

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DE MODELOS DE SINTERIZAÇÃO POR FLUXO VISCOZO E
DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS E FRAÇÃO
CRISTALIZADA EM VIDROS**

Raphael Midea Cuccovia Vasconcelos Reis

São Carlos
2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DE MODELOS DE SINTERIZAÇÃO POR FLUXO VISCOSO E
DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS E FRAÇÃO
CRISTALIZADA EM VIDROS**

Raphael Midea Cuccovia Vasconcelos Reis

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Edgar Dutra Zanotto

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

R375am

Reis, Raphael Midea Cuccovia Vasconcelos.

Avaliação de modelos de sinterização por fluxo viscoso e determinação da taxa de crescimento de cristais e fração cristalizada em vidros / Raphael Midea Cuccovia Vasconcelos Reis. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
134 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Vidro. 2. Sinterização. 3. Cristalização. 4. Cristais - crescimento. 5. Fração cristalizada. I. Título.

CDD: 620.144 (20^a)

à minha família.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2005)

Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2008)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
RAPHAEL MIDEA CUCCOVIA VASCONCELOS REIS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 16 DE AGOSTO DE 2012.

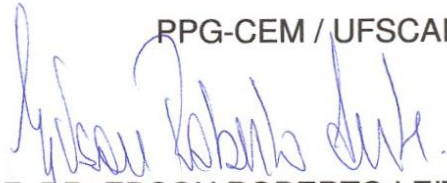
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. EDGAR DUTRA ZANOTTO
ORIENTADOR
PPG-CEM / UFSCAR



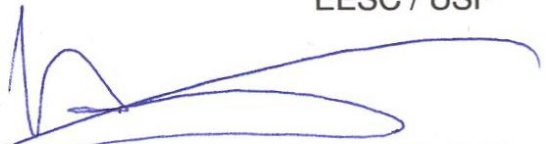
PROF.^a DR.^a DULCINA MARIA PINATTI FERREIRA DE SOUZA
PPG-CEM / UFSCAR



PROF. DR. EDSON ROBERTO LEITE
PPG-CEM / UFSCAR



PROF. DR. EDUARDO BELLINI FERREIRA
EESC / USP



PROF. DR. VALMOR ROBERTO MASTELARO
IFSC / USP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edgar Zanotto, pela orientação e ensinamentos durante este trabalho,

ao Vladimir Fokin, pelo entusiasmo contagiante, inúmeras discussões, jantares especiais, e grande amizade,

à Dr.^a Anne Jacqueline Barbosa, pelo time de trabalho formado, dedicação e amizade,

ao Prof. Dr. Miguel Prado, pela colaboração na produção das microesferas de diopsídio, sem as quais este trabalho não teria sido possível,

ao Daniel Cassar, por gentilmente ceder as medidas de taxa de crescimento de cristais do vidro diopsídio,

ao CNPq, pelo apoio financeiro,

ao PPG-CEM por toda a ajuda,

ao DEMa / UFSCar, pela infraestrutura cedida,

ao Prof. Dr. Oscar Peitl, à prof.^a Dr.^a Ana Cândida Rodrigues, ao José Luiz dos Santos e à Laurie Leonardo, por manterem o laboratório sempre funcionando,

ao Murilo Crovace, à Viviane Soares, ao Alisson Mendes, ao Guilherme Macedo, ao Diogo Sá e todos os amigos do LaMaV, pela amizade, discussões, churrascos e cafés,

à minha família, pelo amor e apoio,

e especialmente à Luciana Ghussn, por todo amor, compreensão e tantas outras coisas.

RESUMO

Vitrocerâmicas são materiais produzidos a partir da cristalização controlada de vidros. As propriedades destes materiais são controladas pelas naturezas e proporções das fases cristalinas e da fase vítrea residual presentes. A sinterização com cristalização concorrente é uma das rotas de obtenção destes materiais. Um dos modelos que descrevem o processo de sinter-cristalização é o modelo de *Clusters*, que permite o cálculo da densidade de compactos sinterizados a partir de parâmetros relacionados à composição do vidro, como viscosidade (η), taxa de crescimento de cristais (U) e tensão superficial (γ), além de características das partículas, como distribuição granulométrica, formato, empacotamento e a densidade de sítios de nucleação superficial (N_S). A obtenção dos parâmetros de entrada do modelo é uma tarefa bastante trabalhosa, dificultando sua utilização. Neste trabalho, foi realizada uma análise crítica do modelo de *Clusters* e suas bases, comparando-se os resultados do modelo à sinterização de partículas esféricas e irregulares de dióxido de silício vítreo. O modelo de Frenkel foi capaz de descrever os estágios iniciais de sinterização apenas de maneira qualitativa, sendo necessário um fator de ajuste de $\sim 1/3$. Com esta correção, o modelo de *Clusters* Modificado foi capaz de descrever adequadamente a densificação dos pós em diferentes condições. O efeito da cristalização foi ligeiramente subestimado pelo modelo, o que pode ser explicado por um mecanismo de aumento de N_S nos poros observado em trabalho anterior. Foi demonstrado que as partículas irregulares arredondam durante o tratamento térmico, fazendo com que sua taxa de sinterização se aproxime gradualmente da apresentada por partículas esféricas. Adicionalmente, um modelo para o cálculo da fração cristalizada a partir de núcleos na superfície e no volume de um vidro foi deduzido, podendo ser aplicado para partículas sinterizadas e em estudos de cristalização por DSC. Um novo método capaz de determinar a taxa de crescimento de cristais em uma faixa de temperatura com uma única análise de DSC foi desenvolvido e testado com sucesso para três vidros diferentes.

ASSESSMENTS OF VISCOUS SINTERING MODELS AND DETERMINATION OF CRYSTAL GROWTH RATE AND CRYSTALLIZED FRACTION IN GLASSES

ABSTRACT

Glass-ceramics are materials obtained from the controlled crystallization of glass. The properties of these materials are controlled by the nature and proportions of the crystalline phases and residual glass present. Sintering with concurrent crystallization of glass powders is one of the routes for the development of these materials. One of the few models that describe sinter-crystallization is the *Clusters* model, which allows one to calculate the density of sintered compacts by knowing composition-dependent properties, such as viscosity (η), crystal growth rate (U) and surface tension (γ), and process-dependent parameters, such as particle size distribution and the density of surface nucleation sites (N_s). The determination of input parameters for the model can be labor-intensive, which may difficult its use. In this work a critical assessment of the Clusters model and its bases was performed by checking its predictions against results of sintering of spherical and jagged diopside glass particles. Frenkel's model was capable of describing the initial stages of sintering only qualitatively, requiring an adjusting factor of $\sim 1/3$. With this correction, the Modified Clusters model described the powder densification in different conditions well. The effect of crystallization was slightly underestimated by the model, which could be explained by a mechanism of N_s increase in the pores surfaces as observed in a previous work. It has been demonstrated that the jagged particles increasingly round during the heat treatment causing the densification rate to gradually approximate that of spherical particles. Additionally, a model for the determination of crystallized fraction from the surface of particles was derived and can be applied for sintered particles or crystallization DSC studies. A new technique capable of the determination of the crystal growth rate in a temperature range using a single DSC run was developed and successfully tested for three different glasses.

PUBLICAÇÕES

SOARES, V. O. et al. Non-isothermal sinter-crystallization of jagged $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass and simulation using a modified form of the Clusters model. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358 p. 3234-3242, 2012.

REIS, R.M.C.V.; FOKIN, V.M.; ZANOTTO, E.D. Crystal growth rates in glasses determined by a single differential scanning calorimetry run. In: 2012 Glass & Optical Materials Division Annual Meeting, St. Louis, EUA. **Resumos...** St. Louis: The American Ceramic Society, 2012. p. 68.

BARBOSA, A.J.; GOULART, C.A.; REIS, R.M.C.V.; PRADO M.O.; ZANOTTO, E.D. Sintering with concurrent crystallization: Modeling and experimental test varying the number of surface nucleation sites. In: Encontro da SBPMat, 10, 2011, Gramado. **Resumos...** Gramado: SBPMat – Brazil MRS, 2011. p. 116.

REIS, R. M. C. V.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. New tests of sinter-crystallization of spherical diopside glass particles. In: International Congress on Glass, 22, 2010, Salvador. **Resumos...** São Carlos: Editora Cubo, 2010. p. 150.

BARBOSA, A.J.; REIS, R.M.C.V.; FERREIRA, E.B.; PRADO, M.O.; ZANOTTO, E.D. Glass sintering: modeling and experimental test of particle shape. In: International Congress on Glass, 22, 2010, Salvador. **Resumos...** São Carlos: Editora Cubo, 2010. p. 132.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Vidros.....	5
2.2 Nucleação.....	7
2.2.1 Teoria Clássica de Nucleação Homogênea	7
2.2.2 Nucleação Heterogênea.....	8
2.3 Crescimento de cristais.....	9
2.4 Evolução da cristalização	11
2.4.1 A teoria geral da cinética de transformação: JMAK.....	11
2.4.2 Evolução da fração em partículas a partir da superfície.....	11
Modelo de contração geométrica	12
Müller.....	12
Gutzow et al.	13
Ferreira et al.	14
Weinberg.....	14
2.5 Sinterização por fluxo viscoso	16
2.5.1 Modelo de Frenkel.....	16
Efeito da não esfericidade das partículas.....	18
2.5.2 Modelo de Mackenzie e Shuttleworth.....	20
2.5.3 Sinterização com cristalização concorrente	21

2.5.4	Modelo de Clusters	22
	Testes do modelo	24
	Modelo de Clusters Modificado.....	26
	Modelo de N_s Variável	27
	Transição entre os regimes F e MS.....	28
2.6	Calorimetria diferencial de varredura	29
	Determinação de $U(T)$ por DSC.....	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	Obtenção e caracterização dos vidros	31
	Fusão.....	31
	Análises térmicas e químicas e difração de raios-X	32
	Taxa de crescimento de cristais	32
	Viscosidade	33
3.2	Obtenção dos pós e sinterização	34
3.2.1	Obtenção e caracterização dos pós.....	34
	Moagem e separação granulométrica.....	34
	Esferoidização das partículas	35
	Determinação da distribuição de tamanhos de partícula.....	36
	Medidas de N_s	37
	Alteração de N_s	39
3.2.2	Conformação	40
3.2.3	Sinterização.....	41
3.3	Medidas de taxa de crescimento por DSC	43
3.3.1	Preparação das amostras.....	44
3.3.2	Análises térmicas e tratamento dos dados	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1	Preparo e caracterização dos materiais	49
4.1.1	Vidro diopsídio	49
	Análise química e DSC.....	50
	Taxa de crescimento de cristais	51
	Viscosidade	52
	Caracterização dos pós	54

	Distribuição granulométrica	55
	Determinação de N_S	55
4.1.2	Vidro dissilicato de lítio	59
	Taxa de crescimento de cristais obtidas da literatura	60
4.1.3	Vidro metassilicato de lítio e cálcio	60
	Cristalização	60
	Taxa de crescimento de cristais	62
4.2	Sinterização	64
4.2.1	Diferentes temperaturas e modelo de Clusters Modificado	64
4.2.2	Comparação das diferentes transições F – MS	69
	Discussão sobre os métodos de transição	69
	Comparação entre os modelos e experimentos	71
4.2.3	Variação da cristalização superficial – aumento de N_S	73
4.2.4	Influência do formato irregular das partículas	76
	Significado físico de k_S	80
4.2.5	Correção no modelo de Clusters não isotérmico	85
	Modelo	85
	Resultados	86
4.3	Evolução da fração cristalizada	88
4.3.1	Parametrização das equações	88
4.3.2	Modelo Cônico: cristalização a partir de um número fixo de núcleos na superfície	89
	Dedução do Modelo Cônico	90
4.3.3	Cristalização volumétrica e superficial simultâneas	95
4.4	Determinação da taxa de crescimento de cristais em vidros	97
4.4.1	Método	97
4.4.2	Resultados	99
	Dissilicato de lítio (L2S)	100
	Diopsídio (CM2S)	102
	Vidro LCS	103
5	CONCLUSÕES	105
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107

7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
A.	APÊNDICE A.....	115
	Calibração de temperatura e gradientes térmicos	115
	Sobreaquecimento e tempo para estabilização.....	117
B.	APÊNDICE B.....	119
C.	APÊNDICE C.....	127
	Efeito do tamanho finito da placa.....	127
	Efeito da presença de núcleos no volume	129
D.	APÊNDICE D.....	133

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 3.1 Condições empregadas para o aumento de N_S	39
Tabela 4.1 Composição nominal e análises químicas por ICP-AES (%mol) realizadas no CCDM – UFSCar – DEMa. Valores em %mol.	50
Tabela 4.2 Composição nominal e análise química realizada no Instituto de Química de Silicatos – Rússia. Valores em %m (massa)	50
Tabela 4.3 Parâmetros de ajuste da equação MYEGA em seus dois formatos.....	54
Tabela 4.4 Correção necessária para ajustar o modelo de Frenkel aos dados experimentais.....	68
Tabela 4.5 Valores calculados para os parâmetros a_0/r e O	72

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 Diagrama volume-temperatura para o resfriamento de um material a partir do estado líquido. Figura adaptada de [10] e traduzida.	6
Figura 2.2 Variação de energia livre com o surgimento de um núcleo de raio r . Figura reproduzida de [9].....	7
Figura 2.3 (a) Cristais nas superfícies de partículas de diopsídio e (b) camada cristalizada e cristais no interior de um vidro dissilicato de lítio [22].....	10
Figura 2.4 Geometria considerada por Müller. Adaptado de [27].....	13
Figura 2.5 Geometria considerada por Gutzow. Adaptado de [18].	13
Figura 2.6 Geometria considerada por Weinberg. Adaptado de [28].	15
Figura 2.7 Representação da sinterização de duas partículas esféricas, conforme modelo de Frenkel.	16
Figura 2.8 Representação da sinterização de duas partículas esféricas, com a formação de um pescoço com raio de curvatura.	17
Figura 2.9 Figura do estudo de Cutler [8], onde se pode observar a densificação de pós irregulares (∇), esféricos (O) e com diferentes níveis de arredondamento.	19
Figura 2.10 Representação do Modelo de Mackenzie e Shuttleworth.	20
Figura 2.11 Micrografia mostrando a elevada fração cristalizada nas superfícies dos poros (P) em relação aos contornos de grãos (C). (B) bolhas pré-existentes nas partículas esféricas. Reproduzido de [9].	27
Figura 2.12 Esquema do aumento local de N_S e conseqüentemente da fração cristalizada na superfície de poros isolados com a diminuição de tamanho. Reproduzido de [9].....	28
Figura 3.1 Etapas do estudo de sinterização de partículas do vidro de diopsídio.....	34
Figura 3.2 Processo de esferoidização de um vidro alumino-boro-silicato. (CAB – Bariloche/Argentina).....	35
Figura 3.3 Etapas envolvidas na análise de imagens. Adaptada de [9].	37

Figura 3.4 Cadinhos de metal utilizados para sinterizar amostras para medidas de N_S	38
Figura 3.5 Cristais nas superfícies das esferas de diopsídio sinterizadas a 790 °C por 7 horas. No detalhe são mostrados os círculos utilizados para medida da área e os pontos indicam cristais contados.	38
Figura 3.6 Mesa de prensagem com o molde e os pesos utilizados.	41
Figura 3.7 Dilatômetro óptico utilizado nos experimentos de sinterização.	42
Figura 3.8 Etapas para medidas de taxa de crescimento por DSC e avaliação dos resultados.	44
Figura 3.9 Etapas da preparação das amostras.	46
Figura 4.1 DRX das matérias primas calcinadas, mostrando a presença de akemanita (A), diopsídio (D); cristobalita (C); quartzo (Q); forsterita (F). (a) reação com quartzo e (b) reação com a sílica fumada.	49
Figura 4.2 Curva de DSC do vidro diopsídio.	51
Figura 4.3 Taxas de crescimento de cristais para o vidro diopsídio. A linha cheia indica o resultado do ajuste parabólico aos dados e as linhas tracejadas, a faixa de temperatura onde foram realizadas as sinterizações.	52
Figura 4.4 Viscosidade obtida por micropenetração em função da temperatura. São mostrados apenas 1 de cada 5 pontos da medida.	53
Figura 4.5 Ajuste MYEGA realizado aos dados de viscosidade, incluído pontos de alta temperatura da literatura. O detalhe mostra a região de interesse para este estudo e os pontos pretos indicam as viscosidades nas temperaturas utilizadas para a sinterização dos pós.	53
Figura 4.6 Pós utilizados neste estudo, compostos por partículas irregulares e esféricas. Microscopia óptica, luz refletida.	54
Figura 4.7 Distribuição granulométrica de 18 mil partículas esféricas obtida por microscopia óptica.	55
Figura 4.8 Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das superfícies parcialmente cristalizadas para as 4 condições de abrasão utilizadas.	56

Figura 4.9 Valores médios de N_S medidos para o pó original e para os pós submetidos aos diferentes procedimentos de abrasão. As barras representam o desvio padrão.	57
Figura 4.10 Micrografia (MEV) obtida de uma partícula irregular tratada a 813 °C por 90 minutos. O detalhe mostra uma ampliação da área indicada.....	57
Figura 4.11 Cristais desenvolvidos a 813 °C na superfície de partículas irregulares por diferentes tempos.	58
Figura 4.12 Meia diagonal dos cristais em função do tempo e taxa de crescimento para as duas fases.	59
Figura 4.13 DSC do vidro dissilicato de lítio.....	59
Figura 4.14 Dados de taxa de crescimento de cristais para o L2S compilados por Nascimento <i>et al.</i> [50] (símbolos abertos) e função ajustada a estes dados.	60
Figura 4.15 Curvas de DSC para placas de vidro LCS, com 2 picos distintos.....	61
Figura 4.16 DRX das amostras cristalizadas até temperaturas de 670 e 800 °C. O detalhe mostra a ausência de um pico na região do pico principal da fase CS para a amostra tratada a 670 °C.....	62
Figura 4.17 Camada de cristais de metassilicato de lítio formados a partir da superfície de um amostra tratada a 675 °C por 10 min.....	63
Figura 4.18 Taxa de crescimento medida por microscopia óptica da camada parcialmente cristalizada e amostras após tratamentos de 3 e 5 min a 675 °C.....	63
Figura 4.19 Curvas de densificação experimentais (linhas com barras de erro) e simulações iniciais com o modelo de <i>Clusters</i> Modificado. No detalhe é possível observar as curvas relativas às temperaturas mais elevadas.....	64
Figura 4.20 Espessura da camada cristalizada em tratamento a 849 °C no dilatômetro óptico e taxas medidas no forno tubular. As barras indicam o desvio padrão de cada medida.	67

Figura 4.21 Curvas de densificação experimentais (linhas com barras de erro) e simulações com o modelo de <i>Clusters</i> Modificado, usando um fator de correção de 0,343.	68
Figura 4.22 Curvas calculadas com o modelo de <i>Clusters</i> Modificado e dados experimentais entre 803 e 853 °C (linhas com barras de erro).	71
Figura 4.23 Curvas calculadas com o modelo de <i>Clusters</i> “por taxas” e dados experimentais entre 803 e 853 °C (linhas com barras de erro).	71
Figura 4.24 Curvas de sinterização a 813 e 833 °C de pós com diferentes N_S	73
Figura 4.25 Simulações e resultados experimentais para os pós com diferentes valores de N_S para as temperaturas de 813 e 833 °C (linhas com barras de erro).....	75
Figura 4.26 Retração linear em função do tempo para partículas irregulares e esféricas a 803 °C.	77
Figura 4.27 Taxas de retração calculadas e exemplos de diferentes níveis de suavização. O número correspondente à suavização indica o número de pontos utilizados, e cada ponto equivale a 10 s.....	79
Figura 4.28 Curvas de retração para uma suavização de 20 pontos e k_S em função do tempo de tratamento térmico.	80
Figura 4.29 Curvas de retração para uma suavização de 20 pontos e k_S em função do tempo de tratamento térmico.	80
Figura 4.30 Pós irregulares e esféricos em diferentes momentos da sinterização. Valores de k_S são aproximados.	82
Figura 4.31 $k_S(t)$ experimental e ajuste da Equação 4.6.	83
Figura 4.32 $k_S(t)$ experimental e ajuste da Equação 4.9, utilizando apenas o parâmetro ℓ como parâmetro de ajuste.	84
Figura 4.33 Simulação e experimentos para a sinterização durante aquecimento com taxa de 28 °C/min de um vidro LAS estudado por Viviane O. Soares. Os pontos abertos (o) representam os resultados de dilatometria óptica para uma amostra com 3.2 mm, os pontos fechados (■) a sinterização em forno tubular de uma amostra de 10 mm.	87

Figura 4.34 Cristalização a partir de um número fixo de sítios. (a) Camada cheia, a partir de um número infinito de sítios (contração de volume) e (b) a partir de um número finito de sítios, Modelo Cônico.....	90
Figura 4.35 Representação em três dimensões do formato dos cristais.....	92
Figura 4.36 Evolução da fração cristalizada em função de τ para diferentes valores de ν_s	92
Figura 4.37 Limite dos modelos para o crescimento de uma camada, $N_s \rightarrow \infty$ (ver texto). Os modelos deveriam tender para 1 para $\tau = 1$	93
Figura 4.38 Evolução da fração cristalizada nos modelos de Weinberg e Cônico em função de τ para diferentes valores de ν_s	94
Figura 4.39 (a) Cristalização volumétrica, (b) cristalização volumétrica e superficial a partir de um número finito de sítios e (c) para $N_s \rightarrow \infty$	95
Figura 4.40 Evolução da fração cristalizada em função de τ para diferentes valores de ν_v e $\nu_s \rightarrow \infty$	96
Figura 4.41 Representação da cristalização de uma placa infinita, de espessura $2l$, a partir de um número infinito de núcleos superficiais.....	97
Figura 4.42 Exemplos do resultado da variação da (a) espessura da amostra, $2l$, e (b) taxa de aquecimento, q	99
Figura 4.43 (a) Pico de cristalização obtido por DSC, após a subtração da linha de base sigmoideal e área normalizada para 1. (b) $U(T)$ calculado a partir do pico de cristalização e linha tracejada representando o ajuste aos dados da literatura da Figura 4.45.	100
Figura 4.44 (a) Picos de cristalização obtidos por DSC, após a subtração da linha de base sigmoideal e área normalizada para 1, para diferentes amostras. (b) $U(T)$ calculado a partir destes picos e linha tracejada representando o ajuste aos dados da literatura da Figura 4.45.	101
Figura 4.45 Dados de taxa de crescimento de cristais para o L2S compilados por Nascimento <i>et al.</i> [50] (símbolos abertos), função ajustada a estes dados (linha tracejada) e média das curvas da Figura 4.44 (b) (pontos vermelhos).	102

Figura 4.46 (a) Picos de cristalização normalizados para as amostras de dióxido de silício. (b) Curvas de $U(T)$ calculadas a partir destes picos e pontos medidos por microscopia óptica.....	102
Figura 4.47 Curvas de DSC para placas do vidro LCS e micrografias de diferentes estágios de cristalização.....	103
Figura 4.48 (a) Picos de DSC normalizados para as amostras de LCS. (b) Curvas de $U(T)$ estimadas a partir destes picos e pontos medidos por microscopia óptica para comparação.....	104
Figura A.1 Forno do dilatômetro óptico e porta-amostra	115
Figura A.2 Tampa de sílica vítrea construída para o forno do dilatômetro óptico e sua adaptação ao porta amostras.....	116
Figura A.3 Perfil de temperatura no interior do forno para o forno aberto e fechado. O cilindro desenhado representa a amostra, em escala.....	116
Figura A.4 Mapa 2D de temperatura no interior do forno. O porta-amostra e a amostra são representados em escala. O valor de 0 na escala y corresponde à superfície da placa de alumina sobre o porta-amostra.....	117
Figura A.5 Sobreaquecimento medido pelo termopar de controle do forno e por um termopar independente.	118
Figura B.1 Algoritmo para análise de imagens e exemplos dos estágios intermediários.....	120
Figura B.2 Regiões com diferentes valores de cinza médio na amostra devido a imperfeições superficiais.....	121
Figura C.1 (a) Curvas de DSC obtidas para diferentes razões de aspecto, k , e (b) $U(T)$ calculado pelo método descrito Seção 4.4, a partir das curvas simuladas. As linhas pontilhadas indicam dados após o máximo do pico.....	128
Figura C.2 Erros nos valores de U para diferentes razões de aspecto. O detalhe mostra as curvas para baixos valores de k . Linhas pontilhadas indicam dados após o máximo do pico.....	129
Figura C.3 (a) Curvas de DSC obtidas para diferentes densidades de núcleos internos e (b) e (c) $U(T)$ calculado pelo método descrito Seção	

4.4, a partir das curvas simuladas. (c) mostra o resultado para valores elevados de N_V	130
Figura C.4 Erros nos valores de U para diferentes densidades de núcleos internos. (a) Baixos valores de N_V e (b) Altos valores de N_V	132
Figura D.1 Pico de cristalização de um vidro, com as contribuições dos c_p e calor de cristalização.....	133
Figura D.2 Pico de cristalização antes e após a subtração da linha de base sigmoidal. No detalhe são mostradas as linhas de base antes e após o pico e a linha de base final calculada.....	134

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

símbolo	unidades	descrição
1, 2, 3D		uma, duas ou três dimensões
A	–	parâmetro de ajuste de $k_S(t)$ referente ao seu valor em tempo zero
$a(t)$	m	raio dos poros
a_0	m	raio dos poros no início do regime MS
b	m	tamanho das unidades estruturais para nucleação
C_C	s^{-2}	constante relacionada ao crescimento de cristais
C_F	s^{-1}	constante relacionada ao regime Frenkel
C_{MS}	s^{-1}	constante relacionada ao regime Mackenzie e Shuttleworth
CM		tom de cinza médio em uma imagem em escala de cinza até 8 bits
c_p	$J \cdot K^{-1} g^{-1}$	calor específico à pressão constante
CS		metassilicato de cálcio
d	m	meia distância entre cristais no modelo de cristalização de Müller
DRX		difração de raios X
DSC		calorimetria exploratória diferencial (<i>differential scanning calorimetry</i>)
$DSC(T)$	K^{-1}	valores numéricos da curva de DSC em função da temperatura
D_U	$m^2 \cdot s^{-1}$	coeficiente de difusão da unidade estrutural que se difunde para o crescimento de cristais
F		Frenkel

f	–	fração de sítios para crescimento preferencial no mecanismo de crescimento em espiral
h_p	J·s	constante de Planck
h	m	espessura da camada cristalizada
ICP-AES		emissão óptica com plasma induzido (<i>inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy</i>)
I_{st}	$m^{-3}s^{-1}$	taxa de nucleação homogênea em estado estacionário
JMAK		teoria geral da cinética de transformação de fases de Johnson & Mehl, Avrami e Kolmogorov
k	–	razão de aspecto de uma placa
k_B	J·K ⁻¹	constante de Boltzmann
k_S	–	fator de forma de partículas irregulares na sinterização
$k_S(t)$	–	k_S variável com o tempo
l	m	metade do tamanho característico de uma amostra (aresta para um cubo ou espessura para uma placa)
L	m	tamanho ou comprimento
ℓ	m	tamanho de defeito relacionado a não esfericidade das partículas
L_0	m	tamanho ou comprimento inicial
L2S		dissilicato de lítio, $Li_2O \cdot 2SiO_2$
LB		linha de base
LCS		metassilicato de lítio e cálcio, $0,53Li_2O \cdot 0,47CaO \cdot SiO_3$
LS		metassilicato de lítio
m	–	índice de fragilidade
MS		Mackenzie e Shuttleworth

n	–	número de poros por volume de material
N_I	m^{-3}	número de unidades estruturais para nucleação
N_S	m^{-2}	número de sítios de nucleação por unidade de superfície
$N_S^{eff}(t)$	m^{-2}	N_S efetivo devido à diminuição da área superficial dos poros com o tempo de sinterização
N_V	m^{-3}	número de sítios de nucleação por unidade de volume
O	–	número de poros por partícula
p	m	raio formado pelo pescoço das duas partículas
P_I	m^{-2}	probabilidade de nucleação por unidade de área superficial
p_f	–	fator de empacotamento - média de pescoços formados por partícula em relação ao ideal de 6
q	$^{\circ}C/min$	taxa de aquecimento
R	$J \cdot mol^{-1} K^{-1}$	constante dos gases
r	m	raio
r_c	m	raio crítico para a formação de um núcleo
RL_A	–	retração linear axial
RL_D	–	retração linear diametral
S	m^2	área
T	K, $^{\circ}C$	temperatura
t	s	tempo
$t_{0,8}$	s	tempo no qual determinada fração de tamanho de partícula atinge densidade relativa de 0,8
T_g	K	temperatura de transição vítrea

t_m	s	tempo de transição entre os regimes 1D e 3D para o modelo de cristalização de Gutzow
T_m	K	temperatura de fusão da fase cristalina
T_m	K	temperatura <i>liquidus</i>
U	m·s ⁻¹	taxa de crescimento de cristais
W^*	J	variação da energia livre associada à formação de um núcleo
x	m	meia distância entre os centros de duas partículas durante a sinterização
x_f	–	fração superficial cristalizada inicial das partículas
z	m	parâmetro do modelo de Weinberg que indica distância de um ponto no interior de uma partícula à superfície
α	–	fração transformada
α'	–	fração estendida, que descreve o crescimento sem levar em conta a sobreposição
α_s	–	fração superficial cristalizada
α^s	–	fração cristalizada a partir da superfície
γ	J·m ⁻²	tensão superficial vidro / ar
ΔG_D	J	energia de ativação para difusão de uma unidade estrutural formadora do núcleo
ΔG_U	J·mol ⁻¹	variação de energia livre associada ao crescimento dos cristais
ΔG_V	J·m ⁻³	Diferença de energia livre da fase cristalina em relação ao vidro
ΔL	–	variação do tamanho ou comprimento
ζ	–	parâmetro adimensional utilizado no modelo de Weinberg
η	Pa·s	viscosidade

η_{∞}	Pa·s	η_{∞} é a viscosidade extrapolada para temperatura infinita
$\theta()$	–	função passo que vale 0 ou 1 para argumentos negativos e positivos, respectivamente
λ	m	distância de salto de uma unidade constituinte para cristalização
μ	s	constante de decaimento exponencial do ajuste de $k_S(t)$
ν_S	–	parâmetro adimensional proporcional ao número de cristais na superfície de uma partícula esférica
ν_V	–	parâmetro adimensional proporcional ao número de cristais no interior de uma partícula esférica
ξ_r	–	parâmetro relacionado à formação de pescoços entre partículas de diferentes raios no modelo de <i>Clusters</i>
ρ	–	densidade relativa do corpo
ρ_0	–	densidade relativa do corpo a verde
ρ_c	–	densidade calculada levando em conta a desaceleração causada pela cristalização superficial
σ_{cm}	J·m ⁻²	tensão superficial de um núcleo recém-formado
τ	–	parâmetro adimensional com significado de tempo reduzido
ν_r	–	fração volumétrica de partículas com raio r
φ	rad	ângulo relacionado ao pescoço formado pela sinterização de duas partículas esféricas

1 INTRODUÇÃO

Vitrocerâmicas são materiais obtidos a partir da cristalização controlada de vidros e têm sido utilizadas em um grande número de aplicações tecnológicas [1]. A rota vitrocerâmica tradicional compreende a conformação do vidro por processos tradicionais, seguido de tratamentos térmicos para cristalizar o material de forma controlada. Tipicamente é realizado um tratamento para a formação dos “embriões” das fases cristalinas dispersos pelo volume do material, etapa conhecida como nucleação, seguida de um tratamento para o desenvolvimento dos cristais para a formação da microestrutura final, etapa de crescimento [1]. A mistura das fases vítreas e cristalinas confere a esta classe de materiais uma vasta gama de propriedades e combinações delas. A indução da nucleação volumétrica, contudo, não é trivial. Costuma ser necessária a adição de agentes nucleantes à composição do vidro, que atuam na formação dos embriões para a cristalização. A eficiência destes agentes varia para cada sistema, e não há regra para sua determinação.

Alternativamente, vitrocerâmicas podem ser produzidas pela sinterização de pós vítreos. Por esta rota, os pós podem ser processados por métodos cerâmicos tradicionais, seguido de uma etapa de sinterização em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea do material, onde ocorre a cristalização a partir das superfícies das partículas. Assim, não são necessários agentes nucleantes para induzir a cristalização do material [1]. Nesse processo é necessário controlar as cinéticas de fluxo viscoso e cristalização para obtenção da microestrutura desejada, pois, apesar de fundamental para a obtenção das propriedades de uma vitrocerâmica, a cristalização do vidro pode dificultar e até impedir a densificação do material por fluxo viscoso [2]. Este processo é conhecido como sinterização com cristalização concorrente ou simplesmente *sinter-cristalização*.

As propriedades da vitrocerâmica obtida são dependentes das características dos cristais e do vidro residual presentes na microestrutura e da interação entre estas fases. É possível ajustar as propriedades do material pelo

controle das proporções das fases presentes [1]. O cálculo da fração cristalizada em materiais obtidos por sinterização é complicado pelo fato dos cristais se formarem a partir da superfície das partículas, não estando homoganeamente dispersos pelo volume do material.

Além da fração cristalizada, a interconectividade, o tamanho e a fração da porosidade remanescente do processo de sinterização influenciam fortemente as propriedades do material.

Existem modelos de sinterização que descrevem a densificação de um pó vítreo [3–7] em função de parâmetros relacionados à cinética de fluxo viscoso, como a tensão superficial (γ), a viscosidade (η), a distribuição granulométrica, a morfologia das partículas e o empacotamento a verde (ρ_0), e parâmetros relacionados à cristalização superficial, como a densidade de sítios de nucleação superficial (N_s) e a taxa de crescimento de cristais (U). A obtenção dos parâmetros de entrada do modelo é um obstáculo para sua utilização, por ser uma tarefa bastante trabalhosa.

O modelo de *Clusters* utiliza os modelos de Frenkel (F) e Mackenzie e Shuttleworth (MS), respectivamente, para os estágios de sinterização inicial e final e pode ser usado para pós que apresentam uma distribuição de tamanhos de partículas. A taxa de densificação é calculada assumindo-se que seu valor é proporcional à fração não cristalizada da superfície das partículas.

Os objetivos deste trabalho foram avaliar a influência da cristalização e do desvio do formato esférico das partículas no processo de sinter-cristalização e realizar uma análise crítica do modelo de *Clusters* e suas bases. Buscou-se, também, um modelo capaz de descrever a evolução da fração cristalizada a partir da superfície de partículas vítreas e um método rápido para a determinação da taxa de crescimento de cristais por DSC.

Esta tese é organizada em sete seções, incluindo esta Introdução. Na seção 2, intitulada Revisão Bibliográfica, é realizada uma revisão da literatura sobre cristalização e sinterização de vidros. Na seção 3, Materiais e Métodos, são descritos os procedimentos envolvidos na produção dos materiais e realização dos ensaios de sinterização por dilatométrica óptica e cristalização por DSC. A seção 4, Resultados e Discussões, é subdividida em quatro partes.

Em 4.1 são mostrados os materiais obtidos e sua caracterização. Em 4.2 estão reunidos os tópicos referentes à sinterização, incluindo a discussão e o teste dos modelos de Frenkel, Mackenzie & Shuttleworth e *Clusters*, a avaliação da influência da cristalização e do formato de partículas na sinterização e a correção do modelo de *Clusters* para sinterização em regime não isotérmico. Na subseção 4.3 é abordado o cálculo da fração cristalizada a partir da superfície de partículas, sendo o modelo Cônico, proposto neste trabalho, deduzido e comparado aos modelos da literatura. Em 4.4 um novo método, capaz de determinar U em uma faixa de temperaturas utilizando uma única curva de DSC, é proposto e testado para 3 diferentes vidros. As conclusões deste trabalho são apresentadas na seção 5 e na seção 6 são feitas sugestões para trabalhos futuros. A seção 7 lista as referências utilizadas neste trabalho.

Esta tese conta com quatro apêndices, que tratam: A – da caracterização e redução dos gradientes térmicos presentes no forno do dilatômetro óptico; B – da análise das imagens obtidas neste equipamento, incluindo o código computacional utilizado; C – dos erros associados ao método de determinação da taxa de crescimento de cristais por DSC e; D – do cálculo da linha de base sigmoideal utilizada no tratamento dos dados obtidos por DSC.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 VIDROS

Vidros são materiais não cristalinos que apresentam estrutura similar a do estado líquido e que se transformam continuamente em um líquido ao serem aquecidos. Essa transformação ocorre na faixa de transição vítrea. Em situações práticas, costuma-se caracterizar a faixa de transição vítrea por uma única temperatura, T_g , que pode ser determinada por diversas técnicas [10]. A Figura 2.1 apresenta a relação entre o volume de um material e sua temperatura. O volume de um líquido muda continuamente com o resfriamento, como representado pelo segmento “*ab*”. Em temperaturas abaixo da temperatura de fusão, T_m , o estado cristalino é o estado termodinamicamente estável, sendo esperada a cristalização do líquido. Esta transformação costuma ser acompanhada por uma descontinuidade na variação do volume do material, como pode ser observado no caminho “*abcde*”. O ponto “*c*” indica o super-resfriamento do material antes de sua cristalização, que é representada pela faixa sombreada. Caso o líquido não cristalize durante o resfriamento, não se observa descontinuidade na variação do seu volume, seguindo a curva “*abf*” – um prolongamento da curva “*ab*”. Nessa situação temos um líquido super-resfriado, metaestável em relação à fase cristalina. Mesmo não sendo o estado termodinamicamente mais estável abaixo da temperatura de fusão, o líquido apresenta uma estrutura de equilíbrio dependente da temperatura. Durante o resfriamento do material, os átomos se rearranjam para que a nova estrutura seja atingida. O resfriamento do líquido, contudo, aumenta sua viscosidade e diminui a mobilidade atômica, até um ponto em que a mobilidade se torna tão baixa que os rearranjos estruturais não ocorrem de maneira rápida o suficiente para que o estado de equilíbrio seja mantido durante o resfriamento. Assim, o volume do material deixa de seguir o comportamento do líquido e nesse ponto tem-se o início da faixa de transição vítrea. Continuado o resfriamento, a mobilidade atômica diminui cada vez mais até que a relaxação da estrutura se torne imperceptível, considerando-se o tempo de observação, marcando o fim da faixa de transição vítrea. A partir deste ponto, o material passa a ser

considerado um vidro. A temperatura em que a relaxação para o estado de equilíbrio se torna impossível depende da taxa de resfriamento imposta ao material. Os pontos “g” e “h” representam vidros formados por resfriamentos rápido e lento, respectivamente.

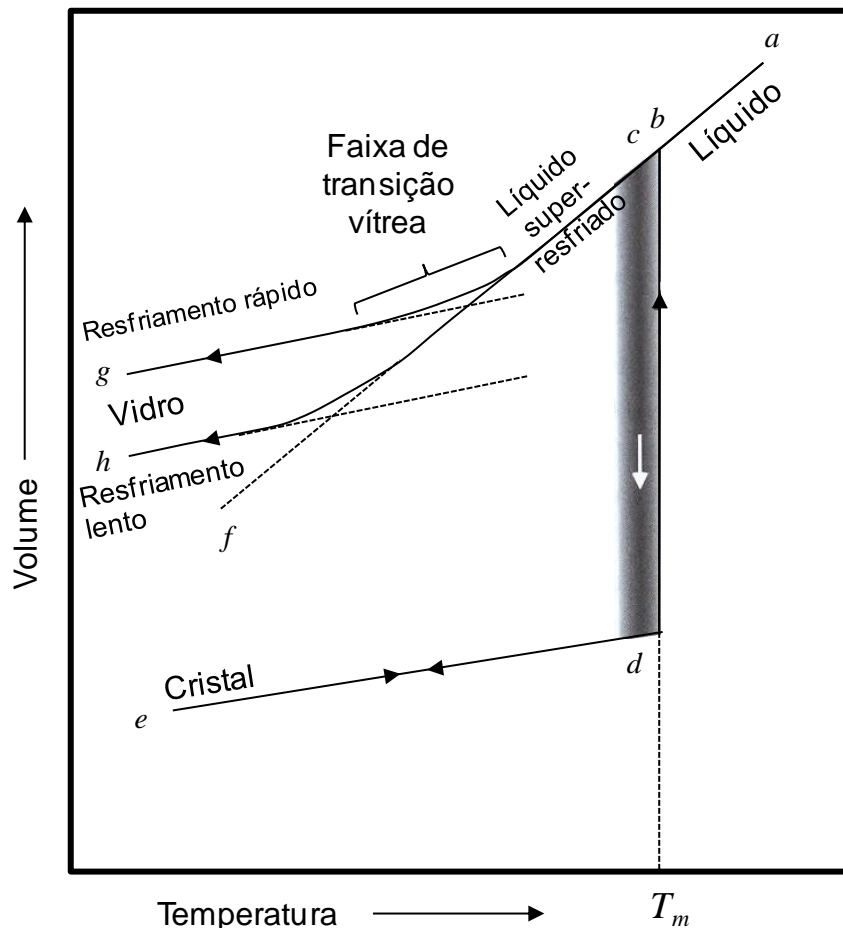


Figura 2.1 Diagrama volume-temperatura para o resfriamento de um material a partir do estado líquido. Figura adaptada de [10] e traduzida.

O vidro é instável em relação ao líquido super-resfriado, pois está continuamente relaxando à estrutura do líquido, mesmo que com velocidade baixíssima. Os vidros e líquidos super-resfriados podem cristalizar, sendo metaestáveis em relação às fases cristalinas devido à energia de ativação necessária para o processo. Este fenômeno é observado em tempos de observação laboratoriais em temperaturas próximas a T_g até a temperatura *liquidus*, T_m . Essa transformação, ou cristalização, ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento.

2.2 NUCLEAÇÃO

A nucleação é o processo no qual são formados os precursores de uma fase cristalina, sendo a primeira etapa do processo de cristalização. A nucleação é dita homogênea quando ocorre com igual probabilidade em qualquer elemento de volume ou superfície do vidro. Em casos onde a nucleação ocorre preferencialmente em determinados sítios é denominada heterogênea.

2.2.1 TEORIA CLÁSSICA DE NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

A Teoria Clássica de Nucleação descreve o surgimento de uma segunda fase em um material inicialmente homogêneo [11]. A variação de energia livre que acompanha a formação de um núcleo pode ser representada esquematicamente pela Figura 2.2. A organização dos átomos em um núcleo cristalino promove a redução da energia livre do sistema proporcionalmente ao volume transformado e a diferença de energia livre da fase cristalina e do vidro (ΔG_V), porém vem acompanhada da formação de uma nova interface, que causa um aumento da energia livre proporcional à tensão superficial (σ_{cm}) e a área da interface. O balanço destas energias resulta na curva de variação da energia livre devido à nucleação.

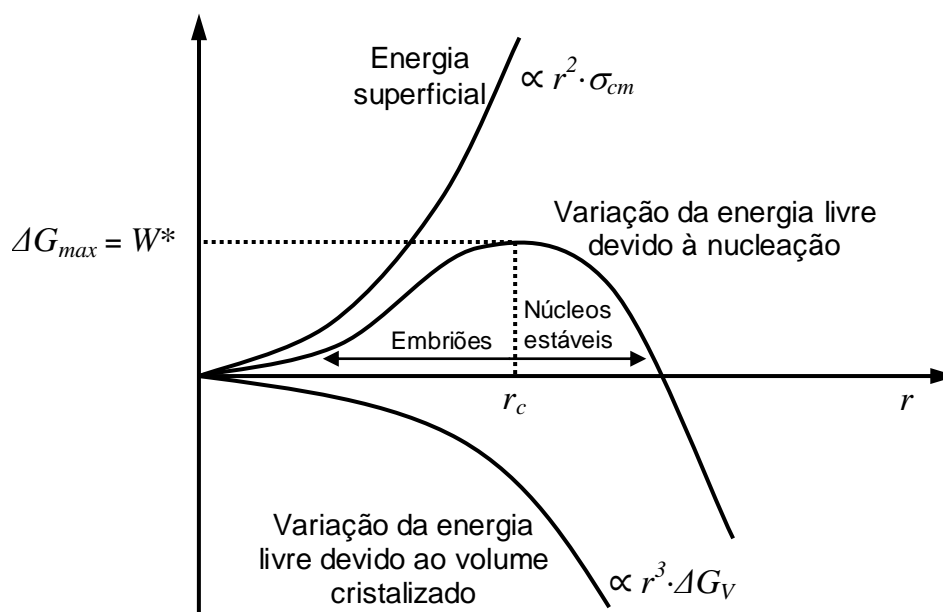


Figura 2.2 Variação de energia livre com o surgimento de um núcleo de raio r . Figura reproduzida de [9].

Observa-se inicialmente um aumento na energia para formação de um núcleo e, após um ponto de máximo, um decréscimo. Essa energia de ativação é responsável pela barreira termodinâmica para nucleação. O raio correspondente ao ponto de máxima energia livre é o raio crítico, r_c , para a formação de um núcleo, pois qualquer crescimento do embrião além deste tamanho reduz a energia livre do sistema, sendo termodinamicamente favorável.

A Teoria Clássica de Nucleação prevê que a taxa de nucleação homogênea em estado estacionário, I_{st} , é dada pela Equação 2.1.

$$I_{st} = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{W^* + \Delta G_D}{k_B \cdot T}\right) \quad 2.1$$

$$I_0 = 2 \cdot N_1 \cdot \frac{k_B \cdot T}{h_p} \left(\frac{b^2 \cdot \sigma_{cm}}{k_B \cdot T}\right)^{\frac{1}{2}}$$

onde I_0 é um termo pré-exponencial, T é a temperatura absoluta, k_B é a constante de Boltzmann, h_p a constante de Planck, σ_{cm} é a tensão superficial de um núcleo recém-formado e N_1 é o número de unidades estruturais de tamanho b por unidade de volume. O termo ΔG_D é a energia de ativação para difusão de uma unidade estrutural formadora do núcleo, sendo assim uma barreira cinética. W^* representa a variação da energia livre envolvida na formação de um núcleo com tamanho crítico r_c , sendo considerada uma barreira termodinâmica.

2.2.2 NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

A nucleação é dita heterogênea quando ocorre preferencialmente em determinados sítios. Com o aquecimento do material, ocorre o surgimento gradativo de núcleos cristalinos nestes sítios. Quando a taxa de nucleação nestes sítios é muito alta em relação ao número de sítios disponíveis para nucleação, estes são rapidamente exauridos, atingindo-se um número fixo de núcleos [12]. Nesse caso, a nucleação é dita atômica, pois não depende significativamente da temperatura ou tempo de tratamento térmico.

A nucleação nas interfaces ar / vidro, em geral, ocorre de forma heterogênea e atérmica. Neste caso o número de sítios por unidade de área, denominado N_S , é praticamente constante durante a cristalização. A cristalização de superfícies vítreas com diferentes graus de acabamento foi bastante estudada [12–14] e alguns autores determinaram seu valor para pós [15–17]. O parâmetro N_S é fortemente dependente do estado das superfícies, podendo variar algumas ordens de magnitude devido à presença de riscos, trincas, quinas, partículas sólidas aderidas às superfícies, tensões e até mesmo a variações na atmosfera durante o tratamento térmico [12, 18].

2.3 CRESCIMENTO DE CRISTAIS

O crescimento de um núcleo com raio superior ao crítico é termodinamicamente favorável, pois leva a uma diminuição da energia livre do sistema, como mostrado na Figura 2.2. A velocidade com que os cristais crescem é chamada de taxa de crescimento de cristais, U , que depende da temperatura e varia para diferentes vidros e fases cristalinas.

Existem diferentes mecanismos de crescimento de cristais. As taxas para os mecanismos de crescimento “normal” e “em espiral” (*screw dislocation*) são expressas pela Equação 2.2 [19].

$$U = f \cdot \frac{D_U}{\lambda} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_U}{R \cdot T}\right) \right) \quad 2.2$$

onde U é a taxa de crescimento, D_U é o coeficiente de difusão da unidade estrutural que se difunde para o crescimento de cristais, λ é a distância de salto da unidade estrutural, ΔG_U é a variação de energia livre por mol associada à formação dos cristais, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta do sistema e f é a fração de sítios para crescimento preferencial. No mecanismo de crescimento normal, praticamente toda a superfície do cristal possibilita a incorporação de novas unidades estruturais, sendo $f \cong 1$. Já para o mecanismo de crescimento em espiral a adição de novas unidades ocorre apenas em sítios específicos providos pelas discordâncias em espiral. Neste

caso temos $f(T) \approx \frac{\Delta T}{2 \cdot \pi \cdot T_m}$, onde T_m é a temperatura de fusão da fase cristalina e $\Delta T = T_m - T$ é o super-resfriamento em que o vidro se encontra [20]. Há também o modelo de crescimento de cristais chamado 2D. Neste modelo, a superfície dos cristais é considerada livre de defeitos e a incorporação de novas unidades ao cristal se dá pela formação de novos núcleos bidimensionais na superfície do cristal já existente. A descrição matemática deste modelo pode ser obtida na referência [19].

Para sistemas nos quais a fase cristalizada respeita a estequiometria do vidro matriz, o crescimento é controlado apenas pela adição de novas unidades presentes na interface cristal / vidro à fase cristalina, resultando em uma taxa de crescimento constante até que todo o volume tenha se cristalizado [21]. Para sistemas em que as composições da fase cristalina e do vidro diferem, a taxa de crescimento pode apresentar variações devido à mudança da composição do vidro com a cristalização.

Taxas de crescimento podem ser determinadas para cristais crescidos a partir das superfícies ou do volume do vidro e esta medida costuma ser realizada por microscopia óptica ou eletrônica, como exemplificado na Figura 2.3, sendo a obtenção de uma curva de taxa de crescimento em função da temperatura uma tarefa bastante trabalhosa.

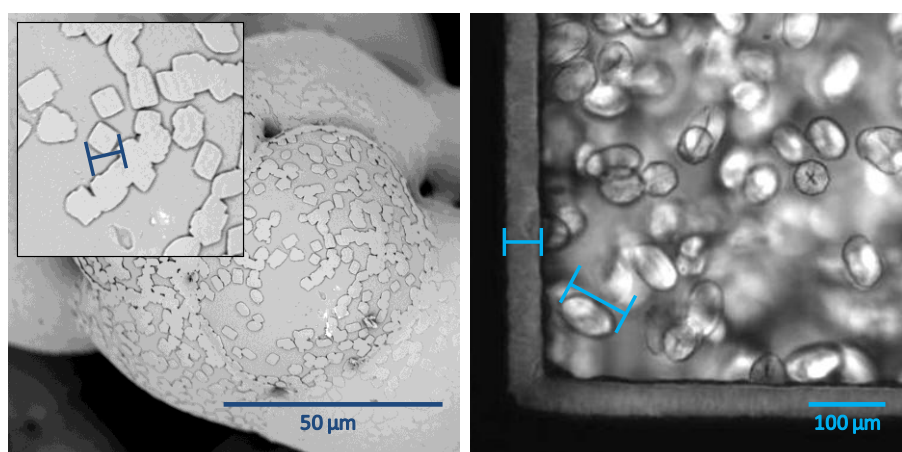


Figura 2.3 (a) Cristais nas superfícies de partículas de diopsídio e (b) camada cristalizada e cristais no interior de um vidro dissilicato de lítio [22].

2.4 EVOLUÇÃO DA CRISTALIZAÇÃO

2.4.1 A TEORIA GERAL DA CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO: JMAK

A teoria geral da cinética de transformação de fases foi desenvolvida independentemente por Johnson & Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK), sendo bastante utilizada para descrever transformações em diversos campos da ciência, incluindo a cristalização de vidros [13].

A teoria considera um processo de transformação em n dimensões, a partir de pontos dispersos aleatoriamente pelo espaço n -dimensional, com velocidade igual em todas as direções e independente da fração transformada. Em sua forma geral, a evolução da fração transformada, α , é calculada a partir da expressão de fração estendida, α' , que descreve o crescimento sem levar em conta a sobreposição dos cristais [23].

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-\alpha'(t)) \quad 2.3$$

Expressões para $\alpha'(t)$ podem ser deduzidas para diferentes morfologias de crescimento de cristais [18, 26, 27]. A Equação 2.4 descreve o volume estendido para cristais esféricos crescendo no volume a partir de um número fixo de núcleos e a Equação 2.5 para cristais circulares na superfície.

$$\alpha'(t) = N_v \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot U(T)^3 \cdot t^3 \quad 2.4$$

$$\alpha'(t) = N_s \cdot \pi \cdot U(T)^2 \cdot t^2 \quad 2.5$$

onde $U(T)$ é a velocidade de crescimento dos cristais em dada temperatura e N_v e N_s são os números de sítios de nucleação por unidade de volume e superfície, respectivamente.

2.4.2 EVOLUÇÃO DA FRAÇÃO EM PARTÍCULAS A PARTIR DA SUPERFÍCIE

Diferentes modelos foram propostos para o cálculo da fração cristalizada a partir das superfícies de partículas vítreas, por diferentes autores. Nesta seção alguns destes modelos são apresentados.

Modelo de contração geométrica

Os modelos de contração geométrica consideram o avanço de uma camada reagida a partir da superfície de uma partícula [24], sendo baseados em uma nucleação superficial densa e instantânea. A condição de proximidade entre os núcleos gera uma frente coerente de reação que avança para o interior da partícula, sendo a transformação limitada pelo avanço da própria frente [25]. A geometria da partícula determina a forma da equação para o cálculo da fração transformada, sendo três as suas formas básicas [24, 25]:

$$\text{contração linear: } \alpha(t) = \frac{U \cdot t}{r} \quad 2.6$$

$$\text{contração da área: } \alpha(t) = 1 - \left(1 - \frac{U \cdot t}{r}\right)^2 \quad 2.7$$

$$\text{contração do volume: } \alpha(t) = 1 - \left(1 - \frac{U \cdot t}{r}\right)^3 \quad 2.8$$

A Equação 2.8 foi deduzida por Jander [24] e é referida como “lei de Jander” por alguns autores [17, 18]. Outros autores chamam de “equação de Jander” a combinação desta equação com a lei de crescimento parabólico, usada para descrever reações limitadas pela difusão de um reagente pela camada reagida [24, 25].

Müller

Müller propôs [27] o cálculo da fração cristalizada por um modelo no qual cristais semi-cúbicos crescem a partir de núcleos distribuídos de forma regular na superfície de partículas também cúbicas, como representado na Figura 2.4. O modelo considera duas etapas de crescimento: inicialmente, os cristais crescem em três dimensões até que se toquem na superfície da partícula, cobrindo-a totalmente. Neste estágio a fração cristalizada é descrita pela Equação 2.9. A partir deste momento, eles passam a crescer apenas em direção ao centro da amostra, sendo a fração cristalizada descrita pela Equação 2.10, que é a mesma do modelo de contração do volume.

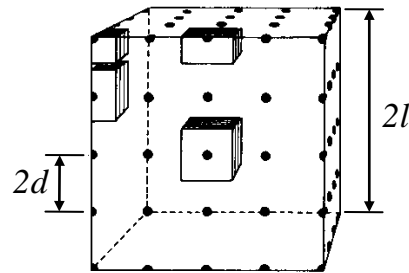


Figura 2.4 Geometria considerada por Müller. Adaptado de [27].

$$3D: \alpha(t) = \frac{B}{8} \cdot \left(\frac{U \cdot t}{l} \right)^3, \quad B = 24 \cdot \left(\frac{l}{d} - \frac{1}{2} \right)^2 + 2 \quad 2.9$$

$$1D: \alpha(t) = 1 - \left(1 - \frac{U \cdot t}{l} \right)^3 \quad 2.10$$

onde, B é o número de cristais por cubo, l vale meia aresta do cubo e d vale meia distância entre dois cristais núcleos.

Gutzow et al.

O modelo derivado por Gutzow e colaboradores [18] também considera um estágio de crescimento 3D seguido por um estágio de crescimento 1D. O modelo foi derivado considerando cristais semiesféricos crescendo a partir da superfície de partículas esféricas, como representado pela Figura 2.5.

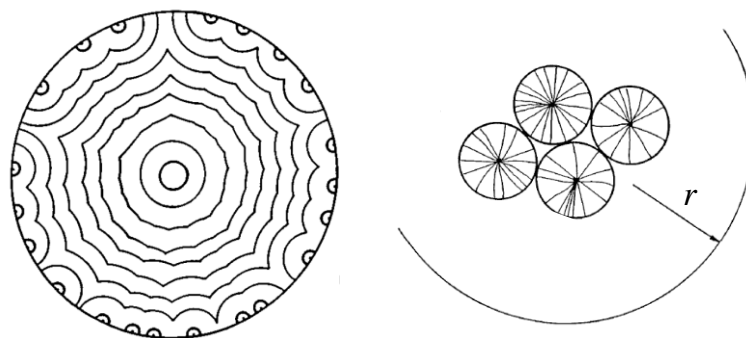


Figura 2.5 Geometria considerada por Gutzow. Adaptado de [18].

O cálculo da fração transformada é baseado na expressão de JMAK, com os estágios 3D e 1D dados pelas Equações 2.11 e 2.12. De acordo com a equação de JMAK, a superfície nunca é totalmente ocupada por cristais. O cálculo do tempo de transição entre os estágios 3D e 1D, t_m , é realizado para o

momento em que o crescimento se torna “quase impossível” [18], dado pela Equação 2.13.

$$3D: \alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi \cdot N_s \cdot U^3 \cdot t^3}{r}\right) \quad 2.11$$

$$1D: \alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{3\pi \cdot U \cdot t}{4 \cdot r}\right) \quad 2.12$$

$$t_m = \frac{1}{2 \cdot U \cdot \sqrt{N_s}} \quad 2.13$$

Ferreira et al.

Ferreira e colaboradores propuseram [17] dois modelos para a cristalização de partículas, denominados *Semi-spherical* e *Cylindrical*. Enquanto o modelo *Semi-spherical* também considera dois estágios de cristalização, o *Cylindrical* apresenta a grande vantagem de utilizar apenas uma equação para descrever todo o processo de cristalização, Equação 2.14. Isso facilita muito a utilização do modelo para a realização de cálculos, especialmente no ajuste a dados experimentais. O modelo considera que a área da base de um cristal cilíndrico cresce nas superfícies das partículas de acordo com uma expressão de JMAK escrita para duas dimensões, enquanto a altura do cilindro cresce em direção ao centro da amostra com taxa igual à taxa de crescimento de cristais.

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(\frac{3 \cdot U \cdot t \cdot (1 - \exp(-\pi \cdot N_s \cdot U^2 \cdot t^2))}{r}\right) \quad 2.14$$

Weinberg

Weinberg [28] propôs um modelo onde a cristalização ocorre pelo crescimento de cristais esféricos a partir da superfície de partículas esféricas. A Figura 2.6 demonstra a situação considerada por Weinberg.

A fração cristalizada da região Δ_1 é calculada a partir da probabilidade de dado ponto, à distância z da superfície, estar cristalizado. Esta expressão é então multiplicada pela fração volumétrica a que a região Δ_1 corresponde, dada

pelo modelo de contração volumétrica (Equação 2.8), obtendo-se a Equação 2.15.

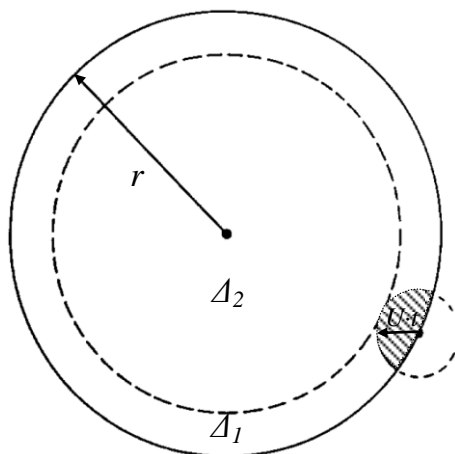


Figura 2.6 Geometria considerada por Weinberg. Adaptado de [28].

$$\alpha(t) = f_1(t) \cdot \left[1 - D \cdot \int_{r-U \cdot t}^r \exp \left(-2\pi \cdot r^2 \cdot P_1 \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{z}{r} + \frac{1 - \frac{U^2 t^2}{r^2}}{\frac{z}{r}} \right) \right) \right) \cdot z^2 dz \right] \quad 2.15$$

$$f_1(t) = 1 - \left(1 - \frac{U \cdot t}{r} \right)^3 \text{ e } D = \frac{3}{r^3 - (r - U \cdot t)^3}$$

Weinberg foi rigoroso em suas suposições, incluindo o uso de uma probabilidade de nucleação por unidade de área, P_1 , ao invés do parâmetro N_S , devido ao caráter probabilístico do processo de nucleação. Na prática N_S é o valor médio de núcleos por unidade de área, obtido a partir de uma probabilidade P_1 . Em seu trabalho original, Weinberg considera $r = 1$, por simplicidade, sendo necessária a dedução da equação completa pelo leitor.

Em trabalho posterior, Weinberg [29] incluiu a cristalização volumétrica em suas equações considerando a probabilidade combinada de um ponto à distância z da superfície estar cristalizado devido aos núcleos superficiais e volumétricos, na região Δ_1 . Na região Δ_2 foi considerado que a fração cristalizada segue o modelo de JMAK. A fração cristalizada da amostra é calculada considerando as contribuições de cada uma das regiões.

2.5 SINTERIZAÇÃO POR FLUXO VISCOSO

O principal mecanismo na densificação de partículas vítreas durante o processo de sinterização é o mecanismo de fluxo viscoso, que ocorre com taxas apreciáveis em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. Os principais modelos de sinterização por fluxo viscoso consideram que a energia dissipada pelo processo de fluxo viscoso é igual à diferença de energia devido à redução da área superficial do sistema, para diferentes geometrias. Este processo ocorre em temperaturas inferiores às necessárias para sinterização de fases cristalinas de composição similar.

2.5.1 MODELO DE FRENKEL

O modelo de Frenkel [3], F, descreve o estágio inicial da sinterização de duas partículas inicialmente esféricas, com o aumento do tamanho do pescoço entre elas e a aproximação de seus centros, situação representada na Figura 2.7. A Equação 2.16, obtida por Frenkel, descreve a evolução do ângulo φ em função do tempo de tratamento térmico.

$$\varphi^2(t) = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta(T) \cdot r} \cdot t, \quad 2.16$$

onde φ é o ângulo relacionado ao pescoço formado por duas partículas esféricas em dado tempo de tratamento térmico t (representado na Figura 2.7), γ é a tensão superficial vidro / ar e $\eta(T)$ é a viscosidade em função da temperatura. Na dedução da Equação 2.16, foram utilizadas as aproximações de que o raio das esferas não muda com a formação do pescoço e que $\cos(\varphi) = 1 - \frac{\varphi^2}{2}$, para ângulos pequenos.

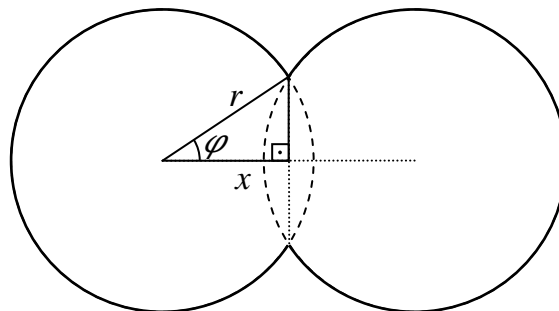


Figura 2.7 Representação da sinterização de duas partículas esféricas, conforme modelo de Frenkel.

A partir da Equação 2.16 podem ser calculadas outras relações envolvendo o tamanho do pescoço, sua área e a aproximação dos centros das partículas. Frenkel calculou a evolução da área do pescoço formado entre duas esferas. A aproximação do centro de duas partículas poderia ser escrita por:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = 1 - \frac{x}{r} = \cos(\varphi) \quad 2.17$$

E utilizando a aproximação de cosseno para ângulos pequenos:

$$\frac{\Delta L(t)}{L_0} = \frac{3}{4} \frac{\gamma}{\eta(T) \cdot r} \cdot t, \quad 2.18$$

onde L_0 é o comprimento inicial da amostra, $\Delta L(t)$ a retração em dado tempo de tratamento térmico t , r o raio das partículas e x a meia distância entre os centros das partículas, representado na Figura 2.7.

Há certa controvérsia [30] sobre o valor da constante de $3/4$ do modelo de Frenkel. Eshelby [31] propôs uma correção ao modelo, citada por diversos autores [8, 32–36], devido a uma falha em sua dedução, por considerar um campo de velocidade que não respeita a incompressibilidade do fluido [34, 35]. O modelo corrigido é conhecido por Frenkel – Eshelby e é dado por:

$$\frac{\Delta L(t)}{L_0} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\gamma}{\eta(T) \cdot r} \cdot t \quad 2.19$$

Exner e Petzow [37] corrigiram a equação para o cálculo da retração linear com o modelo de Frenkel, levando em conta o raio formado pelo pescoço das duas partículas, p , representado na Figura 2.8. O resultado, dado pela Equação 2.20 é citado por diversos autores [5, 7, 30, 38].

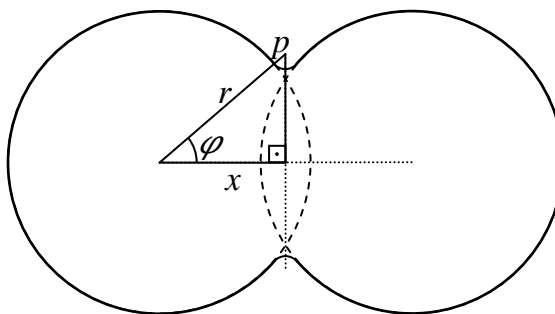


Figura 2.8 Representação da sinterização de duas partículas esféricas, com a formação de um pescoço com raio de curvatura.

$$\frac{\Delta L(t)}{L_0} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\gamma}{\eta(T) \cdot r} \cdot t \quad 2.20$$

É usual se utilizar o modelo de Frenkel para descrever o processo de sinterização de um compacto de partículas. Para isso, costuma-se considerar um empacotamento cúbico simples, onde cada partícula forma 6 pescoços com suas vizinhas, e que a retração ocorre de forma isotrópica, resultando na Equação 2.21 para a taxa de densificação de um compacto:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{3 \cdot 3 \cdot \gamma \cdot \rho_0^{-\frac{1}{3}} \cdot \rho(t)^{\frac{4}{3}}}{8 \cdot \eta(T) \cdot r} \quad 2.21$$

que ao ser integrada resulta em:

$$\rho(t) = \rho_0 \cdot \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\gamma}{\eta(T) \cdot r} \cdot t \right)^{-3}, \quad 2.22$$

onde ρ_0 representa a densidade relativa do corpo a verde e $\rho(t)$ é a densidade do corpo em dado tempo de tratamento térmico t .

No entanto, um pó real não empacota com estrutura cúbica simples. Exner *et al.* [37, 39] demonstraram que o comportamento de empacotamentos irregulares de partículas em duas dimensões não pode ser descrito diretamente pelo modelo de duas partículas isoladas e correlacionaram este resultado ao rearranjo de partículas e as tensões geradas localmente. Nos estágios iniciais da sinterização, o empacotamento irregular local gera forças que atuam sobre os pontos de contato entre duas partículas de diferentes maneiras, podendo fazer com que alguns destes pontos deixem de retrair ou até se separem. A abertura de contatos leva a formação de grandes espaços vazios que continuam crescendo durante a sinterização [39]. A situação oposta foi também observada, com a formação de novos pescoços [37] devido a aproximação e rearranjos das partículas.

Efeito da não esfericidade das partículas

Foi observado por diversos autores que partículas não esféricas, que são utilizadas na grande maioria dos estudos e processos industriais, sinterizam mais rapidamente que partículas esféricas [8, 9].

A Figura 2.9 mostra o estudo pioneiro de Cutler [8], onde se observa a retração mais rápida de compactos formados por partículas não esféricas em relação a partículas com diferentes níveis de esferoidização. Observa-se também um desvio do comportamento linear da retração em função do tempo esperado pelo modelo de Frenkel.

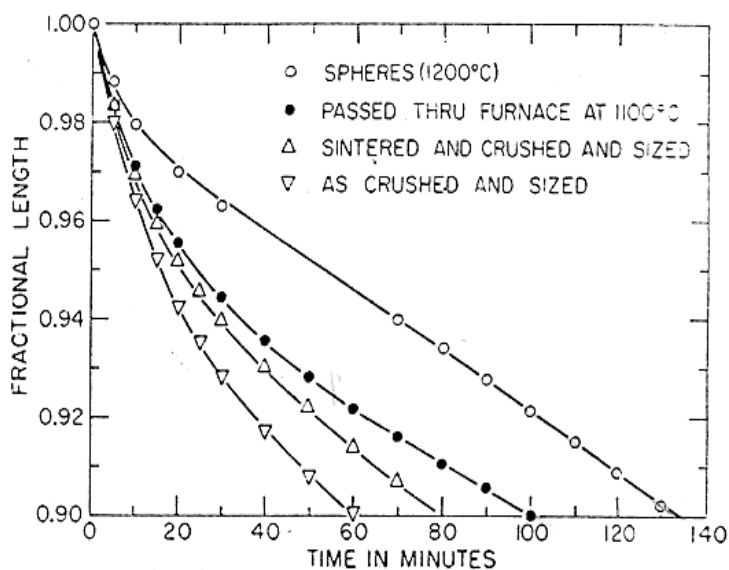


Figura 2.9 Figura do estudo de Cutler [8], onde se pode observar a densificação de pós irregulares (∇), esféricos (O) e com diferentes níveis de arredondamento.

Para se descrever a densificação de compactos formados por partículas não esféricas, foi sugerido o acréscimo de um fator empírico, k_s , [7, 40, 41] à equação proposta por Frenkel, obtendo-se as Equações 2.23 (a) e (b). Estas equações apresentam a modificação proposta por Exner e Petzow quanto ao valor da constante (de $3/4$ para $3/8$):

$$\frac{\Delta L(t)}{L_0} = \frac{3}{8} \frac{\gamma \cdot k_s}{\eta(T) \cdot r} \cdot t \quad 2.23 (a)$$

$$\rho(t) = \rho_0 \cdot \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\gamma \cdot k_s}{\eta(T) \cdot r} \cdot t \right)^{-3} \quad 2.23 (b)$$

Por definição, temos, $k_s = 1$ para partículas esféricas e foram relatados na literatura valores como 1,8, 3,0 e 5,0 para diferentes pós irregulares [40]. A simplicidade deste parâmetro o torna útil na descrição do processo não ideal,

contudo, um parâmetro constante não deve ser capaz de capturar corretamente a influência da não esfericidade das partículas, pois além da aceleração da densificação, há também um desvio do comportamento linear da retração em função do tempo. Não há maneiras de determinar o valor de k_S a priori.

2.5.2 MODELO DE MACKENZIE E SHUTTLEWORTH

O modelo de Mackenzie e Shuttleworth [4] descreve a redução do tamanho de um poro esférico em uma matriz vítrea. Esta situação descreve bem o estágio final do processo de sinterização, onde são observados poros isolados em uma matriz vítrea, como representado pela Figura 2.10. A densificação ocorre devido à redução do tamanho dos poros sob a ação da tensão superficial, sendo a taxa de densificação dada pela Equação 2.24.

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta(T)} \left(\frac{4\pi \cdot n}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot (1 - \rho(t))^{\frac{2}{3}} \cdot \rho(t)^{\frac{1}{3}}, \quad 2.24$$

onde n representa o número de poros por volume de material.

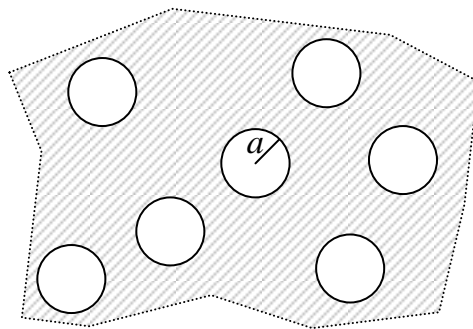


Figura 2.10 Representação do Modelo de Mackenzie e Shuttleworth.

Prado e colaboradores [5] propuseram uma simplificação deste modelo, substituindo a dependência do número de poros pelo tamanho dos mesmos, pela relação:

$$\frac{V_{porosidade}}{V_{material}} = \frac{4\pi \cdot a(t)^3}{3} \cdot n = \frac{1 - \rho(t)}{\rho(t)}, \quad 2.25$$

onde $a(t)$ representa o raio dos poros em função do tempo. Adicionalmente, $a(t)$ foi considerado constante e igual a a_0 durante todo processo, obtendo-se a Equação 2.26:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta(T) \cdot a_0} (1 - \rho(t)), \quad 2.26$$

que pode ser facilmente integrada, resultando em:

$$\rho(t) = 1 - (1 - \rho_0) \cdot \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{\gamma}{a_0 \cdot \eta(T)} t\right) \quad 2.27$$

Müller e colaboradores [7, 42] realizaram uma substituição distinta, utilizando o parâmetro O , que representa o número de poros dividido pelo número de partículas presentes na microestrutura, em substituição ao parâmetro n da Equação 2.24, resultando em:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta(T)} \frac{O^{\frac{1}{3}}}{r} \cdot (1 - \rho(t))^{\frac{2}{3}} \cdot \rho(t)^{\frac{1}{3}} \quad 2.28$$

As quantidades n , O e a podem ser convertidas entre si pelas Equações 2.29 e 2.30.

$$n = O \cdot \frac{3}{4\pi \cdot r^3} \quad 2.29$$

$$a(t) = r \cdot \sqrt[3]{\frac{1}{O} \left(\frac{1}{\rho(t)} - 1 \right)} \quad 2.30$$

assumindo-se partículas e poros esféricos.

2.5.3 SINTERIZAÇÃO COM CRISTALIZAÇÃO CONCORRENTE

A cristalização da superfície das partículas reduz a área superficial vítrea disponível para o fluxo viscoso, levando à desaceleração da sinterização. Müller [2] propôs que a taxa de sinterização é proporcional à fração superficial vítrea das partículas, Equação 2.31.

$$\frac{d\rho_c(t)}{dt} = \frac{d\rho(t)}{dt} (1 - \alpha_s(t)) \quad 2.31$$

onde ρ_c é a densidade levando-se em conta o efeito da cristalização superficial e α_s é a fração superficial cristalizada. Após a cristalização total da superfície, o fluxo viscoso cessa, interrompendo a densificação mesmo que o interior das partículas permaneça vítreo.

2.5.4 MODELO DE CLUSTERS

O modelo de *Clusters* proposto por Prado *et al.* [5] descreve o processo completo de sinterização de um compacto formado por partículas de diferentes tamanhos. O modelo parte do princípio de que partículas menores tendem a ficar próximas, formando pequenos agrupamentos (*clusters*) nos espaços deixados pelas partículas maiores. Cada um destes *clusters* sinteriza individualmente, passando pelos estágios propostos por Frenkel (F) e Mackenzie e Shuttleworth (MS). O modelo de F é utilizado para densidades relativas menores que 0,8 e a partir deste valor, o modelo de MS é utilizado. O valor de 0,8 foi escolhido por ser próximo à densidade relativa de um corpo com densidade inicial de 0,6 após uma retração de 10%.

A densidade relativa do corpo é calculada pela soma das densidades de cada *cluster* de partículas multiplicada por sua fração volumétrica, Equação 2.32:

$$\rho(t) = \sum_r (\rho_F(r,t) \cdot \zeta_r \cdot \theta_F(t_{0,8} - t) + \rho_{MS}(r,t) \cdot \theta_{MS}(t - t_{0,8})) \cdot \nu_r \cdot \zeta_r \quad 2.32$$

Os subscritos F e MS indicam os regimes Frenkel e Mackenzie Shuttleworth respectivamente; $t_{0,8}$ é o tempo no qual cada *cluster* atinge densidade relativa de 0,8; $\theta()$ é uma função degrau que vale 0 ou 1 para argumentos negativos e positivos, respectivamente, isto é, para tempos menores que $t_{0,8}$, $\theta_F = 1$ e $\theta_{MS} = 0$, sendo o regime F aplicado e para tempos maiores que $t_{0,8}$, a situação inversa ocorre; ν_r representa a fração volumétrica de partículas com raio r e ζ_r é um parâmetro relacionado à formação de pescoços entre partículas de diferentes raios, que pode ser calculado a partir da distribuição granulométrica do pó. A definição de ζ_r é tratada por Prado *et al.* na referência [5] e para pós com uma distribuição estreita de tamanhos de partículas é aproximadamente 1.

Para o cálculo de densidade no regime F, foi assumido um arranjo regular de partículas esféricas, onde cada uma delas forma 6 pescoços com partículas vizinhas, com o valor da constante do modelo de Frenkel de 3/8, como sugerido por Exner *et al.* [37]. Prado *et al.* [6] introduziram também ao regime de Frenkel o parâmetro p_f , que representa o número médio de pescoços

formados por partículas esféricas em um empacotamento real em relação ao ideal de 6, como considerado pelo empacotamento cúbico simples, obtendo a Equação 2.33.

$$\rho(t) = \rho_0 \cdot \left(1 - \frac{3 \cdot \gamma \cdot p_f}{8 \cdot \eta(T) \cdot r} \cdot t \right)^{-3} \quad 2.33$$

Em um estudo realizado com partículas esféricas foram observados de 3 a 8 pescoços por partícula, com valor médio de 5. Sendo assim, o parâmetro p_f foi determinado como $\frac{5}{6}$ [6, 41].

Foi também considerada a influência da cristalização superficial das partículas durante a sinterização no modelo de *Clusters*. A Equação 2.31 foi aplicada aos regimes F e MS, resultando nas Equações 2.34 e 2.35 [43]:

$$\rho_{c,F}(t) = \rho_0 + 3 \cdot C_F \cdot p_f \cdot x_f \cdot \int_0^t (1 - C_F \cdot t)^{-4} \cdot \exp(-C_C \cdot t^2) dt \quad 2.34$$

$$\rho_{c,MS}(t) = \rho_0 + (1 - \rho_0) \cdot (C_{MS} \cdot x_f) \cdot \left(\int_0^t \exp(-C_{MS} \cdot t) \cdot \exp(-C_C t^2) dt \right) \quad 2.35$$

onde, $x_f = \alpha_S(0)$ é a fração superficial cristalizada inicial das partículas,

$$C_F = \frac{3}{8} \frac{\gamma}{\eta(T) \cdot r}, \quad C_{MS} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta(T) \cdot a_0} \quad \text{e} \quad C_C = \pi \cdot N_S \cdot U(T)^2.$$

O modelo de *Clusters* foi também utilizado para descrever a sinterização em regime não isotérmico, utilizando as Equações 2.36 e 2.37 para os estágios de F e MS [44]:

$$\rho_F(T) = \frac{\rho_0}{\left[1 - \frac{C_F}{q} \left(\int_{T_0}^T \frac{1 - \alpha_S(T')}{\eta(T')} dT' \right) \right]^3} \quad 2.36$$

$$\rho_F(T) = \rho_0 + (1 - \rho_0) \cdot \frac{C_{MS}(T)}{q} \cdot \int_{T_0}^{T'} \frac{(1 - \alpha_S(T'))}{\eta(T')} \cdot \exp\left(-\frac{C_{MS}(T')}{q} \cdot \int_{T_0}^{T'} \frac{dT''}{\eta(T'')} \right) dT' \quad 2.37$$

onde q é a taxa de aquecimento utilizada na sinterização.

Testes do modelo

Durante o seu desenvolvimento, o modelo de *Clusters* foi testado em uma série de artigos utilizando diferentes vidros e condições. O primeiro teste foi realizado com partículas irregulares de um vidro alumino-boro-silicato (ABS) estável frente à cristalização [5]. O pó foi prensado em pastilhas e submetido a tratamentos isotérmicos. A prensagem do pó pode ter levado à fratura das partículas, gerando uma distribuição granulométrica distinta da utilizada nos cálculos (medida a priori), efeito observado em [17]. A viscosidade do vidro foi medida apenas em altas temperaturas e extrapolada para baixas temperaturas assumindo-se $\eta(T_g) = 10^{12,5}$ Pa·s, o que possivelmente superestimou um pouco a viscosidade a baixas temperaturas [40]. As simulações realizadas com estes parâmetros (possivelmente viscosidade e tamanhos de partícula maiores em relação ao pó efetivamente utilizado) deveriam subestimar a densificação, tal como o fato do modelo considerar as partículas esféricas, já que é sabido que partículas irregulares sinterizam mais rapidamente [40]. Os resultados obtidos, no entanto, curiosamente mostram excelente concordância entre previsões do modelo e os resultados experimentais. Neste caso não houve sinal de cristalização nas temperaturas e tempos empregados nos experimentos de sinterização.

O efeito da cristalização na densificação de pós vítreos foi incorporado ao modelo de *Clusters* de acordo com a suposição de Müller em [43]. No entanto, a solução das equações diferenciais dos regimes F e MS e da suposição de Müller foi realizada de forma equivocada. Também neste artigo, o parâmetro de forma das partículas irregulares, k_s , foi discutido. O modelo foi testado apenas qualitativamente, e concordou com resultados de estudos anteriores que mostram não ser possível densificar totalmente pós de vidro de cordierita com granulometria superior a 10 μm .

O modelo foi adaptado para a sinterização em regime não isotérmico, com taxas de aquecimento constante em [40]. As previsões do modelo foram confrontadas com resultados experimentais da sinterização de pós irregulares de ABS e cordierita. Foram realizadas simulações considerando duas situações, uma onde $k_s = 1$ e ζ calculado a partir da distribuição granulométrica

($\xi \neq 1$) e outra onde $\xi = 1$ e k_S deixado como parâmetro de ajuste. No entanto esses parâmetros têm significados diferentes: k_S está relacionado ao desvio do formato esférico das partículas, enquanto ξ está relacionado à mistura de partículas de diferentes tamanhos. No estudo citado, a curva simulada para $\xi \neq 1$ e $k_S = 1$ apresenta valores de densidade um pouco maiores do que os obtidos experimentalmente; sendo assim, assumindo que os valores utilizados de T , η , r (medidos) e γ (literatura) estejam corretos, o valor de k_S para o ajuste da curva de sinterização provavelmente seria menor do que 1, o que significaria que o pó irregular sinterizou mais lentamente do que o previsto pelo modelo para pós esféricos. Esse resultado leva a crer que ou há erros nos valores das propriedades do vidro ou o modelo superestima a densificação.

O modelo também foi testado na sinterização de partículas esféricas de vidro soda-cal-sílica eliminando assim o parâmetro ajustável k_S [15, 41, 44]. Foram incorporados ao modelo dois novos fatores: o p_f e o x_f . A curva de viscosidade foi ajustada a partir de medidas a altas temperaturas e considerando-se $\eta(T_g) = 10^{12}$ Pa·s. O parâmetro x_f foi inicialmente determinado como sendo 0,2; contudo, o valor de 0,1 foi utilizado nas simulações por proporcionar um melhor ajuste dos dados experimentais além da possibilidade de que muitas das imperfeições superficiais observadas serem vítreas, não tendo efeito considerável na densificação [15, 41]. Nesse sentido o parâmetro x_f foi utilizado como um parâmetro de ajuste. Foi observada boa concordância entre as previsões do modelo e os resultados experimentais, mas são observados valores de densidade relativa calculados ligeiramente abaixo dos experimentais. Em [44] foi tratada a sinterização não isotérmica destes pós. Mais uma vez foram observadas densidades experimentais ligeiramente superiores às previstas.

O modelo foi testado na dissertação de mestrado do autor desta tese [9] para partículas esféricas e irregulares de um vidro de dióxido de silício. O vidro utilizado apresentava um desvio em sua composição e a viscosidade do vidro não pode ser medida. No entanto a viscosidade do vidro foi estimada a partir da taxa de crescimento de cristais como sendo duas vezes menor que a encontrada na literatura para o vidro com a estequiometria correta. Para que

fosse obtido bom acordo entre os dados experimentais na região do modelo controlada pelo modelo de Frenkel, foi necessária a utilização de uma viscosidade duas vezes maior que a encontrada na literatura. Medidas realizadas posteriormente por penetração por Oscar Peitl no Laboratório de materiais Vítreos da Universidade Federal de São Carlos (LaMaV – DEMa / UFSCar), e micropenetração por Valentin Klyuev no Instituto de Química de Silicatos – Rússia, confirmaram que a viscosidade do vidro é aproximadamente 1,7 vezes menor que os dados da literatura para um vidro com a estequiometria correta. Para o ajuste da densidade de saturação dos compactos, foi necessária a utilização de um valor de N_S aproximadamente 3 vezes maior que o medido.

Em resumo, os testes anteriores indicam que, em sua atual versão, as previsões do modelo de *Clusters* superestimam os valores de densidade.

Modelo de *Clusters* Modificado

Na dissertação de mestrado do autor desta tese [9] foram propostas algumas modificações ao modelo de *Clusters*, que são revisadas abaixo.

As Equações 2.34 e 2.35 apresentam um erro em suas deduções quanto à aplicação da influência da cristalização. Elas foram obtidas pela aplicação da Equação 2.31, que descreve a influência da cristalização, às equações de taxa de densificação para os regimes F e MS que tiveram a sua dependência em ρ eliminadas previamente. Assim, as equações não levavam em conta a influência da cristalização corretamente. Estas equações foram deduzidas corretamente em [9], resultando nas Equações 2.38 e 2.39, chamadas de Modelo de *Clusters* Modificado.

$$\rho_{c,F}(t) = \frac{\rho_0}{\left(1 - C_F \cdot \int_0^t \exp(-C_C \cdot t^2) dt\right)} \quad 2.38$$

$$\rho_{c,MS}(t) = 1 - \exp\left(\ln(1 - \rho_0) + C_{MS} \cdot \int_{t_b}^t -\exp(-C_C \cdot t^2) dt\right) \quad 2.39$$

Modelo de N_s Variável

Foi observado que com a evolução da sinterização as frações cristalizadas na superfície dos poros e nos contornos de “grãos” (“reliquias” das superfícies das partículas) eram diferentes, Figura 2.11 [9].

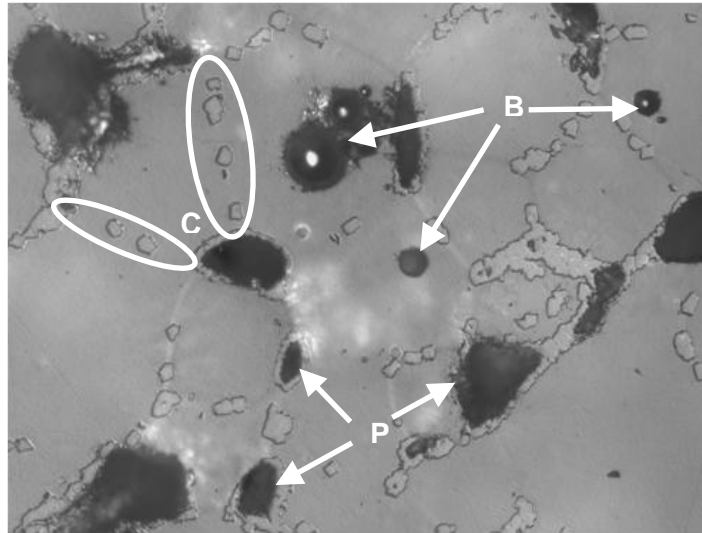


Figura 2.11 Micrografia mostrando a elevada fração cristalizada nas superfícies dos poros (P) em relação aos contornos de grãos (C). (B) bolhas pré-existent nas partículas esféricas. Reproduzido de [9].

Não havendo nucleação extra nas interfaces ar / vidro (poros), não deveria haver diferença entre estas frações. A diferença deve, portanto, ser ocasionada por um aumento local de N_s , causado pela redução da área dos poros durante a densificação e o aumento da fração cristalizada. Este aumento desacelera ainda mais a densificação e adianta o fim da sinterização, sendo uma consequência drástica deste mecanismo a impossibilidade da obtenção de um corpo totalmente denso caso haja alguma cristalização antes da densificação total. Este mecanismo é representado na Figura 2.12.

Matematicamente, a dependência de N_s com a densificação pode ser expressa por [9]:

$$N_s^{eff}(t) = N_s \left(\frac{1-0,8}{1-\rho(t)} \right)^{\frac{2}{3}} \quad 2.40$$

A Equação 2.40 foi aplicada ao regime MS do modelo de *Clusters Modificado*, resultando na Equação 2.41.

$$\frac{d\rho_{MS}}{dt} = C_{MS} \cdot (1 - \rho_{MS}(t)) \cdot \exp\left(-C_C \cdot \left(\frac{1 - \rho_b}{1 - \rho_{MS}(t)}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot t^2\right) \quad 2.41$$

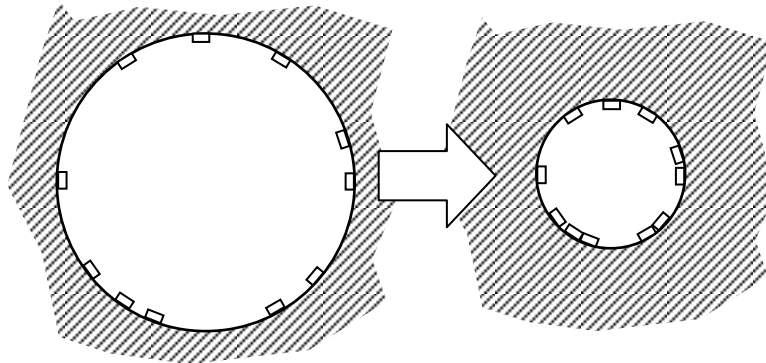


Figura 2.12 Esquema do aumento local de N_S e conseqüentemente da fração cristalizada na superfície de poros isolados com a diminuição de tamanho. Reproduzido de [9].

Simulações numéricas com este modelo resultaram em uma pequena redução na densidade de saturação, de 2 a 3 pontos percentuais para os parâmetros dos pós estudados.

Transição entre os regimes F e MS

Müller e colaboradores [7, 42] utilizaram metodologia semelhante a do modelo de *Clusters* para análise da sinterização de vidros, com duas diferenças principais:

- 1- É usada a Equação 2.28, referente ao regime MS, onde o raio dos poros não é considerado constante durante a densificação e o número de poros por partícula, O , é utilizado como parâmetro do modelo.
- 2- A mudança entre os regimes de F e MS é realizada mantendo a taxa de sinterização contínua no momento em que a densidade é igual a 0,8. O modelo é utilizado para partículas irregulares e o valor de O não é calculado explicitamente, sendo apenas relacionado ao fator de ajuste k_S (fator de irregularidade das partículas), obtendo-se um único parâmetro de ajuste no modelo.

2.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Calorimetria diferencial de varredura, DSC, é uma técnica muito popular de análise térmica, devido a sua relativa simplicidade e fácil operação. A técnica se baseia na medida da diferença na taxa de fluxo de calor entre a amostra e uma referência em função da temperatura, durante um programa de temperatura controlado [45]. Diversas informações calorimétricas sobre um material podem ser obtidas, como a capacidade calorífica, temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea, calor de fusão, além de parâmetros de reações químicas [45, 46].

Determinação de $U(T)$ por DSC

Ray e colaboradores [47, 48] desenvolveram e testaram uma técnica para a determinação da taxa de crescimento de cristais, U , com o uso de DSC. A técnica se baseia na determinação da fração cristalizada em uma amostra após um tratamento térmico para crescimento dos cristais em dada temperatura T_U . O cálculo da fração é realizado pela comparação das áreas dos picos de cristalização da amostra parcialmente cristalizada e de uma amostra sem tratamento térmico prévio.

Conhecendo-se a fração cristalizada, o número de cristais por unidade de volume presentes no vidro (N_V) e o tempo do tratamento térmico realizado em T_U , a equação de JMAK (Equações 2.3 e 2.4) é resolvida, obtendo-se um valor para $U(T_U)$. O procedimento deve ser realizado para cada temperatura a qual se deseja determinar a taxa de crescimento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os procedimentos experimentais utilizados na obtenção dos materiais e na realização das medidas.

3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

Para a realização deste trabalho, foram utilizados três vidros distintos:

- Metassilicato de cálcio e magnésio, de composição química igual a do mineral diopsídio, $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$.
- Dissilicato de lítio, $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$.
- Metassilicato de lítio e cálcio com composição química do eutético do pseudo-binário metassilicato de lítio – metassilicato de cálcio, $0,53\text{Li}_2\text{O}\cdot 0,47\text{CaO}\cdot \text{SiO}_3$.

Os dois vidros metassilicatos foram preparados durante a execução deste trabalho, enquanto o vidro dissilicato de lítio foi preparado pelo Dr. Eduardo Bellini Ferreira em pesquisa anterior.

Fusão

Para a produção do vidro diopsídio foram utilizados MgO e CaCO_3 (99,9%, JTBAKER), secos a 400 °C em estufa e sílica fumada (ALDRICH, 99,8%), calcinada a 900 °C para eliminação de H_2O e CO_2 adsorvidos na superfície das partículas, durante 12 horas. As matérias-primas, devidamente secas e pesadas, foram homogeneizadas durante duas horas em moinho de jarros utilizando bolas de ágata e em seguida calcinadas em um cadinho de ZAS (zircônia-alumina-sílica) a 1200 °C por 48 horas, para formação da fase diopsídio e redução do volume do material, já que sílica fumada possui um grande volume específico. O diopsídio calcinado foi fundido em um cadinho de platina a 1550 °C por 15 minutos em forno elétrico, vertido sobre uma placa de aço inox para a vitrificação e recozido a 715 °C por 240 minutos.

O objetivo do procedimento utilizado foi produzir um material de alta homogeneidade química e menor quantidade de gases dissolvidos, já que a formação prévia da fase cristalina diopsídio leva a homogeneização em escala atômica, evitando a necessidade de longos tempos de fusão que, por sua vez,

poderiam levar a perdas de componentes por volatilização e a dissolução de gases da atmosfera no líquido.

O vidro metassilicato de lítio e cálcio foi produzido utilizando-se Li_2CO_3 , CaCO_3 (JT BAKER, 99,9%) e sílica fumada (ALDRICH 99,8%), devidamente secos e misturados em proporções adequadas. As matérias-primas misturadas foram calcinadas em uma temperatura entre 800 e 900 °C para redução do volume da mistura e o material resultante foi fundido em um cadinho de platina a 1400 °C por 4 h em um forno elétrico. A calcinação destas matérias primas deve resultar na presença de duas fases cristalinas e assim utilizou-se um tempo de fusão mais longo que para o vidro de diopsídio para garantir a homogeneidade química do vidro. O líquido foi vertido sobre uma placa de aço inoxidável e prensado com outra placa de aço inox (*splat cooling*) para que resfriasse rapidamente, evitando-se a cristalização.

Análises térmicas e químicas e difração de raios-X

Os três vidros foram caracterizados quanto aos seus comportamentos térmicos por calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando um equipamento DSC 404 – NETZCH. Foram identificados T_g , picos de cristalização e de transformação de fases. As fases cristalinas formadas foram identificadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro ULTIMA IV – RIGAKU.

O vidro diopsídio teve sua composição química analisada pela técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido (ICP-AES).

Taxa de crescimento de cristais

As taxas de crescimento de cristais para o vidro diopsídio em diversas temperaturas foram obtidas da tese de doutorado, em andamento, de Daniel Roberto Cassar. Foram medidas as espessuras de camadas cristalizadas a partir da superfície de amostras cúbicas tratadas em diferentes temperaturas e tempos. O formato das amostras foi controlado para assegurar que a direção de crescimento da camada estivesse alinhada com o plano das micrografias, resultando em uma medida correta do seu tamanho.

A taxa de crescimento de cristais em cada temperatura foi obtida pela regressão linear dos dados de tamanho de camada em função do tempo de tratamento térmico. O vidro metassilicato de lítio e cálcio teve sua taxa de crescimento medida empregando-se o mesmo método utilizado para o vidro diopsídio e foi realizada pelo Dr. Vladimir Fokin [49]. Para o vidro dissilicato de lítio, os valores das taxas de crescimento de cristais foram obtidos da compilação de valores medidos por diversos autores, realizada por Nascimento *et al.* [50].

Viscosidade

A viscosidade do vidro diopsídio foi medida por V. P. Klyuev no Instituto de Química de Silicatos – Rússia, utilizando o método de micropenetração, descrito em [51]. O erro é estimado em menos de 0,1 em $\log(\eta)$ [51], que corresponde a aproximadamente 25% de erro.

O modelo Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA) [52] foi ajustado aos dados experimentais. Este modelo apresenta uma vantagem sobre a equação de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), comumente utilizada, por não apresentar uma temperatura na qual a viscosidade diverge. O modelo pode ser descrito em sua forma mais simples pela Equação 3.1 e utilizando parâmetros com significado físico pela Equação 3.2:

$$\log(\eta(T)) = \log(\eta_\infty) + \frac{K}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right), \quad 3.1$$

$$\log(\eta(T)) = \log(\eta_\infty) + (12 - \log(\eta_\infty)) \frac{T_g}{T} \exp\left(\left(\frac{m}{12 - \log(\eta_\infty)} - 1\right) \cdot \left(\frac{T_g}{T} - 1\right)\right), \quad 3.2$$

onde, $\eta(T)$ é a viscosidade em função da temperatura, η_∞ é a viscosidade extrapolada para temperatura infinita, T_g é a temperatura de transição vítrea e m é o índice de fragilidade definido por:

$$m = \left. \frac{d \log(\eta(T))}{d \frac{T_g}{T}} \right|_{T=T_g} \quad 3.3$$

3.2 OBTENÇÃO DOS PÓS E SINTERIZAÇÃO

O fluxograma da Figura 3.1 mostra as etapas realizadas para o estudo de sinterização dos pós do vidro diopsídio.

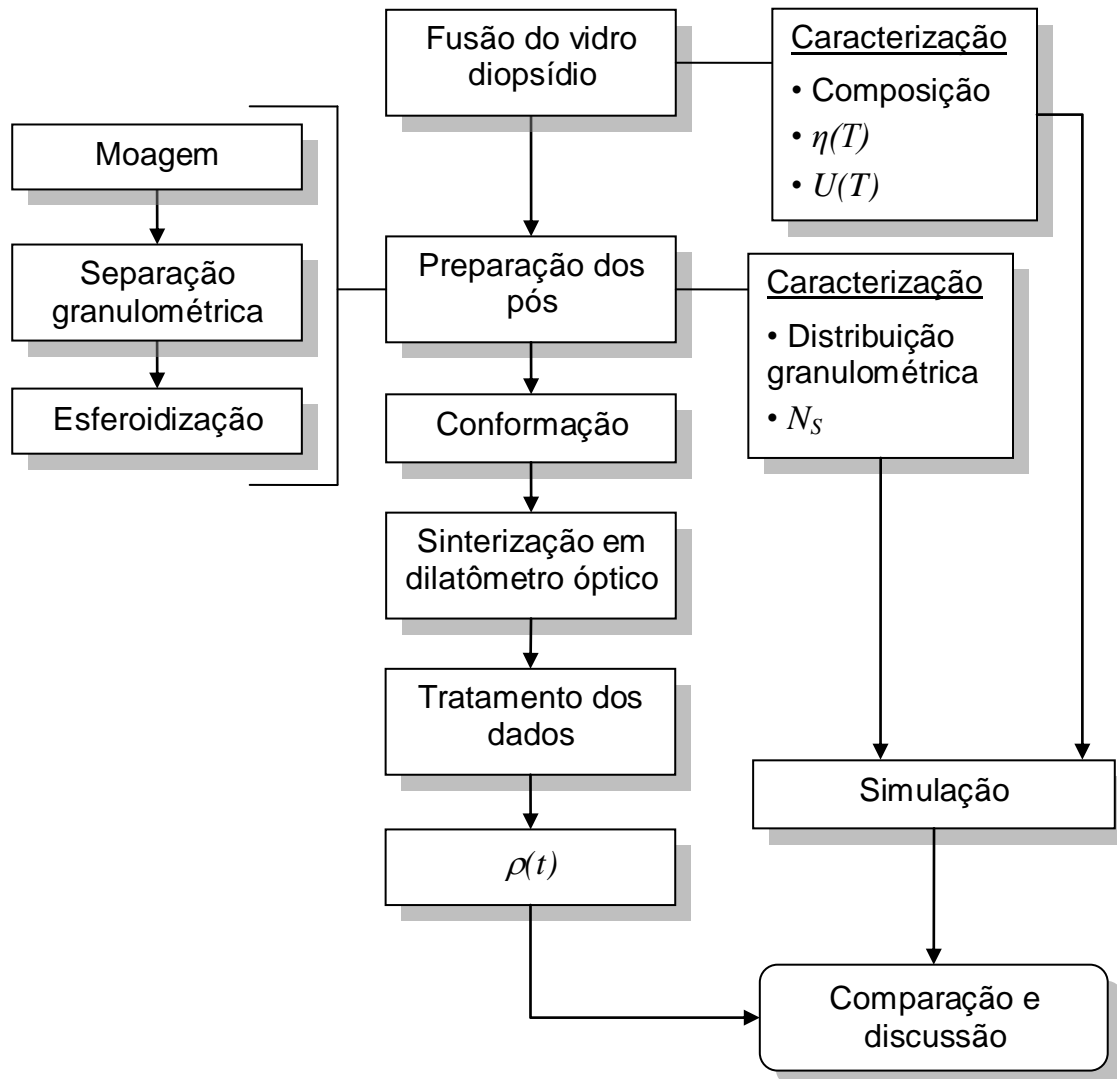


Figura 3.1 Etapas do estudo de sinterização de partículas do vidro de diopsídio.

3.2.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

Moagem e separação granulométrica

Parte do vidro diopsídio foi quebrada em pedaços menores que 3 cm e em seguida pulverizado em um moinho planetário PULVERSETTE – FRITSCH, com jarros e bolas de Si_3N_4 . Foi utilizado um agitador de peneiras e um sistema de tubos de PVC com malhas de nylon com aberturas de 38 e 75 μm para a separação granulométrica do pó em uma faixa mais estreita. Para

aumentar a quantidade de pó obtido com a fração desejada, o vidro foi moído por curtos intervalos de tempo e, após cada moagem, a fração entre as malhas 38 e 75 μm foi coletada. Assim, as partículas com granulometria superior a 75 μm eram moídas e separadas repetidamente até que todo o pó tivesse passado pela malha 75 μm . Ao final do processo, o pó foi lavado com álcool etílico sobre uma malha de 38 μm , para a remoção de partículas finas que ficam aderidas às superfícies das partículas de interesse. Parte deste pó passou por um processo de esferoidização e, assim, foram preparadas as esferas utilizadas neste trabalho.

Esferoidização das partículas

A esferoidização consiste em um processo onde o pó é aspergido em uma chama que aquece o vidro acima da temperatura *liquidus* para que, sob a ação da tensão superficial, as partículas tomem a forma esférica. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais Nucleares localizado no Centro Atômico Bariloche – São Carlos de Bariloche, Argentina, pela Dr.^a Anne J. Barbosa. A Figura 3.2 mostra um exemplo do processo, onde partículas de um vidro alumino-boro-silicato passam pela chama (a) e as microesferas resultantes são coletadas (b).



(a)



(b)

Figura 3.2 Processo de esferoidização de um vidro alumino-boro-silicato. (CAB – Bariloche/Argentina)

Determinação da distribuição de tamanhos de partícula

O processo de esferoidização produz partículas esféricas que possuem o mesmo volume das partículas irregulares originais. Assim, a distribuição granulométrica em volume do pó irregular é a mesma que a do pó esférico, sendo possível a comparação direta da densificação dos dois pós. É importante observar que, neste contexto, a distribuição granulométrica é definida com base no volume de cada partícula, mas que ela poderia ser igualmente definida com base em outras características das partículas, como velocidade de sedimentação, passante ou retida em malhas de diferentes aberturas, área superficial e característica de espalhamento de laser.

Os diâmetros das partículas esféricas foram medidos em micrografias obtidas por microscopia óptica, utilizando-se um *script* desenvolvido em pesquisa anterior [9], para o software de análise de imagens *ImageJ* [53]. A Figura 3.3 foi adaptada deste trabalho e demonstra as etapas envolvidas na análise das imagens e medida do diâmetro de cada partícula:

A Figura 3.3 (a) mostra a imagem capturada originalmente. Um processo de segmentação foi aplicado a esta imagem, gerando uma nova imagem binária, onde *pixels* da imagem original que apresentam tom de cinza mais escuro que determinado valor são coloridos de preto e *pixels* mais claros, de branco, Figura 3.3 (b). A rotina *watershed* foi utilizada para separar cada uma das partículas presentes na imagem, resultando na Figura 3.3 (c). A Figura 3.3 (d) mostra as partículas identificadas pela rotina *analyze particles*, que identifica e mede parâmetros de cada uma das partículas. O diâmetro das partículas foi medido pelo tamanho de *Feret*, que é a maior distância entre quaisquer dois pontos da partícula, evitando que o “corte” de duas partículas pela rotina *watershed* influencie os resultados obtidos.

A partir das medidas dos diâmetros das partículas, construiu-se um histograma da fração volumétrica de cada uma das faixas de tamanho de partícula. As partículas irregulares apresentam o mesmo diâmetro esférico equivalente (volumétrico) das esféricas e assim considerou-se que as partículas irregulares apresentam a mesma distribuição granulométrica.

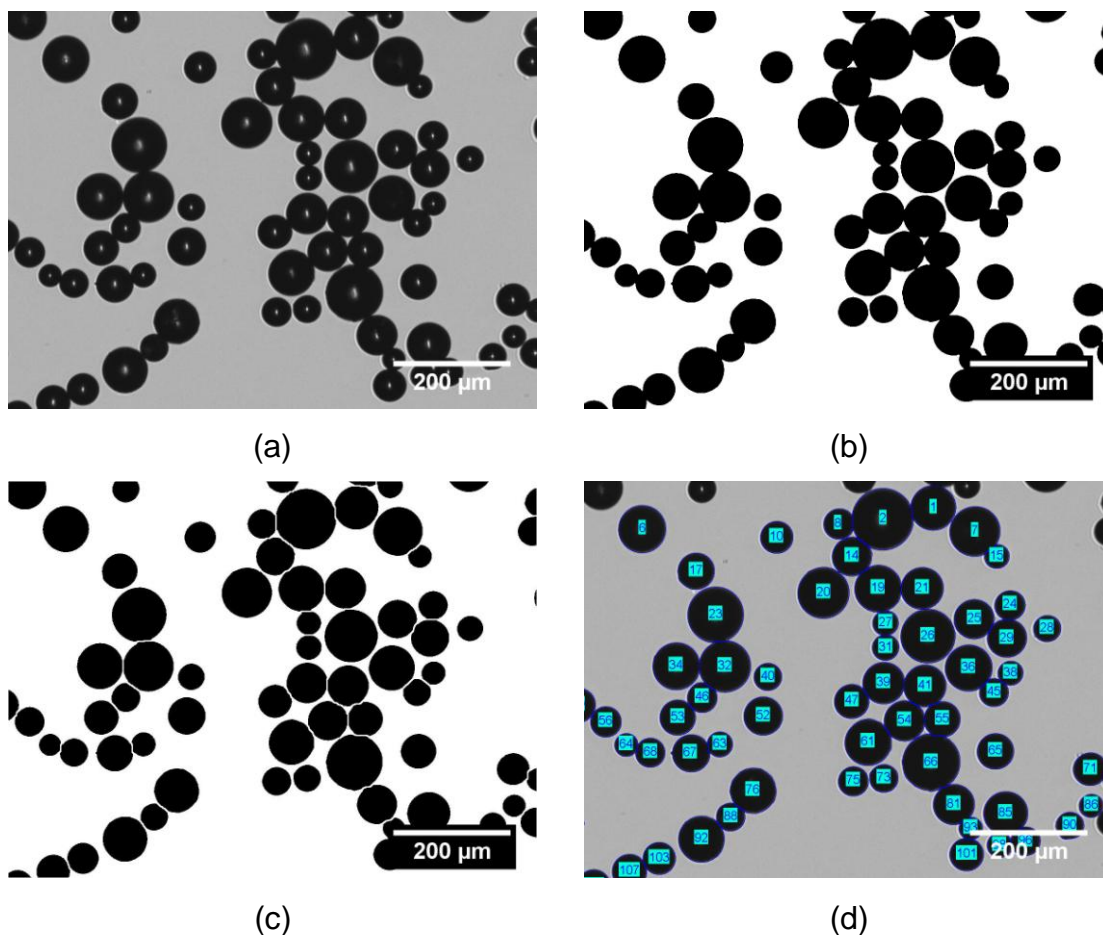


Figura 3.3 Etapas envolvidas na análise de imagens. Adaptada de [9].

Medidas de N_s

A densidade superficial de sítios de nucleação superficial, N_s , dos pós de dióxido de zircônio foi determinada pela relação entre o número de cristais desenvolvidos nas superfícies das partículas após tratamento térmico e sua área superficial.

Pequenas porções dos pós foram acondicionadas em cadinhos construídos a partir de folhas de aço inox, Figura 3.4. Este material foi escolhido por sua boa condutividade térmica, disponibilidade e fácil manuseio. Os pós foram tratados a 813 °C por 2h para que os cristais crescessem até um tamanho micrométrico, porém permanecendo, em sua maioria, isolados, podendo ser facilmente detectados por microscopia eletrônica de varredura. Os tratamentos foram realizados no forno do dilatômetro óptico e com as mesmas condições de aquecimento utilizadas para os tratamentos de sinterização. As amostras formadas por partículas parcialmente sinterizadas e cristalizadas

foram atacadas com solução de HF 0,1 %(massa) por alguns segundos e metalizadas com ouro. Foram obtidas micrografias das superfícies das partículas utilizando um microscópio eletrônico de varredura de bancada PHENOM – FEI. Foram medidas aproximadamente 20 partículas de cada um dos pós, utilizando micrografias como a mostrada na Figura 3.5.



Figura 3.4 Cadinhos de metal utilizados para sinterizar amostras para medidas de N_s .

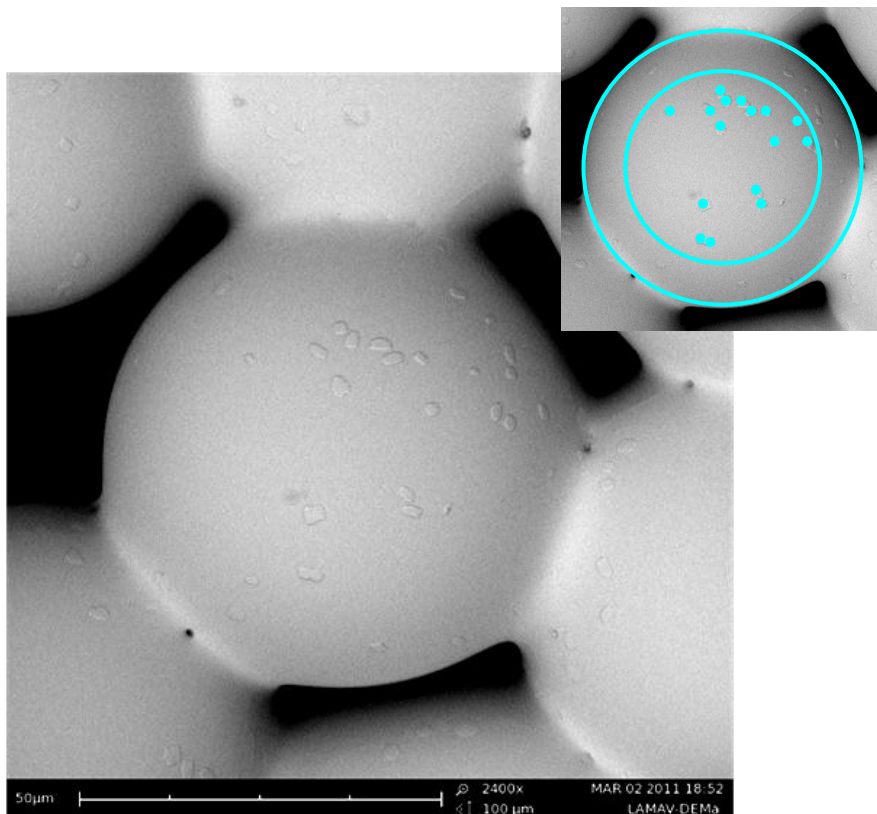


Figura 3.5 Cristais nas superfícies das esferas de diopsídio sinterizadas a 790 °C por 7 horas. No detalhe são mostrados os círculos utilizados para medida da área e os pontos indicam cristais contados.

Para garantir uma maior precisão na medida de N_S , dois cuidados adicionais foram tomados. Evitou-se realizar medidas em regiões próximas as bordas das partículas, pois nestas áreas muito inclinadas algumas imagens não apresentam contraste suficiente e, assim alguns cristais passam despercebidos. Definiu-se que as medidas seriam realizadas dentro de um círculo de diâmetro igual a 0,7 do diâmetro das partículas, como mostrado no detalhe da Figura 3.5.

Além disso, utilizou-se a área da superfície da partícula, calculada pela Equação 3.4, que descreve a área, S , de uma calota esférica em função dos raios da partícula esférica e da base da calota.

$$S_{calota} = 2\pi \cdot r \cdot \left(r - \sqrt{r^2 - r_{calota}^2} \right), \quad 3.4$$

Para a condição que utilizamos neste estudo, $r_{calota} = 0,7 \cdot r$, deve se multiplicar área da projeção da partícula na micrografia por um fator de 1,1667.

Alteração de N_S

Foram realizados testes preliminares para aumentar o N_S das esferas, sendo o melhor resultado obtido pela abrasão das partículas vítreas com o uso de uma suspensão de Al_2O_3 em etanol. Foram preparadas suspensões de Al_2O_3 com tamanho médio de partículas de 3 μm em etanol anidro e misturadas às esferas, que foram então submetidas à rolagem em moinho de jarros. As concentrações e tempos de rolagem utilizados são mostrados na Tabela 3.1. Para a condição N_{S4} , foi adicionado um bastão de vidro ao recipiente que continha os pós na tentativa de se aumentar a abrasão.

Tabela 3.1 Condições empregadas para o aumento de N_S .

Código	Suspensão etanólica	Tempo de rolagem
N_{S1}	-	-
N_{S2}	5% Al_2O_3	49h
N_{S3}	15% Al_2O_3	64h
N_{S4}	15% Al_2O_3 + cilindro de vidro	64h

Os pós foram lavados exaustivamente com etanol anidro até que toda a alumina fosse eliminada da superfície das partículas e o valor de N_S para cada pó foi determinado.

3.2.2 CONFORMAÇÃO

Os pós foram conformados em amostras para sinterização no dilatômetro óptico. A escolha do processo de conformação foi realizada em função dos seguintes requisitos:

- Produzir um corpo mecanicamente estável, o suficiente para que a amostra fosse transferida intacta para o dilatômetro óptico, onde seriam realizadas as sinterizações;
- Não alterar a superfície das partículas apreciavelmente, mantendo o valor de N_S inalterado.
- Não fraturar as partículas, mantendo a distribuição granulométrica inicial e o formato original das partículas;
- Obter empacotamento reprodutível e, preferencialmente, acima de 0,6.

Foi utilizado o processo de prensagem por este dispensar a utilização de muitos aditivos. No entanto, a granulometria do pó utilizado e a leve pressão utilizada para evitar a fratura das partículas resulta em um compacto que se desfaz sob a ação de seu próprio peso, sendo necessária a utilização de algum ligante. Para evitar que a superfície das partículas fosse alterada, restringiu-se ao uso de álcool etílico anidro como “ligante” por este não atacar o vidro e nem deixar resíduos após sua evaporação.

Em testes preliminares foi observado que a adição de aproximadamente 7% em peso de etanol às partículas esféricas e 10% às irregulares levou à maior estabilidade dos compactos e não foi detectada variação significativa nos valores de N_S devido à sua utilização. Os frágeis compactos resultantes não podem ser manipulados, apenas empurrados para a base de alumina utilizada como porta amostra durante a sinterização.

Foi utilizado um molde de aço de 3,8 mm de diâmetro, tamanho adequado para que toda a silhueta da amostra seja capturada pela câmera do dilatômetro. Como não foram encontradas prensas capazes de aplicar força baixa o suficiente ao molde para evitar a fratura das partículas, foi construída uma mesa de prensagem composta por uma base e um suporte para pesos, paralelo a base e alinhado por quatro eixos verticais. A mesa e o molde utilizados são mostrados na Figura 3.6.

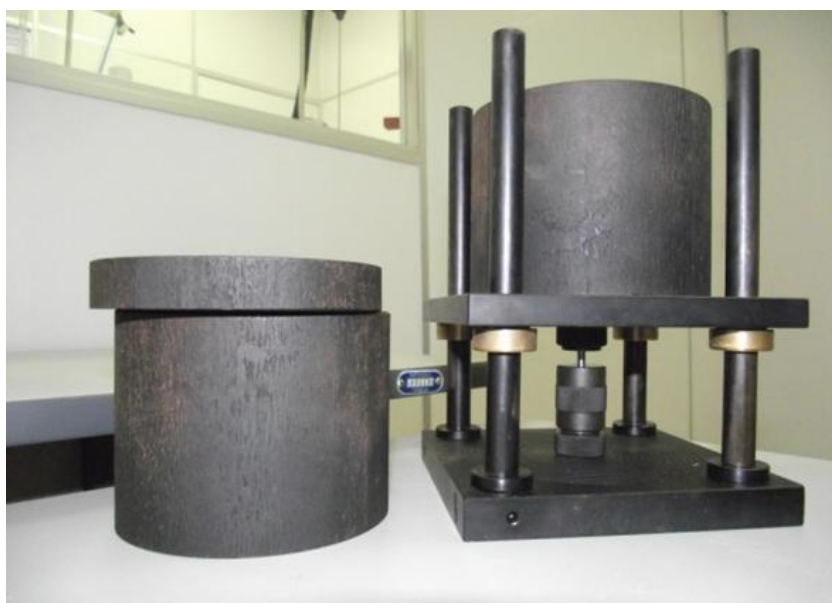


Figura 3.6 Mesa de prensagem com o molde e os pesos utilizados.

Para cada operação de prensagem, o molde era carregado com aproximadamente 60 mg de pó, colocado no centro da mesa e o suporte apoiado sobre sua superfície. Os pesos eram então carregados sobre o suporte. Foi utilizada uma carga de 14,5 kg sobre o molde, que aplicava a força por um pistão de 3,8 mm de diâmetro, resultando em uma pressão de 12,5 MPa. A observação de partículas esféricas ao microscópio revelou que estas permaneciam intactas após a prensagem.

3.2.3 SINTERIZAÇÃO

As sinterizações foram realizadas em um dilatômetro óptico MISURA HSM ODHT – EXPERT SYSTEM SOLUTIONS, mostrado na Figura 3.7. Durante um ensaio, uma amostra situada sobre o porta amostras (indicado pela letra B na Figura 3.7) é inserida no forno tubular (C) e iluminada por uma fonte

de luz (A) por um dos lados do forno, enquanto as imagens da sombra da amostra são capturadas por uma câmera (D). A análise das dimensões das sombras das amostras revela sua expansão ou retração durante o programa de temperatura do forno. O equipamento possui dois modos de operação, microscopia de aquecimento e dilatométrica. O equipamento foi operado em modo microscopia de aquecimento, no qual uma única câmera com baixo aumento captura a imagem de toda a amostra. No modo dilatométrica, o equipamento opera com duas câmeras com maior aumento, cada uma delas focando pequenas regiões da base e do topo da amostra.

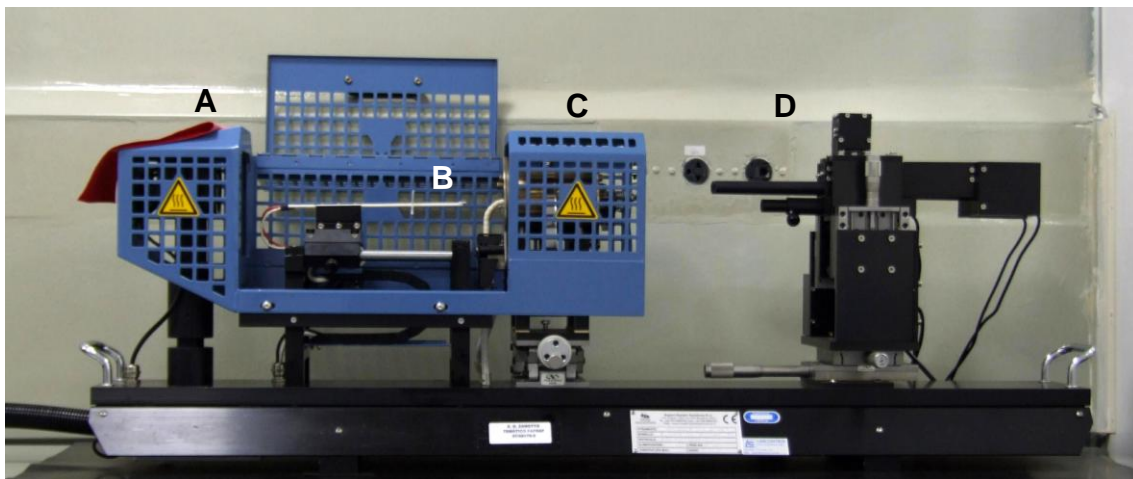


Figura 3.7 Dilatômetro óptico utilizado nos experimentos de sinterização.

O forno do equipamento é fechado em um dos lados por uma janela de sílica vítrea, protegendo as câmeras, enquanto o outro lado, por onde o porta-amostra e o termopar entram, permanece aberto. Esse desenho gera enormes gradientes térmicos dentro do forno, o que torna as análises imprecisas. Uma segunda janela de sílica fundida foi adaptada ao porta-amostra para que o forno fosse operado fechado dos dois lados, melhorando seu perfil térmico e resultando em uma região para a sinterização das amostras com ± 2 °C de variação de temperatura. As medidas do perfil de temperatura do forno e adaptação da janela de sílica são mostradas em detalhes no APÊNDICE A.

Com o forno fechado de ambos os lados não é possível introduzir uma amostra no forno pré-aquecido. Assim, os tratamentos isotérmicos foram realizados com o aquecimento das amostras dentro do forno do equipamento à taxa máxima de 80 °C/min até a temperatura de sinterização, evitando-se ao

máximo a sinterização das amostras durante o aquecimento. A elevada taxa de aquecimento, contudo, leva a um maior sobreaquecimento do forno (*overshooting*) na transição da rampa de aquecimento para o regime isotérmico. Os parâmetros do controlador PID do equipamento foram ajustados, reduzindo o *overshooting*. A curva de aquecimento do forno é mostrada em detalhe no APÊNDICE A.

O equipamento vem acompanhado de um programa que realiza automaticamente a análise das imagens e gera uma curva de expansão ou, no caso da sinterização de um pó, de retração em função do tempo ou da temperatura. No entanto a análise se faz simplesmente pela identificação da base e do topo da amostra de forma grosseira. As curvas geradas apresentam baixa resolução, são bastante susceptíveis a artefatos de análise devido a irregularidades na base e no topo da amostra e é realizada apenas a medida da retração vertical (axial) da amostra.

Para melhorar os resultados gerados pelo equipamento, as imagens adquiridas pelo equipamento foram tratadas separadamente utilizando uma rotina escrita para o programa de análise de imagens, gratuito, *ImageJ* [53]. Este método, descrito em detalhes no APÊNDICE B, realiza a medida da retração considerando cada ponto da superfície da amostra, resultando em uma maior resolução das curvas de retração. A medida é feita nas direções vertical e horizontal das imagens, tornando possível a obtenção das retrações axial (RL_A) e a diametral (RL_D) das amostras e, por fim, a densidade da amostra em cada instante pela Equação 3.5.

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{(1 - RL_A(t)) \cdot (1 - RL_D(t))^2} \quad 3.5$$

onde ρ_0 é a densidade a verde. Este método foi utilizado nas medidas de retração das amostras.

3.3 MEDIDAS DE TAXA DE CRESCIMENTO POR DSC

Foram realizadas diversas análises de calorimetria diferencial de varredura, DSC, para se testar o método proposto de determinação da taxa de

crescimento de cristais por DSC. A taxa é obtida a partir do pico de cristalização de uma fina placa de vidro e o método é descrito em detalhes na Seção 4.4. O fluxograma da Figura 3.8 mostra as etapas envolvidas no teste do método.

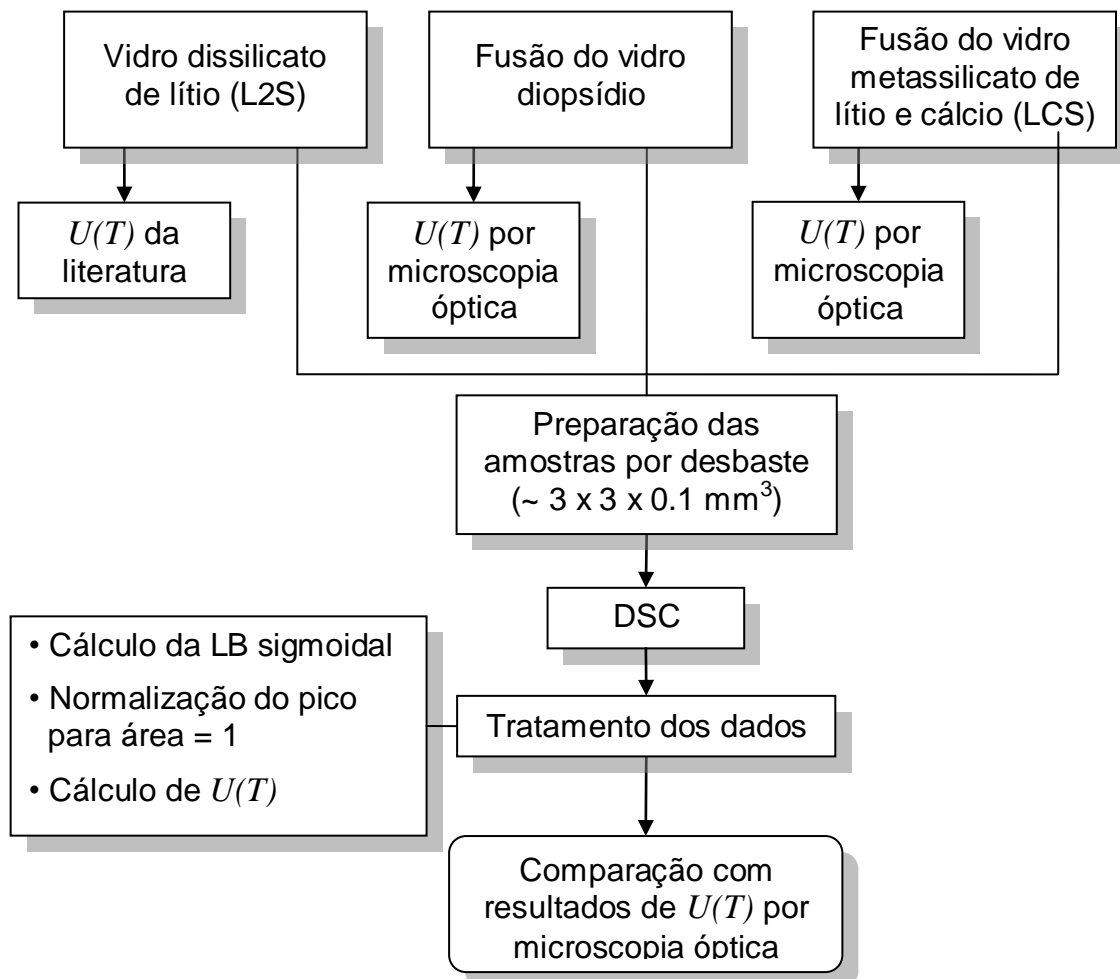


Figura 3.8 Etapas para medidas de taxa de crescimento por DSC e avaliação dos resultados.

3.3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A derivação do método considera que as amostras são placas infinitas. Devido o tamanho finito dos cadinhos de DSC ($\sim 6 \text{ mm}$ de diâmetro) foram utilizadas amostras que são apenas efetivamente infinitas. O efeito do tamanho finito das amostras foi calculado para amostras de diferentes razões de aspecto e foi observado que amostras com $3 \times 3 \text{ mm}^2$ deveriam apresentar espessura máxima de aproximadamente $200 \mu\text{m}$. Os resultados destas simulações são mostrados no APÊNDICE C.

O preparo das amostras foi realizado pelo desbaste e polimento de placas com espessura inicial de 1 a 2 mm e diferentes tamanhos. O método mais efetivo encontrado será descrito a seguir e nas imagens da Figura 3.9. Uma amostra de vidro com tamanho inicial de aproximadamente $14 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$, foi colada a um anel de polimento utilizando-se breu fundido, Figura 3.9 (a). Foram colados pedaços menores de vidro formando uma moldura ao redor da placa com intuito de preservar suas bordas durante o desbaste e polimento. O anel de polimento, mostrado nas Figura 3.9 de (a) a (c), é composto por um anel e um cilindro de aço inoxidável que se encaixam precisamente, possibilitando a preparação de amostras com faces bastante paralelas.

O conjunto foi desbastado utilizando-se pó de carbeto de silício 360 *grit* até que a moldura e a amostra ficassem planas, como mostrado na Figura 3.9 (b). Foram utilizadas lixas de carbeto de silício 320 e 500 *grit* para o acabamento da amostra. Uma superfície rugosa é desejada, pois os defeitos superficiais atuam como núcleos para o crescimento de cristais.

Os pedaços de vidro foram removidos e colados novamente, porém desta vez com a face já lixada voltada para o cilindro. A amostra foi então desbastada com pó 360 *grit* novamente, mas desta vez, sua espessura foi controlada com um paquímetro até que se aproximasse da espessura final desejada. Neste ponto o acabamento foi realizado da mesma forma que para a outra face, Figura 3.9 (c).

A fina placa de vidro foi riscada com uma ponta de alumina em quadrados de aproximadamente $3 \times 3 \text{ mm}^2$, removidas com a ajuda de uma lâmina de barbear e limpas com acetona, resultando nas amostras mostradas na Figura 3.9 (d).

A espessura das amostras foi medida utilizando-se um micrômetro e por microscopia óptica. A medida por microscopia óptica, apesar de ser mais trabalhosa, possibilitou a medida em diferentes pontos das amostras, e a média dessas medidas foi utilizada nos cálculos de $U(T)$.

A medida por microscopia óptica foi realizada focando-se uma das superfícies da amostra e medindo o número de unidades avançadas na escala do parafuso de foco para que a outra superfície ficasse em foco, onde cada

unidade de avanço do parafuso altera a altura da platina em 2 μm . No entanto, o avanço físico da platina necessário para focar a segunda superfície da amostra é diferente da espessura da amostra devido à refração que os raios luminosos sofrem na interface ar/amostra. O percurso necessário depende do índice de refração do material observado e da abertura numérica do conjunto óptico.

Para a realização das medidas, o parafuso foi calibrado utilizando-se placas polidas de alguns milímetros dos diferentes vidros e comparando a espessura das placas ao avanço, em unidades do parafuso. As objetivas e diafragmas foram mantidos nas mesmas posições durante a calibração e medida para que não houvesse alteração no valor da abertura numérica.

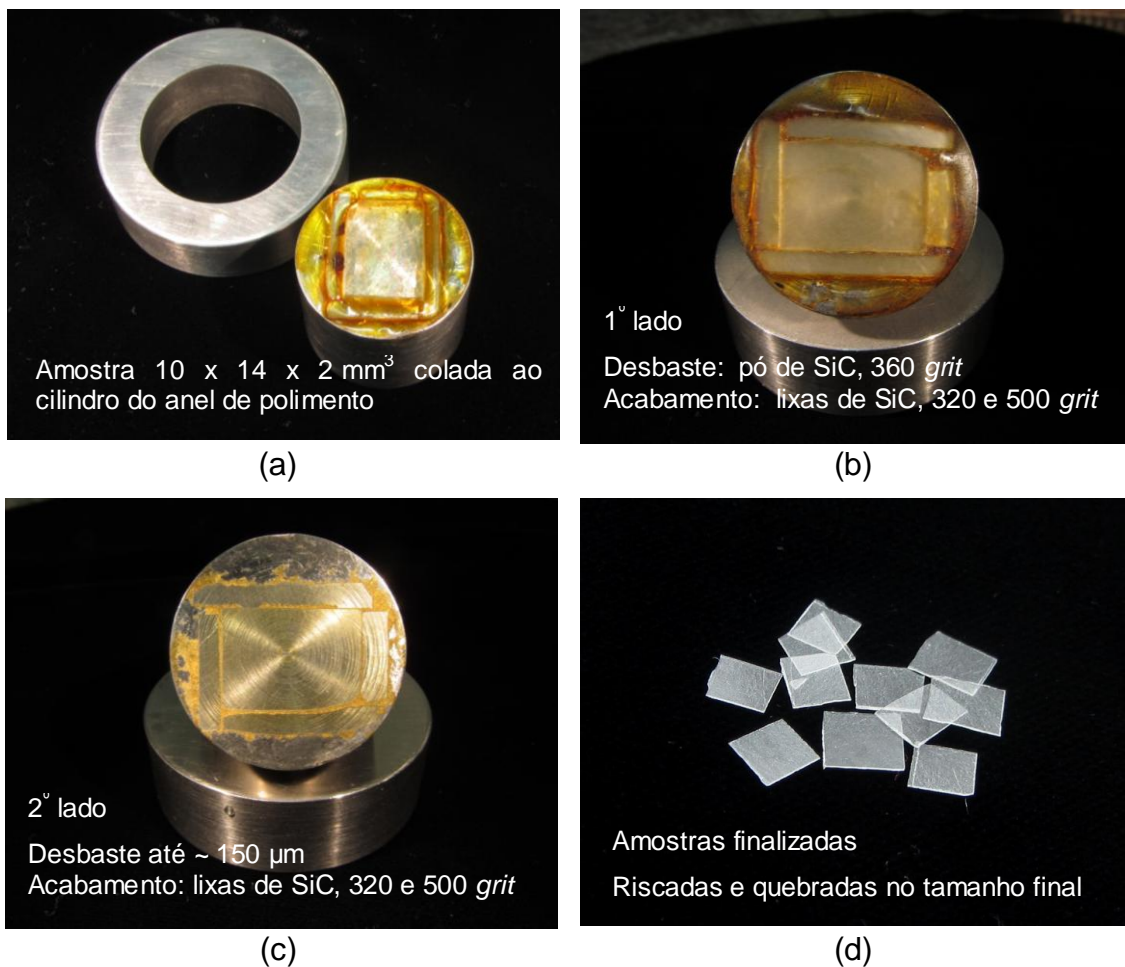


Figura 3.9 Etapas da preparação das amostras.

3.3.2 ANÁLISES TÉRMICAS E TRATAMENTO DOS DADOS

As análises térmicas foram realizadas utilizando-se o equipamento DSC 404 – NETZCH com cadinhos de platina com diferentes taxas de aquecimento. Para evitar a nucleação de cristais no interior das amostras de L2S, estas foram sempre aquecidas com taxa de 40 °C/min até a temperatura de 490 °C, passando o mais rápido possível pela zona onde a taxa de nucleação é elevada.

Para se eliminar os eventos térmicos advindos do arranjo experimental, foram realizadas corridas com os cadinhos vazios antes de cada uma das análises e estas foram usadas como correção das curvas obtidas para as amostras dos três diferentes vidros, diopsídio, dissilicato de lítio e metassilicato de lítio e cálcio.

Uma linha de base sigmoidal foi utilizada para a obtenção do pico de cristalização. O programa de análise de dados que acompanha o equipamento DSC 404 possui uma rotina para o cálculo da linha de base sigmoidal. No entanto, os resultados muitas vezes não são bons, principalmente para os casos em que as curvas apresentavam elevado ruído. Para se obter maior controle sobre os cálculos, estes foram realizados em uma planilha do programa *Microsoft Excel 2007*, como mostrado no APÊNDICE D.

Os picos de cristalização isolados foram normalizados para que suas áreas fossem iguais à unidade, obtendo-se as curvas de taxa de transformação do material em função da temperatura, denominadas $DSC(T)$ neste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 VIDRO DIOPSÍDIO

O vidro diopsídio foi preparado partindo-se da fase cristalina diopsídio obtida via reação no estado sólido. Uma primeira tentativa de obtenção da fase diopsídio foi realizada utilizando as matérias primas MgO e CaCO₃ (99,9%, JTBAKER) e SiO₂ (quartzo – ZETASIL) devidamente secas e pesadas. Estas foram homogeneizadas e calcinadas a 1200 °C por 41 horas. Resultados de DRX, mostrados na Figura 4.1 (a), revelaram a presença de sílica não reagida na forma de quartzo e cristobalita, além de diversas outras fases.

Para contornar a baixa reatividade das partículas de quartzo utilizadas, utilizou-se SiO₂ na forma de sílica fumada (ALDRICH 99,8%). Este é um material amorfo com tamanho primário de partícula de 11 nm, possuindo reatividade muito superior ao material utilizado anteriormente. Após secagem, pesagem e homogeneização em moinho de bolas a mistura foi calcinada em um cadinho de ZAS a 1200 °C por 48 horas. O material não grudou no cadinho, o que indica que não houve reação com o cadinho. Análise de DRX do produto da calcinação, Figura 4.1 (b), revelou a presença exclusiva da fase diopsídio. Foram observadas algumas bolhas no vidro produzido a partir deste material, devido o tempo de fusão insuficiente para sua remoção.

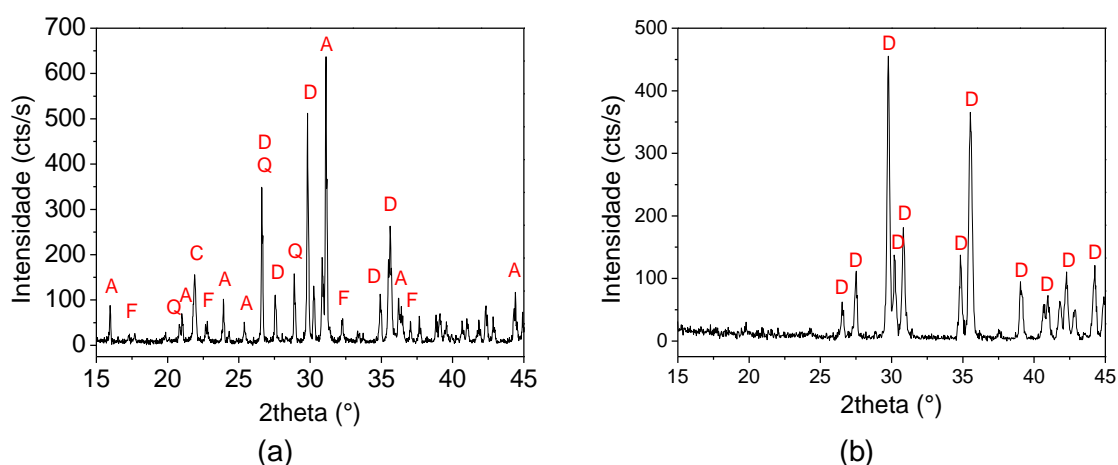


Figura 4.1 DRX das matérias primas calcinadas, mostrando a presença de akermanita (A), diopsídio (D); cristobalita (C); quartzo (Q); forsterita (F). (a) reação com quartzo e (b) reação com a sílica fumada.

Análise química e DSC

Três amostras do vidro foram caracterizadas quanto à composição química por ICP-AES no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM UFSCar-DEMa) e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.2. Observa-se que a relação Ca:Mg está dentro da esperada, de 1:1, e que o teor de Si é menor que o esperado; contudo, foram medidos apenas os teores de Ca e Mg e o teor de Si foi calculado por diferença.

Tabela 4.1 Composição nominal e análises químicas por ICP-AES (%mol) realizadas no CCDM – UFSCar – DEMa. Valores em %mol.

	Nominal	I	II	III	Média
CaO	25%	29%	28%	27%	28%
MgO	25%	28%	27%	29%	28%
SiO ₂	50%	43%*	45%*	44%*	44%

*Valor calculado por diferença

Devido a esta incerteza, uma amostra foi enviada ao Instituto de Química de Silicatos – Rússia, laboratório de excelência em vidros silicatos. Os resultados desta análise são mostrados na Tabela 4.1 e demonstram que o vidro tem a estequiometria correta. A soma dos teores dos componentes chega a 99,8%, e é possível que esta discrepância se deva a presença de impurezas.

Tabela 4.2 Composição nominal e análise química realizada no Instituto de Química de Silicatos – Rússia. Valores em %m (massa)

	Nominal	I
CaO	25,9%	25,8%
MgO	18,6%	18,6%
SiO ₂	55,5%	55,4%
TOTAL	100%	99.8%

A Figura 4.2 mostra a curva de DSC obtida para um pó com granulometria entre malhas 38 e 75 μm e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Observa-se T_g em aproximadamente 730 $^{\circ}\text{C}$. O primeiro pico exotérmico, com máximo em 911 $^{\circ}\text{C}$, é atribuído à cristalização do vidro em duas fases [54]:

inicialmente cristais da fase diopsídio crescem a partir de núcleos isolados nas superfícies das partículas, até que ocorre a cristalização total da superfície, formando uma camada. Devido a grande diferença de densidade entre o vidro e o cristal formado, de aproximadamente 16%, grandes tensões são geradas no interior das partículas, e outra fase, ainda não catalogada, passa a cristalizar. Esta fase é referida como *Wollastonite-like* (parecida com a wolastonita) na referência [54]. O segundo pico exotérmico, com máximo ao redor de 1030 °C, deve-se a transformação desta segunda fase em diopsídio.

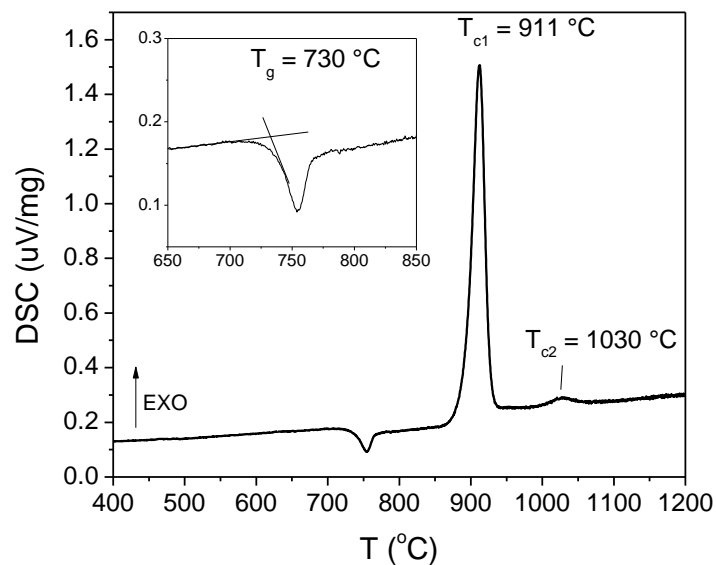


Figura 4.2 Curva de DSC do vidro diopsídio.

Taxa de crescimento de cristais

As taxas de crescimento de cristais medidas por microscopia óptica para amostras tratadas em diferentes temperaturas são mostradas na Figura 4.3. Foi realizado o ajuste de uma função parabólica aos dados, em escala log, para a utilização nos modelos de sinterização, resultando na Equação 4.1.

$$\log(U \cdot (m/s)^{-1}) = U0 + U1 \cdot \frac{T}{K} + U2 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^2 \quad \begin{array}{l} U0 = -64.705 \\ U1 = 7.3116 \times 10^{-2} \\ U2 = -2.0634 \times 10^{-5} \end{array} \quad 4.1$$

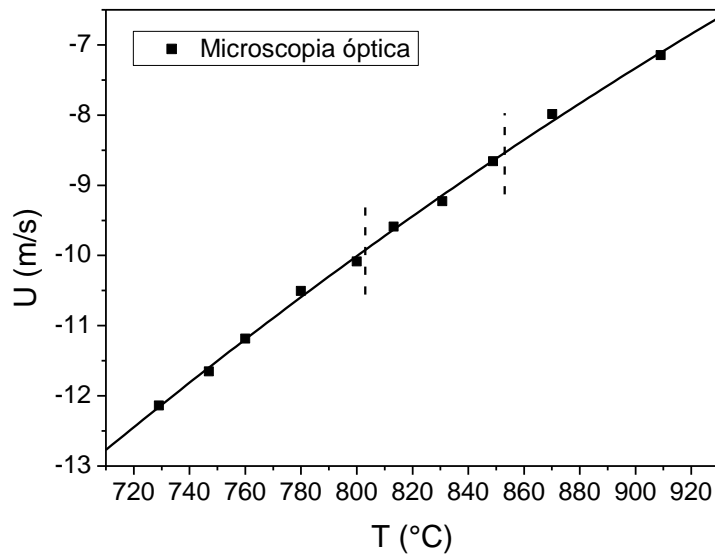


Figura 4.3 Taxas de crescimento de cristais para o vidro diopsídio. A linha cheia indica o resultado do ajuste parabólico aos dados e as linhas tracejadas, a faixa de temperatura onde foram realizadas as sinterizações.

Viscosidade

O resultado das medidas de viscosidade realizadas por micropenetração é mostrado na Figura 4.4. As medidas foram realizadas durante o aquecimento, para duas amostras, iniciando-se na temperaturas de 755 e 775 °C. O modelo de viscosidade MYEGA (Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan) foi ajustado aos dados obtidos.

O ajuste foi realizado para extrapolação das curvas obtidas para as temperaturas utilizadas nas sinterizações, onde não foi medida a viscosidade (833, 843 e 853 °C). O ajuste de modelos de viscosidade a dados obtidos apenas em uma pequena faixa de temperatura usualmente resulta em extrapolações pouco precisas. Para “guiar” o ajuste, aumentando a precisão da extrapolação, foram incluídos dados de viscosidade em altas temperaturas de Licko e Danek [55] e de Neuville e Richet [56]. No total, foram utilizados 192 pontos em baixas temperaturas, medidos para o vidro utilizado neste estudo, e 11 pontos de alta temperatura, da literatura, resultando em um peso muito maior para os dados obtidos para o vidro utilizado e para a faixa de temperaturas de interesse. Os dados dos autores e o ajuste do modelo MYEGA são mostrados na Figura 4.5 e os parâmetros resultantes do ajuste do modelo

na Tabela 4.3. As Equações 3.1 e 3.2 são repetidas abaixo para contextualizar os parâmetros da Tabela 4.3.

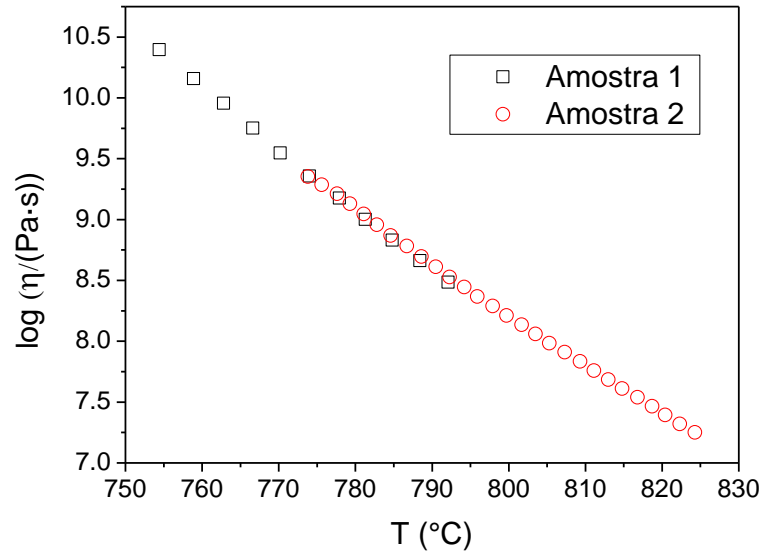


Figura 4.4 Viscosidade obtida por micropenetração em função da temperatura. São mostrados apenas 1 de cada 5 pontos da medida.

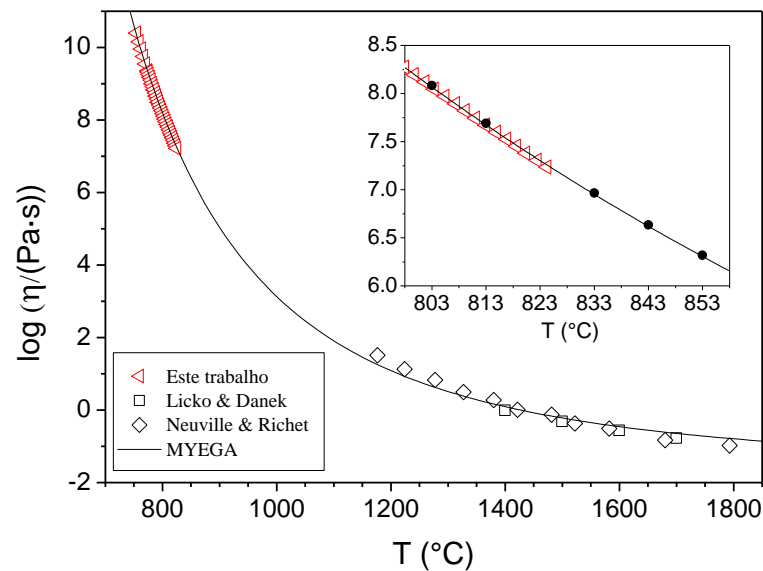


Figura 4.5 Ajuste MYEGA realizado aos dados de viscosidade, incluído pontos de alta temperatura da literatura. O detalhe mostra a região de interesse para este estudo e os pontos pretos indicam as viscosidades nas temperaturas utilizadas para a sinterização dos pós.

$$\log(\eta(T)) = \log(\eta_\infty) + \frac{K}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right), \quad 3.1$$

$$\log(\eta(T)) = \log(\eta_\infty) + (12 - \log(\eta_\infty)) \frac{T_g}{T} \exp\left(\left(\frac{m}{12 - \log(\eta_\infty)} - 1\right) \cdot \left(\frac{T_g}{T} - 1\right)\right), \quad 3.2$$

Tabela 4.3 Parâmetros de ajuste da equação MYEGA em seus dois formatos

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$\log(\eta_\infty / (\text{Pa} \cdot \text{s}))$	-1,783	$\log(\eta_\infty / (\text{Pa} \cdot \text{s}))$	-1,783
K	349,213 K	T_g	999,64 K (726,49 °C)
C	3673,81 K	m	64,44

Caracterização dos pós

A Figura 4.6 mostra as partículas irregulares do vidro diopsídio e as microesferas produzidas a partir deste pó. As imagens foram produzidas pela junção de 4 campos com aumento nominal de 100x. Cada um dos campos, para as partículas irregulares, foi obtido a partir de 12 fotos com foco em diferentes posições e com a função “Auto-Blend” do programa *Adobe Photoshop CS5*, que mantém apenas as regiões de melhor foco em cada uma das imagens. Observa-se que o processo produziu esferas como esperado, porém muitas delas apresentam bolhas no seu interior. As partículas irregulares apresentam formatos variados e aparentam ser bem maiores que as partículas esféricas, devido à sua orientação com o plano da foto.

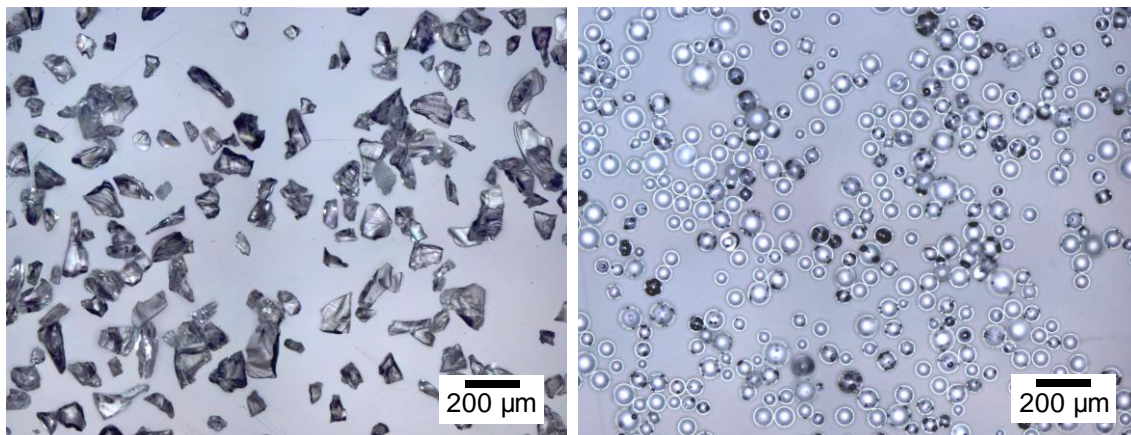


Figura 4.6 Pós utilizados neste estudo, compostos por partículas irregulares e esféricas. Microscopia óptica, luz refletida.

Distribuição granulométrica

Foram medidos os diâmetros de aproximadamente 18 mil partículas esféricas pelo método proposto em [9] e a partir destes dados construiu-se o histograma de fração volumétrica utilizando-se 11 faixas, cada uma delas com 10 μm de largura, mostrado na Figura 4.7. Apesar da separação entre malhas com aberturas 38 e 75 μm , após esferoidização, aproximadamente metade das partículas apresentam diâmetros acima de 75 μm . Isto ocorre devido à presença de partículas alongadas que passam pelas aberturas das malhas mesmo apresentando comprimento maior que a abertura. Estas partículas devem apresentar volume suficiente para resultarem em esferas com diâmetro maior que 75 μm .

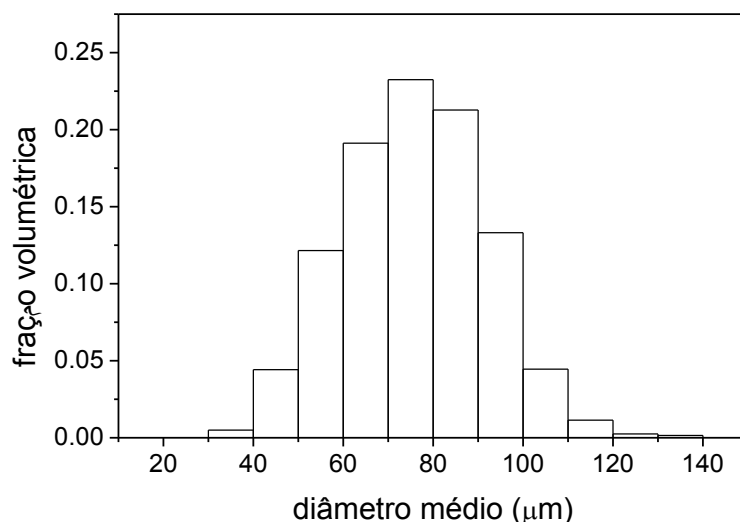


Figura 4.7 Distribuição granulométrica de 18 mil partículas esféricas obtida por microscopia óptica.

Determinação de N_S

Pó esférico

Após o tratamento a 813 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h, os pós de diopsídio apresentavam-se parcialmente sinterizados em discos finos. As micrografias da Figura 4.8 mostram um claro aumento da cristalização superficial após o tratamento com a suspensão de alumina, que se provou um método efetivo para o aumento de N_S . Os valores medidos para N_S a partir destas micrografias e seus respectivos desvios padrão são mostrados na Figura 4.9. Foi observado um aumento significativo nos valores de N_S para as condições N_{S2} e N_{S3} em relação ao pó

original. A adição do bastão de vidro não alterou o resultado, visto que os valores encontrados para N_{S3} e N_{S4} são estatisticamente iguais. Foi considerado o valor único de $1.4 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ nas simulações para estas duas condições.

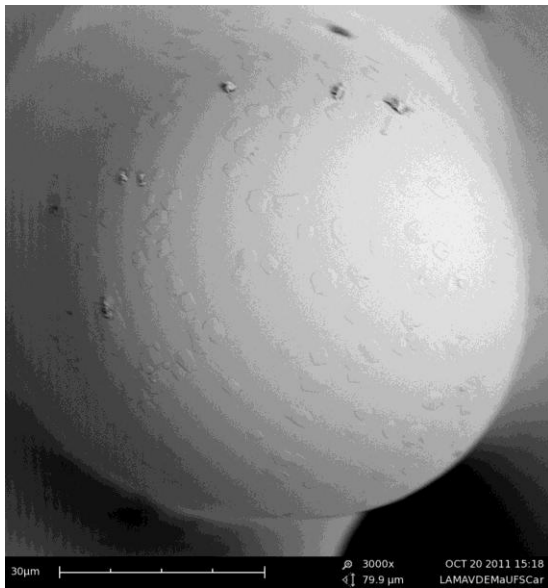
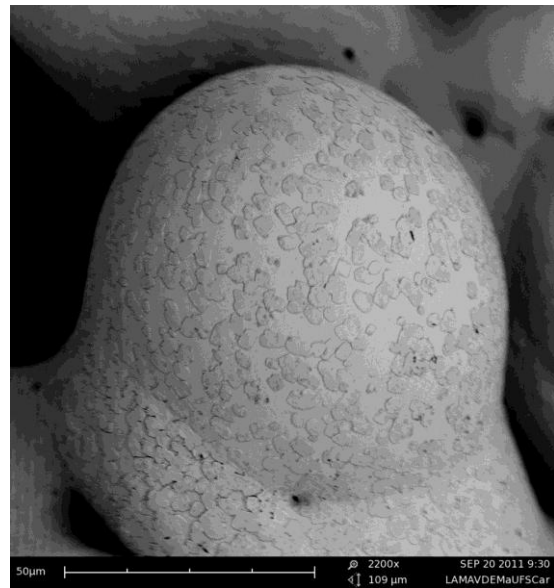
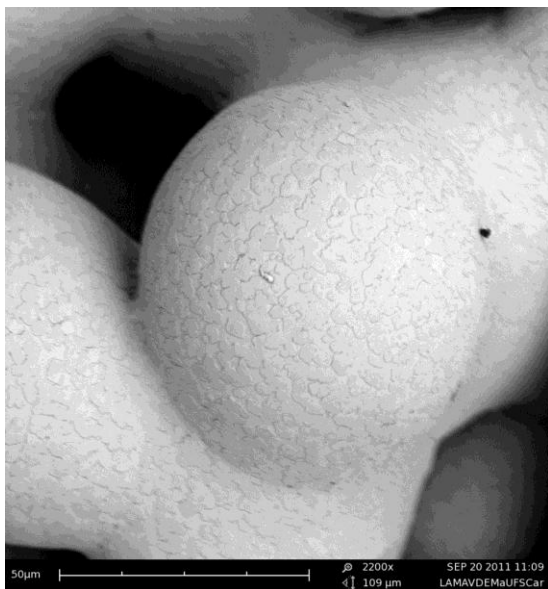
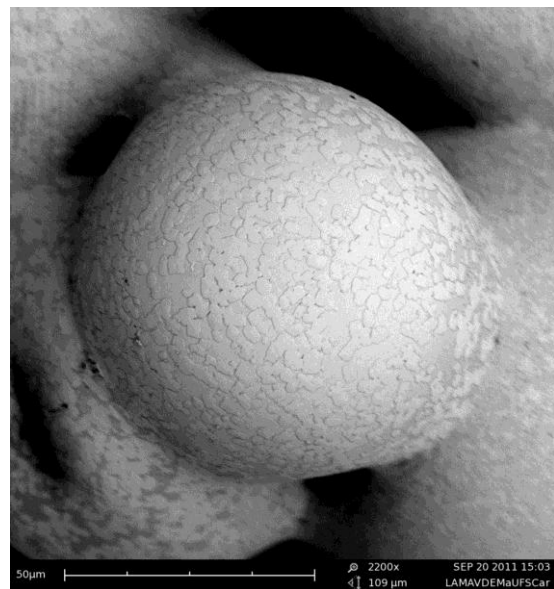
 N_{S1}  N_{S2}  N_{S3}  N_{S4}

Figura 4.8 Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das superfícies parcialmente cristalizadas para as 4 condições de abrasão utilizadas.

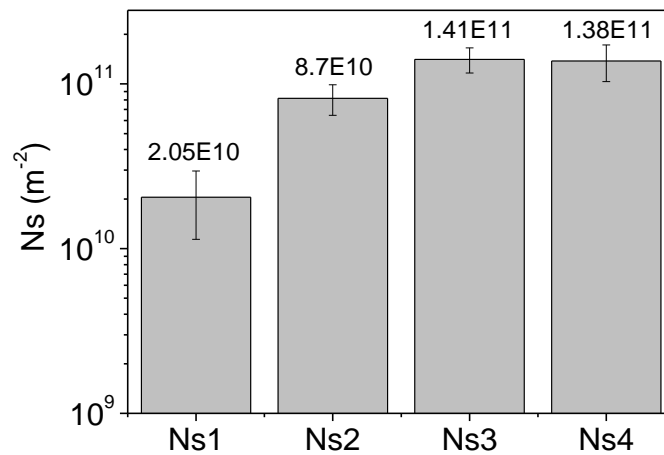


Figura 4.9 Valores médios de N_s medidos para o pó original e para os pós submetidos aos diferentes procedimentos de abrasão. As barras representam o desvio padrão.

Pó irregular

A análise das micrografias obtidas após o tratamento térmico dos pós irregulares revelou a presença de uma segunda fase com morfologia similar a dos cristais de diopsídio, porém com tamanho bem menor, como mostram a Figura 4.10 e a Figura 4.11.

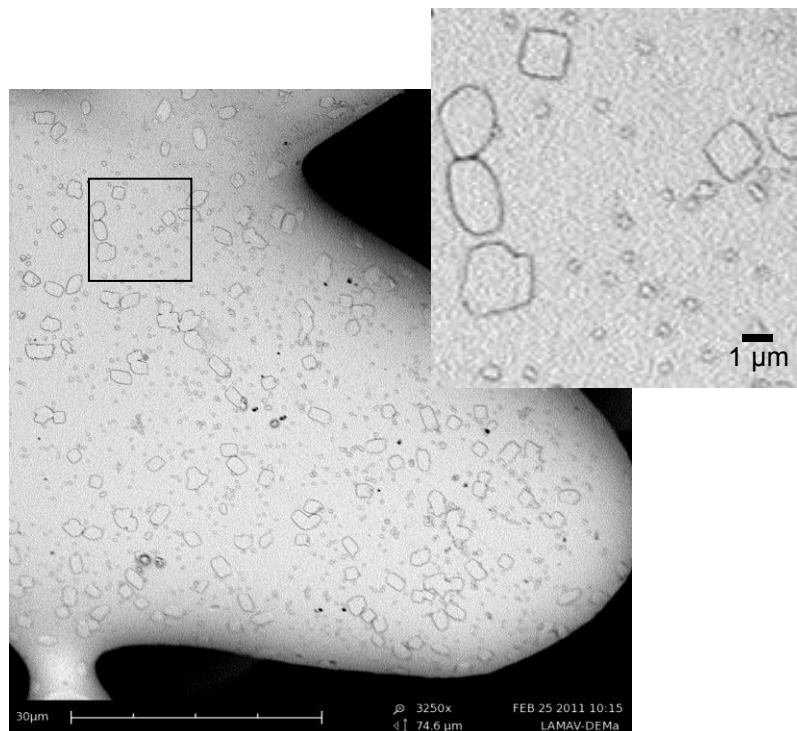


Figura 4.10 Micrografia (MEV) obtida de uma partícula irregular tratada a 813 °C por 90 minutos. O detalhe mostra uma ampliação da área indicada.

Os cristais menores podem ser formados por uma fase cristalina com taxa de crescimento diferente da apresentada pelos cristais grandes, ou eles podem ser cristais de diopsídio nucleados após certo tempo de tratamento térmico. Para testar as duas hipóteses, partículas irregulares foram tratadas por diferentes intervalos de tempo e os crescimentos das duas fases comparados. As micrografias da Figura 4.11 mostram os cristais em diferentes tempos de crescimento e a Figura 4.12 mostra os tamanhos medidos. A taxa de crescimento para os cristais maiores foi de $4,5 \times 10^{-10}$ m/s (desvio padrão = $0,1 \times 10^{-10}$ m/s) e para os cristais menores de $3,3 \times 10^{-11}$ m/s (desvio padrão = $0,2 \times 10^{-11}$ m/s), demonstrando que as fases formadas são diferentes. Não foi possível determinar qual é a fase formada, devido seu pequeno tamanho e baixa fração.

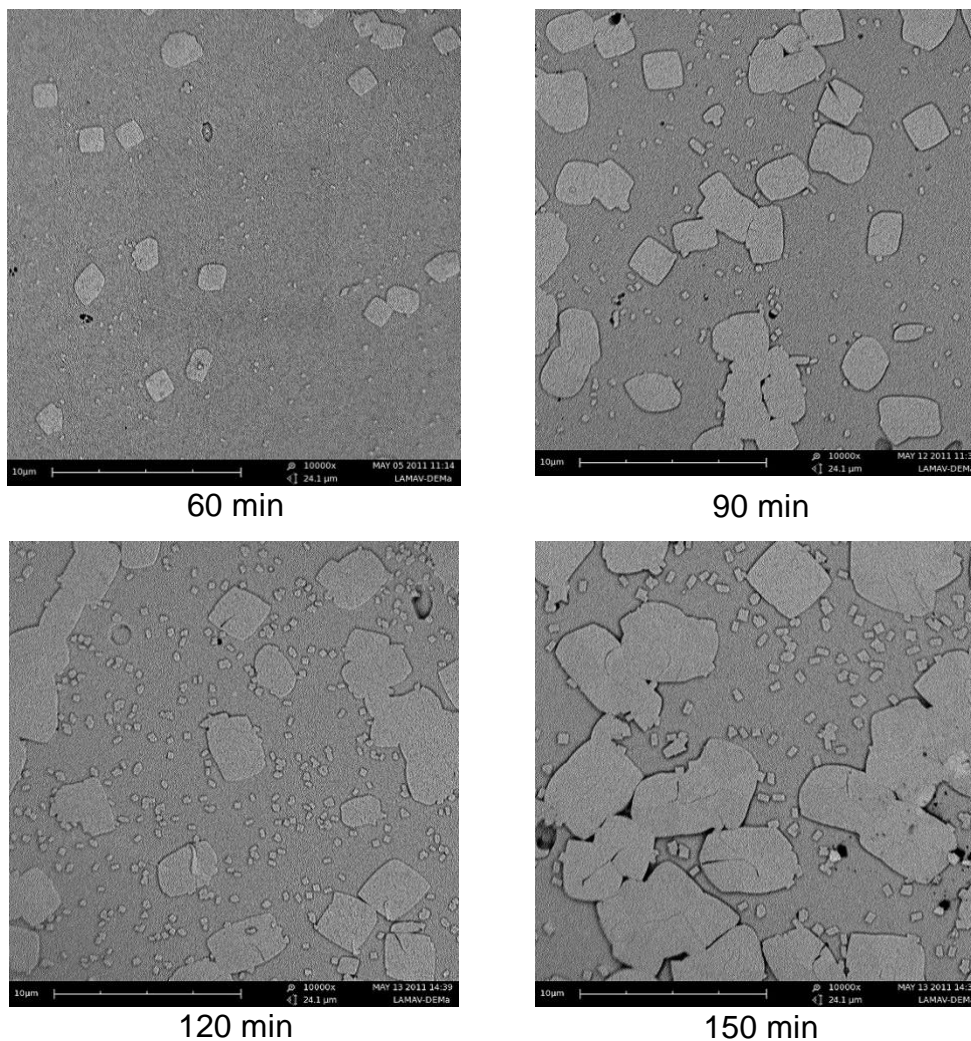


Figura 4.11 Cristais desenvolvidos a 813 °C na superfície de partículas irregulares por diferentes tempos.

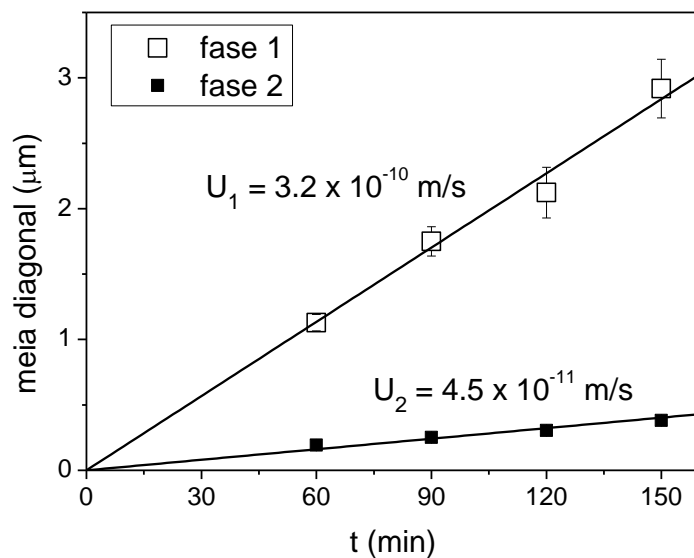


Figura 4.12 Meia diagonal dos cristais em função do tempo e taxa de crescimento para as duas fases.

4.1.2 VIDRO DISSILICATO DE LÍCIO

A Figura 4.13 mostra o DSC de uma amostra do vidro dissilicato de lítio utilizado neste estudo, com a temperatura de transição vítrea medida em 457°C e o pico de cristalização observado em temperaturas próximas a 685°C .

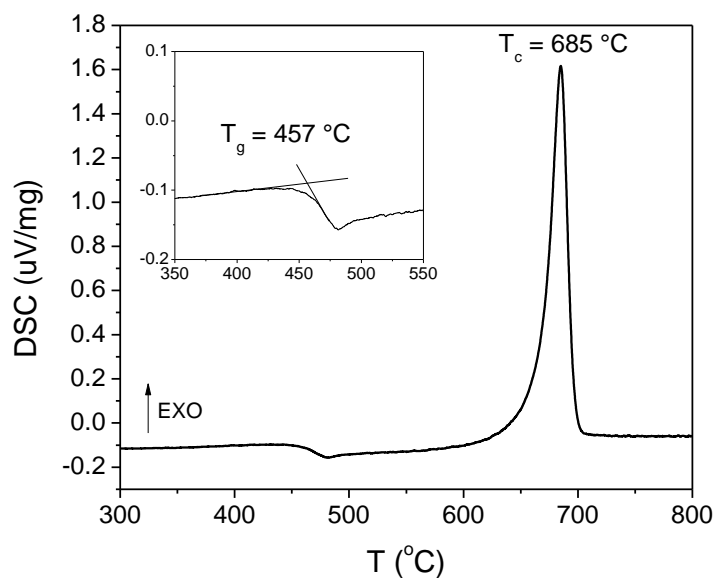


Figura 4.13 DSC do vidro dissilicato de lítio.

Taxa de crescimento de cristais obtidas da literatura

As taxas de crescimento para o vidro dissilicato de lítio foram obtidas da compilação realizada por Nascimento *et al.* [50]. A Figura 4.14 mostra estes dados e o ajuste realizado a estes dados para a faixa de temperatura onde não existem valores disponíveis (Equação 4.2).

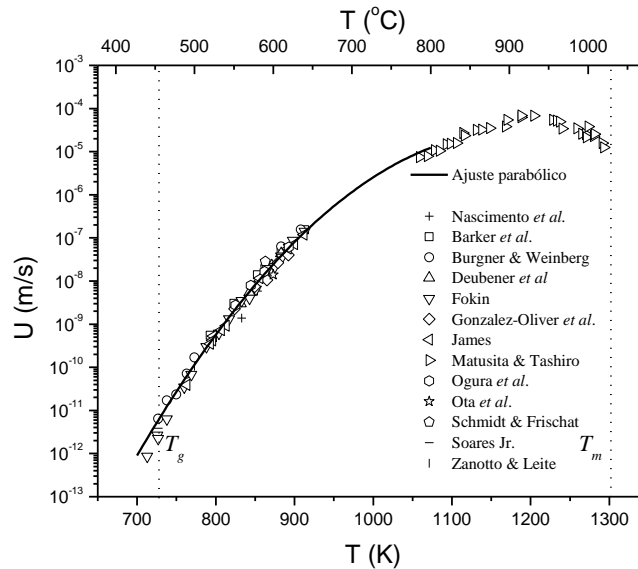


Figura 4.14 Dados de taxa de crescimento de cristais para o L2S compilados por Nascimento *et al.* [50] (símbolos abertos) e função ajustada a estes dados.

$$\log(U \cdot (m/s)^{-1}) = U0 + U1 \cdot \frac{T}{K} + U2 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^2 \quad \begin{array}{l} U0 = -49.858 \\ U1 = 7.6780 \times 10^{-2} \\ U2 = -3.2517 \times 10^{-5} \end{array} \quad 4.2$$

4.1.3 VIDRO METASSILICATO DE LÍTIO E CÁLCIO

Esta seção trata sucintamente da cristalização do vidro metassilicato de lítio e cálcio. A cristalização deste vidro e de outros do mesmo sistema foi estudada em colaboração com o Dr. Vladimir M. Fokin e os resultados são descritos detalhadamente em um artigo atualmente na fase de redação [49].

Cristalização

O DSC deste vidro revelou dois picos de cristalização que, dependendo do tamanho da amostra, encontram-se mais ou menos convoluídos, como mostra a Figura 4.15. As amostras com espessura de 220 e 120 μm apresentam os picos mais separados.

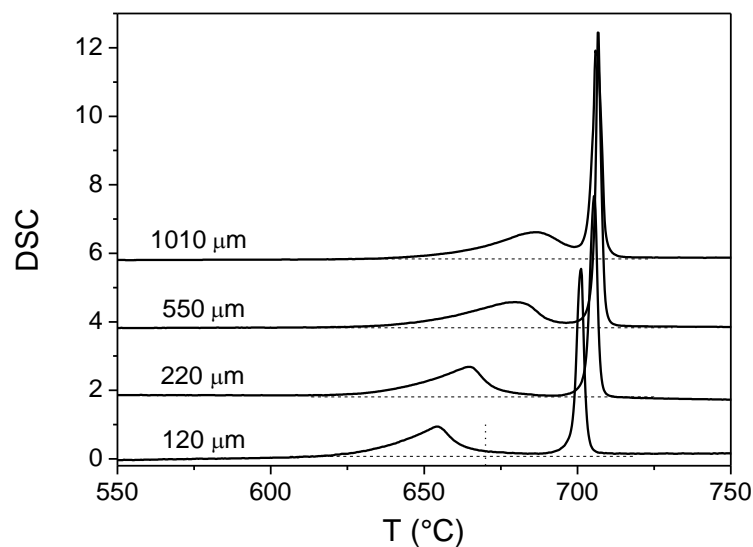


Figura 4.15 Curvas de DSC para placas de vidro LCS, com 2 picos distintos.

Duas amostras de aproximadamente 100 μm de espessura foram aquecidas no forno do DSC a 10 °C/min até o fim do primeiro pico de cristalização (670 °C, representada na Figura 4.15) e após o segundo pico (800 °C). A Figura 4.16 mostra os difratogramas de raios X obtidos das superfícies destas amostras. Observa-se a presença das fases metassilicato de lítio (LS) e metassilicato de cálcio (CS) após os dois picos de cristalização, enquanto antes do segundo pico não foi detectado CS, mesmo com uma varredura bastante lenta de 0,02 °/min (1 min/passos). É importante ressaltar que as amostras utilizadas são pequenas em relação ao tamanho do feixe de raios X. Assim, a banda observada entre os valores de 15° e 40° (2θ) nos difratogramas da Figura 4.16 contém a contribuição do porta amostra de vidro.

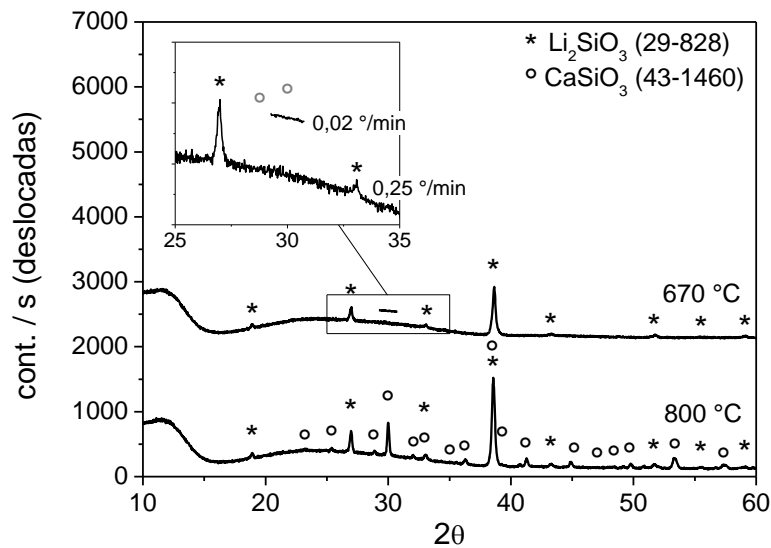


Figura 4.16 DRX das amostras cristalizadas até temperaturas de 670 e 800 °C. O detalhe mostra a ausência de um pico na região do pico principal da fase CS para a amostra tratada a 670 °C.

Taxa de crescimento de cristais

A camada cristalizada neste vidro é formada por dendritas de metassilicato de lítio e vidro residual, como pode ser visto na Figura 4.17. O vidro residual presente entre os cristais deve se encontrar empobrecido em lítio em relação ao vidro original, devido à cristalização do metassilicato de lítio. A Figura 4.18 mostra a taxa de crescimento medida por microscopia óptica, em coordenadas arrhenianas. O resultado do ajuste aos dados desta função é dado pela Equação 4.3.

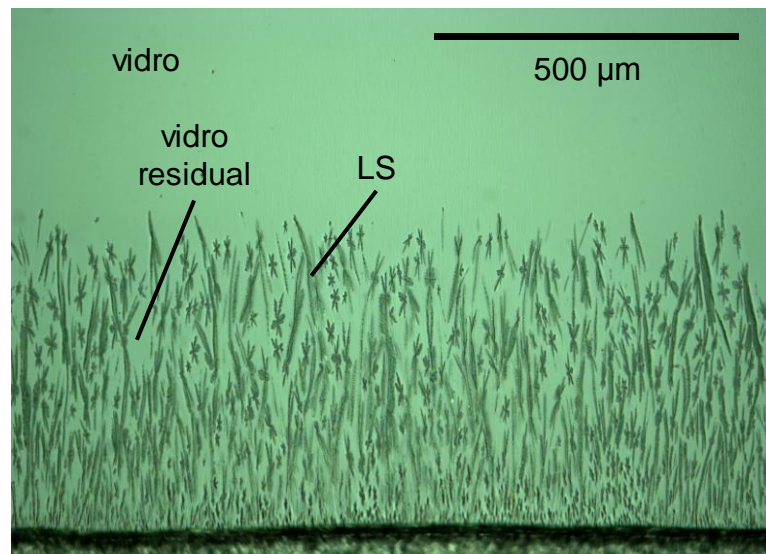


Figura 4.17 Camada de cristais de metassilicato de lítio formados a partir da superfície de um amostra tratada a 675 °C por 10 min.

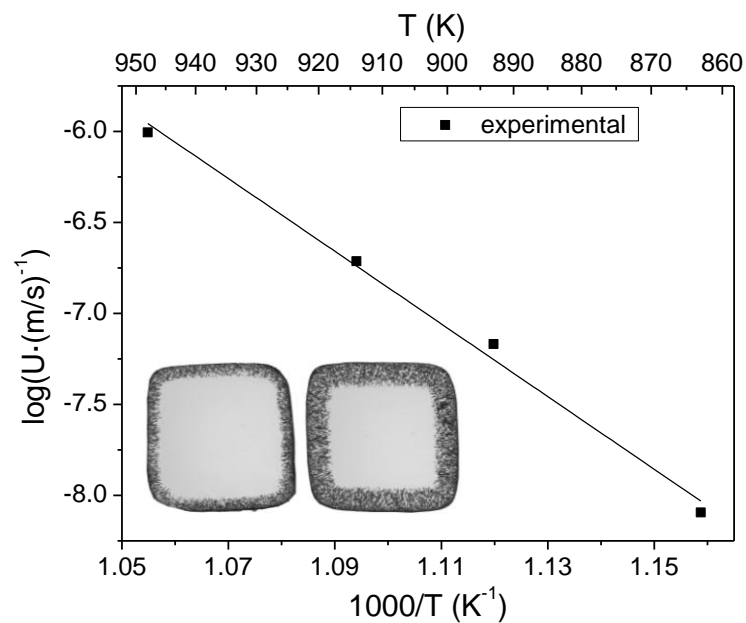


Figura 4.18 Taxa de crescimento medida por microscopia óptica da camada parcialmente cristalizada e amostras após tratamentos de 3 e 5 min a 675 °C.

$$\log(U \cdot (m/s)^{-1}) = U_0 + U_1 \cdot \frac{1000K}{T} \quad \begin{array}{l} U_0 = 15,107 \\ U_1 = 19,97 \end{array} \quad 4.3$$

4.2 SINTERIZAÇÃO

4.2.1 DIFERENTES TEMPERATURAS E MODELO DE CLUSTERS MODIFICADO

As imagens obtidas por dilatométrica óptica foram tratadas utilizando-se o método descrito no APÊNDICE B, resultando em curvas de retração linear horizontal e vertical que foram utilizadas no cálculo da densidade em função do tempo de sinterização para cada uma das amostras. A Figura 4.19 mostra as simulações iniciais, realizadas com o modelo de *Clusters* Modificado, e a média das curvas experimentais obtidas para cada temperatura, onde as barras indicam o desvio padrão (mostradas apenas em alguns pontos da curva para facilitar a visualização). A curva correspondente à temperatura de 853 °C é o resultado de apenas uma amostra.

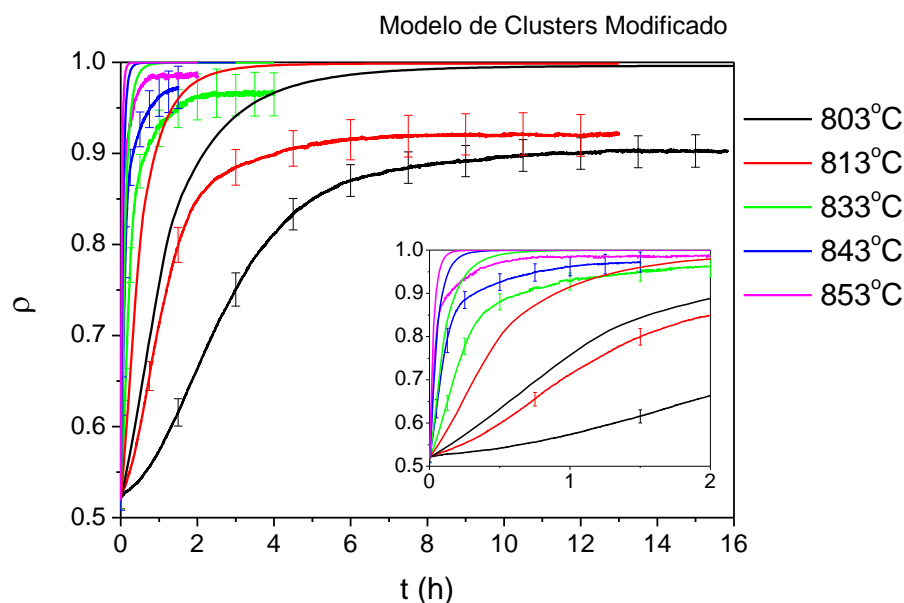


Figura 4.19 Curvas de densificação experimentais (linhas com barras de erro) e simulações iniciais com o modelo de *Clusters* Modificado. No detalhe é possível observar as curvas relativas às temperaturas mais elevadas.

Era esperada a densificação mais rápida para todas as curvas, sendo o desacordo observado desde o início do processo, onde os cálculos são realizados utilizando o modelo de Frenkel. Para se obter o ajuste esperado no regime de F, é necessário multiplicar o modelo por um fator de aproximadamente 0,343, retardando a densificação, o que pode indicar um erro

nas previsões quantitativas do modelo de Frenkel, ou na determinação dos parâmetros experimentais.

As simulações foram realizadas utilizando a constante de $3/8$ no modelo de Frenkel, como realizado no modelo de *Clusters* original e por outros autores [5, 7]. Para a constante proposta por Eshelby ($1/2$), o fator multiplicativo deveria ser ainda menor. Já a utilização do valor de $\sim 1/8$ levaria ao ajuste do modelo aos dados experimentais. A combinação de ambas as correções resultaria em uma constante de $1/4$ – mais próxima do necessário para o ajuste, mas ainda maior por um fator 2.

É possível que o modelo de Frenkel não seja quantitativamente exato ou que o empacotamento real (diferente do idealizado) cause a diferença observada. É importante ressaltar que o modelo de Frenkel descreve apenas a sinterização de duas partículas esféricas e que a suposição de que as partículas estão arranjadas em uma estrutura cúbica simples é bastante distinta do empacotamento real. Diferentes estudos demonstram que esta aproximação não é válida para partículas arranjadas em duas dimensões. Exner *et al.* [37] relataram que o centro de duas partículas vizinhas em um compacto aproximam-se mais rapidamente que partículas distantes, devido aos defeitos presentes em um empacotamento real. Giess *et al.* observaram a dilatação de poros devido ao empacotamento não ideal das partículas [32].

A maioria dos parâmetros de entrada dos modelos foi determinada com precisão ou apresentam pequena variação no seu valor intrinsecamente. O tamanho de partículas foi medido pela observação direta das partículas ao microscópio óptico e a tensão superficial vidro / ar, apesar de obtida da literatura, não apresenta variação na escala do erro observado para pequenas flutuações na composição do vidro. Nos instantes iniciais do tratamento térmico, a fração cristalizada das partículas é bastante baixa, havendo uma influência muito pequena da cristalização – essa afirmação é suportada pelos resultados que são apresentados na Seção 4.2.3. Assim, o único parâmetro do modelo de Frenkel que possui incerteza grande o suficiente para explicar o desacordo observado é a viscosidade.

Para se obter um bom acordo entre o modelo e os experimentos seria necessário reduzir a viscosidade por um fator próximo a 3 (~ 0.47 em escala log), que é um erro muito maior que o estimado de 25% (0.1 em log) para a medida realizada. É importante ressaltar que a medida foi realizada por V. P. Klyuev, que possui bastante experiência neste tipo de medida, e que o equipamento utilizado é calibrado utilizando um vidro padrão com T_g similar ao vidro medido. Alternativamente, o acordo poderia ser estabelecido diminuindo-se a temperatura utilizada no cálculo da viscosidade em aproximadamente 12 °C.

Como descrito na Seção 3.2, o forno do dilatômetro óptico foi aferido utilizando-se um termopar recém-calibrado com um termopar padrão, “tipo S” da marca FLUKE. A temperatura média do forno na região onde a amostra é posicionada foi medida, sendo 3,4 °C maior que a programada, e esta diferença foi considerada nas simulações. A amostra se encontra em uma região com um gradiente de temperatura com valores entre ± 2 °C da temperatura média.

Para se eliminar qualquer dúvida quanto à temperatura dos tratamentos térmicos, a temperatura do forno foi conferida comparando-se a espessura da camada cristalizada de uma amostra tratada no forno do dilatômetro aos valores de taxa de crescimento de cristais medidas para o vidro diopsídio. Três cubos de aproximadamente 2 mm de aresta foram tratados no dilatômetro a 849 °C por 60, 90 e 120 min, após aquecimento a 80 °C/min. A Figura 4.20 mostra a espessura das camadas em função do tempo de tratamento térmico e as curvas calculadas a partir das taxas de crescimento medidas em forno vertical. Observa-se excelente acordo entre a evolução da espessura da camada cristalizada e a taxa medida a 849 °C. Os desvios padrão calculados para cada ponto são relativamente altos, o que pode ser explicado em parte pelo fato da amostra estar inserida em uma região com variação de ± 2 °C e parte pelos erros de medida induzidos pela deformação das amostras após o tratamento térmico. Esta deformação é causada pelas tensões induzidas pela formação da camada cristalina, que possui densidades $\sim 16\%$ maior que o vidro. A Figura 4.20 mostra as amostras, originalmente cúbicas, após

tratamento térmico. É interessante notar o efeito que a formação de uma camada cristalizada de apenas $\sim 15 \mu\text{m}$ tem sob uma amostra de 2 mm.

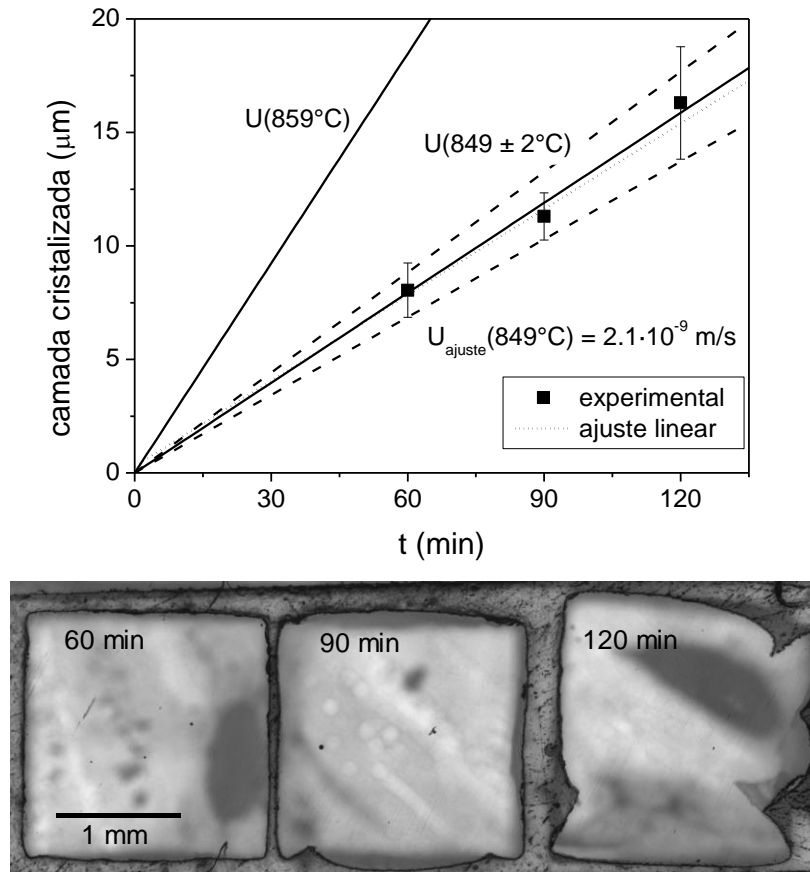


Figura 4.20 Espessura da camada cristalizada em tratamento a 849°C no dilatômetro óptico e taxas medidas no forno tubular. As barras indicam o desvio padrão de cada medida.

Assim, é pouco provável que a discrepância entre o modelo e experimentos ocorra devido a erros experimentais. Foram calculados os fatores necessários para o ajuste de cada uma das curvas obtidas para diferentes temperaturas de sinterização, mostrados na Tabela 4.4. Observa-se que os valores para as cinco temperaturas são bem próximos, com média de 0.343 e desvio padrão de 0.009. O valor médio foi utilizado para o ajuste do modelo em todas as temperaturas e o resultado é mostrado na Figura 4.21.

Tabela 4.4 Correção necessária para ajustar o modelo de Frenkel aos dados experimentais.

Temperatura (°C)	Fator multiplicativo
803	0.341
813	0.335
833	0.340
843	0.355
Media ± desvio padrão	0.343 ± 0.009
Desvio padrão / média	2,5%

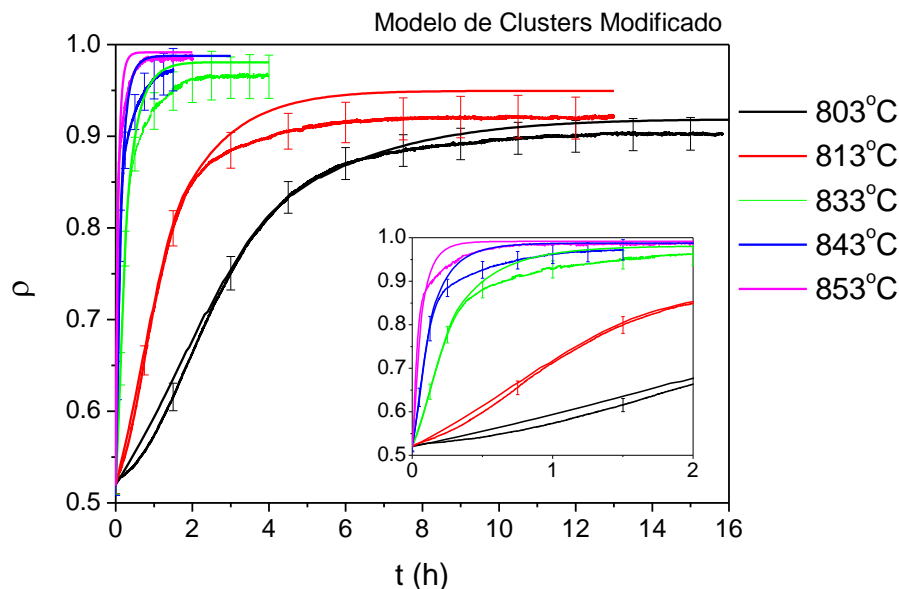


Figura 4.21 Curvas de densificação experimentais (linhas com barras de erro) e simulações com o modelo de *Clusters* Modificado, usando um fator de correção de 0,343.

O segundo estágio de sinterização, descrito pelo modelo de Mackenzie e Shuttleworth, é influenciado diretamente pelo ajuste do modelo de Frenkel, pelo valor do parâmetro a_0 . O modelo de *Clusters* calcula este parâmetro pelo ajuste da equação de MS aos pontos $(0, \rho_0)$ e $(t_{0,8}, 0,8)$, sendo o valor de $t_{0,8}$ determinado pelo modelo de Frenkel. O ajuste forçado do modelo de Frenkel leva a valores realísticos de $t_{0,8}$, próximos aos observados experimentalmente, resultando em valores de a_0 e em curvas de sinterização mais corretas. O mesmo vale para o método alternativo do cálculo da transição F – MS,

realizado assumindo-se uma taxa de densificação contínua no ponto $(t_{0,8}, 0,8)$, já que são obtidos valores mais realísticos para $t_{0,8}$ e para a taxa de densificação. A próxima seção discute em detalhes e mostra os resultados das aplicações dos dois métodos de transição.

4.2.2 COMPARAÇÃO DAS DIFERENTES TRANSIÇÕES F – MS

Discussão sobre os métodos de transição

O cálculo da densificação do compacto em seus estágios finais é descrito pelo modelo de Mackenzie e Shuttleworth, MS, que pode ser escrito de diferentes formas, Equações 2.24, 2.26 e 2.28:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta(T)} \left(\frac{4\pi \cdot n}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot (1 - \rho(t))^{\frac{2}{3}} \cdot \rho(t)^{\frac{1}{3}} \quad 2.24$$

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta(T)} \frac{1}{a_0} (1 - \rho(t)) \quad 2.26$$

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta(T)} \frac{O^{\frac{1}{3}}}{r} \cdot (1 - \rho(t))^{\frac{2}{3}} \cdot \rho(t)^{\frac{1}{3}} \quad 2.28$$

onde n representa o número de poros por volume de material, a_0 representa o raio dos poros no início do regime MS e O representa o número de poros dividido pelo número de partículas. Estes parâmetros estão relacionados pelas Equações 2.29 e 2.30.

$$n = O \cdot \frac{3}{4\pi \cdot r^3} \quad 2.29$$

$$a(t) = r \cdot \sqrt[3]{\frac{1}{O} \left(\frac{1}{\rho(t)} - 1 \right)} \text{ e } a_0 = r \cdot \sqrt[3]{\frac{1}{O} \left(\frac{1}{0,8} - 1 \right)} \quad 2.30$$

assumindo-se partículas e poros esféricos.

Não é possível determinar nenhum destes parâmetros antes da sinterização dos pós, mas é possível estimá-los assumindo um empacotamento inicial para as partículas. Para o empacotamento cúbico simples de partículas esféricas e idênticas, e assumindo-se retração isotrópica até que os poros estejam isolados, seria formado apenas um poro por partícula ($O = 1$) situado

no centro do cubo simples e de tamanho no início do estágio MS igual a $a_0 = 0,63 \cdot r$. Diferentes empacotamentos, contudo, levam a microestruturas com diferentes números de poros e, potencialmente, a uma distribuição de tamanhos. Estes parâmetros costumam ser determinados relacionando os modelos de F e MS em um ponto de transição, $(t_{0,8}, 0,8)$.

O modelo de *Clusters* realiza a determinação do parâmetro a_0 pelo ajuste do modelo de MS simplificado, Eq. 2.26, aos pontos $(0, \rho_0)$ e $(t_{0,8}, 0,8)$. Este procedimento não é correto, pois o modelo de MS não é válido para o ponto $(0, \rho_0)$ – o parâmetro ρ_0 do modelo de MS deveria refletir a densidade inicial do regime MS, considerada como sendo 0,8 pelo modelo de *Clusters*. Entretanto, com apenas um ponto, não há informação suficiente para o cálculo de a_0 .

Prado e colaboradores [41] compararam, no entanto, o valor de a_0 calculado a valores obtidos experimentalmente, tendo encontrado bom acordo. Foi encontrada uma distribuição de tamanho de poros que incluía poros maiores que as maiores partículas utilizadas, que foram considerados como uma aglomeração de poros menores na análise. A presença destes poros, entanto, poderia ser justificada pelo empacotamento irregular de partículas e pela densificação heterogênea da microestrutura [37, 39]

Müller e colaboradores [7, 42] consideram o número de poros por partícula O para o estágio de MS, Equação 2.28. O parâmetro é determinado igualando-se as taxas de densificação dos modelos de F e MS quando a densidade do corpo atinge 0,8. O modelo de Frenkel utilizado considera partículas irregulares, e valor de O não é obtido explicitamente, e sim, ligado ao valor de k_S . Contudo, seria possível realizar a determinação dos parâmetros a_0 ou O igualando-se as taxas de densificação para $\rho(t_b) = \rho_b = 0,8$, sem relacioná-lo ao parâmetro k_S . Para partículas esféricas, onde $k_S = 1$, podemos encontrar um valor numérico para O .

Assim, a determinação do tamanho de poro no início do estágio MS é realizada de forma arbitrária e independente de parâmetros relacionados à distribuição granulométrica e de empacotamento por ambos os métodos.

Comparação entre os modelos e experimentos

Foram realizadas simulações utilizando-se os dois métodos matemáticos para a transição F – MS (*Clusters* e pela taxa). As curvas resultantes são comparadas aos dados experimentais de densificação nas Figura 4.22 e Figura 4.23. Observa-se um bom acordo do modelo de *Clusters* Modificado aos dados experimentais, enquanto o modelo “por taxas” superestima fortemente a densificação no estágio MS. Isso deve ocorrer devido a um baixo valor obtido para o tamanho de poros neste estágio.

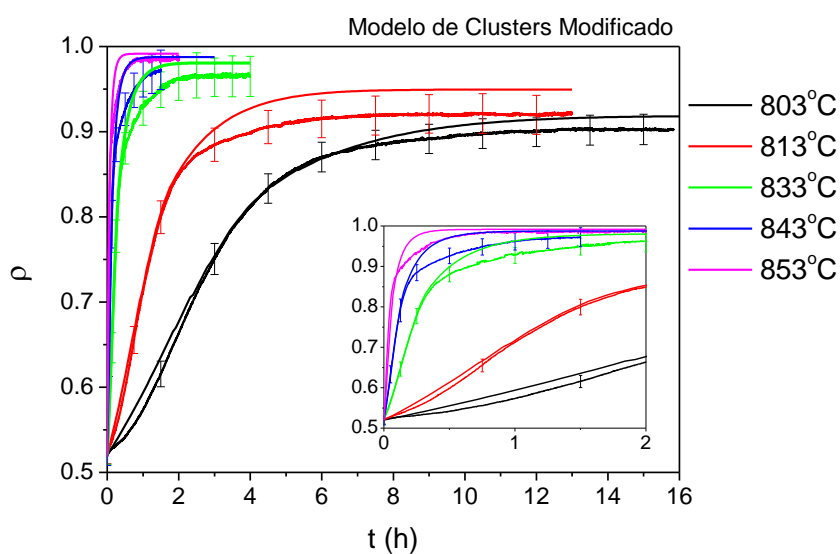


Figura 4.22 Curvas calculadas com o modelo de *Clusters* Modificado e dados experimentais entre 803 e 853 °C (linhas com barras de erro).

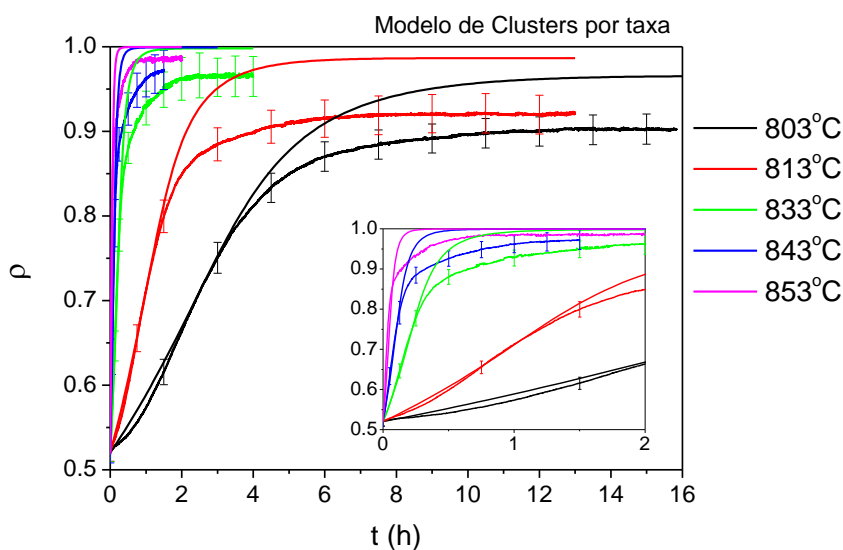


Figura 4.23 Curvas calculadas com o modelo de *Clusters* “por taxas” e dados experimentais entre 803 e 853 °C (linhas com barras de erro).

A Tabela 4.5 reúne os valores de a_0/r e O calculados nas simulações mostradas na Figura 4.22 e na Figura 4.23, para os dois modelos. O parâmetro a_0/r foi escolhido, pois esta relação é constante para todos os tamanhos de partículas. Nestes cálculos foi utilizado o ajuste do modelo de Frenkel pelo valor de 0,343. Os valores apresentados pelo modelo que mantém a taxa de densificação contínua são mais próximos ao esperado para um empacotamento cúbico simples.

Observa-se que os tamanhos de poro calculados para o modelo de *Clusters* Modificado são maiores que as partículas iniciais. É provável que existam poros na microestrutura que são maiores que o maior tamanho de partícula devido à presença de defeitos de empacotamento e retração heterogênea do corpo, no entanto, este parece ser um valor muito alto para um pó em condições típicas de empacotamento. Esse valor se traduz em um número bastante baixo de 0,04 poros por partícula. Já o modelo “por taxa” apresenta aproximadamente metade dos poros esperados por um arranjo cúbico simples, e poros um pouco maiores.

Tabela 4.5 Valores calculados para os parâmetros a_0/r e O .

Modelo	a_0/r	O
<i>Clusters</i> Modificado	1,78	0,04
<i>Clusters</i> “pela taxa”	0,84	0,42
teórico para cúbico simples	0.63	1

Um grande número de poros pode ser obtido em uma microestrutura contendo uma distribuição de tamanho de partículas, onde uma partícula pequena alojada em um grande poro formado por partículas maiores subdivide este poro em muitos poros de pequeno tamanho. No entanto é difícil determinar faixas razoáveis para estes parâmetros, devido o caráter imprevisível dos empacotamentos reais.

Apesar dos valores menos realísticos calculados para o tamanho e número de poros, o modelo de *Clusters* Modificado descreveu a sinterização de pós esféricos melhor que o modelo “pela taxa”. Nenhum dos modelos utiliza

parâmetros de entrada que tragam informação relativa à organização das partículas no compacto.

No entanto, a distribuição de tamanhos e o empacotamento de partículas são determinantes das características da densificação dos corpos durante a densificação, tanto quantitativamente, em relação ao tempo para que ocorra a densificação, como qualitativamente, em relação aos efeitos de um empacotamento heterogêneo na microestrutura final, incluindo a distribuição de tamanhos de poros e defeitos.

4.2.3 VARIAÇÃO DA CRISTALIZAÇÃO SUPERFICIAL – AUMENTO DE N_S

A Figura 4.24 mostra as curvas de sinterização para as temperaturas de 813 e 833 °C, obtidas para os pós com diferentes densidades de sítios para cristalização superficial. As curvas obtidas apresentaram o comportamento esperado, *i.e.*, as curvas têm a mesma taxa de densificação inicial, porém maiores valores de N_S levam a saturação da densidade mais rapidamente e em valores mais baixos. Observa-se um leve desvio deste comportamento entre as curvas para N_{S1} e N_{S2} para 833 °C, que se cruzam. Os valores de N_{S3} e N_{S4} são estatisticamente iguais, assim como os resultados da sinterização destes pós.

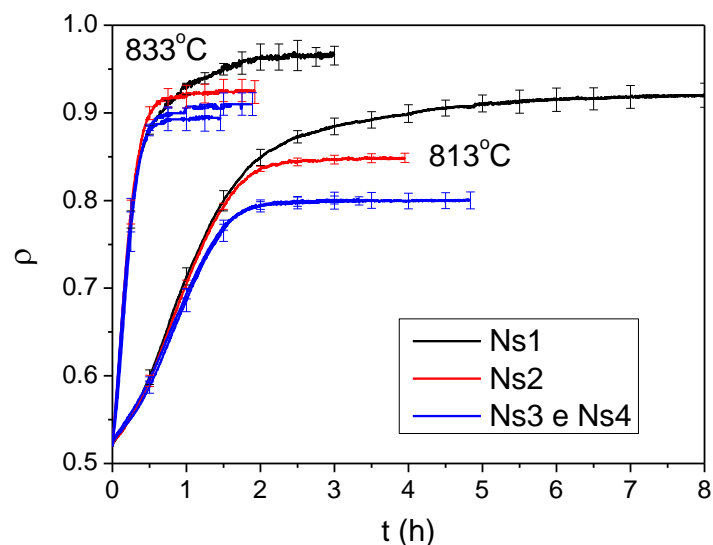


Figura 4.24 Curvas de sinterização a 813 e 833 °C de pós com diferentes N_S .

Os modelos foram comparados às curvas experimentais, e os resultados são mostrados nos gráficos apresentados na Figura 4.25. Além dos dois modelos discutidos na seção anterior, foi testado o modelo de *Clusters* original, pois este difere apenas quanto à influência da cristalização em relação ao modelo Modificado.

Comparando-se os modelos de Cluster original e Modificado na temperatura de 813 °C, figuras (a) e (c) observa-se que, para N_{S2} , o modelo Modificado prevê uma densidade de saturação ligeiramente superior que o original, e para o N_{S3} e N_{S4} , a previsão é oposta. Isso indica que para esta faixa do parâmetro N_S e de temperatura, os modelos têm resultados muito parecidos. Já para a temperatura de 833 °C, figuras (b) e (d), o modelo Modificado apresenta melhores previsões para as densidades de saturação.

Observa-se nas figuras (e) e (f) que o modelo da transição F – MS pela taxa superestima a densificação para as curvas de N_{S1} e N_{S2} nas duas temperaturas, mas apresenta boa concordância para os valores mais altos de N_S . Com valores mais elevados de N_S , menor é a influência do regime MS nas curvas calculadas, já que a cristalização mais intensa promove a saturação da densificação antes do regime de MS para alguns tamanhos de partículas enquanto outros passam menor tempo nele.

Apesar do bom acordo obtido para algumas das curvas, pode-se observar que o final da densificação ocorre experimentalmente em tempos menores que o previsto pelos modelos, especialmente para valores mais elevados de N_S . A saturação da densificação em tempos menores que o esperado pode ocorrer devido ao aumento do N_S na superfície dos poros com a diminuição da área superficial, como sugerido pelo modelo de N_S variável [9].

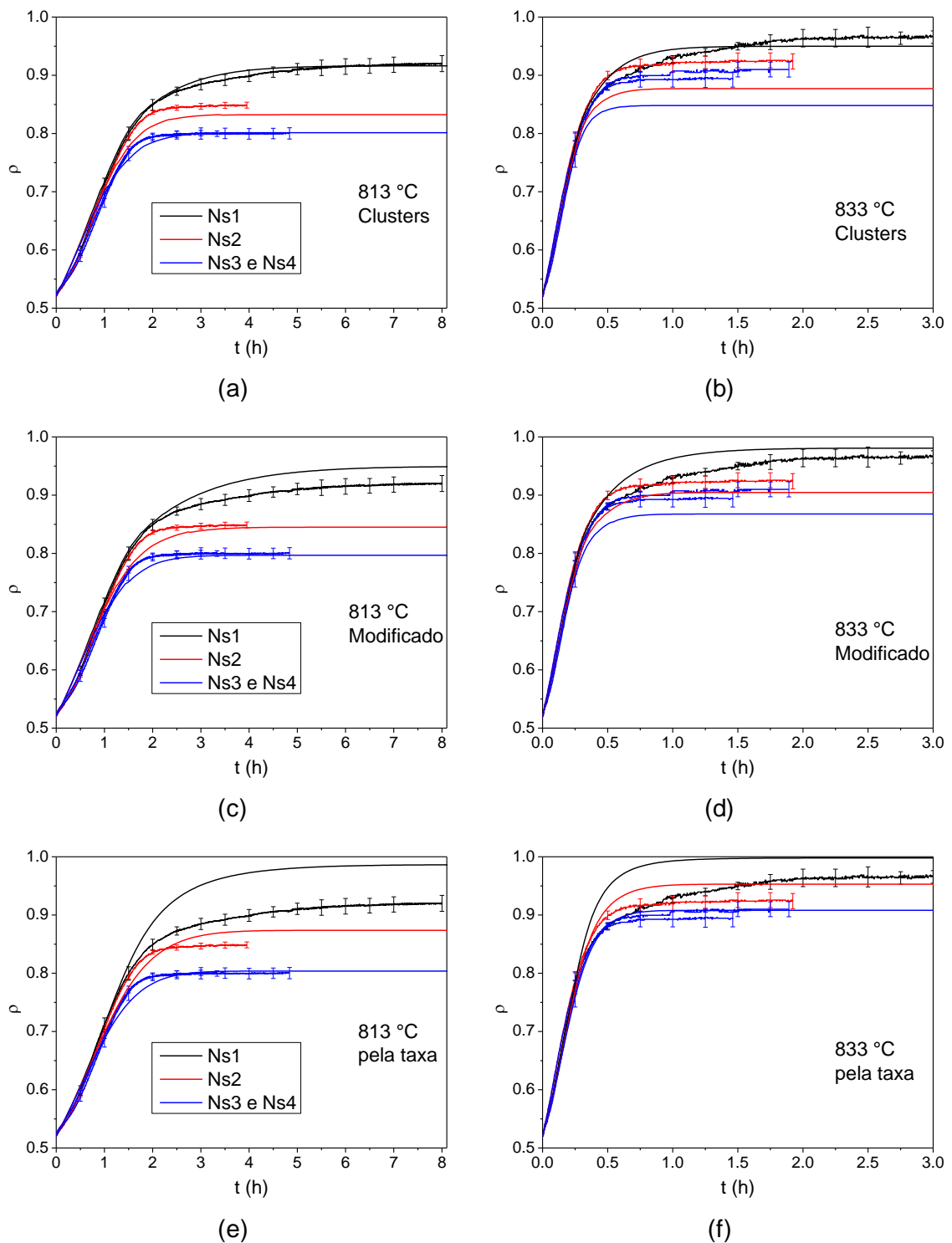


Figura 4.25 Simulações e resultados experimentais para os pós com diferentes valores de N_S para as temperaturas de 813 e 833 °C (linhas com barras de erro).

4.2.4 INFLUÊNCIA DO FORMATO IRREGULAR DAS PARTÍCULAS

A sinterização das partículas irregulares se mostrou mais rápida que a sinterização das partículas esféricas, como reportado na literatura. As curvas das retrações radiais e axiais para os pós compostos por partículas irregulares e esféricas são mostradas na Figura 4.26. As partículas esféricas sinterizaram de forma isotrópica durante todo o processo, enquanto observa-se para as partículas irregulares uma retração diametral (horizontal) mais pronunciada após os instantes iniciais. Esta diferença no comportamento dos dois pós indica anisotropia no empacotamento das partículas irregulares, que devem se orientar preferencialmente na posição de maior estabilidade durante o carregamento do molde pela ação da gravidade, e durante a prensagem. A orientação das partículas irregulares deve orientar as pontas de menor raio de curvatura das partículas angulares na direção horizontal, o que pode ocasionar retração maior e mais rápida na direção diametral do que na axial da amostra.

Nota-se que a retração do pó formado por partículas esféricas não é perfeitamente linear com o tempo, como esperado de acordo com o modelo de Frenkel. A linha pontilhada na Figura 4.26 indica os primeiros 10% de retração, que costuma ser citada como a validade do modelo de F. A retração é um pouco mais lenta no início do processo, tendendo a um comportamento linear após certo tempo. Esta discrepância pode estar relacionada ao empacotamento irregular das partículas, que pode levar ao seu rearranjo no início da retração, com a formação de novos pontos de contato entre as partículas [39] ou a problemas experimentais, como uma ligeira alteração da composição química superficial das esferas após o processo de esferoidização ou simplesmente ao tempo necessário para que a amostra entre em equilíbrio térmico.

As partículas irregulares apresentam comportamento não linear distinto das esféricas, com sua retração desacelerando durante o processo. Após algum tempo, contudo, a taxa de retração tende a um valor semelhante à observada para as partículas esféricas. É possível que os efeitos de formação de novos pescoços e de equilíbrio térmico também existam para as partículas

irregulares, contudo, estes estariam mascarados pela não linearidade inerente à retração destas partículas.

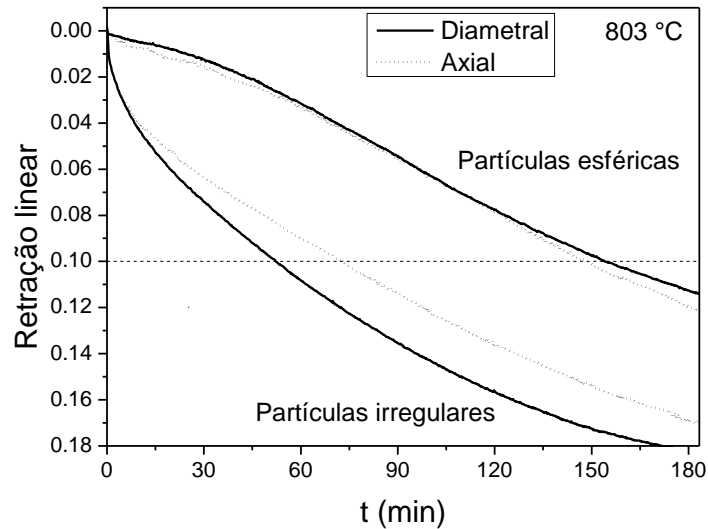


Figura 4.26 Retração linear em função do tempo para partículas irregulares e esféricas a 803 °C.

A diferença entre os comportamentos dos dois tipos de partículas costuma ser ajustado com um fator de correção constante, denominado k_s . A simplicidade de um fator de correção constante aumenta sua aplicabilidade, mas esse fator não descreve o comportamento das partículas irregulares adequadamente.

Podemos supor que a partir do ponto onde as taxas de sinterização se tornam próximas, as partículas irregulares passam a se comportar como as esféricas. Assim, a diferença de comportamento entre partículas irregulares e esféricas pode ser quantificada pela razão de suas taxas de densificação, matematicamente representado pela Eq. 4.4.

$$k_s(t) = \frac{\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L(t)}{L_0} \right)_J}{\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L(t)}{L_0} \right)_S}, \quad 4.4$$

onde os subscritos J e S indicam partículas irregulares e esféricas. Assim, $k_s(t)$ deve apresentar um valor maior do que 1 para os instantes iniciais da sinterização e tender a 1 com o passar do tempo. A causa desta mudança será discutida mais adiante.

Para a determinação de $k_s(t)$ necessitamos do conhecimento dos valores das taxas de retração para as partículas irregulares e esféricas. Podemos tomar a retração das partículas esféricas como constante, como previsto pelo modelo de Frenkel, ou utilizar diretamente a curva experimental das partículas esféricas. O modelo de Frenkel, no entanto, considera apenas a presença de um tamanho de partícula, além de serem necessários valores precisos da viscosidade e tensão superficial para sua utilização. Neste caso, a expressão para $k_s(t)$ é dada pela Equação 4.5.

$$k_s(t) = \frac{8}{3} \frac{\eta \cdot r}{\gamma} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L(t)}{L_0} \right), \quad 4.5$$

Optou-se pelo cálculo de $k_s(t)$ relativo à retração experimental de partículas esféricas com a intenção de se eliminar erros nos valores das medidas de η e γ , do tempo para equilíbrio térmico das amostras e da incerteza sobre a constante do modelo de Frenkel e do parâmetro de ajuste necessário. Além destes fatores, o fato de haver uma distribuição de tamanhos de partículas nos pós utilizados dificulta a aplicação da Equação 4.5.

A diferenciação das curvas experimentais, no entanto, leva a grande ampliação do ruído presente nos dados. Para o cálculo das taxas de retração a cada instante a partir das curvas experimentais, foi utilizado o método de diferenciação de Savitzky-Golay utilizando o programa *Origin 8.0*. Este método inclui, inerentemente, a suavização dos dados (*smoothing*), que é realizada pelo ajuste de um polinômio (cujo grau pode ser escolhido) a um certo número de pontos experimentais. O método calcula a derivada do polinômio ajustado, evitando que o ruído seja fortemente ampliado. Este é um procedimento amplamente empregado para o processamento de sinais experimentais.

Foram testados diferentes níveis de suavização, variando-se o número de pontos e o grau do polinômio utilizado, e alguns destes são mostrados no detalhe da Figura 4.27. É interessante observar que a taxa de densificação dos pós tende a valores semelhantes após aproximadamente 60 min de sinterização. O número associado com a suavização indica o número de pontos utilizados no ajuste de um polinômio de grau 3; para as curvas exibidas, cada ponto corresponde a 10 s. Observa-se que maiores níveis de suavização

são bastante efetivos na eliminação do ruído, contudo, perde-se o início das curvas, onde não há pontos suficientes para realizar a operação matemática. Como esta é justamente a região de maior interesse neste estudo, optamos por utilizar um nível de *smoothing* de 20 pontos, que apresenta um compromisso entre a eliminação do ruído e a perda de dados.

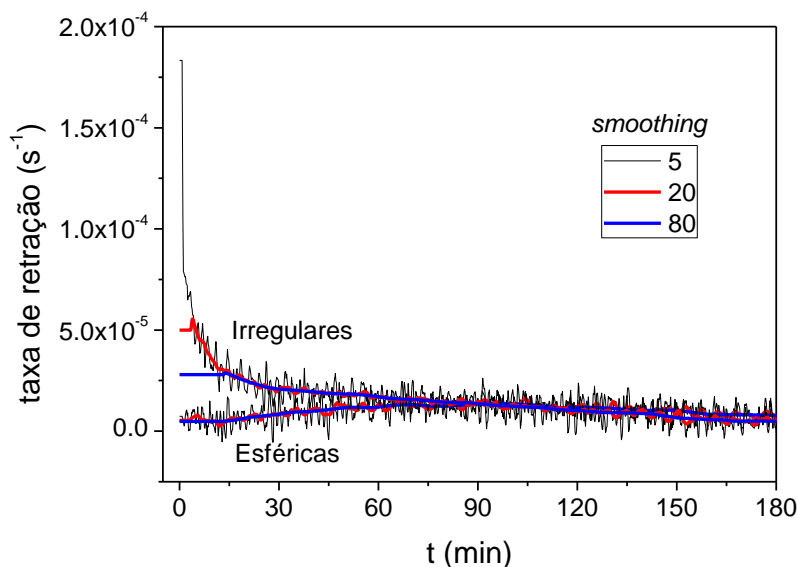


Figura 4.27 Taxas de retração calculadas e exemplos de diferentes níveis de suavização. O número correspondente à suavização indica o número de pontos utilizados, e cada ponto equivale a 10 s.

Para o cálculo de $k_S(t)$, foi realizada uma suavização adicional das curvas obtidas para a taxa de densificação utilizando desta vez um intervalo de 100 pontos. A comparação entre as curvas antes e após este procedimento, Figura 4.28, revela uma redução substancial no nível de ruído de alta frequência, mantendo o formato geral das curvas.

A Figura 4.29 mostra a curva de $k_S(t)$ calculada a partir das curvas suavizadas da Figura 4.28. Foram observados valores iniciais para $k_S(t)$ em torno de 10, diminuindo até valores próximos a 1. É provável que valores iniciais mais elevados fossem obtidos caso o início das curvas não tivesse sido eliminado pela suavização.

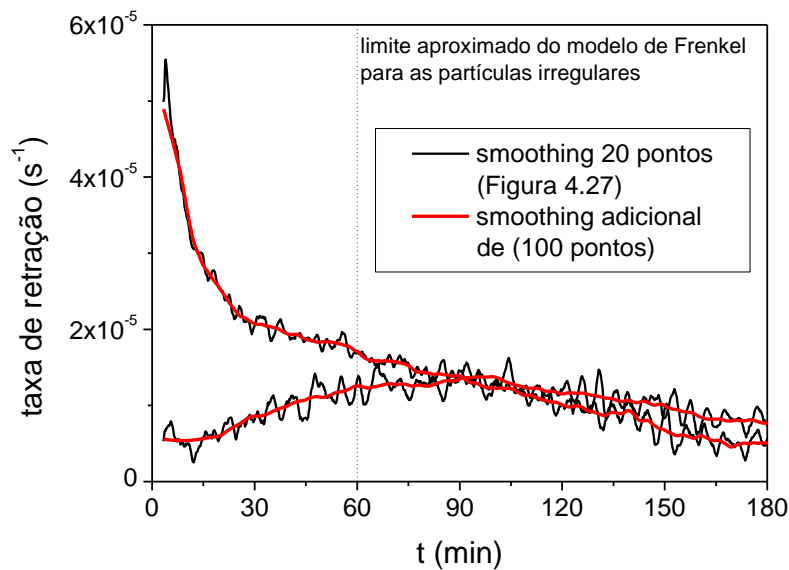


Figura 4.28 Curvas de retração para uma suavização de 20 pontos e k_S em função do tempo de tratamento térmico.

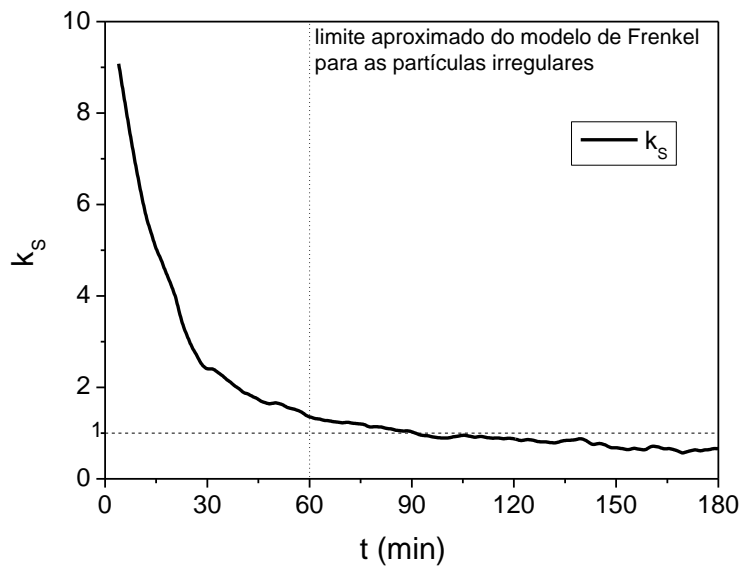


Figura 4.29 Curvas de retração para uma suavização de 20 pontos e k_S em função do tempo de tratamento térmico.

Significado físico de k_S

A sinterização acelerada de partículas irregulares pode ser relacionada diretamente a duas de suas características: o raio de curvatura menor de regiões angulares e a eliminação da área superficial em excesso (*i.e.* que

partículas irregulares apresentam em relação a partículas esféricas de mesmo volume), durante a sinterização das partículas.

A redução de k_S com o passar do tempo, observado na Figura 4.29, indica que o comportamento das partículas irregulares tende ao das esféricas. Isto poderia ser explicado pelo arredondamento das partículas durante a sinterização – aumentando os raios de curvatura e eliminando o excesso de área superficial.

A Figura 4.30 demonstra esse fenômeno. A primeira coluna indica o tempo de sinterização e o valor aproximado de k_S para o pó irregular. A segunda e a terceira colunas exibem micrografias dos pós esféricos e irregulares para os diferentes tempos de tratamento. O arredondamento das partículas irregulares com o aumento do tempo e diminuição de k_S é bastante claro.

O cálculo de $k_S(t)$ poderia ser realizado por um modelo que descreva a diminuição da área superficial em excesso durante a esferoidização ou por uma função que descreva o arredondamento dos defeitos das partículas irregulares. Seria necessária a utilização de um formato arbitrário para os defeitos, possivelmente cones ou cunhas. Talvez seja necessário criar um novo modelo que leve em conta o processo de arredondamento das partículas desde o início.

Foi realizado um ajuste empírico à curva de $k_S(t)$, utilizando-se uma expressão de decaimento exponencial que tende a 1 em $t \rightarrow \infty$. A Equação 4.6 mostra esta função e os valores resultantes de seu ajuste aos dados experimentais até o tempo de 90 min:

$$k_S(t) = 1 + A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\mu}\right) \quad \begin{array}{l} A = 10,1 \\ \mu = 988 \text{ s} \end{array} \quad 4.6$$

onde A é o valor de k_S para o tempo 0 e μ é a constante de decaimento da exponencial. Foi obtido um bom acordo entre esta função e os dados, que pode ser visto na Figura 4.31.

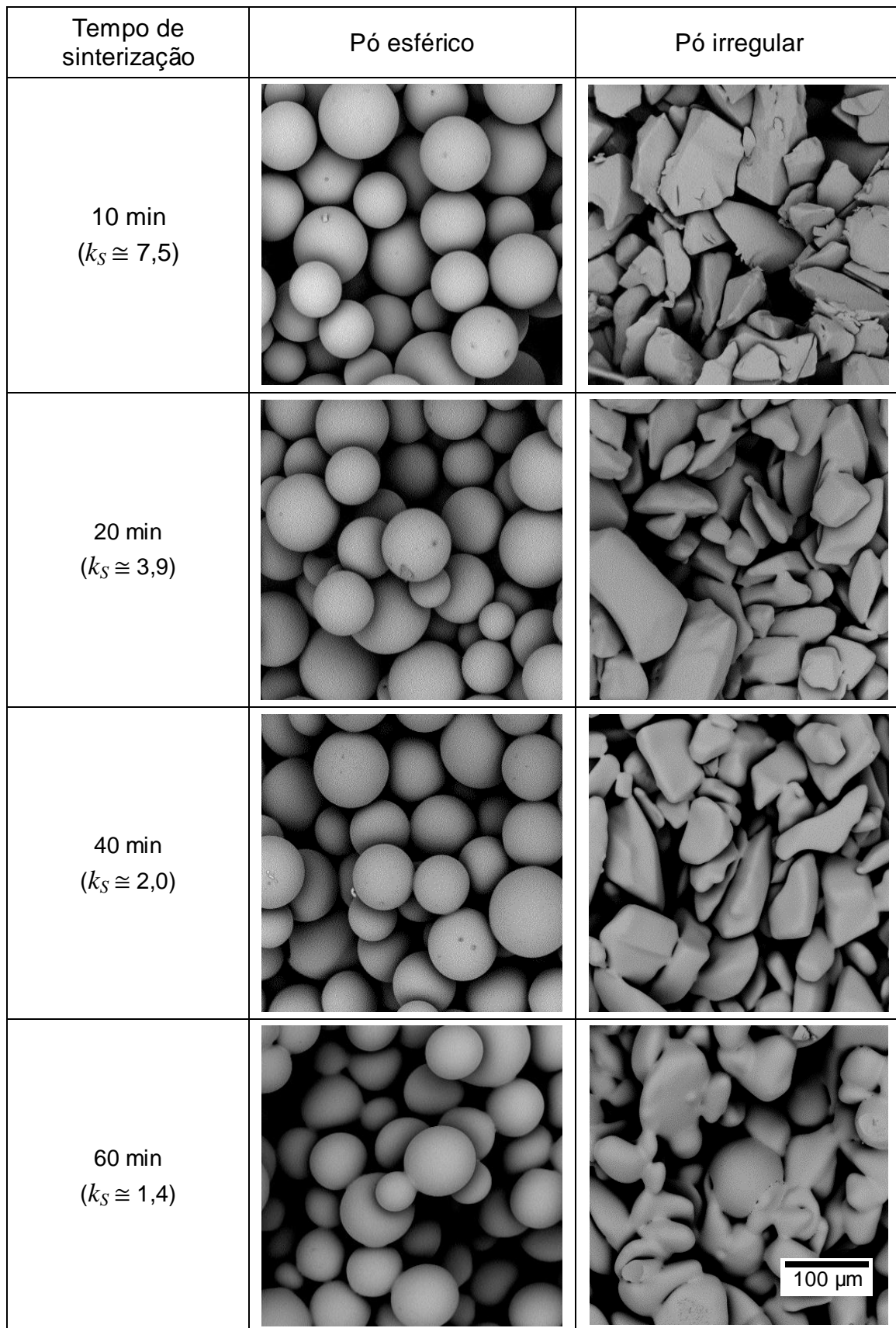


Figura 4.30 Pós irregulares e esféricos em diferentes momentos da sinterização. Valores de k_S são aproximados.

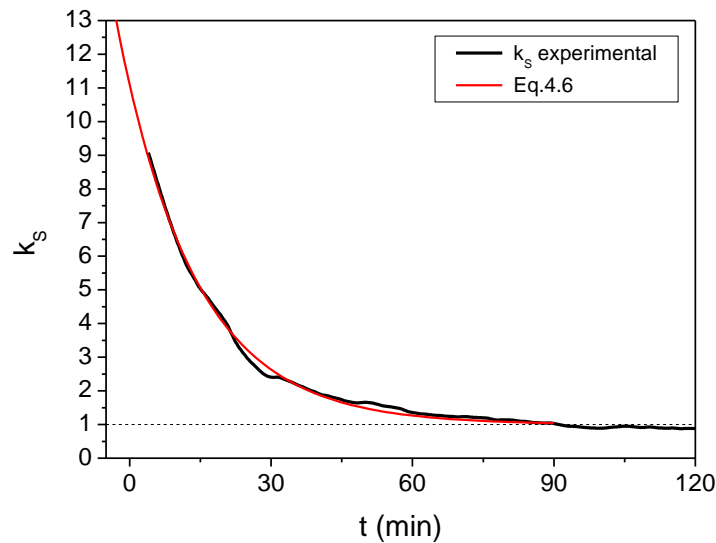


Figura 4.31 $k_S(t)$ experimental e ajuste da Equação 4.6.

A Equação 4.6 utiliza-se dois parâmetros de ajuste; A é um parâmetro adimensional referente ao valor inicial de k_S menos 1. Já o parâmetro μ tem unidade de tempo e deve dar indícios sobre a taxa com que a partícula se arredonda durante o processo de sinterização.

Consideremos que a sinterização de partículas irregulares se dá a partir de um contato formado por irregularidades (ou defeitos) superficiais com raio de curvatura ℓ . Assim, definimos o parâmetro A pela Equação 4.7, *i.e.*, como o valor, no instante 0, da relação entre o raio de uma partícula esférica, r , e o raio característico de um defeito na superfície de uma partícula irregular, ℓ , menos 1. Assim, para o caso em que os valores destes raios coincidem, k_S é igual a 1.

$$A = \left(\frac{r}{\ell} - 1 \right), \quad 4.7$$

O parâmetro μ deve estar relacionado com o arredondamento destas irregularidades superficiais, que deve ocorrer por fluxo viscoso. Assim, o valor de μ deve depender da relação entre a tensão superficial e o produto entre a viscosidade e o raio do defeito, como expresso pela Equação 4.8. É importante ressaltar que a definição de μ pela Equação 4.8 é arbitrária e que não seria estranha a presença de constantes de proporcionalidade ou mesmo outros fatores. Como veremos adiante, esta formulação descreve adequadamente os dados experimentais.

$$\mu \approx \left(\frac{\gamma}{\eta(T) \cdot \ell} \right)^{-1} \quad 4.8$$

A partir das Equações 4.7 e 4.8, obtemos a Equação 4.9, que depende apenas de 1 parâmetro de ajuste para descrever a sinterização de partículas irregulares.

$$k_s(t) = 1 + \left(\frac{r}{\ell} - 1 \right) \cdot \exp\left(-\frac{\gamma \cdot t}{\eta(T) \cdot \ell} \right) \quad 4.9$$

A Figura 4.32 mostra o ajuste da Equação 4.9 para a temperatura utilizada de 803 °C e utilizando o raio médio das partículas esféricas (38 μm). Foi observado um bom ajuste do modelo aos dados experimentais com um valor do raio característico de defeito de aproximadamente 3 μm, que é um valor razoável. Entretanto, a situação real apresenta uma complexidade muito maior: Ambos os pós formados por partículas esféricas e irregulares apresentam uma distribuição de tamanho de partículas e as partículas irregulares apresentam uma distribuição de tamanhos de irregularidades, em escalas que variam desde a rugosidade superficial nanométrica, até o tamanho das partículas, de dezenas de micrômetros. Cada um destes defeitos apresenta seu próprio efeito na sinterização e tempo característico de arredondamento.

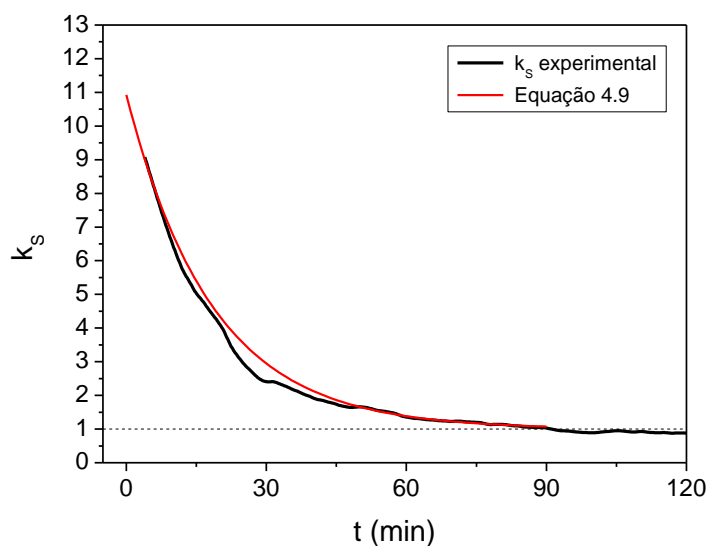


Figura 4.32 $k_s(t)$ experimental e ajuste da Equação 4.9, utilizando apenas o parâmetro ℓ como parâmetro de ajuste.

4.2.5 CORREÇÃO NO MODELO DE CLUSTERS NÃO ISOTÉRMICO

Modelo

O modelo de *Clusters* para sinterização não isotérmica foi corrigido quanto à influência da cristalização, como realizado para o modelo isotérmico em trabalho anterior [9]. Para isso a equação para o regime MS foi obtida pela resolução da Equação 4.10, utilizando as Equações 2.26 e 2.31, adaptadas para a descrição da sinterização com uma taxa de aquecimento constante. A solução desta equação é dada pela Equação 4.11, que leva o efeito da cristalização corretamente em conta.

$$\frac{d\rho_{MS}(T)}{dT} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta(T) \cdot a_0 \cdot q} (1 - \rho(T)) \cdot (1 - \alpha_s(T)) \quad 4.10$$

$$\rho_{MS}(T) = 1 - (1 - \rho_0) \cdot \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{\gamma}{a_0 \cdot q} \cdot \int_{T_{0,s}}^T \frac{1 - \alpha_s(T')}{\eta(T')} dT'\right) \quad 4.11$$

Esta solução difere da obtida por Prado *et al.* [44], que resolveu as equações pela integração da equação de MS sem considerar a cristalização, seguida da aplicação da equação proposta por Müller para a influência da cristalização. A taxa de sinterização obtida neste caso é simplesmente igual à taxa do caso sem cristalização multiplicada pela fração cristalizada em cada instante, $1 - \alpha_s(T)$.

A Equação 4.11, por sua vez, possui um significado físico mais correto, já que ambas as dependências da taxa de sinterização em $\rho(T)$ e $\alpha_s(T)$ são consideradas simultaneamente na resolução. De modo simplificado, pode se dizer que a taxa de sinterização mais baixa causada pela presença da cristalização superficial desacelera a densificação, levando a menores valores de $\rho(T)$ que, por sua vez, levam a valores maiores da taxa de densificação, de acordo com o modelo de MS. A solução proposta pela Equação 4.11 captura o efeito destas dependências corretamente.

A diferença mais notável entre os dois modelos é a previsão de uma densidade de saturação maior em relação ao modelo original, sendo que a magnitude desta diferença depende da relação entre as taxas de cristalização

e de sinterização. Assim, os modelos concordam para os dois extremos: para o caso em que não há cristalização apreciável, onde se obtém densificação total ao final do processo, e para o caso em que a superfície cristaliza totalmente antes que haja qualquer sinterização, caso em que não há densificação.

Para condições entre estes extremos, o modelo corrigido prevê uma densificação mais elevada, que pode chegar a 2 pontos percentuais (pp) de diferença. Isto poderia explicar, ao menos parcialmente, os resultados de Prado e colaboradores [44] que obtiveram densidades de saturação experimentais aproximadamente 2 pp mais elevadas que os valores calculados. A referência cita, no entanto, outras hipóteses importantes para esta discrepância, notadamente uma possível contribuição das interfaces vidro / cristal e vidro / vidro diferente da considerada pelo modelo e a mudança da composição química (e, portanto, da viscosidade) do vidro residual devido à cristalização do vidro utilizado.

Os resultados do modelo corrigido foram comparados aos resultados experimentais obtidos por Viviane Soares Oliveira durante o seu doutorado [58], e a uma amostra sinterizada utilizando-se o dilatômetro óptico.

Resultados

O modelo desenvolvido na seção anterior foi ajustado à curva obtida por dilatométrica óptica com taxa de aquecimento de 28 °C/min. Para se obter o ajuste aos dados experimentais foi utilizado o parâmetro k_S como uma constante de ajuste, com valor igual a 2. Esse valor deve ser menor na realidade, visto que em tratamentos térmicos realizados durante o aquecimento não há equilíbrio térmico da amostra com o forno, especialmente para taxas de aquecimento elevadas e materiais de baixa condutividade térmica. Assim, nesta condição de sinterização não isotérmica, gradientes térmicos estão sempre presentes na amostra.

O efeito da falta de equilíbrio térmico entre o forno e a amostra é claro ao se comparar resultados obtidos para amostras de tamanhos diferentes. A Figura 4.33 mostra os resultados experimentais e simulações para sinterizações realizadas durante aquecimento, onde os pontos cheios indicam

o resultado obtido em [58] para a sinterização de amostras de 10 mm de diâmetro em forno tubular, e os pontos abertos indicam o resultado para uma amostra aproximadamente cúbica de 3.2 mm, sinterizada no dilatômetro óptico.

A densificação observada para as amostras cilíndricas de 10 mm encontra-se deslocada de 16 a 20 °C em relação à curva obtida para a amostra cúbica de 3.2 mm. Esta diferença pode ser explicada pela presença de gradientes térmicos mais elevados para a amostra maior. Prado e colaboradores estimaram o gradiente de temperatura em um cilindro de 10 mm de diâmetro, formado por partículas vítreas. Eles encontraram uma diferença de temperatura entre a superfície e o centro da amostra de 4 °C para uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. O aquecimento com um a taxa de 28 °C/min deve levar a diferenças de temperatura ainda maiores.

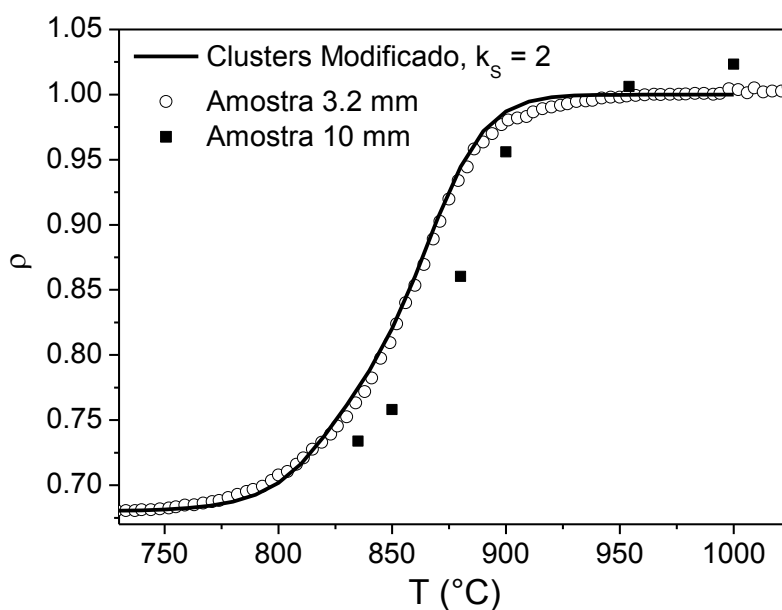


Figura 4.33 Simulação e experimentos para a sinterização durante aquecimento com taxa de 28 °C/min de um vidro LAS estudado por Viviane O. Soares. Os pontos abertos (o) representam os resultados de dilatometria óptica para uma amostra com 3.2 mm, os pontos fechados (■) a sinterização em forno tubular de uma amostra de 10 mm.

Outros fatores devem influenciar a densificação no sistema LAS. A fase cristalina formada na superfície das partículas deste vidro é uma solução sólida de β -quartzo, conhecida como virgilita, com composição diferente do vidro. Assim, a viscosidade do vidro deve aumentar significativamente devido à cristalização [58], o que não é levado em conta pelo modelo.

4.3 EVOLUÇÃO DA FRAÇÃO CRISTALIZADA

Nesta seção é descrito um novo modelo capaz de descrever a evolução da fração cristalizada a partir de um número finito de núcleos na superfície e no volume de um vidro, denominado modelo Cônico. Os resultados são comparados aos modelos existentes.

4.3.1 PARAMETRIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES

As equações das seções seguintes foram simplificadas pela adoção dos seguintes parâmetros adimensionais:

$$\tau = \frac{U}{r} \cdot t \quad 4.12$$

$$\nu_S = \pi \cdot r^2 \cdot N_S \quad 4.13$$

$$\nu_V = \frac{4\pi}{3} \cdot r^3 \cdot N_V \quad 4.14$$

onde U representa a taxa de crescimento de cristais, r , o raio de uma partícula esférica e N_V a densidade volumétrica de núcleos para cristalização interna. O parâmetro τ tem significado de tempo reduzido, enquanto ν_S e ν_V são respectivamente proporcionais aos números totais de cristais na superfície e no volume de uma partícula esférica.

Esta parametrização é bastante similar à utilizada por Ferreira *et al.* [59]. O parâmetro ν_S , Eq. 4.13, havia sido originalmente proposto como $\nu_S = 4\pi \cdot r^2 \cdot N_S$, tornando o termo ν_S igual ao número total de cristais presentes na superfície de uma partícula. Embora esta seja uma escolha elegante, a parametrização apresentada na Eq. 4.13 foi adotada neste trabalho, pois facilita a determinação de parâmetros para outras geometrias de amostras e cristais. O parâmetro ν_V não havia sido proposto.

A parametrização pode ser reescrita para diferentes condições. A variável r esta relacionada à geometria da amostra, enquanto as constantes das Eq. 4.13 e 4.14 estão relacionadas à geometria dos cristais. Para o caso de partículas cúbicas pode se reescrever τ como:

$$\tau = \frac{U}{l} \cdot t, \quad 4.15$$

onde l vale metade do lado do cubo.

Para cristais quadrados na superfície e cúbicos no volume, podemos substituir as constantes das Eq. 4.13 e 4.14 por constantes adequadas para o cálculo, respectivamente, das áreas e dos volumes destes cristais:

$$(a) \nu_S = 4 \cdot r^2 \cdot N_S \quad (b) \nu_S = 4 \cdot l^2 \cdot N_S, \quad 4.16$$

$$(a) \nu_V = 8 \cdot r^3 \cdot N_V \quad (b) \nu_V = 8 \cdot l^3 \cdot N_V, \quad 4.17$$

onde as equações (a) consideram partículas esféricas e as equações (b) partículas cúbicas.

O parâmetro τ (Equações 4.12 e 4.15) pode ser escrito para o caso de cristalização não isotérmica (Eq. 4.18), tornando o modelo aplicável a estudos de DSC que, em geral, são realizados durante o aquecimento da amostra com taxa constante.

$$\tau = \frac{1}{r} \cdot \int_0^T \frac{U(T)}{q} dT \quad 4.18$$

4.3.2 MODELO CÔNICO: CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DE UM NÚMERO FIXO DE NÚCLEOS NA SUPERFÍCIE

Como exposto na Seção 2.4, a expressão de JMAK, Equação 2.3, calcula a fração transformada, α , a partir da fração estendida, α' . A fração estendida descreve o crescimento de objetos aleatoriamente posicionados sem considerar a sobreposição entre eles. Assim, as expressões deduzidas por outros autores [17, 18] utilizando a expressão de JMAK para descrever a cristalização superficial a partir de um número finito de núcleos tem resultado diferente do proposto. Isto pode ser exemplificado comparando-se a expressão proposta por Gutzow para o início da cristalização superficial (Equação 2.11) à equação de JMAK (Equação 2.3):

$$\alpha_{3D}^S(t) = 1 - \exp\left(\frac{-2\pi \cdot N_S U^3 \cdot t^3}{r}\right) \quad 2.11$$

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-\alpha'(t)) \quad 2.3$$

onde o superescrito S denota cristalização a partir da superfície das partículas e o subscrito $3D$ indica uma transformação volumétrica. Observa-se que esta expressão descreve o crescimento de cristais dispersos no volume, e não na superfície das partículas. Uma possível interpretação, considerando que $N_V = N_S \frac{3}{r}$, é que a equação de Gutzow descreve cristais esféricos homogeneamente dispersos no volume crescendo com velocidade igual a $\sqrt[3]{2} \cdot U$.

Dedução do Modelo Cônico

O crescimento de uma casca cristalina a partir da superfície de uma esfera, Figura 4.34 (a), pode ser descrito pelo volume desta casca (V_c) dividido pelo volume total da esfera (V_0). Esta equação resulta na expressão do modelo de contração do volume, Equação 2.8.

$$\frac{V_c(t)}{V_0} = \frac{r^3 - (r - U(T) \cdot t)^3}{r^3} \rightarrow \alpha_{3D}^S = 1 - (1 - \tau)^3 \quad 4.19$$

onde $0 \leq \tau \leq 1$ compreende os limites de 0 a 100% de cristalização, pois para $\tau = 1$ temos o encontro das camadas cristalizadas a partir de “faces” opostas da partícula. Nesta seção, os subscritos S e V foram substituídos, respectivamente, por $2D$ e $3D$ para evitar confusão com o uso do superescrito.

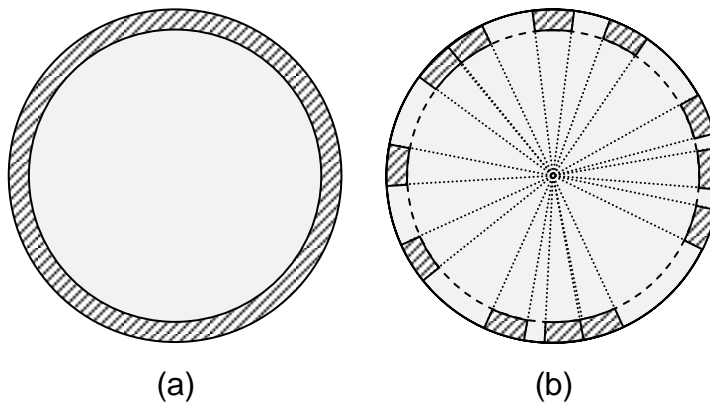


Figura 4.34 Cristalização a partir de um número fixo de sítios. (a) Camada cheia, a partir de um número infinito de sítios (contração de volume) e (b) a partir de um número finito de sítios, Modelo Cônico.

Em uma situação real, a cristalização superficial se inicia a partir de um número finito de núcleos na superfície. A ocupação da superfície pode ser descrita utilizando a equação de JMAK, resultando na Equação 4.20,

$$\alpha_S(v_S, \tau) = \alpha_{2D}(v_S, \tau) = 1 - \exp(-v_S \cdot \tau^2), \quad 4.20$$

que é válida para o crescimento de cristais circulares aleatoriamente distribuídos em uma superfície. O subscrito 2D (equivalente a S) indica a ocupação da superfície.

O modelo Cônico considera que a fração volumétrica transformada para o caso real pode ser calculada pelo produto do mecanismo de crescimento de camada (Eq.4.19) e da ocupação 2D da superfície por um número finito de núcleos (Eq. 4.20), resultando na equação 4.21:

$$\alpha^S(v_S, \tau) = (1 - (1 - \tau)^3) \cdot (1 - \exp(-v_S \cdot \tau^2)), \quad 4.21$$

que é válida para $0 \leq \tau \leq 1$.

Para casos em que α_S atinge valores próximos de 1 antes que $\tau = 1$, uma camada completamente cristalizada é formada antes da cristalização total da partícula. Com a camada formada, o crescimento lateral de cristais para e a cristalização passa a ocorrer apenas em 1D em direção ao centro da partícula, passando a seguir o caso limitante de $N_S \rightarrow \infty$. A Figura 4.34 (b) mostra um esquema em duas dimensões deste modelo de crescimento, onde os cristais são formados pela interseção dos cones representados pelas linhas pontilhadas com a camada formada a partir da superfície.

Em três dimensões pode-se interpretar a equação 4.21 pela aplicação da equação de JMAK (e, portanto, da ocupação por cristais circulares) para cada avanço infinitesimal da camada cristalizada em direção ao centro da esfera, formando cristais com formato próximo ao de um tronco de cone. A Figura 4.35 mostra uma de representação 3D do formato exato destes cristais, que são cones truncados por duas esferas formadas pela superfície da partícula e da interface de crescimento da camada cristalizada.

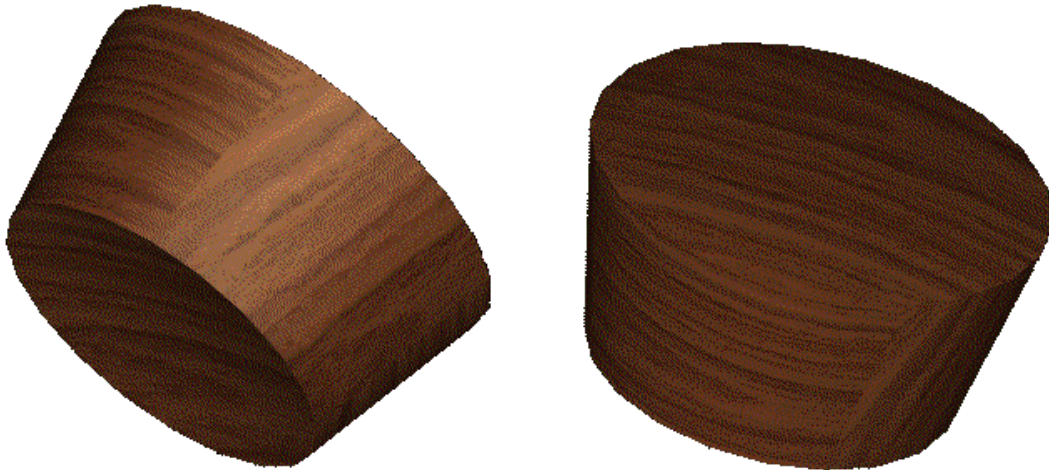


Figura 4.35 Representação em três dimensões do formato dos cristais.

A Figura 4.36 mostra a evolução da fração cristalizada calculada pela Equação 4.21 para diferentes valores de ν_s e, portanto de números de núcleos superficiais. Observa-se que com a evolução da cristalização as curvas tendem à curva de $\nu_s \rightarrow \infty$ com o aumento de τ , sendo que para maiores valores de ν_s esta tendência é observada mais rapidamente.

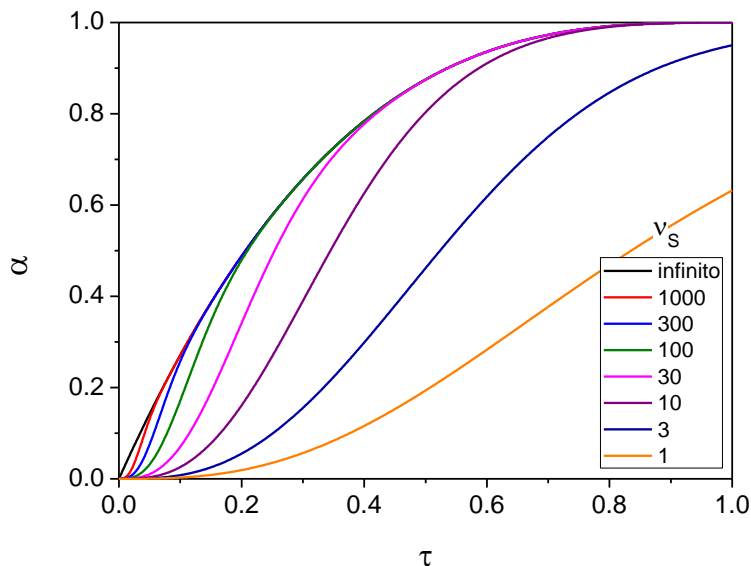


Figura 4.36 Evolução da fração cristalizada em função de τ para diferentes valores de ν_s .

Este comportamento está relacionado à transição da dimensionalidade do crescimento dos cristais de 3D para 1D. Para o caso de $\nu_s \rightarrow \infty$, temos o crescimento unidirecional (1D) de uma casca cristalina em direção ao centro da

partícula, desde o instante $\tau = 0$. Para valores finitos de v_s , nos estágios iniciais de cristalização quando os cristais não interagem entre si, temos o crescimento tridimensional (3D). Com a evolução da cristalização, os cristais começam a se tocar, sendo impedidos de crescer em algumas direções, gradualmente diminuindo a dimensionalidade do crescimento, até que se forme uma casca cristalina, possibilitando apenas o crescimento 1D em direção ao centro da partícula. Assim, com o aumento da fração cristalizada superficial, as curvas tendem a cristalização unidimensional. Contudo, matematicamente, não há uma transição completa para o regime 1D, visto que a Equação 4.20 é assintótica em 1, atingindo este valor apenas para $\tau \rightarrow \infty$.

Este modelo é um avanço em relação a outros modelos existentes para o cálculo da cristalização a partir da superfície. A Figura 4.37 mostra os resultados dos modelos de Gutzow *et al.* [18], *Cylindrical* proposto por Ferreira *et al.* [17], de Weinberg e Cônico para $N_s \rightarrow \infty$. Para esta condição, os modelos de Weinberg [28] e Cônico simplificam-se para o modelo de contração de volume, que é o comportamento correto nesta situação, atingindo 100% de transformação para uma camada de espessura $U \cdot t = R$ ou $\tau = 1$.

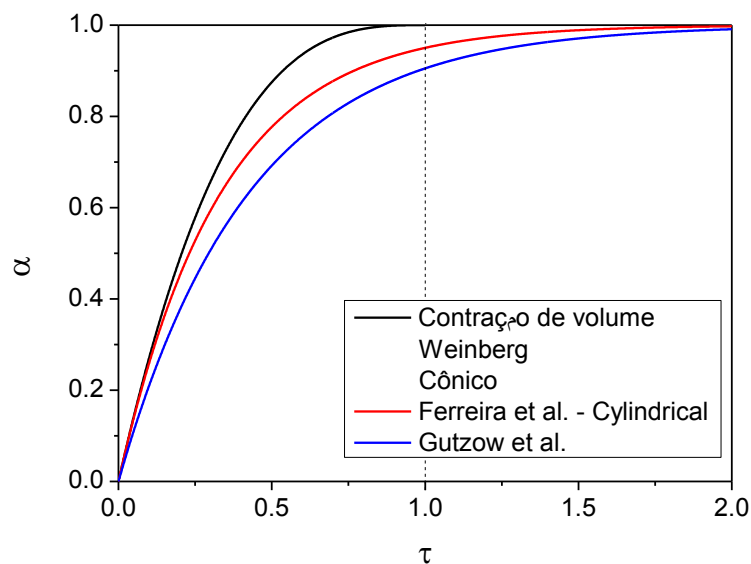


Figura 4.37 Limite dos modelos para o crescimento de uma camada, $N_s \rightarrow \infty$ (ver texto). Os modelos deveriam tender para 1 para $\tau = 1$.

O modelo de Weinberg foi reescrito usando a mesma parametrização proposta na Seção 4.3.1 com um parâmetro adimensional adicional, ζ , mostrado na Equação 4.22. A probabilidade de nucleação por unidade de área superficial, P_I , foi considerada igual à N_S , obtendo-se a Equação 4.23.

$$\zeta = z/r \quad \text{e} \quad dz = r \cdot d\zeta \quad 4.22$$

$$\alpha(t) = \left(1 - (1 - \tau)^3\right) - 3 \int_{1-\tau}^1 \exp\left(-v_s \cdot \left(2 - \zeta - \frac{1 - \tau^2}{\zeta}\right)\right) \cdot \zeta^2 d\zeta \quad 4.23$$

A Figura 4.38 mostra a evolução da fração cristalizada para diferentes valores de v_s nos modelos de Weinberg e Cônico. Não foi encontrada uma solução analítica para a Equação 4.23, assim, o cálculo do modelo de Weinberg foi realizado numericamente usando o programa *Mathcad 14*. Observa-se comportamento semelhante entre os dois modelos, com o modelo Cônico prevendo uma fração cristalizada maior que o modelo de Weinberg na maioria dos casos, com exceção das curvas calculadas com v_s de 1 e 3, onde a densidade por Weinberg é maior para valores elevados de τ . Este desvio é consistente com os diferentes formatos de cristal considerados pelos modelos. Um cristal do modelo cônico, Figura 4.35, tem maior volume que um esférico para pequenos valores de τ e o inverso ocorre para valores elevados.

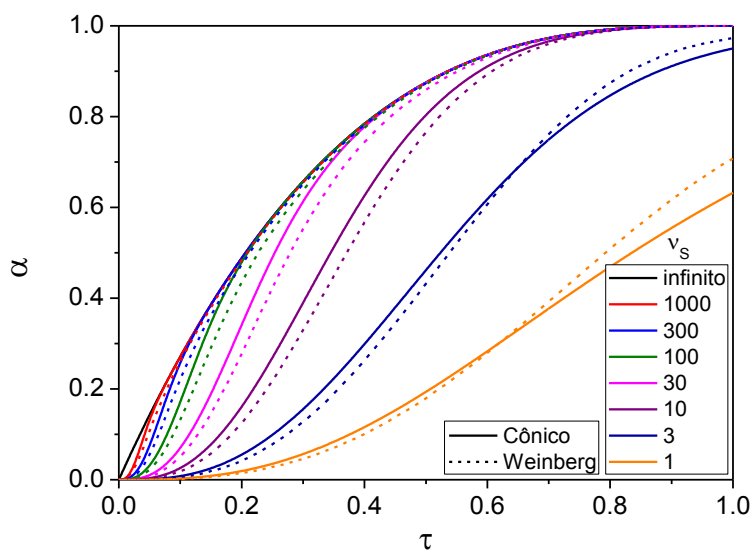


Figura 4.38 Evolução da fração cristalizada nos modelos de Weinberg e Cônico em função de τ para diferentes valores de v_s .

4.3.3 CRISTALIZAÇÃO VOLUMÉTRICA E SUPERFICIAL SIMULTÂNEAS

A cinética de cristalização interna de cristais esféricos a partir de um número fixo de sítios aleatoriamente distribuídos pode ser descrita pela equação de JMAK, Equação 4.24. Esta situação é esquematicamente mostrada na Figura 4.39 (a).

$$\alpha^V(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \cdot N_V \cdot U(T)^3 \cdot t^3\right), \quad 4.24$$

onde o superescrito V indica que a cristalização inicia a partir de núcleos presentes no interior do vidro. A utilização de um subscrito seria redundante neste caso. Utilizando a parametrização proposta na Seção 4.3.1, obtemos a Equação 4.25, escrita apenas em função dos parâmetros adimensionais propostos.

$$\alpha^V(\nu_V, \tau) = 1 - \exp(-\nu_V \cdot \tau^3), \quad 4.25$$

Em muitos casos reais, a cristalização ocorre simultaneamente a partir da superfície e do interior, como esquematizado nas Figura 4.39 (b) e (c) para situações de N_S finito e infinito, respectivamente.

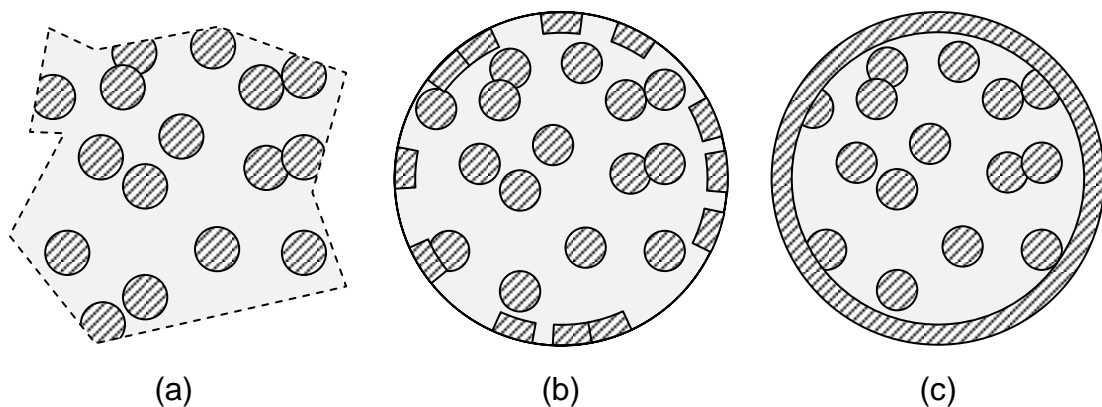


Figura 4.39 (a) Cristalização volumétrica, (b) cristalização volumétrica e superficial a partir de um número finito de sítios e (c) para $N_S \rightarrow \infty$.

Podemos considerar que a fração vítrea residual após a cristalização superficial, $1 - \alpha_{3D}^S$, encontra-se parcialmente cristalizada devido à cristalização a partir de núcleos internos, α^V . Assim, a fração vítrea residual total, $1 - \alpha^{S,V}$, pode ser calculada pela equação 4.26.

$$1 - \alpha^{S,V}(\nu_S, \nu_V, \tau) = (1 - \alpha^V(\nu_V, \tau)) \cdot (1 - \alpha^S(\nu_S, \tau)), \quad 4.26$$

A partir das Equações 4.21, 4.25 e 4.26, a fração cristalizada total é dada pela Equação 4.27:

$\alpha^{S,V}(\nu_S, \nu_V, \tau) = 1 - \left[1 - \left(1 - (1 - \tau)^3 \right) \cdot \left(1 - \exp(-\nu_S \cdot \tau^2) \right) \right] \cdot \left[\exp(-\nu_V \cdot \tau^3) \right],$	4.27
--	------

A Figura 4.40 mostra o efeito da variação do número de núcleos no interior do material, para uma partícula com um número infinito de núcleos superficiais, situação esquematizada na Figura 4.39 (c). Observa-se que há predominância da cristalização superficial no início do processo, devido ao número infinito de núcleos presentes na superfície. Com a evolução da cristalização, as curvas desviam deste comportamento, com maiores valores de ν_V causando desvios em menores valores de τ .

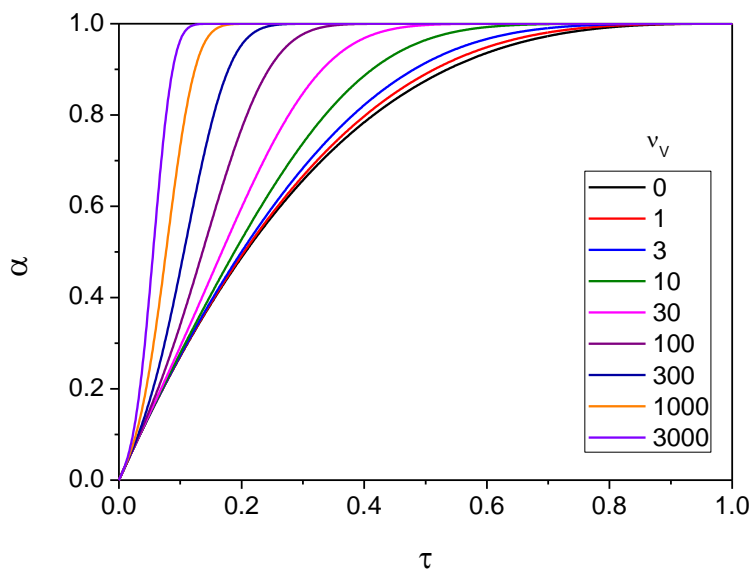


Figura 4.40 Evolução da fração cristalizada em função de τ para diferentes valores de ν_V e $\nu_S \rightarrow \infty$.

Para valores finitos de núcleos superficiais, as curvas apresentariam uma combinação dos desvios observados na Figura 4.36 e na Figura 4.40.

4.4 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS EM VIDROS

Nesta seção é descrito um novo método capaz de obter a taxa de crescimento de cristais, em uma faixa de temperatura, utilizando-se uma única análise de DSC. A taxa de crescimento de cristais é calculada a partir do sinal exotérmico resultante da cristalização de uma camada a partir das superfícies de uma amostra vítrea bastante delgada, sendo, efetivamente, uma placa infinita.

4.4.1 MÉTODO

O crescimento de uma camada cristalina a partir das superfícies de uma placa infinita, representado na Figura 4.41, é um caso interessante do ponto de vista matemático, pois a área da frente de cristalização se mantém constante durante todo o processo. Assim, o volume transformado varia linearmente com o crescimento da camada, podendo ser representado pelo modelo de retração linear [24], Equação 2.6.

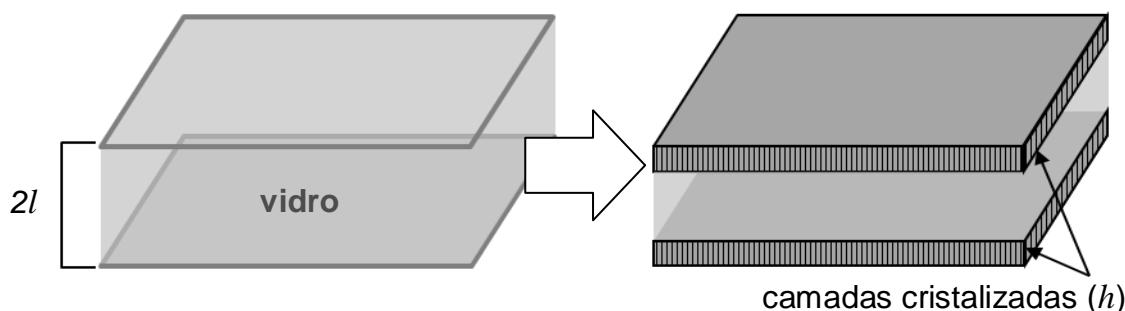


Figura 4.41 Representação da cristalização de uma placa infinita, de espessura $2l$, a partir de um número infinito de núcleos superficiais.

A base matemática do método será deduzida nesta seção, a partir das seguintes suposições:

1. A amostra é uma placa infinita;
2. Há apenas cristalização superficial, a partir de um número infinito de sítios na superfície;
3. Apenas uma fase cristalina é formada;
4. A taxa de crescimento $U(T)$ independe do tempo ou da fração transformada;
5. A entalpia de cristalização se mantém constante durante todo o processo de cristalização.

As suposições 1 e 2 são claramente impossíveis de serem perfeitamente satisfeitas, contudo, estas condições podem ser aproximadas pela utilização de amostras em forma de placas com relação largura/altura (razão de aspecto) maior que 10 e superfícies rugosas. A razão de aspecto de 10 foi determinada a partir de cálculos que consideram o efeito do tamanho finito da amostra, que são demonstrados no APÊNDICE C.

No caso idealizado, a fração cristalizada, α , pode ser calculada dividindo-se a soma das espessuras das camadas formadas em ambas as superfícies ($h+h$) pela espessura da amostra ($2l$). Dadas as suposições 3 e 4, a evolução da fração cristalizada, $\alpha(T)$, durante um tratamento não isotérmico com taxa de aquecimento constante, q , é descrita pela Equação 4.28:

$$\alpha(T) = \frac{2h}{2L} = \frac{1}{q \cdot L} \int_0^T U(T) dT \quad 4.28$$

A intensidade do sinal de DSC de um pico de cristalização é proporcional à taxa de liberação de calor pela amostra. Considerando as suposições 3, 4 e 5, podemos utilizar a Equação 4.29 para calcular o sinal de DSC, normalizado pela entalpia de cristalização da fase formada.

$$DSC(T) = \frac{d\alpha(T)}{dT} \quad 4.29$$

Assim, esta equação resulta em um pico cuja área é igual a 1. A partir das Equações 4.28 e 4.29 podemos calcular a taxa de crescimento, $U(T)$, a partir do pico exotérmico de cristalização pela Equação 4.30:

$$U(T) = DSC(T) \cdot L \cdot q, \quad 4.30$$

Esta equação pode ser aplicada para a região de um pico de cristalização.

Apenas dois termos da Equação 4.30 apresentam dependência da temperatura, $U(T)$ e $DSC(T)$. Assim, espera-se que amostras com o formato de placas finas apresentem um pico de cristalização com o mesmo formato da curva de taxa de crescimento de cristais, seguido de um fim abrupto, referente ao encontro das camadas provenientes das duas superfícies paralelas no plano central da amostra.

É interessante maximizar a área das amostras, pois ao aumentar a quantidade de material transformado com o avanço da camada, aumenta-se a quantidade de energia liberada pela cristalização, possibilitando a medida da taxa de crescimento em temperaturas mais baixas. Maiores áreas possibilitam a utilização de amostras mais espessas, mantendo o erro da análise constante.

A Figura 4.42 mostra o efeito da variação da espessura da amostra e da taxa de aquecimento utilizada nos experimentos. É interessante utilizar amostras o mais espessas possível (mantendo a amostra efetivamente infinita), pois se pode estender o intervalo de medida da taxa de crescimento.

Alterando-se a taxa de aquecimento, q , pode-se medir $U(T)$ em diferentes faixas de temperatura. Utilizando q mais elevadas, desloca-se o pico de cristalização (e a faixa da medida) para temperaturas mais elevadas e o inverso ocorre para baixas q .

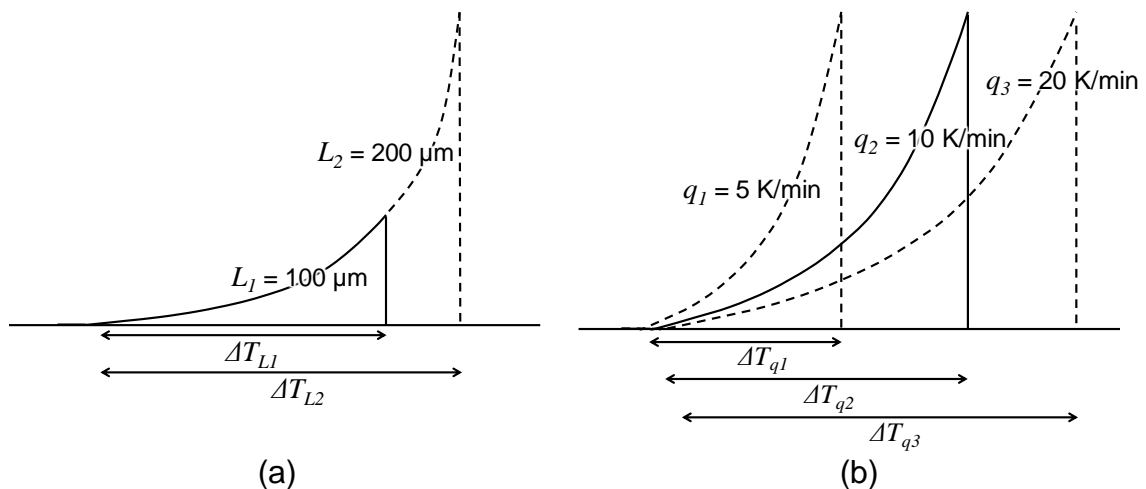


Figura 4.42 Exemplos do resultado da variação da (a) espessura da amostra, $2l$, e (b) taxa de aquecimento, q .

4.4.2 RESULTADOS

Para o teste do método foram comparadas as curvas de taxa de crescimento de cristais em função da temperatura obtidas através dos ensaios de DSC a valores obtidos por microscopia óptica neste trabalho e da literatura, para os vidros dissilicato de lítio, metassilicato de cálcio e magnésio (diopsídio) e metassilicato de lítio e cálcio.

Dissilicato de lítio (L2S)

A Figura 4.43 (a) mostra o pico de cristalização para uma amostra de L2S de 115 μm de espessura, aquecida a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, após a subtração da linha de base sigmoidal (APÊNDICE D) e área normalizada para 1. Observa-se que o pico possui o formato esperado, próximo ao de uma exponencial e com fim abrupto. A Figura 4.43 (b) mostra a taxa de crescimento calculada a partir deste pico e o ajuste realizado aos dados da literatura compilados por Nascimento *et al.* [50]. Observa-se um excelente acordo entre as curvas.

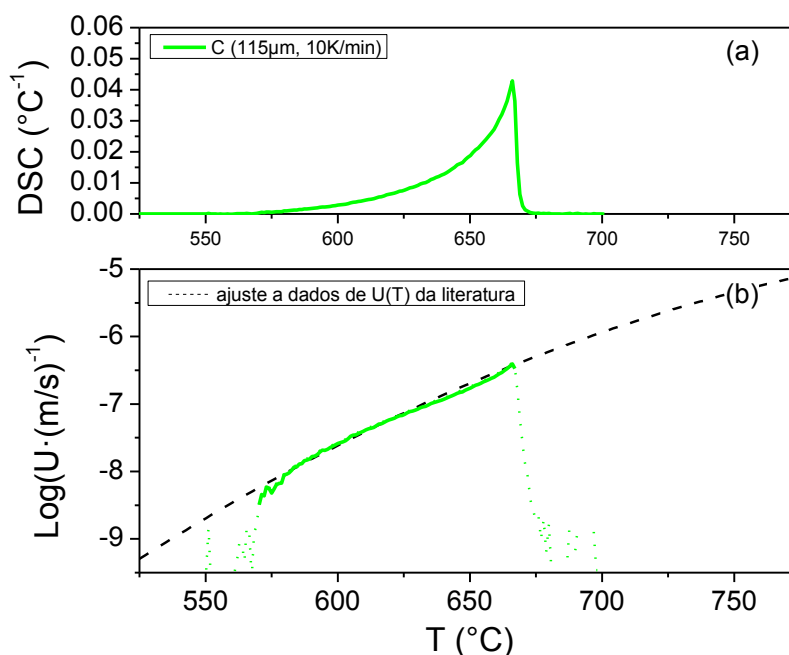


Figura 4.43 (a) Pico de cristalização obtido por DSC, após a subtração da linha de base sigmoidal e área normalizada para 1. (b) $U(T)$ calculado a partir do pico de cristalização e linha tracejada representando o ajuste aos dados da literatura da Figura 4.45.

O experimento foi repetido para outras amostras deste mesmo vidro, de diferentes espessuras e aquecidas a diferentes taxas e o resultado pode ser visto nas Figura 4.44 (a) e (b). Utilizando-se uma maior taxa de aquecimento (40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) foi possível estender a faixa de temperatura em aproximadamente 45 $^{\circ}\text{C}$ e a faixa de $U(T)$ em uma ordem de magnitude. Entretanto, observa-se que o final dos picos de cristalização para os ensaios realizados a 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ não apresentam uma queda tão abrupta como para os ensaios realizados a taxas inferiores. Isso ocorre devido ao *smearing* das curvas, artefato típico de

corridas de DSC realizadas com altas taxas de aquecimento. Apesar deste artefato, as curvas calculadas apresentam ótimo acordo entre si e com os dados da literatura.

A curva em destaque na Figura 4.45 foi calculada fazendo-se a média das curvas obtidas por DSC, utilizando-se os dados disponíveis em cada faixa de temperatura. Esta curva estende-se por uma faixa de temperatura de 150 °C e de taxa de crescimento de 3 ordens de magnitude.

É interessante notar que a curva obtida se estende por uma faixa de temperatura onde não há dados na literatura. A medida da taxa de crescimento pelo método de crescimento de cristais seguido da medida de seu tamanho por microscopia apresenta algumas dificuldades em altas temperaturas. Temperaturas elevadas levam a baixa viscosidade do vidro, causando a deformação das amostras durante os tratamentos térmicos. Elevadas taxas de crescimento, por sua vez, requerem tratamentos térmicos de curta duração para que a amostra não cristalize completamente, o que faz com que o tempo necessário para o equilíbrio térmico entre a amostra e o forno influencie significativamente os tamanhos dos cristais obtidos.

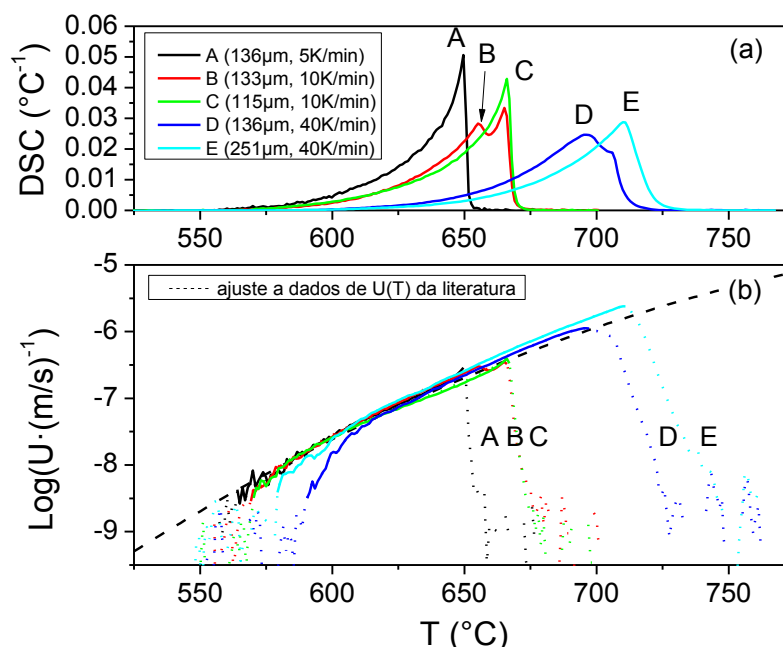


Figura 4.44 (a) Picos de cristalização obtidos por DSC, após a subtração da linha de base sigmoidal e área normalizada para 1, para diferentes amostras. (b) $U(T)$ calculado a partir destes picos e linha tracejada representando o ajuste aos dados da literatura da Figura 4.45.

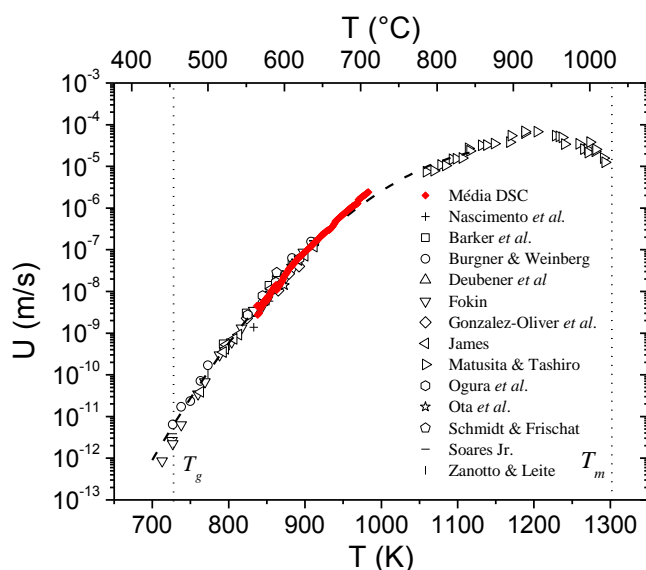


Figura 4.45 Dados de taxa de crescimento de cristais para o L2S compilados por Nascimento *et al.* [50] (símbolos abertos), função ajustada a estes dados (linha tracejada) e média das curvas da Figura 4.44 (b) (pontos vermelhos).

Diopsídio (CM2S)

A Figura 4.46 mostra as curvas de DSC para duas amostras de diopsídio de diferentes espessuras e $U(T)$ calculados a partir destas. Os pontos fechados representam as taxas de crescimento calculadas por Daniel Roberto Cassar por microscopia óptica, para o mesmo vidro. Observa-se um acordo excelente entre os dados obtidos pelas duas técnicas.

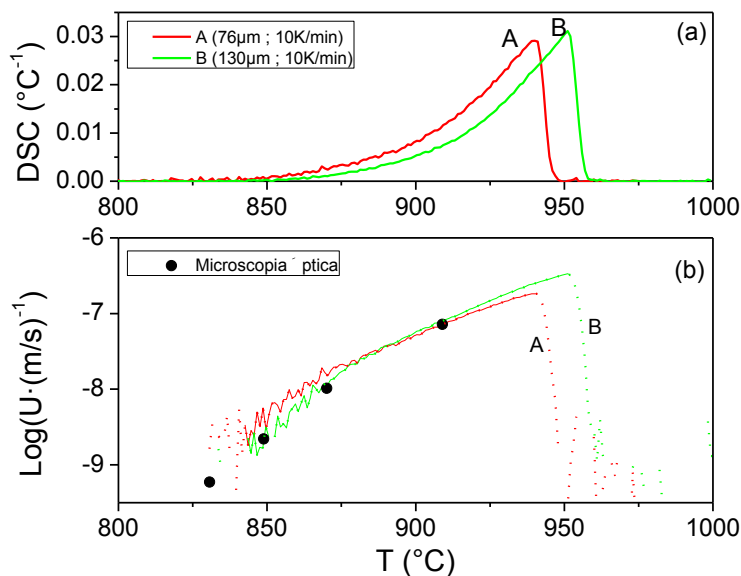


Figura 4.46 (a) Picos de cristalização normalizados para as amostras de diopsídio. (b) Curvas de $U(T)$ calculadas a partir destes picos e pontos medidos por microscopia óptica.

Vidro LCS

Como discutido na Seção 4.1.3, a cristalização deste vidro se dá em duas etapas, inicialmente com a cristalização de dendritas de metassilicato de lítio (LS) a partir da superfície das amostras e em seguida pela cristalização do vidro residual remanescente entre as dendritas nas fases LS e CS.

A Figura 4.47 mostra as curvas de DSC obtidas para duas placas finas do vidro LCS e micrografias de diferentes estágios de cristalização das amostras. Observa-se que o primeiro pico de cristalização é relativo ao crescimento da camada de dendritas a partir da superfície e que não acaba abruptamente como para os outros dois vidros.

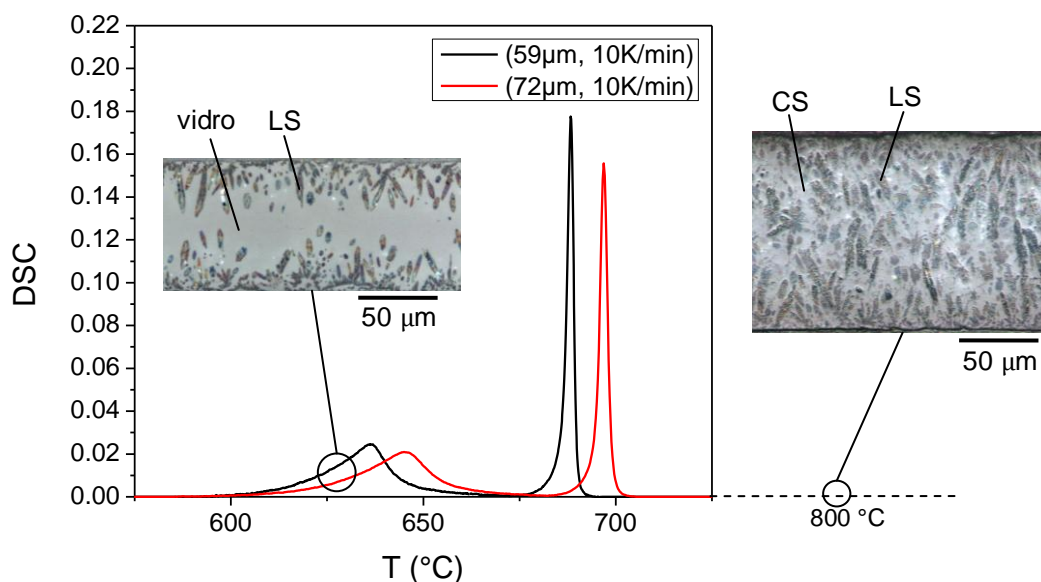


Figura 4.47 Curvas de DSC para placas do vidro LCS e micrografias de diferentes estágios de cristalização.

Nos vidros dissilicato de lítio e diopsídio, as camadas cristalizadas são formadas por cristais com a mesma composição do vidro base, crescendo em direção ao centro da amostra. A transformação nestes vidros é controlada apenas pelo avanço da interface cristal / vidro. Já no vidro LCS, a camada é formada por dendritas de LS que crescem em direção ao centro da amostra, deixando o vidro residual entre elas empobrecido em lítio, o que provoca o aumento da viscosidade e, por consequência, a diminuição da taxa de cristalização. A cristalização em direção ao centro da amostra é controlada apenas pelo avanço das dendritas, enquanto a cristalização do vidro residual é

controlada pela difusão de lítio para a interface dendritas / vidro. Assim, o formato do pico deve-se a soma do crescimento das dendritas em direção ao centro da amostra e a cristalização (parcial) do vidro residual, controlado pela difusão de lítio para a interface dos cristais.

As taxas de crescimento foram determinadas considerando apenas o primeiro pico de cristalização, com o objetivo de se estimar a velocidade de crescimento da camada das dendritas de LS. A presença do segundo pico de cristalização impede a obtenção da linha de base para o fim do primeiro pico, sendo necessária a utilização da linha de base após o segundo pico de cristalização para contornar este problema.

A Figura 4.48 mostra os primeiros picos de cristalização e as taxas de crescimento calculadas por DSC e obtidas por microscopia óptica. As taxas medidas por DSC concordam na ordem de magnitude com os dados medidos por microscopia óptica, e não concordam entre si para as duas amostras, diferentemente do observado para os vidros das seções anteriores. Como discutido anteriormente, a taxa de liberação de energia devido à cristalização nesse sistema não é diretamente proporcional à taxa de crescimento da camada, pois o crescimento da camada ocorre simultaneamente à cristalização parcial do vidro residual.

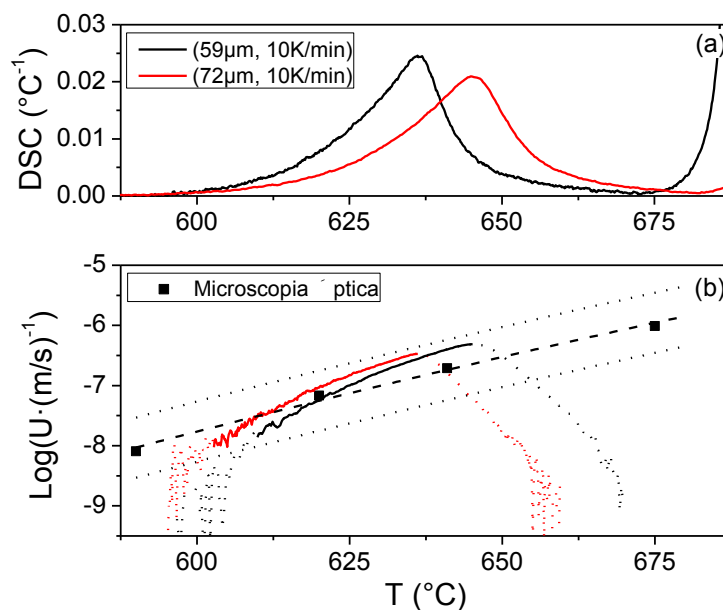


Figura 4.48 (a) Picos de DSC normalizados para as amostras de LCS. (b) Curvas de $U(T)$ estimadas a partir destes picos e pontos medidos por microscopia óptica para comparação.

5 CONCLUSÕES

O modelo de *Clusters* é capaz de descrever bem a sinterização com cristalização concorrente de partículas esféricas de dióxido de silício, utilizando-se um fator de ajuste de aproximadamente 1/3 nos estágios iniciais, referente ao modelo de Frenkel. Este fator pode estar relacionado a efeitos não considerados, como o empacotamento irregular das partículas.

A solução das equações do modelo de *Clusters* não isotérmico foi revista para incorporar o efeito da cristalização corretamente, e o modelo Modificado foi testado com sucesso para partículas irregulares de um vidro LAS a uma taxa de aquecimento de 28 °C/min.

A densidade de núcleos superficiais de partículas esféricas vítreas de dióxido de silício foi alterada com sucesso por um procedimento de abrasão. O modelo de *Clusters* Modificado foi capaz de descrever bem a influência da cristalização, subestimado ligeiramente o seu efeito. Esta pequena diferença poderia ser explicada pelo mecanismo de aumento de N_s nos poros observado em trabalho anterior.

Foi demonstrado que as partículas irregulares arredondam durante o tratamento térmico, fazendo com que sua taxa de sinterização se aproxime gradualmente da apresentada por partículas esféricas. Um modelo fenomenológico foi proposto para descrever este comportamento, apresentando bom acordo com dados experimentais.

Um novo modelo, denominado modelo Cônico, para a descrição da cristalização superficial de partículas vítreas a partir de um número finito de núcleos superficiais foi desenvolvido. Foram obtidas equações capazes de descrever a cristalização simultânea a partir da superfície e do volume do material.

Uma nova técnica capaz de determinar a taxa de crescimento de cristais, em uma faixa de temperatura, utilizando uma única medida de DSC foi desenvolvida e testada com sucesso para três diferentes vidros. Foram obtidos valores em uma faixa de até 150 °C, cobrindo até 3 ordens de magnitude nos valores da taxa de crescimento de cristais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Identificação da segunda fase cristalina observada na superfície das partículas irregulares do vidro diopsídio.

Estudar os efeitos de um empacotamento real na cinética de sinterização de partículas vítreas e desenvolver um modelo que leve em conta diferentes parâmetros relacionados ao empacotamento de partículas no estágio inicial da sinterização.

Determinar a distribuição de tamanho de poros para o regime MS a partir da distribuição granulométrica dos pós e de características relacionadas ao empacotamento inicial de um compacto.

Desenvolver um modelo que consiga descrever a curva de $k_S(t)$ com base em parâmetros físicos, como a variação da área superficial ou arredondamento de defeitos em partículas irregulares.

Testar o modelo Cônico para partículas de diferentes tamanhos e quantidades de núcleos para cristalização superficial e volumétrica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HÖLAND, W; BEALL G.H. **Glass Ceramic Technology**, Westerville: The American Ceramic Society; 2002. p. 385.
- [2] MÜLLER, R.; KIRSCH, M.; LORENZ, h. Surface crystallization a limiting effect of sintering glass powders. In: CONGRESS ON GLASS, 15, 1989, Leningrado, **Proceedings...**, Leningrado: Nauka, 1989. v. 3, p. 334-337.
- [3] FRENKEL, J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. **Journal of Physics (USSR)**, v. 9, n. 5, p.385, 1945.
- [4] MACKENZIE, J.K.; SHUTTLEWORTH, R. A phenomenological theory of sintering. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, v. 62, p. 833-852, 1949.
- [5] PRADO, M. O.; ZANOTTO, E. D.; MÜLLER, R. Model for sintering polydispersed glass particles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 279, p. 169, 2001.
- [6] PRADO, M. O.; ZANOTTO, E. D.; Glass sintering with concurrent crystallization. **Comptes Rendus Chimie**. v. 5, n. 11, p. 773-786, 2002.
- [7] MÜLLER, R. *et al.* Effect of rigid inclusions on sintering of low temperature co-fired ceramics. **Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v. 48, n. 4, p. 259-266, 2007.
- [8] CUTLER, I. B.; HENRICHSEN, R.E. Effect of particle shape on kinetics of sintering of glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 51, n. 10, p. 604, 1968.
- [9] REIS, R. M. C. V. **Modelamento e testes experimentais da sinterização de vidros com cristalização concorrente**. 2008. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- [10] VARSHNEYA, A. K. Fundamentals of the glassy state. In: _____. **Fundamentals of inorganic glasses**. Sheffield: Society of Glass Technology, 2006. p. 17-33.
- [11] FOKIN V. M. *et al.* Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: a 40 years perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 26-27, p.2681-2714, 2006.
- [12] MÜLLER, R.; ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, p. 208, 2000.

- [13] ZANOTTO, E. D. Surface nucleation in a diopside glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 130, p. 217-219, 1991.
- [14] MÜLLER, R. Surface nucleation in cordierite glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 110-118, 1997.
- [15] PRADO, M. O.; FREDERICCI, C.; ZANOTTO, E. D. Isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda–lime–silica glass beads. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 331, p. 145, 2003.
- [16] MÜLLER, R. *et al.* Nucleation at cordierite glass powder surface. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON GLASS, 17, 1995, Pequim. **Proceedings...**, Pequim: International Academic Publishers, 1995. v. 5, p. 564-569.
- [17] FERREIRA, E. B. *et al.* Methods to estimate the number of surface nucleation sites on glass powders. **Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology, Part B**, v. 49, n. 2, p. 81-89, 2008.
- [18] GUTZOW, I. *et al.* The kinetics of surface induced sinter crystallization and the formation of glass ceramic materials. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 5265, 1998.
- [19] NASCIMENTO, M. L. F.; ZANOTTO, E. D. Mechanisms and dynamics of crystal growth, viscous flow, and self-diffusion in silica glass. **Physical Review B**, v. 73, 2006.
- [20] NASCIMENTO, M. L. F.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming liquid. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, p. 8924-8928, 2004.
- [21] UHLMANN, D. R. Crystal growth in glass forming systems – a review. In: SYMPOSIUM OF THE GLASS DIVISION ON THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 1971, Chicago. Columbus: American Ceramic Society, 1972. p. 91-115. Special Publication n. 5.
- [22] FOKIN, V. M. *et al.* Critical assessment of DTA–DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 6-8, p. 358-367, 2010.
- [23] GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. **The vitreous state**: thermodynamics, structure, rheology and crystallization. Berlin: Springer, 1995. p. 390.
- [24] RAHAMAN, M. N. Synthesis of powders. In: _____. **Ceramic processing and sintering**. Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., 2003. p. 49-124.
- [25] GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. Kinetic background to thermal analysis and calorimetry. In: BROWN, M. E. **Handbook of thermal analysis and**

calorimetry. Volume 1: principles and practice. Amsterdam: Elsevier, 1998. p. 75-145.

[26] VÁZQUEZ, J. *et al.* A comparative study on the single-scan and multiple-scan techniques in differential scanning Calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 430, p. 173, 2005.

[27] MÜLLER, R. The influence of grain size on the overall kinetics of surface-induced glass crystallization. **Journal of Thermal Analysis**, v. 35, p. 823, 1989.

[28] WEINBERG, M. C. Surface nucleated transformation kinetics in 2- and 3-dimensional finite systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 134, p. 116-122, 1991.

[29] WEINBERG, M. C. Transformation kinetics of particles with surface and bulk nucleation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 142, p. 126-132, 1992.

[30] SCHERER, G. W. Viscous Sintering of a Bimodal Pore Size Distribution. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 11, p. 709-715, 1984.

[31] ESHELBY, J. D. Discussão de: SHALER, A. J. Seminar on the kinetics of sintering (with discussion). **Metals Transactions**, v.185, p. 796-813, 1949.

[32] GIESS, E. A.; FLETCHER, J. P.; HERRON, L. W. Isothermal Sintering of Cordierite-Type Glass Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 8, p. 549-552, 1984.

[33] CLARK, T. J.; REED, J. S. Kinetic processes involved in the sintering and crystallization of glass powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 11, p. 837-846, 1986.

[34] JAGOTA, A.; DAWSON, P. R. Micromechanical modeling of powder compacts – I. unit problems for sintering and traction induced deformation. **Acta Metallurgica**, v. 36, n. 9, p. 2551-2561, 1988

[35] BELLEHUMEUR, C. T.; BISARIA, M. K.; VLACHOPOULOS, J. An experimental study and model assessment of polymer sintering. **Polymer Engineering & Science**, v. 36, n. 17, p. 2198–2207, 1996.

[36] POKLUDA, O.; BELLEHUMEUR, C. T.; VLACHOPOULOS, J. Modification of Frenkel's model for sintering. **AIChE Journal**, v. 43, n. 12, 1997.

[37] EXNER, H. E.; PETZOW, G. Shrinkage and rearrangement during sintering of glass spheres. In: International Conference on Sintering and Related Phenomena, 4, 1975, South Bend (EUA). **Proceedings...** New York: Plenum Press, 1975. p. 281-293.

- [38] CHIANG, Y.M.; BIRNIE III, D.P.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. Nova Iorque: Wiley, 1997. p. 392.
- [39] EXNER, H. E.; MÜLLER, C. Particle Rearrangement and Pore Space Coarsening During Solid-State Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 7, p. 1384-1390, 2009.
- [40] PRADO, M. O.; FREDERICCI, C.; ZANOTTO, E. D. Glass sintering with concurrent crystallization: part 2. nonisothermal sintering of jagged polydispersed particles. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 43, n. 5, p. 215–223, 2002.
- [41] PRADO, M. O.; ZANOTTO, E. D.; FREDERICCI, C. Sintering polydispersed spherical glass particles. **Journal of materials research**. v. 18, n. 6, p. 1347-1354, 2003.
- [42] MÜLLER, R. *et al.* Effects of Dispersed Al₂O₃ Particles on Sintering of LTCC. **Advanced Materials Research**, v. 39-40, p. 375-380, 2008.
- [43] PRADO, M. O.; FREDERICCI, C.; ZANOTTO, E. D.; Isothermal sintering with concurrent crystallization of monodispersed and polydispersed glass particles. **Physics and chemistry of glasses**, v. 42, n. 3, p. 191–198, 2001.
- [44] PRADO, M. O.; FREDERICCI, C.; ZANOTTO, E. D.; Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda–lime–silica glass beads. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 331, p. 157–167, 2003.
- [45] MENCZEL, J. D. *et al.* Differential scanning calorimetry (DSC). In: MENCZEL, J. D.; BRUCE PRIME, R. **Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications**. Hoboken: Wiley, 2009. p. 7-240.
- [46] HAINES, P. J.; READING, M.; WILBURN, F. W. Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. In: BROWN, M. E. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Volume 1: principles and practice. Amsterdam: Elsevier, 1998. p. 279-361.
- [47] RAY, C. S.; YANG, Q.; HUANG, W.; DAY, D. E. Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 12, p. 3155–3160, 1996.
- [48] RANASINGHE, K.; RAY, C.; DAY, D. A generalized method for determining the crystal nucleation and growth rates in glasses by differential thermal analysis. **Journal of materials science**, v. 37, n. 3, p. 547–555, 2002.
- [49] FOKIN, V. M. *et al.* Nonstoichiometric crystallization of lithium metasilicate – calcium metasilicate glasses. Part 1 – Crystal nucleation and growth rates. Submetido ao **Journal of Non-Crystalline Solids** em agosto de 2012.

- [50] NASCIMENTO, M. L. F.; ZANOTTO, E. D. Does viscosity describe the kinetic barrier for crystal growth from the liquidus to the glass transition? **Journal of Chemical Physics**, v. 133, p. 174701, 2010.
- [51] KLYUEV, V. P. Indenter-Penetration Viscometry of Glasses for Small-Sized Samples under Conditions of Continuous Heating. **Glass Physics and Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 559-565, 2000.
- [52] MAURO, J. C. *et al.* Viscosity of glass-forming liquids. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, n. 47, p. 19780-19784, 2009.
- [53] RASBAND, W. S. **ImageJ**. Bethesda: U. S. National Institutes of Health, 1997-2012. <http://imagej.nih.gov/ij/>.
- [54] FOKIN, V. M. *et al.* Stress induced pore formation and phase selection in a crystallizing stretched glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 33-34, p. 1679-1688, 2010.
- [55] LICKO, T; DANEK, V. Viscosity and structure of melts in the system CaO-MgO-SiO₂. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 27, n. 1, p. 22-26, 1986.
- [56] NEUVILLE, D. R.; RICHET, P. Viscosity and entropy of liquid mixtures in the SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO system. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro (Murano, Italy)*, v. 20, n. 6, p. 213–220, 1990.
- [57] REIS, R. M. C. V.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. New tests of sinter-crystallization of spherical diopside glass particles. In: International Congress on Glass, 22, 2010, Salvador. **Resumos...** São Carlos: Editora Cubo, 2010. p. 150.
- [58] SOARES, V.O. **Sinterização, cristalização, desenvolvimento e caracterização de vitrocerâmicas de baixo coeficiente de expansão térmica do sistema Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (LAS)**. 2010. 194p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [59] FERREIRA, E. B. *et al.* Analytical Model for Heterogeneous Crystallization Kinetics of Spherical Glass Particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 11, p. 2616-2618, 2009.

APÊNDICE A

Gradiente e equilíbrio de temperatura do forno do dilatômetro óptico

Esta seção descreve a adaptação de uma janela de sílica vítrea ao forno do dilatômetro óptico MISURA HSM ODHT – EXPERT SYSTEM SOLUTIONS e a caracterização dos gradientes presentes e da sua resposta térmica.

Calibração de temperatura e gradientes térmicos

As medidas de calibração da temperatura e gradiente térmico foram realizadas utilizando-se um termopar tipo K com bainha de aço inox, devidamente calibrado. Aguardou-se que o sistema entrasse em equilíbrio para a realização de cada medida. O forno do equipamento e o porta amostra são mostrados na Figura A.1, com as direções x (axial) e y (diametral vertical) representadas.

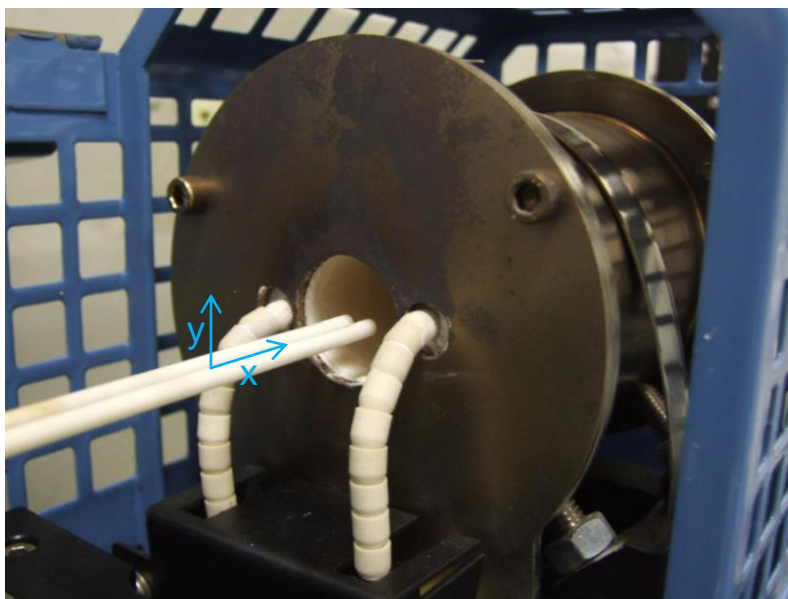


Figura A.1 Forno do dilatômetro óptico e porta-amostra

Observou-se que a câmara do forno do dilatômetro óptico apresentava um grande gradiente térmico axial, não havendo uma região adequada para a realização dos experimentos. Para melhorar o perfil térmico do forno, a boca aberta foi fechada utilizando-se um disco de sílica, que foi perfurado para adaptação ao porta-amostra, utilizando-se uma broca diamantada. O disco de sílica e sua adaptação ao forno são mostrados na Figura A.2. Com o forno

fechado foi obtido um gradiente térmico menor, com uma região adequada para a realização dos experimentos. A Figura A.3 mostra os resultados das medidas de temperatura realizadas variando a posição do termopar no eixo X do forno com o forno fechado e aberto. A distância representada no eixo das abscissas é arbitrária, por não ter sua origem bem definida, mas a posição da amostra está limitada aproximadamente à posição de 12 mm pela construção do porta-amostra.

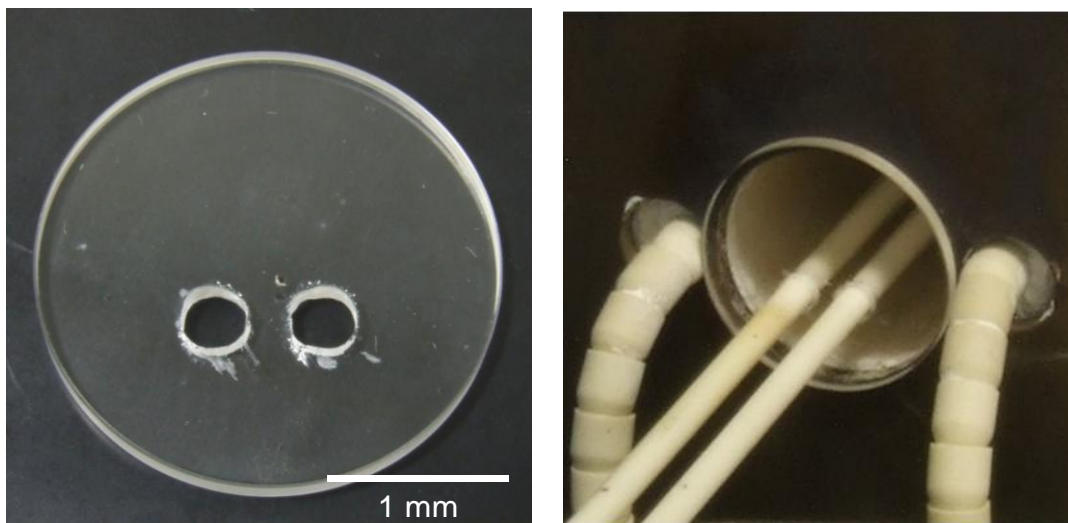


Figura A.2 Tampa de sílica vítrea construída para o forno do dilatômetro óptico e sua adaptação ao porta amostras.

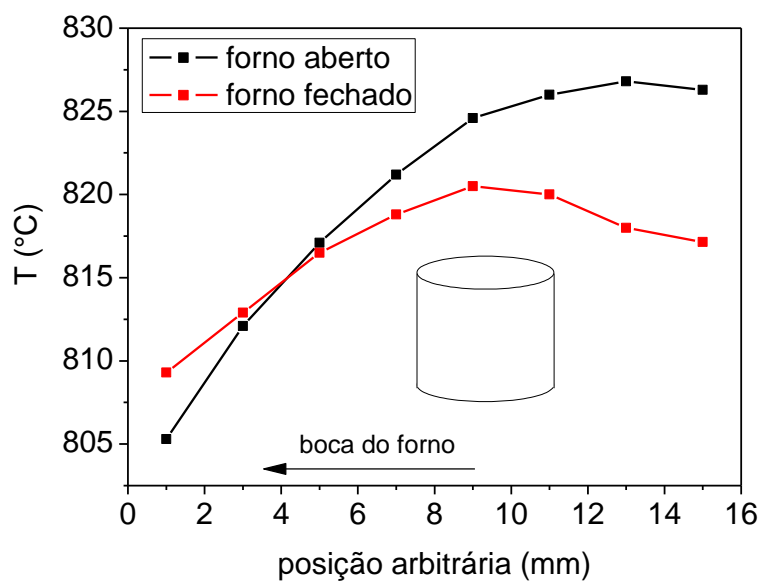


Figura A.3 Perfil de temperatura no interior do forno para o forno aberto e fechado. O cilindro desenhado representa a amostra, em escala.

Com o gradiente térmico minimizado, mediu-se o perfil de temperatura no eixo x (com passos de 2 mm) para diferentes posições do termopar no eixo y (passo de 1.1 mm), obtendo-se um mapa 2D de temperatura no interior da câmara do forno, mostrado na Figura A.4. Todas as dimensões e a amostra representadas encontram-se em escala e as linhas pontilhadas indicam a posição 0 no centro do termopar de controle do forno e a posição -1, que foi determinada como sendo a posição ideal da amostra, obtendo-se uma região com variação de temperatura de $\pm 2^\circ\text{C}$. Todos os tratamentos térmicos foram realizados com os centros das amostras posicionados o mais precisamente possível neste ponto.

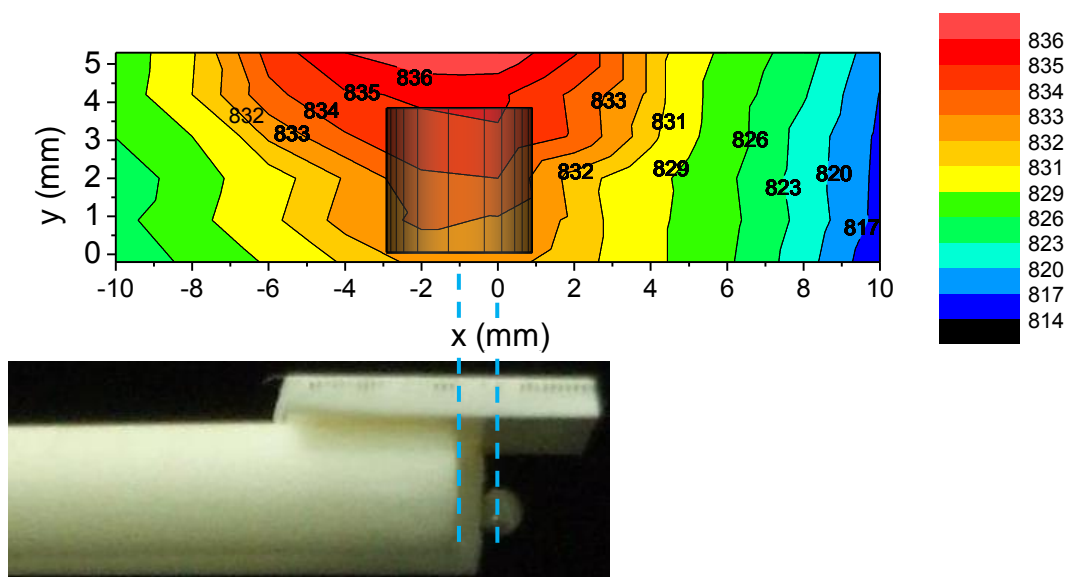


Figura A.4 Mapa 2D de temperatura no interior do forno. O porta-amostra e a amostra são representados em escala. O valor de 0 na escala y corresponde à superfície da placa de alumina sobre o porta-amostra.

Sobreaquecimento e tempo para estabilização

Foram realizadas medidas de temperatura durante o programa de aquecimento utilizado para sinterização das amostras com o objetivo de avaliar a capacidade do forno de seguir o programa. A elevada taxa de aquecimento utilizada de $80^\circ\text{C}/\text{min}$ dificulta a transição do regime de aquecimento para o regime isotérmico de sinterização, causando o sobreaquecimento do forno (*overshooting*).

Devido à elevada inércia térmica do termopar encapsulado em aço inox, as medidas de sobreaquecimento (*overshooting*) foram realizadas utilizando-se

um termopar tipo K construído com uma bainha de alumina e fios cromel e alumel soldados em uma das pontas. Aproximadamente 2 mm dos fios e a própria junção foram deixados expostos, fora da bainha, com objetivo de diminuir o tempo de resposta. Este termopar não foi calibrado, mas seus resultados relativos em uma pequena faixa de temperatura são válidos.

Foram realizados ajustes aos parâmetros PID do controlador do forno, obtendo-se a curva de aquecimento mostrada na Figura A.5. Os dados do termopar independente foram deslocados para que a temperatura final coincidissem com a temperatura registrada pelo controlador. Observa-se que o controlador (TP forno), responde bem ao programa, com um *overshooting* menor que 2 °C e por um tempo menor que 1 min. Já o termopar independente aquece mais rapidamente que o termopar de controle e apresenta um *overshooting* de quase 25 °C. Este comportamento deve-se ao fato do termopar de controle apresentar uma inércia térmica mais elevada, devido à proximidade com o porta-amostra. Apesar da variação de temperatura elevada, o termopar externo estabiliza rapidamente, e em aproximadamente 1 min já se encontra a 3 °C do programa e em menos de 4 min a 1 °C.

Este resultado demonstra o bom desempenho do controlador e o sobreaquecimento observado não deve ter grande influência na temperatura da amostra, devido sua elevada massa térmica.

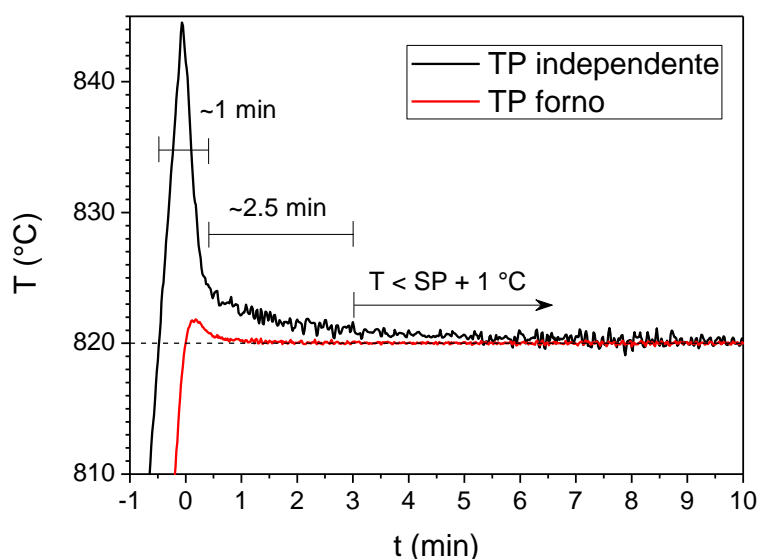


Figura A.5 Sobreaquecimento medido pelo termopar de controle do forno e por um termopar independente.

APÊNDICE B

Medidas da retração de amostras a partir de imagens capturadas pelo dilatômetro óptico

O dilatômetro óptico vem acompanhado de um programa que realiza automaticamente a análise das imagens da amostra obtidas durante o ensaio. A análise é realizada simplesmente pela identificação da base e do topo da amostra por um procedimento bastante susceptível a artefatos devido a irregularidades da amostra. As medidas são de baixa resolução, limitadas a variações de 1 pixel e é realizada apenas a medida da retração vertical (axial) da amostra.

Para casos em que a retração da amostra durante a sinterização é significativamente anisotrópica, é necessário conhecer as retrações vertical e horizontal para o cálculo da densificação. Para as amostras cilíndricas utilizadas neste estudo, a densidade do corpo foi calculada pela Equação B.1, utilizando as retrações axial (RL_A) e diametral (RL_D) da amostra.

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{(1 - RL_A(t)) \cdot (1 - RL_D(t))^2} \quad \text{B.1}$$

onde ρ_0 é a densidade a verde.

Foi desenvolvida uma rotina com o *software ImageJ* [53] para o cálculo das retrações lineares, axial e diametral, em cada uma das imagens adquiridas. O fluxograma e as imagens da Figura B.1 demonstram as etapas dessa rotina.

A medida da retração da amostra é realizada pela Equação B.2, que relaciona o tom de cinza médio (CM) das regiões de interesse das imagens obtidas com a retração linear em cada instante t .

$$RL = \frac{\Delta L(t)}{L_0} = \frac{CM(t=0) - CM(t)}{255 - CM(t=0)} \quad \text{B.2}$$

O valor de CM é determinado pela média dos valores de cor de cada pixel de uma região, que pode variar de 0 (preto) até 255 (branco), baseado na escala de cinza de 8 bits. As imagens utilizadas tem apenas 2 tons, preto e branco, assim CM está relacionado à fração de pixels de cada cor.

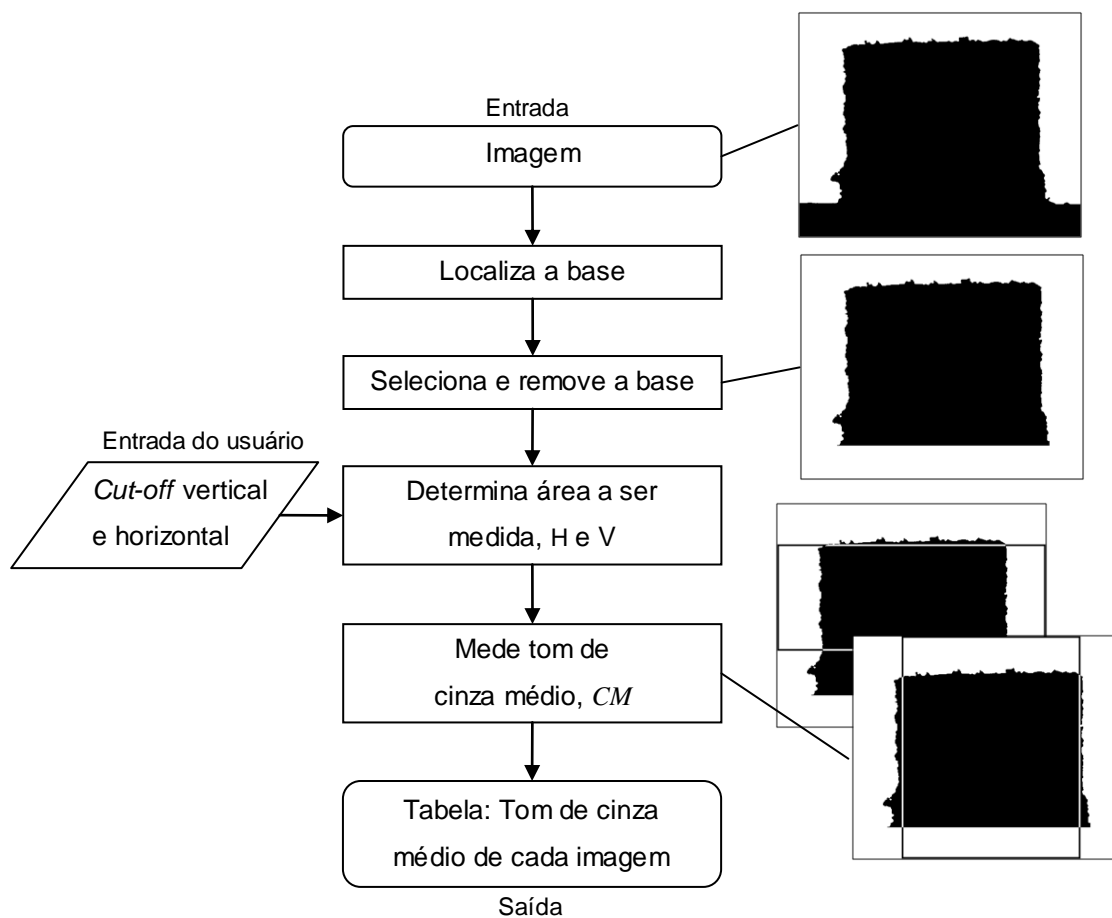


Figura B.1 Algoritmo para análise de imagens e exemplos dos estágios intermediários.

Os *cut-off* são constantes utilizadas para que as áreas próximas às bordas das amostras não sejam utilizadas nos cálculos da retração, pois nesta região o tom de cinza depende da rugosidade da borda, como demonstrado na Figura B.2. A região 1 desta figura apresenta um tom de cinza médio muito menor que a região 2, e se fosse incluído nos cálculos a retração seria superestimada. O *cut-off* vertical pode ser selecionado para que a região em contato com a base do porta amostra não seja medida. Esta região pode introduzir erros na medida devido à aderência da amostra na placa de alumina.

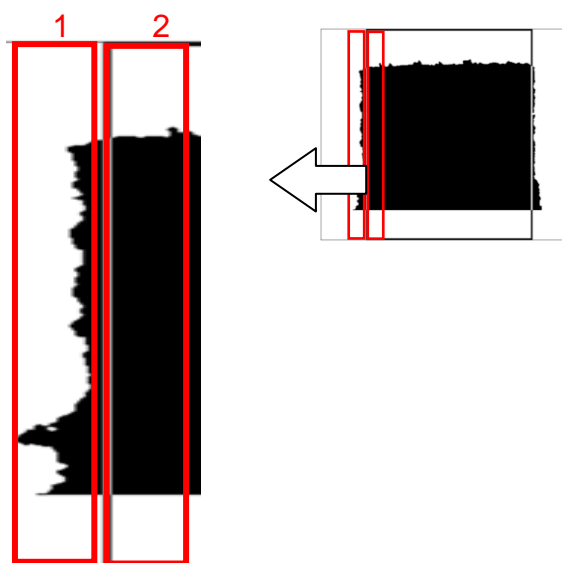


Figura B.2 Regiões com diferentes valores de cinza médio na amostra devido a imperfeições superficiais.

A utilização das macros começa com a importação de todas as imagens no programa, seguida da transformação em um *stack*. A primeira macro (“tira_base”) encontra e remove de cada imagem a sombra referente à base sob a qual a amostra está posicionada durante o ensaio. Após o fim da execução, é obtido um *stack* com fotos contendo apenas o perfil da amostra – é importante checar se o procedimento foi realizado corretamente. A segunda macro (“mede”) é então utilizada. Os valores de *cut-off* devem ser definidos, sendo possível a pré-visualização do resultado antes de executar a medida. Após a execução, é gerada uma tabela com os valores de *CM* referentes às retrações vertical e horizontal.

As páginas abaixo contém o código das duas macros. O código não é elegante, nem fácil de ler e faltam comentários. Alguns *bugs* são conhecidos e (provavelmente) muitos não. Mas funciona. Use com cautela...

```

//-----
//Macro tira_base
//-----

setAutoThreshold();
run("Convert to Mask", "calculate");
run("Invert LUT");          // linhas necessarias devido inversao
                             // automatica do ImageJ. Necessario remover
run("Invert", "stack");    // em alguns casos (BUG). Pensando agora,
                             // seria resolvido definindo-se os valores
                             // de Threshold manualmente... boa sorte!
for (k=0; k<(nSlices); k++){
  run("Select All");
  // Set alt key down for vertical profiles
  setKeyDown("alt");
  // Get profile and display values in "Log" window
  profile = getProfile();
  for (i=0; i<profile.length; i++) {
    if (profile[i]<10) {
      pos=i-1;
      arg="width="+getWidth+" height="+getHeight-pos+" x=0 y="+pos;
      run("Specify...", arg);
      i=1000;
    }
  }
  setForegroundColor(255, 255, 255);
  run("Fill", "slice");
  run("Next Slice [>]");
}

//-----
//Macro mede
//-----

cutoff = 0.95;
cutoffbase = 0.5;

//MENU DE SELEÇÃO DE CUTOFFS E PREVIEW
preview = true;
while (preview == true)
{
  Dialog.create("Select cutoffs");
  Dialog.addNumber("cutoff (0-1):", cutoff);
  Dialog.addNumber("base cutoff (0-1):", cutoffbase);
  Dialog.addCheckbox("preview", true);
  Dialog.show();

  cutoff = Dialog.getNumber();
  cutoffbase = Dialog.getNumber();
  preview = Dialog.getCheckbox();

  //PREVIEW MACHINE
  if(preview == true) {
    roiManager("reset");
    setOption("Show All", true);

    //VERTICAL
    run("Select All");

    //LOCALIZA VERTICAL
    profile = getProfile();
    stdprofile=profile.length/2;
    for (i=0; i<profile.length; i++) {
      if ((255-profile[i])>(255-profile[stdprofile])*cutoff) {
        xi=i;          // muito feio, e
      }
    }
  }
}

```



```

        i=1000;        // sera eh repetido muitas vezes...
    } }
for (i=stdprofile; i<profile.length; i++) {
    if ((255-profile[i])<(255-profile[stdprofile])*cutoff) {
        xf=i;
        i=1000;
    } }

//CRIA SELEÇÃO V
arg="width="+xf-xi+" height="+getHeight+" x="+xi+" y="+0;
run("Specify...", arg);
roiManager("add");
//HORIZONTAL
run("Select All");

//LOCALIZA HORIZONTAL
// Set alt key down for vertical profiles
setKeyDown("alt");
profile = getProfile();
stdprofile=profile.length/2;
for (i=0; i<profile.length; i++) {
    if ((255-profile[i])>(255-profile[stdprofile])*cutoff) {
        yi=i;
        i=1000;
    } }

for (i=stdprofile; i<profile.length; i++) {
    if ((255-profile[i])<(255-profile[stdprofile])*cutoff) {
        yf=i;
        i=1000;
    } }

yf=yf-(yf-yi)*cutoffbase;

//CRIA SELEÇÃO H
arg="width="+getWidth+" height="+yf-yi+" x="+0+" y="+yi;
run("Specify...", arg);
roiManager("add");

run("Select None");
} }
//FIM DO MENU DE SELEÇÃO DE CUTOFFS

//LIMPA E FECHA O ROI MANAGER
roiManager("reset");
selectWindow("ROI Manager");
setOption("Show All", false);
run("Close");

//CRIAÇÃO DE TABELA DE RESULTADOS
title = getTitle();
name = title+" Results";
f = "["+name+"]";

if (isOpen(name)) {
    selectWindow(name);
    run("Close");
}

run("New... ", "name="+ "["+name+"] "+" type=Table");
print(f, "\\Clear");
print(f, "\\Headings:Label\tV\tH sb\tH cb");

//INICIO DAS MEDIDAS
setSlice(1);
for (k=0; k<(nSlices); k++) {

```

```

//VERTICAL
run("Select All");
//LOCALIZA VERTICAL
profile = getProfile();
stdprofile=profile.length/2;

for (i=0; i<profile.length; i++) {
  if ((255-profile[i])>(255-profile[stdprofile])*cutoff) {
    xi=i;
    i=1000;
  }
}
for (i=stdprofile; i<profile.length; i++) {
  if ((255-profile[i])<(255-profile[stdprofile])*cutoff) {
    xf=i;
    i=1000;
  }
}

//MEDIDA VERTICAL
arg="width="+xf-xi+" height="+getHeight+" x="+xi+" y="+0;
run("Specify...", arg);
getStatistics(area,mean);
V = mean;

//HORIZONTAL (mede o corpo de prova considerando o cutoff da base)
run("Select All");

//LOCALIZA HORIZONTAL
// Set alt key down for vertical profiles
setKeyDown("alt");
profile = getProfile();
stdprofile=profile.length/2;
for (i=0; i<profile.length; i++) {
  if ((255-profile[i])>(255-profile[stdprofile])*cutoff) {
    yi=i;
    i=1000;
  }
}

for (i=stdprofile; i<profile.length; i++) {
  if ((255-profile[i])<(255-profile[stdprofile])*cutoff) {
    yf=i;
    i=1000;
  }
}

yf=yf- (yf-yi)*cutoffbase;

//MEDIDA HORIZONTAL cutoff
arg="width="+getWidth+" height="+yf-yi+" x="+0+" y="+yi;
run("Specify...", arg);

getStatistics(area,mean);
Hb = mean;

//HORIZONTAL completo
run("Select All");

//LOCALIZA HORIZONTAL
// Set alt key down for vertical profiles
setKeyDown("alt");

profile = getProfile();
stdprofile=profile.length/2;
for (i=0; i<profile.length; i++) {
  if ((255-profile[i])>(255-profile[stdprofile])*cutoff) {
    yi=i;
    i=1000;
  }
}

```

```
for (i=stdprofile; i<profile.length; i++) {
    if ((255-profile[i])<(255-profile[stdprofile])*cutoff) {
        yf=i;
        i=1000;
    }
}

//yf=yf-(yf-yi)*cutoffbase;

//MEDIDA HORIZONTAL completa
arg="width="+getWidth+" height="+yf-yi+" x="+0+" y="+yi;
run("Specify...", arg);
getStatistics(area,mean);
Hc = mean;

// n = getSliceNumber(); //SUBSTITUIDO por slice label
n = getInfo("slice.label");

//FIM DAS MEDIDAS; IMPRIME O VALOR NA TABELA E NEXT SLICE
print(f, n + "\t" + V + "\t" + Hb+ "\t" + Hc);
run("Next Slice [>]");
}
```


APÊNDICE C

Influência do tamanho finito e da presença de núcleos no interior das amostras utilizadas para a determinação da taxa de crescimento por DSC

Esta seção apresenta os efeitos do desvio das suposições realizadas na derivação do método de determinação da taxa de crescimento, estabelecendo os limites da aplicação da técnica.

Efeito do tamanho finito da placa

Consideremos uma placa finita, de espessura $2l$ e com as outras dimensões iguais e de tamanho $2l \cdot k$, $k > 1$. Para um tratamento não isotérmico que resulte em uma camada cristalizada de espessura, h , a fração cristalizada é dada pelas Equações C.1 e C.2.

$$\alpha_{\text{Tile}}(T) = 1 - \frac{(l \cdot k - h) \cdot (l \cdot k - h) \cdot (l - h)}{k^2 \cdot l^3} \quad \text{C.1}$$

$$h = h(T) = \frac{1}{q} \int_0^T U(T) dT, \quad \text{C.2}$$

com o valor de h limitado a l , que é metade da menor dimensão da amostra. É importante notar que para $k \rightarrow \infty$, obtém-se a Equação C.3, que é igual à Equação 4.28, derivada na Seção 4.4.1 para uma placa infinita.

$$\lim_{k \rightarrow \infty} (\alpha_{\text{Tile}}(T)) = 1 - \frac{2l - 2h}{2l} = \frac{\int_0^T U(T) dT}{q \cdot l} \quad \text{C.3}$$

Os sinais de DSC foram calculados utilizando a Equação C.4.

$$DSC(T) = \frac{d\alpha(T)}{dT} \quad \text{C.4}$$

A Figura C.1 (a) mostra as curvas de DSC calculadas para placas com espessura ($2l$) de 100 μm e diferentes razões de aspecto, k . Foi utilizada a taxa de crescimento ajustada da literatura, Equação 4.2. Em (b) são mostradas as curvas de $U(T)$ calculadas pelo método descrito na Seção 4.4.

Na Figura C.2 são mostrados os erros da taxa de crescimento calculada em função da temperatura, para os diferentes valores de k . Os maiores erros

são observados para o início da cristalização, sendo menor que 7% (0.03 em escala log) para uma amostra com $k = 30$ (3 mm de lado).

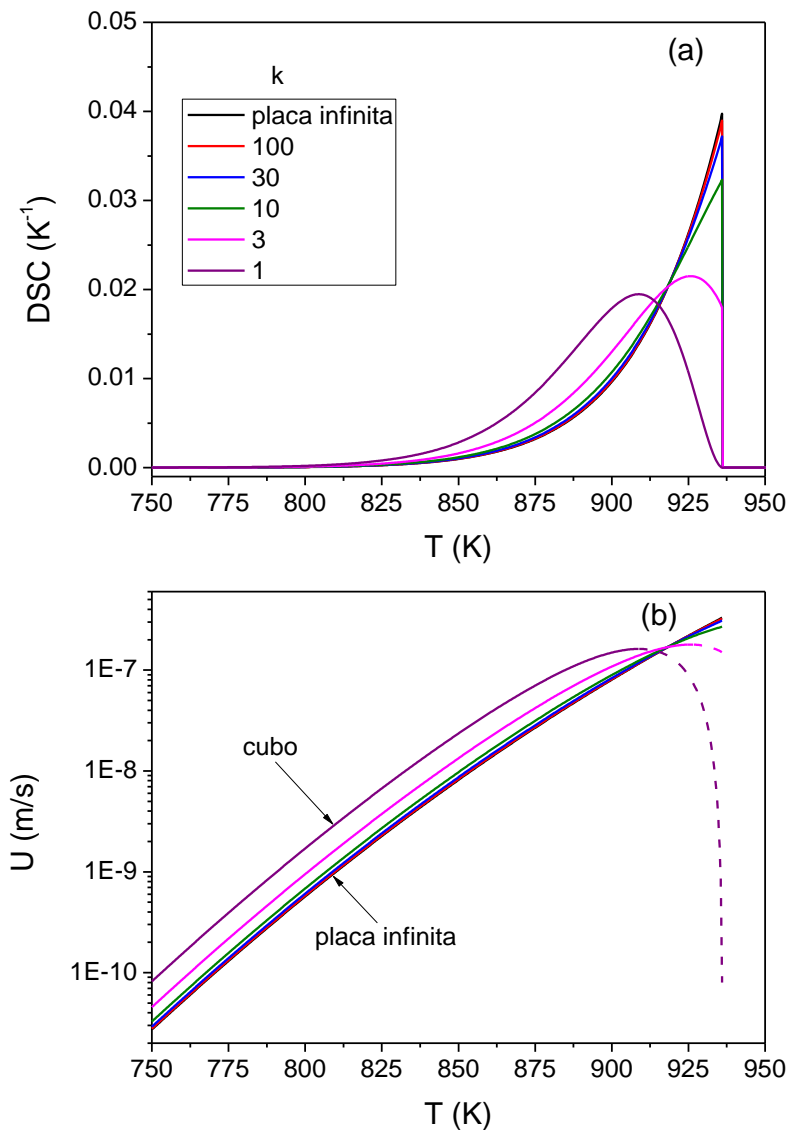


Figura C.1 (a) Curvas de DSC obtidas para diferentes razões de aspecto, k , e (b) $U(T)$ calculado pelo método descrito Seção 4.4, a partir das curvas simuladas. As linhas pontilhadas indicam dados após o máximo do pico.

Os erros máximos para cada curva podem ser determinados pelo limite do erro para a espessura da camada tendendo a zero, obtendo-se a equação

$$\max\left(\frac{\Delta U}{U}\right) = \frac{2}{k},$$

que descreve os valores da Figura C.2 com precisão. É

interessante notar que para o pior caso, com $k = 1$ (amostra cúbica), o valor calculado para a taxa de crescimento é apenas três vezes maior e o erro é razoavelmente constante em uma boa faixa de temperatura. Este valor é exato

para o momento inicial da cristalização, quando a área superficial do cubo é exatamente três vezes a área de uma placa de espessura tendendo a zero.

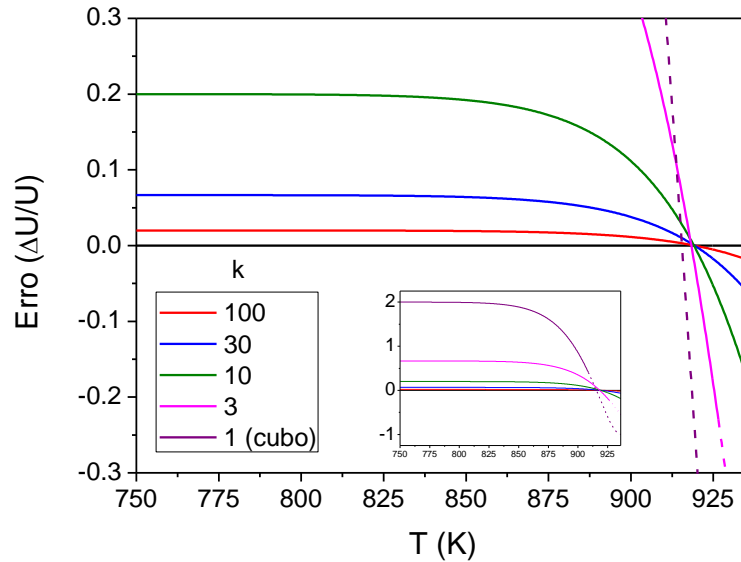


Figura C.2 Erros nos valores de U para diferentes razões de aspecto. O detalhe mostra as curvas para baixos valores de k . Linhas pontilhadas indicam dados após o máximo do pico.

Efeito da presença de núcleos no volume

Utilizando a mesma metodologia empregada na Seção 4.3.3, foi derivada a Equação C.5, que descreve a cristalização de uma placa com núcleos presentes no volume, que para $N_V = 0$ se reduz para a Equação C.3.

$$\alpha_{T_{ile}}(T) = 1 - \left(1 - \frac{L}{h}\right) \cdot \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_V \cdot h^3\right) \quad \text{C.5}$$

Uma amostra com $3 \times 3 \times 0.1 \text{ mm}^3$ tem volume próximo a 1 mm^3 e por isso os valores de N_V desta seção são apresentados em mm^{-3} . É importante notar que a utilização da expressão de JMAK para pequenos números de cristais não leva a resultados precisos. Assim, os resultados para baixos valores de N_V são médias do que seria obtido para muitas amostras.

A Figura C.3 mostra as curvas de DSC calculadas para placas com espessura ($2l$) de $100 \mu\text{m}$ e diferentes valores de N_V , utilizando as Equações C.2, C.4 e a taxa de crescimento ajustada da literatura, Equação 4.2. Observa-se que o início das curvas é o mesmo para todos os valores de N_V , e que

desvios significativos no fim do pico começam a aparecer em amostras com mais de 100 núcleos/mm³.

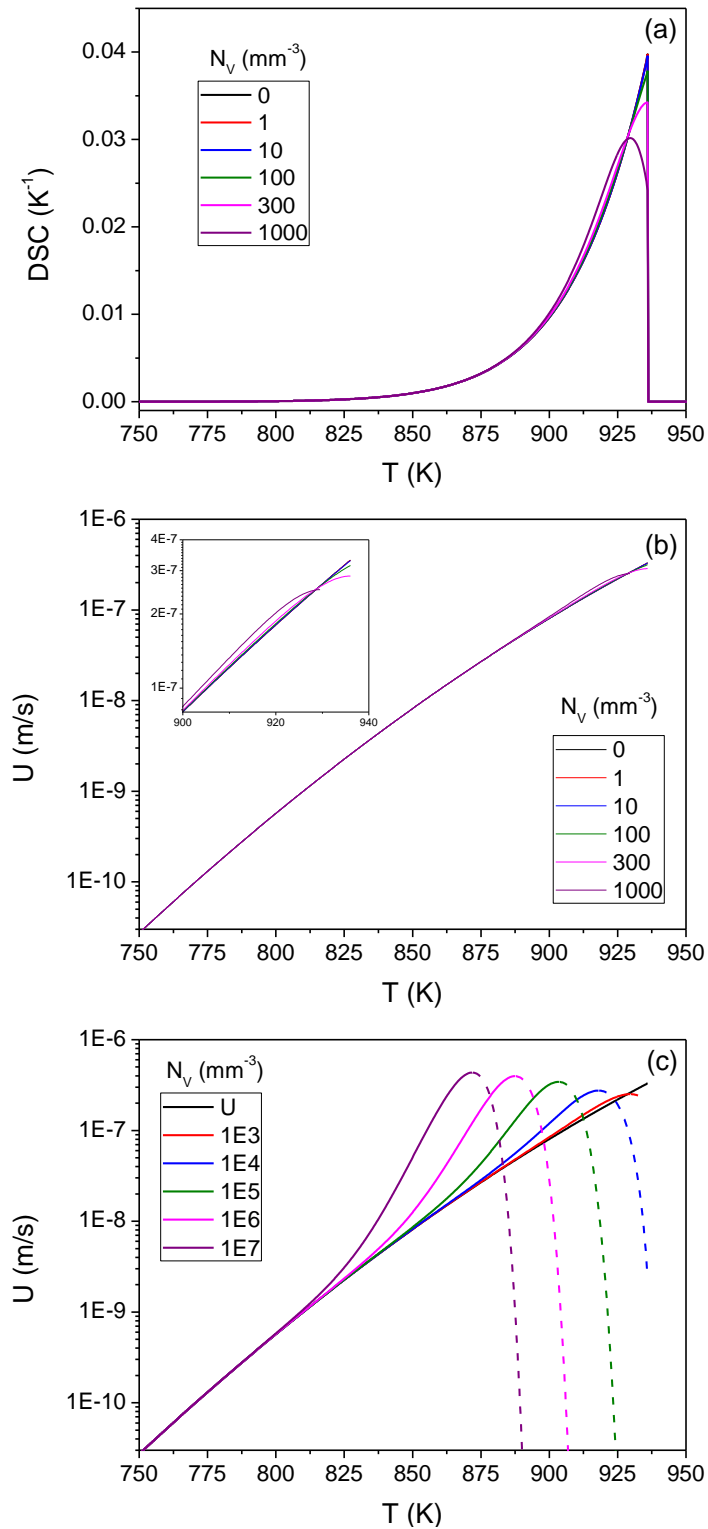


Figura C.3 (a) Curvas de DSC obtidas para diferentes densidades de núcleos internos e (b) e (c) $U(T)$ calculado pelo método descrito Seção 4.4, a partir das curvas simuladas. (c) mostra o resultado para valores elevados de N_V .

A Figura C.4 mostra os erros da taxa de crescimento calculada, em função da temperatura e para diferentes valores de N_V . Para amostras com 100 núcleos/mm³, o erro máximo observado foi de 5% (<2% em quase toda a curva) e para 300 núcleos/mm³, de 14% (<5% em quase toda a curva).

A partir de um valor de N_V entre 300 e 1000 núcleos/mm³, o formato do pico começa a desviar do formato esperado, com o surgimento de um valor máximo antes da cristalização total. Dados após este máximo seriam desprezados no cálculo de $U(T)$ e, portanto os erros após este ponto não foram levados em conta nesta análise. O valor de $U(T)$ calculado utilizando uma amostra com 1000 núcleos/mm³ apresentaria um erro máximo de apenas 12%.

Um máximo antes da cristalização total da amostra poderia ser obtido caso a temperatura de máxima da taxa de crescimento estivesse localizada na região do pico. Isto pode ocorrer para vidros que apresentem crescimento de cristais suficientemente lento. Neste caso, o pico de fusão da fase cristalina seria observado logo após o fim da cristalização, ou mesmo antes que o material cristalizasse totalmente. Para estes vidros, a utilização de taxas de aquecimento mais baixas é recomendada, para que a cristalização seja completada antes da fusão.

É interessante notar que mesmo para valores muito elevados de N_V , como mostrado nas Figura C.3 (c) e Figura C.4 (b), é possível obter valores muito precisos para $U(T)$, caso sejam considerados apenas o início das curvas, enquanto a cristalização superficial ainda domina o processo. No entanto, a determinação da faixa de temperatura onde as medidas são válidas é difícil sem conhecimento prévio da curva de $U(T)$. A estimativa poderia ser realizada pela identificação do pico relacionado à cristalização volumétrica, como observado na Figura C.3 (c).

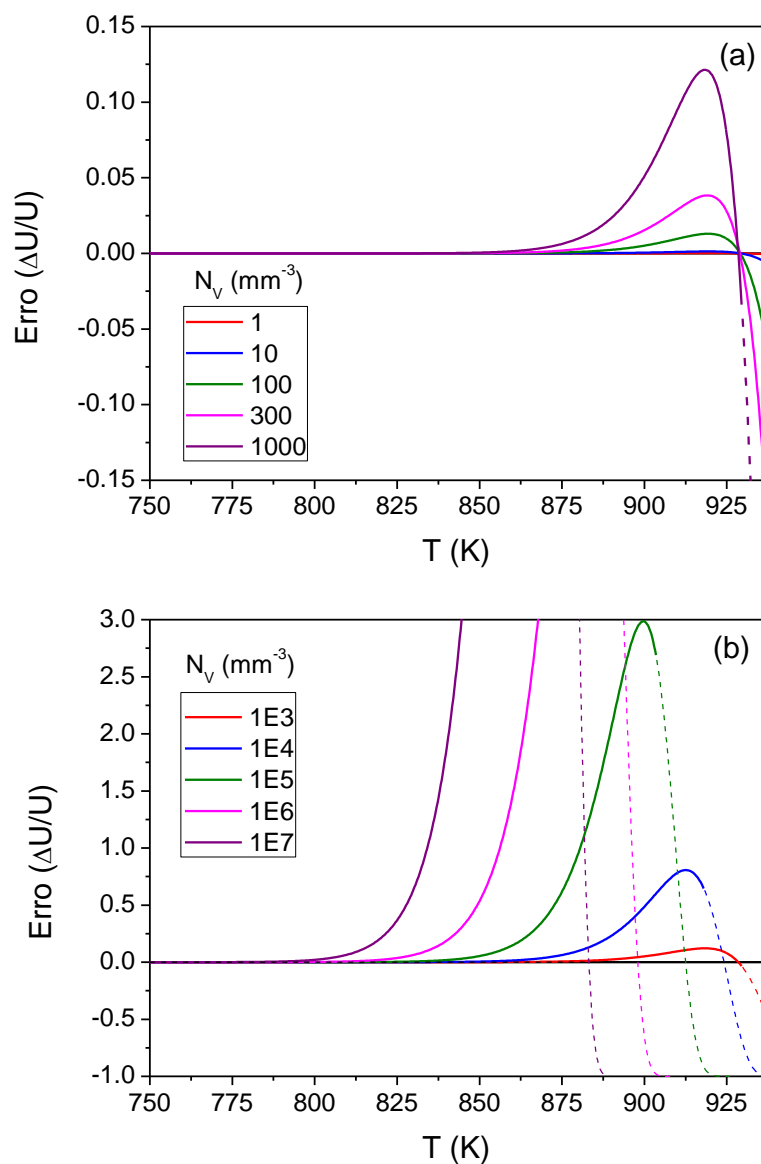


Figura C.4 Erros nos valores de U para diferentes densidades de núcleos internos. (a) Baixos valores de N_V e (b) Altos valores de N_V .

APÊNDICE D

Cálculo da linha de base sigmoidal para um pico de cristalização

O sinal obtido em uma análise de DSC durante a cristalização de um vidro é composto por uma linha de base devido ao calor específico do material, c_p , e pelo calor liberado durante a cristalização em si, que forma o pico de cristalização. A Figura D.1 é um exemplo de um DSC obtido para uma placa fina de vidro dissilicato de lítio, onde se observam duas linhas de bases distintas antes (LB_V) e após o pico de cristalização (LB_C), devido à diferença entre os c_p do vidro e da fase cristalina.

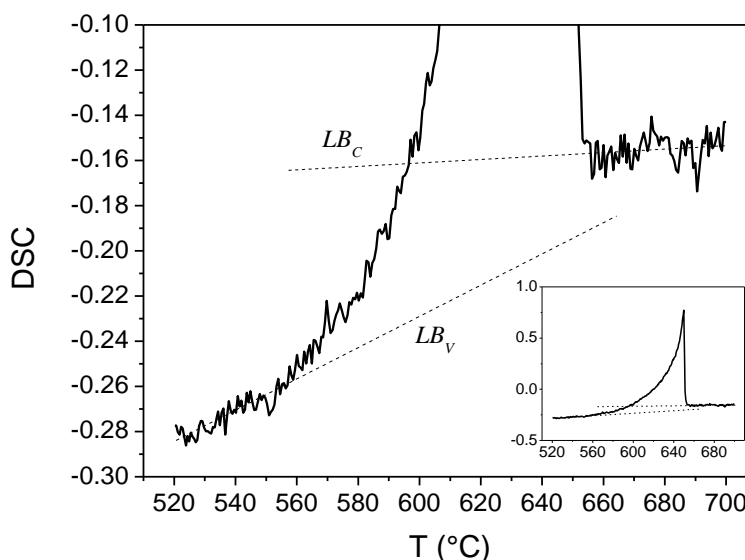


Figura D.1 Pico de cristalização de um vidro, com as contribuições dos c_p e calor de cristalização.

Durante a cristalização, a linha de base deve mudar gradualmente, sendo uma média das linhas de base do vidro e do cristal ponderada pela fração cristalizada, de acordo com a Equação D.1 [45, 46].

$$LB(T) = LB_C \cdot (\alpha(T)) + LB_V \cdot (1 - \alpha(T)), \quad \text{D.1}$$

onde α é a fração cristalizada e os subscritos V e C indicam vidro e cristal, respectivamente. Esta equação resulta em uma linha de base que acompanha o progresso da reação e geralmente apresenta formato sigmoidal.

Como a determinação de α depende da obtenção da linha de base, o cálculo foi realizado por iterações, alternando a determinação de α e de LB .

Uma linha de base inicial foi estimada por uma linha ligando o início e fim do pico de cristalização, obtendo-se uma primeira aproximação para α , que pode ser calculada pela Equação D.2:

$$\alpha(T) = \frac{\int_{T_0}^T (DSC_s(T') - LB(T')) dT'}{\int_{T_0}^{T_f} (DSC_s(T') - LB(T')) dT'} , \quad \text{D.2}$$

onde $DSC_s(T)$ é o sinal do DSC, na região do pico de cristalização, T_0 indica uma temperatura antes do pico e T_f uma temperatura após o pico.

Em seguida, o cálculo da nova LB é realizado pela Equação D.1, utilizando as extrapolações lineares das linhas de base antes e após o pico de cristalização (Figura D.1) como LB_V e LB_C , respectivamente. O processo é repetido até que LB se estabilize, em geral, após 3 ou 4 iterações.

A Figura D.2 mostra a linha de base calculada e o pico obtidos. Observa-se que a linha de base acompanha inicialmente a LB_V , alterando-se gradualmente para a linha LB_C – o fim abrupto do pico de cristalização de uma placa fina, logo após o seu máximo, faz com que a linha de base também termine abruptamente. A utilização desta linha de base tem grande influência no início do pico, onde a taxa de liberação do calor de cristalização é baixa.

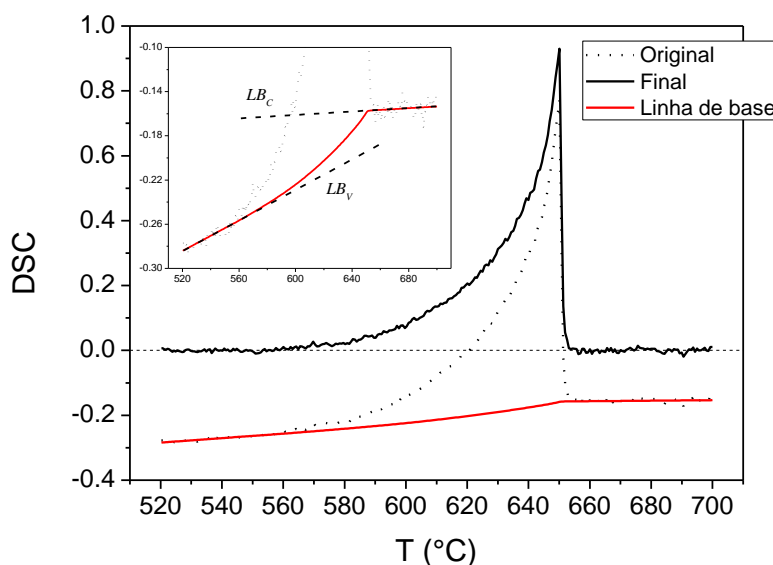


Figura D.2 Pico de cristalização antes e após a subtração da linha de base sigmoidal. No detalhe são mostradas as linhas de base antes e após o pico e a linha de base final calculada.