{C}$, possivelmente, corresponde a uma sobreposição da nucleação e do crescimento de cristal. Para a amostra LSCAS não foi possível identificar um máximo local bem definido como observamos na amostra CAS, após apresentar um mínimo em 850 $^\circ\text{C}$, um acréscimo contínuo foi verificado. Realizamos tratamentos intermediários entres os já realizados, ou seja, alteramos os intervalos de tratamentos de 50 $^\circ\text{C}$ para 25 $^\circ\text{C}$, como listados na tabela 5.5. Os tratamentos realizados nessa configuração foram aplicados nas amostras LSCAS e CAS_Nd.

Tabela 5.5 - Temperatura do pico de cristalização em função de diferentes tratamentos térmicos.

Identificação	Temperatura do pico de cristalização ($^\circ\text{C}$) ± 1								
	800	825	850	875	900	925	950	975	1000
LSCAS	1069	1077	1075	1077	1072	1077	1065	1061	1043
CAS_Nd	1075	1073	1074	1073	1074	1072	1071	1066	1052

Os dados da tabela 5.5 nos permitiu uma análise mais detalhada do comportamento dos picos de cristalização em função dos tratamentos térmicos. Isso é consequência direta do incremento de pontos da curva.

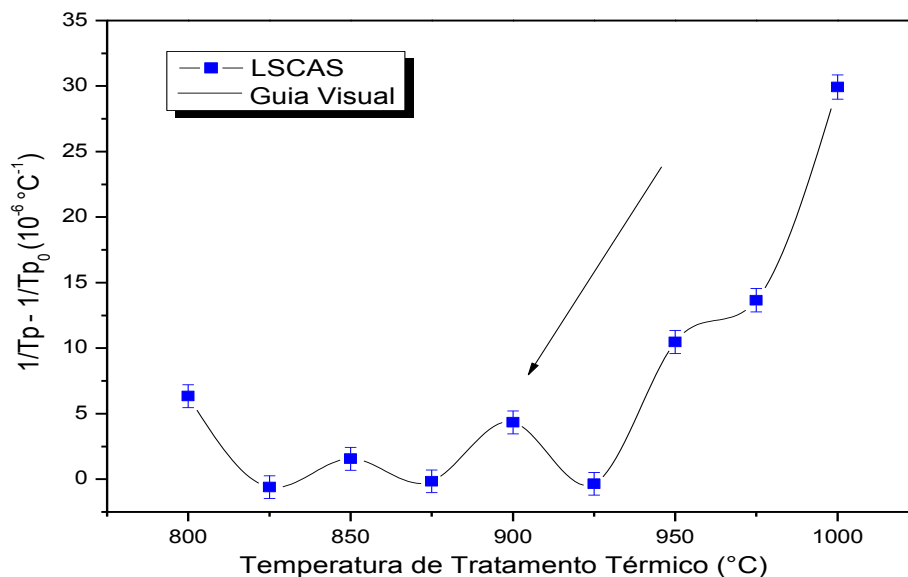


Figura 5.9 – Gráfico de $(1/T_p - 1/T_{p_0})$ versus T_n , para a amostra LSCAS.

A inclusão de novos valores de tratamentos térmicos mudou de forma demasiada a particularidade da curva. Em especial, notamos uma oscilação entre máximos e mínimos. Um máximo local pode ser observado em 900°C , seguido de um mínimo e um contínuo aumento com os valores de T_p . Dessa forma, podemos estimar que nessa região de temperatura a taxa de nucleação é máxima.

A figura 5.10 foi obtida para as amostras dopadas com 2%, em massa, de neodímio. Igualmente, os tratamentos térmicos foram realizados no próprio forno do DTA, todos com um tempo constante de 30 minutos.

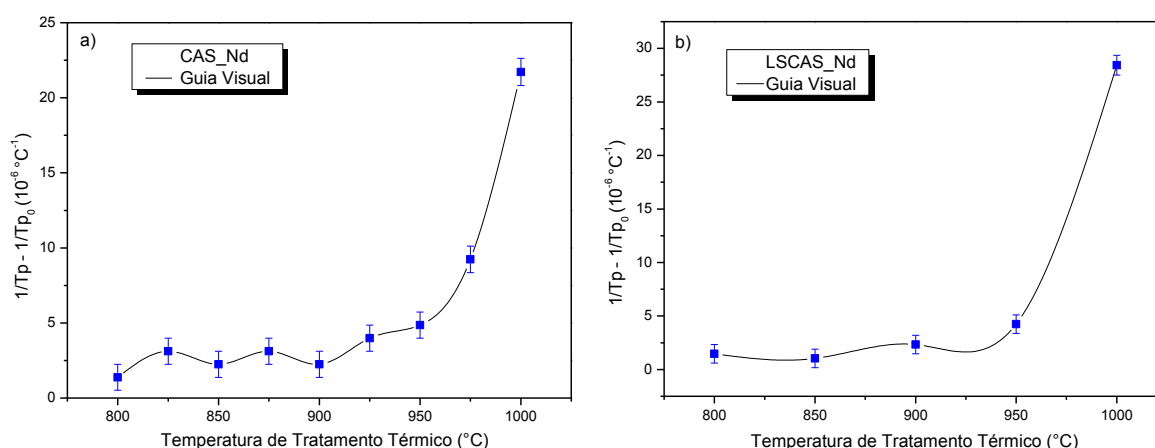


Figura 5.10 - Gráfico de $(1/T_p - 1/T_{p_0})$ versus T_n , para as amostras (a) CAS_Nd e (b) LSCAS_Nd.

Não foi possível, determinar a máxima taxa de nucleação para as amostras dopadas. Como observado nos gráficos da figura 5.10, as variações apresentadas foram muito pequenas e encontram-se dentro do erro propagado, assim dificultando a determinação conclusiva de um máximo local. Uma possível explicação para a não observação de um máximo nessas curvas, característico da máxima temperatura de nucleação, está no fato do baixo tempo de nucleação (30 minutos) usado nos ensaios.

A análise precedente foi fundamentada na teoria que resultou da equação 2.18. No entanto, podemos recorrer a outro método prático e simples que de certa forma prediz o possível valor da temperatura na qual a taxa de nucleação seria máxima. Como visto no capítulo 2, Ray e Day^[49] sugeriram outra forma, usando Análise Térmica Diferencial, para a determinação da máxima taxa de nucleação em vidros. Segundo eles, a altura do pico de cristalização, o valor da temperatura desse pico e a largura a meia altura estão diretamente relacionados com a densidade de núcleos formados durante o tratamento térmico. Sendo assim, eles propuseram que a temperatura de máxima taxa de nucleação pode ser determinada elegendo a curva de DTA que apresenta o menor valor para T_p e, simultaneamente, a transição exotérmica com a banda mais acentuada.

A figura 5.11 representa as curvas de DTA para a amostra CAS previamente tratadas em diferentes T_n .

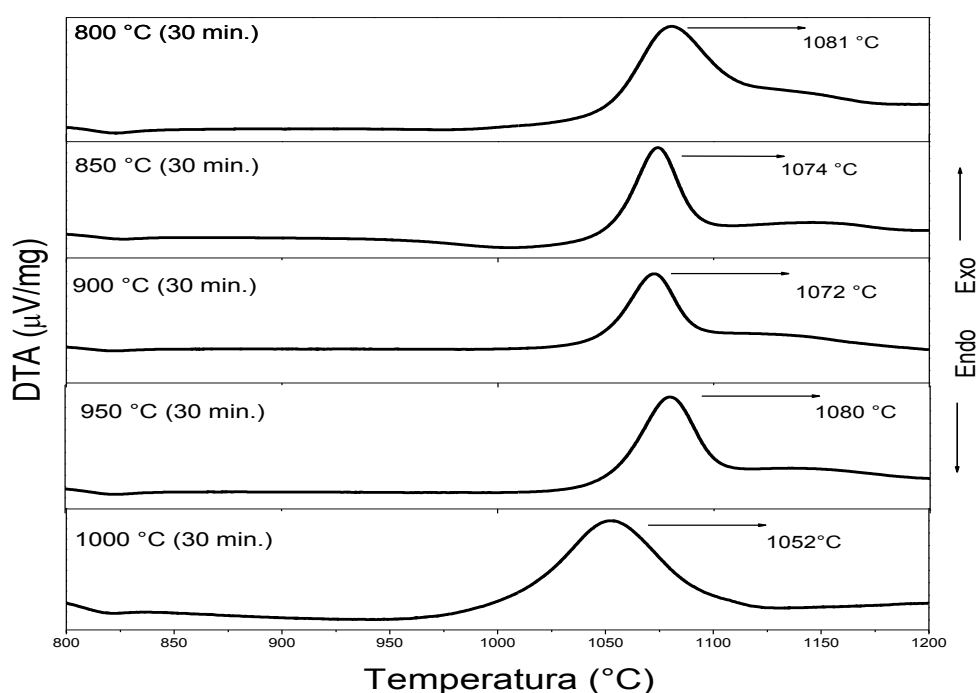


Figura 5.11 - Gráfico de DTA da amostra CAS em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Como esperado, cada valor T_n nos proporcionou um pico de cristalização distinto. Além disso, a largura das bandas também foi afetada pelos tratamentos térmicos. Uma redução contínua em T_p foi observada até 900°C, o tratamento de 950°C resultou em um valor maior. Em 1000°C de T_p foi ainda menor, no entanto uma curva mais alargada. Isso está relacionado ao possível crescimento dos núcleos formados. A altura do pico de cristalização em uma curva de DTA é proporcional à concentração de núcleos na matriz vítrea. O decréscimo na intensidade dos picos para os vidros tratados à 950°C e 1000°C, é consequência da redução da quantidade de núcleos no interior da matriz vítrea devido à cristalização das fases que começaram a se formar, não identificadas nesse trabalho. [62] A temperatura na qual a taxa de nucleação é máxima é 900°C, pois a combinação do menor valor de T_p e banda acentuada foi observada para este tratamento térmico.

A figura 5.12 representa as curvas de DTA para a amostra LSCAS.

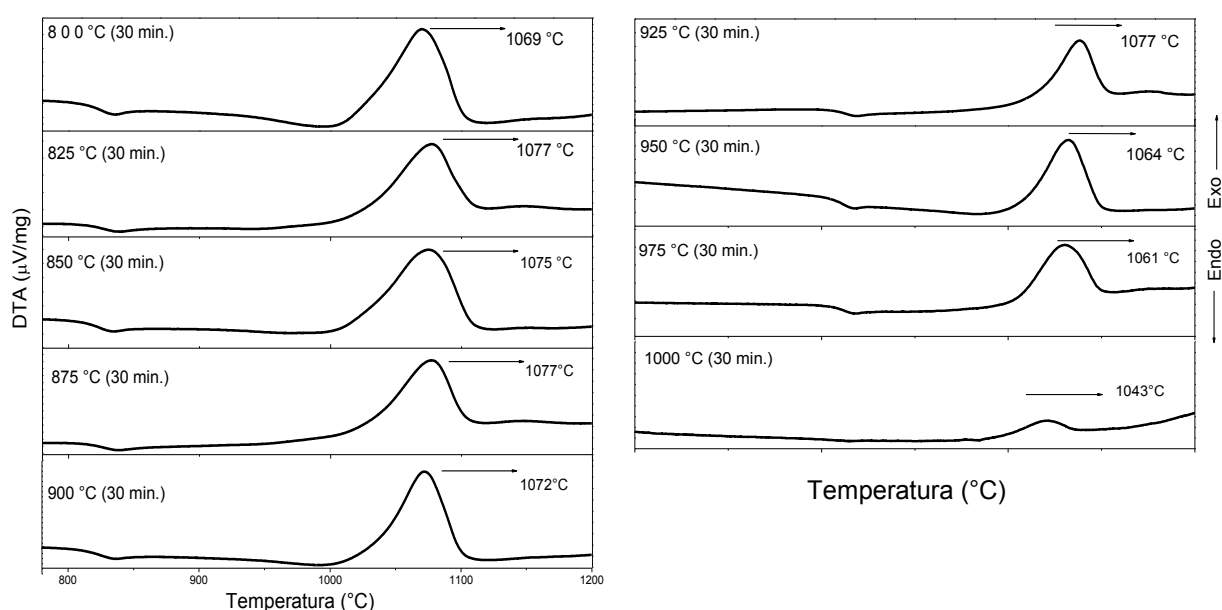


Figura 5.12 - Gráfico de DTA da amostra LSCAS em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Os termogramas obtidos para a amostra LSCAS apresentaram-se bastantes distintos. Nesse caso, o reconhecimento da temperatura de máxima nucleação é mais simples. O tratamento em $T_n = 900^\circ\text{C}$ resultou no termograma cuja temperatura de tratamento térmico é relativamente baixa e o pico bastante acentuado.

A identificação dessas curvas é mais fácil quando agentes nucleantes são utilizados para induzir a cristalização. Nesse caso, a diferença entre as curvas

obtidas para diferentes tratamentos térmicos é evidente. Rezvani et al.^[50] estudou o efeito do Cr_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 na cristalização das vitrocerâmicas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO(R2O)}$, ele determinou que a temperatura de máxima nucleação desse sistema vítreo ocorre em 740°C . Por comparação, esse valor é bastante inferior ao estimado em nosso trabalho ($\sim 900^\circ\text{C}$). Isso é plausível, pois o uso de agentes nucleantes utilizados por ele e o modo de preparo do vidro modificam esse valor. Isso foi verificado pelo próprio Rezvani, que estudou esses parâmetros para diferentes concentrações e combinações de Cr_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 .

O tratamento em 925°C apresentou um T_p essencialmente maior. Os tratamentos acima de 950°C apresentaram valores de T_p visivelmente menores, no entanto as intensidades dos picos diminuíram de maneira aparente, e quase desapareceu para 1000°C . Uma possível explicação para isso é que como já houve a nucleação do material há pouca energia para ser liberada. Esse fato também foi reportado por Rezvani^[50], ele verificou que tratamentos mais elevados faziam com que o pico exotérmico de cristalização tendesse ao desaparecimento. Em especial, ele observou que um tratamento de 800°C no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO(R2O)}$, por ele sintetizado, praticamente suprimia o pico de cristalização devido à sobreposição da nucleação e do crescimento inicial dos cristais.

A figura 5.13 representa, as curvas de DTA para a amostra CAS_Nd previamente tratadas em diferentes T_n .

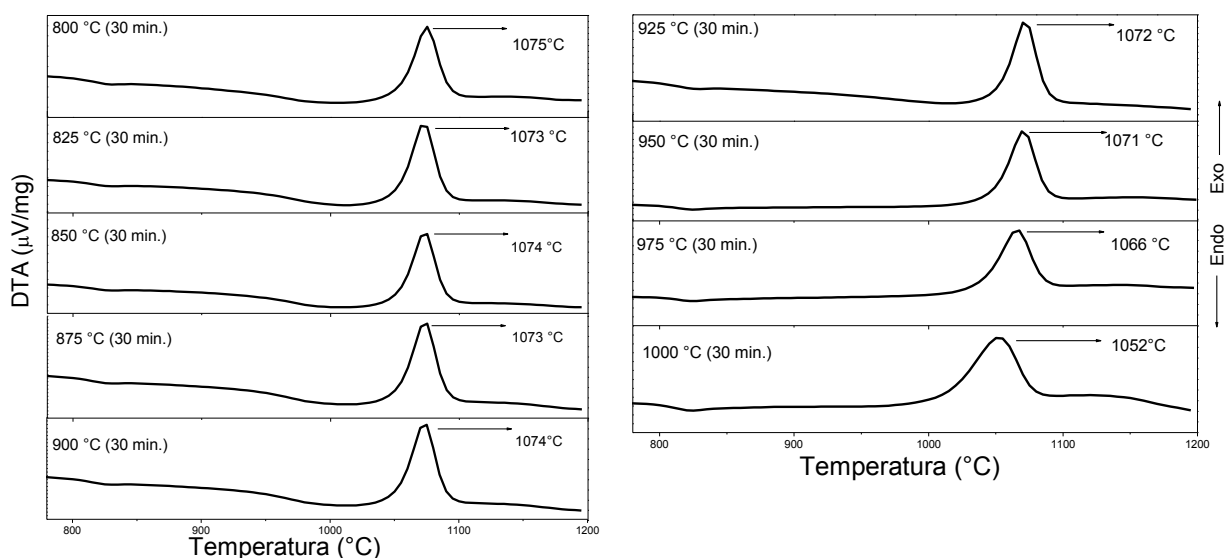


Figura 5.13 - Gráfico de DTA da amostra CAS_Nd em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Os valores encontrados para T_p nos diferentes tratamentos térmicos foram muitos próximos, além disso, os aspectos das curvas nessa região foram bastante semelhantes.

A figura 5.14 representa, as curvas de DTA para a amostra LSCAS_Nd previamente tratadas em diferentes T_n .

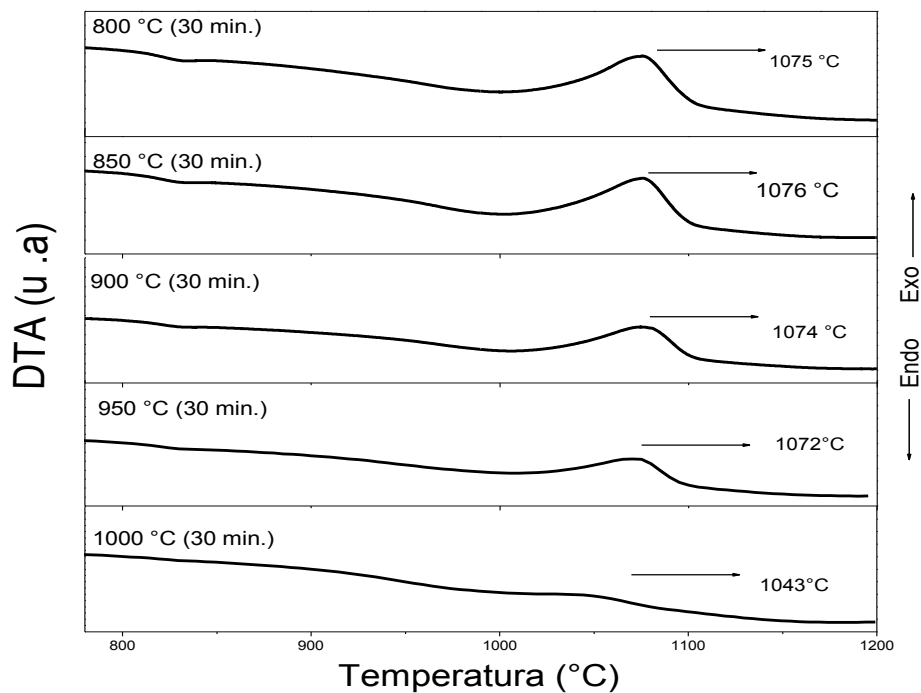


Figura 5.14 - Gráfico de DTA da amostra LSCAS_Nd em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Novamente, valores encontrados para T_p em diferentes T_n foram muitos próximos. Sendo assim, o aspecto da curva que deveria predizer qual a temperatura de máxima nucleação. No entanto, as características das curvas nessa região foram bem parecidas, dificultando a escolha do T_n para a máxima taxa de nucleação.

Já é bem entendido que a introdução do dopante, em baixa quantidade, não altera de forma significativa as propriedades do vidro, usaremos essa concepção para sugerir que a máxima taxa de nucleação também não sofreu grandes mudanças com a inserção do Nd_2O_3 , ou seja, a taxa de máxima eficiência deve ocorrer nas proximidades de 900°C.

Dessa forma, ficou decidido que os tratamentos térmicos para estudos posteriores seriam de 875°C para as amostras CAS e CAS_Nd e 900°C para as amostras LSCAS e LSCAS_Nd.

Em suma, essa seção do trabalho nos forneceu os parâmetros térmicos de todas amostras preparadas. Os valores da energia de ativação foram calculados utilizando dois métodos diferentes, a saber, de Kissinger e Ozawa. Estudos revelaram que o mecanismo de cristalização nos vidros é do tipo superficial, de tal forma que os embriões formam-se na superfície do material com direção ao volume interno.

5.2 - Difração de Raios-X

5.2.1 - Caracterização estrutural dos vidros precursores

Os vidros estudados neste trabalho foram, também, caracterizados pela técnica de difração de raios-X com o objetivo de verificar o estado vítreo e eventuais fases cristalinas formadas na matriz durante os tratamentos térmicos induzidos.

A Figura 5.15 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras vítreas no estado natural (como preparado).

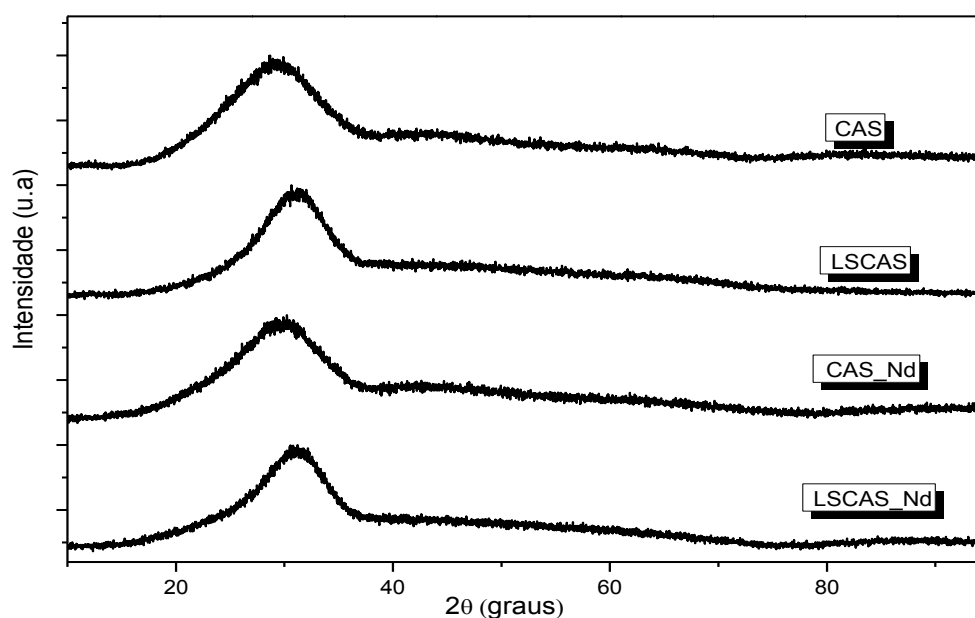


Figura 5.15 - Difratogramas de raios-X para os vidros no estado natural (como preparado).

Os difratogramas apresentados na Figura 5.15 para os vidros sem tratamento caracterizam-se por não apresentarem picos característicos de fases cristalinas, é

possível notar apenas um halo de difração, evidenciando o estado amorfo nestas amostras e confirmando o aspecto vítreo das mesmas.

5.2.2 – Tratamento térmico: Efeito do tempo

Essa seção foi elaborada para avaliar como o tempo influenciava na formação de novas fases. Realizamos um estudo para verificar o processo de cristalização à temperatura constante, pré-determinada, em função do tempo. Para isso, utilizamos uma câmara de temperatura Anton Par, acoplada no difratômetro de raios-X. A medida foi feita *in situ*, ou seja, o vidro foi alocado no porta-amostra e só foi retirado após todos os difratogramas serem obtidos, enquanto a temperatura era mantida constante.

A figura 5.16 exibe os difratogramas obtidos para as amostras LSCAS_Nd. Esta expõe um total de oito curvas com intervalos de aproximadamente 23 minutos, tempo necessária para a conclusão de cada varredura. A temperatura mantida na câmara foi de 900°C.

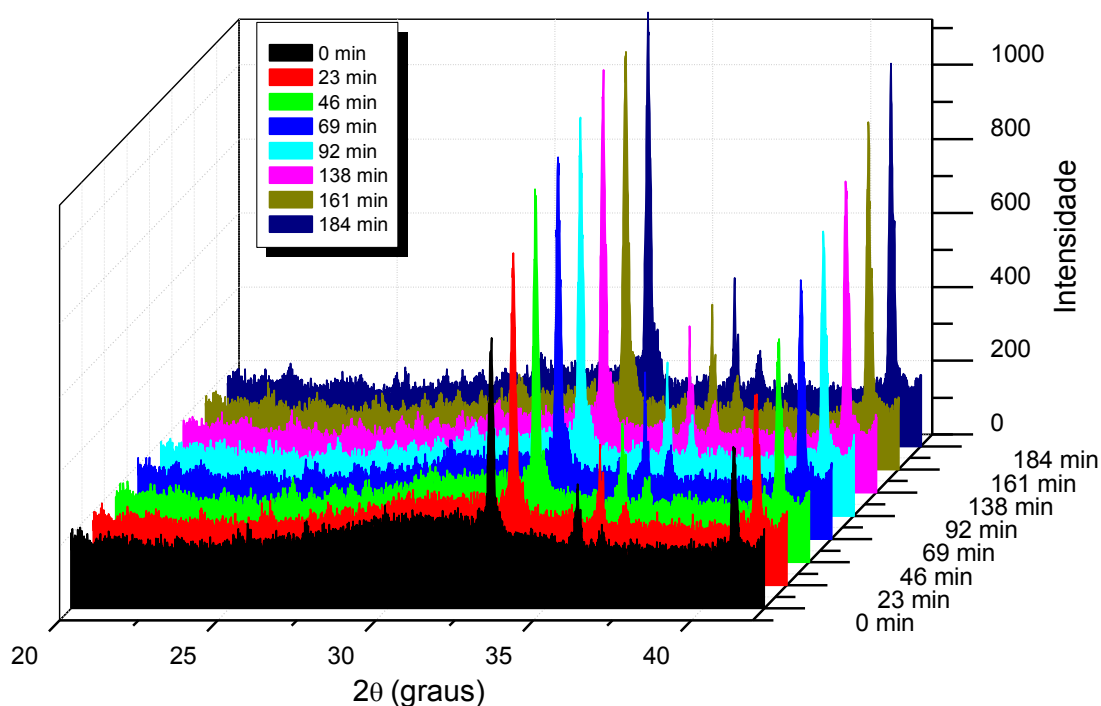


Figura 5.16 - Difratogramas de raios-X da matriz LSCAS_Nd, em função do tempo.

Com gráfico da figura 5.16 foi possível uma análise qualitativa do efeito do tempo no processo de cristalização. Podemos verificar picos característicos sobrepondo o halo amorfo logo na primeira varredura (0 min.). Como esperado, a intensidade desses picos, bem como o surgimento de novos aumentam com o passar do tempo. Isso é consequência direta do aumento da fração cristalizada. [1] As fases formadas não foram identificadas, os difratogramas foram obtidos de amostras em forma de Bulk, e não em pó, isso pode causar análises imprecisas na identificação devido à direção preferencial.

A figura 5.17 exibiu os difratogramas obtidos para as amostras CAS_Nd, foram obtidos um total de oito difratogramas com intervalos de aproximadamente 23 minutos, tempo necessário para a coleta de dados de cada varredura. A temperatura mantida na câmara foi de 875°C.

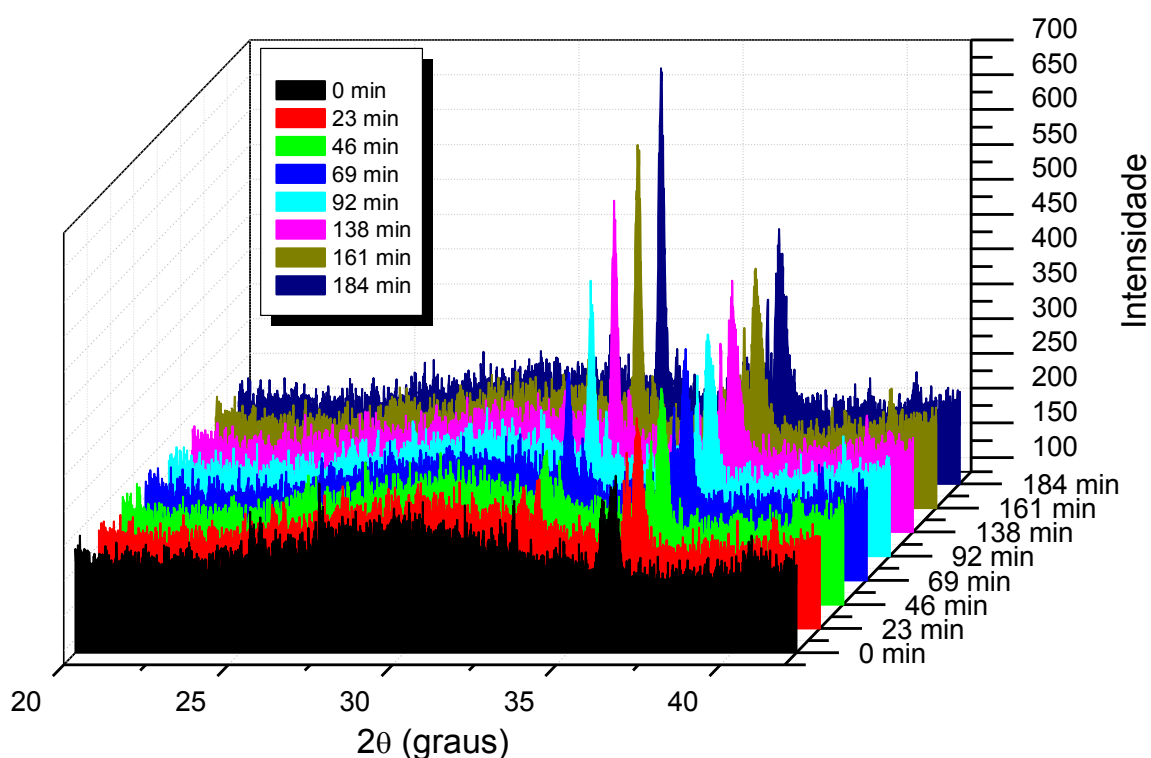


Figura 5.17 - Difratogramas de raios-X da matriz CAS_Nd, em função do tempo.

De forma análoga, destacou-se a presença de um estado amorfo sobreposto por picos característicos de fases cristalinas. A diferença das posições dos picos, em relação à amostra LSCAS_Nd sugere a formação de fases distintas, o que está de acordo com a literatura, pois as amostras possuem composições diferentes, logo as fases formadas também devem ser diferentes.

5.2.3 – Tratamento térmico: Mecanismo de cristalização

Para verificar o mecanismo com o qual a cristalização ocorreu nas amostras alocadas na câmara de temperatura do DRX, realizamos outra análise. Depois de terminada a coleta de dados em função do tempo de tratamento, a amostra LSCAS_Nd foi levada a temperatura ambiente e o difratograma (a) da figura 5.18 foi obtido. Na sequência a amostra recebeu polimento óptico e mais duas curvas foram determinadas, uma de cada lado da amostra. Esses difratogramas também se encontram na figura 5.18, (a) e (b).

O três difratogramas foram obtidos em temperatura ambiente, sem o uso da câmara de temperatura, utilizada na seção anterior. As varreduras foram executadas conforme apresentado no capítulo 4.

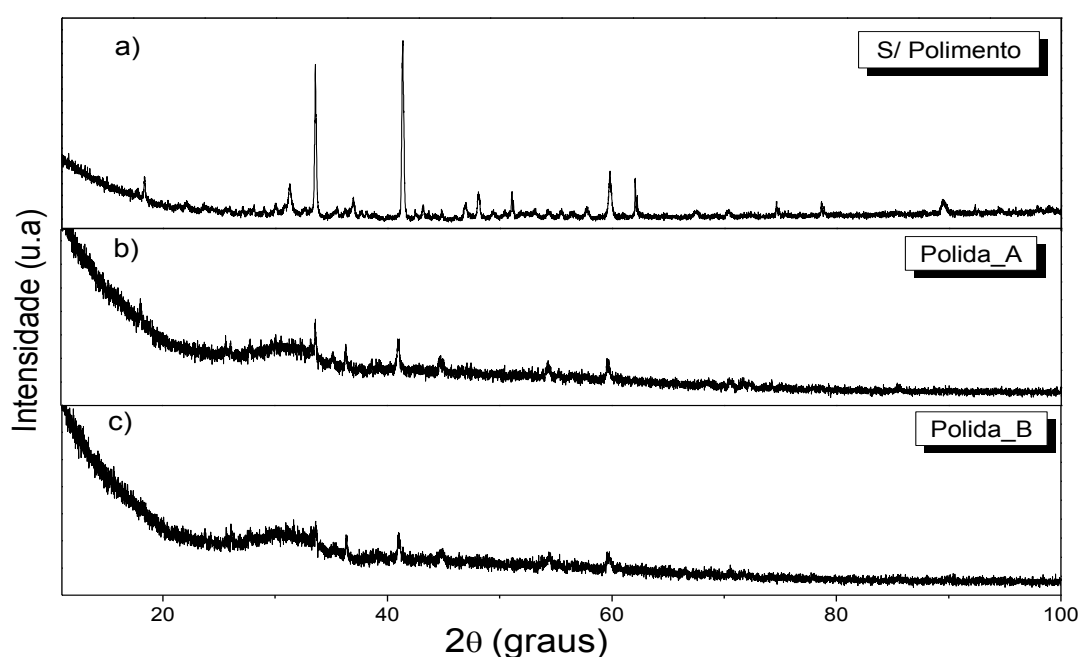


Figura 5.18 - Difratograma de raios-X da matriz LSCAS_Nd, tratadas termicamente em 900°C.

A figura 5.18 (a) foi obtida da cristalização da amostra LSCAS_Nd, via tratamento térmico em 900°C durante aproximadamente 460 min. (~8 horas). A presença de picos cristalinos característicos foi evidente. O halo amorfo quase não apareceu nesse difratograma. Em (b) e (c), confirma-se o fato de que a cristalização ocorreu de forma superficial, pois a magnitude dos picos foi fortemente alterada após o polimento. A intensidade desses picos foi diminuída e o halo amorfo, característico dos materiais vítreos, reapareceu. Apesar da redução da intensidade,

os picos não foram completamente eliminados, a coexistência desses picos com o halo amorfo confirmaram a obtenção de uma vitrocerâmica, ou seja, o vidro precursor foi devitrificado resultando em um material que possivelmente possui coeficiente de expansão térmico mais baixo e maior resistência mecânica. [48]

Uma investigação adicional foi realizada para a amostra CAS_Nd. A partir de testes prévios, sabia-se que a temperatura utilizada no tratamento térmico dessa amostra provocava um amolecimento na mesma, e que dessa forma ela poderia aderir no porta-amostra da câmara do DRX. Então, por medidas de segurança, uma fina placa de níquel foi colocada debaixo da amostra.

Os difratogramas (a) e (b) da figura 5.19 apresentam os padrões de difração obtidos para a amostra CAS_Nd, (c) é o difratograma da placa de níquel.

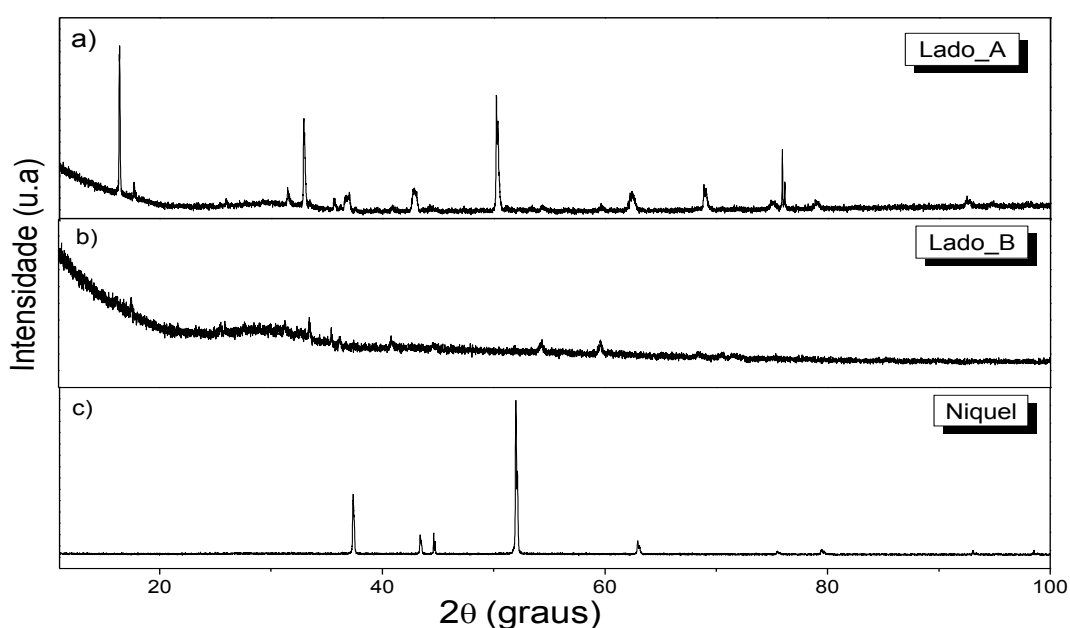


Figura 5.19 - Difratograma de raios-X da matriz CAS_Nd, tratadas termicamente em 875°C.

A figura 5.19 confirma que a cristalização ocorreu superficialmente. Uma diferença considerável foi observada em cada lado da amostra, o Lado_A correspondia a superfície que ficou em contato com a placa de níquel e o Lado_B a superfície superior.

Comparando os difratogramas (a), (b) e (c) é possível constatar que alguns picos presentes em (a) é consequência da interação entre o vidro e a placa de níquel. Em especial, um pico presente em $2\theta = 50$ graus aparece no Lado_A, mas não no Lado_B da amostra. A placa de níquel, apresenta um pico em $2\theta = 52$, e

pode corresponder a mesma fase que surgiu no Lado_A. O pequeno deslocamento observado pode estar relacionado a direção preferencial, geralmente atribuídos a amostras em que o material é sujeito a forças que orientam os grãos do material, provocando alguma direção preferencial nos planos cristalinos. Nesse caso, alguns picos aparecerem deslocados, devido a stress provocado no material e podem aparecer com intensidades diferentes daquelas observadas para uma amostra em pó, para a qual teríamos direções dos planos aleatórias.

5.2.4 - Tratamento térmico: Efeito da atmosfera

O efeito da atmosfera em que as amostras foram devitrificadas, igualmente, foi estudado. Essa análise foi motivada devido ao fato que os padrões de difração das amostras tratadas no forno do DTA foram diferentes daquelas tratadas na câmara do DRX.

A figura 5.20 apresenta os padrões de difração determinados para a amostra LSCAS_Nd tratada em 900°C durante 8 horas. As amostras TT900_AIR e TT900_N₂ foram aquecidas no DTA e a TT900_DRX, como o próprio nome sugere, na câmara de temperatura do DRX.

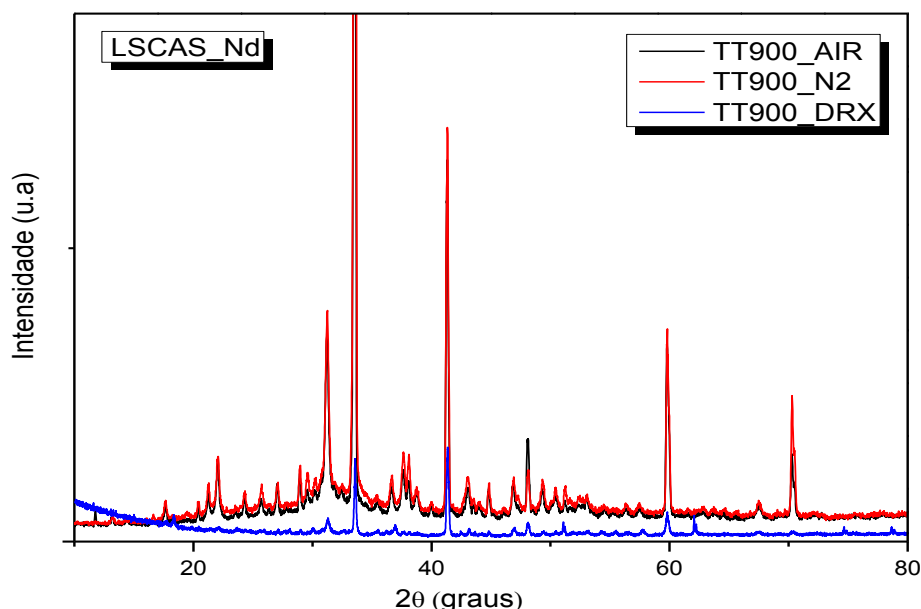


Figura 5.20 - Difratograma de raios-X da matriz LSCAS_Nd, tratadas em diferentes condições.

Para amostra LSCAS_Nd, observou-se o aparecimento de fases cristalinas características bem definidas, porém não foram identificadas. Verificou-se que o

padrão de difração determinado para a amostra tratada na câmara do DRX (TT900_DRX) mostrou-se diferente daquelas tratadas no forno do DTA.

O fluxo de gás utilizado, habitualmente, no forno de DTA é o N_2 . Sendo assim, a hipótese inicial era que a atmosfera de nitrogênio estava induzindo fases diferentes daquelas que foram tratadas na câmara de temperatura do DRX, onde a atmosfera era o ar. Para essa investigação uma fatia da amostra foi tratada em fluxo de ar (TT900_AIR), e o difratograma obtido foi comparado com os outros. O gráfico mostra que as amostras tratadas em diferentes atmosferas apresentaram, em geral, os mesmos picos, porém com intensidades diferentes. Antes dos tratamentos térmicos as amostras foram submetidas a processos de corte e polimento. Se o material é sujeito a forças que orientam os grãos do material, podem provocar alguma direção preferencial nos planos cristalinos, isso pode ser uma causa pela diferença nessas intensidades. Equiparando as amostras TT900_AIR e TT900_ N_2 , percebe-se que a atmosfera não afeta, de modo proeminente, os padrões de difração.

A figura 5.21 apresenta os padrões de difração obtidos para a amostra CAS_Nd. As amostras TT900_AIR e TT900_ N_2 foram aquecidas no DTA e a TT900_DRX na câmara de temperatura do DRX. O tratamento foi 875°C durante 8 horas para as amostras TT900_AIR e TT900_ N_2 e de 3,8 horas para a TT875_DRX.

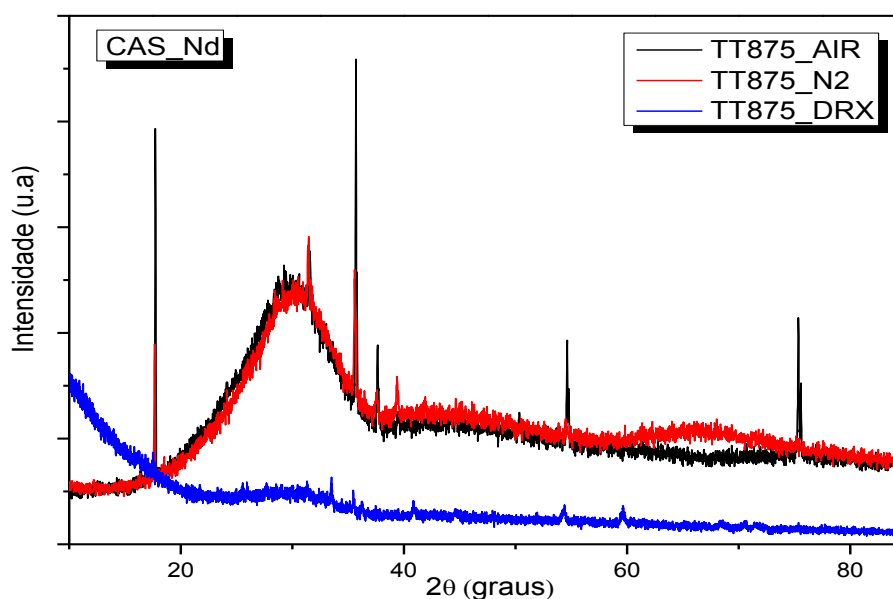


Figura 5.21 - Difratograma de raios-X da matriz CAS_Nd, tratadas em diferentes condições.

Novamente, o difratograma se mostrou sensível a diferentes condições de tratamento da amostra. Nesse caso, a diferença entre as amostras tratadas no DTA e a no DRX é compreensiva, pois o tempo de tratamento foi bem menor, e como já concluímos na seção anterior o tempo é uma variável que não só provoca o aumento da intensidade como faz com que novos picos, de novas fases, apareçam. Dois picos bastante intensos puderam ser observados nas amostras tratadas no DTA, um em $2\theta = 18^\circ$ e outro em $2\theta = 36^\circ$. Em ambos a intensidade da amostra tratada em ar foi maior.

A figura 5.22 apresenta os padrões de difração determinados para a amostra LSCAS e CAS (sem dopantes) tratadas à 900°C e 875°C , respectivamente. Os tratamentos térmicos foram realizados no forno do DTA durante 8 horas, em atmosferas diferentes.

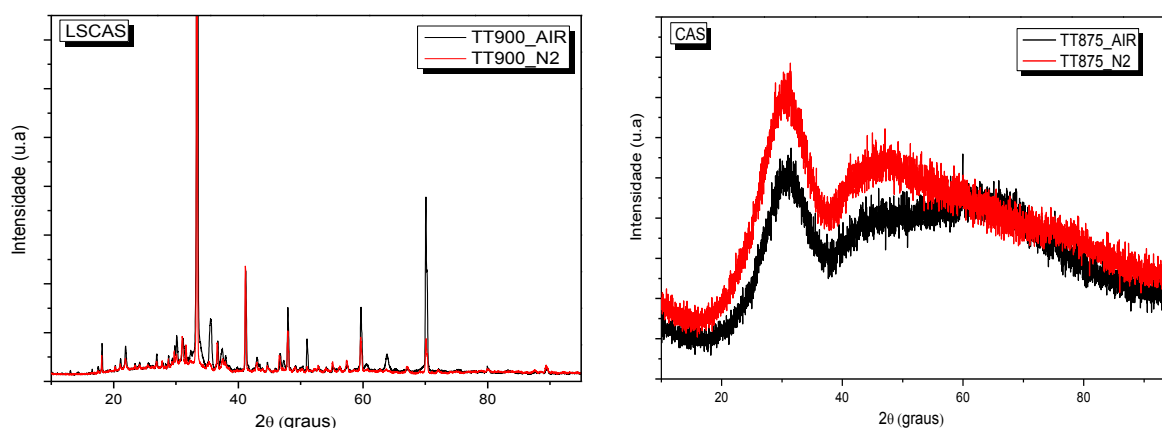


Figura - 5.22 - Difratograma de raios-X das matrizes LSCAS e CAS, tratadas em diferentes condições.

O gráfico da matriz LSCAS mostrou que as amostras tratadas em diferentes atmosferas possuem, em geral, os mesmos picos. Porém, as intensidades desses picos são diferentes. Comparando o difratograma da amostra LSCAS_Nd com a LSCAS, verificou-se que as fases formadas foram, basicamente, as mesmas.

O Gráfico da direita da figura 5.22 revelou uma propriedade muito importante, diferente da amostra com o dopante (figura 5.21), o difratograma apresentou um aspecto amorfo. Isso sugere que o neodímio possa ter induzido a formação de novas fases na amostra CAS_Nd.

Tratamentos térmicos com temperatura superior foram realizados para amostra CAS. O espectro obtido se encontra na figura 5.23.

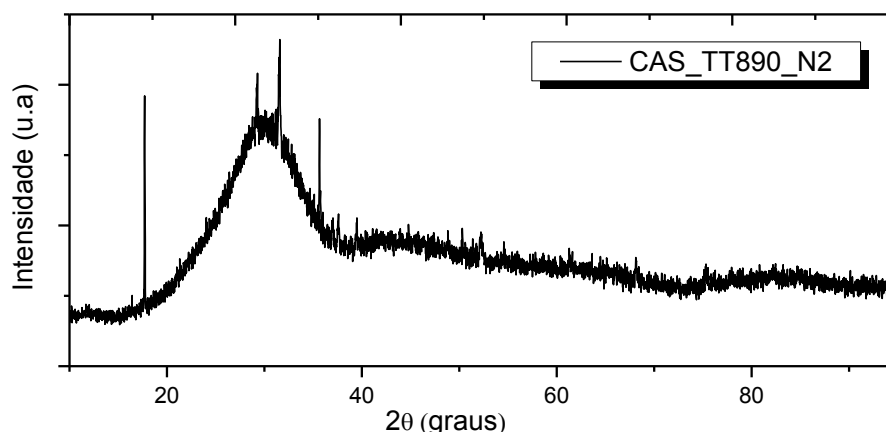


Figura - 5.23 - Difratograma de raios-X das matrizes CAS, tratada termicamente a 890°C.

O difratograma mostra que o tratamento térmico de 890°C foi suficiente para iniciar a formação de picos característicos. Os dois picos, $2\theta = 18^\circ$ e $2\theta = 36^\circ$, já observados para a amostra CAS_Nd tratada a 875°C, também foram observados nesse caso, isso confirma que o neodímio, mesmo que de modo suave, promoveu a a facilitação da do surgimento de embriões que possam ter gerados novas fases.

5.3 - Espectroscopia UV-VIS-NIR

Os espectros de transmitância para as amostras sem dopante estão dispostos na figura 5.24. Neles, podemos observar as curvas obtidas para as amostras sem tratamento térmico (S_TT), com tratamento térmico em fluxo de ar (TT_AIR) e com tratamento térmico em fluxo de N₂ (TT_N2). A temperatura de tratamento das amostras LSCAS e CAS foram, respectivamente 900 °C e 875°C, ambas durante 8 horas.

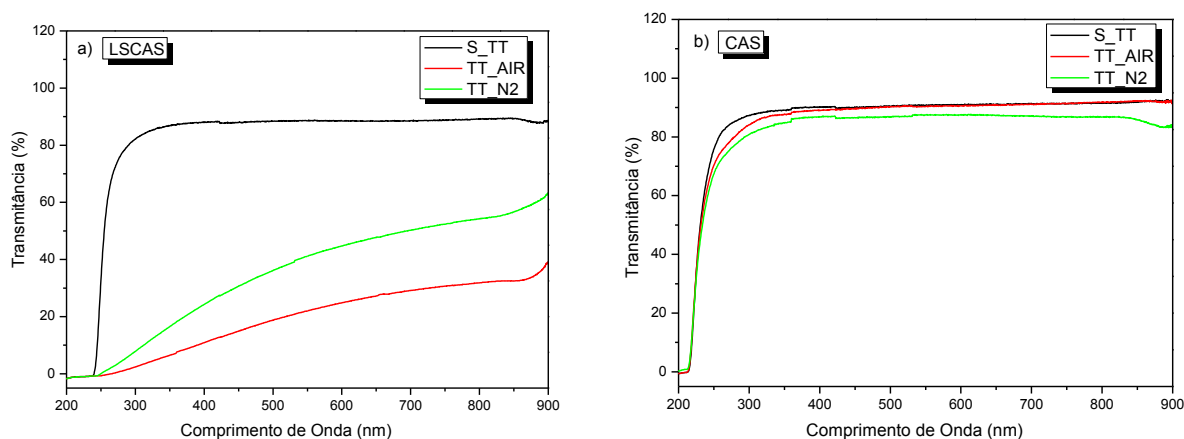


Figura - 5.24 - Espectros de Transmitância Óptica na faixa do UV ao IV próximo das matrizes vítreas a) LSCAS e b) CAS, para diferentes condições de tratamento térmico.

Em geral, foi possível verificar que o aumento de SiO₂ provocou um deslocamento na transmitância, aumentando no ultravioleta. A amostra LSCAS apresentou um corte em torno de 240nm, esse corte para a CAS foi em 215nm.

A maior finalidade do uso dessa técnica era observar o comportamento dos espectros de transmitância nas amostras tratadas em diferentes condições. As perdas ópticas para as amostras LSCAS foram evidentes, os dados apontam claramente que o tratamento de 900°C provocou uma redução aparente na transmitância da mesma. Para a amostra tratada em atmosfera de ar a transmitância limiar foi de 60% no infravermelho próximo (NIR) com uma redução constante para comprimentos de ondas menores. O vidro tratado em N₂ apresentou o mesmo comportamento, porém com 40% no (NIR). O tratamento de 875°C na amostra CAS, não modificou a transmitância.

A figura 5.25 dispõe dos espectros de transmitância referente às amostras dopadas.

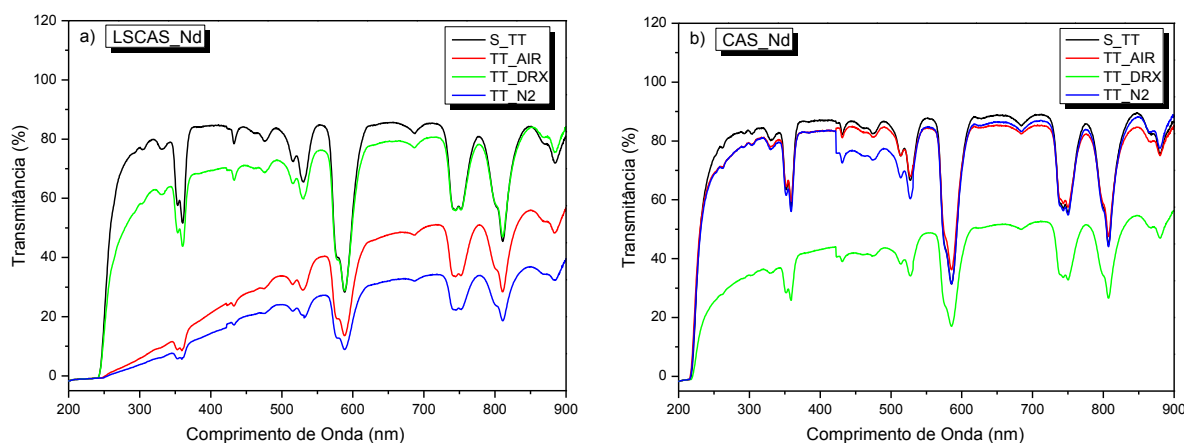


Figura - 5.25 - Espectros de Transmitância Óptica na faixa do UV ao IV próximo das matrizes vítreas a) LSCAS_Nd e b) CAS_Nd, para diferentes condições de tratamento térmico.

Os espectros de todas as amostras apresentaram bandas largas devido à presença dos íons TR nas matrizes. No caso de uma matriz vítrea (ou vitrocerâmica) há ordem apenas de curto alcance e o alargamento das linhas é do tipo inomogêneo. [58] Com base na literatura foi possível identificar as bandas de absorção com suas respectivas transições. Uma forte banda pode ser observada em torno de 590 nm, essa é identificada como a transição do estado fundamental $^4I_{9/2}$ para o estado excitado $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$. Outra transição muito importante é a $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$

+ $^2H_{9/2}$ (~808nm), que foi o comprimento de onda utilizado na excitação no experimento de luminescência desse trabalho.

Em geral, os espectros se mostraram constantes em relação aos seus formatos e suas posições. No entanto, uma variação na intensidade foi verificada. Nesse caso, uma redução foi observada, principalmente da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{5/2} + ^2G_{7/2}$. Isso é esperado, pois as probabilidades dos íons de Neodímio mudam quando se troca o meio hospedeiro de um amorfo por uma estrutura parcialmente cristalizada (vitrocerâmica) [59]. Deste modo, podemos dizer que a intensidade das bandas pode ter sido influenciada pelo campo cristalino induzido.

5.4 - Luminescência

A Figura 5.26 expõe os espectros de emissão da matriz CAS_Nd, obtido à temperatura ambiente e nas configurações descritas na seção 5.5. As curvas encontram-se normalizadas, pois nosso intuito era verificar se os tratamentos térmicos prolongados (875°C durante 8 horas) e/ou a mudança de atmosfera modificava o perfil dos espectros de emissão.

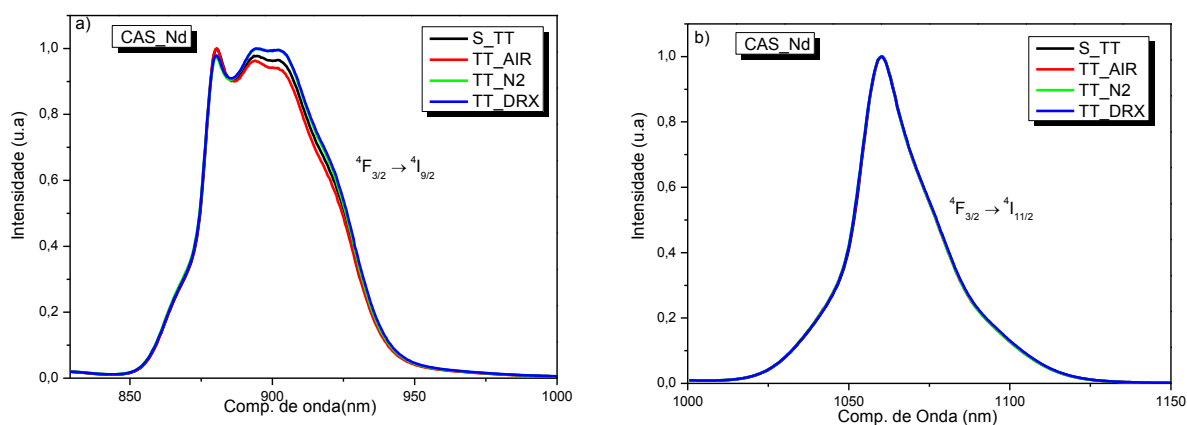


Figura 5. 26 - Espectro de luminescência das matrizes CAS_Nd sobre diferentes condições de tratamento térmico.

O gráfico a) da figura 5.26 apresenta a banda centrada em 900 nm, essa banda corresponde a transição radioativa $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. Verificamos que o tratamento térmico provocou apenas uma leve modificação na largura e que a intensidade apresentou valores da mesma ordem. Zhaoxia et al.[17] realizou esse estudo para a

matriz Aluminosilicato de Lítio (LAS) dopada com 1%, em massa, de Nd^{3+} e concluiu que os espectros de emissão podem ser sensíveis a formação de novas fases nas vitrocerâmicas. Segundo ele, a explicação desse comportamento ainda não é bem compreendida, exceto pelo fato de que íons de Nd^{3+} podem incorporar em fases induzidas e provocar pequenas diferenças nas bandas de emissão.

O gráfico b) exprime outra banda de emissão do íon de Nd^{3+} , o pico é centrado em torno de 1060 nm, e corresponde a transição radioativa ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Não foi verificada diferença entre os espectros das amostras vítreas e as vitrocerâmicas nessa transição. Bueno^[1] estudou e comparou o comportamento dos espectros de emissão entre vidros e vitrocerâmicas dopadas com diferentes terras raras (Ho^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} e Nd^{3+}). Suas observações mostraram que as linhas de emissão podem ser afetadas pelo ambiente químico e que a constatação é facilmente observada nos espectros de emissão, exceto do íon de Nd^{3+} , pois a mudança na curva é sutil e exige uma análise minuciosa.

A Figura 5.27 ostenta os espectros de emissão da amostra LSCAS_Nd, obtido à temperatura ambiente e nas configurações descritas na seção 5.5. As curvas encontram-se normalizadas, pois nossa meta era investigar se os tratamentos térmicos prolongados (900°C durante 8 horas) e/ou a mudança de atmosfera modificava o aspecto das emissões.

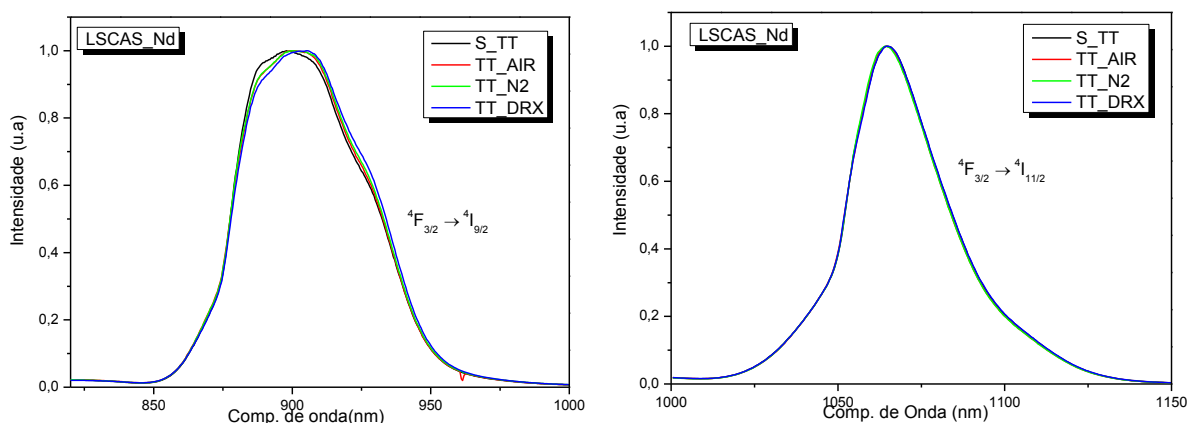


Figura 5. 27 - Espectro de luminescência das matrizes LSCAS_Nd sobre diferentes condições de tratamento térmico.

A banda centrada em 900 nm corresponde à transição radioativa ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Os dados do gráfico a) indicaram uma tendência de deslocamento dos picos de

emissão para comprimentos de onda mais altos para as vitrocerâmicas (TT_AIR, TT_N e TT_DRX). Esse deslocamento foi sutil, porém foi verificado.

5.5 - Tempo de vida de Luminescência

Com o intuito de acrescentar informações adicionais ao estudo da emissão das amostras, determinamos o tempo de vida para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do íon de Neodímio. As medidas foram realizadas, como descrito na sessão 4.5, para as amostras de LSCAS_Nd e CAS_Nd, sem e com tratamento, essa última denominada vitrocerâmica. O valor do tempo de vida foi obtido através do ajuste de uma exponencial simples. Como exemplo, na Figura 5.28, temos a curva característica do tempo de vida de luminescência da amostra LSCAS_Nd sem tratamento.

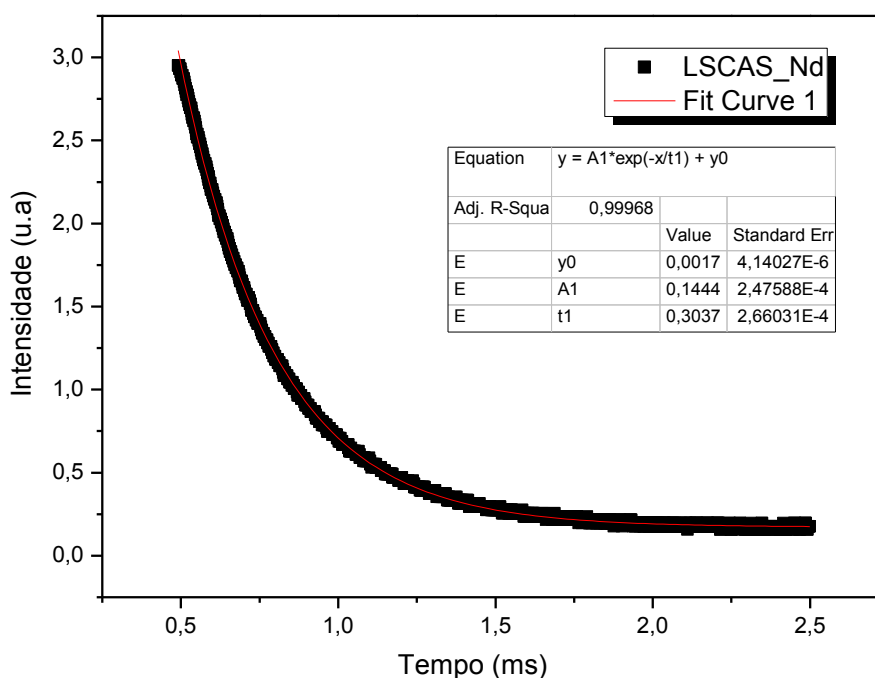


Figura 5.28 – Curva de decaimento da luminescência para a amostra do vidro LSCAS_Nd.

A Tabela 5.6 mostra os tempos de vida de luminescência experimental do estado ${}^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} inseridos nas matrizes vítreas CAS_Nd e LSCAS_Nd para diferentes configurações

Tabela 5.6 – Tempo de vida no nível ${}^4F_{3/2}$ para os vidros LSCAS_Nd e CAS_Nd em diferentes condições de tratamento térmico.

Identificação	Tempo de vida de Luminescência (μs)			
	S_TT	TT_AIR	TT_N2	TT_DRX
LSCAS_Nd	304	297	296	298
CAS_Nd	317	309	308	312

Em relação à quantidade de sílica, foi possível verificar um acréscimo de 5% entre a LSCAS_Nd e a CAS_Nd. Esse comportamento concorda com o trabalho de Steimacher^[8], o qual verificou um acréscimo de 8% para diferentes concentrações de Nd_2O_3 . Para as medidas em diferentes condições de tratamento, podemos verificar que há uma pequena tendência de queda em relação às amostras tratadas e não tratadas. No entanto, essa diferença é pequena e, possivelmente, se encontra dentro do erro da medida.

5.6 – Microscopia Raman Confocal

A técnica de Microscopia Raman Confocal nos forneceu subsídios para estimar qual era a espessura aproximada da região cristalizada. A Figura 5.29 apresenta a imagem obtida da lateral da amostra LSCAS_Nd tratada termicamente a 900°C , durante 8 horas. Após o tratamento térmico, a amostra não passou por qualquer processo de corte ou polimento, exceto em uma das bordas, fixada como referência. Essa borda pode ser vista na interface entre a região clara e escura da figura 5.29.

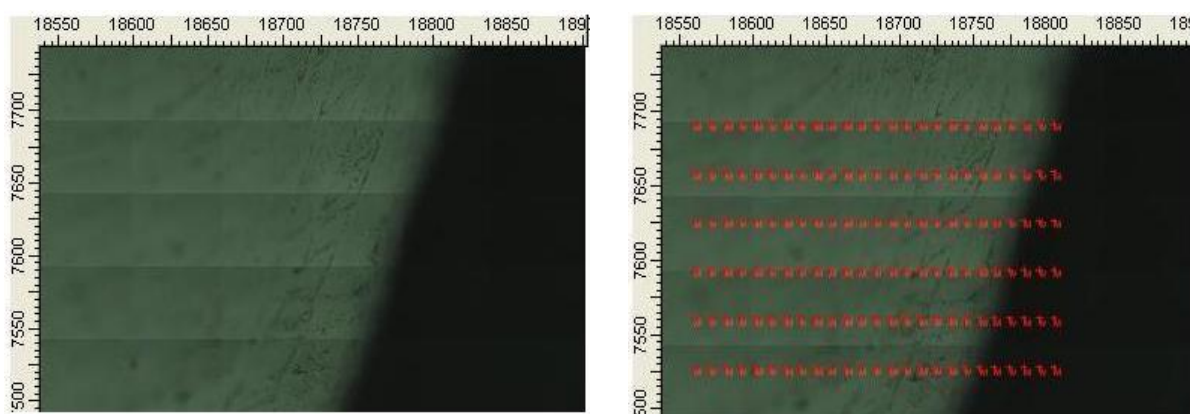


Figura 5. 29 – Imagem de Microscopia Raman Confocal da amostra LSCAS_Nd tratada termicamente a 900°C durante 8 horas.

Os espectros foram realizados em vários pontos no plano da amostra. Como pode ser visto no mapeamento pontilhado da figura 5.29, eles vão desde a borda externa até um ponto localizado no interior da mesma. Com isso, verificamos a evolução da intensidade de um determinado pico correlacionado a parcela cristalizada da amostra.

Em particular, um pico em 1500 cm^{-1} foi observado e avaliado. Esse pico está relacionado a alguma fase formada durante o tratamento térmico, a qual não foi identificada nesse trabalho. A intensidade desse pico sofreu uma redução para posições mais internas da amostra, como pode ser verificado na figura 5.30.

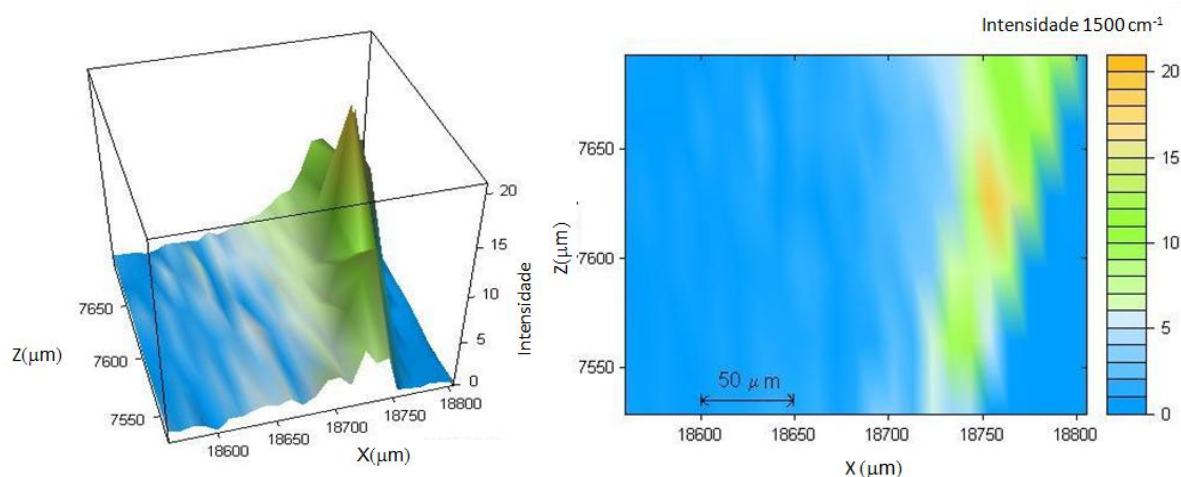


Figura 5. 30 – Intensidade do pico em 1500 cm^{-1} para diferentes pontos da amostra.

A figura 5.30 nos forneceu um resultado muito importante sobre a cristalização da amostra tratada. A altura do pico em 1500 cm^{-1} decai de forma apreciável e desaparece para os pontos mais internos na amostra, revelando que nesse local a presença de uma estrutura vítrea é predominante. Além disso, foi possível estimar que nessa amostra a região cristalizada é da ordem de $20\text{-}30\ \mu\text{m}$, como pode ser verificada na figura 5.30.

Outra análise foi realizada utilizando essa técnica. Fixamos um ponto no plano da amostra e realizamos as medidas variando a profundidade. A figura 5.31 apresenta a curva da integral do pico (1500 cm^{-1}) em função da profundidade z (μm).

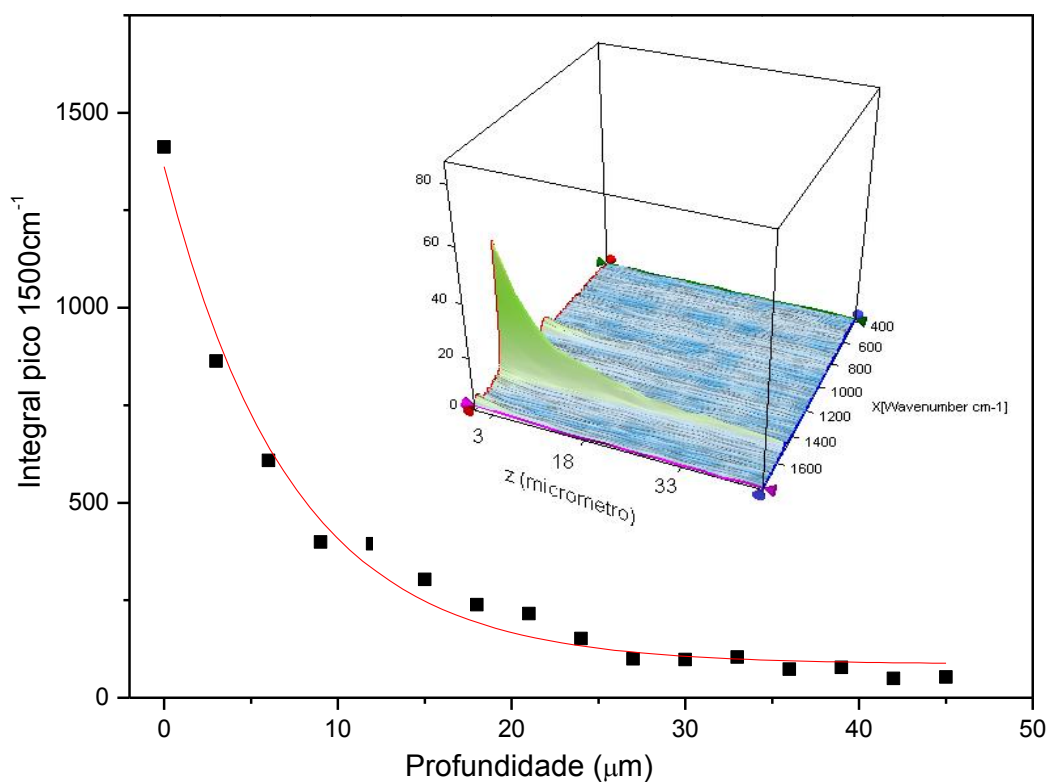


Figura 5.31 – Integral do pico (1500 cm⁻¹) em função da profundidade.

Como esperado, observamos uma intensa redução da área do pico para maiores valores da profundidade. Ou seja, a fase relacionada ao pico 1500 cm⁻¹ reduziu, substancialmente, para locais no interior da amostra.

Em suma, esses resultados corroboram com os observados pelas técnicas de DTA e DRX, as quais também indicaram que a cristalização nas amostras Aluminossilicato de Cálcio dopadas com Neodímio ocorreram pelo mecanismo de cristalização superficial.

Capítulo 6

Conclusão e perspectivas futuras

A obtenção de uma série de quatro amostras vítreas Aluminosilicato de Cálcio foi efetivada. A partir dessas, tratamentos térmicos foram realizados e propriedades térmicas, estruturais e espectroscópicas das amostras foram investigadas. A análise térmica forneceu as temperaturas características das transições (T_g , T_x e T_p) das amostras e averiguou que a amostra que apresentou maior estabilidade térmica foi a CAS, tal que $T_x - T_g = 251^\circ\text{C}$.

As curvas de DTA mostraram que o aumento da taxa de aquecimento provoca um deslocamento na temperatura do pico de cristalização para temperaturas mais elevadas, e esse comportamento foi útil para o cálculo da Energia de Ativação (E). Três análises distintas foram feitas com base nos valores da E , obtidos pelos métodos de Kissenger e Ozawa. No caso das amostras sem dopante o valor de E da amostra LSCAS foi maior em relação a CAS, para as amostras dopadas o valor de E da LSCAS_Nd foi menor quando comparada com a CAS_Nd. As magnitudes da Energia de Ativação determinadas sugeriam que o mecanismo de cristalização superficial foi predominante. O estudo foi realizado para as amostras sem tratamento prévio, o que sugere que nucleação e crescimento de cristas ocorreram, simultaneamente, nas medidas de DTA. A equação de Kissenger é válida somente para um número fixo de núcleos durante o crescimento de cristais. Se uma quantidade grande de núcleos for formada durante a medida de DTA o valor da energia de ativação para o crescimento de cristais pode ser incorreto, e uma análise mais minuciosa deve ser realizada. No entanto, se a cristalização for superficial, os métodos de Kissenger e Ozawa podem ser utilizados como ótimas aproximações. ^[34,36]

Muitos autores vêm efetivando estudos sobre parâmetros térmicos de cristalização, em especial, em respeito à Energia de Ativação. Santos et al.^[75] produziram e estudaram uma matriz similar ao sistema vítreo produzido nesse trabalho, no entanto, de composição diferente (48.1% de CaO, 40.8% de Al_2O_3 ,

4.1% MgO e 7% SiO₂). Eles avaliaram a influência do tamanho de partícula nessa grandeza e encontraram valores entre 543 KJ/mol - 610 KJ/mol. Os valores obtidos nesse trabalho foram menores para as matrizes com mesma quantidade de sílica. Essa diferença está relacionada à composição e pureza dos reagentes, bem como o processo de fabricação do vidro.

Verificou-se que os tratamentos térmicos deslocaram T_p para valores menores, pois o tratamento térmico aumentou a concentração de núcleos no vidro e conseqüentemente a probabilidade de cristalização no interior da matriz vítrea aumentou. Foi estimado que a temperatura na qual a taxa de nucleação é máxima é de 875°C para a CAS e 900°C para a LSCAS. O Método de Ray e Day, também foi aplicado nesse estudo, os resultados obtidos apontaram para os mesmos valores de temperatura.

A real finalidade do uso da técnica de DRX, não foi determinar as fases cristalinas precipitadas nas amostras. Em particular, ela foi usada para investigar a tendência de evolução da cristalização frente aos tratamentos térmicos. Inicialmente, os difratogramas de raios-X, confirmaram a estrutura vítrea das amostras fundidas. Num segundo instante, verificou-se que os tratamentos térmicos resultavam num material que apresentava picos característicos sobrepostos no halo amorfo, propriedade de uma vitrocerâmica. A análise do tempo de tratamento térmico foi realizada alocando amostras em uma câmara de temperatura no DRX, verificamos a intensidade dos picos, bem como o surgimento de novos, aumentam com o passar do tempo, conseqüência direta do aumento de cristalitos nas amostras. [1] Resultados mostraram que as amostras tratadas em diferentes atmosferas apresentaram, em geral, os mesmos picos, porém com intensidades diferentes.

Verificamos que o aumento de SiO₂ provocou um deslocamento na transmitância, aumentando no ultravioleta. A amostra LSCAS apresentou um corte em torno de 240 nm, esse corte para a CAS foi em 215 nm. O tratamento de 900°C provocou uma redução aparente na transmitância da amostra LSCAS e o tratamento de 875 °C na amostra CAS, não modificou a transmitância.

Os dados de luminescência das amostras CAS_Nd mostraram que os tratamentos térmicos provocam uma leve modificação na largura da banda centrada em 900 nm, corresponde à transição radioativa ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Para a amostra LSCAS_Nd, essa mesma banda apresentou uma leve tendência de deslocamento

dos picos de emissão para comprimentos de onda mais altos nas vitrocerâmicas (TT_AIR, TT_N e TT_DRX).

Por fim, a Microscopia Raman Confocal confirmou que o mecanismo de cristalização que ocorreu nas amostras foi superficial e numa região da ordem de 20-30 μ m, em direção ao centro da amostra.

Destacamos como perspectivas, dar continuidade nos estudos que nosso grupo vem desenvolvendo há anos e, principalmente inserir essa nova análise sobre a cristalização. Estudar de forma minuciosa as fases formadas nessas amostras. Verificar a real atuação do neodímio como agente nucleante, usar a microscopia Raman confocal para a análise de todas as amostras, estudar a possibilidade de outros dopantes e a inserção de agentes nucleantes na preparação de novos materiais.

De forma geral, esperamos contribuir para o desenvolvimento de novos sistemas vítreos e, sobretudo, vitrocerâmicos para utilização na área de comunicações ópticas e para lasers com utilização na medicina, entre outros.

Referências Bibliográficas

- [1] L. A. Bueno. Vidros e vitrocerâmicas em sistemas oxifluoreto, Tese de doutorado. Araraquara, UNESP- Instituto de Química, 2003.
- [2] W. D. Callister. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2002.
- [3] P. K. Gupta. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. J. Non-Cryst. Solids, v.195, p.158-164, 1996.
- [4] J.E. Shelby, Introduction to glass science and technology. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [5] E. S. Sheperd, G. A. Rankin, F.E. Wright. J. Am. Cer. Soc. 28, 1909.
- [6] Davy, J. R. Glass Technology, 1978.
- [7] J.H. Rohling. Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio, Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.
- [8] A. Steimacher. Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd^{3+} . Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- [9] A. M. Farias. Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Er: Yb. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- [10] M. J Barboza. Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb; Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

[11] J. R. M. Viana. Investigação do estado de oxidação dos íons Európio e Titânio incorporados na matriz vítrea aluminosilicato de cálcio. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

[12] P. Y. P. Nuñez. Preparação e caracterização termo-óptica do vidro Aluminosilicato de Cálcio dopado com Tm_2O_3 . Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

[13] A. Steimacher, M. J. Barboza, A. M. Farias, O. A. Sakai, J. H. Rohling, A. C. Bento, M. L. Baesso, A. N. Medina, C. M. Lepienski. Preparation of Nd_2O_3 -doped calcium aluminosilicate glasses and thermo-optical and mechanical characterization, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, p. 4749 - 4754, 2008.

[14] E. O. Serqueira. Caracterização e Estudo das Propriedades Ópticas de Íons de Neodímio em uma Matriz Vítrea à Base de Óxidos. Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 2005.

[15] E. C. Zanotto. Vitrocerâmica. LaMaV – Vitreous Materials Laboratory, 1986.

[16] J. A. Sampaio. Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3 . Instituto de Física de São Carlos, USP-SC, 2001.

[17] H. Zhaoxia, S. Chunhui, Z. Yongming, Z. Huashan, Z. Hongbo, S. Jing. Effect of Crystallization of $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ Glasses on Luminescence Properties of Nd^{3+} Ions. *Journal of Rare Earths* v. 24, p. 418–422, 2006.

[18] E. B. Araújo. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 19, n. 3, p. 325-329, 1997.

[19] E. B. Araújo. Estudando Vidros por Meio de Análise Térmica Diferencial. UFSCar, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 20, p. 359-362, 1998.

[20] D.W. Henderson. Thermal Analysis of Non-Isothermal Crystallization Kinetics in Glasses Forming Liquids. *J. Non-Crystalline Solids*, v. 30 p. 301-315, 1979.

[21] H. E. Kissinger. Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Washington, v. 57, n. 4, p. 217-221, 1956.

[22] Y. Yu, D. Chen, Y. Cheng, Y. Wang, Z. Hu, F. Bao. Investigation on crystallization and influence of Nd³⁺ doping of transparent oxyfluoride glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, p. 2761–2767, 2006.

[23] C. Leonelli, T. Manfredini, M. Paganelli, P. Pozzi, G. C. Pellacani. Crystallization of some anorthite-diopside glass precursors. *Journal of materials science*, v. 26 p. 5041-5046, 1991.

[24] A. Hu, M. Li, D. Mao. Controlled crystallization of glass–ceramics with two nucleating agents. *Materials characterization*, v. 60 p.1529–1533, 2009.

[25] C. Chen, W. J. Wei, A. Roosen. Crystallization kinetics of La₂O₃–Al₂O₃–B₂O₃ glass–ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, v.26. p. 3325–3334, 2006.

[26] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, Z. Hu. Crystallization and fluorescence properties of Nd³⁺-doped transparent oxyfluoride glass ceramics. *Materials Science and Engineering B*, v. 123, p.1–6, 2005.

[27] D. Xiong, J. Cheng, H. Li. Composition and crystallization kinetics of R₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass–ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 498 p. 162–167, 2010.

[28] H. E. Kissinger. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 29, n. 11, p.1702-1706, 1957.

[29] H. Shao, K. Liang, F. Peng. Crystallization kinetics of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics. *Ceramics International*, v. 30, p. 927–930, 2004.

- [30] I. W. Donald. Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC. *Journal of Non-Crystalline Solids* v. 345, p. 120–126, 2004.
- [31] K. Cheng. Determining crystallization kinetic parameters of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass from derivative differential thermal analysis curves. *Materials Science and Engineering*, v. B60, p. 194–199, 1999.
- [32] M. Erol, S. Kucukbayrak, A. Ersoy-Mericboyu. The application of differential thermal analysis to the study of isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of coal fly ash based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, p. 569–576, 2009.
- [33] M. Kang, S. Kang. Influence of Al_2O_3 additions on the crystallization mechanism and properties of diopside/anorthite hybrid glass-ceramics for LED packaging materials. *Journal of Crystal Growth*, v. 326, p. 124–127, 2011.
- [34] M. L. Öveçoglu, B. Kuban, H. Ozer. Characterization and Crystallization Kinetics of a Diopside-Based Glass-Ceramic Developed from Glass Industry Raw Materials. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.17, pp. 957–962, 1999.
- [35] M. Rezvani, B. Eftekhari Yekta, V. K. Marghussian. Utilization of DTA in determination of crystallization mechanism in $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}(\text{R}_2\text{O})$ glasses in presence of various nuclei. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p. 1525–1530, 2005.
- [36] S.W. Lee, K.B. Shim, K.H. Auh, P. Knott. Activation Energy of Crystal Growth in PbTiO_3 Glass Using Differential Thermal Analysis *J.Non-Cryst.Solids*, v. 248, p. 127-136, 1999.
- [37] T. Suzuki, S. Masaki, K. Mizuno, Y. Ohish. Preparation of novel transparent glass–ceramics containing fluoride crystals. *Optical Materials*, v. 33, p. 1943–1947, 2011.

- [38] C. S. Ray, T. Zhang, S. T. Reis, and R. K. Brow. Determining Kinetic Parameters for Isothermal Crystallization of Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 90, p. 769–773, 2007.
- [39] K. Matusita, S. Sakka. Kinetic Study on Non-Isothermal Crystallization of Glass by Thermal Analysis. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, V. 59, 1981.
- [40] S. M. Arciniega, A. A. Méndez, L. C. T. González, E. M. Sánchez. Crystallization kinetics of a soda lime silica glass with TiO_2 addition. *Revista Mexicana de Física*, v. 55, p. 32–37, 2009.
- [41] P. Alizadeh, V. K. Marghussian. The effect of compositional changes on the crystallization behavior and mechanical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO (Na}_2\text{O)}$ system. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 765-773, 2000.
- [42] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier. Crystallization study of $(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2)$ -rich $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glasses. *Journal Of Materials Science*, v. 38, p. 853– 864, 2003.
- [43] C. S. Ray, X. Fang, D. E. Day. New Method for Determining the Nucleation and Crystal-Growth Rates in Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 83, p. 865–72, 2000.
- [44] A. Marotta, A. Buri, F. Branda. Surface and bulk crystallization in non-isothermal devitrification of glasses. *Thermochimica Acta*, v. 40, p. 897-403, 1980.
- [45] A. Marotta, A. Buri, F. Branda. Nucleation in glass and differential thermal analysis. *J. Mater. Sci.*, v. 16, p. 341–344, 1981.
- [46] F. Branda, A. Marotta and A. Buri. Nucleation kinetic data from DTA curves. *Thermochimica Acta*, v. 135, p. 91-96, 1988.
- [47] F. Branda, A. Marotta and A. Buri. Evaluation of glass stability from non-isothermal kinetic data. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 134, p. 123-128, 1991.

- [48] R. G. Duan, K. M. Liang, S. R. Gu. Effect of Changing TiO₂ Content on Structure and Crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ System Glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 1129-1735, 1998.
- [49] C. S. Ray, D. E. Day. An Analysis of Nucleation-Rate Type of Curves in Glass as Determined by Differential Thermal Analysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, p. 3100–108, 1997.
- [50] M. Rezvani, V. K. Marghussian, B. E. Yekta. Crystal Nucleation and Growth Rates, Time–Temperature Transformation Diagram, and Mechanical Properties of a SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO–(R₂O) Glass in the Presence of Cr₂O₃, Fe₂O₃, and TiO₂ Nucleants. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, v. 8, p. 152–162, 2011.
- [51] N. Keyvani, V. K. Marghussian, H. R. Rezaie, and M. Kord. Effect of Al₂O₃ Content on Crystallization Behavior, Microstructure, and Mechanical Properties of SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO Glass–Ceramics. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, v. 8, p. 203–213, 2011.
- [52] M. J. Davis, I. Mitra. Crystallization Measurements Using DTA Methods: Applications to Zerodur. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 86, p. 1540–46, 2003.
- [53] R. C. C. Monteiro, F. P. Glasser, E. E. Lachowski. Crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MO-Al₂O₃-SiO₂ (M=Mg, Zn) glasses. *Journal of Materials Science*, v. 24, p. 2839-2844, 1989.
- [54] M. Rezvani, B. E. Yekta, M. Hashjin, V. K. Marghussian; Effect of Cr₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂ nucleants on the crystallization behaviour of SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO(R₂O) glass-ceramics. *Ceramics International*, v. 31, p. 75–80, 2005.
- [55] U. Kang, T. I. Chuvaeva, A. A. Onushchenko, A.V. Shashkin, A. A. Zhilin, H. J. Kim, Y. G. Chang. Radiative properties of Nd-doped transparent glass-ceramics in the lithium aluminosilicate system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 278, p. 75-84, 2000.

- [56] Y. Yu, D. Chen, Y. Wang, F. Liu, E. Ma. A new transparent oxyfluoride glass ceramic with improved luminescence. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353 p. 405–409, 2007.
- [57] A. G. Dias, J. M. S. Skakle, I. R. Gibson, M. A. Lopes, J. D. Santos. In situ thermal and structural characterization of bioactive calcium phosphate glass ceramics containing TiO₂ and MgO oxides: High temperature – XRD studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, p. 810–817, 2005.
- [58] E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, J. A. Sampaio, S. Gama, M. L. Baesso. Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcio Contendo Nd³⁺. *Química Nova*, v. 23, 2000.
- [59] E. O. Serqueira. Estudo de parâmetros espectroscópicos de íons de Nd³⁺ no sistema vítreo SNAB (SiO₂-Na₂CO₃-Al₂O₃- B₂O₃) nanoestruturado com nanocristais de CdS. Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
- [60] E. Idalgo Júnior. Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos 20Li₂O-80TeO₂. Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2005.
- [61] M. A. Acácio. Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos. Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2006.
- [62] R. C. Sanches. Estudos não-isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros 20Li₂O80TeO₂. Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2007.
- [63] M. A. P. Silva. Estudos estruturais em vidros e vitrocerâmicas contendo PbF₂-CdF₂. Instituto de Química, Araraquara, 2000.

- [64] Y. Yu, D. Chen, E. Ma, Y. Wang, Z. Hu. Spectroscopic properties of Nd³⁺ doped transparent oxyfluoride glass ceramics. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 67, p. 709–713, 2007.
- [65] F. Liu, Y. Wang, D. Chen, Y. Yu. Investigation on crystallization kinetics and microstructure of novel transparent glass ceramics containing Nd: NaYF₄ nanocrystals. *Materials Science and Engineering B*, v. 136, p. 106–110, 2007.
- [66] D. Ligny, G. Panczer, D. Caurant, D. R. Neuville. Contribution of neodymium optical spectroscopy to the crystal growth study of a silicate apatite in a glassy matrix. *Optical Materials*, v. 30, p. 1694–1698, 2008.
- [67] J. Pisarska, W. R. Romanowski, G. D. Dzik, T. Goryczka, W. A. Pisarski. Nd-doped oxyfluoroborate glasses and glass-ceramics for NIR laser applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 451, p. 223–225, 2008.
- [68] Confocal Raman Microscopy General Overview. Disponível em http://content.piacton.com/Uploads/Princeton/Documents/Library/UpdatedLibrary/Confocal_raman_microscopy_note.pdf. [Consultado em maio de 2012].
- [69] Kaiser Optical Systems, Inc. Confocal Raman Microscopy, Raman Products Technical Note, Nº 1350.
- [70] J. C. Durand, B. Jacquot, H. Salehi, M. Fages, J. Margerit, F. J.G. Cuisinier. Confocal Raman microscopic analysis of the zirconia/feldspathic ceramic interface. *Dental materials*, v. 28, p. 661–671, 2012.
- [71] M. Avrami. Kinetics of Phase Change: I, General Theory. *J. Chem. Phys.*, 7 [12] 1103–12, 1939.
- [72] M. Avrami. Kinetics of Phase Change: II, Transformation-Time Relations for Random Distribution for Nuclei. *J. Chem. Phys.*, 8 [2] 212–24, 1940.

[73] M. Avrami. Kinetics of Phase Change: III, Granulation, Phase Change, and Microstructure. *J. Chem. Phys.*, 9 [2] 177–84. 1941.

[74] T. Ozawa. Nonisothermal kinetics of crystal growth from pre-existing nuclei. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 639–643, 1984.

[75] I. A. Santos, J. A. Eiras, E. B. Araújo, J. A. Sampaio, T. Catunda. A DTA study of activation energy for crystallization in low silica content calcium aluminosilicate glasses. *Journal of materials science letters* 20, 1815 – 1817. 2001.

[76] A. J. Worrall. Materials for infra-red optics. *Infrared Physics*. Vol. 8, p. 49 – 58. 1968.

[77] W. A. Johnson, R.F. Mehl. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* 135:416-442. 1939.