

Propriedades estruturais e térmicas de vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$

(Structural and thermal properties of tellurite $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ glasses)

E. Idalgo, E. B. Araújo

Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista

C.P. 31, Ilha Solteira, SP 15385-000

eudes@dfq.feis.unesp

Resumo

O presente trabalho reporta estudos sobre a cristalização em vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ induzida a partir de tratamentos térmicos realizados sobre vidros com tamanho de partículas entre $38\ \mu\text{m}$ e $75\ \mu\text{m}$. Estes estudos foram conduzidos em duas matrizes vítreas tratadas e não tratadas termicamente para aliviar as tensões após o *quenching*, utilizando-se de forma combinada às técnicas de difração de raios X, calorimetria diferencial de varredura e espectroscopia no infravermelho. Os resultados revelaram a presença de três fases cristalinas distintas durante o processo de cristalização e apontaram para uma hierarquia tal que as fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$ cristalizam-se antecipadamente à fase $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ no vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ sujeito a tensões mecânicas induzidas durante a síntese. No vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$, livre de tensões mecânicas, não foi possível discriminar esta hierarquia de cristalização.

Palavras-chave: vidro, telúrio, cristalização.

Abstract

This work report crystallization studies on tellurite $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ glasses induced from heat thermal annealing on glasses with particle size between $38\ \mu\text{m}$ and $75\ \mu\text{m}$. These studies were conducted on two glass matrix heat thermal annealed and non-annealed to remove the stress after the quenching, by using the X-Ray diffraction analysis, Fourier transform infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry techniques. The results shown the presence of three distinct crystalline $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ and $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ phases during the crystallization process, suggesting a crystallization hierarchy on the glass matrix under stress, since the $\gamma\text{-TeO}_2$ and $\alpha\text{-TeO}_2$ phases crystallization occurs before the $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ phase. On the glass stress free, this crystallization hierarchy was not clearly determined.

Keywords: glass, tellurium, crystallization.

INTRODUÇÃO

Vidros teluretos $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ são conhecidos pelas excelentes propriedades ópticas não lineares e, dependendo da composição, apresentam geração de terceiro harmônico (χ^3) pelo menos uma ordem de grandeza maior do que alguns importantes vidros óxidos [1, 2]. Ao longo dos últimos anos, as propriedades estruturais, elétricas e ópticas destes vidros foram minuciosamente investigadas com o intuito de viabilizar aplicações tecnológicas para a óptica integrada [3]. Atualmente, a fabricação de fibras ópticas baseadas em vidros teluretos é uma realidade que justifica os estudos realizados até o momento [4, 5].

Ao longo dos últimos anos, em virtude das possibilidades de aplicações em diversos setores da tecnologia, cresceu o interesse pela fabricação de vidros contendo microcristalitos dispersos pela matriz vítrea: as vitro-cerâmicas. A fabricação destes materiais requer controle e conhecimento detalhado dos processos de nucleação e cristalização na matriz vítrea. Naturalmente, conhecer estes processos é fundamental para prever a evolução das fases cristalinas na estrutura amorfa e os efeitos desta transformação sobre as propriedades físicas e térmicas do vidro.

O presente trabalho tem por objetivo reportar estudos recentes realizados sobre as propriedades térmicas e estruturais em vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$. Os estudos foram conduzidos utilizando-se de forma combinada às técnicas de difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), visando compreender e controlar o processo de cristalização neste vidro.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os vidros estudados neste trabalho foram preparados a partir dos reagentes comerciais Li_2CO_3 (CBMM, 99%) e TeO_2 (Alfa Aesar, 99,95%), usando o convencional método *melt quenching*. Após misturar estes reagentes em proporções adequadas o pó resultante foi levado a um forno elétrico e fundido em um cadinho de platina a $900\ ^\circ\text{C}$ durante 30 min. Vencido este tempo, o fundido foi então vertido em um molde de latão à temperatura ambiente e mantido em repouso até atingir o equilíbrio térmico. O vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ preparado nestas condições será referido no texto como amostra TL1. A segunda amostra foi preparada seguindo o

mesmo procedimento descrito para o vidro TL1. Entretanto, na etapa final, verteu-se o fundido no molde metálico previamente aquecido a 250 °C e imediatamente retornou-se o conjunto ao forno elétrico, no qual o vidro permaneceu sob tratamento térmico a 250 °C durante 12 horas. Ao final deste tempo, o forno foi desligado e o vidro retirado após o resfriamento completo do forno. Este tratamento térmico destina-se a aliviar as tensões mecânicas. O vidro 20Li₂O-80TeO₂ submetido a este tratamento térmico será referido no texto como amostra TL2. Por não ter recebido o tratamento térmico para aliviar as tensões mecânicas, o vidro TL1 mostrou-se ligeiramente quebradiço enquanto o vidro TL2 apresentou grande estabilidade mecânica durante o corte e polimento. Ambos os vidros apresentaram uma coloração amarelo pálido.

Os vidros 20Li₂O-80TeO₂ (TL1 e TL2 como preparados) foram inicialmente moídos em cinco diferentes distribuições de tamanhos de partículas: 63-75 µm, 45-63 µm, 38-45 µm e < 38 µm. Os diferentes conjuntos de amostras foram utilizados para as diferentes caracterizações realizadas neste trabalho. Para os diferentes ensaios foram utilizados vidros com tamanhos de partículas específicos e previamente tratados em diferentes temperaturas, como será apresentado em detalhes adiante.

A estrutura dos vidros foi analisada com a técnica de difração de raios X com radiação CuK_α em um equipamento Rigaku Rotaflex RU200B com anodo rotatório. Como técnica complementar, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para o estudo da estrutura dos vidros dispersos em pastilhas de KBr usando um espectrômetro Nicolet Nexus 670 FTIR. Os espectros IR foram coletados à temperatura ambiente no modo transmissão com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹ no intervalo de 1000-400 cm⁻¹.

Usando um equipamento TA Instruments DSC 2920 (precisão de ± 0,1°C), medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram realizadas visando estudar as propriedades térmicas dos vidros em função dos diferentes tamanhos de partículas. Em cada ensaio de DSC utilizou-se a massa constante de 20 mg de amostra, hermeticamente fechada em uma panela de alumínio sob fluxo de nitrogênio de 50 cm³.min⁻¹. Para determinar a energia de ativação (*E*) para a cristalização, medidas de DSC foram realizadas para os vidros TL1 e TL2 com diferentes tamanhos de partículas a quatro taxas de aquecimento ϕ (2,5, 5,0, 7,5 e 10°C.min⁻¹). Os dados foram analisados considerando a equação de Kissinger $\ln(T_p^2/\phi)E/RT_p + \text{constante}$, na qual T_p é a temperatura correspondente ao pico de cristalização, ϕ é a taxa de aquecimento e R a constante dos gases [6]. Os valores para a energia de ativação (*E*) em função de diferentes tamanhos de partículas foram calculados a partir do ajuste linear dos dados experimentais dispostos no gráfico $\ln 1/n(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1-A apresenta uma série de difratogramas de

raios X dos vidros 20Li₂O-80TeO₂ (TL1) com tamanho de partículas 63-75 µm e previamente tratados termicamente a diferentes temperaturas em um forno elétrico por 5 min. As temperaturas para o tratamento térmico foram escolhidas tomando-se como referência o intervalo entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura do início da cristalização (T_x), parâmetros estes obtidos a partir de curvas de DSC que serão apresentadas adiante. A Fig. 1-A mostra o difratograma para o vidro TL1 como preparado (I), evidenciando claramente o estado amorfo do material. Também estão dispostos nesta figura os difratogramas para os vidros TL1 tratados termicamente 274 °C (II) e 304 °C (III) por 5 min. Estes difratogramas também apresentam características típicas de materiais amorfos, indicando que os tratamentos térmicos realizados nestas temperaturas não ofereceram energia suficiente para a indução de um estado cristalino na matriz vítrea. Entretanto, quando o vidro TL1 foi tratado termicamente a 314 °C (IV) por 5 min. observou-se claramente a presença de um padrão de difração, característico de fases cristalinas, coexistindo com o padrão de um material amorfo, sugerindo a formação de um material parcialmente cristalizado. Neste difratograma foram identificadas as fases cristalinas α -TeO₂ (paratelite) e γ -TeO₂ permeando a fase amorfa do vidro TL1. As fases cristalinas α -TeO₂ e γ -TeO₂ são fases polimorfas do dióxido de telúrio TeO₂, onde a última fase é considerada uma estrutura metaestável [7, 8]. Ambas as estruturas são essencialmente construídas a partir de uma estrutura básica TeO₄ interconectada por pontes simples de Te-O-Te com algumas pequenas diferenças. Enquanto a estrutura do α -TeO₂ é formada por uma rede tridimensional de TeO₄ conectadas por pontes simétricas de Te-O-Te, a estrutura γ -TeO₂ é formada por unidades de TeO₄ ligadas alternadamente por pontes quase simétricas de Te-O-Te [8]. Finalmente, o difratograma (V) da Fig. 1-A refere-se ao vidro TL1 tratado termicamente a 319 °C por 5 min. Observa-se neste difratograma que o tratamento térmico realizado a 319 °C promove o aparecimento da fase cristalina adicional Li₂Te₂O₅, coexistindo com as fases α -TeO₂ e γ -TeO₂, tendendo a desaparecer a fase amorfa da matriz vítrea original.

Os resultados de DRX sugerem claramente uma hierarquia na cristalização para o vidro TL1. Neste sentido, os tratamentos térmicos aplicados a este vidro induzem inicialmente a cristalização das fases α -TeO₂ e γ -TeO₂ e posteriormente a cristalização da fase Li₂Te₂O₅. A literatura reporta que no vidro puro de TeO₂, a fase γ -TeO₂ cristaliza-se inicialmente [9]. Entretanto, tomando-se como referência somente nos resultados de DRX deste trabalho, não foi possível determinar se as fases α -TeO₂ e γ -TeO₂ cristalizam-se simultaneamente ou a diferentes temperaturas no vidro TL1 estudado.

Analogamente ao estudo realizado com o vidro TL1, um estudo da cristalização foi realizado com o vidro 20Li₂O-80TeO₂ (TL2) com tamanho de partículas 63-75 µm. A Fig. 1-B resume os difratogramas de raios X obtidos para o vidro TL2 tratados termicamente a diferentes temperaturas. Neste caso também as temperaturas para os tratamentos

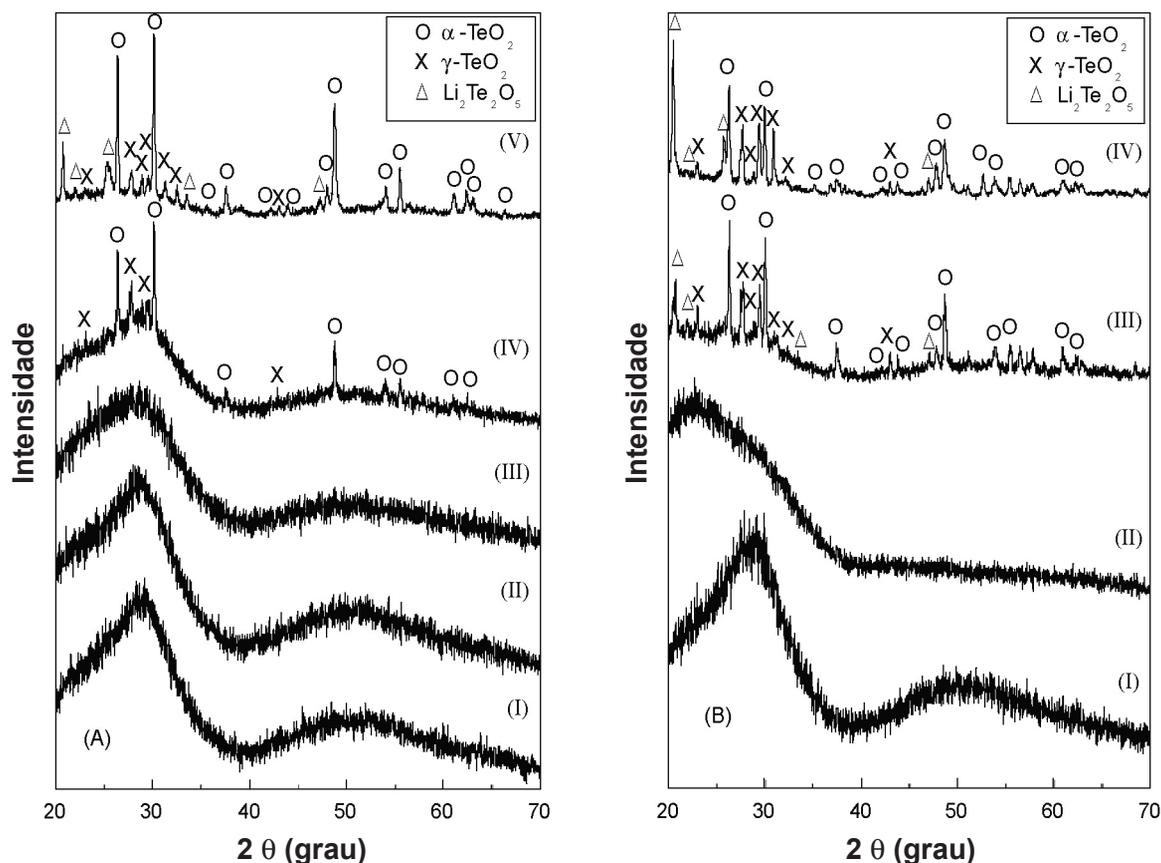


Figura 1: Difratomogramas de raios X dos vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$. (A) Vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL1) como preparado (I), e tratados termicamente a $274\text{ }^\circ\text{C}$ (II), $304\text{ }^\circ\text{C}$ (III), $314\text{ }^\circ\text{C}$ (IV) e $319\text{ }^\circ\text{C}$ (V) por 5 min. (B) Vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL2) como preparado (I) e tratados termicamente a $349\text{ }^\circ\text{C}$ (II), $359\text{ }^\circ\text{C}$ (III) e $369\text{ }^\circ\text{C}$ (IV) por 5 min. Em ambas as análises foram usadas partículas com tamanho $63-75\text{ }\mu\text{m}$.

[Figure 1: X-Ray diffraction patterns of $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ glasses. (A) $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL1) glass as-quenched (I), and heat annealed at $274\text{ }^\circ\text{C}$ (II), $304\text{ }^\circ\text{C}$ (III), $314\text{ }^\circ\text{C}$ (IV) and $319\text{ }^\circ\text{C}$ (V) for 5 min. (B) $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL2) glass as-quenched (I) and heat annealed at $349\text{ }^\circ\text{C}$ (II), $359\text{ }^\circ\text{C}$ (III) and $369\text{ }^\circ\text{C}$ (IV) for 5 min. In both analyses were used glasses with particle size $63-75\text{ }\mu\text{m}$.]

térmicos foram previamente escolhidas com base nos resultados de DSC. Na Fig. 1-B, os difratogramas (I) e (II) referem-se aos resultados obtidos para o vidro TL2 como preparado e tratado termicamente a $349\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min, respectivamente. Essencialmente, ambos os difratogramas exibem características de um material amorfo. Todavia, os difratogramas (III) e (IV) na Fig. 1-B, referentes aos vidros TL2 tratados termicamente a $359\text{ }^\circ\text{C}$ e $369\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min, respectivamente, exibem claramente a presença das fases $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ permeando a matriz amorfa do vidro TL2. No caso específico deste vidro, a presença simultânea das fases cristalinas para temperaturas distintas, e muito próximas, sugere que as energias necessárias para a cristalização destas fases tenham valores muito próximos no vidro TL2. Por esta razão não foi possível determinar com clareza a hierarquia de cristalização neste vidro. Possivelmente, esta dificuldade seja atribuída ao tratamento térmico dado ao vidro TL2, após o *quenching*, para aliviar as tensões mecânicas. Contudo, este efeito no vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ ainda não está compreendido satisfatoriamente.

Em complemento ao estudo realizado por DRX, a

estrutura dos vidros TL1 e TL2, tratados termicamente a diferentes temperaturas, foi estudada a partir da técnica FTIR. A identificação das bandas de absorção tomou como referência o espectro do vidro TeO_2 [9]. A Fig. 2-A mostra os espectros de FTIR do vidro TL1 como preparado e tratados termicamente a diferentes temperaturas. Na Fig. 2-A, os espectros do vidro TL1 como preparado (I), e tratados termicamente a $274\text{ }^\circ\text{C}$ (II) e $304\text{ }^\circ\text{C}$ (III) por 5 min, exibem uma característica típica do TeO_2 no estado vítreo, indicando que nenhuma mudança estrutural significativa foi introduzida no vidro TL1 quando tratado termicamente a 274 e $304\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min. Nestes espectros observam-se dois mínimos em torno de 474 cm^{-1} e 593 cm^{-1} e um ombro adicional em torno de 773 cm^{-1} . Baseando-se no espectro do vidro TeO_2 , as bandas de absorção entre 400 e 500 cm^{-1} são atribuídas a vibrações da ligação Te-O-Te, enquanto as bandas entre 600 e 700 cm^{-1} referem-se a vibrações da ligação Te-O [9]. Em vidros $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$, a banda larga em torno de 610 cm^{-1} é atribuída a vibrações do grupo TeO_6 e o ombro em torno de 790 cm^{-1} é associado ao *stretching* simétrico da ligação O-Te-O [10]. Por outro lado, nestes vidros as bandas de absorção em

torno de 460 cm^{-1} são atribuídas ao modo *bending* da ligação Te-O-Te no tetraedro TeO_4 . Portanto, as bandas 474 , 593 e 773 cm^{-1} dos espectros (I), (II) e (III) da Fig. 2-A referem-se respectivamente às vibrações da ponte Te-O-Te, às vibrações do grupo TeO_6 e ao *stretching* simétrico da ligação O-Te-O.

Os espectros (IV) e (V) na Fig. 2-A, respectivamente associados aos vidros TL1 tratados termicamente a $314\text{ }^\circ\text{C}$ e $319\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min, são caracterizados por bandas de absorções em torno de 457 , 663 e 773 cm^{-1} e um ombro em torno de 582 cm^{-1} , indicando claramente uma mudança estrutural em relação aos espectros (I), (II) e (III). A banda de absorção em torno de 460 cm^{-1} é atribuída ao modo *bending* do Te-O-Te em unidades de TeO_4 [10]. Na literatura, o espectro do monocristal parateltureto $\alpha\text{-TeO}_2$ é caracterizado por duas bandas pronunciadas em torno de 660 e 780 cm^{-1} enquanto o espectro da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ é caracterizado por uma banda de absorção larga em torno de 443 cm^{-1} [9, 11]. O aumento da intensidade relativa das bandas 663 cm^{-1} e 773 cm^{-1} , associado à presença da banda 433 cm^{-1} no espectro (IV) da Fig. 2-A,

é uma forte evidência da cristalização das fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$ no interior da matriz vítrea TL1. Logo, o espectro (IV) nesta figura resulta da coexistência entre a fase amorfa do vidro e as fases cristalinas descritas. Este resultado está em boa concordância com os resultados de DRX da Fig. 1-A. Para o vidro TL1 tratado termicamente a $319\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min, observa-se a presença de uma banda de absorção bem definida em torno de 773 cm^{-1} no espectro (V) da Fig. 2-A, atribuída ao *stretching* simétrico na estrutura $\alpha\text{-TeO}_2$. A explícita observação desta banda a altas temperaturas de tratamento térmico resulta do decréscimo da fase amorfa na matriz vítrea, resultado este confirmado pelo difratograma de raios X (V) da Fig. 1-A.

A Fig. 2-B mostra os espectros de FTIR para os vidros TL2 tratados termicamente a diferentes temperaturas. As bandas de absorções observadas nos espectros dos vidros TL2 são essencialmente as mesmas que foram observadas para os vidros TL1 e evoluem em função do tratamento térmico seguindo o mesmo padrão. Os espectros (I),

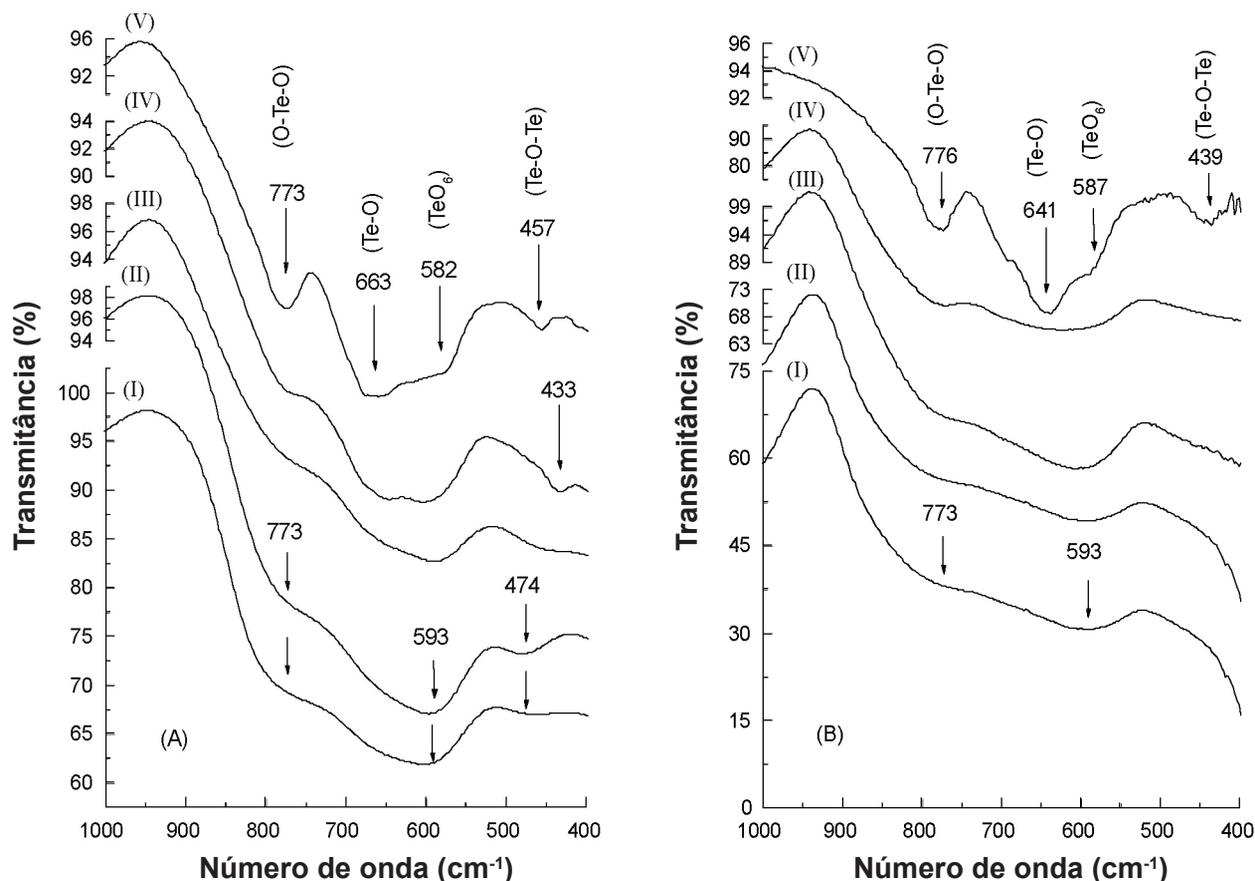


Figura 2: Espectros no infravermelho dos vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$. (A) Vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL1) como preparado (I), e tratados termicamente a $274\text{ }^\circ\text{C}$ (II), $304\text{ }^\circ\text{C}$ (III), $314\text{ }^\circ\text{C}$ (IV) e $319\text{ }^\circ\text{C}$ (V) por 5 min. (B) Vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL2) como preparado (I), e tratados termicamente a $319\text{ }^\circ\text{C}$ (II), $349\text{ }^\circ\text{C}$ (III), $359\text{ }^\circ\text{C}$ (IV) e $369\text{ }^\circ\text{C}$ (V) por 5 min. Neste estudo foram utilizados vidros com partículas com tamanho $63\text{-}75\text{ }\mu\text{m}$.

[Figure 2: FTIR spectra of $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ glasses. (A) $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL1) glass as-quenched (I), and heat annealed at $274\text{ }^\circ\text{C}$ (II), $304\text{ }^\circ\text{C}$ (III), $314\text{ }^\circ\text{C}$ (IV) and $319\text{ }^\circ\text{C}$ (V) for 5 min. (B) $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ (TL2) glass as-quenched (I), and heat annealed at $319\text{ }^\circ\text{C}$ (II), $349\text{ }^\circ\text{C}$ (III), $359\text{ }^\circ\text{C}$ (IV) and $369\text{ }^\circ\text{C}$ (V) for 5 min. In this study were used glasses with particle size $63\text{-}75\text{ }\mu\text{m}$.]

(II) e (III) na Fig. 2-B referem-se aos vidros TL2 como preparado e tratados termicamente a 319 °C e 349 °C por 5 min, respectivamente, e exibem características do estado amorfo do TeO_2 . Por outro lado, os espectros (IV) e (V) exibem bandas características de um vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ parcialmente cristalizado, concordando com os resultados de DRX da Fig. 1-B.

Uma informação importante é extraída a partir da comparação direta entre os espectros de FTIR das Figs. 2-A e 2-B, obtidos para os vidros TL1 e TL2. Os espectros (V) das Figs. 2-A e 2-B indicam um alto grau de cristalização em ambas as matrizes vítreas. Porém, estes espectros referem-se a amostras tratadas termicamente a temperaturas diferentes. Portanto, o resultado evidencia que a cristalização no vidro TL1, sujeito a tensões mecânicas induzidas durante o *quenching*, ocorre a temperaturas inferiores se comparado ao vidro TL2, livre de tensões mecânicas. Dessa forma, uma primeira constatação é que a tensão mecânica devido ao *quenching* desloca a temperatura de cristalização para baixas temperaturas.

As Figs. 3-A e 3-B mostram curvas de DSC para os vidros TL1 e TL2, respectivamente, para diferentes taxas de aquecimento (ϕ) e diferentes tamanhos de partículas. Nestas figuras estão indicadas a temperatura de transição vítrea (T_g) e

a temperatura do início da cristalização (T_x). A assimetria nos picos de cristalização sugere a cristalização de diferentes fases na matriz vítrea. A constatação prévia a partir dos resultados de DRX da formação de três fases cristalinas distintas nos vidros estudados permite associar o pico de cristalização observado como resultado da composição de três picos de cristalização distintos, cujas temperaturas máximas foram indicadas nas Figs. 3-A e 3-B por T_{p1} , T_{p2} e T_{p3} .

Na Fig. 3-A observa-se uma estreita dependência entre os picos de cristalização e a taxa de aquecimento e o tamanho de partículas do vidro TL1. Para o vidro com tamanho de partícula 63-75 μm a existência de três picos de cristalização fica evidenciada para a taxa de aquecimento de $\phi = 2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (curva IV). Ademais, para os vidros com tamanho de partículas $< 38 \mu\text{m}$ a presença de dois picos de cristalização é evidenciada para qualquer taxa de aquecimento. Portanto, a combinação de tamanho de partícula e taxa de aquecimento reflete fortemente sobre as curvas de DSC e evidenciam pelo menos a cristalização de três fases distintas no vidro TL1, resultado este suportado pelos estudos de DRX apresentados na Fig. 1-A. Quando uma técnica não-isotérmica é utilizada no estudo da cristalização de vidros o cuidado com o procedimento experimental é fundamental para que informações importantes sobre a

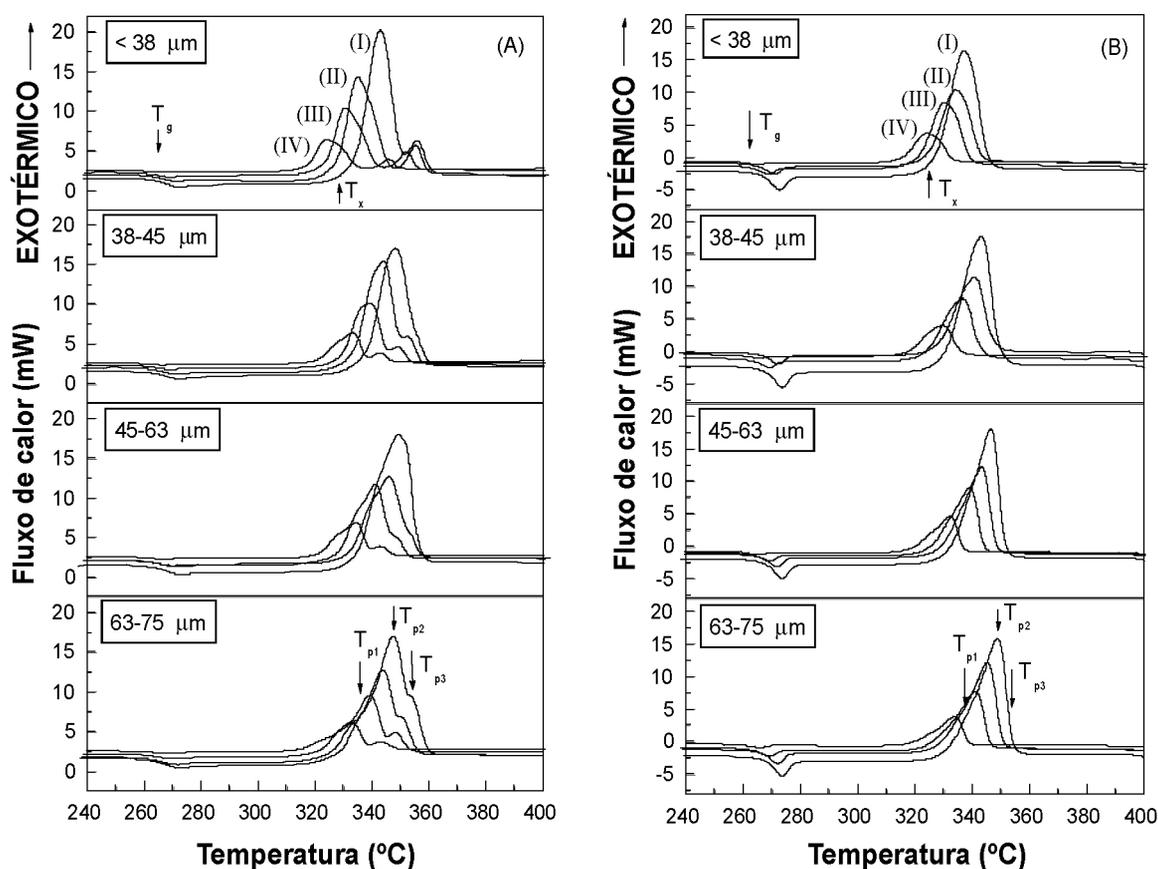


Figura 3: Curvas de DSC dos vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ em função de diferentes tamanhos de partícula e das seguintes taxas de aquecimento: $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (I), $7,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (II), $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (III) e $2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (IV). Os estudos foram realizados para os vidros TL1 (A) e TL2 (B).

[Figure 3: DSC curves of the $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ glasses as a function of different particle size and the following heating rate: $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (I), $7,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (II), $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (III) and $2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (IV). Studies were performed for both TL1 (A) and TL2 (B) glasses.]

cinética de cristalização não sejam negligenciadas. Por esta razão, o estudo aqui realizado levou em conta as possíveis variações nas curvas de DSC em função do tamanho de partícula e da taxa de aquecimento.

A Fig. 3-B mostra curvas de DSC para os vidros TL2 em função da taxa de aquecimento e de diferentes tamanhos de partículas. Observa-se uma diferença significativa entre as curvas de DSC apresentadas na Fig. 3-B, para os vidros TL2, e aquelas apresentadas na Fig. 3-A, para os vidros TL1. No vidro TL2, a cristalização das fases α -TeO₂, γ -TeO₂ e Li₂Te₂O₅ durante a varredura da curva DSC ocorrem a temperaturas muito próximas e como consequência um pico de cristalização mais simétrico em relação àquele obtido para o vidro TL1 é esperado, como de fato observado na Fig. 3-B. Como consequência, o decréscimo do tamanho de partícula não promoveu alterações consideráveis sobre a forma dos picos de cristalização dos vidros TL2.

As Tabelas I e II resumem os parâmetros térmicos dos vidros TL1 e TL2 em função do tamanho de partícula, obtidos a partir das curvas de DSC da Fig. 3, considerando a taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Comparando os valores de T_g e T_x dispostos em ambas as tabelas, vê-se que os valores de T_x sofrem algumas flutuações em função do tamanho de partículas e apresentam valores muito próximos para ambos

os vidros TL1 e TL2.

Os valores de T_g nas Tabelas I e II são muito próximos para os diferentes tamanhos de partículas de ambos os vidros, porém há uma ligeira tendência que os valores de T_g obtidos para os vidros TL1 sejam ligeiramente menores do que os valores obtidos para os vidros TL2. Em geral, os vidros que são sujeitos a elevadas taxas de resfriamento durante a preparação têm a transição vítrea T_g deslocada para altas temperaturas [12]. Portanto, a tendência observada é explicada considerando que vidro TL1, preparado em um molde de latão à temperatura ambiente, foi submetido a uma taxa de resfriamento menor do que o vidro TL2, preparado no mesmo molde previamente aquecido a 250 °C, durante o *quenching*.

Nas Tabelas I e II estão dispostos também os valores das temperaturas dos picos de cristalização T_{p1}, T_{p2} e T_{p3}, associados aos pontos máximos de funções *lorentzianas* usadas para ajustar os picos de cristalização de DSC apresentados na Fig. 3. Estes ajustes foram realizados computacionalmente pelo método dos mínimos quadrados usando três funções de Lorentz, associadas às três fases cristalinas observadas na Fig. 1. Para os valores tabelados observa-se que as temperaturas do pico de cristalização T_{p3} dos vidros TL1 são predominantemente maiores do

Tabela I - Resumo dos parâmetros térmicos do vidro TL1 em função do tamanho de partícula. Os parâmetros foram coletados a partir das curvas de DSC para a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

[Table I - Summary for thermal parameters of the TL1 glass as a function of particle size. The parameters were collected from DSC curves for $\phi = 10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ heating rate.]

Tamanho de partícula	T _g (°C)	T _x (°C)	Temperatura de pico (°C)			Energia (kJ.mol ⁻¹)		
			T _{p1}	T _{p2}	T _{p3}	E ₁	E ₂	E ₃
63-75 μm	264	328	338	347	353	255±4	282±6	385±8
45-63 μm	266	333	343	349	355	259±4	277±3	366±5
38-45 μm	266	337	344	348	356	257±6	276±3	333±5
< 38 μm	265	333	340	344	358	226±6	262±10	336±4

Tabela II: Resumo dos parâmetros térmicos do vidro TL2 em função de diferentes tamanhos de partícula. Os parâmetros foram coletados a partir das curvas de DSC para a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

[Table II: Summary for thermal parameters of the TL2 glass as a function of particle size. The parameters were collected from DSC curves for $\phi = 10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ heating rate.]

Tamanho de partícula	T _g (°C)	T _x (°C)	Temperatura de pico (°C)			Energia (kJ.mol ⁻¹)		
			T _{p1}	T _{p2}	T _{p3}	E ₁	E ₂	E ₃
63-75 μm	269	332	341	346	350	296±3	298±1	327±1
45-63 μm	269	332	340	344	347	292±1	296±1	324±1
38-45 μm	268	331	338	341	345	255±2	293±1	297±1
< 38 μm	268	326	334	337	341	246±3	289±1	293±1

que os valores observados para os vidros TL2, para todos os tamanhos de partículas. Por outro lado, os vidros TL1 e TL2 apresentam valores de T_{p1} e T_{p2} muito próximos para os diferentes tamanhos de partículas. Este resultado reforça o fato que duas estruturas distintas cristalizam-se a temperaturas muito próximas em ambas as matrizes vítreas e uma terceira estrutura cristaliza-se a uma temperatura ligeiramente diferente das duas primeiras.

A Fig. 4 mostra o gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$ para os três picos de cristalização nas curvas de DSC dos vidros TL1 e TL2, em função dos diferentes tamanhos de partículas. Comparando ambas as figuras, observa-se que os picos para o vidro TL1 estão mais bem definidos do que os picos observados para o vidro TL2. Os valores calculados para as energias de ativação foram também dispostos nas Tabelas I e II. A magnitude das energias de ativação obtidas

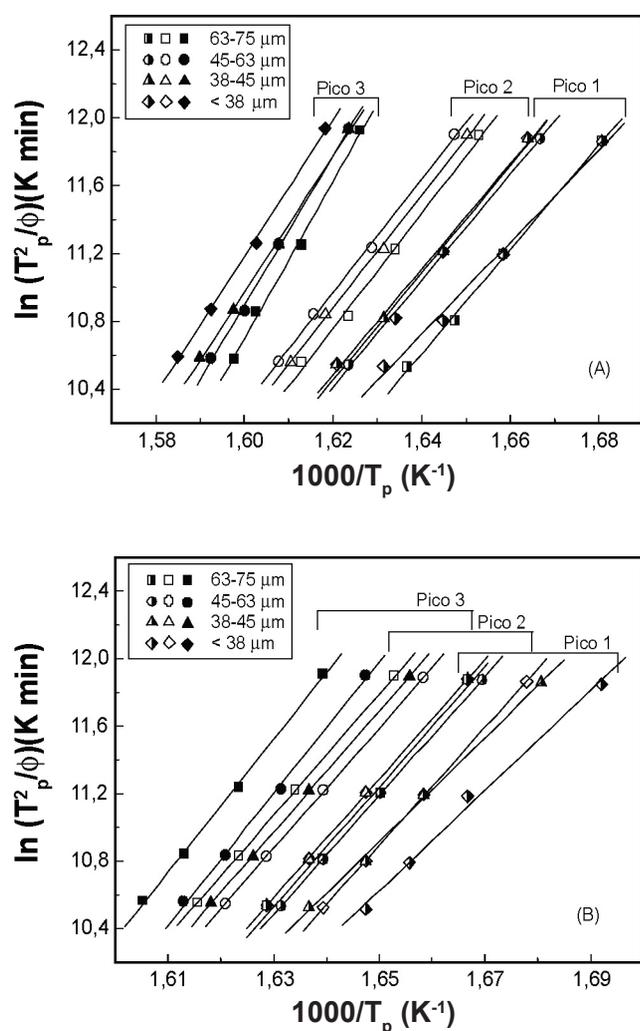


Figura 4: Gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1000/T_p$ para os vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ em função do tamanho de partícula, considerando três picos de cristalização para os vidros TL1 (A) e TL2 (B).

[Figure 4: Graphic of $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1000/T_p$ for tellurite $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ glasses as a function of particle size, considering three crystallization peaks for the TL1 (A) and TL2 (B) glasses.]

para ambos os vidros é comparada aos valores reportados na literatura para vidros teluretos $30\text{Li}_2\text{O}-70\text{TeO}_2$ [13, 14]. Considerando a seguinte seqüência de cristalização $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, sugerida pelo conjunto de análises para o vidro TL1, pode-se associar seqüencialmente as energias E_1 , E_2 e E_3 a estas fases cristalinas. Para ambos os vidros, um decréscimo nos valores das energias de ativação em função do decréscimo do tamanho de partícula foi observado nas Tabelas I e II. Compreende-se este comportamento peculiar considerando que para uma dada taxa de aquecimento em uma varredura por DSC partículas grandes têm maior resistência na transferência de calor quando comparadas com partículas menores. Conseqüentemente, valores mais baixos de energia de ativação são observados para vidros com menor tamanho de partículas.

Visando acrescentar informações ao estudo da cristalização usando a técnica de DSC, vidros com tamanhos de partículas de 63-75 μm foram selecionados e tratados termicamente a diferentes temperaturas para induzir a nucleação e a cristalização seletiva nos vidros estudados. Neste estudo, os vidros foram inicialmente tratados termicamente no interior do equipamento de DSC durante 20 minutos para temperaturas entre T_g e T_x . Imediatamente após cada tratamento térmico uma varredura completa de DSC foi realizada, sem remover o vidro do interior do aparato durante todo o processo.

A Fig. 5 mostra o comportamento dos picos de cristalização das curvas de DSC obtidas para os vidros TL1 e TL2 tratados termicamente a diferentes temperaturas, como descrito no parágrafo anterior. Na Fig. 5-A, a curva de DSC do vidro TL1 tratado a 244 $^\circ\text{C}$ exibe claramente a existência de três picos de cristalização, indicados por P_1 , P_2 e P_3 . Para o vidro TL1 tratado a 284 $^\circ\text{C}$, a curva de DSC mantém a mesma forma que o vidro tratado inicialmente a 244 $^\circ\text{C}$, indicando que nenhuma cristalização apreciável foi introduzida na matriz vítrea neste intervalo de temperatura. Os picos P_1 , P_2 e P_3 ainda estão presentes na curva de DSC para o vidro tratado a 294 $^\circ\text{C}$, porém o pico P_3 tornou-se claramente evidente como indicado na Fig. 5-A, sugerindo que o tratamento térmico a esta temperatura favorece ao aparecimento de uma quantidade suficiente de núcleos que induz a cristalização seletiva na matriz vítrea. Para o vidro TL1 tratado a 304 $^\circ\text{C}$, os picos P_2 e P_3 sofrem um ligeiro deslocamento para temperaturas mais baixas, 345 $^\circ\text{C}$ e 354 $^\circ\text{C}$ respectivamente, enquanto este efeito oculta o ombro associado ao pico P_1 . Aumentando-se a temperatura de tratamento térmico para 314 $^\circ\text{C}$, um pronunciado deslocamento foi observado em ambos os picos de cristalização P_2 e P_3 para 337 $^\circ\text{C}$ e 351 $^\circ\text{C}$, deslocamento este acompanhado por uma inversão nas intensidades dos picos. Esta inversão sugere que sob tais condições há a formação de um material parcialmente cristalizado. Tomando-se como referência os resultados de DRX apresentados na Fig. 1-A, a inversão nas intensidades dos picos P_2 e P_3 pode ser atribuída à cristalização das fases $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$ na matriz vítrea. Finalmente, para o vidro tratado a 319 $^\circ\text{C}$ a curva de DSC resultante apresenta um único pico de cristalização,

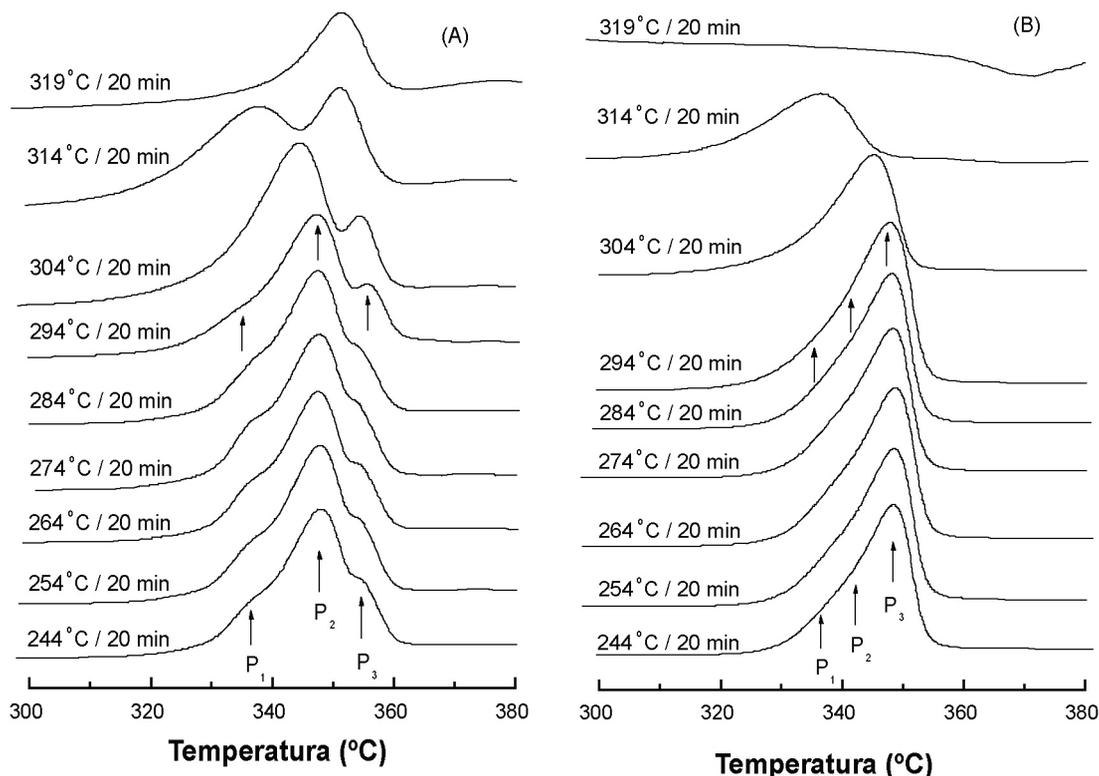


Figura 5: Curvas de DSC para os vidros teluretos 20Li₂O-80TeO₂ em função de temperaturas de nucleação para os vidros TL1 (A) e TL2 (B); taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Vidros com tamanho de partículas 63-75µm.

[Figure 5: DSC curves of TL1 (A) and TL2 (B) 20Li₂O-80TeO₂ glasses as a function of nucleation temperature. Particle size: 63-75 µm]

atribuído à formação da fase Li₂Te₂O₅.

O deslocamento observado na Fig. 5-A para baixas temperaturas para os picos de cristalização, em função do aumento da temperatura de tratamento térmico é compreensivo, considerando que o tratamento térmico aumenta a concentração de núcleos no vidro e conseqüentemente a probabilidade de cristalização no interior da matriz vítrea aumenta. Portanto, o deslocamento de T_p para temperaturas mais baixas é uma conseqüência direta da elevada concentração de núcleos no vidro. Por outro lado, a altura do pico de cristalização em uma curva de DSC é proporcional à concentração de núcleos na matriz vítrea [15]. Logo, o decréscimo na intensidade do pico P₂ para o vidro tratado a 314 °C é conseqüência da redução da quantidade de núcleos no interior da matriz vítrea devido à cristalização das fases γ-TeO₂ e α-TeO₂.

A Fig. 5-B mostra o conjunto de curvas de DSC para o vidro TL2 em função de diferentes temperaturas de nucleação. Para efeito de comparação, os vidros TL2 foram tratados termicamente nas mesmas condições dos vidros TL1. Como antevisto pelos resultados de DRX e FTIR, o comportamento da cristalização no vidro TL2 é substancialmente diferente do que aquele observado no vidro TL1, diferença essa corroborada a partir de uma comparação direta das curvas de DSC das Figs. 5-A e 5-B. Na Fig. 5-B, a indicação dos picos P₁, P₂ e P₃ foram atribuídas à cristalização de diferentes fases na matriz vítrea. As curvas de DSC para o vidro TL2

não apresentaram alterações substanciais na sua forma para os vidros tratados entre 244 °C e 294 °C, indicando que a estrutura da matriz vítrea não sofreu alterações perceptíveis para os vidros tratados neste intervalo de temperatura. Todavia, para os vidros tratados a 304 °C e 314 °C observou-se um deslocamento na temperatura de pico T_p para baixas temperaturas, acompanhado de uma redução na altura do pico de cristalização, indicando tratar-se de curvas de DSC de um material parcialmente cristalizado. A falta de uma resolução nos picos de cristalização das curvas de DSC das diferentes fases no vidro TL2 está associada ao fato que nesta matriz vítrea as energias de ativação das diferentes fases possuem valores muito próximos, conforme ilustrado na Tabela II. Deste modo, os picos de cristalização individuais se superpõem durante a varredura de DSC impedindo a separação do pico observado na Fig. 5-B. Finalmente, o pico de cristalização do vidro TL2 desaparece para um tratamento térmico a 319 °C, indicando que a matriz vítrea está completamente cristalizada ao final da varredura de DSC.

Vale destacar que o procedimento adotado neste trabalho no estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos, sob tensões mecânicas induzidas durante a preparação e considerando um rígido controle do tamanho de partículas ao usar a técnica de DSC, revelou a presença da fase cristalina γ-TeO₂ no vidro 20Li₂O-80TeO₂, não observada até então nesta matriz vítrea [16]. Naturalmente, os resultados provenientes da técnica de DSC foram suportados por

estudos adicionais de DRX e FTIR. A compreensão completa da cinética de cristalização no vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ motiva estudos complementares e requer informações adicionais de trabalhos que estão atualmente em andamento.

CONCLUSÃO

O estudo sistemático da estrutura de vidros $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$, usando de maneira combinada as técnicas de DRX, FTIR e DSC como ferramentas de investigação, revelou diferenças substanciais na formação de diferentes fases cristalinas no interior destes vidros preparados sob tensões mecânicas e livres de tensões mecânicas, induzidas durante o *quenching*. Os resultados sugerem a existência de uma hierarquia na cristalização do vidro preparado sob tensão mecânica (TL1), tal que as fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$ cristalizam-se prioritariamente antes da fase $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. Neste vidro, a existência das três fases cristalinas foi claramente explicitada considerando estudos de DSC sob diferentes tamanhos de partículas. Nos vidros livres de tensões mecânicas (TL2) não foi possível observar com clareza a seqüência de cristalização destas fases por apresentarem valores de energias de ativação muito próximas, porém os resultados também sugerem que as fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$ cristalizam-se antes da fase $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. Considerando a importância dessa matriz vítrea no contexto tecnológico atual, estudos estão em andamento para compreender a cinética de cristalização e determinar se a fase metaestável $\gamma\text{-TeO}_2$ pode ser considerada como uma ponte entre as fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ no vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro e à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por disponibilizar parte dos reagentes utilizados neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] A. K. Yakhkind, J. Am. Ceram. Soc. **49**, 12 (1966) 670.
- [2] H. Nasu, O. Matsushita, K. Kamiya, H. Kobayashi, K. Kubodera, J. Non-Cryst. Solids **124**, 2-3 (1990) 275.
- [3] R. A. Montani, M. Lévy, J. L. Souquet, J. Non-Cryst. Solids **149**, 3 (1992) 249.
- [4] J. J. Zhang, S. X. Dai, G. N. Wang, H. T. Sun, L. Y. Zhang, L. L. Hu, J. Luminescence **115**, 1-2 (2005) 45.
- [5] X. Feng, T. M. Monro, V. Finazzi, R. C. Moore, K. Frampton, P. Petropoulos, D. J. Richardson, Electronics Lett. **41**, 15 (2005) 835.
- [6] H. E. Kissinger, J. Res. Natl. Bur. Stand. **57**, 4 (1956) 217.
- [7] P. A. Thomas, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 25 (1988) 4611.
- [8] J. C. Champarnaud-Mersjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle-Mérjean, B. Frit, J. Phys. Chem. Solids **61**, 9 (2000) 1499.
- [9] O. Noguera, T. Merle-Mérjean, A. P. Mirgorodsky, M. B. Smirnov, P. Thomas and J. C. Champarnaud-Mersjard, J. Non-Cryst. Solids **330**, 1-3 (2003) 50.
- [10] G. Fuxi, Optical and Spectroscopic Properties of Glass, Springer, London (1992).
- [11] D. M. Korn, A. S. Pine, G. Dresselhaus, T. B. Reed, Phys. Rev. B **8**, 2 (1973) 768.
- [12] J. Zarzycki, Glasses and Vitreous State, Cambridge University Press, Cambridge (1982).
- [13] P. Balaya, C. S. Sunandana, J. Non-Cryst. Solids **162**, 3 (1993) 253.
- [14] I. Avramov, G. Guinev, A. C. M. Rodrigues, J. Non-Cryst. Solids **271**, 1-2 (2000) 12.
- [15] C. S. Ray, D. E. Day, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 2 (1990) 439.
- [16] M. Tatsumisago, S. I. Kato, T. Minami, Y. Kowada, J. Non-Cryst. Solids **192-193** (1995) 478.
(Rec. 21/10/2006, Ac. 13/07/2007)