


LQES	VIVÊNCIA LQES
	<p>Transformação de Fase em Vidros</p> <p><i>Iara de Fátima Gimenez, Italo Odone Mazali e Oswaldo Luiz Alves</i></p>
Métodos, Processos e Técnicas	

INTRODUÇÃO

Vidro é um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea (...), podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação [1].

Entretanto, em muitas definições modernas de vidro identificamos o uso freqüente das expressões sólido não-cristalino, sólido amorfo ou material vítreo. Tais expressões são usualmente utilizadas como sinônimas. Em 1996, Gupta publicou o artigo denominado *Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids* (Sólidos Não-Cristalinos: Vidros e Sólidos Amorfo), no qual classifica cada uma dessas expressões como um conceito específico e, portanto, não podendo ser tomadas como sinônimas [2]. De acordo com Gupta, um sólido não-cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes: vidros e sólidos amorfo. Sólidos não-cristalinos são todos aqueles materiais que apresentam uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Considerando-se o aspecto termodinâmico, um sólido não-cristalino é um vidro quando este apresenta o fenômeno de transição vítrea (T_g). Conseqüentemente, sólidos amorfo são sólidos não-cristalinos que não exibem o fenômeno de transição vítrea.

Ao se atribuir um caráter não-cristalino a um vidro, o que se faz, na realidade, é considerar que o material não apresenta um ordenamento periódico, ou seja, uma porção da estrutura que se repete a médias e longas distâncias, apresentando apenas um ordenamento a curtas distâncias (Figura 1). O conceito de ordem à curta distância pressupõe a existência de uma unidade formadora bem definida, porém, que se repete de maneira aleatória [1].

O estudo da transformação de fase ou devitrificação de vidros visa o controle da separação de fases cristalinas, ou seja, a estabilização da fase vítrea, ou contrariamente, a obtenção de vitrocerâmicas com composição e morfologia específicas. Entende-se, neste trabalho, por vitrocerâmica, todo material preparado pela devitrificação controlada de um vidro precursor, resultando em fases cristalinas, podendo também, apresentar uma fase vítrea.

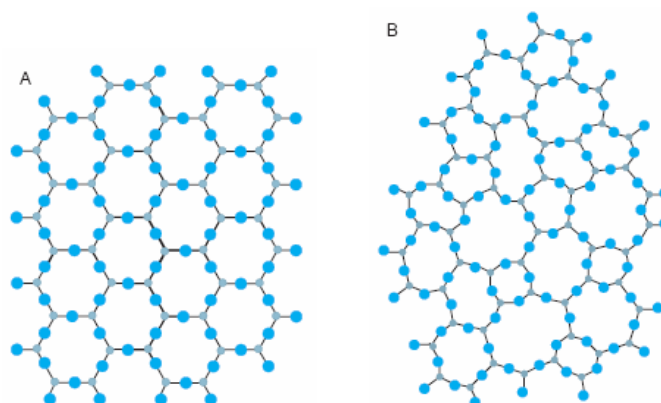


Figura 1: Representação bidimensional (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade ^[3].

As vitrocerâmicas têm grande importância científica e tecnológica, uma vez que os processos de preparação estão diretamente relacionados aos estudos de devitrificação de vidros. Além disso, a grande variedade de composições que podem ser obtidas no estado vítreo é particularmente interessante, pois permitem investigar as transformações de fases em diferentes ambientes químicos. O desenvolvimento dos cristais, incluindo fases estáveis, metaestáveis e a formação de soluções sólidas podem, portanto, ser investigados sob condições controladas. Sendo o vidro fundido um bom solvente para muitos óxidos, alguns metais e haletos, torna-se possível investigar seus efeitos sobre os processos de nucleação e crescimento dos cristais. Tais estudos, além de sua importância básica, têm grande interesse no desenvolvimento de microestruturas nas vitrocerâmicas potencialmente utilizáveis.

A importância tecnológica das vitrocerâmicas deve-se a vários aspectos, sendo que o principal, talvez, esteja na possibilidade de obtenção do vidro com composição química uniforme e moldada na forma desejada. Materiais cerâmicos funcionais avançados preparados via devitrificação controlada de um vidro precursor oferece uma grande vantagem sobre os métodos convencionais de sinterização de pós, pois, permite o desenvolvimento controlado dos cristais, com estrutura de grãos uniforme e livre de porosidade, além de evitar todas as variáveis intrínsecas do processo de sinterização. Outra característica importante do processo é que as composições químicas podem ser variadas em uma grande faixa de concentrações, juntamente com as variações nas condições de tratamento térmico. Como resultado, as características das vitrocerâmicas podem ser variadas de maneira controlada, implicando na versatilidade das suas aplicações.

TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM VIDROS

A relação entre o estado vítreo e o estado de equilíbrio de um sólido cristalino e uma substância líquida, pode ser entendida considerando-se a dependência da energia livre do sistema (G) com a temperatura (T) durante o resfriamento do sólido fundido, como apresentado no diagrama esquemático da Figura 2.

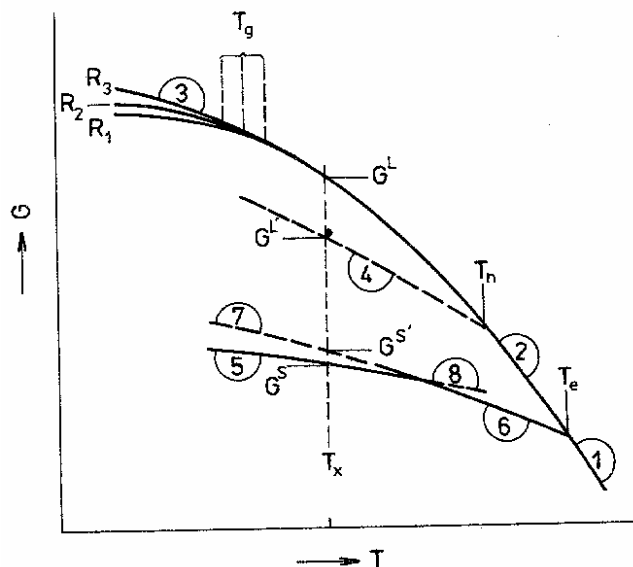


Figura 2: Diagrama esquemático da dependência da energia livre do sistema com a temperatura, descrevendo a relação entre o estado vítreo e o estado de equilíbrio de um líquido e uma fase cristalina. R = taxa de resfriamento ($R_1 < R_2 < R_3$); (1) Líquido estável; (2) Líquido super-resfriado; (3) Estado vítreo; (4) Metaestável, separada do líquido; (5, 6) Fases cristalinas estáveis; (7, 8) Fases cristalinas metaestáveis; T_e = temperatura de equilíbrio da transição de fase; T_n = temperatura de imiscibilidade; T_g = temperatura de transição vítrea; T_x = temperatura de tratamento térmico ^[4].

Se um material fundido é resfriado abaixo do ponto de fusão, de maneira que uma fase cristalina não é formada, tem-se um estado super-resfriado de um líquido em equilíbrio metaestável. A altas temperaturas, na qual o vidro é mantido fundido, o estado de equilíbrio é estabelecido rapidamente devido à baixa viscosidade. Se o material é resfriado a uma taxa constante (R) muito maior que a taxa de estabelecimento do equilíbrio metaestável, então este equilíbrio pode ser estabelecido em uma determinada temperatura, denominada temperatura de transição vítrea (T_g). Nesta temperatura, o fundido super-resfriado é convertido em vidro e a viscosidade atinge usualmente valores da ordem de 10^{13} dPa.s. Deste modo, as propriedades dos

vidros em uma certa faixa de temperatura dependerá da sua história térmica; esta região é denominada intervalo de temperatura de transformação.

Um segundo caminho limite para o resfriamento do fundido é a cristalização com formação de fases cristalinas estáveis, em equilíbrio, de maneira que a energia livre do sistema exibirá um mínimo e mudará dependendo da temperatura, de acordo com as curvas 5 e 6, da Figura 2.

O tratamento isotérmico de fundidos super-resfriados em uma temperatura T_x (Figura 2), decresce a energia livre do sistema, $G^L \rightarrow G^{L'}$, isto é, um estado mais estável pode ser atingido por separação em duas fases líquidas [$G^{L'} = n \cdot G_1^{L'} + (1 - n) \cdot G_2^{L'}$] ou por formação de uma fase cristalina metaestável, G^S , ou um estado de equilíbrio estável G^S pode ser atingido. Fases cristalinas metaestáveis aparecem muito freqüentemente em vitrocerâmicas, não somente como fases de transição que podem ter um efeito considerável no curso da cristalização (isto é, fases metaestáveis separando-se em fases líquidas), mas também como fase cristalina final responsável pelas propriedades da vitrocerâmica.

Desta maneira, os fatores que determinam a habilidade do fundido em formar vidro durante o resfriamento bem como a estabilidade do vidro fundido após reaquecimento entre as temperaturas T_g e T_x são decisivos na escolha e no design da composição inicial para a produção de materiais vitrocerâmicos.

Na preparação de vitrocerâmicas, o mecanismo de transformação do vidro em vitrocerâmica é muito importante. Os diferentes processos que podem ocorrer na obtenção de vitrocerâmicas são apresentados no fluxograma da Figura 3.

Os processos de transformação de fase podem ser divididos em dois grupos ^[4,5]:

(a) **Separação de fases líquido-líquido:** neste processo, uma fase simples homogênea pode separar-se em duas ou mais fases de composições diferentes, se a energia livre do sistema com duas ou mais fases distintas é menor do que àquela do sistema com uma fase simples homogênea. Na nucleação homogênea, a composição da segunda fase permanece inalterada com o tempo (equilíbrio de composição), a interface entre as fases é sempre formada durante o crescimento, apresentando uma tendência de distribuição aleatória na posição dos cristalitos na matriz. Apresenta, ainda, uma tendência de a segunda fase separarem-se como cristalitos esféricos com pequena conectividade. Por outro lado, na decomposição espinoidal uma mudança contínua da composição ocorre enquanto a situação de equilíbrio é atingida. A interface é inicialmente muito difusa, mas define-se gradualmente e a segunda fase é distribuída regularmente havendo uma tendência de separar-se com uma estrutura não esférica com grande conectividade.

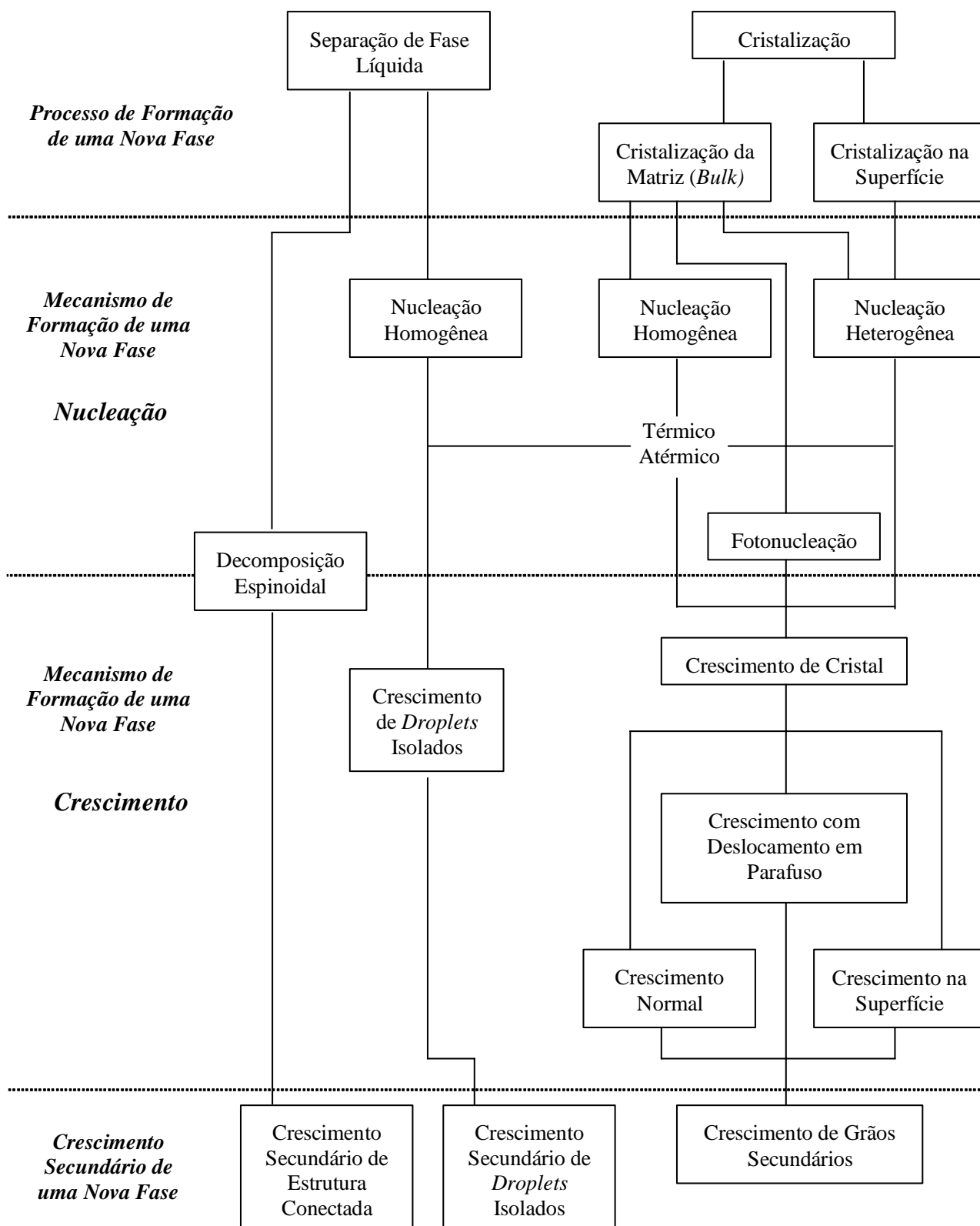


Figura 3: Mecanismos de formação de uma vitrocerâmica a partir do vidro ^[4].

b) **Cristalização:** A cristalização de vidros é controlada basicamente por dois fatores. O primeiro é a taxa de nucleação, isto é, o número de núcleos formados por unidade de volume por unidade de tempo; o segundo é a taxa de crescimento de cristais. Se a cristalização ocorre por núcleos dispersos por toda a matriz do vidro, esta é denominada cristalização de volume. Três tipos básicos de nucleação podem ocorrer durante a cristalização de volume: i) nucleação homogênea: ocorre arbitrariamente por todo o sistema sem preferência por sítios para a formação dos núcleos; ii) nucleação heterogênea: envolve a formação de núcleos de uma nova fase na superfície de contorno de uma fase já existente. Se a nucleação ocorre no contorno de fase, por exemplo entre a superfície do vidro e o ar, então a cristalização prossegue desta superfície em direção ao centro da matriz, sendo então denominada de cristalização de superfície; iii) fotonucleação. Stookey desenvolveu vidros fotossensíveis no sistema $R_2O-BaO-SiO_2$ ($R = Li, Na$ e K) e descobriu que a presença de pequenas quantidades de cobre, ouro ou prata, na composição, sob efeito da radiação ultravioleta e tratamento térmico, produziram a precipitação de cristalitos coloidais destes metais nas áreas irradiadas, as quais, catalisavam a cristalização do vidro [6]. Esta descoberta representou uma importante etapa no desenvolvimento das vitrocerâmicas, sendo o primeiro exemplo de uma fotonucleação, que levou à separação de uma fase cristalina, a partir de um vidro.

O comportamento de um vidro frente a separação de fases cristalinas pode ser estudado por meio de métodos cinéticos, desenvolvidos para reações de estado sólido, utilizando-se dados provenientes de curvas de análise térmica (DTA, DSC, TGA). A Figura 4 ilustra uma curva de análise térmica diferencial – DTA onde se identifica algumas temperaturas típicas para os sistemas vítreos, as quais estão relacionadas à estabilidade do vidro, de acordo com a seguinte relação [7]:

$$H = \frac{(T_x - T_g)}{(T_m - T_x)} \quad (1)$$

sendo que para $H \cong 1$, a preparação do vidro é muito difícil e requer um controle mais fino das condições experimentais; $H = 0.5$, o vidro é facilmente preparado e no caso de $H \geq 1$, o vidro apresenta uma estrutura polimérica. O intervalo $(T_x - T_g)$ é diretamente proporcional a tendência de formação do vidro, enquanto o intervalo $(T_m - T_x)$ é inversamente proporcional.

Os métodos cinéticos que estudam o comportamento de um vidro frente a separação de fases cristalinas são baseados, pelo menos em parte, no formalismo desenvolvido por Avrami [8-10] o qual definiu uma relação válida estritamente para transformações isotérmicas, nas quais separa-se uma única fase e que constitui o ponto de partida para numerosos estudos:

$$\chi = 1 - \exp(-k \cdot t)^\psi \quad (2)$$

onde χ é a fração transformada, k é a constante de velocidade, t é o tempo e ψ é um índice adimensional relacionado com o mecanismo de nucleação e crescimento (Tabelas 1 e 2) em um processo de cristalização, denominado de índice de Avrami.

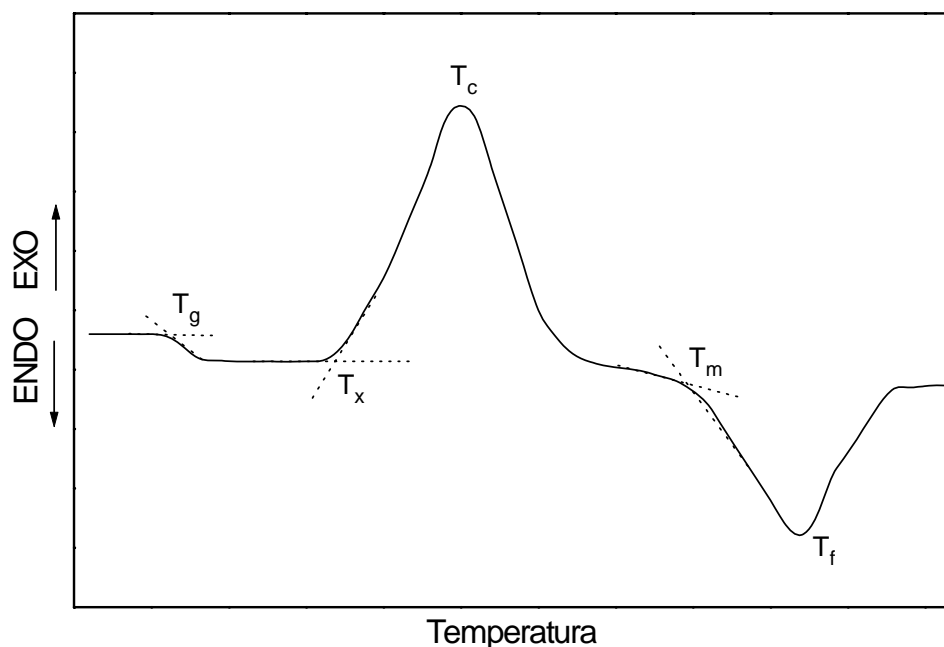


Figura 4: Curva típica de DTA para um sistema vítreo com as temperaturas características: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de início de fusão (T_m) e temperatura de fusão (T_f).

Tabela 1: Valores do índice de Avrami para os diferentes mecanismos de cristalização (nucleação e crescimento) ^[11,12].

Mecanismo de Cristalização	ψ
Nucleação de volume	
Crescimento em três dimensões	4
Crescimento em duas dimensões	3
Crescimento em uma dimensão	2
Nucleação de Superfície	1

Tabela 2: Valores do índice de Avrami para as taxas de nucleação associadas ao crescimento controlado por interface e por difusão ^[13].

I. Crescimento controlado por interface	ψ
Taxa de nucleação crescente	>4
Taxa de nucleação constante	4
Taxa de nucleação decrescente	3-4
Taxa de nucleação zero (saturação dos sítios)	3
Nucleação do contorno de grão após a saturação	1-2
II. Crescimento controlado por difusão	ψ
Taxa de nucleação crescente	>2 1/2
Taxa de nucleação constante	2 1/2
Taxa de nucleação decrescente	1 1/2 - 2 1/2
Taxa de nucleação zero	1 1/2
Crescimento de cristalito de volume inicial apreciável	1 - 1 1/2

O valor de ψ pode ser determinado a partir da equação de Ozawa ^[14-17]:

$$\ln[-\ln(1-\chi)] = \psi \cdot \ln[k(T - T_0)] - \psi \cdot \ln\phi \quad (3)$$

onde χ é a fração de volume cristalizada à temperatura T para uma taxa de aquecimento ϕ . Tal relação permite obter o índice de Avrami a partir do coeficiente angular de um gráfico de $\ln[-\ln(1-\chi)]$ em função do $\ln\phi$. Para a construção deste gráfico, considera-se, inicialmente, que as áreas sob os picos de cristalização relacionam-se com as frações de volume cristalizadas. A razão, portanto, entre a área do pico, truncado até uma determinada temperatura, e a área total sob o pico, é igual a fração de volume cristalizada, até a temperatura de truncamento. Para as curvas obtidas com diferentes taxas de aquecimento, devem ser tomadas as mesmas temperaturas de truncamento, como ilustrado na Figura 5. A condição, segundo a qual as temperaturas de truncamento devem ser as mesmas, para as diferentes taxas de aquecimento, impõe-se, a fim de que o tratamento possa ser considerado como isotérmico.

O parâmetro de Avrami, ψ , também está relacionado com o crescimento da fase cristalina por meio do parâmetro ϕ , que representa a dimensionalidade do crescimento do cristal ^[12]. O valor de ϕ é relacionado com ψ como $\psi = \phi$, quando a cristalização a diferentes ϕ ocorre com um número fixo de núcleos (isto é, o número de núcleos é constante nas diferentes ϕ) e $\psi = \phi + 1$, quando a nucleação ocorre durante o ensaio DTA e o número de núcleos é inversamente proporcional a ϕ . A Tabela 3 apresenta os diferentes valores de ϕ e ψ , para os diferentes mecanismos de cristalização.

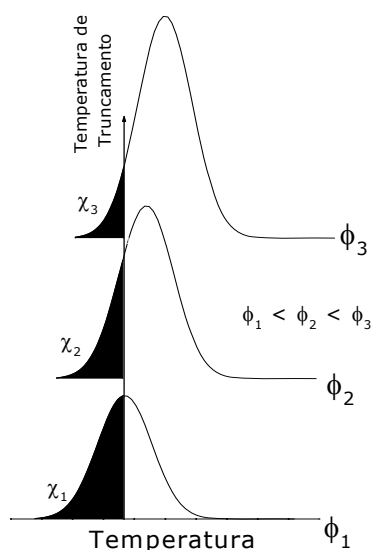


Figura 5: Evolução do pico de cristalização com a taxa de aquecimento ϕ ($\phi_1 < \phi_2 < \phi_3$) e as quantidades cristalizadas x_1 , x_2 , e x_3 para uma temperatura T .

Tabela 3: Valores de φ e ψ para os diferentes mecanismos de cristalização [12].

Mecanismo de Cristalização	ψ	φ
Nucleação de volume (<i>bulk</i>)		
Crescimento em três dimensões	4	3
Crescimento em duas dimensões	3	2
Crescimento em uma dimensão	2	1
<i>Nucleação de Superfície</i>	1	1

O parâmetro φ pode ser estimado com base no formato do pico de cristalização, a partir da equação [14,18]:

$$\varphi = \frac{2,5 \cdot T_c^2 \cdot R}{\Delta T_c \cdot E_c} \quad (4)$$

onde ΔT_c é a largura a meia-altura do pico de cristalização, E_c é a energia de ativação para a cristalização, R é a constante universal dos gases ($= 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T_c é a temperatura do máximo do pico de cristalização. A equação é válida desde que para diferentes ϕ , tenhamos φ constante.

Para determinarmos o valor de ϕ , a partir da equação 4, o valor da energia de ativação para a cristalização, E_c , pode ser obtido a partir do método de Kissinger (equação 5), que se baseia no deslocamento do máximo do pico de cristalização com a variação da ϕ [12,18].

$$\ln\phi = -\frac{E_K}{R \cdot T_c} + \text{constante} \quad (5)$$

onde E_K é a energia de ativação obtida pelo método de Kissinger. Deste modo, um gráfico de $\ln\phi$ versus $1/T_c$ é uma reta de inclinação ($-E/R$).

Augis e Bennet [19] introduziram modificações no modelo proposto por Kissinger, propondo a seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{T_c^2}{\phi}\right) = \frac{E_{KAB}}{R \cdot T_c} + \text{constante} \quad (6)$$

onde E_{KAB} é a energia de ativação obtida pelo método Kissinger-Augis-Bennet. De acordo com este método, um gráfico de $\ln(T_c^2/\phi)$ versus $1/T_c$ é uma reta de inclinação (E/R).

Matusita e Sakka [12] afirmaram que a equação (6) é válida somente quando o crescimento do cristal ocorre a partir de um número fixo de núcleos. Segundo tais autores, valores incorretos para a energia de ativação são obtidos se a maioria dos núcleos é formada durante as medidas análise térmica diferencial (DTA), de modo que o número de núcleos varia continuamente com ϕ . Eles propuseram uma modificação na forma da equação de Kissinger-Augis-Bennet, passando a ser expressa pela equação:

$$\ln\left(\frac{T_c^2}{\phi^\psi}\right) = \frac{\phi \cdot E_c}{R \cdot T_c} + \text{constante} \quad (7)$$

onde E_c é a energia de ativação correta para a cristalização. A equação (7) considera os parâmetros ψ e ϕ para a determinação da energia de ativação. Como condição de contorno, utiliza-se para as medidas de DTA amostras do material vítreo finamente dividido (elevada área superficial) afim de que as partículas apresentem elevada razão área/volume. Nesta situação, prevalece o mecanismo de nucleação de superfície para o qual $\phi = \psi = 1$ e a equação (7) retorna a equação proposta por Kissinger-Augis-Bennet, porém, agora, validada pela condição $\phi = \psi$, na qual a cristalização a diferentes ϕ ocorre com um número fixo de núcleos (isto é, o número de

núcleos é constante nas diferentes ϕ), atendendo o preceito estabelecido pelo formalismo de Avrami.

O índice de Avrami também pode ser estimado considerando-se um modelo desenvolvido por Piloyan e colaboradores [20]. Para determinações não-isotérmicas e uma quantidade de cristalização inferior a $\chi = 0.3$, o valor de ψ pode ser obtido a partir da relação:

$$\frac{d(\ln \Delta y)}{d(1/T)} = \frac{\psi \cdot E}{R} \quad (7)$$

onde Δy é a distância entre um ponto da curva DTA, à dada temperatura, e a linha de base. Conhecendo (E/R) , o valor de ψ pode ser, então, calculado.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Segundo o modelo de Zachariasen, um sistema não-cristalino será estável se a energia da rede aleatória for comparável àquela do cristal correspondente [3]. De acordo com Gupta, na terminologia moderna, isto equivale a dizer que a ordem a curta distância deve ser a mesma no vidro e no cristal [2]. Tais proposições sinalizam que conhecendo-se a estrutura a curta distância da rede formadora do vidro pode-se chegar a fase cristalina desejada após um processo controlado de devitrificação. Dentro desse contexto, o desenho de composições vítreas e o controle do processo de devitrificação podem conduzir a obtenção de materiais cerâmicos avançados com alto valor agregado e funções específicas, onde o controle do inter-relacionamento: processamento \rightarrow estrutura \rightarrow propriedade \rightarrow desempenho é de fundamental importância. Portanto, o conhecimento dos mecanismos e dos modelos cinéticos de transformação de fase em vidros adquiriu grande importância científica e tecnológica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ALVES, O.L., GIMENEZ, I.F., MAZALI, I.O. *Vidros*. Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola, edição especial, fevereiro 2001.
- [2] ZACHARIASEN, W.H. *The atomic arrangement in glass*. J. Am. Chem. Soc., v.54, p.3841-3851, 1932.
- [3] GUPTA, P.K. *Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids*. J. Non-Cryst. Solids, v.195, p.158-164, 1996.
- [4] STRNAD, Z. *Glass-ceramic materials*. Amsterdam : Elsevier, 1986, 286p.

- [5] MAZURIN, O.V. *Phase separation in glass*. Amsterdam : Elsevier Science Publisher, 1984, 369p.
- [6] STOOKEY, S.D. *British Patent 752 243*, 1956.
- [7] HRUBÝ, A. *Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA*. Czech. J. Phys. B, v.22, p.1187-1193, 1972.
- [8] AVRAMI, M. *Kinetics of phase change. I. General Theory*. J. Chem. Phys., v.7, p.1103-1112, 1939.
- [9] AVRAMI, M. *Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei*. J. Chem. Phys., v.8, p.212-224, 1940.
- [10] AVRAMI, M. *Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change and microstructure*. J. Chem. Phys., v.9, p.177-184, 1941.
- [11] PARK, H.C., LEE, S.H., RYU, B.K., SON, M.M., LEE, H.S., YASUI, I. *Nucleation and crystallization kinetics of CaO-Al₂O₃-2SiO₂ in powdered anorthite glass*. J. Mater. Sci., v.31, p.4249-4253, 1996.
- [12] MATUSITA, K., SAKKA, S. *Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis – criterion on application of Kissinger plot*. J. Non-Cryst. Solids, v.38&39, p.741-746, 1980.
- [13] HENDERSON, D.W. *Experimental analysis of non-isothermal transformations involving nucleation and growth*. J. Thermal Anal., v.15, p.325-331, 1979.
- [14] BANSAL, N.P., DOREMUS, R.H., BRUCE, A.J., MOYNIHAN, C.T. *Kinetics of crystallization of ZrF₄-BaF₂-LaF₃ glass by differential scanning calorimetry*. J. Am. Ceram. Soc., v.66, n.4, p.233-238, 1983.
- [15] XU, X.J., RAY, C.S., DAY, D.E. *Nucleation and crystallization of Na₂O-2CaO-3SiO₂ glass by differential thermal analysis*. J. Am. Ceram. Soc., v.74, n.5, p.909-914, 1991.
- [16] BARBIERI, L., LEONELLI, C., MANFREDINI, T., ROMAGNOLI, M., PELLACANI, G.C., SILIGARDI, C. *Non-isothermal kinetic equations applied to crystallization of glasses*. Thermochim. Acta, v.227, p.125-133, 1993.
- [17] HSI, C.S., WANG, M.C. *Crystallization kinetics and phase transformation of Li₂O-Fe₂O₃-MnO₂-CaO-P₂O₅-SiO₂ glass*. J. Mater. Res., v.13, n.9, p.2655-2661, 1998.
- [18] RAY, C.S., DAY, D.E. *Determination the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis*. J. Am. Ceram. Soc., v.73, n.2, p.439-442, 1990.
- [19] AUGIS, J.A., BENNETT, J.E. *Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method*. J. Thermal Anal., v.13, p.283-292, 1978.
- [20] PILOYAN, G.O., RYABCHIKOV, I.D., NOVIKOVA, O.S. *Determination of activation energies of chemical reactions by differential thermal analysis*. Nature, n.5067, p.1229, 1966.

