

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

CRISTINA DONEDA GOMES DE BORBA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICOS
DE NEFELINA: MEDIÇÃO DE TAMANHO DE CRISTALITO E
QUANTIFICAÇÃO DE FASES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

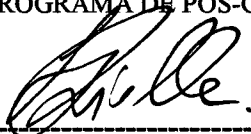
Florianópolis

2000

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICOS DE NEFELINA:
MEDIÇÃO DE TAMANHO DE CRISTALITO E QUANTIFICAÇÃO DE FASES POR
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

CRISTINA DONEDA GOMES DE BORBA

ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS
ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



Prof. Dr. Ing. Humberto Gracher Riella: Orientador

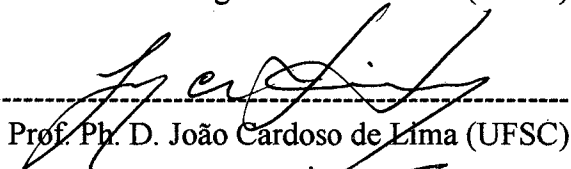


Prof. Dr. d'Etat Carlos Viana Speller: Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Ing. Dachamir Hotza (UFSC)



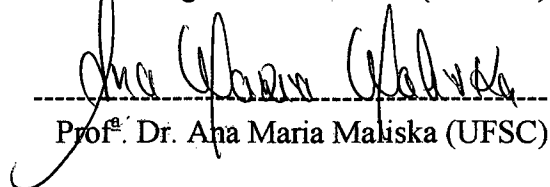
Prof. Ph. D. João Cardoso de Lima (UFSC)



Prof. Ph. D. Aldo Felix Craievich (USP)



Prof. Ph. D. Edgar Dutra Zanotto (UFSCar)



Prof.^a Dr. Ana Maria Maliska (UFSC)

FLORIANÓPOLIS, ABRIL DE 2000.

Á minha filha Mariana,
pelo amor que ela trouxe e por me ensinar tanto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao meu orientador, Prof. Humberto Gracher Riella, por acreditar em mim e pela liberdade de trabalho que me proporcionou.

Ao Prof. Aloísio Nelmo Klein, que me recebeu no LabMat, onde construí uma parte da minha história como aluna e profissional.

Ao Prof. Carlos Vianna Speller, chefe da PGMat, pela forma séria e cordial com que conduziu sua gestão, e, em particular, pelo apoio fornecido para este trabalho.

Ao Prof. Edgar Dutra Zanotto, pelos incentivos no momento certo, enfocando os resultados obtidos como pequenas vitórias. E também pela disposição em ser o relator deste trabalho.

Ao Prof. João Cardoso de Lima, do Departamento de Física da UFSC, pela colaboração na implementação do método de Rietveld, discussões sobre difração de raios-X e, principalmente, pela sua dedicação à esta pesquisa.

À Prof^a. Ana Maria Maliska, pela amizade sincera e incentivo durante todos os anos de convívio. E também por ter participado da banca examinadora.

Aos demais membros da banca examinadora, Prof. Aldo Craievich e Prof. Dachamir Hotza, por participarem da etapa de avaliação do trabalho. E também por oportunizarem uma nova forma de ver os fatos.

À Prof^a. Silvia Denofri Campos, do Departamento de Química da UFSC, pelas discussões sobre os resultados de infravermelho.

À Elza Cristina Ferreira Echude e Diego Steffen Moraes, alunos que me acompanharam e auxiliaram durante todo o trabalho experimental. Pela dedicação e amizade com que me agradeceram e pelo prazer da convivência. Ao Pablo Steffen Moraes, por me acompanhar nas análises no MEV.

Ao CTC (Centro de Tecnologia em Cerâmica), de Criciúma/SC, pelas análises químicas realizadas para este trabalho.

À CAPES, instituição oficial que outorgou a bolsa que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Marcos A. Militão, do Departamento de Materiais da UFSCar, pelas micrografias gentilmente realizadas no MEV FEG.

Aos colegas do LabMat e do CTC, pela convivência.

À Marilena Folgueras Valladares, minha companheira de doutorado, por me ensinar que uma caminhada é feita de um passo atrás do outro. E também por questionar, discutir e discordar.

À Rosa Lúcia Vieira Camara, pela prestativa colaboração na formatação das referências.

Aos meus amigos que estiveram próximos o suficiente para eu poder recorrer e compartilhar: Satiko, Negrão, Leonora, Maurício, Simone, Christianne, Elita. Aos amigos que não estavam tão perto, o sentimento de apoio chegou de outras formas. Todas preciosas.

Ao casal Socorro e Jorge Echude, pela amizade e carinho com que auxiliaram na correção da tese e discussão dos resultados. Também pelo exemplo de perseverança.

Aos meus pais, Augusta e Mario, e ao meu irmão Marcelo, pelo incentivo para que eu me superasse e pelo apoio, lembrando sempre que estavam ao meu lado. E estiveram.

À minha família, Antonio e Mariana, por me permitirem vislumbrar outras dimensões dentro do exercício de viver a vida. Pela lição de quão transitório é o momento.

ÍNDICE

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivos da tese	4
Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 - Considerações Teóricas	5
2.1.1 - Vidros e vitrocerâmicos	5
2.1.2 – Processo de cristalização	9
2.2 – Vitrocerâmicos de nefelina	13
2.3 – Matérias-primas para fabricação do vidro	17
2.4 - Técnicas de caracterização de vidros e vitrocerâmicos	19
2.4.1 – Difração de raios-X	19
2.4.2 – Espectrometria de infravermelho	25
2.5 - Métodos de análise quantitativa de fases cristalinas	27
2.5.1 – Método direto	28
2.5.2 – Método do padrão interno	28
2.5.3 – Método “matrix flushing” de Chung	30
2.5.4 – Método do processo adiabático de Chung	32
2.5.5 – Método do padrão externo	33
2.5.6 – Método da adição	34
2.5.7 – Método da adição generalizada	35
2.5.8 – Dificuldades práticas	36
2.6 - Métodos de análise quantitativa de fases cristalinas e amorfa	37
2.6.1 – Método de Klug-Alexander	38
2.6.2 – Método de Ohlberg-Strickler	38
2.6.3 – Método de Cervinka-Dusil	39
2.6.4 – Método de Weindinger-Challa-Hermans	40
2.6.5 – Método de Wakelin-Virgin-Crystal	41

2.6.6 – Método de Pawloski	42
2.6.7 – Método de Ruland	43
2.6.8 – Método de Rietveld	44
2.7 – Métodos para cálculo do tamanho de cristalito	47
2.7.1 – Método de Sherrer	48
2.7.2 – Método de Fourier	49

Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS **55**

3.1 - Caracterização das matérias primas	55
3.2 - Obtenção dos vidros	57
3.3 - Caracterização dos vidros	60
3.4 - Tratamentos térmicos	60
3.5 – Técnicas de caracterização dos vidros e dos vitrocerâmicos	62
3.5.1 – Fluorescência de raios-X	62
3.5.2 – Difratomia de raios-X	62
3.5.3 – Análise térmica diferencial	64
3.5.4 – Expansão térmica linear	65
3.5.5 – Espectrometria de infravermelho	65
3.5.6 – Microscopia eletrônica de varredura	65
3.5.7 – Microdureza	66
3.5.8 – Densidade	67
3.5.9 – Cálculo do tamanho de cristalito	67

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES **69**

4.1 – Obtenção dos vidros	69
4.2 – Caracterização dos vidros	70
4.3 – Obtenção e caracterização dos vitrocerâmicos	78
4.3.1 – Planejamento experimental dos tratamentos térmicos	78
4.3.2 – Análise de difratometria de raios-X dos vitrocerâmicos	81
4.3.3 – Densidade e microdureza dos vidros e vitrocerâmicos	88
4.3.4 – Análise dilatométrica dos vidros e vitrocerâmicos	92

4.3.5 – Análise de infravermelho dos vidros e vitrocerâmicos	94
4.3.6 – Análise microestrutural dos vitrocerâmicos	98
4.4 – Cálculo do tamanho de cristalito	102
4.5 – Análise quantitativa de fases	108
4.5.1 – Análise quantitativa de fases pelo método de Chung	108
4.5.2 – Refinamento da estrutura da nefelina	115
4.5.3 – Análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld	119
<u>Capítulo 5 – CONCLUSÕES</u>	123
<u>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</u>	127
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	128
<u>APÊNDICES</u>	135

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Diagrama de volume-temperatura para sistema líquido-vidro-cristal (VARSHNEYA, 1994).	6
FIGURA 2 - Curvas das variações das taxas de nucleação (N) e velocidade de crescimento (U) em função da temperatura (VARSHNEYA, 1994).	10
FIGURA 3 - Diagrama de fase do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ indicando as regiões de trabalho de alguns pesquisadores (McHALE, 1996).	16
FIGURA 4 - Projeção do plano (001) da estrutura da nefelina (KLEIN, 1996).	18
FIGURA 5 - Representação geométrica da lei de Bragg (FABBRI et al., 1989).	21
FIGURA 6 - Representação da geometria $\theta-2\theta$ (CULLITY, 1978).	21
FIGURA 7 - (a) Representação de uma microestrutura de um vitrocerâmico contendo duas fases cristalinas distintas envoltas por uma matriz amorfa e (b) difratograma correspondente a microestrutura.	24
FIGURA 8 - Representações dos picos de difração dos seguintes perfis: h (x), da amostra a ser analisada; f (y), que descreve as características físicas da amostra a ser analisada e g (z), de uma amostra padrão que descreve os erros instrumentais.	50
FIGURA 9 - Gráfico esquemático de $F_{r(n)} \times n$, indicando \bar{N}_3 .	54
FIGURA 10 - Difratograma de raios-X das nefelinas utilizadas como matérias-primas: Sibelco, Norelco e da Bahia.	56
FIGURA 11 - Perfil de temperatura para fusão dos vidros.	59
FIGURA 12 - Difratogramas de raios-X dos vidros V11, V22 e V33.	72
FIGURA 13 - Curvas de ATD do vidro V11, com ensaio realizado com amostra na forma monolítica (linha cheia) e em pó (linha pontilhada).	74
FIGURA 14 - Curvas de ATD do vidro V22, com ensaio realizado com amostra na forma monolítica (linha cheia) e em pó (linha pontilhada).	75
FIGURA 15 - Curvas de ATD do vidro V31, com ensaio realizado com amostra na	

forma monolítica (linha cheia) e em pó (linha pontilhada).	75
FIGURA 16 - Difrátogramas de raios-X dos vitrocerâmicos obtidos por diferentes tratamentos térmicos no vidro V11.	82
FIGURA 17 - Difrátogramas de raios-X dos vitrocerâmicos obtidos por diferentes tratamentos térmicos no vidro V22.	83
FIGURA 18 - Difrátogramas de raios-X dos vitrocerâmicos obtidos por diferentes tratamentos térmicos no vidro V31.	84
FIGURA 19 - Difrátogramas de raios-X da amostra V31 após o tratamento térmico I, comparando amostra monolítica com amostra em forma de pó.	86
FIGURA 20 - Difrátogramas de raios-X dos vitrocerâmicos V31-I, VC31-I e VB31-I.	87
FIGURA 21 - Curvas dilatométricas dos vidros V11, V22 e V31.	92
FIGURA 22 - Espectros de IR do vidro V11, V11-C e V11-D.	95
FIGURA 23 - Espectros de IR do vidro V22, V22-D e V22-F.	95
FIGURA 24 - Espectros de IR do vidro V31, V31-B e V31-F.	96
FIGURA 25 - Micrografias, obtidas em MEV, da região central da amostra V22-F, mostrando em (a), a homogeneidade do vitrocerâmico e, em (b), a forma e o tamanho dos cristais.	100
FIGURA 26 - Micrografias, obtidas em MEV com FEG, das amostras: (a) V11-F, mostrando a falta de homogeneidade de formato e tamanho de cristais e (b) V31-I, revelando os cristais com dimensões inferiores a 80 nm, distribuídos na matriz vítrea.	101
FIGURA 27 - Tela inicial do software CRISTALCALC, mostrando o perfil de difração da amostra a ser analisada.	102
FIGURA 28 - Difrátogramas da amostra V31-I: experimental e simulado pelo método de Rietveld.	118
FIGURA 29 - Fluxograma contendo a seqüência de operações do software CRISTALCALC para o cálculo de tamanho de cristalito através do método de Rietveld.	138

LISTA DE SÍMBOLOS

1. a : parâmetro de rede, em nm.
2. A_A : área sob um pico de difração correspondente a um plano hkl da fase A, em c.p.s. vezes graus.
3. a_3 : pseudo parâmetro de rede, em nm.
4. B_{hkl} : largura a meia altura do perfil após correção, em radianos.
5. $\bar{\epsilon}_n$: deformação média na coluna de n células.
6. $f_i(s)$: fator de espalhamento atômico do elemento i .
7. I_A : intensidade do plano hkl da fase A, em c.p.s.
8. k_C : relação entre as intensidades máximas de uma determinada fase e do padrão coríndon, constante fornecida pelo JCPDS, adimensional.
9. L_{hkl} : tamanho de cristalito, em nm.
10. M : massa da unidade de fórmula, em unidade de massa.
11. N : taxa de nucleação, número de núcleos por unidade de volume e por unidade de tempo.
12. N_p : número de pontos experimentais.
13. \bar{N}_3 : número médio de células por coluna.
14. P : número de parâmetros refinados, adimensional.
15. R_A : fator de convergência baseado nas intensidades do espectro, adimensional.
16. R_{xA} : fator de convergência baseado nas intensidades e nas concentrações das fases, adimensional.
17. R_{exp} : fator relacionado com a qualidade do espectro experimental, adimensional.
18. s : variável no espaço recíproco correspondente a um plano hkl .
19. S : fator de escala da fase após refinamento do espectro pelo programa, adimensional.
20. T_c : temperatura do tratamento para crescimento dos cristais, em °C.
21. $T_{c_{máx.}}$: temperatura de máxima taxa de crescimento de cristais, em °C.
22. T_g : temperatura de transição vítrea, em °C.
23. T_w : temperatura de amolecimento, em °C.

24. T_m : temperatura de fusão, em °C.
25. T_n : temperatura do tratamento de nucleação, em °C.
26. $T_{n_{\max}}$: temperatura de máxima taxa de nucleação, em °C.
27. T_p : temperatura do ponto máximo do pico de cristalização, em °C.
28. t_c : tempo de permanência no patamar isotérmico para crescimento dos cristais, em minutos.
29. t_n : tempo de permanência no patamar isotérmico para nucleação, em minutos.
30. U : taxa de crescimento de cristais, em comprimento por unidade de tempo.
31. V : volume da célula unitária, em unidade de comprimento ao cubo.
32. x_A : fração da fase A no sistema, em peso.
33. X_C : cristalinidade de um sistema, em %.
34. Z : número de unidades de fórmula por unidade de célula unitária, adimensional.
35. α_{25-325} : coeficiente linear de expansão térmica, em °C⁻¹.
36. β_{hkl} : largura a meia altura do perfil do pico correspondente a hkl , em radianos.
37. ϕ : ângulo de contato entre a partícula em torno da qual ocorre a nucleação e o vidro, em graus.
38. θ : ângulo entre o plano atômico e os feixes incidente e difratado, em graus.
39. λ : comprimento de onda do feixe de raios-X, em nm.
40. μ : coeficiente de atenuação de massa da fase, em cm²/g.
41. ρ : densidade, em g/cm³.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Análise química das nefelinas de diferentes procedências.	55
TABELA 2 - Composição das misturas de matérias-primas (% em peso).	58
TABELA 3 - Esquema do modelamento de 1 bloco de 9 experimentos de tratamento térmico.	62
TABELA 4 - Composição química, em óxidos dos vidros (% em peso).	70
TABELA 5 - Comparação entre os valores teóricos e os experimentais obtidos por análise química dos vidros V11, V22 e V31 (% em massa).	71
TABELA 6 - Valores de T _g e T _p das amostras em pó e monolíticas dos vidros V11, V22 e V31.	73
TABELA 7 - Valores reais dos níveis 0, 1 e 2 para as variáveis T _n , T _c e t _c .	79
TABELA 8 - Valores codificados e reais das variáveis dos tratamentos térmicos.	80
TABELA 9 - Resultados de medição de densidade e microdureza das séries V11, V22 e V31.	88
TABELA 10 - Valores de α_{25-325} e T _w dos vidros e vitrocerâmicos.	93
TABELA 11 - Medidas de tamanho de cristalito, em diferentes orientações cristalográficas, para a série V11, em nm.	103
TABELA 12 - Medidas de tamanho de cristalito, em diferentes orientações cristalográficas, para a série V22, em nm.	104
TABELA 13 - Medidas de tamanho de cristalito, em diferentes orientações cristalográficas, para a série V31, em nm.	105
TABELA 14 - Valores experimentais de k _C para nefelina.	109
TABELA 15 - Valores de x _N e de X _C , em %, obtidos pelo método de Chung, para os vitrocerâmicos da série V11.	109
TABELA 16 - Valores de x _N e de X _C , em %, obtidos pelo método de Chung, para os vitrocerâmicos da série V22.	110
TABELA 17 - Valores de x _N e de X _C , em %, obtidos pelo método de Chung, para os vitrocerâmicos da série V31.	110
TABELA 18 - Valores comparativos da fração de fase nefelina nas misturas da série V11, calculados pelo método de Chung modificado.	112

TABELA 19 - Valores comparativos da fração de fase nefelina nas misturas da série V22, calculados pelo método de Chung modificado.	112
TABELA 20 - Valores comparativos da fração de fase nefelina nas misturas da série V31, calculados pelo método de Chung modificado.	113
TABELA 21 - Valores de números de ocupação teórico e experimental dos 16 átomos da estrutura da nefelina.	116
TABELA 22 - Quantidades das fases nefelina, coríndon e fase vítrea, obtidas pelo método de Rietveld (% em massa).	120
TABELA 23 - Valores de ANOVA para a série V11	135
TABELA 24 - Valores de ANOVA para a série V22	136
TABELA 25 - Valores de ANOVA para a série V31	136

RESUMO

Três composições de vidros do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ foram estudadas como precursores de vitrocerâmicos. À cada composição, adicionaram-se dois tipos de agentes nucleantes: ZrO_2 e TiO_2 (série V1), SnO_2 e TiO_2 (série V2) e ZnO e TiO_2 (série V3). O estudo envolvendo os tratamentos térmicos dos vidros foi realizado segundo um delineamento fatorial 3^3 , variando-se a temperatura de nucleação, a temperatura de cristalização e o tempo de cristalização, cada qual em três diferentes níveis. Cada vidro de origem gerou nove vitrocerâmicos, onde a fase cristalizada foi a nefelina, com composição $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$. As técnicas empregadas na caracterização dos vidros e vitrocerâmicos foram: fluorescência de raios-X, análise térmica diferencial, difração de raios-X, análise dilatométrica, espectrometria de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Para comparar os vitrocerâmicos com os vidros de origem, e observar o ganho de propriedades após a cristalização, realizaram-se medidas de: densidade, microdureza, tamanho de cristalito, quantidade de fase cristalina pelos métodos de Chung e de Rietveld. Os vidros contendo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, e, ZnO/TiO_2 , como agentes nucleantes, apresentaram forte tendência à cristalização, comportamento que não foi observado com $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$. Com os dois primeiros pares de agentes nucleantes, obtiveram-se vitrocerâmicos com até 82% de fase cristalina. Os cristais hexagonais de nefelina de 30 nm de diâmetro e 70 nm de altura foram os responsáveis pelo aumento de até 53% na microdureza. Para a comprovação do tamanho de cristalito, implementou-se o método de Fourier através do desenvolvimento de um software, o CRISTALCALC, que atua em ambiente Windows.

ABSTRACT

In this work, glass-ceramics were obtained from $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses. Different kinds of nucleating agents were added to glasses: ZrO_2 and TiO_2 , SnO_2 and TiO_2 and ZnO and TiO_2 . Heat treatments were performed in two stages: nucleation and crystallization, according to 3^3 factorial design. In this design, the effect of 3 variables: nucleation temperature, crystallization temperature and crystallization time were investigated in 3 different levels. The phase identified in glass-ceramics was nepheline ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Glasses and glass-ceramics were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, differential thermal analysis, infrared spectroscopy and scanning electronic microscopy. In order to compare the glass-ceramics with the parent glasses, measurements of: density, microhardness, crystallite size, crystalline phase quantity (by Chung and Rietveld methods) were performed. The use of SnO_2 and TiO_2 and ZnO and TiO_2 like nucleating agents promote crystallization, reaching glass-ceramics with 85% crystallinity. ZrO_2 and TiO_2 showed smaller tendency to crystallize. The fine microstructure showed disk shaped crystals of nepheline, with a medium diameter around 70 nm and a thickness of 30 nm. This homogeneous microstructure was responsible by increased hardness to 53%, regardless of the parent glass. Crystallite size measurements were carried out by the Fourier method, by a CRISTALCALC software, specially developed in this work.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os vitrocerâmicos, descobertos no final da década de 50, por Stookey, da Corning Glass Co., podem ser definidos, essencialmente, como materiais contendo uma ou mais fases cristalinas envoltas por uma matriz vítrea. A cristalização controlada do vidro de origem é a principal característica do processo de obtenção do vitrocerâmico, diferenciando-se do fenômeno de devitrificação, que pode ocorrer indesejavelmente durante a produção do vidro. O processo de cristalização depende de vários parâmetros, que devem ser controlados simultaneamente: composição química do vidro; adição de agentes nucleantes; tratamento térmico, normalmente compreendido pelas etapas de nucleação e crescimento.

As propriedades dos vitrocerâmicos dependem de suas características microestruturais, tais como: tamanho e forma dos cristais, homogeneidade, composição química da matriz, dos cristais e do tipo de fase cristalizada. As utilizações são as mais diversas, sendo função destas propriedades. Dentre algumas, podem ser citadas: janelas de fornos microondas, com baixa perda dielétrica; placas para fogões elétricos; utensílios domésticos e culinários, com baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência ao choque térmico; trocadores de calor e ferramentas usináveis (STRNAD, 1986, McLELLAN, 1984). Estas propriedades estão correlacionadas diretamente com o sistema da composição do vidro, sendo que dentre os sistemas existentes, podem ser citados, como importantes: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-F}$, etc. Em particular, o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ permite a obtenção de vitrocerâmicos de nefelina ($2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}$), que têm sido utilizados como: materiais de revestimentos para construção civil, em função do seu alto valor de módulo de ruptura (DUKE et al., 1973); material para microondas, com baixa perda dielétrica (MacDOWELL, 1982); materiais de revestimentos para aeronaves espaciais (RUSSAK et al., 1975); em uso doméstico, tais como o Centura® e o Pyroceram®, devido a sua transparência, brilho e resistência ao choque térmico.

Em contrapartida com suas excepcionais características e propriedades, TASHIRO (1985) aborda a questão de que poucos vitrocerâmicos têm sido produzidos em escala industrial. Pode-se citar algumas limitações como responsáveis por este fato: alto custo de matéria-prima, altas temperaturas para fabricação do vidro, alto custo de processamento, baixa demanda de mercado (PANNHORST, 1997).

Dentro do contexto de absorver os benefícios de um material vitrocerâmico e da busca de soluções para a diminuição do seu custo, a introdução de matérias-primas alternativas constituem um importante segmento da pesquisa. O escopo deste trabalho, relativo ao desenvolvimento de um vitrocerâmico de nefelina a partir de uma matéria-prima mineral, teve, como principais etapas a otimização dos teores de agentes nucleantes e das condições de tratamento térmico.

A literatura pesquisada apontou os óxidos, os carbonatos e os nitratos como portadores geralmente utilizados como fonte dos alcalinos Na e K. Neste estudo, optou-se pelo emprego da matéria-prima nefelina, que tem como principais fases os feldspatos de sódio e potássio e a nefelina. A matéria prima nefelina, proveniente das jazidas do Canadá e da Noruega, é processada e obtida com teores de ferro inferiores a 0,03%, ideal para uso em vidros onde se deseja um controle de cor e de transparência do produto final. No Brasil existem várias jazidas de nefelina, porém nenhuma ainda em regime de processamento, sendo o teor de ferro encontrado numa jazida da Bahia em torno de 3%. Realizaram-se ensaios comparativos entre as nefelinas de várias procedências, verificando-se sua viabilidade para a produção de vitrocerâmicos.

Quanto à influência dos agentes nucleantes no sistema estudado, buscou-se compreender as diferenças de cada composição com relação a mecanismo de cristalização, cristalinidade, propriedades e características. Os agentes nucleantes podem contribuir para o refino da microestrutura, podendo-se atingir uma situação de alta taxa de formação de núcleos cristalinos, onde os cristais sejam nanométricos.

A produção de microestruturas nanométricas traz consigo a dificuldade de observação dos cristais, exigindo microscópios de alta resolução, e imprime a necessidade do uso de técnicas de medição de tamanho de cristalito, para comprovação dos resultados. A medição do tamanho de cristalito pode ser feita por dois métodos: o de Sherrer, baseado na largura do pico de difração, e o de Fourier, baseado no perfil do pico de difração. Neste trabalho, o método de

Fourier foi implementado através de um software, denominado CRISTALCALC, que foi desenvolvido e testado nos vitrocerâmicos obtidos.

A cristalinidade, juntamente com o tamanho de cristalito, é importante na caracterização microestrutural dos vitrocerâmicos. O interesse nesta medida é amplo, já que as propriedades dos vitrocerâmicos se modificam em função do crescimento da fase cristalina no vidro. Várias tentativas têm sido desenvolvidas pelos pesquisadores para oferecer métodos facilmente implementáveis e de amplo espectro de utilização. Para tanto, a técnica de difração de raios-X ainda é considerada a mais indicada para a análise quantitativa de fases, porém, a quantificação da fase vítrea se constitui numa dificuldade, pois nem sempre é evidente a separação da porção do “background” relativa ao espalhamento da porção relativa a fase vítrea.

Para a quantificação de fases cristalina e amorfa, através de difração de raios-X, existem vários métodos: Chung; Ohlberg-Strickler; Cervinka-Dusil; Weindinger-Challa-Hermans;; Wakelin-Virgin-Crystal; Ruland; Pawloski; Rietveld. Dentre estes, o método de Chung (CHUNG, 1974a) apresenta-se como uma alternativa de fácil execução experimental, além das vantagens de poder ser empregado em vários sistemas e permitir a quantificação de cada uma das fases cristalinas presentes, ao contrário dos outros métodos citados que englobam todas as fases presentes no termo da cristalinidade. Já o método de Rietveld (YOUNG, 1993), concebido para estudos cristalográficos, é uma ferramenta que exige maior conhecimento e é melhor estruturado, em termos de conceituação teórica. Ele está implementado através de um software e utiliza, como dados de entrada, informações sobre a posição atômica, número de ocupação, fatores de temperatura, etc.

Num estudo desta natureza, é importante o uso de um planejamento experimental. Esta ferramenta é considerada, atualmente, indispensável para o estudo de sistemas contendo muitas variáveis e tem, como principais atrativos no estudo de vitrocerâmicos, a diminuição do número de experimentos, a manipulação simultânea das variáveis e o embasamento estatístico para a análise dos dados.

1.1 – OBJETIVOS DA TESE

Os principais objetivos deste trabalho são a obtenção de vitrocerâmicos de nefelina e a sua caracterização física e química com a utilização da técnica de difração de raios-X para a quantificação de fase cristalina e fase amorfa.

Como objetivos específicos, podem ser citados: o estudo de cadinhos adequados para acomodar os vidros durante a fusão; o estudo da influência de aditivos próprios para nucleação e controle da viscosidade; desenvolvimento de técnicas analíticas para a caracterização microestrutural, tal como software para cálculo do tamanho de cristalito e implementação do método de Rietveld para quantificação de fases cristalina e amorfa.

Para atingir estes objetivos, foram produzidos vidros baseados no sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, com adições dos seguintes agentes nucleantes: ZrO_2 e TiO_2 (série V1), SnO_2 e TiO_2 (série V2) e ZnO e TiO_2 (série V3). A cristalização, conduzida em duas etapas: nucleação e crescimento, foi realizada segundo um projeto fatorial 3^3 , onde variaram-se a temperatura de nucleação, a temperatura de cristalização e o tempo de cristalização, cada qual em três diferentes níveis. A caracterização dos vitrocerâmicos gerados pelo tratamento térmico foi realizada através das medidas de: densidade, microdureza, tamanho de cristalito, teor de fase cristalina e amorfa pelo método de Chung e teor de fase cristalina e amorfa pelo método de Rietveld.

As técnicas empregadas na caracterização dos vidros e vitrocerâmicos foram: análise química por fluorescência de raios-X, análise térmica diferencial, difração de raios-X, análise dilatométrica, espectrometria de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1.1 - VIDROS E VITROCERÂMICOS

Segundo a definição da American Society of Testing Materials (ASTM), vidro é um produto inorgânico de fusão que sofreu resfriamento até um estado rígido, sem experimentar cristalização (FELTZ, 1993). Esta definição pode ser considerada restritiva por dois motivos: o primeiro diz respeito à natureza química, já que substâncias orgânicas e metálicas também podem formar vidros; o segundo refere-se à limitação do método produtivo, pois os vidros podem ser obtidos por outros métodos, além do de fusão, tais como: deposição eletrolítica, secagem de gel a partir de uma solução, precipitação a partir de soluções, deposição de vapor reativo, etc. A definição de vidros como sólidos não cristalinos, que apresentam o fenômeno de transição vítrea, é mais atual e abrangente.

O vidro possui uma estrutura desordenada a longa distância (entre 1,0-1,5 nm), ou seja, não existe a repetição da célula unitária, característica de um material cristalino. Mas pode haver um certo ordenamento a curta distância, como no exemplo dos tetraedros de SiO_2 , que se ligam de forma aleatória (ZARZYCKI, 1982). Este aspecto diferencia um material amorfo de um vítreo, pois, apesar dos dois termos serem usados como sinônimos, o termo amorfo define materiais onde não existe sequer o ordenamento a curta distância. Pode-se, por exemplo, ter um material amorfo obtido por evaporação, material este que não é um vidro, pois não apresenta a transição vítrea (FELTZ, 1993).

região hachurada é definida como zona de super-resfriamento. Ao continuar resfriando ocorre uma contração volumétrica característica da fase cristalina. A formação do cristal depende de dois fatores: haver um número suficiente de núcleos e obter uma velocidade de resfriamento apropriada para haver uma taxa de crescimento de cristal suficientemente grande. No outro caminho, o líquido resfria sem cristalizar, abaixo de T_m , tornando-se um líquido super-resfriado, estado este mantido no trecho *bcf*. Neste caso a diminuição de volume é contínua e à medida que a temperatura diminui, diminui a mobilidade atômica com o aumento da viscosidade do sistema, sendo a viscosidade acima de T_g na ordem de $10^{13,5}$ poises (VOGEL, 1985). Caso a taxa de resfriamento seja alta, o processo segue a linha até *g* e caso seja baixa segue até *h*, sendo estas linhas paralelas a *de*. A região de descontinuidade entre o líquido super-resfriado e o vidro possui viscosidade em torno de 10^{13} poises e é conhecida como região de transição vítrea, a qual contém a temperatura de transição vítrea (T_g). É importante observar que T_g não é um valor fixo, mas dependente da taxa de resfriamento, sendo seu valor maior à medida que a taxa de resfriamento aumenta. A partir do intervalo de transição vítrea, a contração volumétrica do sólido vítreo é similar a do cristal. Antes e depois de T_g o fenômeno é estacionário, porém as variações que ocorrem em T_g são da ordem de grandeza da medida do experimento, e portanto, passíveis de serem captadas.

Outras abordagens sobre o estado vítreo estão descritas na literatura (KREIDL e UHLMANN, 1983), onde três fatores são considerados decisivos para a formação de um vidro:

a) estrutural: este fator é descrito, segundo a teoria de Zachariasen, como a possibilidade dos cátions estarem cercados por átomos de oxigênios formando tetraedros. Estes tetraedros devem estar ligados entre si pelos vértices e os átomos de oxigênio só podem estar ligados a dois cátions. A necessidade de formação de uma estrutura a nível tridimensional impõe que ao menos três vértices de cada oxigênio têm que estar compartilhados. Estas regras juntas implicam no modelo de reticulado aleatório e geram uma classificação de cátions, utilizadas como regra para fins práticos, na qual os cátions são divididos de acordo com sua função na estrutura do vidro. Segundo esta divisão, os cátions formadores de retículo possuem número de coordenação entre 3 e 4, como o Si, B, P, Ge, As e Be; os cátions modificadores possuem número de coordenação maior ou igual a 6, como Na, K, Ca, Ba, etc. e os intermediários possuem caráter anfótero, como Al, Zr e Zn, pois podem participar da formação do retículo, mas não podem formar vidros por si só (VOGEL, 1985).

b) termodinâmico: na temperatura T_m (temperatura de fusão) as vibrações no reticulado são suficientes para colapsar a estrutura, pois os átomos descrevem movimentos rítmicos ao redor de uma posição original, necessitando de maior liberdade. A energia adicionada ao sistema é gasta para remover os elementos dos sítios, até que todo o sistema se torne líquido. À medida que o sistema é resfriado, a mobilidade dos elementos constituintes é restrita e o líquido poderá solidificar formando um vidro. Este impedimento à ordenação estrutural pode ser um aumento da viscosidade ocasionado pela diminuição da temperatura, como no caso dos silicatos (VOGEL, 1985).

c) cinético: deve ser considerado como o principal fator na formação de um vidro, já que o fato que deve ser abordado neste processo é quão rápido um líquido deve ser resfriado para transformar-se num vidro, evitando a formação de cristais. Este conceito pode ser ilustrado no esquema da Figura 1, onde quanto maior a taxa de resfriamento utilizada, maior a probabilidade de se obter um vidro.

Pelo exposto, é possível verificar que o conceito de vidro é complexo e a sua definição baseada no aspecto cinético é fundamental para o entendimento da sua formação. Porém, os aspectos estruturais e termodinâmicos devem ser considerados com o objetivo de se verificar quais os elementos que podem formar vidros e sob quais condições.

Durante o processo de obtenção do vidro, um evento de grande importância que pode ocorrer é a devitrificação, onde ocorre cristalização não intencional, sendo o fato visto como um defeito de fabricação. Nestes casos podem surgir cristais de tipos e tamanhos variados que denigrem a qualidade do produto, principalmente em se tratando de vidros óticos. Este fenômeno pode ter um outro enfoque no caso da cristalização ocorrer de forma controlada, gerando materiais conhecidos como vitrocerâmicos (VOGEL, 1985).

Segundo STRNAD (1986), vitrocerâmicos são sólidos policristalinos contendo fase vítrea residual, obtidos a partir da fusão de vidros e posterior cristalização controlada. A diferença básica entre o processo de devitrificação e o de obtenção de vitrocerâmico é o controle da etapa de cristalização objetivando uma microestrutura final controlada. Os critérios para uma cristalização controlada são: a) alta frequência de nucleação, b) núcleos uniformemente distribuídos no volume, c) uniformidade no tamanho dos cristais e d) pequena dimensão dos cristais, normalmente poucos μm .

2.1.2 – PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO

O processo de cristalização para obtenção de vitrocerâmicos é composto de duas etapas: nucleação e crescimento dos cristais, cuja teoria envolvida tem sido descrita por vários autores (ZARZYCKI, 1982; KREIDL e UHLMANN, 1983; VOGEL, 1985; STRNAD, 1986; FELTZ, 1993; GUTZOW e SCHMELZER, 1995).

A Figura 2 mostra um esquema das curvas de taxa de nucleação (N) e taxa de crescimento dos cristais (U) em função da temperatura. As curvas apresentam uma distribuição normal em torno de uma temperatura, conhecida como temperatura de máxima taxa de nucleação e cristalização, respectivamente para as curvas N e U, sendo a temperatura de máxima taxa de nucleação inferior à de cristalização. Na temperatura de máxima taxa de nucleação ($T_{n_{max}}$) o número de núcleos formados é máximo, em relação a temperaturas inferiores e superiores. Da mesma forma na temperatura de máxima taxa de crescimento ($T_{c_{max}}$), o crescimento dos cristais é favorecido com menores restrições. As temperaturas $T_{n_{max}}$ e $T_{c_{max}}$ são características de cada sistema. Quanto mais separadas estiverem as duas curvas maior é a inibição do sistema aos eventos de nucleação e crescimento, enquanto que a sobreposição das duas curvas indica o contrário (FELTZ, 1993; GUTZOW e SCHMELZER, 1995). Esta afirmação pode ser explicada pelo fato da curva N estar associada a T_g e da curva U a temperatura de cristalização (T_p), e quanto mais distante T_p estiver de T_g , mais separadas as curvas e maior a tendência do sistema a permanecer no estado vítreo, sem cristalizar. O intervalo de temperatura compreendido entre a temperatura de fusão T_m e a temperatura do evento T é definido como zona metaestável de super-resfriamento e determina a força motriz para seu acontecimento, já que na temperatura de fusão todo o sistema está em equilíbrio (ZARZYCKI, 1982; GUTZOW e SCHMELZER, 1995).

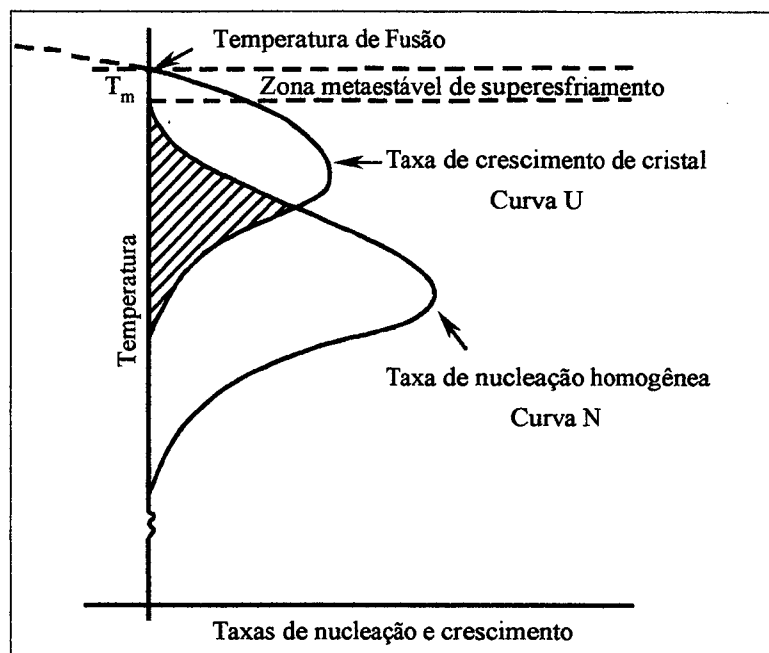


FIGURA 2 – Curvas das variações das taxas de nucleação (N) e velocidade de crescimento (U) em função da temperatura (VARSHNEYA, 1994).

A etapa de nucleação pode ser classificada, de acordo com o mecanismo envolvido, em:

a) nucleação homogênea: ocorre devido a flutuações químicas e de temperatura que produzem um certo ordenamento a uma distância maior do que a existente no vidro, originando um germe que possui a mesma composição química da fase que será formada a partir dele. Caso este germe alcance um certo raio crítico a partir do qual ele é estável o fenômeno de nucleação passa a existir. A variação de energia livre associada à nucleação homogênea depende dos termos da energia superficial e da energia volumétrica do embrião que está se formando, conforme equação 2.1. Após considerações sobre o raio crítico do embrião chega-se a energia de ativação necessária para vencer a barreira de nucleação, desconsiderando a influência da energia de deformação (VARSHNEYA, 1994), equação 2.2:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.1)$$

$$\Delta G_{\max.} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G)^2} \quad (2.2)$$

Onde: ΔG = variação de energia livre supondo núcleos esféricos; ΔG_v = variação de energia de cristalização liberada por unidade de volume; r = raio do núcleo; σ = trabalho necessário para a criação de uma nova superfície e $\Delta G_{\max.}$ = variação máxima de energia livre.

A barreira energética $\Delta G_{\max.}$ depende do grau de super-resfriamento, tomando-se menor à medida que o super-resfriamento aumenta, até o ponto onde se iguala a energia de ativação para a difusão, o que ocorre em $T_{n_{\max}}$, onde a velocidade de nucleação é máxima (N_{\max}). A partir deste ponto para temperaturas de nucleação menores, a taxa de nucleação diminui. Apesar de vários autores sugerirem este mecanismo como possível, STRNAD (1986) afirma que existem dúvidas sobre a real possibilidade de ocorrer este tipo de nucleação, já que toda fase contém algum tipo de impureza, em torno da qual o embrião se formaria.

b) nucleação heterogênea: ocorre a partir de partículas estranhas a composição do vidro, como impurezas e bolhas. Neste caso utiliza-se agentes nucleantes, que podem atuar de duas formas distintas: (i) dissolvendo-se no vidro a altas temperaturas, e tendo sua solubilidade diminuída ao longo do decréscimo de temperatura, a ponto de segregar-se, como exemplo podem ser citados: TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Ag e Au e (ii) atuando indiretamente da nucleação através do favorecimento da separação de fase, como os fluoretos e fosfatos (VOGEL, 1985; NAVARRO, 1985). Em ambas as situações a nucleação heterogênea $(\Delta G_{\max})_{het}$ dependerá do ângulo de contato ϕ entre a partícula em torno da qual ocorrerá a nucleação e o vidro. A variação máxima da energia livre é dada pela equação 2.3 e o fator f_ϕ que relaciona a energia com a interface partícula/vidro, pela equação 2.4 (VARSHNEYA, 1994):

$$(\Delta G_{\max})_{het} = \Delta G_{\max} f_\phi \quad (2.3)$$

$$f_{\phi} = \frac{(2 + \cos \phi)(1 - \cos \phi)^2}{4} \quad (2.4)$$

Como f_{ϕ} é um valor entre 0 e 1, a variação da energia livre para nucleação heterogênea é sempre inferior à da nucleação homogênea e, portanto, mais fácil de ocorrer.

A etapa de crescimento do cristal consiste no contínuo depósito de material sobre os núcleos e depende da possibilidade de transporte dos constituintes químicos até o núcleo formado. A máxima taxa de cristalização (U_{max}) está relacionada a uma dada temperatura tal que não deve ser muito elevada porque dificulta a dissipação do calor de cristalização, mas também não deve ser muito baixa porque a viscosidade seria um impedimento para o transporte de material. A equação 2.5 mostra a dependência de U com o grau de super-resfriamento (VARSHNEYA, 1994):

$$U = \frac{D}{a} \left(1 - \exp\left(-\frac{T_m - T}{RT_m T} L\right) \right) \quad (2.5)$$

Onde: $D = \zeta^2 F \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right)$ = coeficiente de difusão de um componente; $T_m - T$ = grau de super-resfriamento; T_m = temperatura de fusão; T = temperatura do evento; L = calor latente molar de fusão; ζ = crescimento linear do cristal; F = fator de frequência; E_D = energia de ativação para a difusão e R = constante dos gases.

As curvas de nucleação e crescimento são ferramentas importantes para o controle final da microestrutura do vitrocerâmico, pois, se o objetivo é atingir uma microestrutura refinada de alta densidade cristalina, a região de máxima taxa de nucleação é a região de interesse tecnológico.

A etapa de crescimento do cristal é influenciada pela taxa de transferência de calor da interface cristal-líquido, taxa de transporte de unidades estruturais e taxa de reação que as novas estruturas serão incorporadas ao retículo (STRNAD, 1986). Os seguintes mecanismos possíveis de ocorrer nesta etapa são descritos pela literatura (VARSHNEYA, 1994):

- a) crescimento normal: assume que os átomos podem ser incorporados ou retirado de qualquer sítio da estrutura. Neste caso a rugosidade da superfície, a nível cristalográfico, é um parâmetro decisivo para que ocorra a fixação do átomo na estrutura;
- b) crescimento a partir de nucleação superficial: neste modelo a taxa de crescimento depende da frequência de formação e distribuição de núcleos bidimensionais na interface, a qual não apresenta rugosidade a nível cristalográfico;
- c) crescimento em discordância espiral: ocorre numa superfície lisa que contém discordância espiral na interface que favorece a formação de novos sítios.

2.2 – VITROCERÂMICOS DE NEFELINA

A nefelina é uma fase de composição $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (21,8% Na_2O , 35,9% Al_2O_3 e 42,3% SiO_2 , em peso). Dentre as principais propriedades associadas a esta fase estão: alta resistência mecânica, resistência ao risco, superfície brilhante, resistência química e baixa expansão térmica (KREIDL e UHLMANN, 1983; STRNAD, 1986).

Pesquisadores da Corning Corporation realizaram intensos estudos para o processamento de vitrocerâmicos contendo nefelina como principal fase cristalina para diversas utilizações. Na década de 60 os vitrocerâmicos a base de nefelina foram desenvolvidos para uso como utensílio doméstico e comercial, sendo conhecidos no mercado os produtos pioneiros da Corning Glass Works: Code 9609[®], Centura[®] e Pyroceram[®]. O produto Code 9609[®] foi adaptado na década de 80 para uso em microondas doméstico (MacDOWELL, 1982; MacDOWELL, 1984). Outros pesquisadores (BEALL et al., 1982) estudaram a melhoria das propriedades mecânicas, como o módulo de ruptura, através da formação de camadas compressivas na superfície do material. Esta camada é formada por uma troca iônica que ocorre quando o corpo é submerso num banho de sais K_2SO_4 -KCl a 750 °C. Neste caso os íons K^+ substituem os íons Na^+ , de menor tamanho, resultando na transformação de nefelina em kalsilita, que tem volume específico maior. RUSSAK e KIVLIGHN (1975) estudaram vitrocerâmicos de nefelina como material de

recobrimento de naves espaciais da NASA. Neste caso a propriedade de interesse era a capacidade de suportar altas taxas de resfriamento em situações de baixa gravidade, sem sofrer deformação. Como aplicações mais atuais para este vitrocerâmico estão as próteses dentárias, nas quais a resistência química do sistema é uma importante propriedade.

Os estudos da Corning Glass Works e Owens-Illinois Inc. geraram uma série de patentes relacionadas com a fabricação de vitrocerâmicos de nefelina. MEGLES (1972) obteve nefelina e feldspatos como fases cristalinas, partindo de matérias primas contendo óxidos puros, carbonatos de sódio e cálcio, nitrato de sódio e TiO_2 como agente nucleante, atingindo valores de 72.400 p.s.i. (500 MPa) de módulo de ruptura, com tratamentos térmicos de até 13 horas. DUKE et al. (1973) realizaram um minucioso estudo com uma série de composições com diferentes agentes nucleantes: TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , ZnO e Rb_2O . Estes agentes foram adicionados em duplas e separadamente em diferentes proporções e o tempo de tratamento térmico foi de 8 horas em dois estágios. Como resultado obtiveram vitrocerâmicos opacos, translúcidos e transparentes, com coeficientes de expansão térmica variando de 100 a $141 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ e o módulo de ruptura atingiu 100.000 p.s.i. (690 MPa). TASHIRO et al. (1977) adicionaram ZrO_2 , ZnO e TiO_2 como nucleantes em diferentes composições de vidros, sendo estes óxidos adicionados sozinhos e em duplas nos seguintes teores: 1 a 4%, 2 a 8% e 3%, respectivamente. As matérias primas utilizadas foram óxidos e o estudo definiu os limites ótimos de cada componente, além de concluir que o uso simultâneo de TiO_2 e ZnO ou TiO_2 e ZrO_2 produz uma microestrutura refinada com tratamento térmico de 4 horas. A patente de MacDOWELL (1982) diz respeito a um vitrocerâmico para uso em microondas doméstico, onde adicionou-se 6-7% de TiO_2 como agente nucleante e as matérias-primas para a formulação do vidro foram óxidos, carbonatos e nitratos. Foram introduzidos Li_2O , Na_2O , K_2O , BaO e CaO para controlar as fases formadas e compatibilizar com o uso em microondas: baixa absorção da energia de ondas e baixa susceptibilidade para aquecimento. A microestrutura resultante é composta de cristais de nefelina e celsiana, menores que 20 μm , com um coeficiente de expansão térmica de $90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ e compatibilidade ao microondas até 100 $^\circ\text{C}$. BEALL (1982) adotou a técnica de substituição iônica para aumentar a resistência mecânica de vitrocerâmicos de nefelina, através da substituição do íon Na^+ por K^+ , Rb^+ e Cs^+ . Como agentes nucleantes usou TiO_2 (5 a 8%) e ZrO_2 (0 a 3%), com 8 horas de tratamento térmico realizado em duas etapas e o tratamento no banho de sal foi realizado a 850 $^\circ\text{C}$ de 8 a 24 horas. Como resultado deste trabalho o módulo de ruptura atingiu 214.000 p.s.i. (1470 MPa).

BEALL (1985) ressalta que a nefelina é uma das fases constituintes do Synroc D[®], que é um material utilizado para armazenar e imobilizar rejeitos nucleares. A fase nefelina é a responsável pela capacidade de incorporar elementos radioativos em solução sólida com estabilidade e com grande versatilidade no que se refere a ambientação geológica.

Em praticamente todos os estudos realizados o TiO₂ foi testado como agente nucleante. O mecanismo de atuação dos agentes nucleantes nem sempre é bem conhecido, porém o TiO₂ é utilizado em diversos sistemas. No caso de sistemas com a composição da nefelina, BEALL (1982) sugeriu a seguinte seqüência para o mecanismo de cristalização: a) a separação de uma fase amorfa, com ilhas isoladas ricas em titânio; b) a separação de núcleos de anatase; c) a nucleação de cristais metaestáveis de carnegieita sobre os núcleos de titânio; d) a transformação dos cristais de carnegieita em cristais de solução sólida de nefelina.

VOLF (1984) descreve o sistema SiO₂-Al₂O₃-Na₂O, Figura 3, em função das suas fases de interesse tecnológico. As composições contidas no diagrama Na₂O-SiO₂-Na₂O.Al₂O₃, com menor teor de Al₂O₃, formam fases de menor temperatura de fusão como: tridimita, albita e nefelina, enquanto composições contidas no diagrama Na₂O.Al₂O₃-SiO₂-Al₂O₃, rico em Al₂O₃, formam fases de alto ponto de fusão, como mulita e corundum. Formulações ricas em Al₂O₃ tendem a apresentar menor viscosidade de envase. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que até a linha equimolar Al₂O₃:Na₂O, o Al apresenta coordenação 4, mas a partir desta linha, Al com coordenação 6 começa a ocorrer. Ou seja, até a linha equimolar, o Al₂O₃ atua como formador de retículo, e a partir deste ponto, como modificador, diminuindo a viscosidade e aumentando a densidade do sistema vítreo (VOLF, 1984). Teores de Al₂O₃ em torno de 30%, em peso, levam a vitrocerâmicos de alta estabilidade dimensional, mesmo quando submetidos a temperaturas de 1200 °C, porém teores maiores que 38% aumentam a temperatura "liquidus" do sistema. Já o íon K⁺, presente em teores superiores a 3% em peso, tem o papel de desenvolver vidros e vitrocerâmicos transparentes, porém quando utilizado nas mesmas proporções que o íon Na⁺, dificulta a cristalização (DUKE, 1973; TASHIRO, 1977).

É possível verificar que a composição estequiométrica da fase nefelina Na₂O.Al₂O₃.2SiO₂ está fora do campo de cristalização primária da fase (ROTH, 1995). A composição NaAlSiO₄ apresenta quatro estruturas polimórficas: a) carnegieita com estrutura cúbica, que é estável, a partir da temperatura liquidus até 1250 °C; b) nefelina ortorrômbica, estável de 1250 °C até 900 °C; c) nefelina hexagonal, estável de 900 °C até temperatura

ambiente; d) carnegieita de baixa simetria, formada na temperatura de 690 °C a partir do resfriamento rápido da carnegieita cúbica (SMITH e TUTTLE, 1957).

No diagrama de fase apresentado na Figura 3 estão representadas as regiões de trabalho das patentes descritas. DUKE (1973) definiu a região de trabalho como um hexágono centrado na composição estequiométrica da nefelina, enquanto TASHIRO (1977) e MEGLES (1972) atuaram em regiões mais ricas em SiO_2 .

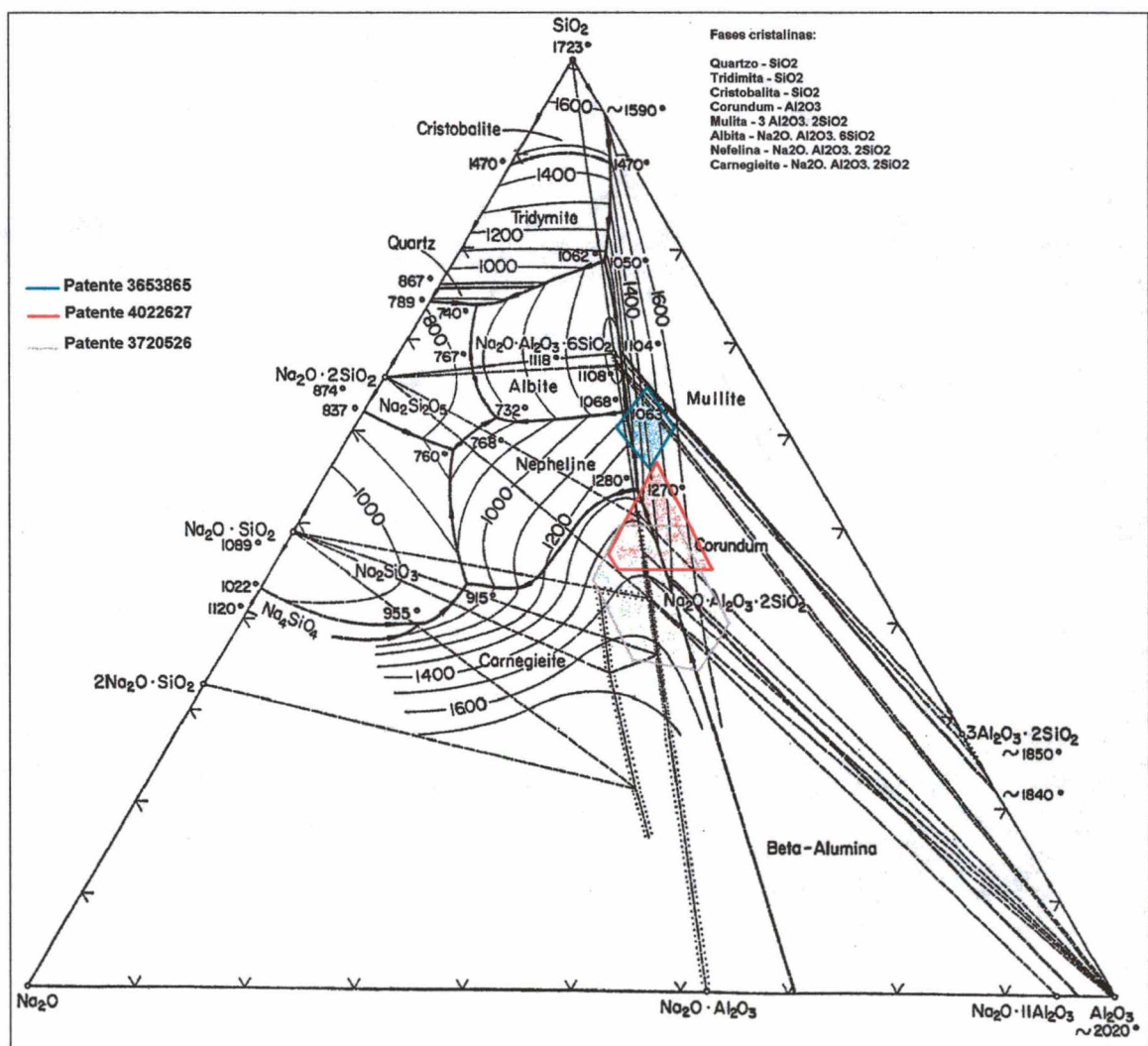


FIGURA 3 – Diagrama de fases do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (McHALE et al., 1996), indicando as regiões de trabalho de vários pesquisadores: DUKE (1973), TASHIRO (1977) E MEGLES (1972).

2.3 – MATÉRIAS-PRIMAS PARA FABRICAÇÃO DO VIDRO

Na fabricação de vidros podem ser empregadas matérias-primas naturais e sintéticas. Em ambos os casos a utilização depende da pureza, do custo envolvido e dos requisitos exigidos para o produto final.

No caso da produção de vidros do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, a principal preocupação é com relação a matéria fonte de sódio. O carbonato de sódio (Na_2CO_3) é largamente utilizado por apresentar baixo custo e ser encontrado com diferentes granulometrias e densidades: leve, com granulometria inferior a 0,1 mm e densidade de 0,8 a 0,9 g/cm^3 ; pesado, com granulometria compreendida entre 0,1 e 0,5 mm com densidade de 1,1 a 1,2 g/cm^3 . A granulometria é uma importante variável no processo, pois define a reatividade das partículas com a água existente na mistura e auxilia, também, na segregação das impurezas da massa fundida (NAVARRO, 1985).

Outras matérias primas naturais que têm sido empregadas na indústria vidreira, por razões econômicas, são as rochas magmáticas portadoras de álcalis: feldspatos, feldspatóides, fonolito e granito. Os fatores determinantes na escolha destas matérias primas são o teor de ferro e de alumina presentes. O granito é originado de uma profundidade de 30 km e é constituído basicamente por: quartzo, feldspato sódico e mica. O fonolito, formado pelo derramamento do magma alcalino de 60 km de profundidade, que se solidificou na parede do vulcão que lhe deu origem, é constituído por: feldspatos, nefelina, mica biotita e aegerina. Verifica-se desta forma que o fonolito apresenta inconvenientes quanto ao seu uso em função dos altos teores de ferro associados à aegerina. Já os feldspatóides são gerados no manto a 40-60 km de profundidade, na ausência de SiO_2 . Como vantagens do uso de feldspatóides estão o baixo teor de ferro e o alto teor de álcalis (16%), comparado ao granito (8%) (NAVARRO, 1985; KLEIN, 1997; KREIDL e UHLMANN, 1983).

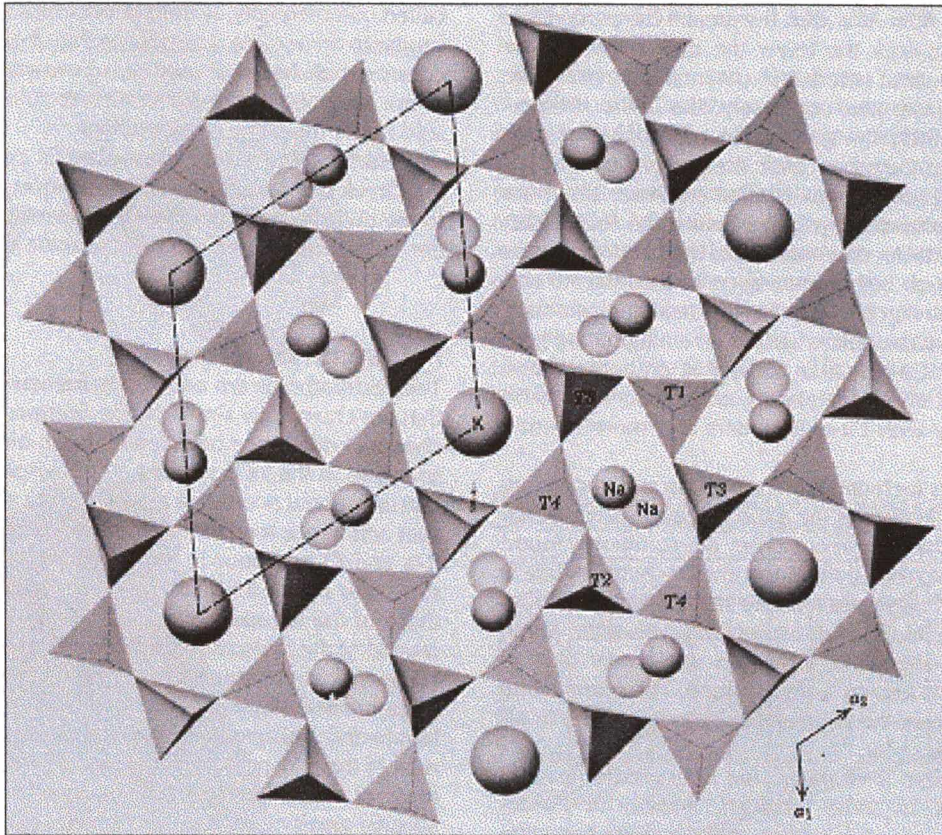


FIGURA 4 – Projeção do plano (001) da estrutura da nefelina (KLEIN, 1997).

Os feldspatóides apresentam estrutura similar aos feldspatos, composta por seis tetraedros ligados entre si, formando hexágonos simétricos e não simétricos, conforme pode ser observado na Figura 4. Os feldspatos são constituídos por quatro tetraedros ligados entre si, formando uma cavidade menor que a dos feldspatóides. Este fato influencia diretamente as propriedades destes minerais, tal como a densidade: densidade dos feldspatos de 2,54 a 2,75 g/cm³ e dos feldspatóides de 2,15 a 2,5 g/cm³. Os principais feldspatos são: feldspato sódico (NaAlSi₃O₈), feldspato potássico (KAlSi₃O₈) e feldspato cálcico (CaAl₂Si₂O₈), sendo a série constituída pela solução sólida dos feldspatos sódico e cálcico conhecida como plagioclásio. Os principais feldspatóides são a nefelina (NaAlSiO₄) e a kalsilita (KAlSiO₄), que formam solução sólida entre si, com regiões de imiscibilidade a temperatura ambiente. Porém a 1000 °C a solução sólida é completa. Na projeção do plano (001) da estrutura da nefelina apresentada na Figura 4, a metade dos tetraedros são estruturas de SiO₄ e a outra de AlO₄. A configuração dos seis tetraedros é diferente, sendo a quarta parte deles de geometria hexagonal simétrica e portadora do íon K⁺ na

sua cavidade, e os outros três quartos, de formato irregular com o íon Na^+ na suas cavidades. Esta estrutura leva à fórmula da nefelina usualmente mais encontrada $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$.

O tipo designado como nefelina sienítica está presente numa rocha granular com teores de nefelina superiores a 5% e com pequenas proporções de biotita e piroxênios. As principais jazidas deste mineral encontram-se no Canadá e na Escandinávia, com alta pureza. Segundo a North Cape Minerals, mineradora das jazidas do Canadá e Noruega e fornecedora de nefelina sienítica ao Brasil, o custo desta matéria-prima, no ano de 1999, é de US\$ 170/ton, sendo entregue no porto de São Sebastião/RJ.

2.4 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICOS

2.4.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A produção de raios-X é feita através da emissão de elétrons que partem de um filamento (cátodo) e que são acelerados em direção a um alvo de um material característico (ânodo), enquanto um campo elétrico é aplicado entre o cátodo e o ânodo. O impacto dos elétrons provoca a geração de raios-X, os quais são direcionados para uma janela de saída. Esta janela, transparente aos raios-X, é construída de uma fina lâmina de berílio. Menos de 1% da energia do feixe eletrônico incidente transforma-se em raios-X, o restante é perdido na forma de calor que aquece principalmente o ânodo, o qual deve ser mantido sob refrigeração adequada (FABBRI et al., 1989). O feixe de raios-X possui comprimento de onda (λ) característico, de acordo com o material do ânodo.

A radiação que sai pela janela do tubo é formada de um espectro contínuo e de um descontínuo, apesar das técnicas de difração buscarem uma radiação monocromática. Na separação do espectro, escolhe-se um comprimento de onda de maior intensidade, normalmente o $K_{\alpha 1}$. Na prática, o $K_{\alpha 1}$ e o $K_{\alpha 2}$ são bastante próximos e difíceis de separar, tendo o primeiro aproximadamente o dobro da intensidade do segundo. A monocromação pode ser obtida por dois modos distintos: pelo uso de monocromador de cristal ou através de filtros. O uso de

monocromador fornece uma radiação rigorosamente monocromática, pois o feixe de raios-X produzido passa por um cristal com distância interplanar definida, sendo selecionado apenas um comprimento de onda. Neste caso, até a radiação $K_{\alpha 2}$ pode ser eliminada. Na maioria dos casos, utilizam-se filtros, lâminas de determinados materiais, que interceptam o caminho ótico do feixe que sai do tubo e incide na amostra. O material do filtro depende do material do ânodo, ou seja, deve ser o material que apresente uma descontinuidade de absorção, num valor imediatamente abaixo ao valor do comprimento de onda $K_{\alpha 1}$ selecionado. Na prática, obtém-se o filtro escolhendo o material com número atômico que precede imediatamente o do ânodo.

Quando um feixe de raios-X, com uma determinada frequência, incide sobre um átomo, este se comporta como um centro de espalhamento, e vibra na mesma frequência do feixe incidente, espalhando-o para todas as direções. Quando os átomos estão organizados num reticulado, este feixe incidente sofrerá interferência construtiva em certas direções e destrutiva em outras. A interferência construtiva da radiação espalhada ocorre quando a diferença de percurso do feixe espalhado por planos sucessivos for igual a um número inteiro de λ . A lei de Bragg é uma interpretação geométrica do fenômeno de difração num reticulado organizado de átomos, conforme está representado na Figura 5. Esta lei é uma consequência da periodicidade da rede e não está associada a cada átomo em particular, ou a diferentes números atômicos. A condição para haver difração, segundo Bragg, é (KLUG e ALEXANDER, 1954):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

Onde: n = número inteiro de comprimento de onda; λ = comprimento de onda da radiação incidente; d = distância interplanar dos sucessivos planos do cristal e θ = ângulo entre o plano atômico e os feixes incidente e refletido.

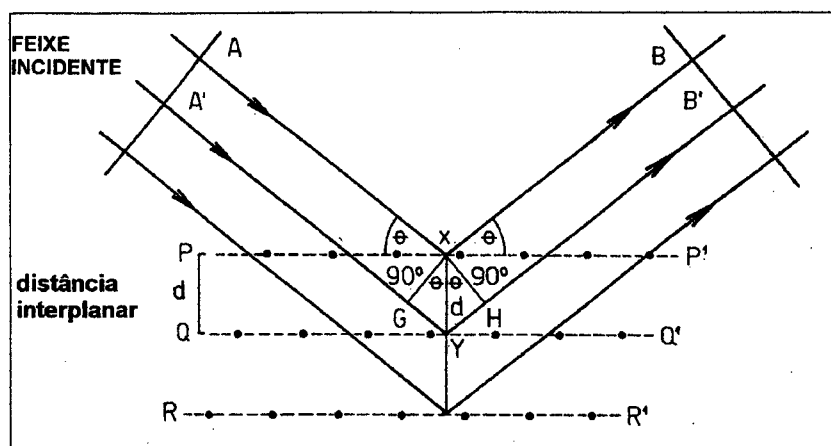


FIGURA 5 - Representação geométrica da lei de Bragg (FABBRI et al., 1989).

No estudo de monocristais, utiliza-se o método de Laue, no qual a radiação incidente é branca (policromática) e de espectro contínuo, e o ângulo de incidência θ é fixo. No caso mais comum, no estudo de policristais e materiais na forma de pó, a radiação é monocromática e o ângulo de incidência θ é variável. A geometria do tipo Bragg-Brentano do tipo θ - 2θ , utilizada no caso de pós, é indicada na Figura 6. O feixe de raios-X incide sobre a amostra, posicionada em θ , é difratado segundo a periodicidade da rede, e o sinal é coletado num detector posicionado em 2θ .

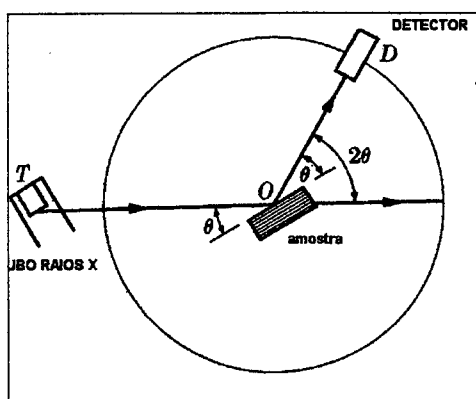


FIGURA 6 - Representação da geometria θ - 2θ (CULLITY, 1978).

O difratograma é um gráfico de intensidade do sinal, normalmente indicada como intensidade por segundo (c.p.s.) versus 2θ , onde a posição dos picos está relacionada com as distâncias interplanares da fase, ou seja, com os parâmetros da célula unitária, enquanto a intensidade relativa dos picos está relacionada com o tipo de átomo do retículo e seu número de ocupação do átomo na célula unitária. Como os raios-X penetram apenas na eletrosfera do átomo, o estado de oxidação deste átomo influencia na intensidade do feixe difratado. Dentre os fatores que afetam a intensidade, os principais são: polarização, Lorentz, temperatura, espalhamento atômico, estrutura e atenuação de massa (KLUG e ALEXANDER, 1954; FABBRI et al., 1989).

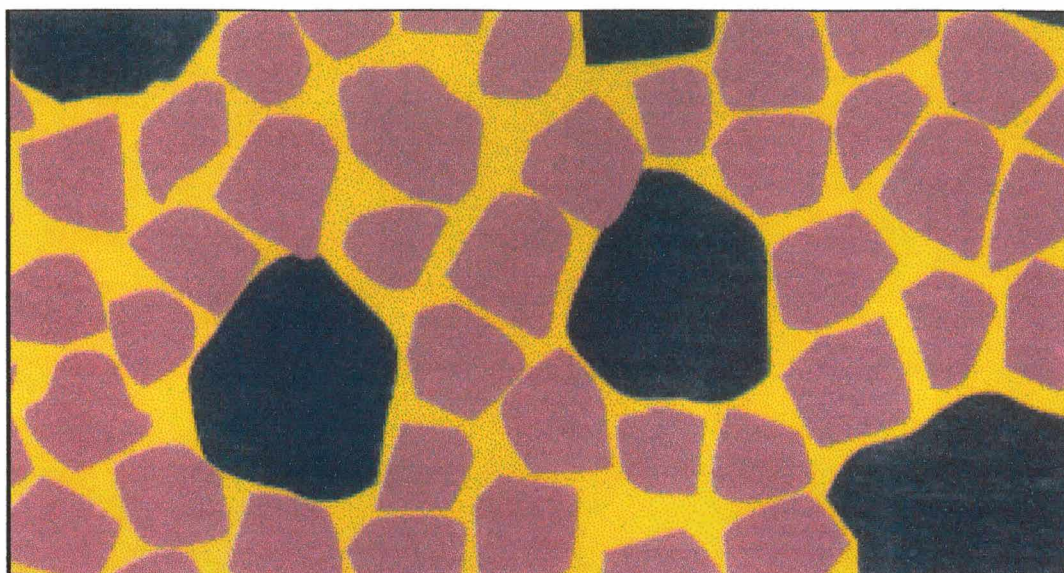
As Figuras 7 (a) e (b) mostram a representação de uma microestrutura contendo duas fases cristalinas, com diferentes tamanhos de cristalito, envolvidas por uma matriz amorfa e o difratograma relativo a esta microestrutura, respectivamente. A técnica de difração de raios-X identifica a presença das duas fases cristalinas, além de indicar a presença de fase amorfa (matriz) através da elevação da linha base do difratograma (“background”).

A literatura especializada utiliza a terminologia cristalito, definido como um domínio correspondente a uma região coerente de difração, na qual não existe diferença de orientação entre as células unitárias. A limitação destes domínios coerentes de difração é provocada por defeitos superficiais, tais como: falha de empilhamento, macla, contorno de pequeno ângulo e microtrincas (MORIMOTO, 1987). Percebe-se, então, que o cristalito é uma região diferente do grão, podendo até atingir sua dimensão na ausência dos defeitos citados. O alargamento dos picos de uma fase do difratograma é indicativo de um tamanho de cristalito pequeno, conforme está representado na Figura 7. O alargamento pode ser percebido de forma diferenciada em diferentes reflexões, indicando que o cristalito cresceu preferencialmente numa direção.

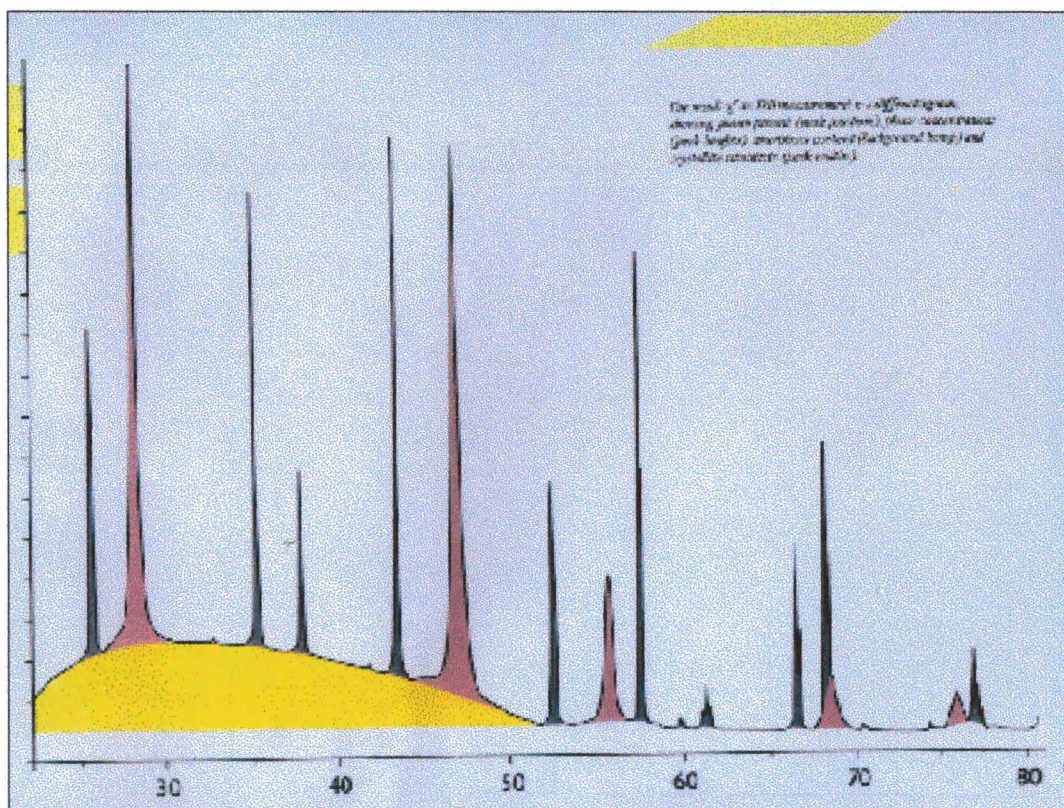
A elevação do “background” no intervalo de 2θ de 20 e 50°, relativa à fase amorfa, que pode ser chamada de “halo”, não é constante ao longo de toda a faixa angular, mas predominante em certos domínios. Segundo FLEURENCE (1968), as características químicas da fase amorfa e da sua forma de ordenamento, mesmo a curto alcance, determinam a forma do “halo”. A análise da área, da forma e da posição do “halo” fornecem informações sobre o grau de ordenamento da fase amorfa, sendo mais aberto quanto mais desorganizada estiver a fase. Quando o “halo” tende a um certo valor angular, pode-se determinar para qual fase cristalina a fase amorfa tende a se organizar.

Outras informações sobre as fases cristalinas, tais como estrutura, tamanho de cristalito, microdeformação e heterogeneidade podem ser obtidas através do estudo detalhado da forma e da posição do pico:

- a) a largura do pico de difração está relacionada com o tamanho de cristalito e/ou com microdeformações existentes na rede cristalina. A microdeformação depende da ordem de reflexão, pois pode ocorrer preferencialmente em algumas direções do cristal;
- b) a assimetria em ângulos maiores pode ser um indicativo da presença de tensão residual, podendo esta tensão variar com a orientação cristalográfica;
- c) o deslocamento das posições dos picos pode ser associado à macrodeformação, por defeitos e por mudanças de parâmetros de rede produzidos por discordâncias e segregações de átomos dissolvidos;



(a)



(b)

FIGURA 7 - (a) Representação de uma microestrutura de um vitrocerâmico contendo duas fases cristalinas distintas envoltas por uma matriz amorfa e (b) difratograma correspondente a microestrutura.

2.4.2 - ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO (IV)

A radiação de infravermelho (IV) refere-se à parte do espectro eletromagnético compreendido entre o visível e a região de microondas, ou seja, no intervalo de frequência de 4000 a 400 cm^{-1} . A absorção de uma certa quantidade de energia necessária para a transição de um estado de menor para um de maior energia está associada à frequência da radiação eletromagnética que causa a transição, de acordo com a equação 2.7. A radiação compreendida entre 10000 e 100 cm^{-1} é absorvida e transformada em energia vibracional e os valores inferiores a 100 cm^{-1} são transformados em energia rotacional.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = c\bar{\nu} \quad (2.7)$$

Onde: h = constante de Planck; ν = frequência da luz incidente; c = velocidade da luz no vácuo; λ = comprimento de onda e $\bar{\nu}$ = número de onda.

Normalmente a posição das bandas no espectro de IV é dada em função do número de onda (em cm^{-1}), mas valores em função do comprimento de onda (em Å) também podem ser encontrados na literatura. Deve-se lembrar que o espectro tem uma aparência bastante diferente nos dois casos. A intensidade das bandas pode ser expressa em transmitância (T), que é a razão entre a energia radiante transmitida pela amostra e a energia incidente na amostra.

O espectro é o resultado de vários fenômenos relativos à vibração molecular, sendo esta uma função de dois tipos de movimento:

- a) estiramento (stretching - ν): movimento rítmico no plano da ligação, onde a distância interatômica aumenta e diminui;
- b) deformação (bending - δ): movimento com modificação do ângulo de ligação entre ligações com um átomo comum ou movimento de um grupo de átomos com relação a um átomo específico.

As vibrações de deformação geralmente estão associadas a uma energia menor do que as vibrações de estiramento, sendo as primeiras dependentes da força de ligação, aparecendo na região de espectro de menor número de onda (maior comprimento de onda). A posição da banda no espectro está relacionada com a força de ligação, quanto mais forte a ligação, maior o número de onda onde aparecerá a banda. Também influenciam na posição das bandas o tamanho do átomo, a eletronegatividade e o grau de ordenação das moléculas. Na prática, raramente se observa o espectro teórico, pois para haver absorção é necessário que o momento dipolar entre os átomos não seja nulo (SILVERSTEIN et al., 1991).

A técnica de IV é amplamente utilizada na análise de compostos orgânicos e, segundo FABBRI (1989), pode ser utilizada para complementar a análise mineralógica, juntamente com a difratometria de raios-X e a análise térmica diferencial. A absorção é fortemente influenciada pelo grau de cristalização e pela forma, dimensão e orientação das partículas. No caso específico dos silicatos, nos quais um átomo está coordenado por um certo número de oxigênios, o espectro de IV fornece informações sobre a natureza do átomo central. De forma geral, quanto menor o número de coordenação, mais próximo o oxigênio está do cátion, estando esta ligação associada a uma maior frequência de vibração. Esta regra pode ter uma exceção para os casos onde o poliedro de coordenação é irregular, contendo, neste caso, ligações com distâncias variáveis.

Para os vidros inorgânicos o espectro depende principalmente da estrutura reticular, sendo secundário o efeito dos íons externos ao retículo (FUXI, 1992). Os formadores de vidro são, portanto, os principais determinantes para a formação do espectro. As ligações não apresentam as mesmas características ao longo de todo o vidro em função da desordem a longo alcance, originando bandas alargadas ao invés de linhas no espectro. Uma banda alargada pode ser associada a uma distribuição de energia em torno de um valor médio correspondente ao máximo da curva, à medida que as ligações possuem as mesmas distâncias, a curva torna-se mais estreita, atingindo, em teoria, a forma de uma reta.

2.5 - MÉTODOS DE ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES CRISTALINAS

O estudo de vitrocerâmicos baseia-se na cristalização de uma ou mais fases a partir de um vidro, sendo a quantidade de fase cristalina um importante parâmetro para o controle da microestrutura e para a correlação das propriedades associadas à fase desenvolvida no processo. Assim sendo, o interesse na quantificação de fases influenciou o desenvolvimento de vários métodos, muitos deles aplicados primeiramente na área de polímeros e adaptados para a área de vitrocerâmicos. Na literatura consultada encontraram-se vários métodos, explicados de forma resumida a seguir, apresentando-se o conceito no qual cada um se baseou, suas vantagens, desvantagens e limitações.

A grande maioria dos autores refere-se ao método de KLUG e ALEXANDER (1954), como precursor da análise quantitativa, tendo vários outros métodos sido desenvolvidos a partir deste. Segundo KLUG e ALEXANDER (1954), a equação geral que rege a análise quantitativa é:

$$I_A = \frac{K_A x_A}{\rho_A (x_A (\mu_A - \mu_M) + \mu_M)} \quad (2.8)$$

Onde: I_A = intensidade da linha i da fase A desconhecida; K_A = constante em função da natureza da fase A e da geometria do equipamento; ρ_A = densidade da fase A; x_A = fração em peso da fase A e μ_A = coeficiente de atenuação de massa da fase A.

2.5.1 - MÉTODO DIRETO

Este método também foi desenvolvido por KLUG e ALEXANDER (1954) para os casos onde o coeficiente de atenuação de massa da fase a ser dosada (μ_A) é igual ao da matriz (μ_M), ou seja, $\mu_A = \mu_M$. No caso específico da análise direta, a equação 2.8 torna-se:

$$I_A = \left(\frac{K_A}{\rho_A \mu_M} \right) x_A = kx_A \quad (2.9)$$

FLEURENCE (1968) comenta que este é o método mais rápido a ser aplicado, tendo sido utilizado na análise de rochas onde a fase a ser dosada está sob diversas formas alotrópicas, como o quartzo, a cristobalita e a tridimita, ou ainda na análise de diversos tipos de zircônia. Pode também ser utilizado para uma estimativa do teor de uma fase na mistura.

2.5.2 - MÉTODO DO PADRÃO INTERNO

Desenvolvido por KLUG e ALEXANDER (1954), o método do padrão interno é o mais adequado para ser usado no caso de grande número de amostras, onde um componente A deve ser determinado e a composição das amostra varia bastante. ZEVIN e KIMMEL (1995) comentam como vantagens deste método o fato de qualquer fase cristalina poder ser analisada, sem se analisar todas as fases, além de não ser necessário analisar a fase amorfa. CULLITY (1978) ressalta que a aplicação do método é restrita para amostras na forma de pó. O método consiste em adicionar a substância padrão interno P à mistura a ser analisada em quantidades conhecidas (BRINDLEY e BROWN, 1980). Na análise de um componente de um sistema onde não ocorra sobreposição de linhas, num caso geral onde o coeficiente de atenuação de massa do padrão (μ_P) e da matriz (μ_M) sejam diferentes ($\mu_P \neq \mu_M$) as intensidades da linha i do componente A e da linha k do padrão P seguem as equações 2.10 e 2.11 (CULLITY, 1978):

$$I_{iA} = \frac{K_1 c_A}{\mu_M} \quad (2.10)$$

$$I_{kP} = \frac{K_2 c_P}{\mu_P} \quad (2.11)$$

Onde: c_A e c_P são a fração volumétrica da fase A na mistura e do padrão P e K_1 , K_2 e K_3 são constantes.

A razão entre as duas intensidades I_{iA}/I_{kP} conduz à curva de calibração de I_{iA}/I_{kP} vs. x_A , onde x_A é a fração do componente a ser analisado, de acordo com a equação 2.12:

$$\frac{I_{iA}}{I_{kP}} = K_3 x_A \quad (2.12)$$

KLUG e ALEXANDER (1954) analisaram o teor de quartzo, SiO_2 , (A) através do padrão interno fluorita, CaF_2 , (P). Foram analisados os picos relativos às distâncias interplanares $d=3.34 \text{ \AA}$ do quartzo ($I_{3.34Q}$) e $d=3.16 \text{ \AA}$ da fluorita ($I_{3.16F}$). Para a curva de calibração, as misturas de 3 g foram preparadas com quantidades constantes de 1 g fluorita e quantidades variáveis de 0 a 2 g de quartzo (x_Q), sendo a calcita, CaCO_3 , utilizada como solvente. A curva de calibração é a relação das intensidades dos picos (intensidade do pico do quartzo dividido pela intensidade do pico da fluorita, $I_{3.34Q}/I_{3.16F}$) por x_Q (quantidade de quartzo adicionada na amostra). A curva de calibração pode ser construída, também, através da relação da área sob os picos por x_Q . No caso da relação entre áreas, esta é calculada através do produto da intensidade acima da linha do “background” pela largura a meia altura. O procedimento para a quantificação de quartzo numa amostra desconhecida consiste: na adição de uma quantidade conhecida de fluorita a esta amostra (1 g para 2 g da amostra desconhecida); na medição das intensidades dos picos $I_{3.34Q}$ e $I_{3.16F}$ e através da curva de calibração determinar x_Q .

No caso das linhas i e k serem sobrepostas, utilizam-se outras equações que ponderem linhas não sobrepostas, I_{LA} e I_{LP} .

A etapa de homogeneização é fundamental para a obtenção de pequenos desvios associados às leituras, sendo a reprodutibilidade do método avaliada através de um número de leituras “n”, realizadas em amostras preparadas “n” vezes.

2.5.3 - MÉTODO “MATRIX FLUSHING” DE CHUNG

CHUNG (1974a) desenvolveu um método quantitativo, a partir das equações de KLUG e ALEXANDER (1959), denominado “matrix flushing” no qual é preparada uma mistura na proporção 1:1 da fase a ser dosada e da fase padrão coríndon. O coríndon foi adotado como padrão pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS, 1981), que publicou uma série de intensidades de referências (I/I_C) relativas a misturas binárias entre compostos puros e o padrão coríndon. CHUNG (1974a) o elegeu como padrão (flushing agent), sendo também possível utilizar qualquer outra fase não presente na amostra. A concentração de uma fase x_A é obtida através da equação:

$$x_A = \left(\frac{x_c}{k_C} \right) \left(\frac{I_A}{I_C} \right) \quad (2.13)$$

Onde: x_C é a fração, em massa, do coríndon na amostra; I_A e I_C são as intensidades de um plano hkl da fase A e do coríndon, respectivamente e k_C é a constante obtida a partir do JCPDS.

A análise da equação 2.13 indica que ao traçar um gráfico de I_A/I_C por x_A , a inclinação da reta seria x_C/k_C . Isto mostra que as relações são independentes dos efeitos de matriz, o que facilita o uso do método. Outro recurso desenvolvido por CHUNG (1974a) é a possibilidade do

cálculo da quantidade de fase amorfa através da seguinte condição apresentada na equação 2.14. A fase amorfa é determinada pela diferença entre as fases cristalinas quantificadas e o total de fases existentes na amostra.

$$\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{k_C} \left\langle \frac{x_o}{x_c} \right\rangle I_C \quad (2.14)$$

Onde: x_o é a fração, em peso, de todas as fases cristalinas presentes na amostra, ou seja, $x_c + x_o = 1$.

CHUNG (1974a) sugere que o material usado como referência deve ter o mesmo nível de defeitos do material da amostra analisada, e que esta condição pode ser observada através da análise da largura do pico de difração.

ZEVIN e KIMMEL (1995) relacionam os critérios existentes para a escolha de uma substância como padrão interno, como os seguintes:

- a) a substância deve ser quimicamente estável ao ar e sob a ação dos raios X, quando pura ou inserida na mistura;
- b) as características de absorção da substância devem ser próximas às da mistura, de modo a minimizar efeitos de microabsorção. A importância deste critério está relacionada com a linearidade das equações que regem o método do padrão interno;
- c) o difratograma da substância deve apresentar poucos picos bastante intensos, os quais não se sobreponham aos picos da mistura;
- d) a intensidade dos picos da substância não deve ser afetada por efeitos de orientação preferencial, ou falta de estatística do ordenamento aleatório do pó. Materiais onde cada grão representa um monocristal devem ser evitados.

CHUNG (1974a) aponta como vantagens do método: não ser necessário o uso de curva de calibração, a eliminação de erros provenientes do instrumento, a possibilidade de quantificar separadamente cada uma das fases cristalinas do sistema, além de permitir a quantificação da fase amorfa. BISH e CHIPERA (1988) aplicaram este método em sua revisão experimental na análise quantitativa de fases em tufas vulcânicas contendo fase amorfa. DONDI et al. (1997) estabeleceram uma metodologia para quantificação de fases num sistema complexo de massa cerâmica com várias fases, onde algumas das fases possuem sobreposição de picos.

2.5.4 - MÉTODO DO PROCESSO ADIABÁTICO DE CHUNG

Como continuidade do seu estudo, CHUNG (1974b) desenvolveu o método de análise quantitativa de fases baseado no princípio adiabático. O uso deste princípio elimina a necessidade do “flushing agent” e a concentração da fase A pode ser obtida através da equação 2.15:

$$x_A = \frac{1}{\frac{k_A}{I_A} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{k_C}} \quad (2.15)$$

Onde: $k_C = I_i \text{ puro}/I_C \text{ puro}$, valores de referência obtidos a partir de JCPDS e I_i é a intensidade das n fases presentes no sistema.

O método do princípio adiabático utiliza a seguinte expressão para a verificação do limite mínimo de detecção de uma fase (x_i), baseado na premissa de que um sinal é detectável quando seu valor é maior do que três vezes o valor do desvio padrão da intensidade do “background”:

$$x_{i(\min)} = \frac{3}{S_i} \sqrt{\frac{I_b}{t}} \quad (2.16)$$

$$S_i = \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{k_C x_i} \quad (2.17)$$

Onde: I_b é o valor da intensidade do “background” (c.p.s.); t é o tempo de aquisição de dados do “background”; S_i é a precisão da fase i no sistema, dado pela equação 2.17. É um valor constante para qualquer fase de uma mesma amostra, mas diferente para a mesma fase em diferentes amostras.

Como vantagens do método adiabático, pode-se enumerar: a) não há necessidade do uso de uma fase de referência, b) não há necessidade de curva de calibração e c) qualquer plano pode ser analisado, contornando-se, assim, eventuais problemas de sobreposição de picos. Entretanto, a fase amorfa não pode ser quantificada e há necessidade de que todas as fases presentes no sistema sejam conhecidas.

2.5.5 - MÉTODO DO PADRÃO EXTERNO

Vários autores (ALÈGRE, 1965; FLEURENCE, 1968; BRINDLEY e BROWN, 1980) citam este método, o qual consiste em preparar uma série de misturas contendo a fase a ser dosada em proporções crescentes. As medidas de intensidade de um pico característico das várias misturas permite determinar a concentração da fase a ser dosada.

Uma condição para o emprego do método é a escolha de uma substância padrão P , que tenha a mesma característica de difração pura ou na mistura. I_{P_0} e I_P são as intensidades de P pura e na mistura, respectivamente, medidas sob as mesmas condições, e μ_P e μ_M são os coeficientes de atenuação de massa da substância P pura e o coeficiente de atenuação de massa da matriz onde P está inserido, respectivamente. A equação que relaciona as intensidades dos picos com a quantidade de P é:

$$\frac{I_P}{I_{Po}} = x_P \frac{\mu_P}{\mu_M} \text{ ou } \frac{I_P}{I_{Po}} = \alpha \cdot x_P \quad (2.18)$$

Onde x_P é a proporção de P na mistura e $\alpha = \mu_P/\mu_M$.

Os valores de α podem ser encontrados em literatura para várias relações μ_P/μ_M . Eles não devem ser ignorados na análise quantitativa sob pena de superestimar os percentuais verdadeiros de componentes no caso de μ_P ser muito maior do que μ_M , e vice-versa.

Segundo ÀLEGRE (1965), a vantagem do método é a facilidade de execução e a desvantagem é que a composição da amostra analisada não pode se distanciar da análise das misturas que servirão para montar a curva de calibração, sob pena de que efeitos de absorção interfiram nos resultados. Além disso, a montagem da curva de calibração é demorada. GOEHNER (1989) utilizou o método no sistema binário $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrando como a curva de calibração se distancia de uma reta.

2.5.6 - MÉTODO DA ADIÇÃO

Este método, desenvolvido por Bragg e Copeland, foi aplicado por FLEURENCE (1968) e ÀLEGRE (1965) e consiste em adicionar quantidades conhecidas de uma fase pura A na mistura. Esta fase A , a ser dosada, pertence ao sistema. A metodologia consiste na medição das intensidades dos picos das fases A e B , onde a fase B é uma outra fase do sistema que servirá como referência, para as diferentes amostras com quantidades crescentes de A . A curva de I_A/I_B em função de a é gerada a partir da equação:

$$\frac{I_A}{I_B} = \left(\frac{k_A \rho_B}{k_B \rho_A x_B} \right) a + \frac{k_A \rho_B x_A}{k_B \rho_A x_B} \quad (2.19)$$

Onde: I_A é a intensidade do pico da fase A a ser dosada; I_B é a intensidade do pico da fase B ; pertencente a amostra e atuante como referência; a é a quantidade adicionada da fase A ; ρ_A e ρ_B são as densidades de A e B , respectivamente, e x_A e x_B são as concentrações, em peso, de A e B , respectivamente.

À medida que a quantidade a aumenta, a razão I_A/I_B varia linearmente, sendo k , ρ e x constantes. O gráfico obtido pela relação de I_A/I_B por a pode ser representado por uma reta de coeficiente linear proporcional a x_A . Esta reta encontra o eixo das abcissas em um ponto distante da origem, de tal forma que quando prolongado se obtém x_A , ou seja, esta concentração é obtida por extrapolação gráfica. Este método se assemelha ao do padrão interno, porém a fase A adicionada é uma das fases constituintes da mistura.

As dificuldades do método da adição estão associadas às condições geométricas de medição e a natureza de A e B , que influenciam nos valores dos coeficientes lineares e angulares da reta. Uma menor dispersão de medição é obtida aumentando o número de medidas de adições. À medida que a quantidade a aumenta, I_B diminui, diminuindo a sensibilidade de medição. Outro fator limitante do método é que $I_A/I_B = f(a)$ e a relação pode se distanciar de uma reta, dificultando sua extrapolação.

2.5.7 - MÉTODO DA ADIÇÃO GENERALIZADA

A partir das equações de KLUG e ALEXANDER (1954), ALEGRE (1965) desenvolveu um método particularizado do método da adição. Após uma análise qualitativa da amostra, escolhe-se um pico significativo da fase a ser dosada. Mede-se a intensidade deste pico na amostra e, sob as mesmas condições, mede-se a intensidade desta fase pura. Após adicionar uma certa quantidade a desta fase à amostra, mede-se a intensidade e a partir da equação 2.19, pode-se obter:

$$x = \frac{I (I_0 - I^*)}{I_0 (I^* - I)} a \quad (2.20)$$

Onde I = intensidade da fase A na amostra; I_0 = intensidade da fase A pura e bem cristalizada; I^* = intensidade da fase A após adicionar a gramas de A por grama de amostra e a = teor da fase A adicionada a mistura, obtida por iteração.

Este método tem como vantagem o fato de ser aplicável a qualquer fase da amostra, já que μ e α não fazem parte da equação. Não necessita de curva de calibração, mas os resultados são influenciados por: dimensões das partículas, homogeneidade e propriedades das misturas do pó. Os erros de medição associados ao método são devidos à proximidade dos valores de I , I_0 e I^* .

2.5.8 - DIFICULDADES PRÁTICAS

Segundo CULLITY (1978), é essencial a medição da intensidade integrada, ou seja, a consideração da área sob o pico, e não apenas o ponto máximo de intensidade. Variações na largura do pico são provenientes de defeitos e do tamanho de cristalito diferenciado, de modo que o ponto máximo do pico se mantém constante, mas o perfil do pico pode se modificar indicando as mudanças ocorridas na estrutura. KLUG e ALEXANDER (1954) sugerem a ponderação do valor máximo da intensidade do pico pela largura a meia altura, procedimento este bastante difundido.

Para CULLITY (1978), citado por FLEURENCE (1968), as dimensões ótimas de tamanho de cristalito para a análise quantitativa são de 5 a 10 μm , sendo a etapa de homogeneização de fundamental importância para criar uma condição de intimidade entre as fases e evitar eventuais agregados. Na difração de pós, o fator aleatório na distribuição das partículas no porta-amostra é uma premissa para a validação das equações, sendo a rotação do porta-amostra (spinning) durante a leitura, uma ferramenta que pode diminuir a dispersão dos resultados através da eliminação de efeitos de orientação preferencial.

2.6 - MÉTODOS DE ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES CRISTALINAS E AMORFA

Outro enfoque da análise quantitativa de fases é a medida da cristalinidade, ou seja, a fração de fases cristalinas presentes na amostra. No caso de vitrocerâmicos, onde o processo térmico gera quantidades diferenciadas de fases cristalina, o conhecimento do teor de fase vítrea residual é um parâmetro importante, não somente como caracterização física do produto, mas para correlacionar com as propriedades mecânicas e com estudos de cinética de cristalização.

Vários métodos foram desenvolvidos para a medição da cristalinidade, alguns envolvendo a técnica de DRX, outros envolvendo técnicas de MEV, análise de imagens, espectrometria de IV, separação química ou medidas de densidade (PATZAK e KONOPICKY, 1966). Segundo o trabalho de revisão de KIM et al. (1989a), a vantagem do uso de DRX perante a microscopia eletrônica é a maior quantidade de área analisada por amostra, o que conduz a um resultado mais abrangente, num menor espaço de tempo. A desvantagem do cálculo da quantidade de fase amorfa através da medição da densidade ou por separação química está na falta de sensibilidade para identificar microcristais, tratando-os como fase amorfa.

A maioria dos métodos desenvolvidos para quantificar cristalinidade a partir da técnica de DRX utilizam amostras na forma de pó. Nestes casos, a granulometria da amostra é de fundamental importância, já que os pós finos com distribuição granulométrica mais estreita, fornecem maior reprodutibilidade do que os grosseiros. No trabalho de KIM et al. (1989a), entretanto, foram utilizadas amostras monolíticas, fornecendo resultados satisfatórios e eliminando as etapas trabalhosas e demoradas de moagem e homogeneização. O acabamento superficial das amostras, monolíticas ou em pó, não influencia na posição do pico, mas no seu formato e largura.

2.6.1 - MÉTODO DE KLUG-ALEXANDER

Este método baseia-se no fato de que a intensidade do pico da fase cristalina é uma função da concentração da fase (KIM et al., 1989a). Esta relação não é linear porque depende do coeficiente de atenuação de massa das fases envolvidas, a qual se modifica em função das diferentes misturas.

O método utiliza uma amostra 100% cristalina, uma 100% amorfa e um padrão interno como referência. A curva de calibração é feita a partir de uma quantidade constante do padrão interno (P) e quantidades relativas da fase amorfa e da fase cristalina (J). São lidas as intensidades da linha i mais intensa da fase cristalina (I_{ij}) e da linha k mais intensa do padrão (I_{kp}), de modo que a curva gerada seja de I_{ij} / I_{kp} versus % fase cristalina (x_J). A amostra a ser dosada, a qual possui a mesma quantidade do padrão interno, tem a sua relação I_{ij}/I_{kp} lida, e, através da curva de calibração, quantificada sua cristalinidade.

As desvantagens deste método são: a) a desconsideração do “background” da fase amorfa, b) o longo tempo para preparação das amostras para curva de calibração e c) as dificuldades para obtenção das amostras com diferentes cristalinidades.

2.6.2 - MÉTODO DE OHLBERG - STRICKLER

KIM et al. (1989a) apresentam este método como uma modificação do método de Field, o qual baseia-se no fato de que a fase cristalina cresce à custa da fase amorfa. Deste modo o traçado amorfo do difratograma diminui, à medida que a cristalinidade aumenta.

Para corrigir o espalhamento do “background”, o método usa: um vidro (parent glass), a partir do qual as fases cristalinas irão se desenvolver, e uma mistura de fases cristalinas, as quais são quimicamente equivalentes ao “parent glass”. O método assume que: a) a intensidade medida em 2θ é proporcional à fase amorfa contida no “background”, b) a curvatura amorfa do “parent glass” muda somente com relação à intensidade, à medida que a cristalinidade aumenta e c) o

coeficiente de atenuação de massa do “parent glass” não difere significativamente do vidro residual.

A medida de intensidade do pico amorfo do parent glass (I_g), da amostra parcialmente cristalizada (I_x) e da mistura das fases cristalinas equivalentes ao parent glass (I_b), todos num dado valor de 2θ , possibilita o cálculo da cristalinidade X_C :

$$X_C = \frac{I_g - I_x}{I_g - I_b} \quad (2.21)$$

O método é fácil de ser utilizado, porém não apresenta sensibilidade para amostras com cristalinidade menor que 10%, em função da dificuldade de medir pequenas variações do traçado amorfo do difratograma. SALES e ALARCÓN (1995) aplicaram o método de forma comparativa para um vitrocerâmico à base de CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ e ROESKY e VARNER (1991) correlacionaram a cristalinidade com o aumento de dureza num vitrocerâmico de Li₂O-Al₂O₃-SiO₂.

2.6.3 - MÉTODO DE CERVINKA-DUSIL

Este método, uma modificação do de Olhberg-Strickler (KIM et al., 1989a), considera que a intensidade é proporcional ao volume cristalino e engloba a intensidade devida ao espalhamento amorfo e à difração cristalina. De acordo com esta teoria, pode-se criar um gráfico de volume cristalino versus 2θ , que exibe uma curvatura tal, que a quantificação de fases cristalinas pode ser realizada dentro de um certo intervalo de 2θ . Neste caso, é assumido que o valor constante da curvatura do gráfico é o volume real do cristal.

O erro na medição da cristalinidade aumenta à medida que o grau de cristalinidade da amostra aumenta (no intervalo de 20 a 69% vol.). Além disso, quando vários picos estão sobrepostos à parte amorfa, torna-se difícil avaliar a sua exata curvatura.

2.6.4 - MÉTODO DE WEIDINGER-CHALLA-HERMANS

O método sugere que existe uma relação entre a intensidade do pico da fase cristalina, medida experimentalmente, e a fração cristalina realmente presente, e do mesmo modo, entre a intensidade da fase amorfa e quantidade de fase amorfa realmente presente (KIM et al., 1989a). O estudo foi efetuado em materiais celulósicos.

Na ausência de amostras 100% amorfas e 100% cristalinas, pode-se aplicar o método desde que: a) existam amostras com diferentes graus de cristalinidades, b) as frações amorfas e cristalinas tenham a mesma composição e c) seja possível demarcar uma linha entre a contribuição amorfa e a parte cristalina do difratograma.

O procedimento consiste em medir a área relativa à contribuição amorfa (A_A) e a área do pico relativa à parte cristalina (A_C). Calcula-se uma linha de regressão baseada em A_A versus A_C e, a partir desta linha, por extrapolação gráfica, encontra-se A_C^* para a amostra 100% cristalina e A_A^* para a 100% amorfa. Através da equação 2.22 calcula-se a fração cristalina X_C :

$$X_C = \frac{1}{1 + \frac{I_A I_C^*}{I_C I_A^*}} \quad (2.22)$$

Quando for difícil medir a área relativa à parte amorfa, A_A , pode-se medir a altura do pico num dado 2θ , $(I_A)_{2\theta}$, de modo a obter-se $(I_A)_{2\theta}^*$ para a amostra 100% amorfa, por extrapolação. Desta forma, o cálculo da fração cristalina X_C é:

$$X_C = 1 - \frac{1}{(I_A)_{2\theta}^* (I_A)_{2\theta}} \quad (2.23)$$

Apesar deste método não exigir amostras 100% amorfas e 100% cristalinas, ele possui duas desvantagens: a necessidade de várias amostras com cristalinidades diferentes e conhecidas e a suposição de que a fase cristalina e a amorfa possuem a mesma composição química.

Os estudos de BENEDETTI et al. (1983), com vitrocerâmicos á base de silicatos de Li-Zn, concluíram que este método é mais rápido e vantajoso do que o padrão interno pois considera a presença do “background”.

2.6.5 - MÉTODO DE WAKELIN-VIRGIN-CRYSTAL

Segundo KIM et al. (1989a), este método fornece um percentual relativo de cristalinidade ou um índice de cristalinidade, inferior ao valor absoluto. Para sua utilização são necessárias duas amostras de referência: uma amorfa e uma cristalina, não necessariamente 100% cristalina. O procedimento baseia-se na medição das intensidades do “halo” amorfo no padrão amorfo, no padrão cristalino e na amostra a ser dosada. Estas medidas, realizadas em diversos valores de 2θ eqüidistantes entre si, são usadas para calcular o índice integral de cristalinidade X_C , apresentado na equação 2.24 e o índice de correlação, dado pela equação 2.25:

$$X_C = \frac{\sum (I_U - I_A)}{\sum (I_C - I_A)} \quad (2.24)$$

$$(I_U - I_A) = X_C (I_C - I_A) + B \quad (2.25)$$

Onde: I_U , I_A e I_C são a intensidade do “halo” na amostra a ser dosada, na amostra padrão amorfo e na amostra cristalina, respectivamente.

BENEDETTI et al. (1983) e KIM et al. (1989a) utilizaram este método, comparando-o com outros métodos, e concluíram que ele pode ser mais preciso que outros, a princípio, mas X_C é um valor relativo. Quando utilizado com amostras 100% amorfas ou 100% cristalinas, pode fornecer a cristalinidade em valor absoluto. A aplicação do método por SALES e ALARCÓN (1995), para um sistema quaternário de vitrocerâmico, levou a algumas discrepâncias para amostras sinterizadas a alta temperatura.

2.6.6 - MÉTODO DE PAWLOSKI

O método foi desenvolvido pela necessidade de quantificar várias fases minerais simultaneamente. Os estudos de PALOWSKI (1985) e PAWLOSKI (1987) foram baseados na técnica de GOEHNER (1982), que é uma modificação do método do padrão externo, trocando o padrão externo por uma fase comum a todo o sistema. A fase comum é o quartzo, SiO_2 , e assume-se que a soma de todos os componentes da amostra totalizam 100% em peso. O pico de maior intensidade de cada fase a ser quantificada tem sua área integrada, da mesma forma que o pico de maior intensidade do quartzo, de modo a se obter uma razão K que servirá como constante nos cálculos. A razão de intensidade do padrão externo segue a equação:

$$\frac{x_A}{x_Q} = K \frac{A_A}{A_Q} \quad (2.26)$$

onde: x_A e A_A , e, x_Q e A_Q , são a fração, em peso, e a área integrada do pico mais intenso da fase A e do quartzo, respectivamente e K uma constante. Considerando que $\sum_{k=1}^n x_k = 1$, onde n = número de fases da amostra e x_k é a fração, em peso, da fase k .

O tratamento estatístico dos resultados do trabalho de PAWLOSKI (1985) mostrou que as fases cristalinas podem ser identificadas, mesmo quando presentes com valores inferiores a 10%, e a fase amorfa só é detectável acima de 40%. Algumas dificuldades encontradas no

trabalho de GOEHNER (1982), que não foram resolvidas, tais como orientação de amostra, distribuição de tamanho de partícula e microabsorção não foram vencidas no método de Pawloski.

TOMLIN et al. (1993) utilizaram-se do método de Pawloski incorporando o coeficiente linear b_A à equação obtida pelo método dos mínimos quadrados, conforme apresentado na equação 2.27. Eles ressaltam a importância desta equação, pois é uma simples relação entre intensidade e concentração, livre dos efeitos de matriz. Além disso, este trabalho associa os erros relativos à medição de cada fase, através da teoria de propagação de erro. Amostras testes foram utilizadas para validar a curva de calibração e verificar a sensibilidade do método para diferentes teores de fase no sistema e limites mínimos de detecção.

$$\frac{X_A}{X_P} = K_A \frac{A_A}{A_P} + b_A \quad (2.27)$$

2.6.7 - MÉTODO DE RULAND

RULAND (1961) desenvolveu um método para medir a cristalinidade em materiais orgânicos poliméricos e VONK (1973) automatizou o método de Ruland, pois considerou que este possuía a melhor fundamentação teórica para a determinação da cristalinidade. Neste trabalho foram acrescentadas duas modificações, de modo a separar, com critério, as regiões do “background”, do “halo” amorfo e dos picos, além de diminuir o número de experimentos. VONK e FAGHERAZZI (1983) adaptaram o método de Ruland para vitrocerâmicos. Na versão de BENEDETTI et al. (1985), o método não necessita de amostras 100% amorfas ou cristalinas, além de considerar a diferença de composição química entre o vidro residual e a fase cristalizada. Os valores de fração cristalina (X_C) obtidos por este método mostraram-se superiores aos obtidos pelos métodos de Wakelin et al. e de Hermans e Weidinger. Isto foi atribuído ao fato de que o método de Ruland engloba dois fatores: a cristalinidade propriamente dita e a desordem da fase cristalina. Quanto mais cristalina a amostra, menor a tendência à desordem.

A equação na qual baseia-se o método de Ruland é:

$$X_C = \frac{\int_{so}^{sp} I_c(s) s^2 ds}{\int_{so}^{sp} I(s) s^2 ds} \frac{\int_{so}^{sp} f_o^2(s) s^2 ds}{\int_{so}^{sp} f_o^2(s) D(s) s^2 ds} \quad (2.28)$$

Onde: $s = (2 \sin \theta) / \lambda$ é a variável no espaço recíproco; 2θ é o ângulo de Bragg e λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X; $I_c(s)$ e $I(s)$ são as intensidades dos picos da fração cristalina e da amostra total, respectivamente; $f_o^2(s)$ é dado por $\sum_i n_i f_i^2(s) / \sum_i n_i$, com $f_i(s)$ igual ao fator de espalhamento atômico para cada elemento i presente na fórmula, com n_i átomos; $D(s)$ é a função de desordem, normalmente assumida como sendo de primeira ordem, $D(s) = \exp(-ks^2)$.

Como exigências para a utilização do método de Ruland, podem ser citadas que: a) nenhuma orientação preferencial pode estar presente, b) o intervalo de medida deve ser grande o suficiente para justificar a substituição de um intervalo infinito de integração por um finito, c) seja possível separar a linha do traçado amorfo da linha base da fase cristalina, d) o número de ocupação de átomos na célula cristalina deve ser conhecido e e) a função de desordem analítica deve poder ser aproximada para uma função de primeira ordem.

2.6.8 - MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld foi desenvolvido, originalmente, para refinamento dos parâmetros estruturais de uma única fase de um difratograma obtido com difração de neutrons e posteriormente estendido para o estudo de sistemas multifásicos, obtidos com difração de neutrons ou com raios-X.

O método baseia-se na comparação entre o difratograma experimental e o difratograma teórico obtido a partir de um modelo de estrutura assumido para o material. As diferenças entre os dois difratogramas são calculadas segundo o método dos mínimos quadrados, sendo esta diferença minimizada à medida que o modelo teórico aproxima-se das características da estrutura (YOUNG, 1993). Vários programas têm sido desenvolvidos na linguagem FORTRAN, implementando o método de Rietveld, dentre eles: RIETAN (KIM e IZUMI, 1994) e DBW (WILES e YOUNG, 1981). Na versão do DBWS 9411 (YOUNG et al., 1995) a entrada de dados do modelo teórico pode se dar através de várias bases de dados cristalográficos, tais como: Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Powder Diffraction File (PDF), Structure Reports, Cambridge Structure Data Base (CSD) e Metals Crystallographic Data File (CRYSTMET), todas citadas em ZEVIN e KIMMEL (1995). Estas bases contém informações como: tipo de estrutura cristalina, coordenadas atômicas, parâmetros de rede, número de ocupação, estado de oxidação dos átomos, notações de Wyckoff, pontos de simetria, valores de fatores de temperatura isotrópica e anisotrópica.

Após a escolha de um modelo teórico da estrutura, através de uma base de dados, e posterior entrada dos dados teóricos no programa, segue-se a etapa de refinamento dos parâmetros experimentais. O refinamento do fator de escala está relacionado diretamente com a abundância da fase, enquanto a largura e a posição dos picos estão relacionadas com as características de tamanho de cristalito e de célula, respectivamente. O ajuste da equação do “background” utiliza um polinômio de até quinto grau e aberrações instrumentais podem ser consideradas durante o refinamento. A concentração x_A de uma determinada fase A, após o refinamento de todas as fases i , é determinada pela equação 2.29:

$$x_A = \frac{S_A(ZMV)_A}{\sum_i [S_i(ZMV)_i]} \quad (2.29)$$

Onde: S é o fator de escala refinado pelo programa; Z é o número de unidades de fórmula por unidade de célula unitária; M é a massa da unidade de fórmula; V é o volume da célula unitária.

Dois parâmetros comparativos entre os difratogramas teórico e experimental podem ser utilizados para o acompanhamento da convergência do modelo: R_A e R_{xA} , que devem atingir o valor de R_{exp} para se considerar a modelagem aceitável. R_{exp} está relacionado com a qualidade do difratograma experimental, sendo este valor quanto menor, melhor. Na prática, diferenças de até 20% entre R_{exp} e R_A são aceitáveis. As equações de R_A , R_{xA} e R_{exp} são as seguintes:

$$R_A = 100 \left\{ \frac{\left[\sum |I_i(obs) - I_i(calc)| \right]}{\sum I_i(obs)} \right\} \quad (2.30)$$

$$R_{xA} = 100 \left\{ \frac{\left[\sum x_i (I_i(obs) - I_i(calc))^2 \right]^{1/2}}{\sum x_i (I_i(obs))^2} \right\} \quad (2.31)$$

$$R_{exp} = 100 \left\{ \frac{(N - P)}{\left[\sum x_i (I_i(obs))^2 \right]} \right\}^{1/2} \quad (2.32)$$

Onde: $I_i(obs)$ é a intensidade observada na posição angular i ; $I_i(calc)$ é a intensidade calculada na posição angular i ; N é o número de pontos experimentais; P é o número de parâmetros refinados; R_A é o fator de convergência baseado nas intensidades do espectro experimental; R_{xA} é o fator de convergência baseado nas intensidades do espectro experimental e nas concentrações encontradas e R_{exp} é o fator relacionado com a qualidade experimental do espectro.

Na versão do programa DBWS 9807 é possível quantificar a fase amorfa somente após o refinamento das fases cristalinas presentes. Esta versão continua estruturada na linguagem FORTRAN, mas atua em ambiente Windows. Para a quantificação da fase amorfa é necessário o uso de um padrão interno, que tenha sido misturado à amostra em quantidade conhecida. O coríndon é indicado como um padrão adequado. Também é necessário o difratograma da amostra completamente amorfa, obtido nas mesmas condições do difratograma, contendo as fases cristalinas e amorfas.

Como vantagens do método de Rietveld estão a identificação da linha do “background” através de funções polinomiais de até quinto grau; a separação da radiação $K_{\alpha 2}$; a correção da

orientação preferencial da amostra e de efeitos de rugosidade superficial. Como todas as linhas da fase são analisadas, a definição da linha do “background” torna-se mais precisa do que através de análise visual ou de outros métodos. Além disso, o método de Rietveld utiliza os dados de coeficiente de atenuação de massa para todos os átomos presentes, favorecendo a correção para microabsorção.

Uma exigência do método para obter bons resultados é quanto à coleta de dados, sendo considerados estratégicos os valores de passo e tempo por passo (HILL e MADSEN, 1987; YOUNG, 1993). Quando o objetivo da análise é o refinamento de estrutura, para fontes monocromáticas de raios-X, valores de tamanho de passo entre 0,01 e 0,04 fornecem desvios de medição próximos, não havendo ganho significativo ao diminuir o passo. Porém, é evidente a influência do tempo de aquisição dentro do intervalo de 0,01 a 10 s, podendo se considerar proibitivos valores inferiores a 1 s, sendo ideal valores acima de 5 s. O tamanho do passo indica a melhor condição para a definição do formato do pico, enquanto o tempo por passo define a contagem do sinal e sua conseqüente flutuação em cada ponto. Outros parâmetros como número e tamanho de cristalitos devem ser respeitados, além da orientação preferencial, que deve ser evitada.

Apesar da necessidade do conhecimento dos dados de entrada, este método tem-se mostrado uma ferramenta poderosa para quantificação de fases cristalinas, principalmente nos casos de polimorfismo. Vários pesquisadores têm utilizado este método em seus trabalhos, alguns de forma comparativa com outros métodos (BISH e CHIPERA, 1988; ZEVIN e KIMMEL, 1995; MAZZOCCHI et al., 1998; RIELLO ET AL., 1995) e outros aplicando diretamente em vitrocerâmicos (YASUKAWA et al., 1998).

2.7 – MÉTODOS PARA CÁLCULO DO TAMANHO DE CRISTALITO

A análise do tamanho de cristalito é uma ferramenta importante para a caracterização microestrutural de um material. No caso dos vitrocerâmicos, cujos cristais são formados a partir de uma cristalização controlada de um vidro, é possível projetar uma microestrutura em função das propriedades desejadas. Este projeto pode ser realizado em termos da fase a ser cristalizada, a qual é determinada pela composição de origem do vidro e do mecanismo de cristalização

envolvido no processo, e também pode ser realizado em função do tamanho final do cristalito. O tamanho de cristalito influencia em propriedades físicas: transparência, dilatação térmica e em propriedades mecânicas.

O tamanho de cristalito pode ser investigado por diferentes métodos, sendo alguns de aplicação mais simples e imediata, como o método de Scherrer, e outros baseados num desenvolvimento matemático mais elaborado, como o método de Fourier. A seguir, ambos são descritos, juntamente com suas fórmulas e metodologia.

2.7.1 - MÉTODO DE SCHERRER

O método de Scherrer (KLUG e ALEXANDER, 1954), para o cálculo de tamanho de cristalito, baseia-se no princípio geométrico da lei de Bragg e é regido pela equação 2.33:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2.33)$$

Onde: L_{hkl} é o tamanho do cristalito na direção hkl , em nm; K é uma constante morfológica que pode variar de 0,89 a 0,94; λ é o comprimento de onda, em nm; β_{hkl} é a largura a meia altura, em radianos, e θ é correspondente a metade do ângulo de Bragg.

Este método é simples de ser aplicado, porém tem como desvantagem não considerar o fato da largura do pico estar influenciada por fatores, como tensão residual e imperfeições do cristal. Definir o perfil do pico como uma função puramente de Gauss ou de Cauchy consiste numa aproximação que deve ser considerada quando da análise dos valores absolutos obtidos pelo método. Uma forma de filtrar o perfil das aberrações instrumentais é a leitura de uma amostra padrão, sendo esta amostra isenta de defeitos e com tamanho de cristalito suficientemente grande, ou, um monocristal. Desta forma, assume-se que o padrão tem um tamanho de cristalito infinito e β_p é devido exclusivamente aos erros instrumentais, podendo ser

diminuído do valor β do pico da amostra analisada, na equação 2.33. Esta diferença pode ser determinada pela equação de Gauss ou pela equação de Cauchy, 2.34 e 2.35, respectivamente:

$$B = \sqrt{\beta^2 - \beta_p^2} \quad (2.34)$$

$$B = \beta - \beta_p \quad (2.35)$$

onde B é a largura a meia altura verdadeira, β é a largura a meia altura da amostra e β_p é a largura a meia altura do padrão, todos os três parâmetros em radianos.

Outro fato significativo ocorre devido à anisotropia do formato do cristalito, pois as considerações da equação 2.33 são relativas a um formato cúbico, mas à medida que o volume da célula unitária se distancia desta forma, os picos tendem a ter uma modificação nos valores de β , evidenciando que a distribuição de tamanho de cristalito não é monomodal.

2.7.2 – MÉTODO DE FOURIER

Dentre os vários métodos matemáticos existentes para a modelagem do formato do pico de difração, o método de Fourier apresenta-se como uma solução mais rigorosa. WARREN e AVERBACH, citados por KLUG e ALEXANDER (1954), utilizaram o método de Fourier para separar as influências do tamanho de cristalito e da microdeformação a partir da largura do pico numa certa direção hkl e RIELLA et al. (1988) sintetizaram as equações, facilitando a implementação do método de Fourier através de um programa de computador.

O perfil observado do pico de difração, função $h(x)$, pode ser descrito como uma sobreposição de uma função devido a erros instrumentais $g(z)$ e de uma função $f(y)$ que descreve os parâmetros físicos da amostra, como tamanho de cristalito, microdeformação e

heterogeneidade. A Figura 8 representa os perfis de $h(x)$, $f(y)$ e $g(z)$. Considere-se que a equação $g(z)$ pode ser obtida experimentalmente através da leitura de uma amostra isenta de defeitos, como um monocristal, por exemplo.

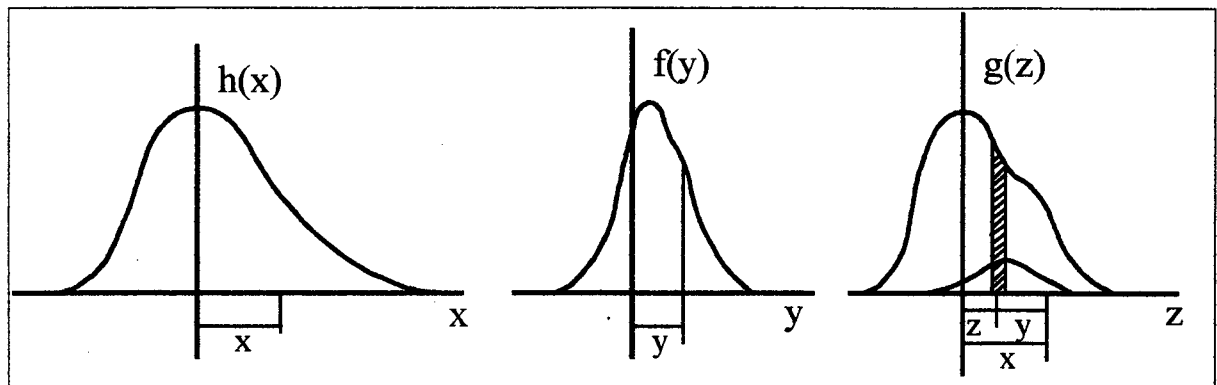


FIGURA 8 – Representações dos picos de difração dos seguintes perfis: $h(x)$, da amostra a ser analisada; $f(y)$, que descreve as características físicas da amostra a ser analisada e $g(z)$, de uma amostra padrão que descreve os erros instrumentais.

Segundo MORIMOTO (1987), a função $g(z)$, quando sofre um alargamento devido a influências instrumentais, é expandida pela função $f(y)$, deslocando-se y na ordenada, sendo esta última, a contribuição $dh(x)$ na posição $x = z+y$ na curva $h(x)$. À medida que as ordenadas nas duas curvas sejam proporcionais às áreas dos picos, o perfil $h(x)$ pode ser descrito pela equação 2.36:

$$h(x) = \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{+\infty} g(z) \cdot f(x-z) dz \quad (2.36)$$

Onde A é a área da curva $f(y)$.

Stokes forneceu a solução para as três funções baseadas em série de Fourier:

$$f(y) = \sum_n F_n e^{-2\pi n \frac{y}{a}} \quad (2.37)$$

$$g(z) = \sum_n G_n e^{-2\pi n \frac{z}{a}} \quad (2.38)$$

$$h(x) = \sum_n H_n e^{-2\pi n \frac{x}{a}} \quad (2.39)$$

E a solução geral torna-se:

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad (2.40)$$

Onde: $F(n)$, $G(n)$ e $H(n)$ são os coeficientes de Fourier dos perfis f , g e h , respectivamente, e n é o número harmônico.

A equação 2.40 é a solução geral da equação 2.36, porém cada coeficiente de Fourier é formado por uma parte real e outra imaginária, o que faz com que esta equação e os coeficientes real e imaginário possam ser escritos da seguinte forma:

$$F_{r(n)} + iF_{i(n)} = \frac{H_{r(n)} + iH_{i(n)}}{G_{r(n)} + iG_{i(n)}} \quad (2.41)$$

$$F_{r(n)} = \frac{H_{r(n)}G_{r(n)} + H_{i(n)}G_{i(n)}}{G_{r(n)}^2 + G_{i(n)}^2} \quad (2.42)$$

$$F_{i(n)} = \frac{H_{i(n)}G_{r(n)} + H_{r(n)}G_{i(n)}}{G_{r(n)}^2 + G_{i(n)}^2} \quad (2.43)$$

Deste modo, a função inversa deconvoluída torna-se:

$$f(y) = \sum_n F_{r(n)} \cos 2\pi n \frac{y}{a} + F_{i(n)} \operatorname{sen} 2\pi n \frac{y}{a} \quad (2.44)$$

As equações 2.41 a 2.43 foram escritas de outra forma por RIELLA (1988):

$$F_{(n)} = F_{r(n)} + iF_{i(n)} \quad (2.45)$$

$$F_{r(n)} = \exp\left(-\frac{n}{\bar{N}_3}\right) \cos(2\pi n H \bar{e}_n) \quad (2.46)$$

$$F_{i(n)} = \exp\left(-\frac{n}{\bar{N}_3}\right) \operatorname{sen}(2\pi n H \bar{e}_n) \quad (2.47)$$

Os termos de seno e co-seno representam o alargamento devido à microdeformação nos coeficientes real e imaginário, onde: $\bar{\varepsilon}_n$ é a deformação média na coluna de n células; $H = \frac{h_o a_3}{a}$; $h_o = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ e a é o parâmetro de rede, em nm.

O termo $\exp\left(-\frac{n}{\bar{N}_3}\right)$ corresponde ao alargamento devido ao tamanho de cristalito nos coeficientes real e imaginário do perfil deconvoluido. Deste modo, pode-se determinar o tamanho de cristalito L (em nanómetros) em função de \bar{N}_3 , através da equação 2.48:

$$L = \bar{N}_3 a_3 = \bar{N}_3 \frac{\lambda}{4(\sin \theta_2 - \sin \theta_0)} \quad (2.48)$$

Onde: n = número de ordem da série de Fourier; \bar{N}_3 é o número médio de células por coluna;

$a_3 = \frac{\lambda}{4(\sin \theta_2 - \sin \theta_0)}$ é o pseudo parâmetro de rede, em nm; λ é o comprimento de onda, em nm e $\theta_2 - \theta_0$ é metade do intervalo total do perfil.

A equação 2.42 é o termo da parte real do coeficiente de Fourier e representa o alargamento devido ao tamanho de cristalito. Derivando este termo e fazendo o limite de n tender a zero, tem-se:

$$\left(\frac{dF_{r(n)}}{dn}\right)_{n \rightarrow 0} = -\frac{1}{\bar{N}_3} \quad (2.49)$$

Através da equação 2.49 obtém-se \bar{N}_3 graficamente. Este procedimento ocorre traçando-se a curva do coeficiente real de Fourier, $F_{r(n)}$, contra o número de ordem n e determinando-se a

reta tangente. A interseção desta reta com o eixo das abscissas é igual a \bar{N}_3 , conforme representado na Figura 9. Após se obter graficamente o valor de \bar{N}_3 pode-se calcular o tamanho de cristalito L através da equação 2.48.

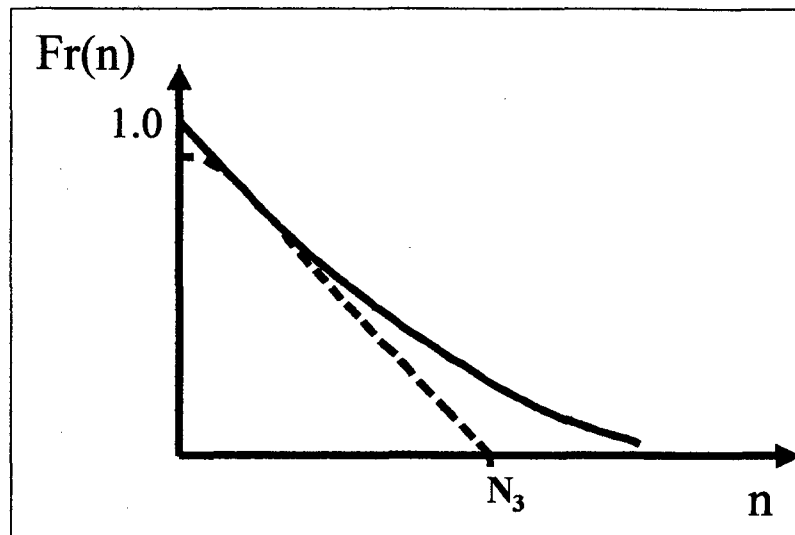


FIGURA 9 – Gráfico esquemático de $F_{r(n)} \times n$, indicando \bar{N}_3 .

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias primas utilizadas nas formulações dos vidros foram: nefelina Sibelco, proveniente do Canadá; carbonato de sódio PA (Reagen 99,9%) e alumina ALCOA SG 1000 (99,5%). Também foram testadas outras duas nefelinas de diferentes procedências: a nefelina Norelco, proveniente da Noruega e a nefelina proveniente da Bahia/Brasil, cedida pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM). Os aditivos, introduzidos nas formulações com o objetivo de favorecer a cristalização, foram: TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 e ZnO , todos com teor de impurezas inferior a 1%. A análise química das matérias primas está apresentada na Tabela 1.

TABELA 1 – Análise química das nefelinas de diferentes procedências.

Óxido	Nefelina Sibelco	Nefelina Norelco % em peso	Nefelina Bahia
SiO_2	55,59	55,88	57,67
Al_2O_3	24,51	24,66	21,53
Na_2O	8,22	7,94	7,70
K_2O	8,92	8,92	6,02
CaO	1,54	1,41	1,40
TiO_2	0,10	0,09	0,66
Fe_2O_3	0,03	0,03	3,24
Perda ao fogo	1,00	1,02	0,86

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que a principal diferença entre as matérias-primas é o alto teor de ferro presente na nefelina da Bahia, além do teor de Al_2O_3 inferior aos outros dois casos. Os teores de sódio e potássio perfazem mais de 17% e o teor de cálcio, apesar de baixo, não deve ser desconsiderado. Vale ressaltar que as duas matérias primas importadas sofreram processo de beneficiamento físico e químico, enquanto a nacional sofre apenas processo de cominuição. Os difratogramas de raios-X das três matérias-primas, apresentados na Figura 10, indicam as diferenças de cristalinidade entre cada uma, já que as fases identificadas em todos os casos foram: feldspato sódico ou albita ($NaAlSi_3O_8$ – JCPDS 9-466), feldspato potássico ou microclina ($KAlSi_3O_8$ – JCPDS 22-0687) e nefelina ($Na_3KAl_4Si_4O_{16}$ – JCPDS 9-458). Somente na nefelina da Bahia foi identificada a fase hematita (Fe_2O_3 – JCPDS 24-0072). A maior cristalinidade da nefelina Sibelco pode ser percebida na região do ângulo de Bragg de $27,5^\circ$, onde o difratograma apresenta-se com um menor “halo”, comparativamente com as outras duas amostras. Durante todo o estudo foi utilizada a nefelina da Sibelco. As outras duas nefelinas, Norelco e da Bahia, foram testadas para verificar o comportamento durante a fusão e a possibilidade de se obter vidros e vitrocerâmicos a partir delas.

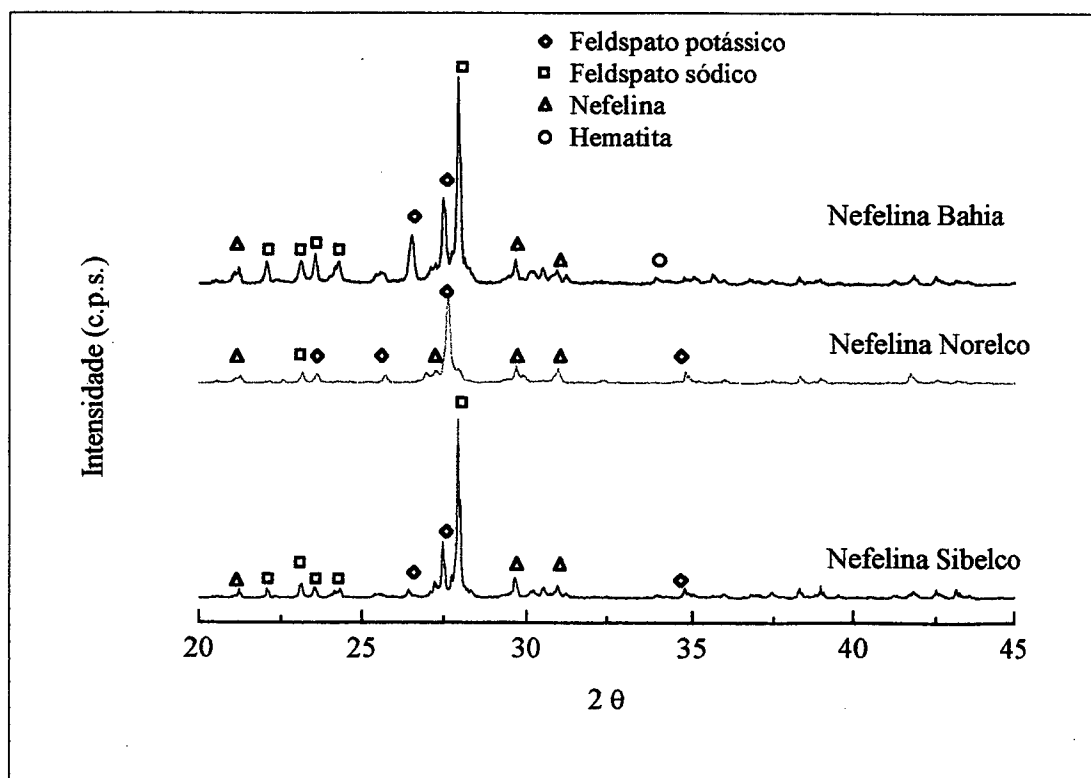


FIGURA 10 - Difratogramas de raios-X das nefelinas do Sibelco, Norelco e da Bahia.

3.2 – OBTENÇÃO DOS VIDROS

Como os vidros provenientes do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ possuem alta viscosidade, a facilidade de envase foi o critério utilizado para a definição da região ótima de trabalho. Para tanto, foram avaliadas várias composições deste diagrama, sugeridas por TASHIRO et al. (1977) e DUKE (1973). Dentre as tentativas preliminares realizadas, foram escolhidos dois pontos do diagrama como composições ideais quanto à viscosidade de envase. O primeiro ponto do diagrama de fase $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ estudado foi o da composição estequiométrica da nefelina: 21,82% Na_2O , 35,89% Al_2O_3 e 42,29% de SiO_2 , em peso, e o segundo ponto escolhido foi o da seguinte composição: 17,63% Na_2O , 33,16% Al_2O_3 e 49,21% SiO_2 , em peso.

A estas duas composições foram adicionados os agentes nucleantes para obtenção dos vitrocerâmicos. Conforme foi apresentado no capítulo 2, a literatura ressalta a eficiência do uso simultâneo de dois aditivos com o objetivo de incentivar a cristalização dos vidros do sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (DUKE et al., 1973; BEALL et al., 1982; TASHIRO et al., 1977; MEGLES, 1972). Neste sentido, foram elaboradas três formulações de vidros, cada uma com um par diferenciado de agentes nucleantes, com teores tidos como valores médios ideais. A formulação V1 utilizou os seguintes aditivos: TiO_2 e ZrO_2 , V2 utilizou TiO_2 e SnO_2 e, V3, TiO_2 e ZnO .

Para atingir a composição do ponto estequiométrico da nefelina para as formulações V2 e V3 e do segundo ponto do diagrama para a formulação V1, as matérias primas foram misturadas na proporção apresentada na Tabela 2. Assumiu-se a soma de 8,1% de Na_2O e 8,3%, em peso, de K_2O proveniente da nefelina Sibelco, como sendo um total de 16,4% de Na_2O . Esta aproximação pôde ser realizada, para fins de cálculos, porque o diagrama de fase do sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ é similar ao do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. A adição de carbonato de sódio nas misturas foi necessária para a correção de Na_2O , já que a proporção estequiométrica de Na:K na nefelina é 3:1. E a adição de Al_2O_3 foi necessária porque na nefelina o teor de SiO_2 é superior ao de Al_2O_3 e na composição estequiométrica que se desejava atingir a proporção molar $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ é 1:1.

TABELA 2 – Composição das misturas de matérias primas (% em peso).

	V1	V11	V12	V2	V21	V22	V3	V31	V32
Nef. Sibelco	70,88	73,31	76,96	59,16	61,94	66,12	65,42	60,55	62,99
Alumina	12,14	12,56	13,76	16,41	17,18	18,34	17,47	16,79	17,47
Carb. sódio	4,48	4,46	5,08	9,44	9,88	10,55	10,43	9,66	10,05
TiO ₂	10,00	7,00	3,00	10,00	7,00	3,00	3,00	7,00	5,00
ZrO ₂	2,50	2,50	2,00	-	-	-	-	-	-
SnO ₂	-	-	-	5,00	4,00	2,00	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	3,00	6,00	4,50

Para a fusão das misturas da Tabela 2, foi realizado um estudo do tipo adequado de cadinho para o sistema em estudo, sendo esta etapa decisiva para o sucesso da formulação dos vidros. DAVIES (1970) cita a importância do tipo, formato e tamanho do cadinho tendo em vista as reações que podem ocorrer na interface cadinho/vidro e a eventual difusão de algum elemento químico. Inicialmente foram testados quatro tipos de cadinhos: zircônia-alumina-sílica (ZAS), mulita, platina e alumina de alta pureza. As interfaces cadinho/vidro foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura com o objetivo de avaliar o comportamento dos diferentes tipos de cadinhos. Os cadinhos de ZAS e de mulita apresentaram alta porosidade após a fusão, além de ter sido observada uma difusão da massa vítrea para dentro dos cadinhos. Ao usar o cadinho de platina, observou-se que a massa vítrea reagia nas regiões da solda do cadinho. Já os cadinhos de alumina de alta pureza mostraram-se adequados para a fusão a 1600 °C, mantendo uma interface bem definida. Este estudo apontou os cadinhos de alumina como ideais para acomodar vidros do sistema $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$, tendo sido utilizados ao longo de todo o trabalho.

Estudos preliminares, testando vários ciclos com diferentes tempos e temperaturas de fusão, conduziram à condição apresentada na Figura 11, como a melhor opção para a obtenção de vidros homogêneos com viscosidade apropriada para envase. Todas as composições foram

fundidas sob este ciclo, que apresenta um patamar a 1000 °C por 60 minutos, privilegiando a etapa de descarbonetação, e outro patamar a 1600 °C por 120 minutos, visando a homogeneização da massa vítrea. Os ensaios foram realizados com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em forno elétrico de laboratório (marca Termolab). O vidro foi resfriado ao ar sobre molde metálico e prensado com o mesmo material para evitar cristalização.

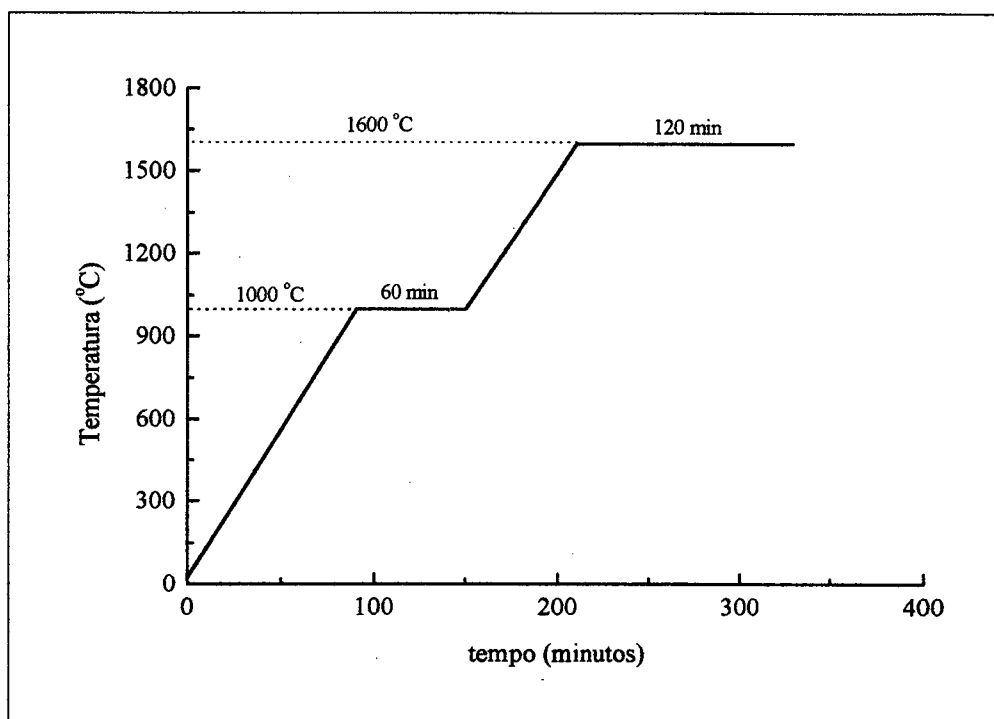


FIGURA 11 – Perfil de temperatura para fusão dos vidros.

Na etapa subsequente foi realizado o estudo do teor ótimo de aditivos para os vidros V1, V2 e V3, através de um delineamento fatorial 2^2 . Neste delineamento duas variáveis (tipos de aditivos) foram estudados em 2 níveis (teores), para cada uma das formulações V1, V2 e V3. As composições, em termos de matérias-primas, originadas a partir das formulações V1, V2 e V3, estão apresentadas na Tabela 2 como V11 e V12; V21 e V22; V31 e V32, respectivamente. As novas misturas foram fundidas nas mesmas condições das anteriores e, novamente, a principal característica observada foi a viscosidade de envase. Outras características como transparência, homogeneidade, ausência de bolhas também foram consideradas.

Baseado nestes critérios, escolheu-se um vidro de cada série, considerado o de melhor desempenho, para a continuidade dos trabalhos de caracterização do vidro, tratamento térmico para obtenção dos vitrocerâmicos e caracterização dos vitrocerâmicos. Os vidros escolhidos foram V11, V22 e V31.

3.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

Os vidros V11, V22 e V31 foram caracterizados através da análise térmica diferencial (ATD) com o objetivo de: verificar o comportamento durante o aquecimento; caracterizar o intervalo de transição vítrea, do qual consta a temperatura de transição vítrea (T_g); caracterizar a temperatura de cristalização (WESLEY, 1985). Como T_g encontra-se dentro da faixa de temperatura de transição vítrea, diferentes procedimentos podem ser empregados para a escolha de T_g . Alguns pesquisadores utilizam o início do intervalo como temperatura característica, porém neste trabalho, optou-se pela escolha do valor médio do intervalo. Com isto, foi possível testar temperaturas inferiores e superiores ao valor médio no tratamento de nucleação, aumento a probabilidade de estar dentro do intervalo de transição vítrea.

Foram ensaiadas amostras monolíticas e amostras em pó, estas últimas, com granulometria compreendida entre 25 e 35 μm , com o objetivo de estudar o tipo de cristalização predominante no material. Os mesmos vidros tiveram o comportamento dilatométrico avaliado, de modo a avaliar o coeficiente linear de expansão térmica (α_{25-325}), a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento (T_w). Com esta técnica de caracterização foi possível definir melhor T_g , pois na ATD muitas vezes esta temperatura não se apresenta bem definida. A comprovação do estado vítreo foi realizada através de difração de raios-X.

3.4 – TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos de nucleação e cristalização foram realizados de acordo com um delineamento fatorial de experimentos (MONTGOMERY, 1984). Entre as vantagens deste

delineamento estão a possibilidade de se verificar a influência de muitas variáveis simultaneamente, particularmente quando existe uma interação entre elas, com um menor número de experimentos. Neste trabalho utilizou-se um fatorial 3^3 , ou seja, 3 variáveis em 3 níveis (baixo, médio e alto), possibilitando 27 experimentos diferentes. Segundo a teoria estatística, os 27 experimentos podem ser divididos em 3 blocos, cada um com 9 experimentos, sendo possível somente a experimentação de um bloco, com a expansão dos resultados para todo o conjunto. Assume-se desta forma que as conclusões são pertinentes dentro do domínio das condições experimentais.

Após alguns experimentos preliminares, nos quais se verificou que o tempo de nucleação era uma variável de menor impacto, optou-se por mantê-la constante e variar os seguintes parâmetros: temperatura de nucleação (T_n), tempo de cristalização (t_c) e temperatura de cristalização (T_c).

Os valores de temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização, obtidos a partir da análise térmica diferencial (ATD), foram utilizados como critério para a escolha dos níveis de T_n e T_c , respectivamente. Para cada variável foram atribuídos 3 níveis (baixo, médio e alto, codificados como 0, 1 e 2). Como a formação de núcleos ocorre em temperaturas acima de T_g (STRNAD, 1986), o nível baixo atribuído à variável T_n foi $T_g + 60$ °C, o médio $T_g + 80$ °C e o alto $T_g + 100$ °C. Para a variável T_c , o nível médio foi atribuído como a temperatura máxima do pico de cristalização (T_p), enquanto os níveis baixo e alto são equivalentes à temperatura de início e fim de formação do pico de cristalização, respectivamente. Para a variável tempo de cristalização t_c empregaram-se valores da literatura (RUSSAK et al., 1975; MEGLES, 1972; DUKE et al., 1973) como os de nível médio, e valores obtidos a partir de ensaios preliminares. No esquema da Tabela 3 estão apresentados os 9 experimentos de tratamento térmico realizados com os vidros V11, V22 e V31 e codificados como: A, B, C, D, E, F, G, H e I. As amostras seccionadas de vidro foram preaquecidas em mufla antes de inseridas no forno de tratamento, o que se deu somente durante os patamares de nucleação e de crescimento. O forno de tratamento térmico utilizado foi o mesmo de fusão citado anteriormente.

TABELA 3 – Esquema do delineamento de 1 bloco de 9 experimentos de tratamento térmico

	T_C baixo	T_C médio	T_C alto
T_N baixo	t_C baixo A	t_C alto B	t_C médio C
T_N médio	t_C médio D	t_C baixo E	t_C alto F
T_N alto	t_C alto G	t_C médio H	t_C baixo I

3.5 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS E VITROCERÂMICOS

3.5.1 – Fluorescência de raios-X

A caracterização química das matérias primas utilizadas na obtenção dos vidros e dos vitrocerâmicos foi realizada através da técnica de fluorescência de raios-X (FRX), num equipamento Philips. As amostras em pó foram prensadas na forma de pastilhas.

3.5.2 - Difractometria de raios-X

A técnica de difratometria de raios-X foi empregada neste trabalho com vários objetivos distintos, porém complementares entre si. Desta forma, foram necessários diferentes métodos de preparação de amostras e diferentes condições de medida. O equipamento utilizado foi um

difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre K_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), filtro de níquel instalado na ótica secundária, potência de 40 kV e 30 mA, fenda de divergência de 1° e fenda de recebimento de 0,1 mm. Em todas as leituras usou-se um rotacionador de amostras, com rotação de 1 rpm, com o objetivo de minimizar efeitos de orientação preferencial.

Para a caracterização de fases das matérias primas, as amostras em pó, com granulometria inferior a $35 \mu\text{m}$, foram compactadas num porta amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação, de modo a evitar possível orientação preferencial. As condições de varredura foram: passo de $0,05^{\circ}$, tempo de passo de 1 s e intervalo de medida, em 2θ , de 10 a 60° . A identificação de fases deu-se através do banco de dados do JCPDS.

No estudo de tamanho de cristalito, as amostras monolíticas polidas dos vitrocerâmicos, foram lidas sob as seguintes condições de varredura: passo de $0,01^{\circ}$ e tempo de passo de 2 s. Apesar da leitura ter sido realizada continuamente no intervalo de $2\theta = 20$ a 60° , cada pico do difratograma foi separado num arquivo diferente para poder ser analisado pelo software.

Para o estudo quantitativo de fases valeu-se de dois métodos: Chung e Rietveld. Nos dois casos o procedimento de preparação de amostras foi o mesmo, tendo sido introduzido à amostra do vitrocerâmico, um teor conhecido de alumina, que se comporta como um padrão. As misturas em pó, 70% de vitrocerâmico e 30% de Alumina SG 1000, em peso, foram homogeneizadas em meio líquido para evitar aglomeração de partículas. A fase coríndon, presente na alumina, é indicada pela literatura (ZEVIN, 1995; CHUNG, 1974) como um padrão ideal pela sua estabilidade térmica e química e foi escolhida pelo fato de não ter seus principais picos sobrepostos ao da fase do vitrocerâmico. Nesta etapa do estudo, as condições experimentais de varredura foram: passo de $0,02^{\circ}$, 1 s de tempo por passo e três leituras para cada amostra no intervalo de 2θ de 10 a 70° .

Para o método de Chung, foram realizadas as medidas de intensidade do pico 100% da fase coríndon correspondente a $2\theta = 35,26^{\circ}$, denominada I_C , e da intensidade do pico 100% da fase nefelina do vitrocerâmico, correspondente a $2\theta = 29,49^{\circ}$, denominada I_N , para cada uma das três leituras. A média das três leituras forneceu a relação I_N/I_C , usada na equação 2.13 para o cálculo do percentual de fase nefelina. Também foram medidas as larguras dos picos de nefelina e coríndon para o cálculo da área do pico (intensidade vs. largura).

Outro requisito para o uso da equação 2.13 é o valor de k_C , constante que relaciona as intensidades dos picos 100% da fase nefelina pura e do padrão coríndon puro. Como esta constante não estava disponível na literatura e a ocorrência deste mineral de forma isolada na natureza é rara (KLEIN, 1985), foi necessário sintetizar um padrão de nefelina.

Para a obtenção de um padrão de nefelina, procedeu-se da seguinte forma: misturou-se nefelina Sibelco, alumina SG 1000, carbonato de sódio, TiO_2 e SnO_2 nas proporções da formulação V22, indicada na Tabela 2, e efetuou-se tratamento térmico a 1000 °C por 240 min, com resfriamento lento dentro do forno, de modo a maximizar a cristalinidade da amostra. A amostra foi então moída e analisada por DRX, sendo identificada a fase nefelina ($Na_3KAl_4Si_4O_{16}$ – JCPDS 9-458). Posteriormente foi misturado o padrão nefelina obtido com coríndon, na proporção 1:1 e realizada a leitura da mistura. As intensidades dos picos 100% da nefelina e 100% do coríndon foram medidas para obtenção da relação I_N/I_C , que é o valor experimental de k_C .

Na quantificação de fases pelo método de Rietveld, foram utilizadas as misturas de vitrocerâmico e alumina, tendo sido necessárias as leituras das amostras dos vidros V11, V22 e V31, nas mesmas condições que os vitrocerâmicos. Ambos os dados dos difratogramas, do vidro e do respectivo vitrocerâmico, foram inseridos no software para quantificação de fase amorfa.

3.5.3 – Análise térmica diferencial

No estudo do comportamento térmico do vidro utilizou-se a técnica de análise térmica diferencial (ATD), num equipamento STA Netzsch, modelo 409 C. Tanto o cadinho porta amostra utilizado quanto o de referência foram de alumina, sendo o ensaio realizado em atmosfera ao ar com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O material utilizado como referência foi o caulim calcinado.

3.5.4 – Expansão térmica linear

As análises de expansão térmica linear foram realizadas num equipamento BP, modelo RB 3000, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras apresentaram um comprimento em torno de 20 mm e o coeficiente de expansão térmica foi avaliado no intervalo entre 25 e 325 °C (α_{25-325}). Foram ensaiados os vidros V11, V22 e V31 e um vitrocerâmico de cada série, de modo a comparar a dilatação térmica e o ponto de amolecimento do vidro com o vitrocerâmico.

3.5.5 – Espectrometria de infravermelho

A técnica de espectrometria de infravermelho (IV) foi utilizada com o objetivo de avaliar o comportamento do vidro e do vitrocerâmico, em relação à organização dos grupos funcionais. O ensaio foi realizado nos três vidros V11, V22 e V31 e em alguns vitrocerâmicos considerados como resultados significativos.

As amostras em pó dos vidros e vitrocerâmicos foram prensadas na forma de pastilhas e analisadas num equipamento Perkin Elmer.

3.5.6 – Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações sobre a forma, distribuição e, eventualmente até sobre o tipo de cristalização. Para este estudo, utilizou-se primeiramente, um microscópio Philips, modelo XL 30 com filamento de tungstênio,

acoplado com microsonda EDX. Este tipo de equipamento, com funcionamento termo iônico, possui resolução de 3,5 nm. Numa segunda etapa, conduziu-se os estudos microestruturais num MEV Philips, modelo XL 30 FEG (Field Emission Gun). O MEV FEG possui um mecanismo de funcionamento baseado em campo eletrostático, com uma resolução na ordem de 1 nm. Ou seja, o uso do MEV FEG permite aumentos maiores, ideal para o estudo de materiais nanocristalinos.

As amostras de vitrocerâmico seccionadas transversalmente foram embutidas em resina acrílica a frio, lixadas e polidas. Após a preparação da superfície, as amostras foram atacadas com vários tipos de reagentes. A dificuldade de se realizar o ataque seletivo na região vítrea gerou a necessidade de testar os seguintes reagentes: ácido fluorídrico nas concentrações 0,5% e 0,05%; solução 1:1 de ácido fluorídrico 0,2%, ácido clorídrico 0,1% e reagente comercial Semorin[®] à base de ácido oxálico. As amostra atacadas foram recobertas com ouro para o exame microscópico.

3.5.7 – Microdureza

As medidas de microdureza Vickers (HV) foram realizadas num equipamento Shimadzu, tendo sido as amostras de vidro e vitrocerâmico polidas e recobertas com ouro para facilitar o contraste da medida.

A carga e o tempo de aplicação utilizados foram 100g e 20 s, respectivamente, sendo a escolha destes parâmetros avaliadas através do acompanhamento microscópico, o qual confirmou a ausência de trincas nas indentações. Foram realizadas 10 leituras por amostra.

3.5.8 – Densidade

O ensaio de medida de densidade nos vidros e vitrocerâmicos foi realizado segundo o princípio de Arquimedes, com 5 medidas para cada amostra. As amostras possuíam formato irregular e o meio de imersão utilizado foi a água. Para as medidas do peso seco e do peso imerso das amostras utilizou-se uma balança analítica, marca Sartorius, com resolução de leitura de 0,0001 g.

3.5.9 – Cálculo do tamanho de cristalito

Dois métodos distintos, o de Scherrer e o de Fourier, foram utilizados para o cálculo do tamanho de cristalito dos vitrocerâmicos obtidos após tratamento térmico.

Para o método de Scherrer foram determinadas as larguras a meia altura dos seguintes picos: $2\theta = 21^\circ$ (002), $2\theta = 26,9^\circ$ (210), $2\theta = 30,7^\circ$ (300) e $2\theta = 42,8^\circ$ (004) para cada um dos vitrocerâmicos A, B, C, D, E, F, G, H e I das séries VI, V2 e V3. Esta medida foi realizada através do software Philips, acoplado ao difratômetro onde foram realizadas as leituras. A partir dos valores da largura do pico, procedeu-se ao cálculo do tamanho de cristalito através da equação 2.33, que não utiliza correção. Também foi calculado o tamanho de cristalito, utilizando-se as correções de Gauss e Cauchy, através das equações 2.34 e 2.35. Deve ser ressaltado que em alguns casos de tratamento térmico, onde a formação do pico se deu de forma irregular, não foi possível realizar a medida.

Para o cálculo de tamanho de cristalito através do método de Fourier foi desenvolvido um programa computacional, implementado a partir das equações descritas no item 2.7.2. O programa, denominado CRISTALCALC, foi desenvolvido em linguagem “C”, com utilização em ambiente Windows. Este programa tem como requisito de entrada um arquivo em extensão DAT, contendo o perfil do pico a ser analisado. O CRISTALCALC é de fácil execução, pois fornece as informações necessárias para o usuário em cada etapa do cálculo. Além disso, possui

uma saída gráfica indicando a evolução dos perfis, à medida que os cálculos são realizados, finalizando com o cálculo do tamanho de cristalito. O segundo requisito do programa é um arquivo de entrada em extensão DAT, contendo um perfil de um pico de um material padrão. Este material pode ser um monocristal isento de defeitos e com uma largura de pico tão pequena, que para fins práticos é assumida como proporcional aos erros instrumentais do equipamento, ou pode ser um material policristalino, contendo picos na região angular próxima à da amostra a ser analisada. Neste trabalho, utilizou-se como padrão um monocristal de Si, fornecido pelo Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN), no qual o pico posicionado em $2\theta = 28,48^\circ$ é relativo à orientação cristalográfica (111).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – OBTENÇÃO DOS VIDROS

No item 3.1 descreveu-se a metodologia que gerou inicialmente V1, V2 e V3 e, posteriormente, os outros dois vidros derivados de cada série, estando as derivações associadas ao estudo do teor ótimo de agente nucleante. Para obtenção destas três séries de vidros as matérias-primas foram misturadas segundo as composições especificadas na Tabela 2 e fundidas de acordo com o ciclo térmico descrito anteriormente no item 3.2. As composições, em óxidos, dos vidros das três séries estão apresentadas na Tabela 4.

O comportamento dos vidros V1, V2 e V3 indicou boa viscosidade de envase, homogeneidade e transparência. V1 e V2 apresentaram intensa coloração amarela, provavelmente em função dos altos teores de TiO_2 , em torno de 10%. Na etapa subsequente do estudo do teor ótimo de agente nucleante, optou-se por diminuir os teores de aditivos em V1 e V2, em função da intensa coloração desenvolvida, e aumentar os teores de aditivos em V3.

Nos vidros da série V1: V11 e V12, verificou-se que os teores superiores comprometeram a transparência do vidro, enquanto teores inferiores desfavoreceram a diminuição da viscosidade, sendo a composição intermediária V11 a melhor opção. Nesta série, a quantidade do aditivo TiO_2 foi estudada num intervalo maior do que nas outras séries, pois sua contribuição para a diminuição da viscosidade é maior do que a do ZrO_2 . Nos vidros V2, V21 e V22 os teores superiores foram responsáveis pela coloração marrom do vidro, os médios responsáveis pela coloração amarela, enquanto os inferiores, utilizados em V22, favoreceram a transparência com uma viscosidade de envase adequada. Os vidros V3, V31 e V32 mantiveram-se transparentes, porém verificou-se uma tendência ao estiramento durante o envase, característica esta, minimizada na composição V31.

TABELA 4 – Composição química, em óxidos, dos vidros (% em peso).

	V1	V11	V12	V2	V21	V22	V3	V31	V32
Na ₂ O	8,49	8,79	9,3	10,66	11,18	11,97	11,92	11,38	10,95
K ₂ O	6,40	6,63	6,92	5,46	5,73	6,13	6,11	5,83	5,61
CaO	1,18	1,22	1,27	1,00	1,05	1,13	1,12	1,07	1,03
Al ₂ O ₃	30,33	31,40	33,34	32,41	34,00	36,41	35,55	34,60	33,31
SiO ₂	40,83	42,26	44,10	34,82	36,53	39,12	38,96	37,18	35,78
TiO ₂	10,22	7,16	3,05	10,44	7,32	3,15	3,17	5,23	7,17
ZrO ₂	2,55	2,56	2,03	-	-	-	-	-	-
SnO ₂	-	-	-	5,22	4,18	2,10	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	3,17	4,71	6,15

As composições hachuradas na Tabela 4 (V11, V22 e V31) foram classificadas como as melhores, segundo os critérios de viscosidade de envase, transparência, coloração, homogeneidade e ausência de bolhas. Todo o restante do estudo foi conduzido nestes três vidros, já que cada um contém um par diferenciado de agentes nucleantes, o que possibilita verificar a influência de cada um deles no desenvolvimento do vitrocerâmico.

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

As três composições V11, V22 e V31 foram caracterizadas com o objetivo de conhecer o comportamento químico, térmico e microestrutural do material de partida para a obtenção dos vitrocerâmicos e para estabelecer algumas variáveis do processo de cristalização. A análise

química dos vidros foi realizada para verificação da eventual perda de algum componente por volatilização durante a fusão, já que esta foi efetuada em temperatura de 1600 °C. A Tabela 5 mostra os valores teóricos das formulações e os respectivos resultados da análise química, para V11, V22 e V31.

TABELA 5 – Comparação entre os valores teóricos e os experimentais obtidos por análise química dos vidros V11, V22 e V31 (% em massa).

Óxido	V11		V22		V31	
	(teórico)	(experimental)	(teórico)	(experimental)	(teórico)	(experimental)
SiO ₂	42,26	42,24	39,12	38,20	37,18	37,81
Al ₂ O ₃	31,40	31,29	36,41	36,60	34,60	35,38
Na ₂ O	8,79	9,10	11,97	12,19	11,38	11,27
K ₂ O	6,63	6,79	6,13	6,33	5,83	6,20
CaO	1,22	1,35	1,13	1,15	1,07	1,29
TiO ₂	7,16	6,25	3,15	2,84	5,23	4,67
ZrO ₂	2,56	2,66	-	-	-	-
SnO	-	-	2,10	2,30	-	-
ZnO	-	-	-	-	4,71	3,16
Fe ₂ O ₃	-	0,11	-	0,12	-	0,08

Comparando-se os valores teóricos com os experimentais, observa-se que o teor de sódio não sofreu diminuição, sendo este elemento citado pela literatura como volátil durante a fusão de vidros. Já o teor de TiO₂ apresentou um valor menor do que o teórico em todos os casos, indicando uma perda de massa. Da mesma forma o teor de ZnO, em V31, exibiu um valor experimental inferior ao teórico. A análise química mostrou também a presença de ferro em

teores admissíveis, considerando sua influência sobre a transparência e a cor dos vidros. Este elemento, citado para fins práticos como Fe_2O_3 , é proveniente da matéria prima nefelina. Também proveniente da matéria prima nefelina é o CaO em teores consideráveis. Outro fato investigado pela análise química é o teor de Al_2O_3 que se manteve igual ao teórico, indicando que não houve contaminação de Al_2O_3 do cadinho para o vidro.

A análise da composição dos três vidros mostra que V11 é mais rico em óxidos formadores de retículo (SiO_2), enquanto V22 e V31 apresentam maior teor de óxidos modificadores de retículo (Na_2O e K_2O). As proporções molares entre os óxidos formadores, modificadores e anfóteros podem ser utilizadas como parâmetros comparativos entre as formulações dos vidros. A razão $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ é 2,17 para V1 e 1,78 para V2 e V3. Enquanto a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é 0,79 para V1 e 0,64 para V2 e V3.

As curvas de difração de raios-X, comprovando o estado vítreo como resultado do produto de fusão das composições V11, V22 e V31, estão apresentadas na Figura 12. A curva da amostra V31 apresenta um formato diferenciado das outras duas, relativas as amostras V11 e V22. Apesar de ser característica de um material sem ordenamento estrutural, apresenta um “halo” com tendência a um valor angular.

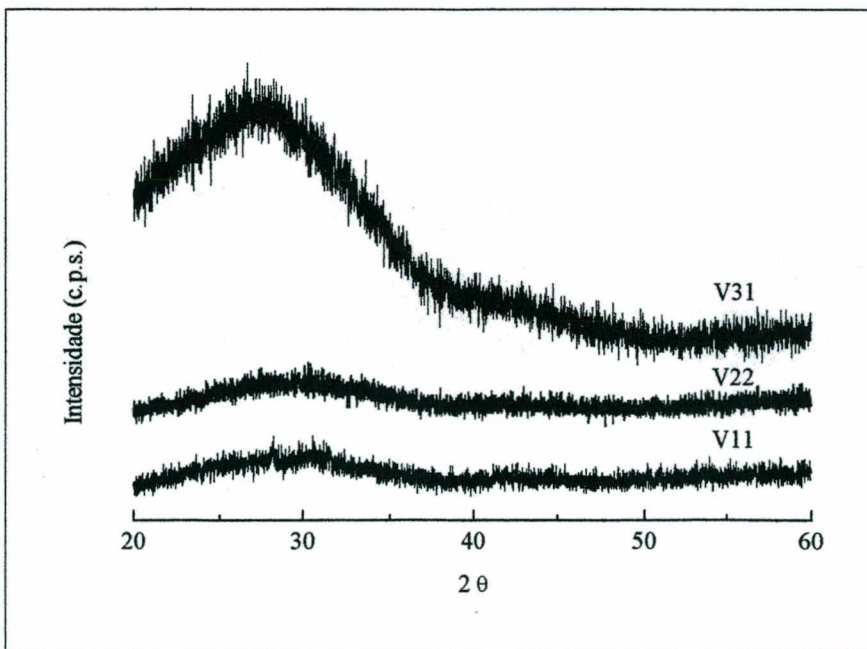


FIGURA 12 – Difratogramas de raios-X dos vidros V11, V22 e V31.

O comportamento térmico dos vidros V11, V22 e V31 pode ser analisado através das curvas de ATD das Figuras 13, 14 e 15, respectivamente. O perfil das curvas manteve-se para cada vidro, tanto para amostras monolíticas (curva cheia) quanto para amostras em forma de pó (curva pontilhada). Em praticamente todas as curvas ocorreu uma subida inicial com posterior descida antes do pico de cristalização, sendo este comportamento atribuído a vidros de alta viscosidade, como os do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. As curvas relativas a amostras em pó foram utilizadas para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e da temperatura de cristalização (T_p), enquanto nas curvas das amostras monolíticas foram lidos apenas os valores de T_p , todos apresentados na Tabela 6. Nesta Tabela constam, também, as diferenças entre T_p das amostras monolíticas e em pó. Em todos os casos ΔT_p não é superior a 8°C , podendo estas pequenas diferenças serem atribuídas a erros experimentais e a eventuais diferenças nas distribuições granulométricas dos pós, apesar de todos os ensaios terem sido executados com pós com tamanho de partícula inferior a $35\ \mu\text{m}$.

TABELA 6 – Valores de T_g e T_p das amostras em pó e monolíticas dos vidros V11, V22 e V31.

Vidro	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_p ($^\circ\text{C}$) (Amostra em pó)	T_p ($^\circ\text{C}$) (Amostra monolítica)	ΔT_p ($^\circ\text{C}$)
V11	715	872	869	3
V22	740	975	967	8
V31	670	905	898	7

No caso das curvas do vidro V11, da Figura 13, observou-se um alargamento do pico de T_p da amostra em pó com relação a monolítica. Além da dificuldade de localizar o máximo de T_p em V11, em torno de 870°C , verificou-se uma tendência a formação de um segundo pico exotérmico, em torno de 1008°C . Este último evento pode estar relacionado com a formação de uma outra fase presente em pequena quantidade. O vidro V11 apresentou um comportamento diferenciado dos vidros V22 e V31, pois o pico de cristalização não se mostrou tão evidente e bem formado quanto nos outros dois casos. Este fato pode ser correlacionado com a sua

composição, mais rica em óxidos formadores, indicando que V11 tem maior dificuldade de cristalizar, ou, em outras palavras, prefere se manter no estado vítreo.

Outro fato a ser evidenciado é a diminuição significativa da altura do pico de cristalização nas amostras monolíticas com relação às amostras em pó, principalmente nas Figuras 14 e 15.

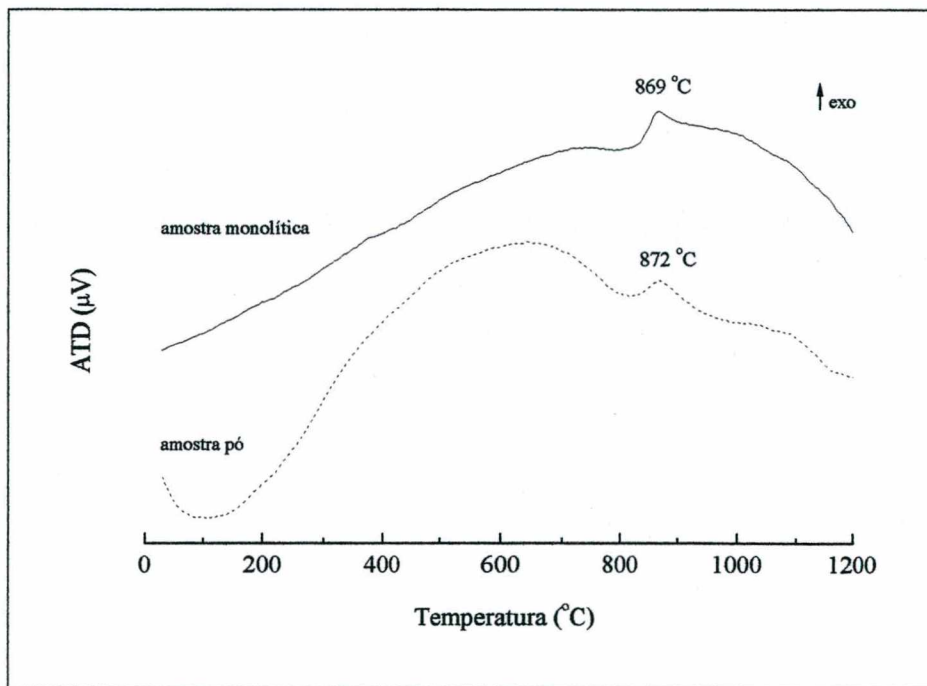


FIGURA 13 - Curvas de ATD do vidro V11, com ensaio realizado com amostra na forma monolítica (linha cheia) e em pó (linha pontilhada).

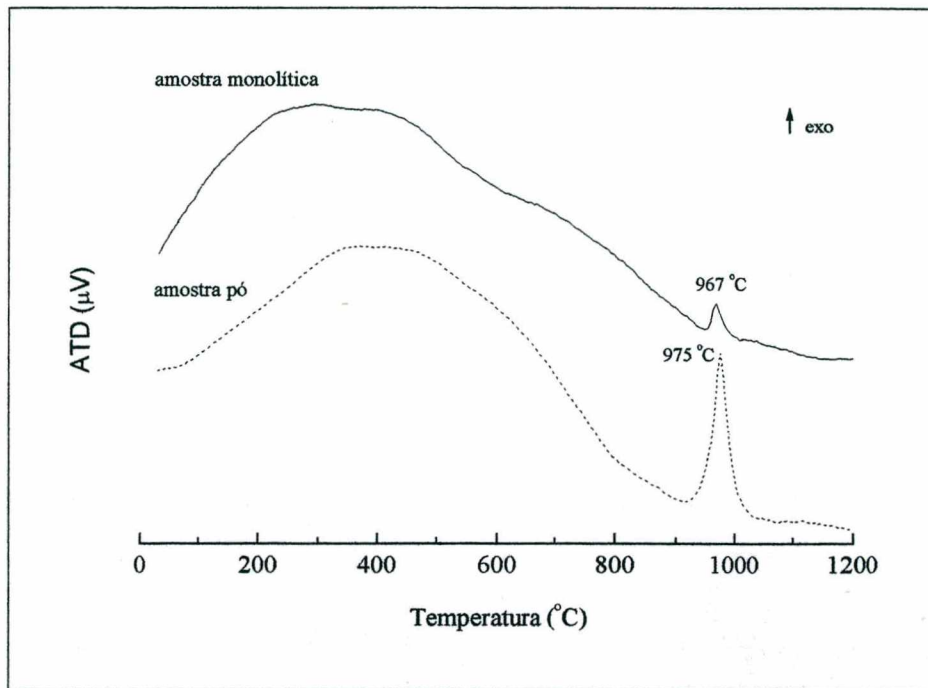


FIGURA 14 - Curvas de ATD do vidro V22, com ensaio realizado com amostra na forma monolítica (linha cheia) e em pó (linha pontilhada).

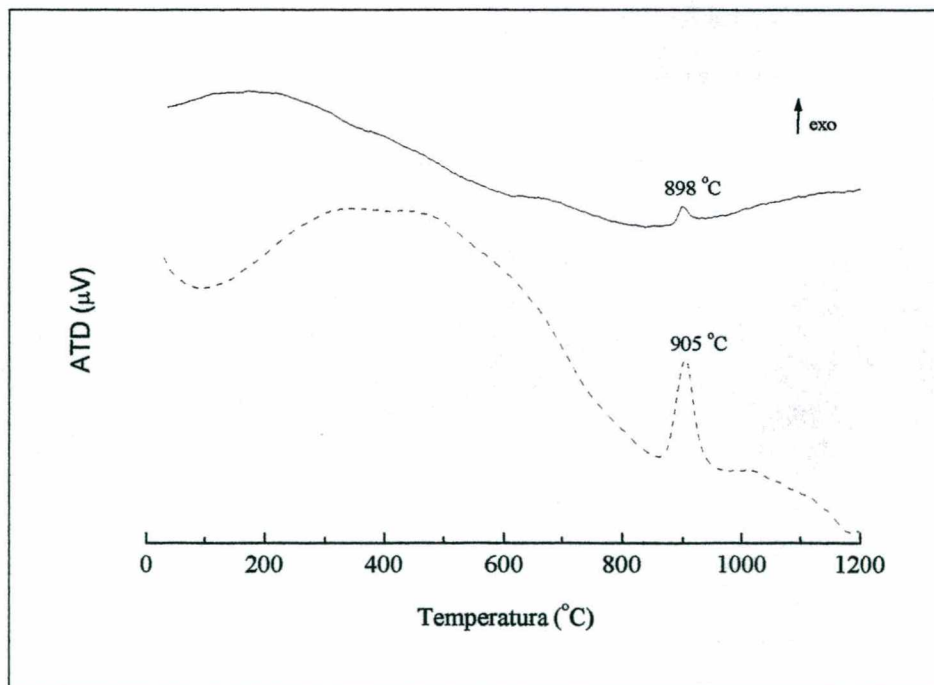


FIGURA 15 - Curvas de ATD do vidro V31, com ensaio realizado com amostra na forma monolítica (linha cheia) e em pó (linha pontilhada).

Este comportamento pode ser atribuído ao mecanismo de nucleação predominante no processo, pois, quando este é superficial, amostras em pó tendem a cristalizar em temperaturas inferiores a amostras monolíticas. Já que o aumento da superfície específica conduz ao aumento da probabilidade de formação dos núcleos, a cristalização pode ocorrer em temperaturas inferiores. A literatura consultada sobre o assunto nem sempre converge em termos de conclusão sobre correlações entre a forma, o tamanho e a localização do pico exotérmico e o mecanismo de nucleação. Alguns autores (RIZKALLA, 1997) afirmam que a cristalização volumétrica é caracterizada por um pico de cristalização estreito com pequeno ΔT , enquanto os estudos realizados por KIM et al. (1989b) mostraram que os mecanismos podem coexistir ao se utilizar pós de granulometria muito fina, chegando a formar um pico de T_p largo o suficiente para ser considerado como dois picos sobrepostos, sendo o primeiro relativo à cristalização superficial e o segundo à cristalização volumétrica.

WENDLANDT (1986) apresenta uma relação entre a área do pico e as variáveis do ensaio (distribuição de tamanho de partícula e empacotamento da amostra). Esta relação propõe que a área A (ΔT versus tempo) é diretamente proporcional à densidade de empacotamento (ρ), ao volume da amostra (V), e ao ΔH (calor de reação) e inversamente proporcional à condutividade térmica (κ) (equação 4.1). Pode-se explicar como as amostras em pó apresentaram um pico exotérmico com área maior do que as monolíticas considerando o fato que o calor de reação é proporcional ao volume cristalizado, e que ao ensaiar o pó, o volume cristalizado tende a aumentar, já que a componente de cristalização superficial aumenta. Analisando a influência da condutividade térmica na área do pico, percebe-se que, ao se usar pó, a condutividade do sistema diminui, em função da presença de ar no meio das partículas de vidro. Porém o impacto desta influência sobre a área do pico ainda não está clara. Todas estas comparações somente são pertinentes se todos os outros parâmetros do ensaio são mantidos constantes.

$$A \propto \frac{\rho V \Delta H}{\kappa} \quad (4.1)$$

Mediante as discussões acima, pode-se interpretar a forte tendência que os vidros V22 e V31 apresentaram à cristalização volumétrica. Explica-se, também, porque V11, apesar de

apresentar uma diferença de apenas 3 °C entre a amostra em forma de pó e a monolítica nas curvas de ATD, não apresenta um comportamento puramente de nucleação volumétrica. O pico de cristalização na curva de V11 apresentou-se bastante largo, o que induz a considerar que a cristalização superficial também poderá ocorrer, associada com o mecanismo volumétrico. A abordagem dada por EL-SHENNAWI et al. (1998) reforça as conclusões encontradas, ao afirmar que os picos exotérmicos de cristalização largos indicam uma pequena propensão à cristalização e/ou uma tendência à cristalização superficial, enquanto picos estreitos indicam uma alta velocidade de cristalização e/ou um processo de cristalização volumétrico. Estes resultados obtidos a partir da análise térmica diferencial serão complementados pelos resultados da análise microestrutural a serem apresentados mais adiante, neste capítulo.

A literatura (TASHIRO, 1985) ressalta a importância do fator composicional para a obtenção de vidros propícios à nucleação volumétrica, a qual pode ser incentivada através da utilização de óxidos modificadores. Tal fato pode ser explicado em função dos cátions modificadores serem pequenos e apresentarem alta intensidade de campo, necessitando de um arranjo mais ordenado de íons oxigênio, que são ânions grandes com intensidade de campo pequena. Desta forma, com os íons pequenos a transição para uma estrutura ordenada pode ocorrer mais facilmente.

4.3 - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS VITROCERÂMICOS

4.3.1- PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS

O processo de cristalização foi realizado em dois estágios: nucleação e crescimento, sendo consideradas as seguintes variáveis: temperatura de nucleação (T_n), temperatura de crescimento (T_c) e tempo de crescimento (t_c). O tempo de nucleação (t_n) foi mantido constante, já que em ensaios preliminares foi constatada sua pouca influência sobre o sistema. Os valores destas variáveis foram escolhidos de acordo com os dados experimentais de T_g e T_p , obtidos a partir das curvas de ATD das amostras em pó, da Tabela 6.

Conforme descrito no item 3.4, o tratamento térmico foi realizado segundo um planejamento de experimentos fatorial 3^3 , ou seja, 3 variáveis em 3 níveis. Das 27 combinações possíveis, executou-se um bloco de 9 experimentos. A Tabela 7 apresenta os valores reais por nível das variáveis T_n , T_c e t_c para os vidros V11, V22 e V31, além do valor de tempo de nucleação (t_n) utilizados para cada composição.

O critério de escolha dos níveis 0, 1 e 2 para os valores de T_c do vidro V11 foi modificado com relação ao critério adotado para os vidros V22 e V31. Nestes dois últimos vidros, o valor médio adotado foi a temperatura do ponto máximo do pico de cristalização, enquanto o ponto de mínimo e de máximo foram as temperaturas de início e fim de formação do pico, respectivamente. Em V11 procedeu-se da seguinte forma: o valor de T_p ($870\text{ }^\circ\text{C}$) foi adotado como nível baixo (0), a temperatura $1008\text{ }^\circ\text{C}$, relativa a uma tendência a formação de um pico, como nível alto (2) e um valor intermediário como nível médio (1). Este ajuste foi necessário em função dos tratamentos térmicos preliminares realizados com V11 indicarem uma dificuldade à cristalização, ou seja, após um ciclo de tratamento térmico a $870\text{ }^\circ\text{C}$, a amostra manteve-se no estado vítreo, o que está de acordo com os comentários a respeito da sua curva de ATD, na qual o evento da cristalização não apresentou-se evidenciado. Optou-se, ainda, neste caso, por ampliar o intervalo de tempo de cristalização, experimentando-se tempos de 30 a 120 minutos, com o objetivo de verificar a evolução da fase cristalina formada.

TABELA 7 – Valores reais dos níveis 0, 1 e 2 para as variáveis Tn, Tc e tc.

	nível	Tn (°C)	Tc (°C)	tc (min)
V11	0	775	850	30
	1	795	930	60
	2	815	1008	120
	tn = 30 min			
	nível	Tn (°C)	Tc (°C)	tc (min)
V22	0	800	925	15
	1	820	975	30
	2	840	1000	60
	tn = 15 min			
	nível	Tn (°C)	Tc (°C)	tc (min)
V31	0	730	860	15
	1	750	905	60
	2	770	950	120
	tn = 15 min			

O bloco de experimentos escolhido para ser executado está descrito na Tabela 8, com as variáveis codificadas e os valores reais entre parêntesis. Cada um dos nove tratamentos térmicos foi designado por uma letra alfabética para facilitar sua identificação, sendo citados pelas respectivas letras no restante do trabalho: A, B, C, D, E, F, G, H e I.

TABELA 8 – Valores codificados e reais das variáveis dos tratamentos térmicos.

Vidro	Tratamento térmico	Nível / Tn (°C)	Nível / Tc (°C)	Nível / tc (min)
V11	A	0 / (775)	0 / (850)	0 / (30)
	B	0 / (775)	1 / (930)	2 / (120)
	C	0 / (775)	2 / (1008)	1 / (60)
	D	1 / (795)	0 / (850)	1 / (60)
	E	1 / (795)	1 / (930)	0 / (30)
	F	1 / (795)	2 / (1008)	2 / (120)
	G	2 / (815)	0 / (850)	2 / (120)
	H	2 / (815)	1 / (930)	1 / (60)
	I	2 / (815)	2 / (1008)	0 / (30)
V22	A	0 / (800)	0 / (925)	0 / (15)
	B	0 / (800)	1 / (975)	2 / (60)
	C	0 / (800)	2 / (1000)	1 / (30)
	D	1 / (820)	0 / (925)	1 / (30)
	E	1 / (820)	1 / (975)	0 / (15)
	F	1 / (820)	2 / (1000)	2 / (60)
	G	2 / (840)	0 / (925)	2 / (60)
	H	2 / (840)	1 / (975)	1 / (30)
	I	2 / (840)	2 / (1000)	0 / (15)

	A	0 / (730)	0 / (860)	0 / (15)
	B	0 / (730)	1 / (905)	2 / (120)
	C	0 / (730)	2 / (950)	1 / (60)
	D	1 / (750)	0 / (860)	1 / (60)
V31	E	1 / (750)	1 / (905)	0 / (15)
	F	1 / (750)	2 / (950)	2 / (120)
	G	2 / (770)	0 / (860)	2 / (120)
	H	2 / (770)	1 / (905)	1 / (60)
	I	2 / (770)	2 / (950)	0 / (15)

4.3.2 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS VITROCERÂMICOS

Cada uma das amostras monolíticas submetidas aos tratamentos térmicos descritos na Tabela 8 foi caracterizada por difração de raios-X (DRX). Os difratogramas das séries V11, V22 e V31 estão apresentados nas Figuras 16, 17 e 18, respectivamente, sendo identificados pelas letras alfabéticas que denotam as condições dos tratamentos térmicos.

A análise dos difratogramas da Figura 16 indica que os tratamentos térmicos realizados no vidro V11, de forma geral, não foram capazes de favorecer a formação da fase cristalina. Praticamente todas as curvas apresentam a característica de material vítreo, com exceções dos casos dos tratamentos térmicos B e F. Nestes casos, a única fase cristalina identificada foi a nefelina $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ (JCPDS 9-338). Em B, observaram-se picos mal formados, indicando o início da formação dos cristais, além de se verificar a presença de praticamente todos os picos relativos à fase nefelina. Enquanto em F, ocorreu um crescimento preferencial de dois picos em $2\theta = 21$ ($d = 4,22 \text{ \AA}$) e $2\theta = 42,8$ ($d = 2,11 \text{ \AA}$) relativos às orientações cristalográficas (002) e (004), respectivamente. O tratamento térmico F favoreceu o aparecimento de todos os picos da

fase nefelina, porém com as intensidades relativas diferentes do padrão cristalográfico JCPDS. Vale evidenciar que o tratamento térmico F, que favoreceu a cristalização de forma diferenciada, foi realizado na temperatura de cristalização de 1008 °C por 120 minutos, ou seja, o nível 2 destas duas variáveis. Este resultado justifica a escolha da temperatura de 1008 °C para o tratamento térmico, já que a análise minuciosa da curva de ATD (Figura 13) havia indicado que em torno desta temperatura ocorre um evento exotérmico, mesmo que seja difícil de ser detectado. Justifica, também, a escolha de tempo de cristalização de 120 minutos, pois em tempos menores não foi detectado o aparecimento de fases cristalinas.

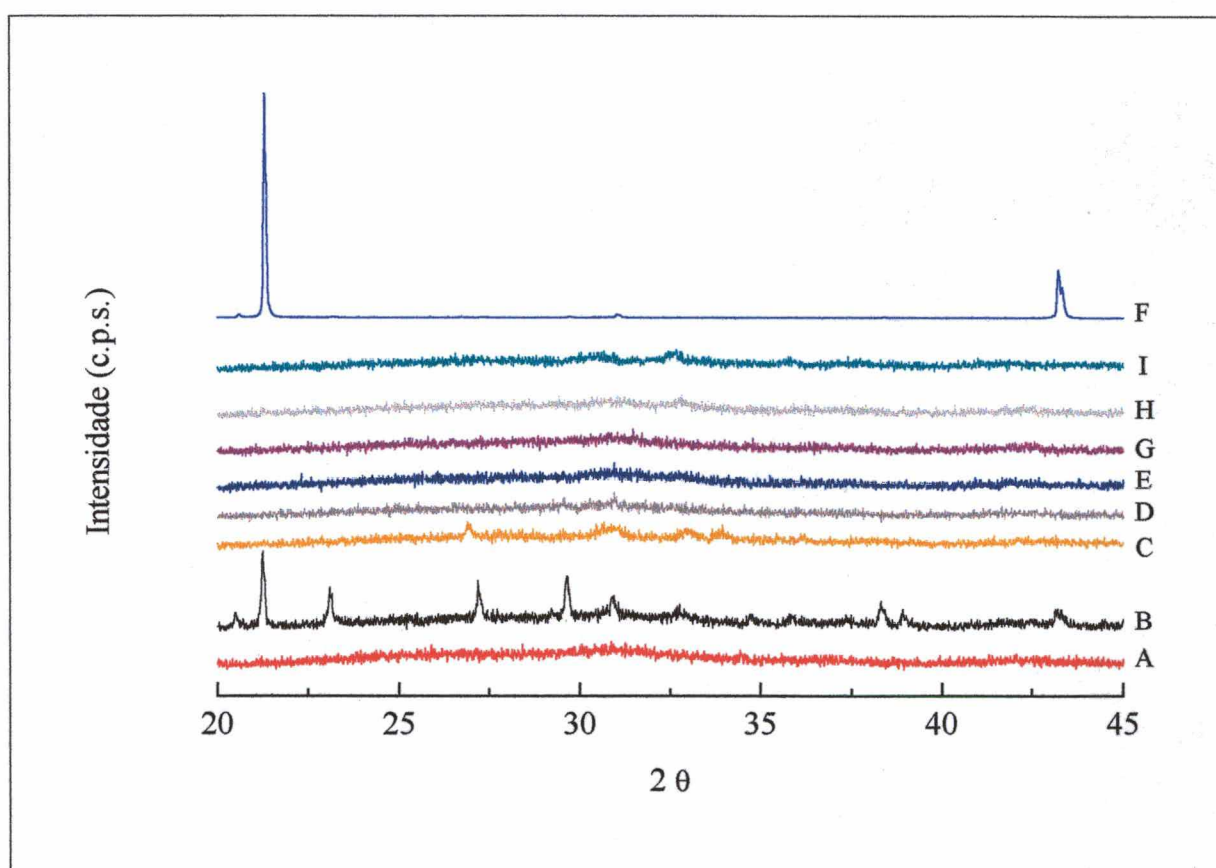


FIGURA 16 – Difratomogramas de raios-X dos vitrocerâmicos obtidos por diferentes tratamentos térmicos no vidro V11.

A análise dos difratogramas da série V22, Figura 17, permite observar que todos os tratamentos térmicos favoreceram o aparecimento da fase cristalina nefelina $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$

(JCPDS 9-338), com exceção do tratamento térmico A. Nos casos dos difratogramas dos tratamentos térmicos B, C, D, E, G e I, a intensidade relativa dos picos está de acordo com o padrão cristalográfico, apresentando, porém, uma relação pico/"background" menor do que os difratogramas F e H. Nos casos F e H, difratogramas que foram colocados em escala diferenciada na Figura 17, as intensidades relativas não estão de acordo com o padrão JCPDS e observa-se um crescimento preferencial dos picos relativos (002) e (004), da mesma forma que na série V11. As condições de tratamento térmico F e H estão associadas aos níveis médio (820 °C) e alto (840 °C) da variável temperatura de nucleação, aos níveis médio (975 °C) e alto (1000 °C) da variável temperatura de cristalização e níveis médio (30 minutos) e alto (60 minutos) da variável tempo de nucleação. Ou seja, condições de temperaturas e tempos maiores favoreceram o crescimento preferencial dos picos relativos às orientações (001), relacionados com o eixo "z" da célula cristalina hexagonal da nefelina.

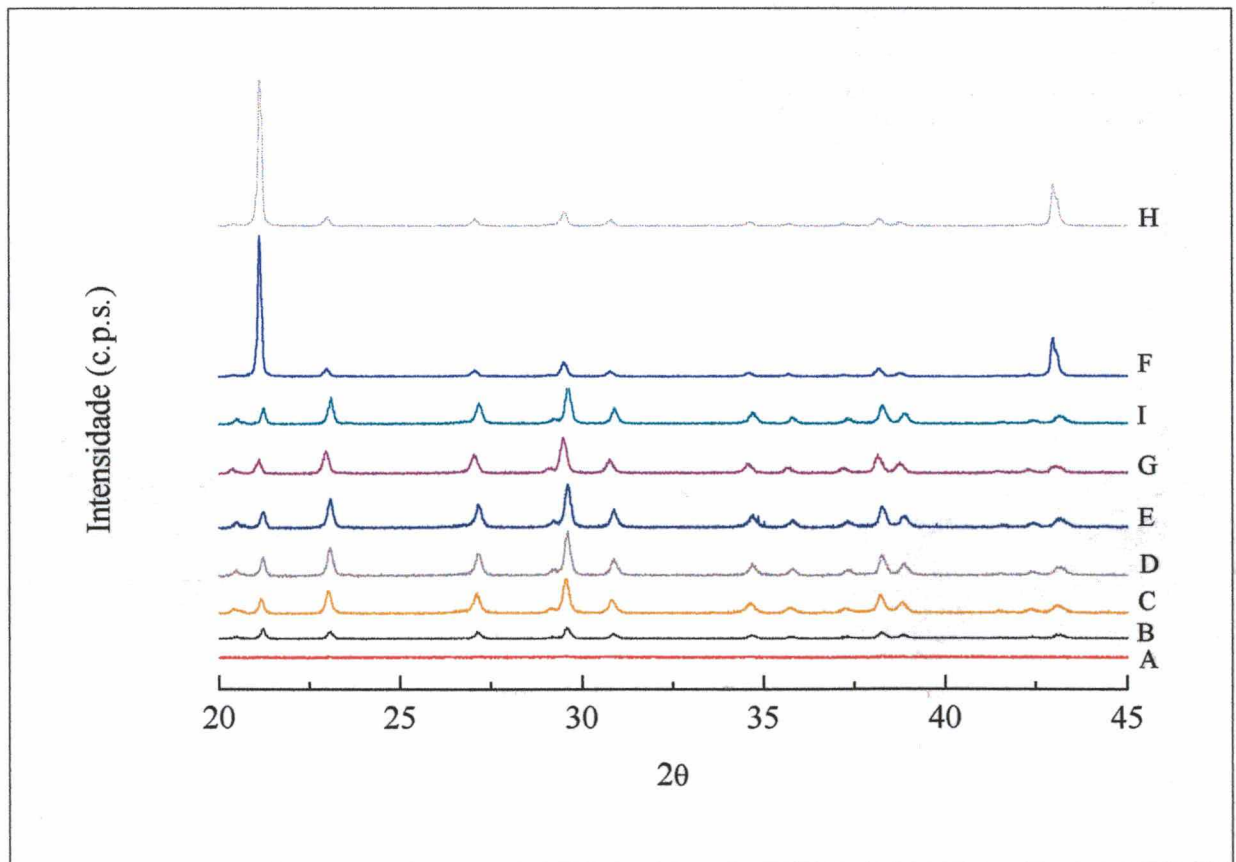


FIGURA 17 – Difratogramas de raios-X dos vitrocerâmicos obtidos por diferentes tratamentos térmicos no vidro V22.

Os difratogramas da série V31, Figura 18, apresentaram um comportamento similar ao descrito na série V22. É interessante evidenciar que na série V31 todos os tratamentos térmicos favoreceram o aparecimento da fase cristalina nefelina, sendo C, G e I os casos de maior intensidade de picos e maior relação entre o pico relativo a fase cristalina e o background. Também nesta série ocorreu o crescimento preferencial das orientações (002) e (004). Os tratamentos térmicos C e I, nos quais verificaram-se picos mais intensos, estão associados com o maior nível de temperatura de cristalização (950 °C), e o G com o nível inferior de Tc (860 °C), mas com o nível superior de tc (120 minutos).

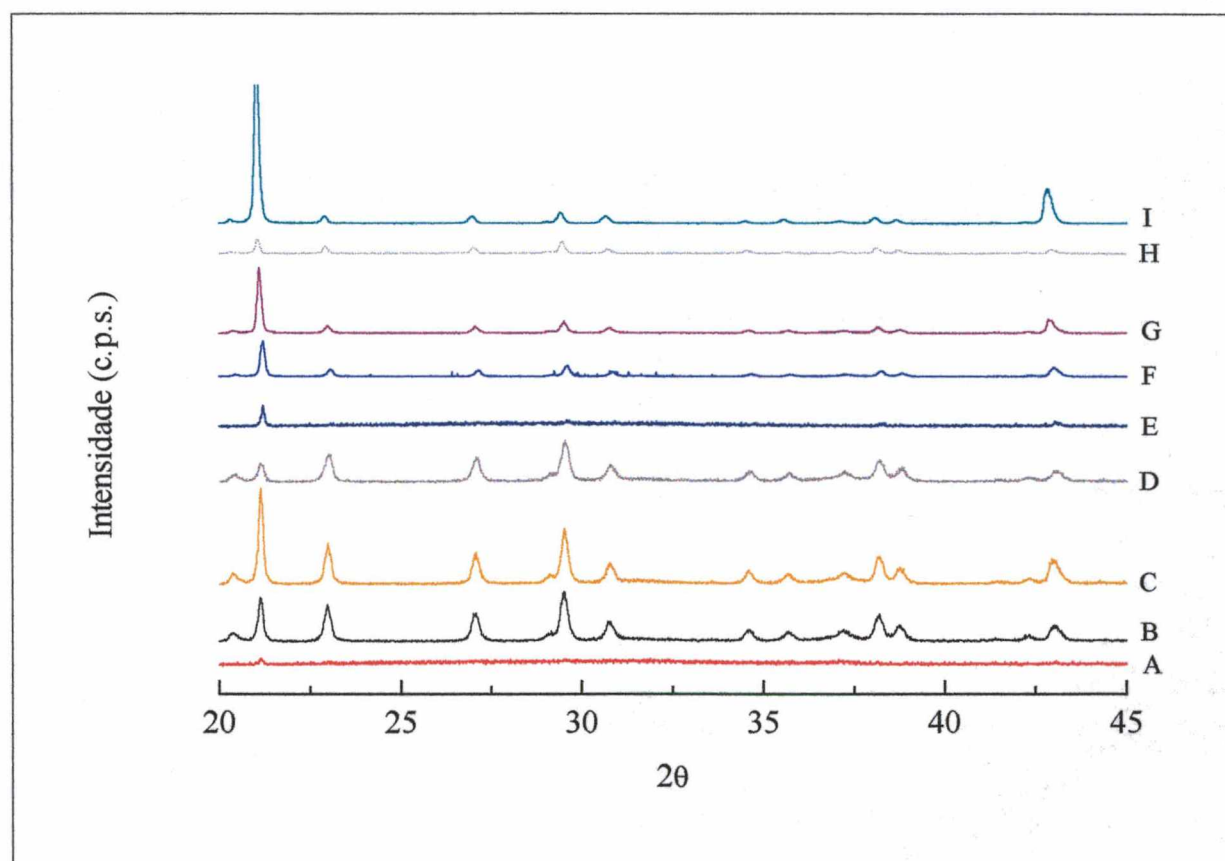


FIGURA 18 – Difratogramas de raios-X dos vitrocerâmicos obtidos por diferentes tratamentos térmicos no vidro V31.

A evolução das curvas apresentadas nas Figuras 16, 17 e 18 indicou uma tendência de se obter difratogramas com uma maior relação pico/background em situações de maior T_c , de forma geral, a variável T_n não mostrou ter grande impacto neste tipo de resultado. Vale lembrar que, como todas as amostras apresentaram crescimento preferencial do eixo “c” da célula cristalina, não se deve relacionar diretamente a altura do pico com a cristalinidade, conclusão esta que será confirmada após a discussão dos resultados apresentados nos itens 4.5.2 e 4.5.3 deste capítulo.

Outro fato relevante nestes difratogramas é quanto à forma dos picos, já que o alargamento pode ser um indicativo de um tamanho de cristalito pequeno. Os estudos a respeito de métodos e medidas de tamanho de cristalito nas amostras serão apresentados neste capítulo no item 4.4.

Para melhor caracterizar a fase cristalina formada no vitrocerâmico, realizou-se também ensaios de DRX em algumas amostras em forma de pó. Para tanto, foram escolhidas amostras que apresentaram um comportamento típico de material bem cristalizado, ou seja, com uma boa relação de intensidade pico/”background”. Dentre os vários tratamentos térmicos onde ocorreu um evidente crescimento preferencial do plano cristalográfico (002), o caso V31 I foi mais significativo. A Figura 19 compara os difratogramas da amostra V31 I, em forma de pó e monolítica. Conforme era previsto, no primeiro (amostra em forma de pó) estão presentes todos os picos pertinentes às orientações cristalográficas, com suas intensidades relativas de acordo com o padrão JCPDS da nefelina, pois o pó favorece as reflexões dos diversos “ hkl ” das partículas. O estudo foi realizado, porém, na amostra monolítica onde o formato dos picos não é influenciado pelos efeitos de moagem, que introduz tensões no reticulado cristalino, as quais podem ser percebidas pela leve distorção e assimetria dos picos na amostra em pó, conforme evidenciado no detalhe ampliado da figura 19.

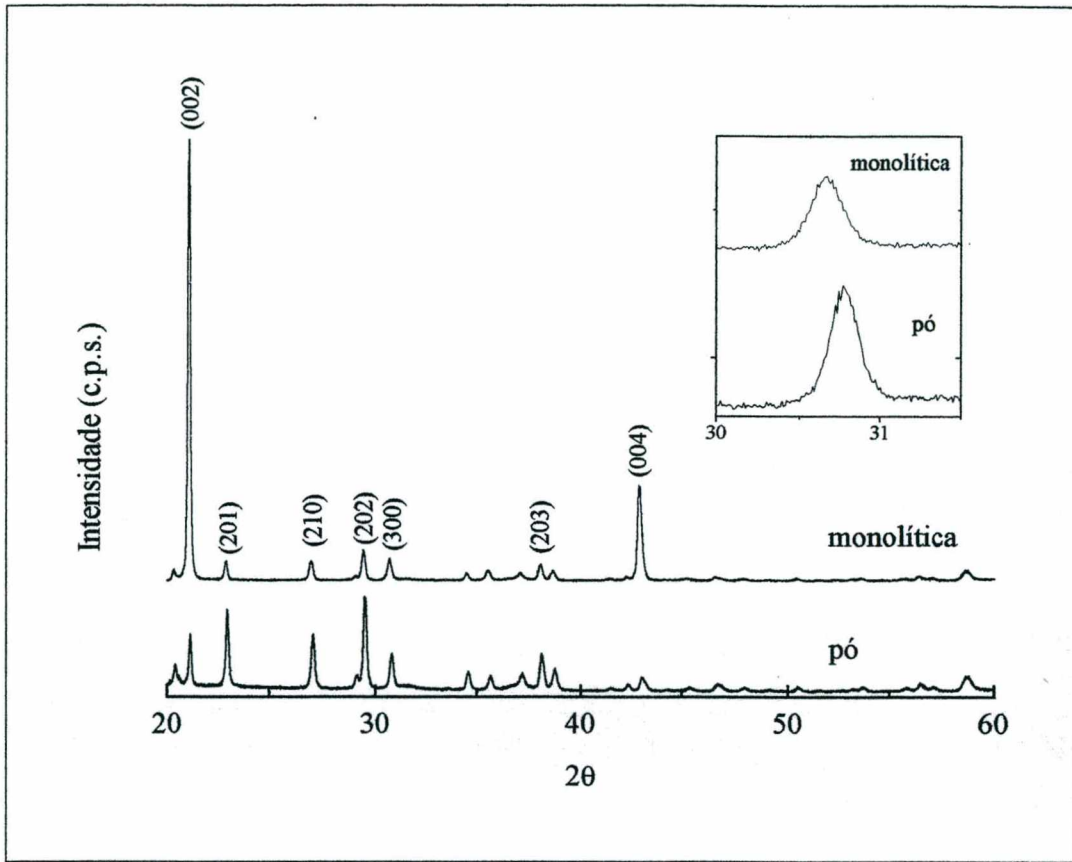


FIGURA 19 – Difratoformas de raios-X de V31 após o tratamento térmico I, comparando amostra monolítica com amostra em forma de pó.

No item 3.1 foi relatada a pesquisa de outras matérias-primas, além da nefelina Sibelco, como possibilidades para obtenção de vitrocerâmicos. Para verificar a viabilidade de uso das matérias-primas nefelina Norelco e nefelina da Bahia, estas foram testadas da mesma forma que a nefelina Sibelco, nas mesmas proporções, segundo a composição V31. Os vidros obtidos, designados VC31 e VB31, originados respectivamente a partir da nefelina Norelco e da Bahia, foram submetidos ao tratamento térmico I, sob as mesmas condições que o vidro V31. Os difratogramas dos vitrocerâmicos obtidos a partir das amostras monolíticas de VC31-I e VB31-I podem ser comparados com V31-I na Figura 20.

A análise química das matérias-primas (Tabela 1) indicou que as nefelinas Norelco e Sibelco são similares, quanto a elementos químicos e fases presentes, enquanto a nefelina da Bahia possui Fe_2O_3 na sua composição. Apesar da única fase cristalina desenvolvida nos três casos ter sido a nefelina, a composição química influenciou diretamente no desenvolvimento do

vitrocerâmico originado a partir de cada uma delas. É evidente como os difratogramas das amostras V31-I e VC31-I são similares, com a mesma característica de crescimento preferencial das orientações (002) e (004), enquanto o difratograma de VB31-I não apresenta uma contagem de fundo de escala (relação pico/"background") intensa. O vitrocerâmico obtido a partir da nefelina da Bahia (VB31-I) demonstra, pelo seu difratograma, uma quantidade residual de fase vítrea superior aos vitrocerâmicos obtidos com as nefelinas Sibelco e Norelco, além de se diferenciar no formato dos picos, indicando uma menor organização das unidades cristalinas.

Este estudo comparativo mostrou que é possível obter vitrocerâmico a partir de nefelinas de diferentes procedências, porém as características de cada matéria prima influenciam diretamente na formação da estrutura cristalina, além, de influenciarem em outras características e propriedades, tais como coloração, transparência e densidade. Entretanto, é possível introduzir uma etapa de beneficiamento na extração da nefelina da Bahia (separação magnética e flotação), com o objetivo de diminuir o teor de ferro e viabilizar seu uso na indústria vidreira.

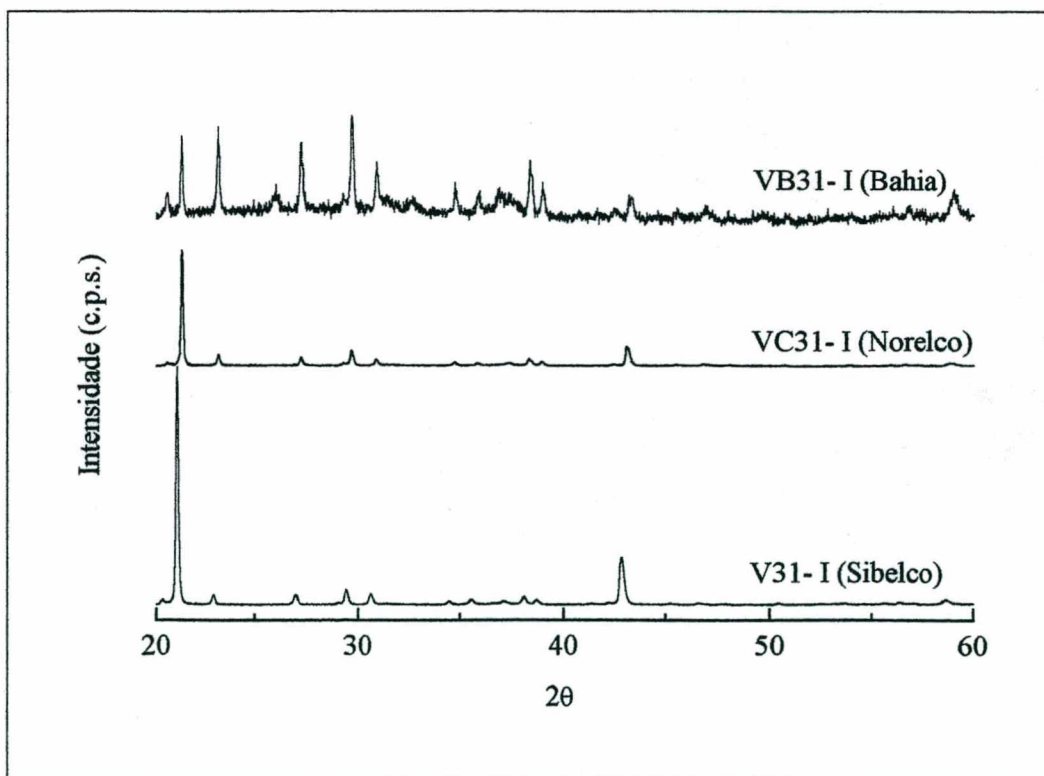


FIGURA 20 – Difratogramas de raios-X dos vitrocerâmicos V31-I, VC31-I e VB31-I.

4.3.3 – DENSIDADE E MICRODUREZA DOS VIDROS E VITROCERÂMICOS

Os ensaios de densidade (ρ) e microdureza HV foram realizados com o objetivo de avaliar as propriedades dos vitrocerâmicos, obtidos nos diferentes tratamentos térmicos, com relação aos vidros de origem V11, V22 e V31. As medidas possibilitaram, também, a comparação dos tratamentos térmicos entre si e o estudo da influência das variáveis de processo nas propriedades finais.

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados de medição de densidade (g/cm^3) e de microdureza HV (GPa) para os vidros e vitrocerâmicos das séries V11, V22 e V31. Nesta Tabela constam os valores médios das medidas e as respectivas incertezas de medição para uma confiabilidade de 95% (GONÇALVES, 1997). As incertezas de medição de microdureza variaram entre 0,1 e 0,4 GPa, o que pode ser considerado satisfatório, tendo a carga de 100 g utilizada favorecido uma menor dispersão de resultados. Isto ocorre em função da dependência entre a carga e a relaxação elástica existente após a aplicação da carga. Já que a relaxação está sempre presente, ela se torna proporcionalmente maior em cargas pequenas (ROESKY, 1991).

TABELA 9 – Resultados de medição de densidade e microdureza das séries V11, V22 e V31.

		T_N (°C)	T_C (°C)	t_c (min)	ρ (g/cm^3)	Microdureza HV (GPa)
V11	Vidro	-	-	-	$2,572 \pm 0,003$	$5,7 \pm 0,1$
	A	0 / 775	0 / 850	0 / 30	$2,611 \pm 0,002$	$5,8 \pm 0,2$
	B	0 / 775	1 / 930	2 / 120	$2,641 \pm 0,004$	$6,4 \pm 0,3$
	C	0 / 775	2 / 1008	1 / 60	$2,617 \pm 0,001$	$6,0 \pm 0,2$
	D	1 / 795	0 / 850	1 / 60	$2,632 \pm 0,002$	$6,1 \pm 0,2$
	E	1 / 795	1 / 930	0 / 30	$2,642 \pm 0,005$	$6,2 \pm 0,2$
	F	1 / 795	2 / 1008	2 / 120	$2,616 \pm 0,004$	$6,2 \pm 0,2$
	G	2 / 815	0 / 850	2 / 120	$2,637 \pm 0,003$	$6,1 \pm 0,2$
	H	2 / 815	1 / 930	1 / 60	$2,621 \pm 0,000$	$6,4 \pm 0,2$
	I	2 / 815	2 / 1008	0 / 30	$2,584 \pm 0,008$	$5,2 \pm 0,3$

V22	Vidro	-	-	-	$2,564 \pm 0,005$	$5,9 \pm 0,2$
	A	0 / 800	0 / 925	0 / 15	$2,56 \pm 0,02$	$5,4 \pm 0,3$
	B	0 / 800	1 / 975	2 / 60	$2,687 \pm 0,005$	$7,0 \pm 0,4$
	C	0 / 800	2 / 1000	1 / 30	$2,700 \pm 0,002$	$7,1 \pm 0,4$
	D	1 / 820	0 / 925	1 / 30	$2,699 \pm 0,001$	$6,8 \pm 0,3$
	E	1 / 820	1 / 975	0 / 15	$2,699 \pm 0,002$	$7,5 \pm 0,2$
	F	1 / 820	2 / 1000	2 / 60	$2,706 \pm 0,001$	$7,8 \pm 0,4$
	G	2 / 840	0 / 925	2 / 60	$2,684 \pm 0,003$	$7,3 \pm 0,3$
	H	2 / 840	1 / 975	1 / 30	$2,701 \pm 0,004$	$7,3 \pm 0,2$
	I	2 / 840	2 / 1000	0 / 15	$2,690 \pm 0,002$	$7,4 \pm 0,2$
V31	Vidro	-	-	-	$2,602 \pm 0,000$	$5,3 \pm 0,2$
	A	0 / 730	0 / 860	0 / 15	$2,638 \pm 0,002$	$5,4 \pm 0,2$
	B	0 / 730	1 / 905	2 / 120	$2,748 \pm 0,004$	$7,4 \pm 0,2$
	C	0 / 730	2 / 950	1 / 60	$2,751 \pm 0,001$	$6,9 \pm 0,2$
	D	1 / 750	0 / 860	1 / 60	$2,745 \pm 0,004$	$7,4 \pm 0,2$
	E	1 / 750	1 / 905	0 / 15	$2,736 \pm 0,002$	$7,4 \pm 0,3$
	F	1 / 750	2 / 950	2 / 120	$2,747 \pm 0,002$	$6,5 \pm 0,3$
	G	2 / 770	0 / 860	2 / 120	$2,723 \pm 0,001$	$8,1 \pm 0,3$
	H	2 / 770	1 / 905	1 / 60	$2,667 \pm 0,001$	$7,5 \pm 0,3$
	I	2 / 770	2 / 950	0 / 15	$2,731 \pm 0,000$	$8,1 \pm 0,2$

Os resultados mostraram que os tratamentos térmicos provocaram um aumento significativo nos valores de microdureza, com relação aos vidros de origem, nas séries V22 e V31. A análise de variância (ANOVA), aplicada de forma comparativa entre as três séries, permitiu afirmar que a série V11 se distinguiu da série V22, assim como da V31, enquanto as duas últimas demonstraram um comportamento similar, pois os valores de microdureza atingidos

após os tratamentos térmicos oscilaram dentro do mesmo intervalo. Os resultados da ANOVA constam do Apêndice I. Para um nível de probabilidade de 95%, observou-se que nenhuma das variáveis foi significativa para os tratamentos da série V11. A diminuição do valor de microdureza do tratamento I, abaixo do valor do vidro V11, identifica anomalias no seu comportamento. Na série V22 foi observada significância para Tn e Tc, e na série V31, Tn foi o fator de maior impacto. Outro fato a ser considerado é que os valores de microdureza da série V22 mantiveram-se mais estáveis, denotando que o processo de cristalização foi mais facilmente controlável neste vidro. A análise das interações de segunda ordem entre os três fatores, Tn, Tc e tc, foi dificultada em função de não terem sido realizados todos os 27 experimentos do projeto fatorial, estando estas interações confundidas com o erro experimental. Como consequência, o caráter quantitativo do impacto dos fatores não pode ser realizado. Porém, considerando-se a otimização prévia do teor de agentes nucleantes e que os experimentos foram realizados em condições similares (mesmo critério) de níveis para Tn, Tc e tc, foi possível atingir uma resposta qualitativa, já que a quantificação dos efeitos de uma variável é um caso particular da análise qualitativa (WINER, 1971). Ou seja, conseguiu-se identificar as variáveis Tc e Tn, como as de maior impacto na propriedade microdureza na série V22, e esta, como a série de comportamento mais estável.

A comparação entre os tratamentos térmicos de uma mesma série, através da ANOVA, permitiu identificar como preferenciais os casos V11-F, V22-F ou V22-H e V31-I, considerados como os melhores resultados. Na série V31 percebeu-se que, maiores temperaturas de cristalização juntas à maiores tempos de cristalização, ocasionaram a queda de microdureza, provavelmente devido à redissolução dos cristais.

A propriedade densidade mostrou ser menos influenciada pelas variáveis de tratamento térmico do que a microdureza. Isto pode estar relacionado com a metodologia de medição utilizada, já que a imersão de amostras pequenas em água pode levar à uma falta de sensibilidade da medida. De forma geral, a série V11 apresentou valores de densidade inferiores aos da série V22 e V31. Além disso, no caso da densidade, ao contrário da microdureza, não foi observada diferença significativa entre os diferentes tratamentos, já que as diferenças configuram-se dentro do intervalo de incerteza de medição. Este fato pode ser explicado em função de uma maior característica vítrea de V11, que apresenta uma formulação rica em óxidos formadores, conforme já foi comentado na discussão dos itens anteriores, enquanto V22 e V31 apresentaram uma maior tendência a cristalização. Como a estrutura cristalina é mais organizada que a vítrea,

propiciando um maior empacotamento atômico, é natural que os valores de densidade aumentem à medida que a cristalinidade aumente no vitrocerâmico.

A nefelina apresenta densidade menor que os feldspatos, em função do maior espaçamento existente dentro do conjunto de tetraedros de SiO_2 . Mas, comparando-se os valores experimentais de ρ com os valores teóricos, observa-se que alguns tratamentos térmicos atingiram valores de densidade próximos a $2,75 \text{ g/cm}^3$, o que mostra que a estrutura da nefelina sintetizada é muito mais densa que a natural. Este valor de alta densidade pode estar associado ao alto grau de ordenamento da estrutura cristalina e do alto grau de empacotamento das unidades entre si. Outro ponto a ser considerado, como provável influência no aumento de empacotamento da estrutura, é que apesar da fórmula teórica da nefelina considerar somente a presença de Na e K nos interstícios da estrutura, é de se supor que o Ca presente ocupe eventualmente este sítio também, embora esteja presente em pequena quantidade e seja um cátion bivalente. Como o raio iônico do Ca ($1,06 \text{ \AA}$) é inferior ao do K ($1,33 \text{ \AA}$), ele também pode entrar nos interstícios dos tetraedros de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Desta forma, a presença dos átomos de Ca e K junto ao de Na aumenta o empacotamento da estrutura.

Os vitrocerâmicos de nefelina atingiram valores de microdureza similares aos de sistemas reconhecidos pelo alto grau de dureza, como os Silceram (MANFREDINI et al., 1997) e os do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ROESKY, 1991). A propriedade de microdureza desempenha um papel complementar quando estudada juntamente com a resistência ao desgaste abrasivo e resistência à flexão, enfocando, assim, uma área de atuação definida e com grandes possibilidades de uso dos vitrocerâmicos, como material de construção civil. Para este tipo de estudo é necessário porém, a produção de amostras de vitrocerâmico em maior escala que a laboratorial.

4.3.4 – ANÁLISE DILATOMÉTRICA DOS VIDROS E VITROCERÂMICOS

Com o objetivo de caracterizar o comportamento em função da temperatura dos materiais obtidos, realizaram-se os ensaios dilatométricos nos vidros V11, V22 e V31 (Figura 21). Para comparar o comportamento do vidro com o vitrocerâmico originado por tratamento térmico, foram ensaiadas as amostras V11-F, V22-H e V31-I. A escolha destas amostras baseou-se nos resultados de microdureza e densidade, onde se distinguiram dos demais tratamentos. A Tabela 10 resume os valores dos coeficientes de dilatação térmica linear, medidos no intervalo de 25 a 325 °C, (α_{25-325}) e as temperaturas de amolecimento (T_w) dos vidros e vitrocerâmicos.

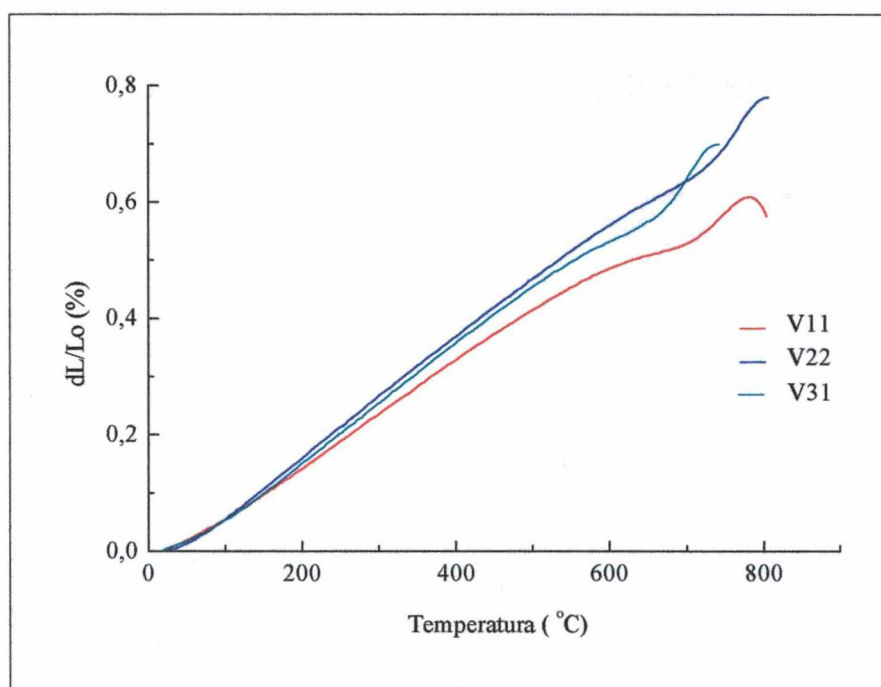


FIGURA 21 - Curvas dilatométricas dos vidros V11, V22 e V31.

A análise da Figura 21 mostra o comportamento diferenciado dos três vidros V11, V22 e V31, onde o vidro V11 apresenta um valor de α inferior aos vidros V22 e V31, como consequência do menor teor de álcalis presente na sua formulação. Como a dilatação térmica é dependente da força de ligação entre os átomos, à medida que aumenta o teor de álcali, as

ligações dos tetraedros de sílica se fragilizam, quebrando as ligações dos oxigênios pontes e aumentando o coeficiente de expansão térmica (VARSHNEYA, 1994). As ligações Si-O possuem caráter covalente e são mais fortes do que as ligações Na-O ou K-O, que possuem caráter iônico, assim, o coeficiente de expansão aumenta gradativamente quando as forças eletrostáticas entre os cátions e os ânions diminuem (OMAR et al., 1991). Os agentes nucleantes podem apresentar um efeito pronunciado na dilatação térmica, pois o Ti^{4+} e o Zr podem atuar como formadores ou modificadores de retículo. O Ti^{4+} ao ocupar o sítio do Si^{4+} introduz ligações mais fracas, facilmente rompidas pelos álcalis. Desta forma, é possível explicar os diversos motivos pelo qual o vidro V11 possui menor coeficiente de dilatação térmica, já que é a formulação com o maior teor de TiO_2 .

Tabela 10 - Valores de α_{25-325} e T_w dos vidros e vitrocerâmicos.

	V11	V11-F	V20	V20-H	V31	V31-I
$\alpha_{(25-325)} (10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	85,3	91,2	97,2	107,4	91,7	95,6
$T_w (^\circ\text{C})$	780	839	805	1124	739	1091

Comparando-se as medidas de α dos vidros com a dos respectivos vitrocerâmicos originados por tratamento térmico, percebe-se um aumento destes valores nas três situações. Este aumento não deve ser ignorado, mas não é tão pronunciado a ponto de provocar o desenvolvimento de tensões internas relativas ao aumento de cristalinidade, pois os valores mantiveram-se no mesmo intervalo. A literatura é clara ao afirmar que é raro o vidro e o vitrocerâmico apresentarem o mesmo valor de expansão térmica (STRNAD, 1986). Segundo ZARZYCKI (1982), esta propriedade depende da natureza dos átomos e do ordenamento a curta distância, então, no caso do vidro residual ter a mesma composição da fase cristalina, como o vitrocerâmico de nefelina, é provável que ambos tenham um valor muito próximo de α .

Outro aspecto interessante nas curvas de dilatação dos vitrocerâmicos V22-H e V31-I é que não foi observada a mudança de inflexão relativa à T_g , tão bem apontada nas curvas na Figura 21. Isto indica um comportamento mais próximo de um material cristalino do que de um

vítreo. Além disso, o aumento dos valores de T_w dos vitrocerâmicos V22-H e V31-I em relação aos vidros, ressalta a sua característica de suportar temperaturas de trabalho até em torno de 1100 °C, com pouca deformação dimensional.

4.3.5 – ANÁLISE DE INFRAVERMELHO DOS VIDROS E VITROCERÂMICOS

A técnica de espectroscopia de infravermelho (IV) foi utilizada para analisar o comportamento dos vitrocerâmicos quanto à evolução de fases e, de forma comparativa, para evidenciar as diferenças de comportamento quanto à cristalização das três séries. De cada série, foram analisadas três amostras: o vidro e duas outras em diferentes estágios de cristalinidade. Os resultados das séries V11, V22 e V31 estão apresentados nas Figuras 22, 23 e 24, respectivamente, as quais apontam algumas tendências de mesmas características para as três séries e outras particulares para cada uma. Comparando-se os espectros obtidos com o padrão da fase nefelina (SADTLER, 1980), verificou-se que o formato e as posições dos picos estão muito próximos, com ligeiros deslocamentos dos picos secundários. Conforme citado na revisão bibliográfica, o espectro de materiais vítreos é influenciado fortemente pelas ligações dos formadores de retículo, sendo a influência dos outros íons captadas dentro da própria banda, nos seus deslocamentos ou desdobramentos.

Nos espectros experimentais a banda mais intensa ocorreu em torno de 960 cm^{-1} , relativa ao estiramento assimétrico ν (SiOSi). A segunda banda mais intensa está em 430 cm^{-1} e é relativa a vibrações de deformação da ligação δ (OSiO), assim como a banda em 690 cm^{-1} é relativa a δ (SiOSi) (NAKAMOTO, 1986). De modo geral, os espectros das amostras após tratamento térmico apresentaram picos mais estreitos e melhor definidos, além de aparecerem desdobramentos dos picos principais.

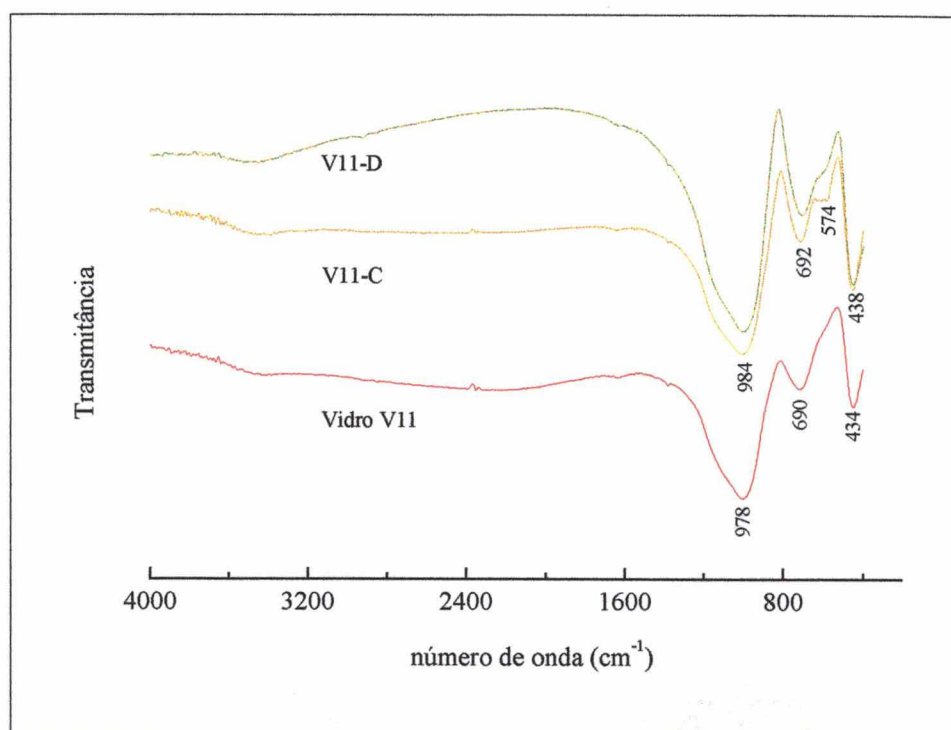


FIGURA 22 - Espectros de IV do vidro V11, V11-C e V11-D.

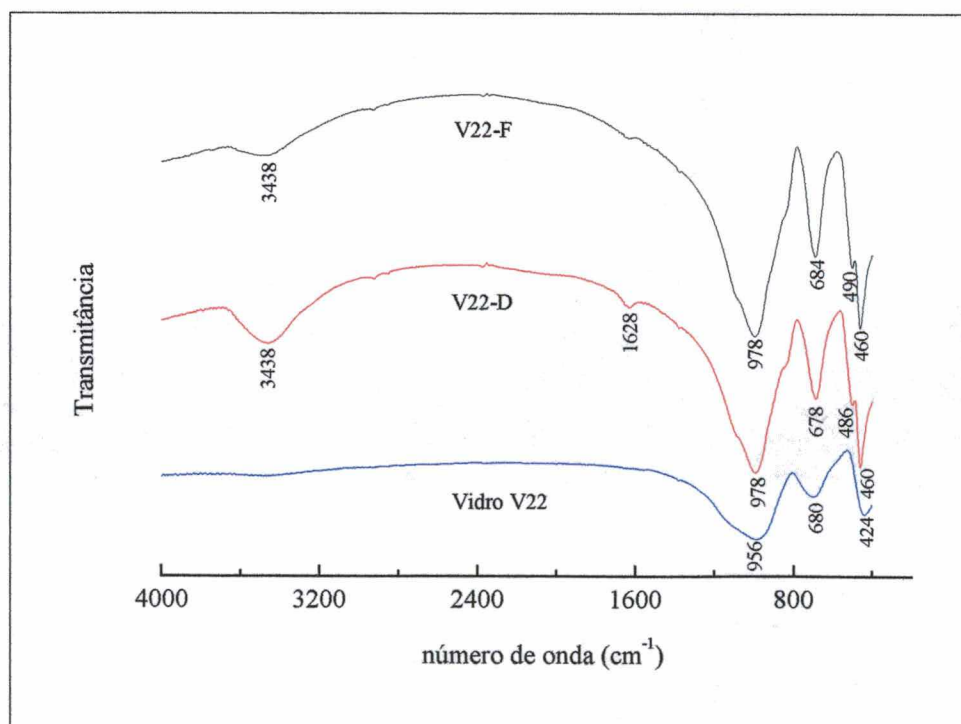


FIGURA 23 - Espectros de IV do vidro V22, V22-D e V22-F.

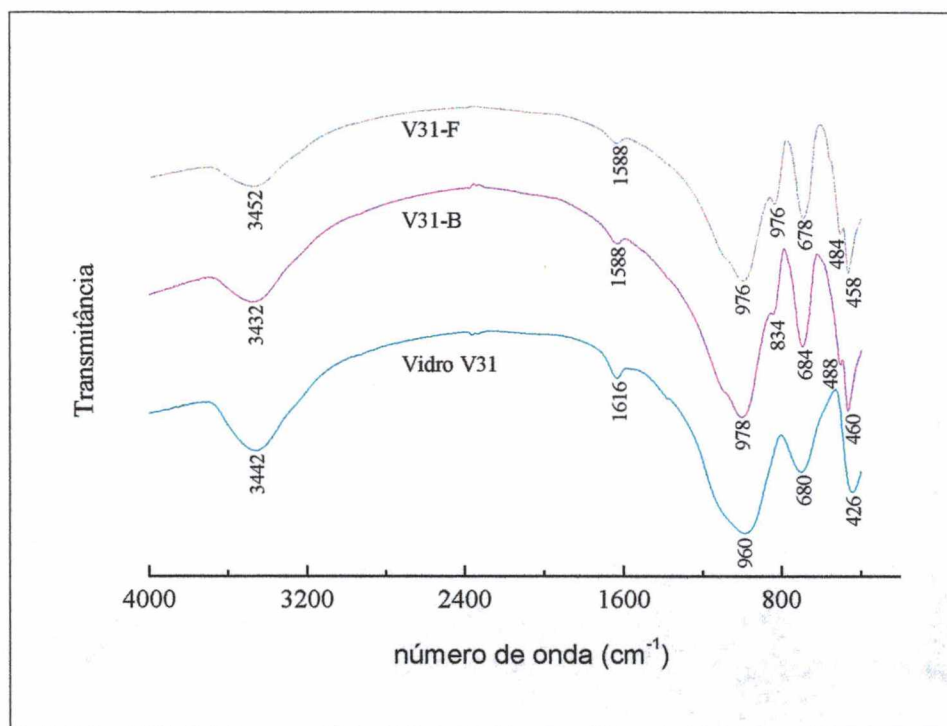


FIGURA 24 – Espectros de IV do vidro V31, V31-B e V31-F.

A Figura 22 evidencia que não houve uma mudança significativa no formato dos picos para o vidro V11 e suas formas cristalizadas, indicando uma situação em que as amostras V11-C e V11-D mantiveram sua característica vítrea. Este fato está de acordo com os resultados de difração de raios-X, discutidos na seção 4.3.2, onde se verificou que os tratamentos térmicos realizados no vidro V11 não foram capazes de desenvolver a fase cristalina de forma significativa. Já no caso das Figuras 23 e 24, os espectros indicam que os tratamentos térmicos produziram uma estrutura mais ordenada que a vítrea, confirmando os resultados anteriores que ressaltavam a forte tendência de V22 e V31 a cristalizarem. Isto pode ser constatado pelo fato das duas principais bandas terem se deslocado para um maior número de onda (menor comprimento de onda) nas amostras que sofreram tratamento térmico, indicando que as forças de ligação aumentaram em função do aumento da cristalinidade. Outro ponto importante diz respeito às bandas das amostras com tratamento térmico estarem mais estreitas, denotando uma distribuição de vibrações mais estreitas, característica de um maior grau de ordenação estrutural, ou seja, as bandas mais estreitas indicam o aumento da cristalinidade. Nos espectros da Figura 23

(vidro V22) aparecem os picos em 1080 cm^{-1} como desdobramento de 978 cm^{-1} , e em 486 cm^{-1} como desdobramento de 460 cm^{-1} . Nos espectros da Figura 24 (vidro V31) apareceram nitidamente os picos em 826 cm^{-1} , como desdobramento de 976 cm^{-1} , e em 484 cm^{-1} como desdobramento de 460 cm^{-1} . Estes desdobramentos dos picos principais podem estar relacionados com a formação de núcleos de cristalização da fase nefelina, sendo mais evidentes nas séries V22 e V31, onde a cristalinidade é maior. O desdobramento de bandas foi mais intenso nas bandas das ligações Si-O-Si para os vidros V22 e V31, enquanto que para V11 o desdobramento ocorreu nas ligações O-Si-O, indicando novamente uma diferença de mecanismo de cristalização do par $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, com relação aos pares $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$.

As reações de redox, envolvidas nos pares de aditivos utilizados, estão relacionadas com a parte mais crítica da fusão do vidro, a operação de afinamento e, também, com o processo de nucleação. Estas reações são, portanto, de fundamental importância para os vitrocerâmicos. Pode-se considerar que o titânio está na forma Ti^{4+} , pois nesta configuração o íon é incolor, além deste estado de oxidação ser o mais estável em silicatos (VARSHNEYA, 1994). Já o Sn pode estar presente em dois estados de oxidação distintos: Sn^{4+} e Sn^{2+} , o Zn encontra-se como Zn^{2+} , enquanto o Zr é encontrado apenas como Zr^{4+} . NAVARRO (1989) afirma que a proporção de íons em estado superior de oxidação aumenta à medida que aumenta o teor de alcali no vidro. O autor ressalta, ainda, que quando os aditivos possuem valências variáveis, eles contribuem fortemente para a etapa de afinamento, passando de um estado de oxidação a outro, às vezes de forma reversível, voltando ao estado inicial após cumprir seu papel. Isto explica o comportamento dos pares $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, que conferiram aos vidros uma menor viscosidade, em função das diferenças entre os estados de oxidação envolvidos. Enquanto o par $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, com o mesmo estado de oxidação 4, não propiciou a diminuição da viscosidade do vidro.

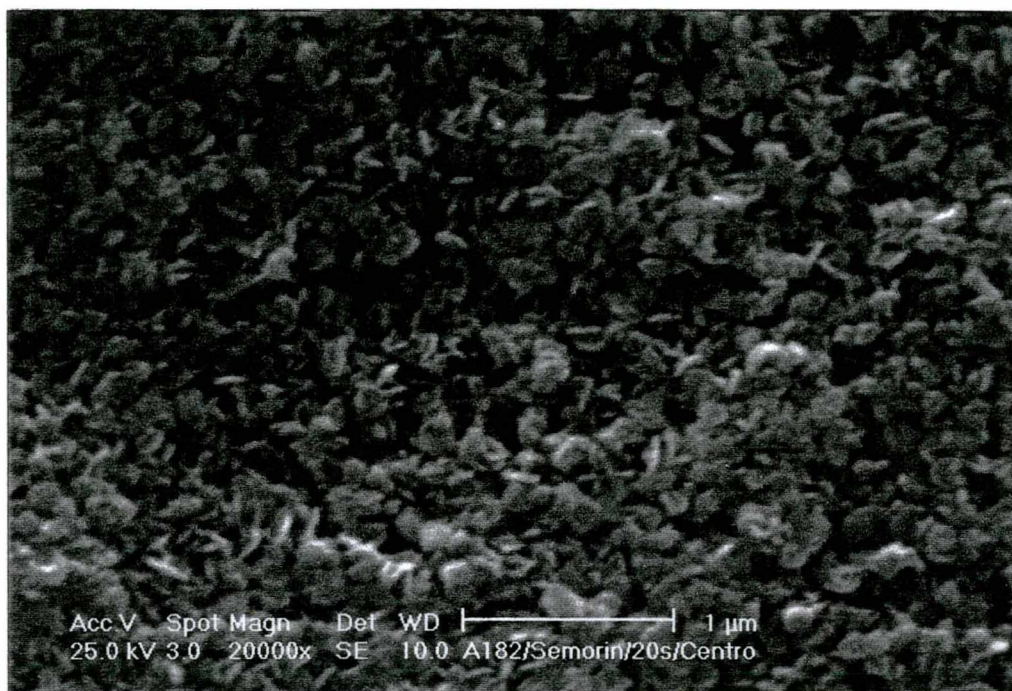
4.3.6 – ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS VITROCERÂMICOS

A análise microestrutural dos vitrocerâmicos, realizada em MEV, foi caracterizada pela limitação instrumental. Acredita-se que a dificuldade encontrada deve-se ao fato de ter sido necessário grandes aumentos, na ordem de 120.000 vezes, o que estaria no limite do equipamento, considerando que as amostras são cerâmicas.

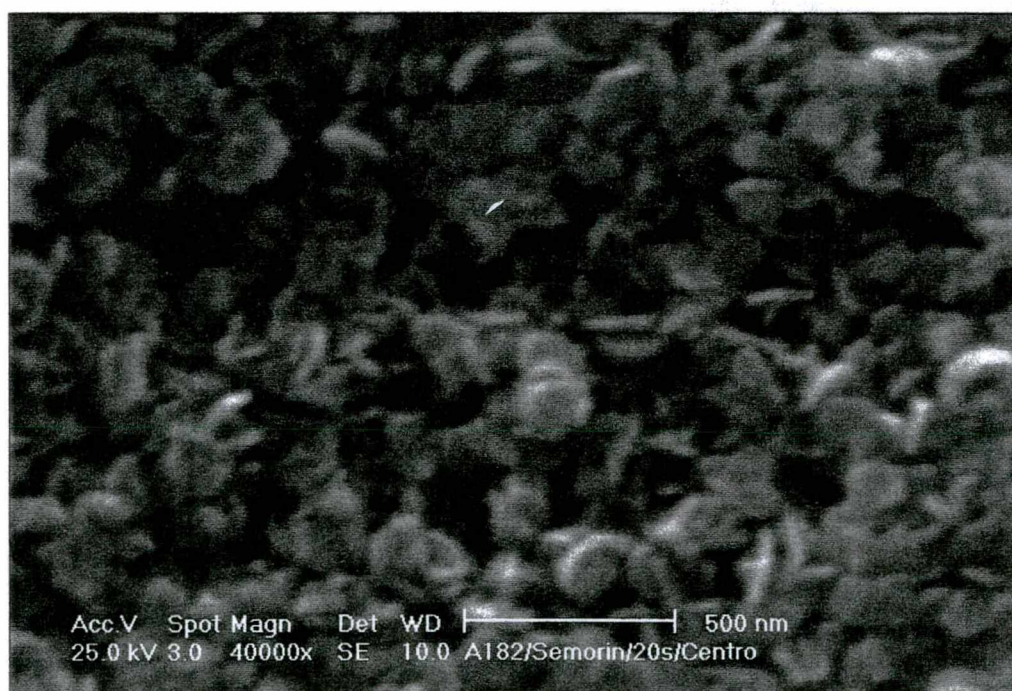
Ocasionalmente obtiveram-se bons resultados em termos de imagens, principalmente com relação à identificação da forma dos cristais. A Figura 25 (a) mostra a homogeneidade dos cristais no volume, a ausência de defeitos e alta densidade da amostra V22-F. Esta homogeneidade foi verificada da superfície até o centro da amostra, em todas as análises. Já na Figura 25 (b), obtida com o máximo de resolução do equipamento, os cristais de nefelina apresentam formato de discos finos com diâmetro de até 150 nm e espessura em torno de 30 nm. Uma análise minuciosa mostra que o tamanho dos cristais mantém-se praticamente constante, indicando o domínio sobre as etapas de nucleação e crescimento. Além disso, os discos de nefelina estão dispostos aleatoriamente no volume, o que favorece a melhora das propriedades mecânicas relacionadas com tenacidade e propagação de trincas.

O estudo microestrutural realizado em MEV FEG (Field Emission Gun) favoreceu a análise das três séries de vitrocerâmicos. O ataque químico das amostras foi realizado com HF 5% por 15 segundos. As Figuras 26 (a) e (b) apresentam as micrografias das amostras V11-F e V31-I, respectivamente. Ao se comparar as duas micrografias com a mesma magnitude, observa-se, como principais diferenças, a falta de homogeneidade da amostra V11-F, em relação à V31-I, além da distribuição de tamanho de cristais ser diferente nos dois casos. Em V31-I (Figura 26 (b)) observa-se o refinamento da microestrutura, com cristais de dimensões inferiores a 80 nm. As micrografias (Figuras 25 e 26) comprovam várias das conclusões parciais que já se havia atingido nos ensaios realizados. A primeira comprovação está relacionada com o mecanismo de nucleação, atribuído como volumétrico nos ensaios de ATD. Como não foi encontrada nenhuma frente de cristalização a partir da superfície, pode-se confirmar este fato. Este resultado está de acordo com o previsto por TASHIRO (1985), que afirma que, em sistemas onde a fase cristalizada tem a mesma composição da fase vítrea residual, como o caso estudado, a nucleação é predominantemente volumétrica e homogênea.

Outro aspecto importante, citado na análise dos difratogramas das amostras tratadas termicamente (Figuras 16, 17 e 18), apontava o alargamento dos picos como indício de um tamanho de cristalito pequeno. Estes resultados estão de acordo com as dimensões nanométricas observadas nas micrografias.

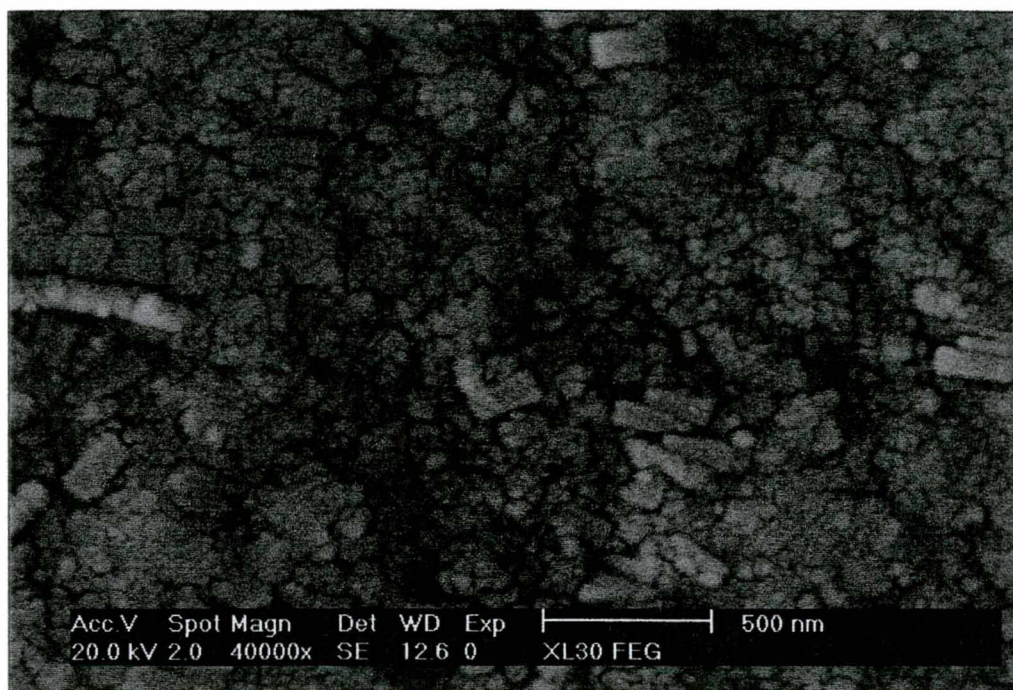


(a)

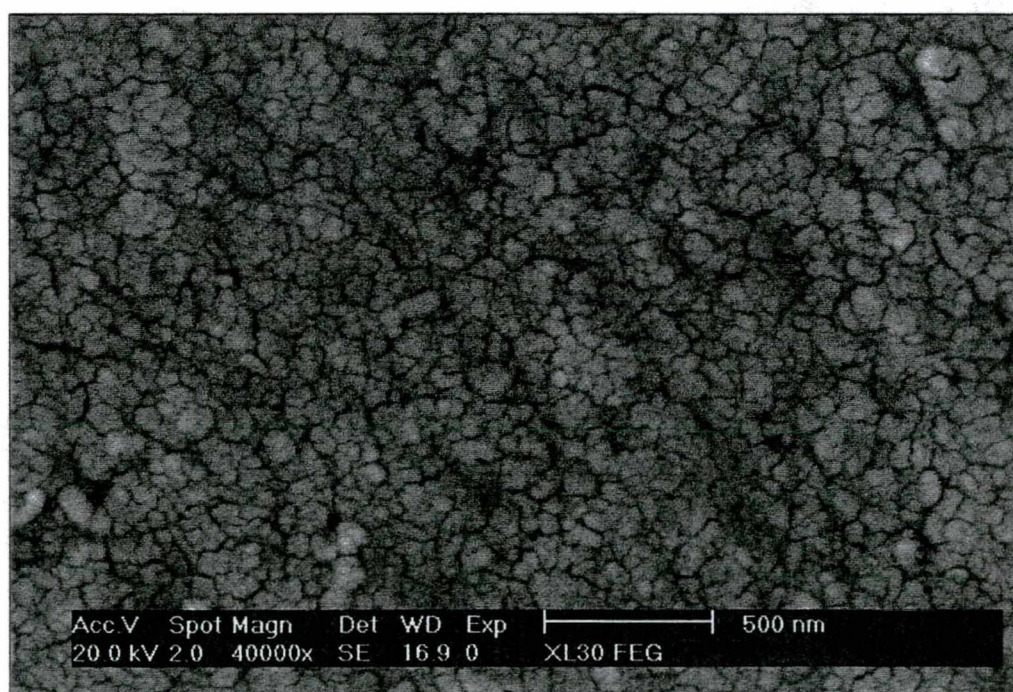


(b)

FIGURA 25 - Micrografias, obtidas em MEV, da região central da amostra V22-F, mostrando em (a), a homogeneidade do vitrocerâmico e, em (b), a forma e o tamanho dos cristais.



(a)



(b)

FIGURA 26 – Micrografias, obtidas em MEV FEG, das amostras: (a) V11-F, mostrando a falta de homogeneidade de formato e tamanho de cristais e (b) V31-I, revelando os cristais com dimensões inferiores a 80 nm, distribuídos na matriz vítrea.

4.4 – CÁLCULO DO TAMANHO DE CRISTALITO

Para a determinação do tamanho de cristalito, procedeu-se segundo dois métodos distintos: o de Scherrer e de Fourier, ambos descritos no item 2.7. O método de Fourier foi implementado através do software CRISTALCALC, estando apresentado no Apêndice II a seqüência de operações utilizadas no desenvolvimento do programa.

A Figura 27 mostra a tela inicial do software CRISTALCALC, onde o dado de entrada é o perfil de um pico de difração, relativo a uma direção hkl , da amostra a ser analisada. À cada estágio do programa o usuário é informado do procedimento matemático que está sendo realizado, podendo acompanhar a seqüência através de saídas gráficas.

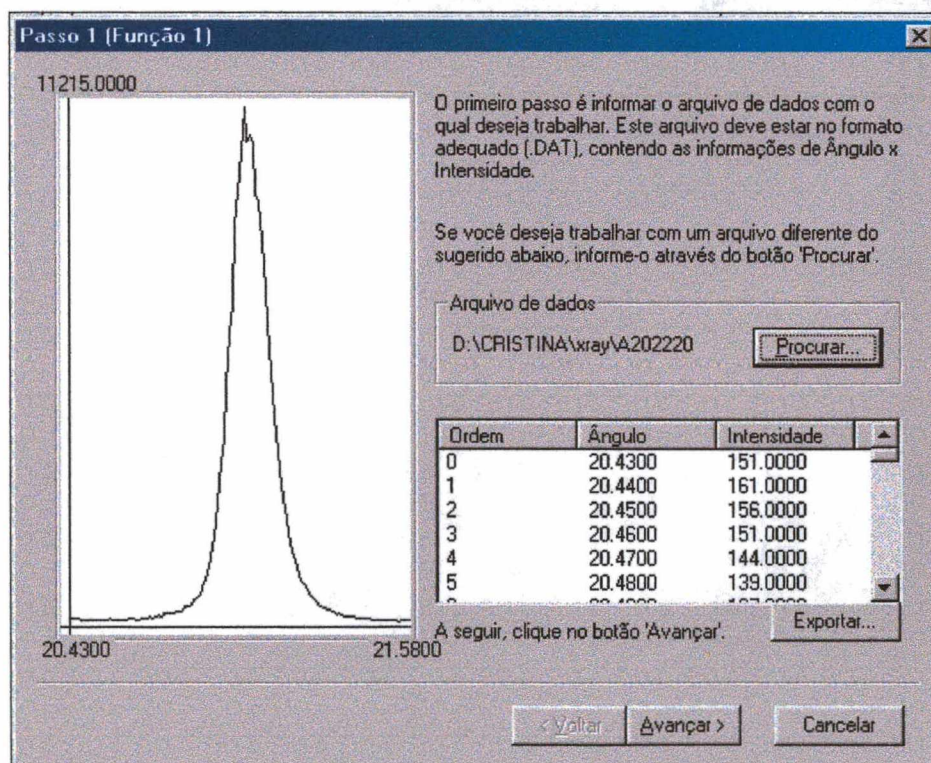


FIGURA 27 – Tela inicial do software CRISTALCALC, mostrando o perfil de difração da amostra a ser analisada.

TABELA 13 – Medidas de tamanho de cristalito, em diferentes orientações cristalográficas, para a série V31, em nm.

		A	B	C	D	E	F	G	H	I
(002)	Scherrer s/ corr.	77	52	54	40	79	54	60	58	55
	Scherrer (Gauss)	82	54	56	41	84	55	60	60	57
	Scherrer (Cauchy)	117	68	72	49	121	70	82	78	73
	Fourier	12	27	54	12	21	52	74	30	55
(300)	Scherrer s/ corr.	-	30	32	32	-	-	33	38	34
	Scherrer (Gauss)	-	31	33	33	-	-	34	39	35
	Scherrer (Cauchy)	-	35	38	38	-	-	40	46	41
	Fourier	-	14	15	10	-	-	17	14	19
(210)	Scherrer s/ corr.	-	34	34	32	-	39	40	45	37
	Scherrer (Gauss)	-	34	34	32	-	40	40	46	38
	Scherrer (Cauchy)	-	40	40	37	-	48	48	57	44
	Fourier	-	-	-	-	-	-	-	-	-

A análise dos dados mostra que, de forma geral, os valores obtidos pelo método de Scherrer foram superiores aos obtidos pelo método de Fourier. Comparando-se os valores encontrados pelo método de Scherrer entre si, observou-se um aumento gradual à medida que foram inseridas as correções de Gauss e Cauchy. Na série V11 as medidas só foram possíveis de serem efetuadas nas amostras V11-B e V11-F (Tabela 11). Na amostra V11-B, o difratograma (Figura 16) indicou o início de formação dos cristais, sendo provável que possuam tamanho de cristalito pequeno. Portanto, os valores encontrados pelo método de Scherrer (83 nm) são inconsistentes, enquanto que o valor de 16 nm encontrado pelo método de Fourier é melhor

aceito. Uma vez que aumentam a temperatura e o tempo do tratamento térmico é esperado que aumente o tamanho de cristalito, o que está de acordo com os resultados obtidos no caso V11-F. Esta amostra apresentou o melhor resultado de microdureza da série (Tabela 9), sendo esta propriedade fortemente dependente do tamanho de cristalito. A Tabela 12 mostra, como resultados diferenciados, as medidas de tamanho de cristalito das orientações (002) das amostras V22-F e V22-H como sendo 144 nm, pelo método de Fourier. Novamente, nestes casos, os difratogramas da Figura 17 indicaram um crescimento preferencial do cristalito nesta direção, mantendo-se constante nas outras duas. A amostra V22-F apresentou o maior valor de microdureza da série V22 (Tabela 9), indicando que, mesmo com um crescimento preferencial do eixo "c" da estrutura hexagonal, a microdureza atingiu valores maiores do que o vidro de origem. A série V31 manteve o mesmo comportamento das outras duas séries. Na amostra V31-G, o tamanho de cristalito, relativo à orientação cristalográfica (002), foi de 74 nm, o que está coerente com o difratograma que evidenciou um crescimento preferencial do eixo "c" (Figura 18). Dentre os vitrocerâmicos obtidos, a amostra V31-G apresentou o maior valor de microdureza (Tabela 9).

De forma geral, nas três séries, a orientação (002) apresentou medidas maiores do que as orientações (300) e (210). Isto significa que, como a célula unitária é hexagonal, pode-se afirmar que a altura deste hexágono é maior do que o diâmetro da base. Como as orientações (300) e (210) apresentaram aproximadamente os mesmos valores, uma base de geometria circular pode ser proposta para a unidade básica cristalina (KLUG e ALEXANDER, 1954). Estas verificações de diferentes tamanhos de cristalito para diferentes orientações cristalográficas são esperadas nos casos de figuras geométricas que se distanciam de um cubo. Desta forma, uma distribuição bimodal de tamanho de cristalito torna-se um resultado mais coerente.

A medida de tamanho de cristalito adquire uma importância maior, como característica de vitrocerâmicos, por ser relacionada com a transparência do monolito. A literatura afirma que um dos critérios para ocorrer a transparência é o raio da partícula ser inferior ao comprimento de onda da luz (BEALL e DUKE, 1983). Este critério não é único, porém é o mais facilmente manipulável durante o processamento de vitrocerâmicos. No presente caso, as medidas indicaram que os cristais possuem, na maioria, altura menor do que 70 nm, o que explica a translucidez observada nas amostras. Esta característica potencializa o uso destes materiais, já que partículas inferiores a 100 nm são hospedeiras de íons luminescentes (BEALL, 1985).

O fato dos cristais de nefelina terem tamanhos tão pequenos ocasionou uma dificuldade de observá-los no MEV, conforme foi comentado no item 4.3.6, reforçando a importância da medida do tamanho de cristalito como forma de caracterização dos vitrocerâmicos.

Quanto à metodologia escolhida para a medição, verificaram-se diferenças consideráveis nos resultados obtidos. O método de Scherrer, baseado na largura do pico, considera que a unidade cristalina esteja isenta de distorções. Isto nem sempre ocorre, já que o processo de obtenção do monolito pode ter gerado tensões. O fato das medidas terem aumentado com a aplicação das correções não significa uma melhor adaptação do perfil ao tipo gaussiano ou de Cauchy, ou seja, não necessariamente o valor tornou-se mais verdadeiro, pois a mudança pode ter sido relativa, apenas, à matemática aplicada. Já o método de Fourier, apresentando valores sempre menores, indica claramente a existência de uma componente de tensão residual no pico, a qual foi filtrada ao utilizar os termos anteriores ao seno e co-seno das equações 2.46 e 2.47.

O software desenvolvido, o CRISTALCALC, propicia o cálculo do tamanho de cristalito de forma rápida e eficiente. O arquivo aplicativo do programa é compacto (270 KB), roda em qualquer "PC" e é interativo com o usuário em todos os passos. Além disso, a verificação da convergência física da modelagem pode se dar através das saídas gráficas, à cada passo. A comparação entre os perfis, após a obtenção das funções inversas deconvoluídas, permite perceber se a função calculada descreve o perfil experimental. Este controle do ajuste da modelagem através das saídas gráficas constitui uma vantagem do CRISTALCALC perante o método de Scherrer. Como o perfil experimental é uma distribuição normal, o método de Fourier descreve bem a função, apresentando dificuldades quando o perfil se distancia da distribuição normal ou quando apresenta muito ruído, já que capta com sensibilidade todos os detalhes. Outra forma de verificar a consistência dos resultados é através do decaimento da curva, no último passo, onde se faz a medição interativa de N_3 . Quando o decaimento da curva torna-se irregular, por exemplo com subidas e descidas sucessivas, a medição de N_3 torna-se difícil, assim como sua reprodutibilidade. Este acompanhamento é muito importante, uma vez que nos estágios iniciais de formação do cristal, o pico pode se apresentar disforme. Neste caso, a medida de N_3 não tem sentido físico, já que não pode ser repetida com critério. Justamente nos estágios iniciais de cristalização (tempos e temperaturas menores) as diferenças de medidas entre os dois métodos foram maiores. Além disso, em termos de correções instrumentais, o CRISTALCALC permite escolher um perfil de uma amostra padrão apropriada para cada caso.

4.5 - ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES

4.5.1 – ANÁLISE QUANTITATIVA PELO MÉTODO DE CHUNG

As diferentes condições de tratamentos térmicos, descritas na Tabela 8, geraram nove vitrocerâmicos para cada uma das séries V11, V22 e V31: A, B, C, D, E, F, G, H e I. Estas amostras tiveram a fase cristalina nefelina quantificada pelo método de Chung, tendo sido este método empregado na sua forma original, e, posteriormente, com uma adaptação. Na condição original, a quantificação foi baseada na medida das intensidades dos picos, enquanto na adaptação do método a quantificação foi baseada na área. Esta área foi calculada através das medidas das intensidades e das larguras a meia altura do pico principal da nefelina ($d = 3,03 \text{ \AA}$) e do pico principal do coríndon ($d = 2,08 \text{ \AA}$). A adaptação do método de Chung foi desenvolvida com o objetivo de verificar a influência do perfil do pico no valor de X_C (teor de fase nefelina na mistura), obtido pela equação 2.13. Vários autores sugerem o uso da área, ao invés de puramente a intensidade, pois efeitos de tensões e tamanho de cristalito podem influenciar na altura do pico, mas são captados pela largura, sendo a ponderação da intensidade pela largura uma saída segura para não comprometer os cálculos.

Numa primeira etapa de implementação do método foi obtido o valor experimental de k_C a partir da mistura de 50% de nefelina sintetizada e 50% de coríndon, conforme descrito no item 3.5.2. Nesta mistura foram realizadas as leituras da intensidade do principal pico do coríndon e do principal pico da nefelina, estando apresentados na Tabela 14 a média das intensidades e a incerteza de medição.

Na utilização do método em sua forma original, foram medidas as intensidades do principal pico do coríndon e do principal pico da nefelina, para cada uma das vinte e sete misturas (70% vitrocerâmico e 30% coríndon). As Tabelas 15, 16 e 17 apresentam os resultados de medição das leituras de intensidade (I_N/I_C), dos quais constam a média e a incerteza de medição para uma confiabilidade de 95%; a fração, em peso, de nefelina na mistura (x_N) obtida pela equação 2.13 e o grau de cristalinidade de cada amostra (X_C), para as séries V11, V22 e V31, respectivamente. Como a nefelina foi a única fase cristalina desenvolvida no processo, o

grau de cristalinidade pode ser calculado através da relação $X_C = 100 * (x_N / 0,7)$, pois na mistura foi introduzido 30% em peso de coríndon às amostras de vitrocerâmico.

TABELA 14 – Resultados de medições de k_C para nefelina, baseado nas intensidades e nas áreas.

Mistura	Intensidade (I_N/I_C)	Média área (A_N/A_C)		
		Sem correção	Gauss	Cauchy
Nefelina:Coríndon				
k_C	$0,51 \pm 0,03$	0,67	0,67	0,72

TABELA 15 - Valores de x_N e X_C , obtidos pelo método de Chung, para a série V11.

Série V11	Resultado de medição	x_N (eq. 2.13)	Cristalinidade X_C (%)
	Média (I_N/I_C) \pm Incerteza (I_N/I_C)		
B	$0,12 \pm 0,01$	0,07	11

TABELA 16 - Valores de x_N e X_C , obtidos pelo método de Chung, para a série V22.

Série V22	Resultado de medição Média (I_N/I_C) \pm Incerteza (I_N/I_C)	x_N (eq. 2.13)	Cristalinidade X_C (%)
B	1,25 \pm 0,04	0,74	106
C	1,23 \pm 0,04	0,73	104
D	1,10 \pm 0,08	0,65	93
E	0,63 \pm 0,05	0,38	54
F	1,22 \pm 0,07	0,73	104
G	1,13 \pm 0,04	0,67	96
H	1,20 \pm 0,06	0,71	102
I	1,1 \pm 0,1	0,7	94

TABELA 17 - Valores de x_N e X_C , obtidos pelo método de Chung, para a série V31.

Série V31	Resultado de medição Média (I_N/I_C) \pm Incerteza (I_N/I_C)	x_N (eq. 2.13)	Cristalinidade X_C (%)
B	0,8 \pm 0,1	0,48	69
C	0,86 \pm 0,09	0,52	73
D	0,48 \pm 0,02	0,28	41
E	0,64 \pm 0,04	0,38	54
F	1,03 \pm 0,02	0,61	88
G	1,03 \pm 0,07	0,61	87
H	0,91 \pm 0,09	0,54	77
I	1,2 \pm 0,2	0,7	99

A adaptação do método de Chung, baseada no cálculo da área dos picos, ponderou alguns fatores que influenciam no seu perfil. O primeiro fator diz respeito à função descrita pelo perfil, e o segundo, à necessidade de eliminar a parte relativa a erros instrumentais. No tocante à função, pode-se dizer que os modelos básicos de tratamento matemático supõem distribuições de Gauss e de Cauchy para curvas desta natureza. Nos dois casos, o cálculo da área é realizado multiplicando a medida da intensidade pela medida da largura a meia altura, porém, em cada caso a correção da largura foi realizada de forma diferenciada, segundo as equações 2.34 e 2.35. A correção instrumental foi baseada na largura a meia altura do pico do padrão de Si, correspondente a 0,0357 graus, aproximadamente dez vezes menor do que as larguras dos picos da nefelina e do coríndon. As equações 4.2 e 4.3 mostram as correções, considerando uma função de Gauss e de Cauchy, respectivamente, onde β é a largura medida experimentalmente e B é o valor corrigido, utilizado no cálculo das áreas A_N e A_C .

$$B = \sqrt{\beta^2 - (0,0357)^2} \quad (4.2)$$

$$B = \beta - 0,0357 \quad (4.3)$$

A correção das larguras dos picos levou a diferentes valores de fração de fase nefelina na mistura, x_N , (Tabelas 18, 19 e 20 para as séries V11, V22 e V31, respectivamente). Tanto na série V11 quanto na V22, os valores de x_N estão próximos entre si, independente da forma de cálculo utilizada, sendo as diferenças de ordem centesimal. Observou-se que x_N tende a diminuir à medida que se introduz a correção da largura, de modo mais significativo ao se usar a diferença quadrática da distribuição gaussiana. Já na série V31, os valores de x_N aumentaram quando foi usado o método modificado, indicando que a ponderação da área é significativa. Isto indica que o perfil está sendo influenciado por fatores relativos a tensões residuais e que a parcela associada aos erros instrumentais também é significativa, pois os valores diferenciam-se entre si ao se usar as diferentes correções.

TABELA 18 - Valores comparativos da fração de fase nefelina nas misturas da série V11, calculados pelo método de Chung modificado.

Série V11	x_N (eq. 2.13)			
	I_N/I_C	A_N/A_C (sem correção)	A_N/A_C (corr. Gauss)	A_N/A_C (corr. Cauchy)
B	0,07	0,06	0,06	0,06

TABELA 19 - Valores comparativos da fração de fase nefelina nas misturas da série V22, calculados pelo método de Chung modificado.

Série V22	x_N (eq. 2.13)			
	I_N/I_C	A_N/A_C (sem correção)	A_N/A_C (corr. Gauss)	A_N/A_C (corr. Cauchy)
B	0,74	0,72	0,72	0,71
C	0,73	0,72	0,72	0,72
D	0,65	0,65	0,64	0,64
E	0,38	0,38	0,37	0,37
F	0,73	0,73	0,73	0,73
G	0,67	0,67	0,66	0,66
H	0,71	0,70	0,70	0,69
I	0,7	0,7	0,7	0,7

TABELA 20 - Valores comparativos da fração de fase nefelina nas misturas da série V31, calculados pelo método de Chung modificado.

Série V31	x_N (eq. 2.13)			
	I_N/I_C	A_N/A_C (sem correção)	A_N/A_C (corr. Gauss)	A_N/A_C (corr. Cauchy)
B	0,5	0,6	0,6	0,6
C	0,51	0,59	0,59	0,60
D	0,28	0,35	0,35	0,36
E	0,38	0,42	0,42	0,42
F	0,61	0,73	0,73	0,75
G	0,61	0,67	0,67	0,68
H	0,54	0,64	0,64	0,66
I	0,69	0,71	0,71	0,70

Na série V11 somente o tratamento térmico B apresentou indícios de cristalinidade, em torno de 10%. Os vitrocerâmicos da série V22 e V31 apresentaram um desenvolvimento de fase cristalina bastante acentuado. Estes fatos estão de acordo com as discussões anteriores, onde a análise térmica diferencial e os difratogramas indicaram uma forte tendência à cristalização dos vidros V22 e V31.

Comparando os resultados dos vários tratamentos de cada série, dois fatos devem ser discutidos com critério. O primeiro é o alto nível de cristalinidade atingido por várias amostras, indicando uma situação limite procurada para um vitrocerâmico. BEALL (1985) cita a alta cristalinidade como característica dos vitrocerâmicos de nefelina nucleados com titanatos. O segundo fato é que alguns resultados ultrapassaram o limite de 100% de cristalinidade, o que é inconsistente. Na verdade, os dois fatos são dependentes entre si e devem ser associados à metodologia e ao seu erro. Ressalta-se que a equação 2.13 utiliza o k_C no denominador, e que este foi obtido experimentalmente, podendo estar minimizado, já que não há como se assegurar que a fase nefelina sintetizada esteja nas mesmas condições que uma amostra natural, bem

cristalizada. Sendo assim, os valores calculados de x_N tendem a ser ligeiramente maiores do que os valores verdadeiros. Associados a esta tendência, existem os erros experimentais, intrínsecos ao manuseio de amostras em pó. Mesmo privilegiando a etapa de homogeneização e buscando situações experimentais de ótica e varredura que conduzam a altas contagens, as incertezas de medição de intensidade e largura estão em torno de 5%.

O método de Chung foi utilizado neste trabalho em função do crescente interesse demonstrado por vários pesquisadores da área de vitrocerâmico no uso de uma metodologia para quantificar fases cristalinas. Este método se apresentou de fácil execução, pois a parte experimental depende da mistura mecânica entre a amostra e o padrão, das leituras desta mistura e das medidas dos picos principais de cada fase. Até mesmo no caso de não haver na literatura os valores da constante k_C , é possível inserir um procedimento para se obter experimentalmente este valor. Também no caso do coríndon não se mostrar ideal como padrão, por sobrepor as linhas das fases a serem analisadas, ele pode ser substituído por outros materiais. Outro ponto favorável deste método foi a convergência de resultados para diferentes adições de alumina à amostra. Atingiram-se os mesmos valores percentuais de fase, adicionando-se 10 ou 30% de alumina às amostras. Mesmo que a precisão dos resultados do método de Chung esteja acima de 5%, o seu grande atrativo é poder comparar amostras do mesmo sistema, submetidas a diferentes tratamentos térmicos, e avaliar sua tendência de comportamento de cristalinidade.

A opção entre o método de Chung ou a versão modificada deve ser considerada, atentando-se para os casos onde a fase cristalina desenvolvida apresenta distorções no perfil do pico. Neste caso, o uso da área ao invés da intensidade deverá minimizar os efeitos de distorção. Além disso a opção de corrigir a largura através de um padrão também deve ser considerada em função do tipo e precisão do difratômetro utilizado. Nos casos onde os resultados são muito próximos, para o cálculo através da intensidade ou da área, pode-se afirmar que o perfil do pico não foi afetado por deformações ou outros fatores, e que as correções instrumentais podem ser descartadas.

4.5.2 - REFINAMENTO DA ESTRUTURA DA NEFELINA

O primeiro passo para a quantificação de fases através do método de Rietveld é o refinamento da estrutura obtida experimentalmente. No presente caso, a cristalização isolada da fase nefelina facilitou o procedimento.

Para o refinamento estrutural, utilizou-se a base de dados ICSD (ICSD, 1995), na qual foram procurados arquivos com a fórmula química e a proporção entre os íons próximas à da composição do vitrocerâmico analisado. Dentre elas considerou-se a ICSD 24253 como mais adequada, com a seguinte fórmula para a nefelina: $\text{Na}_{2,8}\text{K}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Al}_{3,8}\text{Si}_{4,2}\text{O}_{16}$. Assumiu-se a presença de Ca em função da análise química ter mostrado a presença de aproximadamente 1,2% deste elemento no vitrocerâmico. A célula unitária proposta neste modelo tem os seguintes parâmetros: $a=b=1,0010$ nm e $c=0,8405$ nm. Esta célula é composta por 16 átomos, estando seus números de ocupação teórico listados na Tabela 21. Estes dados, as posições atômicas e os fatores de temperatura isotrópica e anisotrópica foram as principais informações de entrada para o refinamento, que consiste na comparação entre a estrutura do modelo teórico e o espectro observado.

As posições atômicas e os fatores de temperatura isotrópica e anisotrópica dos átomos permaneceram constante após o refinamento. A maior dificuldade encontrada durante o processo de simulação foi o ajuste do número de ocupação dos átomos envolvidos na estrutura. Os números de ocupação influenciam diretamente nas intensidades relativas dos picos. Em particular, o átomo de cálcio não pode ser desprezado, pois atua de forma decisiva na altura do pico (002). Na discussão sobre os difratogramas (item 4.3.2) ficou evidente o crescimento preferencial do plano (002), atribuindo-o à uma possível orientação preferencial dos cristais na amostra monolítica, resultante do processamento do vitrocerâmico. Após o estudo estrutural da nefelina, em amostras em pó, pode-se concluir que este crescimento preferencial do pico (002) é devido, principalmente, à contribuição construtiva do átomo de cálcio, podendo também estar presente uma certa orientação devido ao processo. Utilizou-se, como artifício, o acompanhamento da densidade da fase cristalina calculada pelo software. Isto foi necessário para se verificar a convergência dos resultados em termos físicos, pois em termos matemáticos o programa fornece R_A e $R_{\chi A}$, índices de convergência baseados na intensidade e na fração da fase,

respectivamente. O refinamento foi realizado, de forma detalhada, na amostra V31-I, que continha a nefelina como única fase cristalina.

TABELA 21 - Valores de números de ocupação teórico e experimental dos 16 átomos da estrutura da nefelina, segundo ICSD 24253 (ICSD, 1995).

Átomo	Número de ocupação	
	Teórico	Experimental
Na 1	0,93	0,88
K 1	0,6	0,66
Ca 1	0,03	0,07
Ca 2	0,1	0,11
Si 1	-	0,44
Al 1	-	1,54
Si 2	0,53	0,53
Al 2	0,47	0,47
Si 3	0,53	0,53
Al 3	0,47	0,47
O 1	0,33	0,33
O 2	-	0,96
O 3	-	1,10
O 4	-	0,90
O 5	-	0,59
O 6	-	1,73

Os valores de número de ocupação experimentais estão apresentados na Tabela 21. Comparando-os com os teóricos do modelo ICSD 24253, verifica-se que, nas posições conhecidas, os valores experimentais ficaram próximos aos teóricos. No caso das posições desconhecidas, como Al 1, Si 1, O 2, O 3, O 4, O 5 e O 6, os números de ocupação apresentaram valores altos, comparativamente às posições conhecidas. Os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios, já que respeitam as proporções molares experimentais. Quanto aos parâmetros de célula, os valores foram: $a=b= 1,0066$ nm e $c= 0,8422$ nm. Estes valores convergiram baseados no trabalho de SMITH e TUTTLE (1957), assumindo a proporção Na:K de 0,56, fornecida pela análise química (Tabela 5). O aumento significativo do volume da célula unitária, comparado ao teórico, pode ser explicado em função da entrada do K e do Ca, ambos com raio atômico maior que o Na, nas cavidades da estrutura da nefelina.

O resultado a ser ressaltado, como mais importante, foi a densidade, que atingiu o valor de $2,646 \text{ g/cm}^3$ para a amostra V31-I, enquanto o valor medido foi de $2,731 \text{ g/cm}^3$ (Tabela 9). Considerou-se o acompanhamento da densidade como uma metodologia eficiente para a verificação da convergência da simulação. A convergência também foi verificada através dos índices R_A e R_{xA} iguais a 16,7% e 21,6%, respectivamente, enquanto R_{exp} (índice indicativo da qualidade do difratograma e valor para o qual R_A e R_{xA} devem convergir) foi de 7,3%. Apesar de R_A e R_{xA} estarem distante de R_{exp} mais do que os 20% recomendados, as curvas dos espectros experimental e simulado (Figura 28) mostraram uma boa concordância. Os picos do espectro simulado, estando sobrepostos ao experimental, comprovam os parâmetros de célula encontrados. Além disso os “doublets” e “triplets”, respectivamente em $36,80^\circ$ e $53,18^\circ$, ficaram bem definidos pelo modelo. Mesmo na região de alto ângulo os picos do espectro simulado apresentaram a mesma intensidade relativa e alargamento do espectro experimental.

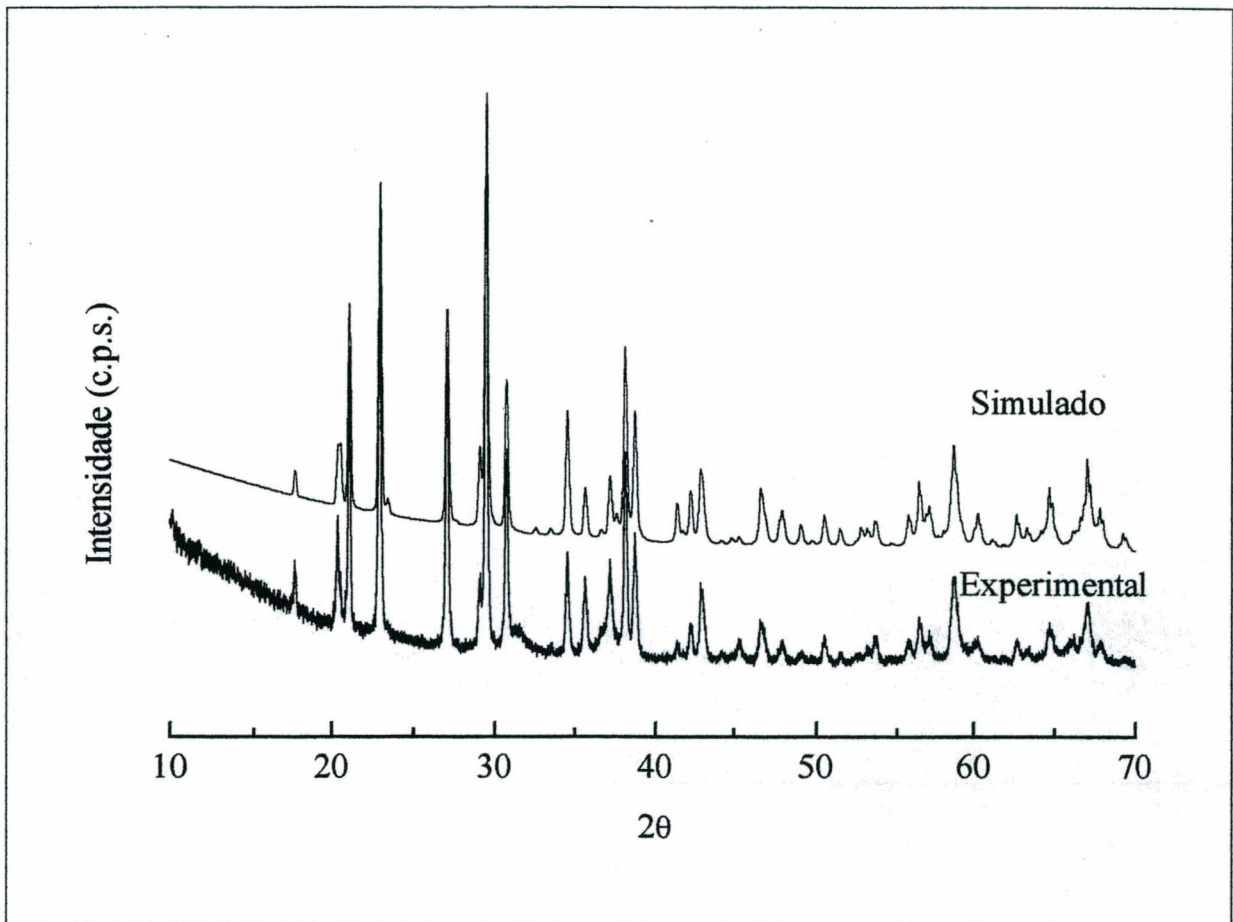


FIGURA 28 - Difratomogramas da amostra V31-I: experimental e simulado pelo método de Rietveld.

4.5.3 – ANÁLISE QUANTITATIVA PELO MÉTODO DE RIETVELD

A etapa subsequente ao refinamento da fase nefelina é o estudo do espectro do vitrocerâmico, após a adição de um padrão interno, no caso, o coríndon. Inicialmente, foram aproveitados os valores obtidos do refinamento da nefelina pura, ignorando a presença do coríndon. Fez-se isto anulando, no programa, o campo pertinente à quantidade de outra fase. Neste ponto, somente os picos relativos à fase nefelina foram simulados. Depois, realizou-se o refinamento da estrutura do coríndon, de modo que todos os picos do espectro estivessem simulados. O parâmetro utilizado para o acompanhamento da convergência novamente foi a densidade calculada pelo programa para a nefelina e o coríndon. O uso deste parâmetro mostrou ser uma estratégia adequada, pois a densidade é independente da quantidade de fase presente na amostra.

O programa DBWS 9807 (1998) realiza a quantificação de fases cristalinas e amorfas, após o refinamento de todas as fases cristalinas presentes, da seguinte forma: a) leitura do espectro do vitrocerâmico, após a adição de uma quantidade conhecida de coríndon; b) leitura do arquivo dos dados teóricos do ICSD 24253 da nefelina e do ICSD 1130 do coríndon; c) leitura do espectro do vidro que deu origem ao vitrocerâmico; d) introdução dos dados referentes à quantidade de padrão coríndon adicionado.

Em função do refinamento das estruturas ser uma etapa que consome tempo considerável, optou-se por realizar a quantificação de fases em uma amostra de cada série. Foram escolhidas as seguintes amostras: V11-F, V22-H e V31-I, por apresentarem comportamento diferenciado durante as etapas de caracterização. Na parte superior da Tabela 22 encontram-se as quantidades de fases nefelina, coríndon e fase vítrea obtidas pelo método de Rietveld (% em massa), com as respectivas incertezas fornecidas pelo programa. Esta Tabela também contém os fatores R_{exp} , R_A e R_{xA} para cada amostra e, na parte inferior da Tabela, constam os valores finais das quantidades de fases cristalina e amorfa, após a correção para retirada do percentual de coríndon.

TABELA 22 – Quantidades das fases nefelina, coríndon e fase vítrea, obtidas pelo método de Rietveld (% em massa).

	% de fase (incluindo padrão)			Parâmetros de convergência		
	Coríndon	Nefelina	Fase vítrea	R_{exp}	R_A	R_{xA}
V11-F	5,0 ± 31,2	0,4 ± 1,6	94,6	7,6	10,1	13,8
V22-H	10,0 ± 1,8	62,7 ± 0,6	27,4	7,4	14,3	18,3
V31-I	30,0 ± 1,0	57,13 ± 0,8	12,8	7,4	16,7	21,6

	% fase após correção (sem o padrão)		Densidade da nefelina
	Nefelina	Fase vítrea	(g/cm ³)
V11-F	0,40	99,6	2,531
V22-H	69,7	30,3	2,655
V31-I	81,4	18,6	2,646

Os resultados apontam três situações distintas de cristalinidade dos três vitrocerâmicos escolhidos para o estudo por Rietveld. A amostra V31-I, que apresentou a maior cristalinidade (81,4%), o vitrocerâmico V11-F, que apresentou a menor quantidade de fase cristalina (0,4%) e V22-H, numa situação intermediária (69,7%). Observa-se que os erros associados aos valores encontrados pelo programa DBWS 9807 são proporcionalmente maiores quando os valores são pequenos. O limite de detecção da técnica, na amostra V11-F, está associado ao fato da fase cristalina estar presente em pequena quantidade. ZEVIN (1995) explica que o limite de detecção depende da intensidade do “background”, do tempo de aquisição dos dados e do desvio de medida associado à intensidade do pico. Caso este desvio seja da ordem de grandeza da intensidade do pico, após descontada a parcela relativa ao “background”, não se pode afirmar que a fase esteja presente.

No caso V11-F, ao se incorporar o espectro do vidro ao do vitrocerâmico, observou-se que o primeiro acompanhou nitidamente a parte do traçado relativa ao amorfo, diferenciando-se do “background” propriamente dito. Foi percebido, nesta amostra, que os picos apresentaram formato irregular, identificando uma desordem da fase. Isto foi confirmado pelos parâmetros de célula encontrados ($a=b=1,0216$ nm e $c=0,8548$ nm), substancialmente maiores que os da amostra V31-I ($a=b=1,0066$ nm e $c=0,8422$ nm). As imperfeições cristalinas podem ser diversas, como por exemplo, dimensões e morfologia dos domínios coerentes (efeito tamanho de cristalito), variações nas distâncias interatômicas devido à tensões internas ou à falta de estequiometria, falhas, etc. (YOUNG, 1996). A densidade da fase nefelina na amostra V11-F, calculada pelo software, foi de $2,531$ g/cm³, enquanto o medido pelo método de Arquimedes foi de $2,616 \pm 0,004$ g/cm³ (Tabela 9). O valor calculado está mais próximo da densidade medida do vidro, $2,572 \pm 0,003$ g/cm³, apontando a situação vítrea como preponderante. Este desordenamento estrutural pode ser uma consequência da alta viscosidade do sistema vítreo que impediu a difusão dos átomos para a formação das unidades cristalinas.

Na amostra V22-H a densidade calculada foi de $2,655$ g/cm³, enquanto a medida foi de $2,701 \pm 0,004$ g/cm³ (Tabela 9). Na amostra V31-I o resultado da densidade foi de $2,646$ g/cm³, inferior à medida de $2,731 \pm 0,000$ g/cm³. As quantidades de fase cristalina calculadas pelo software para as amostras V22-H (69,7%) e V31-I (81,4%) denotam a alta tendência à cristalização proporcionada pelos agentes nucleantes destes sistemas, o que está de acordo com os resultados anteriores.

Comparando-se os resultados quantitativos de fase do método de Rietveld com os de Chung, verificou-se que:

- a) na amostra V11-F, o método de Chung não foi capaz de quantificar a fase cristalina, em função do pico analisado estar disforme e a medida não ter reprodutibilidade. Já o de Rietveld consegue sobrepor o espectro amorfo identificando a contribuição do background relativa à parte amorfa, mostrando-se sensível a pequenos teores de fase cristalina;
- b) nas amostras V22-H e V31-I, os valores encontrados pelo método de Rietveld foram menores do que os de Chung. Este fato era esperado e mostra-se coerente com a sensibilidade do método de Rietveld em captar a influência do traçado amorfo, o que não faz parte da metodologia de Chung;

-
- c) mesmo sendo menores, os valores de quantidade de fase cristalina calculados por Rietveld, para as amostras V22-H e V31-I, apontam a alta cristalinidade atingida nos dois casos (69,7 % e 81,4 %, respectivamente);
 - d) o método de Rietveld, por ser o único a considerar todos os picos e suas intensidades relativas para fazer a simulação, foi mais criterioso para a quantificação de fases;
 - e) a preparação de amostras demandou o mesmo tempo e trabalho nos dois casos, já que ambos exigiram a introdução de um padrão à amostra a ser quantificada. Porém, em termos de análise, o método de Rietveld exige conhecimentos mais aprofundados de cristalografia e do domínio do software;
 - f) o método de Chung pode ser utilizado de forma orientativa para a comparação da cristalinidade de um mesmo sistema tratado de diferentes formas, mas não agrega informação a respeito da estrutura da fase.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O estudo realizado para obtenção e caracterização de vitrocerâmicos de nefelina, permitiu concluir que:

1. O sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ requer temperaturas próximas a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ para a fusão dos vidros, em função da sua característica de alta viscosidade de envase e para ocorrer homogeneidade da massa vítrea. Baseados nos estudos de composição dentro deste diagrama, pode-se verificar que as regiões de trabalho exequíveis para a fabricação de vidros estão situadas em torno do ponto estequiométrico da fase nefelina ($\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$). Outra exigência deste sistema é o uso de cadinhos de alumina para a fusão dos vidros, os quais mostraram-se inertes perante todos os tipos de agentes nucleantes utilizados no trabalho.
2. A matéria-prima nefelina constituiu-se uma fonte de Na atraente, pois é um mineral, que mesmo contendo ferro, permite seu processamento de modo a atingir teores admissíveis para a produção de vidros transparentes. Neste trabalho verificou-se que, tanto as nefelinas Sibelco, do Canadá e Norelco, da Noruega, ambas com baixos teores de ferro, quanto a nefelina da Bahia com 3 % de ferro, viabilizaram a obtenção de vitrocerâmicos de nefelina.
3. A nefelina foi a única fase cristalizada a partir dos vidros estudados. A cristalização volumétrica foi verificada através da análise térmica diferencial, a qual indicou que a temperatura T_p não se modificou significativamente ao se utilizar amostras monolíticas ou em

pó. A análise microestrutural, realizada em MEV, comprovou que não havia uma frente de cristalização preferencial a partir da superfície.

4. Foi comprovada a eficiência do uso simultâneo de dois agentes nucleantes para a cristalização dos vidros. A utilização do par ZrO_2 - TiO_2 (série V1) não favoreceu a formação de cristais, pelo menos nos teores utilizados e sob as condições de tratamento térmico as quais foram submetidos os vidros. Este comportamento deve ter ocorrido, provavelmente, em função do ZrO_2 não atuar na diminuição da viscosidade, como ocorre com o TiO_2 , criando um impedimento viscoso que dificultou a mobilidade atômica e o crescimento dos cristais. Aliado à este fato, somou-se a característica de alta viscosidade do sistema Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 . Contrariamente com o indicado pela literatura, o ZrO_2 não se mostrou um nucleante adequado, mesmo quando utilizado dentro dos seus limites de solubilidade. Os pares SnO_2 - TiO_2 (série V2) e ZnO - TiO_2 (série V3) apresentaram-se como aditivos capazes de diminuir a viscosidade do sistema e favorecer a nucleação. Quanto à característica de viscosidade do vidro durante o envase, o par ZnO - TiO_2 mostrou-se mais eficaz que os demais. Apesar da literatura citar adições de TiO_2 de até 15 %, a introdução de 7 % mostrou-se mais interessante para o controle da homogeneidade, da coloração e da transparência do vitrocerâmico.
5. O delineamento fatorial, utilizado no tratamento térmico, facilitou a execução dos ensaios e contribuiu para a diminuição do número de experimentos. As conclusões pertinentes às variáveis de maior impacto no processo ficaram restritas a uma análise qualitativa, em função da experimentação de apenas um bloco de 9 experimentos ao invés de 27. Foi possível identificar que, para os vitrocerâmicos da série V22, a temperatura de nucleação “ T_n ” e a temperatura de cristalização “ T_c ” foram os fatores determinantes nas propriedades, mesmo que as interações não tenham sido identificadas. Nos vitrocerâmicos da série V31, o fator “ T_n ” foi o de maior impacto. A comparação entre as 3 séries demonstrou que o vidro V22 possui um processo de cristalização mais facilmente controlável. O fato de “ T_n ” ter se mostrado uma variável importante pode ser correlacionado com a microestrutura nanométrica observada nestes vitrocerâmicos, indicando uma alta taxa de nucleação.

6. Os vitrocerâmicos das séries V2 (com $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$) e V3 (com ZnO-TiO_2) apresentaram-se translúcidos e com alta cristalinidade. Além disso, o ganho de propriedades, como microdureza, por exemplo, foi substancialmente superior nestas duas séries, ao se comparar os vidros precursor com os vitrocerâmicos obtidos. Em particular, a amostra V31-G atingiu 8,1 GPa de microdureza, 53 % superior ao vidro precursor. A alta densidade demonstrada pelos vitrocerâmicos, comparadas às das nefelinas naturais, indicou um maior ordenamento estrutural e um maior empacotamento atômico.

7. Um dos principais resultados deste trabalho foi a obtenção de vitrocerâmicos monolíticos com cristais nanométricos. Através da análise microestrutural, realizada em MEV, foi possível identificar as diferenças entre os vitrocerâmicos de cada série. Na série V1, a amostra V11-F apresentou cristais não homogêneos, enquanto na série V2, a amostra V22-F, os cristais na forma de discos encontraram-se distribuídos homogeneamente ao longo da matriz vítrea. Estes discos possuem tamanho de 30 nm de espessura e, aproximadamente, 70 nm de diâmetro. Já na série V3, mesmo utilizando-se um MEV FEG, conseguiu-se identificar apenas o tamanho dos cristais da amostra V31-I, os quais possuem dimensões inferiores a 80 nm.

8. A medição do tamanho de cristalito constituiu-se uma ferramenta de apoio para a caracterização da nanoestrutura. Neste sentido, o software CRISTALCALC desenvolvido pode ser considerado uma facilitação para vários tipos de usuários. Particularmente neste caso, as medidas de tamanho de cristalito realizadas pelo CRISTALCALC convergiram com as verificadas pela análise em MEV. Já as medidas através do método de Scherrer mostraram-se superiores, em praticamente todos os tratamentos térmicos, podendo-se admitir que este método tem caráter apenas comparativo para uma série de experimentos.

9. Os altos índices de cristalinidade, medidos pelo método de Chung e por Rietveld, comprovaram a otimização dos parâmetros de tratamento térmico, que possibilitaram o desenvolvimento da fase nefelina nos vitrocerâmicos. Analisando-se os resultados de forma conjunta, percebeu-se que as amostras com os maiores valores de microdureza apresentaram também, altos níveis de cristalinidade. As medidas de cristalinidade pelo método de Chung

apresentaram valores maiores do que as obtidas por Rietveld, porém observou-se a mesma tendência comparativa entre elas. Em particular a amostra V31-I, apresentou 99 % de cristalinidade pelo método de Chung e 81,4 % por Rietveld. Pode-se afirmar que, o método de Chung, por ser mais simplista, pode ser utilizado em vários sistemas com maior facilidade. Já o método de Rietveld, além de envolver um conhecimento cristalográfico da estrutura, exige uma certa habilidade com o software. Estes dois fatores irão definir o tempo necessário para se atingir as metas de refinamento e quantificação de fases. No caso da estrutura da nefelina, o refino indicou um resultado interessante relativo a presença de cálcio dentro das cavidades de estrutura, o que deve ter colaborado com o aumento da densidade. Outro aspecto importante neste estudo foi o uso da densidade como ferramenta de controle para a verificação da convergência física dos resultados. Atingiram-se valores de densidade no programa próximos aos medidos por Arquimedes.

10. A busca de técnicas de caracterização complementares possibilitou transpor as dificuldades analíticas envolvidas em cada etapa, além de conduzir ao entendimento dos mecanismos envolvidos. A técnica de espectrometria de IV mostrou ser auxiliar para o estudo dos mecanismos de nucleação, necessitando, porém, ser complementado por pesquisas que determinem o número e o tipo de vizinhos no sítio dos aditivos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como prosseguimento do presente estudo, pode-se sugerir:

1. A adição de agentes químicos nas composições já estudadas, com o objetivo de diminuir a viscosidade e a temperatura de fusão. Como passo seguinte, a fusão destas composições em cadinhos maiores, semi-industriais e caracterização do vidro obtido e das condições de escala ampliada.
2. Estudo da cinética de cristalização dos vidros das séries V2 e V3, visando estabelecer o mecanismo de atuação dos agentes nucleantes. Esta avaliação poderia ser realizada através do estudo do número de coordenação dos agentes nucleantes e dos sítios que ocupam. Para tanto, técnicas como XPS e XSAFS poderiam ser utilizadas.
3. Estudo do comportamento dos vidros V1, V2 e V3, de modo a estabelecer as diferenças estruturais entre os primeiros vizinhos que levaram a obtenção de difratogramas com diferentes “halo” amorfo.
4. Obtenção de corpos de prova maiores para estudo de propriedades mecânicas e características físicas e químicas.
5. Desenvolvimento de um procedimento para a retirada de ferro da nefelina nacional, com o objetivo de utilizá-la na indústria vidreira.
6. Desenvolvimento da segunda parte do software, relacionado a cálculo da tensão residual.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALÈGRE, R. Généralisation de la méthode d'addition pour l'analyse quantitative par diffraction X. **Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.**, v. 88, p. 569-574, 1965.
- BARBIERI, L. **Studio e caratterizzazione di sistemi vetrosi e vetroceramici inorganici allumino-silicatici contenenti ossidi di metalli alcalino-terrosi**. Modena, 1993. 84 p. Tese (Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche). - Università degli Studi di Modena, Facoltà di Ingegneria.
- BEALL, G. H. Glass-ceramics: current problems and prospects for 2004. **J. of Non-Crystalline Solids**, v. 73, p. 413-419, 1985.
- BENEDETTI, A. et al. X-ray diffraction methods to determine crystallinity and preferred orientation of lithium disilicate in Li-Zn-silicate glass-ceramic fibres. **J. of Materials Science**, v.18, p.1039-1048, 1983.
- BENEDETTI, A., BOTARELLI, M., FAGHERAZZI, G. Crystallinity determination of partially crystallized glasses of the systems $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2\text{-ZnO}$ and $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: a comparison of different methods. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 74, p. 245-257, 1985.
- BISH, D. L., CHIPERA, S. J. Problems and solutions in quantitative analysis of complex mixtures by X-ray diffraction. **Advances in X-Ray Analysis**, New York, v. 31, p. 295-307, 1988.
- BISH, D. L., HOWARD, S. A. Quantitative phase analysis using the rietveld method. **J. Appl. Cryst.**, v. 21, p. 86-91, 1988.
- BRINDLEY, G. W., BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. 495 p. (Mineralogical Society Monograph, 5).

- CHUNG, F. H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. **J. Appl. Cryst.**, v. 7, p. 519-525, 1974.
- CHUNG, F. H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. **J. Appl. Cryst.**, v. 7, p. 526-531, 1974.
- CORNING GLASS WORKS, David A. Duke, John F. MacDowell. **Glass-ceramic body**. Int. CI C03c 3/22. US No. Pat. 3,720,526. 12 ago. 1971; 13 mar. 1973.
- CORNING GLASS WORKS, George H. Beall, Joseph E. Pierson. **Method of making peraluminous nepheline/kalsilite glass-ceramics**. Int. CI.³ C03B 27/02. US No. Pat. 4,341,544. 31 out. 1980; 27 jul. 1982.
- CORNING GLASS WORKS, John E. Megles. **Nepheline-feldspar glass ceramics**. Int. CI. C03b 29/00. US No. Pat. 3,653,865. 2 jun. 1970; 4 abr. 1972.
- CORNING GLASS WORKS, John F. MacDowell. **Microwave-compatible nepheline glass-ceramics**. Int. CI.³ C03C 3/22. US No. Pat. 4,341,872. 5 jun. 1981; 27 jul. 1982.
- CULLITY, B. C. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. New York: Addison-Wesley, 1978. 555 p.
- DAVIES, M. W. et al. Slagceram: a glass ceramic from blast-furnace slag. **J. of The Iron and Steel Institute**, p. 348-370, Apr. 1970.
- DAVIS, B. L., JOHNSON, L.R. The use of mass absorption in quantitative X-ray diffraction analysis. **Advances in X-Ray Analysis**, New York, v. 33, p. 333-342, 1998.
- DYAR, J. R. **Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. 1969. 155 p.
- DONDI, M., FABBRI, B., MARSIGLI, M. Applicazione del metodo «Matrix-Fluxing» all'analisi di fasi quantitative di laterizi e terracotte. **Ceramurgia**, n. 1, p. 1-9, 1997.
- EL-SHENNAVI, A. W.A., MORSI, M.M., KHATEER, G.A., ABTEL-HAMEED, S.A.M. Thermodynamic investigation of crystallization behavior of pyroxenic basalt-based glasses. **Journal of Thermal Analysis**, v. 51, p. 553-560, 1998.

- FABBRI, B., FIORI, C., RAVAGLIOLI, A. **Materie prime ceramiche: tecniche analitiche e indagini di laboratorio**. Faenza: Faenza Editrice, 1989. v. 3. 531 p.
- FELTZ, A. **AMORPHOUS : inorganic materials and glasses**. New York: VCH, 1993. 445 p.
- FLEURENCE, A. Analyse diffractométrique aux rayons X. **Industrie Céramique**, n. 605, p. 203-211, mars, 1968.
- FUXI, G. **Optical and spectroscopic properties of glass**. New York: Springer, 1992. 283 p.
- GOEHNER, R. P. X-ray diffraction quantitative analysis using intensity ratios and external standards. **Advances in X-Ray Analysis**, New York, v. 33, p. 309-313, 1982.
- GONÇALVES Jr., A. A. **Metrologia – Parte I**. 4. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1997.
- GUTZOW, I., SCHMELZER, J. **The vitrous state: thermodynamics, structure, reology and crystallization**. Berlin: Springer, 1995. 468 p.
- HENRY, N. F. M., LONSDALE, K. International tables for X-ray cristallography. v. 1: symmetry groups. Birmingham: The International Union of Crystallography, 1969.
- HILL, R. J., MADSEN, I. C. Data collection strategies for constant wavelength rietveld analysis. **Powder Diffraction**, v. 2, n. 3, p. 146-161, 1987.
- ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Gmchin-Intitut fur Anorganishe Chemie and Fachinformationszentrum FIZ. Karlsruhe, Germany, 1995.
- JCPDS (Powder Diffraction File Search Manual). International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, U.S.A., 1981.
- KIM, H. S., RAWLINGS, R. D., ROGERS, P. S. Quantitative determination of crystalline and amorphous phases in glass-ceramic by X-ray diffraction analysis. **Br. Ceram. Trans J.**, v. 88, p. 21-25, 1989.
- KIM, H. S., RAWLINGS, R. D., ROGERS, P. S. Sintering and crystallization phenomena in silceram glass. **J. of Materials Science**, v. 24, p. 1025-1037, 1989.

- KIM, Y., IZUMI, F. Structure refinements with a new version of the rietveld-refinement program RIETAN. **J. of the Ceramic Society of Japan**, v. 102, p. 404-407, 1994.
- KLEIN, C., HURLBUT, C. **Manual of mineralogy**. 21. ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. 681 p.
- KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2. ed. New York, 1954. 966 p.
- KREIDL, N. J., UHLMANN, D. R. **Glass: Science and technology**: v. 1: Glass-forming systems. New York: Academic Press, 1983. 465 p.
- MacDOWELL, J. E. Microwave heating of nepheline glass-ceramics. **Ceramic Bulletin**, v. 63, n. 2, p.282-286, 1984.
- MANFREDINI, T., PELLACANI, G. C., RINCON, J. M. **Glass-ceramic materials: fundamentals and applications**. Modena: Muchi Editore, 1997. - (Series of Monographs on Materials Science, Engineering and Technology). 250 p.
- MAZZOCCHI, V. L. et al. Análise quantitativa pelo método de rietveld das fases presentes em ligas do sistema Nb-Ni-Al Obtidas por SHS. In: CBECIMAT, 13. **Anais**. p. 90-96, 1998.
- McHALE, A. E., ROTH, R. S. **Phase equilibria diagrams: oxides**. v.12. Ohio: ACS, 1996.
- McLELLAN, G. W., SHAND, E. B. **Glass engineering handbook**. 3. ed. USA: McGraw Hill, 1984.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1984. 538 p.
- MORIMOTO, N. I. **Caracterização de filmes finos de siliceto de titânio por técnicas de difração de raios-X**. São Paulo: Escola Politécnica da USP, 1987. Dissertação de Mestrado.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4. ed. New York: Wiley, 1986. 484 p.
- NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. Madrid, 1985. 667 p.

- OWENS-ILLINOIS, INC., Kioto Megumi Tashiro, Otsu Masamichi Wada, Kioto Toshio Yamanaka, Otsu Kenichi Tani. **Crystallizable glasses and nepheline glass-ceramics containg ZrO_2 and ZnO** . Int. Cl.² C03C 3/22. US No. Pat. 4,022,627. 6 abr. 1971; 10 mai. 1977.
- OMAR, A. A., EL-SHENNAWI, A. W, EL-GHANNAM, A. R., Thermal expansion of Li_2O - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 glasses and corresponding glass-ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 6049-6056, 1991.
- PANNHORST, W. Glass ceramics: state-of-the-art. **J. of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 198-204, 1997.
- PATZAK, I., KONOPICKI, K. Die direkte bestimmung des glasanteils in tonerdesilikaten. **Ber. Dtsch. Keram. Ges.**, v. 43, n. 10, p. 632-639, 1996.
- PAWLOSKI, G. A. Quantitative determination of mineral content of geological samples by X-ray diffraction. **American Mineralogist**, v. 70, p. 663-667, 1985.
- PAWLOSKI, G. A. Quantitative determination of mineral content of geological samples by X-ray diffraction: Reply. **American Mineralogist**, v. 72, p. 441-443, 1987.
- RIELLA, H. G., MARTINEZ, L.G., IMAKUMA, K. Determination of crystallite size in UO_{2+x} powder by X-ray diffraction. **J. of Nuclear Materials**, v. 153, p. 71-75, 1988.
- RIELLO, P., FAGUERAZZI, G., CANTON, P., CLEMENTE, D., SIGNORETTO, M. Determining the degree of crystallinity in semicrystalline materials by means of the Rietveld analysis. **J. Appl. Cryst.**, v. 28, p. 121-126, 1995.
- RINCÓN, J. M., ROMERO, M. Glass ceramics as building materials. **Materiales de Construcción**, v. 46, n. 242-243, p. 91-105, 1996.
- RIZKALLA, A. S., JONES, D. W. Differential thermal analysis of experimental ion leachable glasses. **British Ceramic Transactions**, v. 96, n. 2, p. 57-60, 1997.
- ROESKY, R., VARNER, J. R. Influence of thermal history on the crystallization behavior and hardness of a glass-ceramic. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, n. 5, p. 1129-30, 1991.

- ROTH, R. **Phase equilibria diagrams: phase diagrams for ceramists**. 3. ed. Ohio: The American Ceramic Society, 1995. v. 11.
- RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. *Acta Cryst.*, v. 14, p. 1180-1185, 1961.
- RUSSAK, M. A. Quantitative analysis of nepheline glass-ceramics by x-ray diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v.57, n. 11, p. 500-501, 1974.
- RUSSAK, M. A., KIVLIGHN, H.D. Crystallization and microstructure of nepheline glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.58, n.5-6, p. 258-259, 1975.
- SADTLER STANDARD SPECTRA, **Standard Infrared**, v. 1, p. 1762, 1980.
- SALES, M., ALARCÓN, J. Analisi quantitative per diffrazione a raggi X delle fasi cristalline nei vetroceramici. **Ceramica Informazione**, n. 357, p. 754-756, dec. 1995.
- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C. **Spectrometric Identification of organic compounds**. 5. ed. New York : Wiley & Sons, 1991. 299 p.
- SMITH, J. V., TUTTLE, O. F. The nepheline-kalsilite system: I. X-ray data for the crystalline phases. **American Journal of Science**, v. 255, p. 282-305, april. 1957.
- STRNAD, Z. **Glass-ceramic materials : glass science and technology**. New York: Elsevier Science Publishing Company, 1986. v. 8. 268 p.
- TASHIRO, M. Crystallization of glasses: science and technology. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, p. 575-584, 1985.
- TOMLIN, D. W., SULLENGER, D. B., CANTRELL, J. S. A quantitative X-ray powder diffraction analysis of the $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glass-ceramic system. **Powder Diffraction**, v. 8, n. 1, p. 29-35, mar. 1993.
- WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 814 p.
- WILES, D. B., YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction pattern. **J. Appl. Cryst.**, v. 14, p. 149-151, 1981.

- WINER, B. J. **Statistical principles in experimental design**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1971. 311 p.
- WORRAL, W. E. **Ceramic raw materials**. 2. ed. London : Pergamon, 1982. 111 p.
- VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. San Diego : Academic Press, 1994. 570 p.
- VOGEL, W. **Chemistry of glass**. Ohio: The American Ceramic Society. 1985. 325 p.
- VOLF, M. B. **Chemical approach to glass : glass science and technology**. New York: Elsevier Science Publishing Company, 1984. v. 7. 359 p.
- VONK, C. G. Computerization of Ruland's X-ray method for determination of the crystallinity in polymers. **J. Appl. Cryst.**, v. 6, p. 148-152, 1973.
- VONK, C. G., FAGUERAZZI, G. The determination of the crystallinity in glass-ceramic materials by the method of Ruland. **J. Appl. Cryst.**, v. 16, p. 274-276, 1983.
- YASUKAWA, K. TERASHI, Y., NAKAYAMA, A. Crystallinity analysis of glass-ceramics by Rietveld method. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 11, p. 2978-2982, 1998.
- YOUNG, R.A. **The rietveld method**. New York : Oxford University Press, 1993. 298 p.
- YOUNG, R. A., SAKTHIVEL, A., MOSS, T. S., PAIVA-SANTOS, C. O. **User's guide to program DBWS-9411 for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns**. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1995. 60 p.
- YOUNG, R. A., LARSON, A. C., PAIVA-SANTOS, C. O. **User's guide to program DBWS-9807 for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns**. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1998. 60 p.
- ZARZYCKI, J. **Les verres et l'état vitreux**. Paris : Mason, 1982. 385 p.
- ZEVIN, L.S., KIMMEL, G. **Quantitative X-ray diffractometry**. New York : Springer, 1995. 372 p.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Os resultados da análise de variância (ANOVA) para a verificação da influência das variáveis Tn, Tc e tc sobre as propriedades densidade e microdureza Vickers estão apresentados na tabela 23, 24 e 25 para as séries V11, V22 e V31, respectivamente.

O valor de P crítico é 0,05, para um grau de confiabilidade de 95%.

TABELA 23 – Valores de ANOVA para a série V11.

Variável	SS	df	MS	Razão F	Valor P
Tn	0,066	1	0,066	0,53	0,506
Tc	0,042	1	0,042	0,33	0,594
tc	0,385	1	0,385	3,09	0,139
Erro total	0,623	5	0,125		
Soma total	1,116	8			

TABELA 24 – Valores de ANOVA para a série V22.

Variável	SS	df	MS	Razão F	Valor P
Tn	1,109	1	1,109	6,70	0,049
Tc	1,260	1	1,260	7,62	0,039
tc	0,476	1	0,476	2,88	0,151
Erro total	0,827	5	0,165		
Soma total	3,673	8			

TABELA 25 – Valores de ANOVA para a série V31.

Variável	SS	df	MS	Razão F	Valor P
Tn	2,535	1	2,535	4,88	0,078
Tc	0,066	1	0,066	0,13	0,739
tc	0,224	1	0,224	0,43	0,547
Erro total	2,596	5	0,519		
Soma total	5,422	8			

APÊNDICE II

Na figura 29 está apresentado o fluxograma com a seqüência de operações realizadas pelo software CRISTALCALC para o cálculo do tamanho de cristalito.

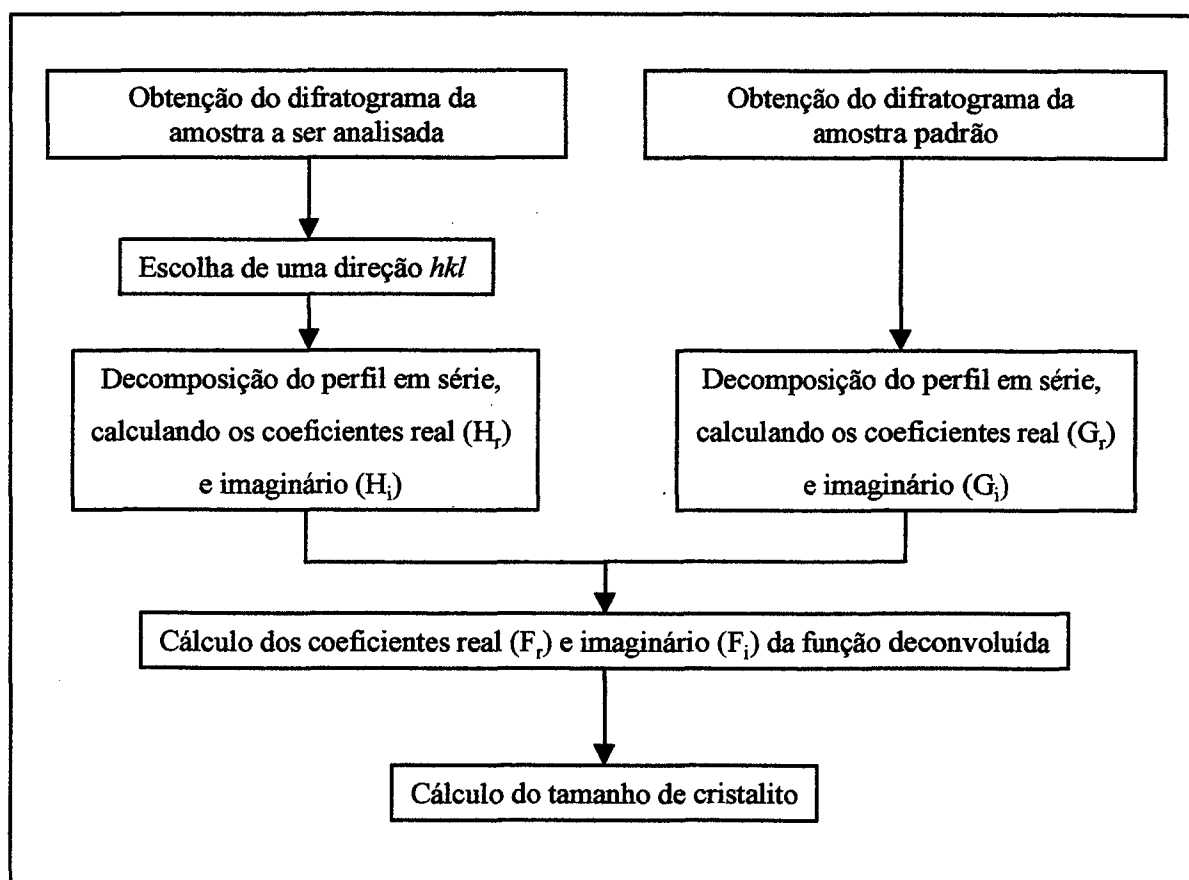


FIGURA 29 – Fluxograma contendo a seqüência de operações do software CRISTALCALC para o cálculo de tamanho de cristalito através do método de Rietveld.