



**COPPE/UFRJ**

**CINÉTICA DA CRISTALIZAÇÃO DE VIDROCERÂMICA FELDSPÁTICA  
REFORÇADA COM LEUCITA**

Marta Duarte da Fonseca

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2010

CINÉTICA DA CRISTALIZAÇÃO DE VIDROCERÂMICA FELDSPÁTICA  
REFORÇADA COM LEUCITA

Marta Duarte da Fonseca

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D.Sc.

---

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

---

Prof. Jo Dweck, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2010

Fonseca, Marta Duarte da

Cinética da Cristalização de Vidrocerâmica  
Feldspática Reforçada com Leucita/ Marta Duarte da Fonseca  
– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XII, 69 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 55-60.

1. Vidrocerâmica. 2. Nucleação da Leucita. 3.  
Crescimento da Leucita. 4. Análise Térmica Diferencial. I.  
Ogasawara, Tsuneharu. II. Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais. III. Título.

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Henrique e Ana Fonseca

Ao meu irmão, Henrique Duarte

Ao meu noivo, Carlos Roberto

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar ao meu lado dando-me saúde e força ao longo de todos estes anos.

A minha família e ao meu noivo, que sempre me apoiaram e compreenderam os momentos difíceis.

Ao Professor Tsuneharu Ogasawara, meu orientador, que me ajudou a chegar até aqui, pelos conhecimentos ensinados, pelas críticas e estímulos, pela paciência, pela confiança depositada em mim e por guiar o desenvolvimento desta Dissertação.

Ao Professor Flávio Teixeira da Silva, pela amizade e conhecimentos ensinados, colocando-se sempre a disposição para tirar qualquer dúvida em relação a esta Dissertação.

Ao Professor Jo Dweck, pela elucidação de algumas dúvidas.

Aos técnicos do laboratório de preparação de amostras, Nelson e Osvaldo, por toda ajuda e dedicação.

Agradeço aos muitos amigos que fiz na COPPE / PEMM dentro destes dois anos: Edilberto, George, Renata, Gabriela, Monique Nonato, Monique Osório, Bianca, Max, Érico, Gabriel, Fernanda, Shirleny, Lilian, Leonardo,...., enfim a todos que convivi durante este período.

Aos órgãos CNPq, CAPES e a estrutura do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM/COPPE/UFRJ, pelos recursos financeiros para a realização desta Dissertação de Mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## CINÉTICA DA CRISTALIZAÇÃO DE VIDROCERÂMICA FELDSPÁTICA REFORÇADA COM LEUCITA

Marta Duarte da Fonseca

Fevereiro/2010

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho consistiu no estudo da cinética da cristalização de vidrocerâmica feldspática reforçada com leucita. Deste modo, foi realizada a produção da frita utilizando como matéria-prima principal o feldspato Armil da região do Borborema-Seridó (RN/PB). Para obter a composição química da frita, que é dada por 56,5% SiO<sub>2</sub>, 20,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,2% K<sub>2</sub>O, 10,5% Na<sub>2</sub>O, 1,0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1% CaO e 0,7% CeO<sub>2</sub> (% em peso), foram acrescentadas quantidades adequadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e bórax ao feldspato Armil. A fusão da frita foi realizada em cadinho de alumina dentro do forno de mufla numa temperatura de 1200°C por 3h, seguida de resfriamento rápido em água gelada e moagem. As técnicas usadas na caracterização das fritas foram: difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A cinética de nucleação e crescimento de cristais de leucita na matriz vítrea foi investigada sob condições não-isotérmicas e isotérmicas utilizando um equipamento de análise térmica diferencial (DTA). As vidrocerâmicas obtidas nestes tratamentos térmicos foram caracterizadas por meio de DRX, que evidenciou somente a presença de leucita como fase cristalina na matriz vítrea, e MEV usado para determinar o tamanho médio e a fração volumétrica dos cristais por ceramografia quantitativa. Os valores da energia de ativação para a cristalização da leucita, parâmetro de Avrami e temperatura onde a taxa de nucleação é máxima foram determinados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CRYSTALLIZATION KINETICS OF FELDSPATHIC GLASS-CERAMICS REINFORCED  
WITH LEUCITE

Marta Duarte da Fonseca

February/2010

Advisor: Tsuneharu Ogasawara

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work consisted of the study on the crystallization kinetics of feldspathic glass-ceramics reinforced with leucite from a glass frit, using as main raw material the Armil feldspar from Borborema-Seridó, a region between Rio Grande do Norte and Paraíba, States at Northeast of Brazil. Appropriate amounts of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and borax were added to the Armil feldspar in order to obtain the desired chemical composition of the glass frit, which is given by 56.5%  $\text{SiO}_2$ , 20.0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11.2%  $\text{K}_2\text{O}$ , 10.5%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1.0%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0.1%  $\text{CaO}$  and 0.7%  $\text{CeO}_2$  (wt%). The melting of the glass frit was performed in a muffle furnace at  $1200^\circ\text{C}$  for 3h inside an alumina crucible, followed by iced-water quenching and grinding. The techniques used in the characterization of the glass frits were: X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The kinetics of nucleation and growth of leucite crystals in the glass-matrix was investigated under non-isothermal and isothermal conditions using differential thermal analysis (DTA). The glass-ceramics from these thermal treatments were characterized by XRD, and leucite was the only crystalline phase in glass-matrix. SEM was used to determine the average size and volume fraction of crystals by quantitative ceramography. The values of activation energy of leucite crystallization, Avrami parameter and the temperature where the nucleation rate is a maximum were determined.

# ÍNDICE

Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xii
1 – Introdução.....	1
2 – Revisão Bibliográfica.....	2
2.1 - Vidrocerâmica Feldspática Reforçada com Leucita.....	2
2.2 – Nucleação e Crescimento de Cristais.....	6
2.2.1 – Nucleação.....	6
2.2.1.1 – Nucleação Homogênea.....	7
2.2.1.2 – Nucleação Heterogênea.....	10
2.2.1.3 – Nucleação em Regime Não-Estacionário.....	12
2.2.2 – Crescimento de Cristais.....	13
2.2.2.1 – Crescimento Normal.....	14
2.2.2.2 – Crescimento por Discordâncias em Espiral.....	15
2.2.2.3 – Crescimento por Nucleação Superficial (“2D”).....	15
2.3 – Cinética de Cristalização.....	16
3 – Materiais e Métodos.....	20
3.1 – Materiais.....	20
3.2 – Métodos.....	21
3.2.1 – Produção das Fritas.....	21
3.2.2 – Produção das Vidrocerâmicas.....	23
3.2.2.1 – Tratamento Térmico sob Condições Não-Isotérmicas.....	24
3.2.2.2 – Tratamento Térmico sob Condições Isotérmicas.....	25
3.2.3 – Técnicas de Caracterização.....	25
3.2.4 – Determinação do Tamanho Médio e Fração Volumétrica de Leucita na Matriz Vítreo.....	28
3.2.5 – Análise Estatística.....	28
4 – Apresentação dos Resultados.....	29
4.1 – Caracterização da Frita.....	29
4.1.1 – Difração de Raios-X (DRX).....	29

4.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
4.1.3 – Análise Termogravimétrica (TGA).....	30
4.2 – Resultados da Análise Térmica Diferencial.....	31
4.2.1 – Tratamento Térmico sob Condições Não-Isotérmicas.....	32
4.2.1.1 – Difração de Raios-X (DRX).....	36
4.2.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
4.2.2 – Tratamento Térmico sob Condições Isotérmicas.....	37
4.2.2.1 – Difração de Raios-X (DRX).....	39
4.2.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
4.2.2.3 – Estudo da Influência do Tempo e da Temperatura de Nucleação no Tamanho e Fração Volumétrica da Leucita.....	43
5 – Discussão dos Resultados.....	50
6 – Conclusões.....	53
7 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	54
8 – Referências Bibliográficas.....	55
Anexo I.....	61
Anexo II.....	64

## Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama de fase $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4$ do sistema $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (% peso, °C) (LEVIN <i>et al.</i> , 1974).....	4
Figura 2 - Ciclo de processamento tempo em função da temperatura para cristalização controlada de uma vidrocerâmica (BARSOUM, 1997).....	5
Figura 3 – Curva esquemática para a variação de energia livre total versus o raio do núcleo (VERHOEVEN, 1975).....	8
Figura 4 – Formação de um núcleo cristalino sobre uma superfície plana (HÖLAND e BEALL, 2002).....	11
Figura 5 – Forno de mufla.....	22
Figura 6 – Moinho automático.....	23
Figura 7 – Equipamento de análise térmica diferencial (DTA).....	24
Figura 8 – Equipamento de análise termogravimétrica (TGA).....	26
Figura 9 – Difratorômetro de raios-X.....	27
Figura 10 – Difratograma de raios-X do pó de frita.....	29
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó de frita.....	30
Figura 12 - Análise termogravimétrica do pó de frita.....	31
Figura 13 - Curvas de DTA do pó de frita submetido a diferentes taxas de aquecimento: a. 2,5°C/min; b. 5°C/min; c. 10°C/min; d. 20°C/min.....	32
Figura 14 - Curvas de DTA normalizadas [altura do pico de cristalização ( $\delta T$ ) <sub>p</sub> versus temperatura] para diferentes taxas de aquecimento: a. 2,5°C/min; b. 5°C/min; c. 10°C/min; d. 20°C/min.....	33
Figura 15 - Gráfico de $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$ para as curvas de DTA normalizadas.....	34
Figura 16 - Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln\beta$ para as curvas de DTA normalizadas.....	35
Figura 17 - Difração de raios-X para o tratamento térmico da frita realizado em diferentes taxas de aquecimento.....	36
Figura 18 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea.....	37
Figura 19 - Gráfico da altura do pico de cristalização para diferentes temperaturas de nucleação com patamar de 30min.....	38

Figura 20 - Difração de raios-X para o tratamento térmico da frita realizado a diferentes temperaturas de nucleação.....	39
Figura 21 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a 200°C.....	40
Figura 22 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a 250°C.....	40
Figura 23 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a 300°C.....	41
Figura 24 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a 350°C.....	41
Figura 25 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a 400°C.....	42
Figura 26 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a: (a) 200°C; (b) 250°C; (c) 300°C; (d) 350°C; (e) 400°C, utilizando patamar de 1h.....	44
Figura 27 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a: (a) 200°C; (b) 250°C; (c) 300°C; (d) 350°C; (e) 400°C, utilizando patamar de 3h.....	46
Figura 28 – Curva de DTA do vidro feldspático.....	61
Figura 29 - Obtenção das propriedades térmicas como: $T_g$ (temperatura de transição vítrea), $T_i$ (temperatura de início de cristalização) e $T_f$ (temperatura final de cristalização).....	62
Figura - 30 Curva de DTA normalizada [altura do pico de cristalização ( $\delta T$ ) <sub>p</sub> versus temperatura] para taxa de aquecimento de 2,5°C/min.....	63
Figura - 31 Curva de DTA do pó de frita de vidro nucleado a 200°C.....	64
Figura - 32 Curva de DTA do pó de frita de vidro nucleado a 250°C.....	65
Figura - 33 Curva de DTA do pó de frita de vidro nucleado a 300°C.....	65
Figura - 34 Curva de DTA do pó de frita de vidro nucleado a 350°C.....	66
Figura - 35 Curva de DTA do pó de frita de vidro nucleado a 400°C.....	66
Figura - 36 Curva de DTA normalizada do pó de frita de vidro nucleado a 200°C.....	67
Figura - 37 Curva de DTA normalizada do pó de frita de vidro nucleado a 250°C.....	68
Figura - 38 Curva de DTA normalizada do pó de frita de vidro nucleado a 300°C.....	68
Figura - 39 Curva de DTA normalizada do pó de frita de vidro nucleado a 350°C.....	69
Figura - 40 Curva de DTA normalizada do pó de frita de vidro nucleado a 400°C.....	69

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição química do feldspato Armil.....	20
Tabela 2 - Composição química padrão da frita.....	21
Tabela 3 - Quantidade de matéria-prima utilizada na produção da frita.....	21
Tabela 4 - Temperaturas de pico para as curvas de DTA normalizadas para diferentes taxas de aquecimento.....	34
Tabela 5 - Tamanho médio e fração volumétrica para os cristais de leucita com patamar de 30min em cada temperatura de nucleação, seguido de aquecimento até 1100°C.....	43
Tabela 6 - Tamanho médio e fração volumétrica para os cristais de leucita com patamar de 1h nas temperaturas de nucleação, seguido de aquecimento até 1100°C.....	45
Tabela 7 - Tamanho médio e fração volumétrica para os cristais de leucita com patamar de 3h nas temperaturas de nucleação, seguido de aquecimento até 1100°C.....	47
Tabela 8 - Tabela de Análise de Variância (ANOVA).....	48
Tabela 9 – Teste de Tukey.....	49

# 1 – Introdução

Os materiais vidrocerâmicos são utilizados em diversas áreas devido as suas excelentes propriedades. Estes materiais são obtidos a partir da cristalização controlada de vidros, sendo que a leucita ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ) tem sido muito utilizada como uma importante fase cristalina para reforçar vidros feldspáticos.

A fabricação de uma vidrocerâmica envolve as etapas de produção do vidro por fusão de apropriadas matérias-primas, sua conformação e resfriamento e, em seguida, seu reaquecimento controlado para promover a sua cristalização. Esta última etapa é responsável pelo aumento da resistência mecânica, melhoria da dureza e da estabilidade química da vidrocerâmica (GORMAN e HILL, 2003).

No entanto, a transformação de vidro em vidrocerâmica ocorre em dois estágios, que envolvem a nucleação e o crescimento de cristais na matriz vítrea por meio de um tratamento térmico adequado (GORMAN e HILL, 2003). O estudo destas duas etapas é importante para desenvolver vidrocerâmicas com extraordinárias propriedades e aplicações (CABRAL *et al.*, 2003).

Um maior controle no regime de cristalização de vidros pode servir para controlar o tamanho dos cristais de leucita, fração volumétrica e morfologia, que influenciam nas propriedades dos materiais vidrocerâmicos (CATTELL *et al.*, 2006).

Um forte interesse pelo estudo da cinética de cristalização em vidros tem crescido durante os últimos anos (JAIN *et al.*, 2008), uma vez que o mesmo possibilita a otimização dos tratamentos térmicos de cristalização e a transformação de vidro em vidrocerâmica (FERREIRA e ZANOTTO, 2002). Além disso, a cinética de cristalização pode ser descrita através de modelos cinéticos apropriados, que propiciam a obtenção de seus parâmetros cinéticos.

Dentro deste contexto, a dissertação de mestrado proposta teve por finalidade investigar a cinética da cristalização de vidrocerâmica feldspática reforçada com leucita, destinada a próteses dentárias.

## 2 – Revisão Bibliográfica

### 2.1 – Vidrocerâmica Feldspática Reforçada com Leucita

Vidrocerâmica é um material policristalino, que contém uma fase vítrea residual, produzido a partir da cristalização controlada de vidros selecionados e preparados para este propósito, com diversas propriedades relevantes: elevada dureza, resistência à abrasão, resistência mecânica, resistência ao choque térmico, ótima durabilidade química e baixas condutividades térmica e elétrica (SILVEIRA *et al.*, 2007). Devido a estas propriedades, as vidrocerâmicas encontram várias aplicações nas áreas de vácuo, eletrônica, biomédica, entre outras (GOSWAMI *et al.*, 2007).

A utilização de vidrocerâmicas na odontologia foi originalmente proposta por MacCulloch em 1968, que usou um processo de modelamento vítreo contínuo com a finalidade de produzir dentes para próteses (ANUSAVICE, 2005).

Atualmente as vidrocerâmicas são uma opção atraente em restaurações dentárias, pois proporcionam a produção de materiais com translucidez, opalescência, brilho e coloração análogos aos dos dentes naturais (QUEIROZ, 2005).

A leucita ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ), um mineral alumino-silicato de potássio, tem sido usada como uma fase reforçante em algumas composições para restaurações dentárias (DENRY *et al.*, 1998). Este mineral possui um elevado coeficiente de expansão térmica e apresenta uma transformação polimórfica (de estrutura cúbica para tetragonal) acompanhada por uma variação expressiva em seu volume (ONG *et al.*, 2000). Além disso, o conteúdo de leucita presente na vidrocerâmica feldspática melhora as suas propriedades mecânicas (SOUZA *et al.*, 2007).

Segundo SOUZA *et al.* (2007), o coeficiente de expansão térmica para a leucita tetragonal varia entre  $22,3 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  e  $25 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  (25-400 $^{\circ}C$ ) e para a leucita cúbica é de  $21,5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  (400-700 $^{\circ}C$ ). No entanto, a mudança de fase reversível de leucita cúbica para tetragonal acontece por volta de 605-625 $^{\circ}C$  (CATTELL *et al.*, 2005). A cristalização da leucita tetragonal na matriz vítrea é favorável, visto que aumenta suficientemente o

coeficiente de expansão térmica da vidrocerâmica a um ótimo nível de forma a permitir uma eficiente ligação com o substrato metálico. Além disso, a diferença em expansão térmica que existe entre os cristais de leucita tetragonal e a matriz vítrea ( $8,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) propicia uma tensão tangencial compressiva ao redor dos cristais, sendo esta responsável por um notável reforço no material, reduzindo, deste modo, a propagação de trincas (CATTELL *et al.*, 2005).

A leucita pode ser produzida através da fusão incongruente do feldspato potássico ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), quando o mesmo é aquecido a temperaturas entre  $1150^{\circ}\text{C}$  e  $1530^{\circ}\text{C}$ , de acordo com o diagrama de fase  $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4$  do sistema  $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (figura 1). A fusão incongruente é o processo onde o material se funde formando uma fase líquida e uma nova fase cristalina (leucita) (ANUSAVICE, 2005, ONG *et al.*, 2000), cuja temperatura de fusão situa-se em torno de  $1693^{\circ}\text{C}$  (HASHIMOTO *et al.*, 2005). Estudos indicam que vidros feldspáticos compostos de uma quantidade entre 11-12% de  $\text{K}_2\text{O}$  resultam em uma significativa cristalização da leucita (CATTELL *et al.*, 2005, ONG *et al.*, 2000). Logo, a quantidade destes cristais é governada pelo conteúdo de  $\text{K}_2\text{O}$  na frita, pela temperatura e pelo tempo de tratamento térmico (ONG *et al.*, 2000).

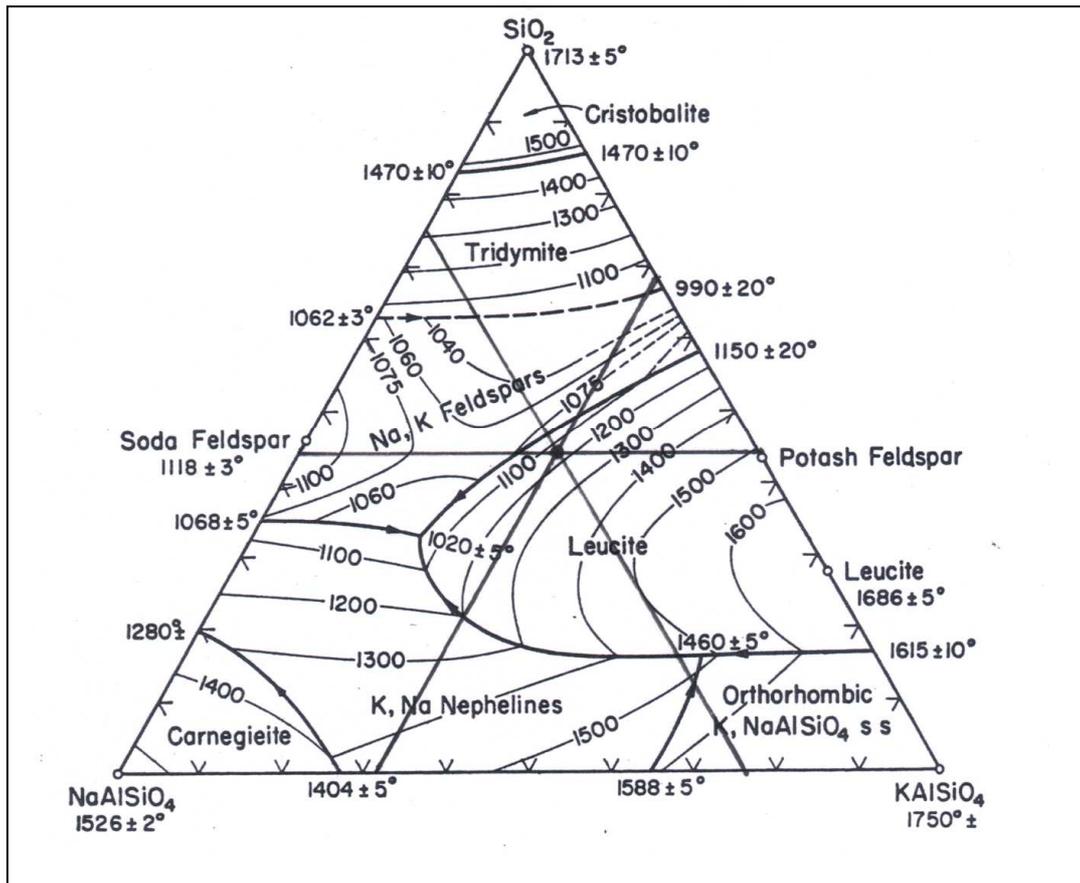


Figura 1 - Diagrama de fase  $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4$  do sistema  $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (% peso, °C) (LEVIN *et al.*, 1974). A região assinalada (●) no diagrama corresponde à composição química da frita feldspática utilizada na produção da vidrocerâmica.

A cristalização é obtida através de tratamentos térmicos adequados. A seqüência de tratamentos térmicos para a obtenção de uma vidrocerâmica está apresentada na figura 2.

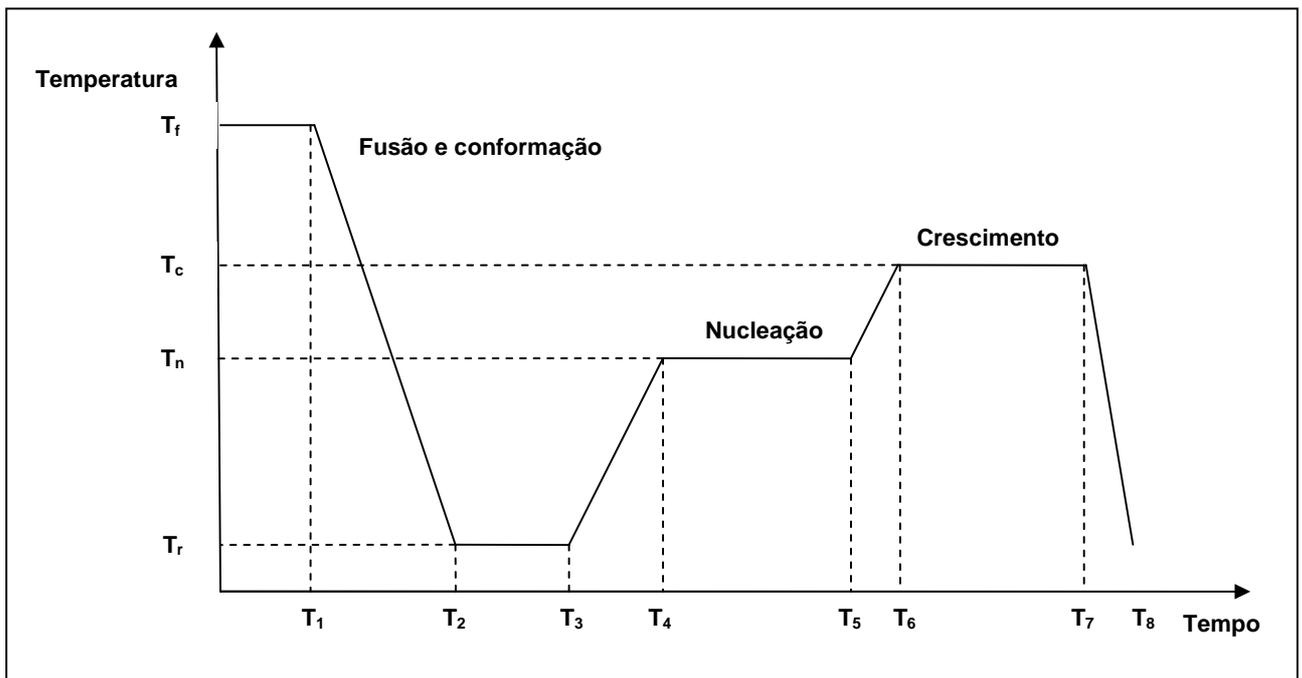


Figura 2 - Ciclo de processamento tempo em função da temperatura para cristalização controlada de uma vidrocerâmica (BARSOUM, 1997).

Por meio deste gráfico pode-se observar que, após as operações de fusão e de conformação, a taxa de resfriamento durante o processo de produção do vidro é rápida o suficiente para evitar qualquer vestígio de cristalização. Depois de ser solidificado, o vidro é aquecido até uma temperatura suficientemente alta para alcançar uma ampla taxa de nucleação. Logo após a nucleação, a temperatura é elevada até um ponto onde ocorre o crescimento de partículas da fase cristalina (BARSOUM, 1997). No estudo realizado por TOSIC *et al.* (2002) para cristalização de leucita num vidro feldspático, a faixa de temperatura utilizada para nucleação volumétrica, sob condições isotérmicas, foi de 655 ou 675°C, por 600 minutos, seguido de crescimento dos cristais numa faixa de temperatura de 870 a 1100°C durante um tempo de 15 a 600 minutos dependendo da temperatura.

De acordo com ANUSAVICE (2005), as partículas cristalinas oriundas do processo de cristalização têm a finalidade de interromper a propagação de trincas no material quando uma força intra-oral for aplicada, aumentando, assim, sua resistência mecânica e tenacidade. Segundo MACKERT *et al.* (2001), diâmetros de partículas de leucita menores que 4  $\mu\text{m}$  podem minimizar as microtrincas em porcelanas dentárias. No estudo realizado

por CATTELL *et al.* (2001), a distribuição de tamanho de grão de leucita foi de 1,24  $\mu\text{m}$ , o que resultou numa diminuição da quantidade de microtrincas na matriz vítrea.

Estudos indicam que a fração volumétrica de leucita numa porcelana dentária varia de 17 a 45% de leucita tetragonal na matriz vítrea (CATTELL *et al.*, 2005).

A cristalização de vidros proporciona várias possibilidades de modelar propriedades específicas em novos materiais vidrocerâmicos. Do ponto de vista estrutural, uma vidrocerâmica de alta qualidade requer uma microestrutura formada por pequenos grãos. Isto pode ser alcançado por meio de uma nucleação homoganeamente disseminada na matriz vítrea, que acontece em muitos sistemas de silicatos quando submetidos a um resfriamento controlado (TOSIC *et al.*, 2002).

Vários autores, como CATTELL *et al.* (2005) e HÖLAND *et al.* (1995), dão ênfase à importância do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como agente nucleante. De acordo com eles, ocorre uma significativa cristalização de leucita quando há uma elevada concentração de  $\text{TiO}_2$  (4-8% em peso). Outro óxido que também é utilizado como agente nucleante é o  $\text{CeO}_2$ .

Segundo CATTELL *et al.* (2005), a nucleação e cristalização do vidro de aluminossilicato são importantes para o estudo e controle da morfologia da leucita, bem como da sua distribuição, fração volumétrica e expansão térmica que influenciam na característica e resistência mecânica dessas vidrocerâmicas.

## **2.2 – Nucleação e Crescimento de Cristais**

### **2.2.1 - Nucleação**

A nucleação é a etapa que compreende o surgimento de núcleos, os quais são capazes de crescer. Existem dois tipos de nucleação: homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea refere-se a uma nucleação no volume da amostra, porém a mesma é menos provável de acontecer, visto que há necessidade de criação da superfície dos núcleos homogêneos, o que significa aumento de energia livre do sistema reacional, exigindo uma grande supersaturação (ou super-resfriamento) como força motriz necessária para a sua

ocorrência. Por sua vez, a nucleação heterogênea, que ocorre em sítios pré-existentes (externa do próprio vidro ou pertencente a uma fase sólida independente como a parede do recipiente do vidro ou de inclusões sólidas no vidro ou sementes propositadamente introduzidas no vidro) necessita, desta maneira, de uma energia menor para a formação de núcleos. Por isto, a nucleação heterogênea é mais freqüente (NASCIMENTO, 2004).

### 2.2.1.1 – Nucleação Homogênea

Ao se formar a fase mais estável (cristalina) na fase vítrea, uma certa quantidade de energia livre, ou energia livre de cristalização ( $\Delta G_v$ ), que é a diferença de energia livre volumétrica entre a fase original e a fase nucleada, é liberada. Para que a formação da fase cristalina ocorra  $\Delta G_v$  deve ser negativo, determinando uma condição de estabilidade. Supondo que o núcleo possui uma geometria esférica com raio  $r$ , a criação da interface entre as duas fases possui uma energia livre interfacial  $\sigma$ , que é positiva e está relacionada a essa fronteira. Neste caso, a contribuição de energia é o produto de  $\sigma$  com a área de superfície do núcleo (QUEIROZ, 2005). Assim, a variação de energia livre total é dada pela seguinte expressão (QUEIROZ, 2005, SHELBY, 2004):

$$\Delta G_N = \frac{4}{3}\pi.r^3\Delta G_v + 4\pi.r^2\sigma \quad (\text{I})$$

sendo que  $\Delta G_v$  pode ser expressa por (CABRAL *et al.*, 2004, SHELBY, 2004):

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G}{V_m} \quad (\text{II})$$

onde  $\Delta G$  é a energia livre por mol e  $V_m$  é o volume molar da fase cristalina.

Um gráfico com a variação da energia livre total versus o raio do núcleo é mostrado na figura 3.

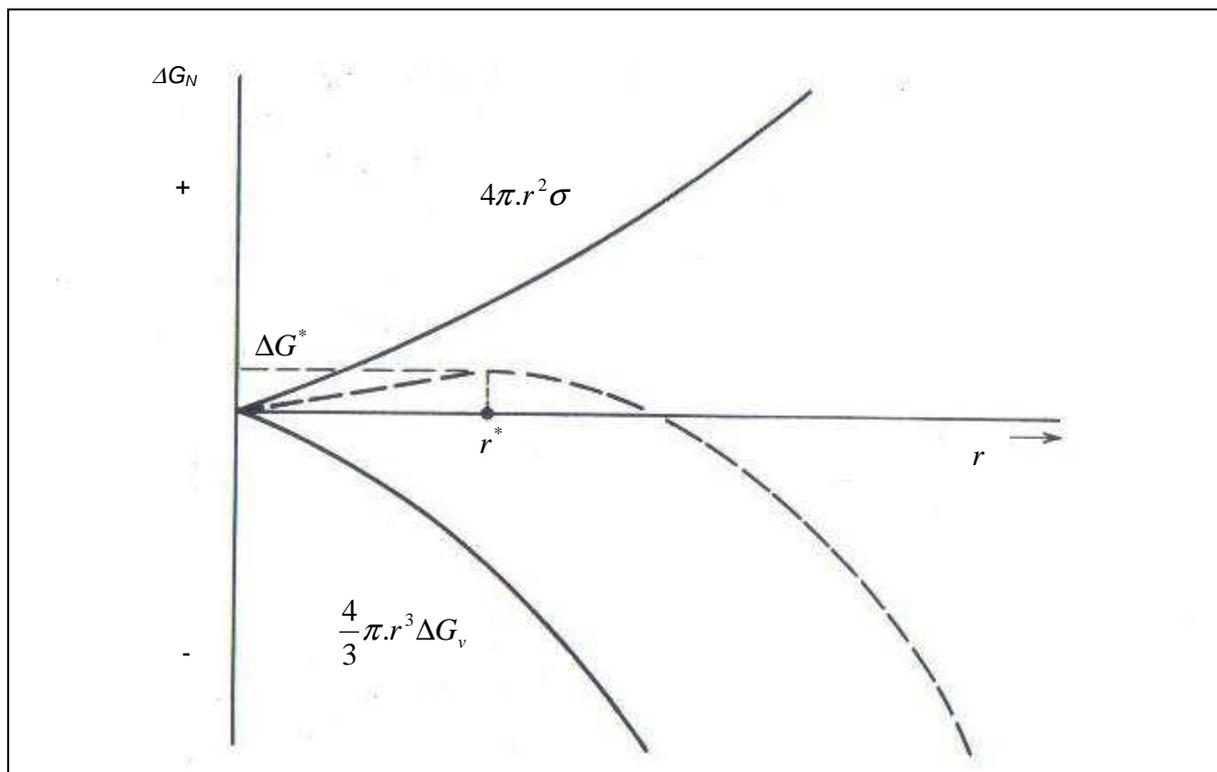


Figura 3 - Curva esquemática para a variação de energia livre total versus o raio do núcleo (VERHOEVEN, 1975).

Na figura 3 pode-se observar que, para a curva associada ao primeiro termo da equação (I), a energia livre (negativa) diminui com o cubo do raio. Por outro lado, na curva correspondente ao segundo termo da mesma equação, a energia livre aumenta com o quadrado do raio. Portanto, a curva relativa à soma desses dois termos num primeiro instante aumenta, passa por um valor máximo e, em seguida, diminui. Isto significa que, quando uma partícula sólida começa a se constituir como um aglomerado, a sua energia livre cresce. Se esse aglomerado atingir um tamanho equivalente ao do raio crítico  $r^*$ , o crescimento continuará e a energia livre diminuirá. No entanto, um aglomerado que possui um raio menor do que o raio crítico irá encolher e se redissolver. A partícula com raio maior do que o raio crítico é chamada de núcleo. Todavia, a partícula subcrítica é conhecida como embrião (BARSOUM, 1997, VERHOEVEN, 1975).

Pode-se observar também que existe uma energia livre crítica (energia livre necessária para a formação de um núcleo estável)  $\Delta G^*$  ou barreira termodinâmica. As coordenadas deste ponto podem ser adquiridas derivando-se a equação (I) em relação a  $r$ ,

depois igualando-se a zero e, então resolvendo-se para  $r = r^*$ . Em seguida, este resultado é substituído na equação (I). Deste modo, obtém-se as seguintes expressões (SHELBY, 2004):

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (\text{III})$$

e

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (\text{IV})$$

Segundo ZANOTTO e JAMES (1985), a taxa de nucleação é dada pela equação:

$$I = N_v v_0 \exp\left[-\frac{(\Delta G_D + \Delta G^*)}{k_B T}\right] \quad (\text{V})$$

onde  $N_v$  é o número de unidades estruturais da fase cristalizada por unidade de volume do líquido [em vidros, líquido = vidro acima da temperatura de transição vítrea],  $v_0$  é a frequência de vibração fundamental da rede e  $\Delta G_D$  é a barreira cinética para a nucleação, ou a energia livre de ativação para a nucleação (difusão).

Sendo o transporte de matéria via interface núcleo-matriz controlado pela difusão,  $\Delta G_D$  pode ser dado em termos do coeficiente de difusão efetivo  $D$  através da relação (ZANOTTO e JAMES, 1985):

$$D = v_0 \lambda^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (\text{VI})$$

onde  $\lambda$  é a distância de salto, ou salto atômico da ordem do parâmetro de rede do cristal,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

Se o coeficiente de difusão estiver relacionado com a viscosidade ( $\eta$ ), este pode ser expresso por meio da equação de Stokes-Einstein (BARSOUM, 1997, ZANOTTO e JAMES, 1985):

$$D_{\eta} = \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta} \quad (\text{VII})$$

Combinando-se as equações (V), (VI) e (VII), obtém-se (SHELBY, 2004, ZANOTTO e JAMES, 1985):

$$I = \frac{N_v k_B T}{3\pi\lambda^3 \eta} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (\text{VIII})$$

Esta é a equação para a taxa de nucleação homogênea estacionária.

### 2.2.1.2 – Nucleação Heterogênea

A nucleação heterogênea acontece em sítios preferenciais, como: inclusões, contornos de fases, discordâncias ou partículas de impurezas presentes no material (NASCIMENTO, 2004). Mas, como dito anteriormente, este tipo de nucleação ocorre em superfícies ou interfaces.

A figura 4 ilustra a nucleação de uma partícula sólida (núcleo cristalino) a partir de uma fase líquida (líquido super-resfriado, no caso do vidro) sobre uma superfície plana.

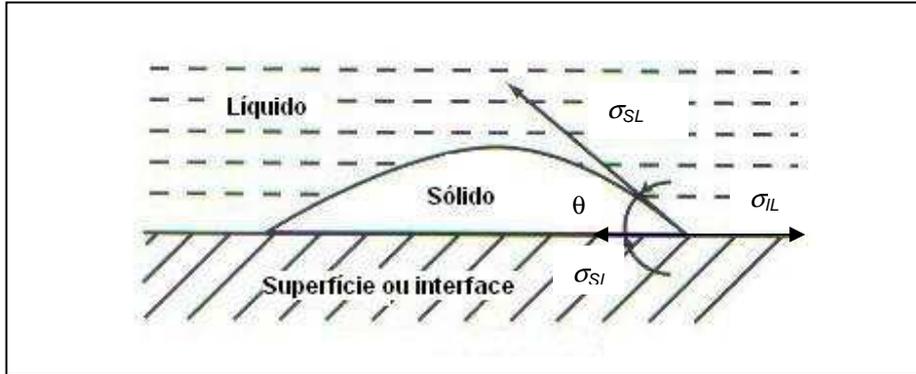


Figura 4 - Formação de um núcleo cristalino sobre uma superfície plana (HÖLAND e BEALL, 2002).

As energias interfaciais que existem entre as fronteiras são: sólido-líquido  $\sigma_{SL}$ , sólido-interface  $\sigma_{SI}$  e interface-líquido  $\sigma_{IL}$ .

Tendo  $\theta$  como ângulo de contato, o equilíbrio onde as três superfícies se encontram é dado por (HÖLAND e BEALL, 2002, VERHOEVEN, 1975):

$$\sigma_{IL} = \sigma_{SI} + \sigma_{SL} \cos \theta \quad (\text{IX})$$

De acordo com HÖLAND e BEALL (2002) e VERHOEVEN (1975), a barreira termodinâmica para a nucleação heterogênea é expressa por:

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* f(\theta) \quad (\text{X})$$

onde:

$$f(\theta) = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (\text{XI})$$

e

$$r^* = -\frac{2\sigma_{SL}}{\Delta G_v} \quad (\text{XII})$$

Deste modo, pode-se notar que o raio crítico para a nucleação heterogênea é o mesmo que para a homogênea, pois  $\sigma_{SL}$  é a mesma energia de superfície que  $\sigma$  (VERHOEVEN, 1975). Contudo, a barreira termodinâmica para a nucleação heterogênea é menor do que a barreira termodinâmica homogênea, visto que  $f(\theta) \leq 1$  para  $0 \leq \theta \leq \pi$  (NASCIMENTO, 2004).

Assim, a taxa de nucleação heterogênea é dada pela seguinte equação (BARSOUM, 1997):

$$I = N_s v_0 \exp\left[-\frac{(\Delta G_D + \Delta G_{het}^*)}{k_B T}\right] \quad (\text{XIII})$$

onde  $N_s$  é o número de unidades estruturais do líquido em contato com o substrato por unidade de área.

### 2.2.1.3 – Nucleação em Regime Não-Estacionário

No caso da nucleação em regime não-estacionário existe um tempo conhecido como tempo de indução para nucleação ( $\tau$ ), que é uma escala de tempo característica necessária para estabelecer as condições de regime estacionário para formar aglomerados de tamanhos críticos (FOKIN *et al.*, 2008). Ou seja, a nucleação em regime estacionário somente é atingida depois desse tempo de indução para a nucleação (NASCIMENTO, 2004).

Então, a taxa de nucleação para o regime não-estacionário pode ser expressa pela equação de Collins-Kashchiev apresentada por FOKIN *et al.* (2008) como:

$$I'(t) = I \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (\text{XIV})$$

onde  $I$  é a taxa de nucleação no regime estacionário e  $t$  é o tempo.

A expressão para a dependência em relação ao tempo do número de núcleos supercríticos por unidade de volume,  $N(t)$ , é obtida integrando-se a equação (XIV):

$$\frac{N(t)}{I\tau} = \left[ \frac{t}{\tau} - \frac{\pi^2}{6} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (\text{XV})$$

Para tempos suficientemente longos,  $t \gg \tau$ , a relação pode ser escrita da seguinte maneira (FOKIN *et al.*, 2008):

$$N(t) = I \left( t - \frac{\pi^2}{6} \tau \right) \quad (\text{XVI})$$

Pode-se estimar experimentalmente  $\tau$  utilizando o período de indução para a nucleação ( $\tau_{ind}$ ), dado pela equação:

$$\tau_{ind} = \frac{\pi^2}{6} \tau \quad (\text{XVII})$$

### 2.2.2 – Crescimento de Cristais

Após a nucleação começa a etapa de crescimento de cristais, ou seja, esta etapa ocorre quando o embrião ultrapassa o raio crítico ( $r^*$ ) tornando-se um núcleo estável.

Segundo FOKIN *et al.* (2005), existem três modelos fenomenológicos utilizados para descrever o processo de crescimento de cristais, que são baseados no tipo de interface líquido-cristal. Estes modelos são:

- (a) crescimento normal (ou contínuo);
- (b) crescimento por discordâncias em espiral;
- (c) crescimento por nucleação superficial (“2D”).

Tais modelos de crescimento são importantes e serão descritos a seguir.

### 2.2.2.1 – Crescimento Normal

Neste modelo, presume-se a interface como rugosa em escala atômica e todos os sítios na mesma são ativos para o crescimento, de forma que a taxa de crescimento é determinada pela taxa com que os átomos saltam através da interface (BARSOUM, 1997).

Assim, a taxa de crescimento de cristais é dada pela seguinte equação (FOKIN *et al.*, 2005, NASCIMENTO, 2004):

$$u = \lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right] \quad (\text{XVIII})$$

onde  $v_0$  é a frequência de salto fundamental,  $R$  é a constante dos gases e  $\Delta G$  é a força motriz termodinâmica.

O crescimento normal é um modelo no qual os átomos podem ser adicionados ou retirados da interface. Neste caso, os processos moleculares individuais são considerados como simples processos de ativação por saltos e o número de sítios ativos não se modifica consideravelmente com a temperatura  $T$  (NASCIMENTO, 2004).

Presumindo que as barreiras  $\Delta G$  e  $\Delta G_D$  possuem a mesma ordem de grandeza e que as frequências de salto possuem a mesma natureza dos processos de difusão, tem-se a seguinte relação (NASCIMENTO *et al.*, 2004):

$$u = \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right] \quad (\text{XIX})$$

sendo

$$D_u = \lambda^2 v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \quad (\text{XX})$$

onde  $D_u$  é o coeficiente de difusão efetivo.

### 2.2.2.2 – Crescimento por Discordâncias em Espiral

Neste modelo, supõe-se que a interface é lisa, porém é imperfeita em escala atômica. O crescimento ocorre em sítios gerados pelas discordâncias em espiral que interceptam a interface (BARSOUM, 1997).

De acordo com NASCIMENTO *et al.* (2004), a taxa de crescimento dos cristais é dada pela seguinte expressão:

$$u = f \frac{D_u}{\lambda} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right] \quad (\text{XXI})$$

onde  $f$  é a fração de sítios preferenciais de crescimento, sendo expressa pela relação (BARSOUM, 1997, FOKIN *et al.*, 2005):

$$f \approx \frac{\Delta T}{2\pi T_m} \quad (\text{XXII})$$

onde  $\Delta T$  é o resfriamento a partir da temperatura de fusão  $T_m$ , que possui a seguinte equação:

$$\Delta T = T_m - T \quad (\text{XXIII})$$

### 2.2.2.3 – Crescimento por Nucleação Superficial (“2D”)

No modelo de crescimento por nucleação superficial (“2D”), a interface é considerada atômica e livre de defeitos. Este fato acontece pela formação e crescimento de um núcleo bidimensional na interface, até o momento em que esta seja revestida (NASCIMENTO, 2004).

A taxa de crescimento é descrita pela relação (BURGNER e WEINBERG, 2001):

$$u = Cv_0 \exp\left(-\frac{B}{T\Delta G}\right) \quad (\text{XXIV})$$

onde  $C$  e  $B$  são funções do tempo requerido para a formação dos núcleos em relação ao tempo necessário para sua propagação através da interface (HÖLAND e BEALL, 2002).

### 2.3 – Cinética de Cristalização

O estudo cinético é importante para a otimização dos tratamentos térmicos de cristalização e a transformação de vidro em vidrocerâmica (FERREIRA e ZANOTTO, 2002). Neste sentido, a cinética de cristalização é estudada através de dados provenientes das medidas de análise térmica, como o DTA. Estas medidas são realizadas por meio de métodos isotérmicos e não-isotérmicos (CHENG, 1999).

A cinética de cristalização pode ser descrita pela teoria formulada por Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK) (CABRAL *et al.*, 2003). Este modelo cinético pode ser aplicado tanto em condições isotérmicas quanto em condições não-isotérmicas (LIGERO *et al.*, 1991).

De acordo com esta teoria, sob condições isotérmicas, a fração cristalizada ( $x$ ) é escrita como uma função do tempo  $t$  e possui a seguinte relação (LIGERO *et al.*, 1991, SVADLÁK *et al.*, 2008):

$$x = 1 - \exp\left[-(Kt)^n\right] \quad (\text{XXV})$$

onde  $n$  é o parâmetro de Avrami, que proporciona informações sobre o tipo de nucleação e crescimento de cristais e  $K$  é uma constante de taxa de reação que tem uma dependência em relação à temperatura do tipo da equação de Arrhenius, sendo expressa por (LIGERO *et al.*, 1991):

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{XXVI})$$

onde  $K_0$  é o fator de frequência,  $E$  é a energia de ativação efetiva e  $T$  é a temperatura.

A equação para taxa de cristalização pode ser obtida pela diferenciação em relação ao tempo da equação (XXV):

$$\frac{dx}{dt} = Kn(1-x)[- \ln(1-x)]^{n-1/n} \quad (\text{XXVII})$$

Segundo LIGERO *et al.* (1991) e SVADLÁK *et al.* (2008), essas equações podem ser aplicadas em experimentos realizados sob condições não-isotérmicas considerando-se algumas suposições, tais como:

- a taxa de crescimento da nova fase é controlada pela temperatura e é independente do tempo;
- nucleação homogênea ou heterogênea é distribuída de forma aleatória.

Aplicando-se o logaritmo neperiano na equação (XXVII), obtém-se:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[k_0 f(x)] - \frac{E}{RT} \quad (\text{XXVIII})$$

onde

$$f(x) = n(1-x)[- \ln(1-x)]^{n-1/n} \quad (\text{XXIX})$$

A equação (XXVIII) mostra que existe uma relação linear entre  $\ln(dx/dt)$  e  $1/T$  para  $x$  constante. Deste modo, o coeficiente angular desta reta fornece o valor para a energia de ativação do processo de cristalização (LIGERO *et al.*, 1991).

No intervalo de fração cristalizada, verifica-se que:

$$\ln[K_0 f(x) = C] \quad (\text{XXX})$$

onde  $C$  é uma constante.

Utilizando a equação (XXX) para dois valores de fração cristalizada,  $x_1$  e  $x_2$ , tem-se:

$$\ln[K_0 f(x_1)] = \ln[K_0 f(x_2)] \quad (\text{XXXI})$$

Substituindo na equação (XXXI) a equação (XXIX), obtém-se a relação para calcular o parâmetro de Avrami (LIGERO *et al.*, 1991):

$$n = \ln \left[ \frac{\ln(1-x_2)}{\ln(1-x_1)} \right] / \ln \left[ \frac{(1-x_2)\ln(1-x_2)}{(1-x_1)\ln(1-x_1)} \right] \quad (\text{XXXII})$$

Assim, o fator de frequência ( $K_0$ ) pode ser calculado por meio da equação (XXX) substituindo-se os valores de  $n$  e  $C$  encontrados e usando qualquer um dos valores de fração cristalizada, que estejam dentro do intervalo de constância da função  $K_0 f(x)$ .

Uma outra possibilidade de analisar a cinética de cristalização em condições não-isotérmicas é através do método de Kissinger (TOSIC *et al.*, 2002). Este modelo permite calcular a energia de ativação para a cristalização e a equação pode ser escrita da seguinte maneira (ZHANG *et al.*, 2007):

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_p^2} \right) = -\frac{E}{RT_p} + C \quad (\text{XXXIII})$$

onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento,  $T_p$  é a temperatura do pico de cristalização e  $C$  é uma constante.

O gráfico de  $\ln(\beta/T_p^2)$  versus  $1/T_p$  é uma linha cuja inclinação corresponde a energia de ativação.

Aplicando algumas modificações para o método de Kissinger, o parâmetro de Avrami,  $n$ , pode ser calculado a partir da equação (AUGIS e BENNET, 1978):

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \cdot \frac{T_p^2}{(E/R)} \quad (\text{XXXIV})$$

onde  $\Delta T$  é um intervalo de temperatura correspondente à largura do pico de cristalização na metade da sua altura. O valor de  $n$  sugere o mecanismo de cristalização predominante no vidro. Um valor de  $n$  próximo de 1 indica uma cristalização superficial, enquanto um valor próximo de 3 denota uma cristalização volumétrica. Ou seja, um pico largo (grande  $\Delta T$  e  $n$  pequeno) significa uma cristalização superficial e um pico de cristalização estreito ( $\Delta T$  pequeno e  $n$  grande) implica numa cristalização volumétrica (RAY e DAY, 1990).

O parâmetro de Avrami também pode ser determinado por meio do método descrito por Ozawa, que pode ser visto na equação XXXV (BANSAL *et al.*, 1983, KARAMANOV *et al.*, 2000):

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln[k(T - T_o)] - n \ln \beta \quad (\text{XXXV})$$

Esta relação permite obter o parâmetro de Avrami através do coeficiente angular do gráfico  $\ln[-\ln(1-x)]$  versus  $\ln \beta$ . Neste caso, a fração cristalizada ( $x$ ), a uma temperatura qualquer  $T$  é determinada pela razão (PRATAP *et al.*, 2004):

$$x = \frac{A}{A_o} \quad (\text{XXXVI})$$

onde  $A_o$  é a área total sob o pico de cristalização compreendido entre a temperatura onde a cristalização foi iniciada ( $T_i$ ) e onde a cristalização é completada ( $T_f$ ) e  $A$  é a área parcial que fica entre a temperatura inicial e uma temperatura ( $T$ ) qualquer, localizada entre  $T_i$  e  $T_f$ .

## 3 – Materiais e Métodos

### 3.1 – Materiais

Para a produção dos pós de frita foi utilizado, como matéria-prima principal, o feldspato da Mineração Armil oriundo da região Borborema-Seridó. A composição química deste feldspato está descrita na tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do feldspato Armil.

<b>Componentes</b>	<b>% em peso</b>
SiO <sub>2</sub>	66,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,00
Na <sub>2</sub> O	5,90
K <sub>2</sub> O	5,50
CaO	0,26
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,34
Rb <sub>2</sub> O	0,07
NiO	0,11

Para obter a composição química padrão da frita, que está apresentada na tabela 2 (STEIDL e ASSMANN, 2002), foram adicionadas quantidades apropriadas dos seguintes componentes: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e bórax ao feldspato Armil. Logo, a quantidade de matéria-prima usada para a obtenção dos pós de frita para o presente estudo está descrita na tabela 3 (BARBATO, 2007).

Tabela 2 – Composição química padrão da frita.

<b>Componentes</b>	<b>% em peso</b>
SiO <sub>2</sub>	56,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0
K <sub>2</sub> O	11,2
Na <sub>2</sub> O	10,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0
CaO	0,1
CeO <sub>2</sub>	0,7

Tabela 3 – Quantidade de matéria-prima utilizada na produção da frita.

<b>Matérias-primas</b>	<b>% em peso</b>
Feldspato	77,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,62
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,77
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,65
Bórax	2,49
CeO <sub>2</sub>	0,64

## 3.2 – Métodos

### 3.2.1 – Produção das Fritas

Com base nas matérias-primas apresentadas na tabela 3 foram feitas bateladas de 20g, as quais foram pesadas numa balança de precisão. Logo após a pesagem das matérias-primas foi feita a homogeneização dos pós por 24h num moinho de bolas da marca M. S. Mistura modelo MSM-620/CF com frasco polimérico e corpos moedores de ágata. Depois,

este pó homogeneizado foi colocado dentro de um cadinho de alumina e levado ao forno de mufla Modelo AN1509-CE2416 (figura 5) para fundir numa temperatura de 1200°C por 3h. Após a fusão, o material foi resfriado bruscamente em mistura água/gelo, obtendo-se, desta maneira, as fritas. As mesmas foram, finalmente, cominuídas num moinho automático Modelo MA-590/SE (figura 6) e peneiradas numa peneira de aço inox de 325 malhas Tyler, a fim de colocar a distribuição de tamanho de partícula inferior a 45µm.



Figura 5 - Forno de mufla.



Figura 6 - Moinho automático.

### 3.2.2 – Produção das Vidrocerâmicas

Para produzir as vidrocerâmicas e estudar a sua cinética de cristalização, amostras de frita foram submetidas a tratamentos térmicos em um equipamento de análise térmica diferencial (DTA) da marca Shimadzu DTA-50 (figura 7).

A análise térmica diferencial é muito utilizada para determinar propriedades térmicas dos vidros. Esta técnica mede e registra os efeitos térmicos das transformações que acontecem com a amostra durante o seu tratamento térmico através da medida da diferença de temperatura da amostra e de uma amostra referência inerte.

À medida que a temperatura do local onde estão os cadinhos é elevada, com uma taxa de aquecimento constante, a temperatura da amostra ( $T_a$ ) e da referência ( $T_r$ ) permanecerão iguais até que ocorra alguma alteração química ou física na amostra. No caso da variação ser exotérmica, a amostra irá liberar calor e  $T_a$  será maior que  $T_r$  por um período de tempo curto. Se a variação for endotérmica,  $T_a$  será temporariamente menor que

$T_r$ . Todas as reações envolvendo energia liberada ou absorvida são registradas sob forma de picos. Um outro tipo de variação pode ser observado, pois as capacidades caloríficas da amostra vítrea antes e depois da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) são diferentes. Neste caso ocorre um deslocamento da linha-base, que caracteriza a passagem pela temperatura de transição vítrea, decorrente da maior mobilidade molecular, ocasionando maior capacidade calorífica (LUCAS *et al.*, 2001).

Com o intuito de investigar a cinética de cristalização da leucita na matriz vítrea e determinar a temperatura cuja taxa de nucleação é máxima, as amostras foram tratadas termicamente sob condições não-isotérmicas e isotérmicas, utilizando fluxo de ar. Em ambos os casos, cerca de 9mg de amostra foram colocadas dentro de um cadinho de alumina, e o material de referência utilizado foi a alumina.



Figura 7 - Equipamento de análise térmica diferencial (DTA).

### 3.2.2.1 – Tratamento Térmico sob Condições Não-Isotérmicas

Neste tratamento, as taxas de aquecimento utilizadas foram: 2,5°C/min, 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min. As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 1100°C.

### **3.2.2.2 – Tratamento Térmico sob Condições Isotérmicas**

Neste caso, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min com um patamar de 30min nas seguintes temperaturas de nucleação: 200, 250, 300, 350 e 400°C. Em seguida, as amostras foram aquecidas até 1100°C com a mesma taxa de aquecimento. Estas análises foram feitas em triplicata.

Foram também realizados ensaios de nucleação isotérmica durante 1h e 3h, seguida de aquecimento até 1100°C na taxa de 10°C/min para investigar o efeito do tempo de nucleação sobre o tamanho e a fração volumétrica de leucita.

### **3.2.3 – Técnicas de Caracterização**

#### **a) Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica, que mede e registra a perda ou ganho de massa da amostra em função da temperatura ou em função do tempo de análise, em um processo térmico, foi realizada utilizando um equipamento Shimadzu TGA-50 (figura 8), com cerca de 9mg de amostra, sob fluxo de ar e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 950°C.



Figura 8 - Equipamento de análise termogravimétrica (TGA).

#### **b) Difração de Raios-X (DRX)**

A técnica de difração de raios-X por pó foi utilizada para identificar a característica amorfa do vidro e a fase cristalina que se forma após o tratamento térmico.

Estas análises foram determinadas através de um difratômetro da marca Shimadzu-XRD 6000 (figura 9), utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  (30kV, 30mA); a distância percorrida em  $2\theta$  foi de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ , com passo de varredura de  $0,04^\circ$  e velocidade de varredura de  $3^\circ/\text{min}$ . A fase cristalina presente no vidro foi identificada pela indexação dos picos utilizando padrões difratométricos disponibilizados pelo cartão JCPDS nº 38-1423.



Figura 9 - Difratorômetro de raios-X.

### c) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura das vidrocerâmicas foi analisada por meio de um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL 6460 LV, operando com modo de visualização por elétrons secundários e voltagem de aceleração de 20kV.

Para realizar essa análise, uma fita de carbono foi colada sobre um suporte metálico e, sobre a fita, o pó de frita foi depositado. Esta fita de carbono é colocada para fazer contato elétrico entre a amostra e o suporte. Logo após, o suporte com a amostra foi submetido à deposição de uma fina camada de ouro por evaporação. Isto é necessário para que a superfície da amostra se torne condutora e a imagem fique com boa qualidade.

No caso das amostras tratadas termicamente, as mesmas foram embutidas em resina epóxi, lixadas, polidas com alumina e atacadas com uma solução de ácido fluorídrico (0,1% em peso), por 50s (CATTELL *et al.*, 2006), com o objetivo de revelar a fase cristalina do material. Depois, as amostras foram coladas num suporte metálico, com cola prata, para fazer contato elétrico entre a superfície da amostra e o suporte. Logo após, o suporte com a amostra também foi submetido à deposição de uma fina camada de ouro.

### **3.2.4 – Determinação do Tamanho Médio e Fração Volumétrica de Leucita na Matriz Vítreá**

Para determinar o tamanho médio dos cristais de leucita e sua fração volumétrica na matriz vítrea, imagens de MEV tiradas de 3 locais diferentes para cada amostra, em aumento de 3000x, foram analisadas através da ceramografia quantitativa utilizando um *software* de análise de imagem (Image-Pro Plus 4.0). Logo após, foram feitas as médias aritméticas para se obter os respectivos valores de tamanho médio e fração volumétrica de cristais de leucita.

### **3.2.5 – Análise Estatística**

Os resultados obtidos para o tamanho médio dos cristais de leucita, das amostras tratadas isotermicamente com aquecimento até 1100°C, foram submetidos a um tratamento estatístico por meio da análise de variância (ANOVA) e pelo teste de Tukey utilizando um intervalo de confiança de 95% ( $P < 0,05$ ). Para a realização destas análises o *software* Origin 8.0 foi empregado.

## 4 – Apresentação dos Resultados

### 4.1 – Caracterização da Frita

#### 4.1.1 – Difração de Raios-X (DRX)

A frita foi inicialmente caracterizada por meio da técnica de difração de raios-X com o objetivo de confirmar a sua característica vítrea. A figura 10 apresenta um difratograma de raios-X, onde pode-se observar a sua natureza amorfa com halo centrado em torno de  $2\theta = 27^\circ$ .

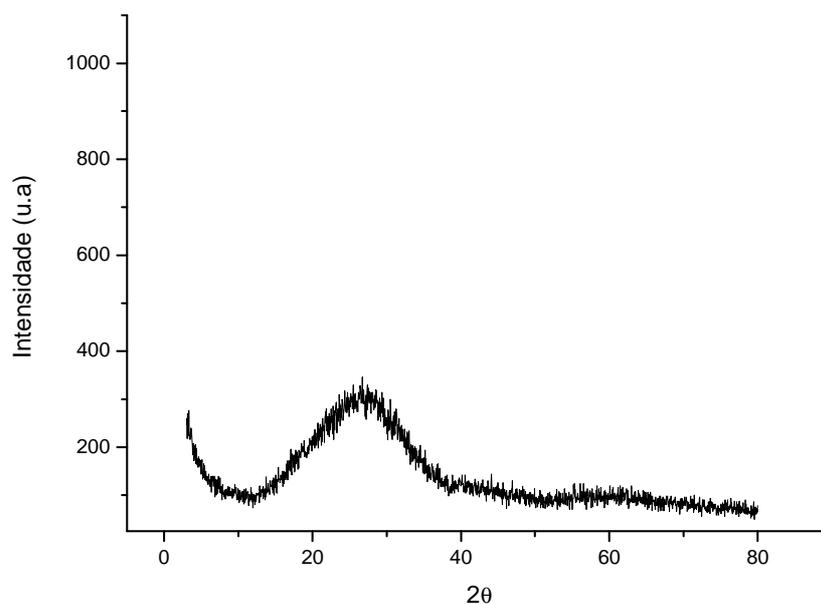


Figura 10 - Difratograma de raios-X do pó de frita.

#### 4.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 11 mostra a microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó de frita. Pode-se observar que as partículas do pó de frita são pontiagudas e angulosas, que é uma característica de um material vítreo após fragmentação.

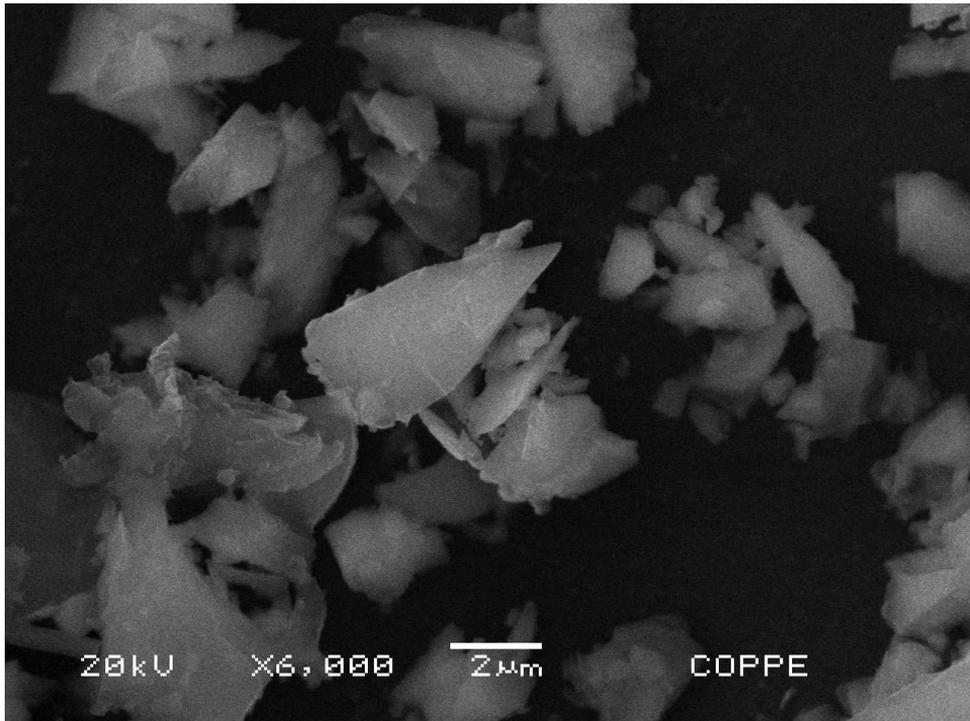


Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó de frita.

#### 4.1.3 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A figura 12 mostra o comportamento termogravimétrico do pó de frita. Nesta curva, nota-se que a perda de massa a partir da temperatura ambiente até 27°C é devido a uma rápida perda de água livre (1,22%), que estava adsorvida nos poros do material.

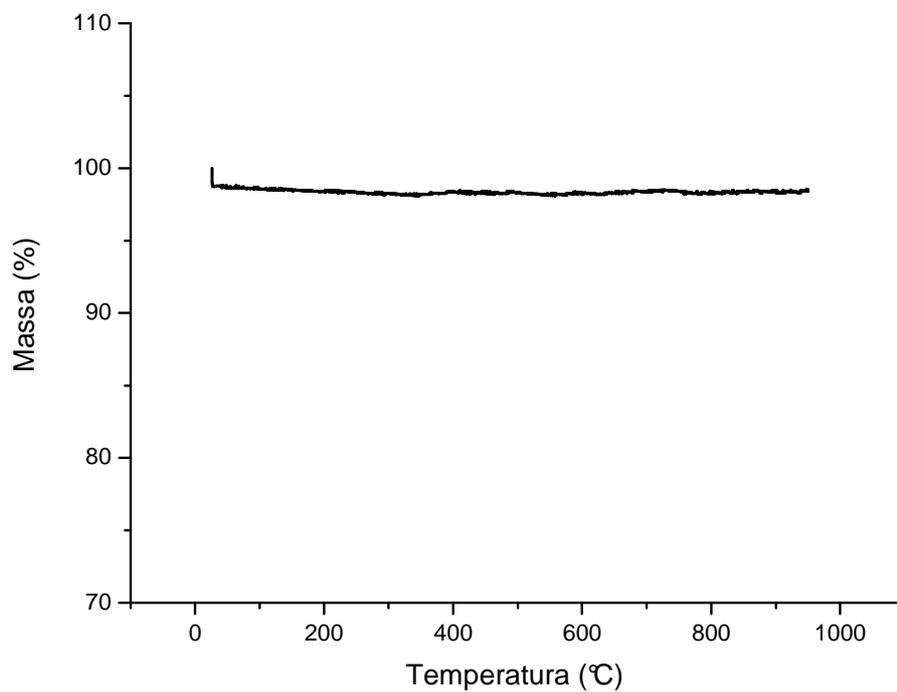


Figura 12 - Análise termogravimétrica do pó de frita.

## 4.2 – Resultados da Análise Térmica Diferencial (DTA)

Como dito anteriormente, o pó de frita foi tratado termicamente sob condições não-isotérmicas e isotérmicas com o objetivo de investigar a sua cinética de cristalização e temperatura de máxima taxa de nucleação. Desta maneira, esses resultados serão apresentados a seguir.

#### 4.2.1 – Tratamento Térmico sob Condições Não-Isotérmicas

A figura 13 ilustra as curvas de DTA obtidas para os tratamentos térmicos realizados no pó de frita, para as quatro taxas de aquecimento (2,5, 5, 10 e 20°C/min). Pode-se observar que para cada taxa de aquecimento ocorreu uma mudança na linha-base, que está relacionada com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e também houve a ocorrência de um pico exotérmico ( $T_p$ ), relacionado com a cristalização da leucita. Além disso, pode-se notar que a cristalização da leucita ocorre simultaneamente com o progressivo aumento da fluidez do vidro acima da temperatura de transição vítrea (“uma progressiva fusão da matriz vítrea”).

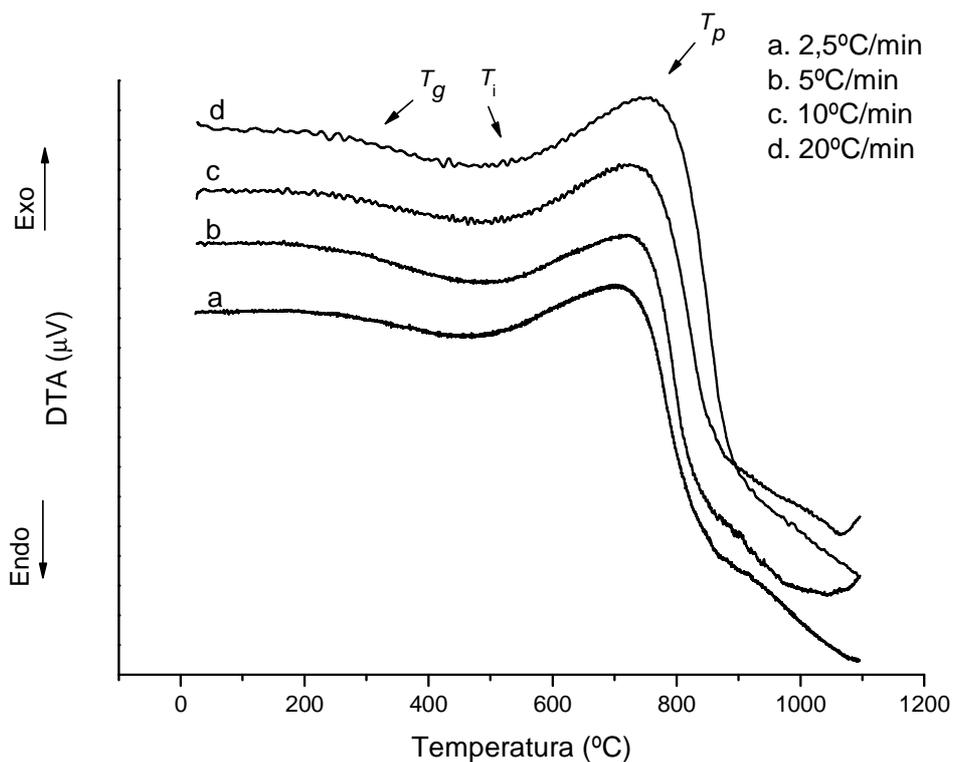


Figura 13 - Curvas de DTA do pó de frita submetido a diferentes taxas de aquecimento: a. 2,5°C/min; b. 5°C/min; c. 10°C/min; d. 20°C/min.

A figura 14 apresenta a normalização dos picos de cristalização derivados das curvas de DTA da figura 13. Esses gráficos foram normalizados utilizando o *software*

Origin 7.5, com a finalidade de obter uma melhor definição das temperaturas de pico de cristalização e também a largura do pico de cristalização na metade de sua altura.

O método para a obtenção das propriedades térmicas, como  $T_g$  (temperatura de transição vítrea),  $T_i$  (temperatura de início de cristalização),  $T_f$  (temperatura final de cristalização), e a normalização do pico de cristalização ( $T_p$ ), estão dispostos no Anexo I.

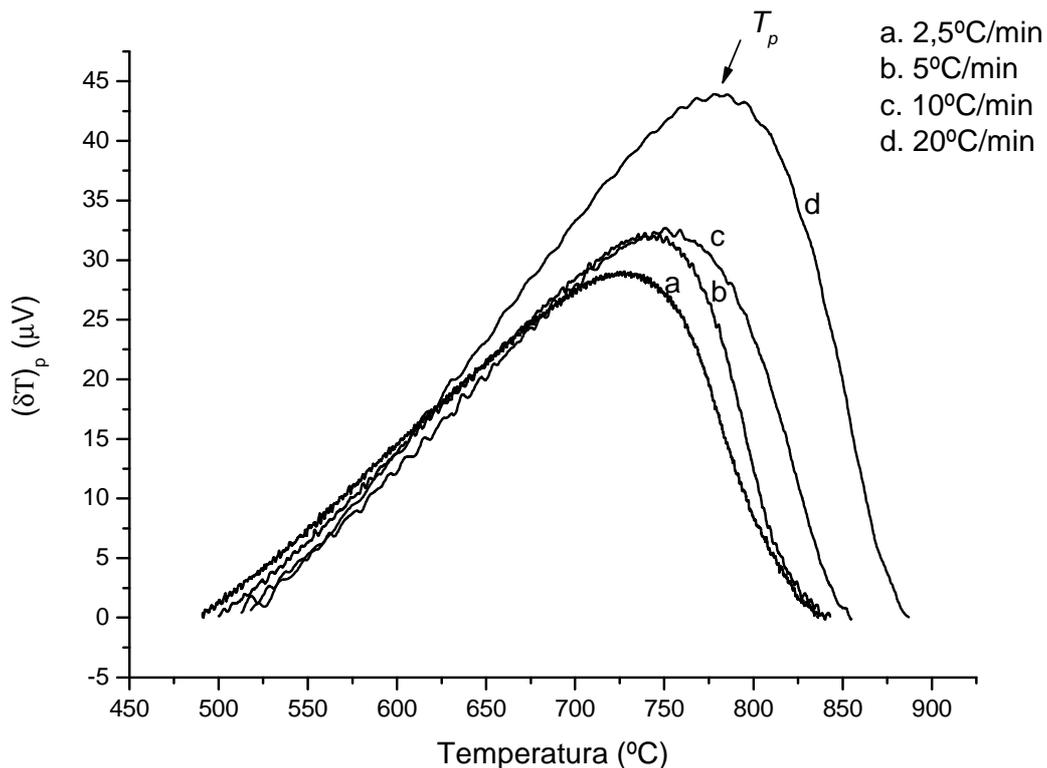


Figura 14 - Curvas de DTA normalizadas [altura do pico de cristalização  $(\delta T)_p$  versus temperatura] para diferentes taxas de aquecimento: a. 2,5°C/min; b. 5°C/min; c. 10°C/min; d. 20°C/min.

A tabela 4 mostra as temperaturas de pico de cristalização da leucita para as diferentes taxas de aquecimento extraídas da figura 14.

Tabela 4 - Temperaturas de pico para as curvas de DTA normalizadas para diferentes taxas de aquecimento.

$\beta$ (°C/min)	$T_p$ (°C)
2,5	727
5	739
10	750
20	778

A partir das temperaturas do pico de cristalização apresentadas na tabela 4, a energia de ativação para a cristalização da leucita foi determinada através do método descrito por Kissinger (equação XXXIII). A figura 15 ilustra o gráfico de  $\ln(\beta/T_p^2)$  versus  $1/T_p$ , onde a energia de ativação foi calculada considerando o coeficiente angular da reta e o seu valor foi igual a  $(333 \pm 57)$  kJ/mol.

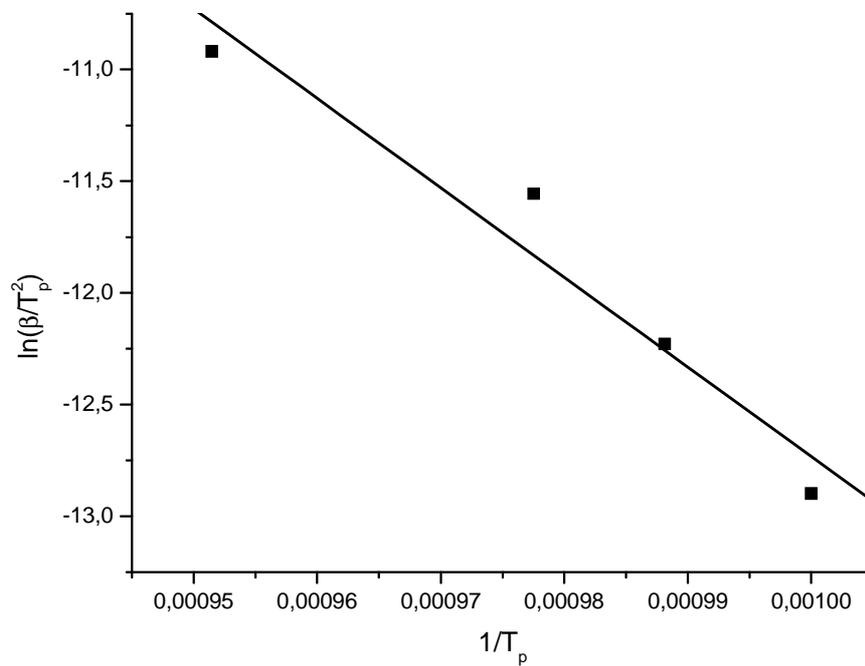


Figura 15 - Gráfico de  $\ln(\beta/T_p^2)$  versus  $1/T_p$  para as curvas de DTA normalizadas.

A partir do valor da energia de ativação para a cristalização da leucita e dos dados da tabela 4, o parâmetro de Avrami ( $n$ ) pôde vir a ser calculado levando em consideração a equação XXXIV. Dependendo do valor de  $n$ , o mecanismo de cristalização predominante pode ser identificado. Entretanto, para calcular o valor de  $n$  foi necessário obter os valores da largura a meia altura dos picos de cristalização ( $\Delta T$ ) extraídos da figura 14. O parâmetro de Avrami para a cristalização da leucita foi igual a 0,4. Este resultado indica que a cristalização superficial é predominante no vidro.

O parâmetro de Avrami também foi determinado por meio da relação descrita por Ozawa (equação XXXV). Neste caso, a temperatura  $T = 723^{\circ}\text{C}$  foi a mesma para todas as curvas obtidas com diferentes taxas de aquecimento (figura 14). A figura 16 mostra o gráfico de  $\ln[-\ln(1-x)]$  versus  $\ln\beta$  para as curvas de DTA normalizadas, onde o parâmetro de Avrami foi encontrado por meio do coeficiente angular da reta. Através desse método também se obteve um valor igual a 0,4 para o parâmetro de Avrami.

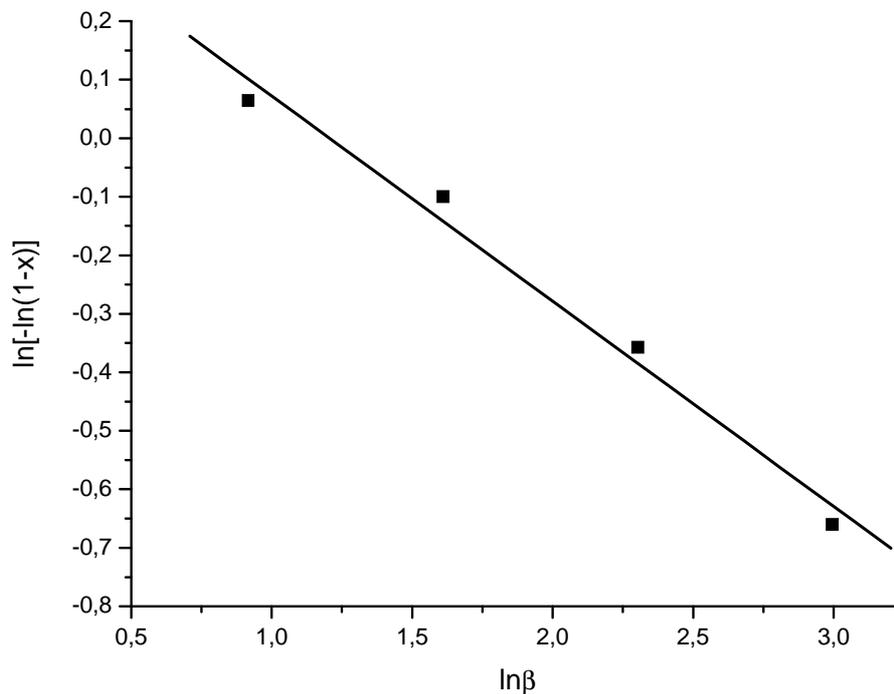


Figura 16 - Gráfico de  $\ln[-\ln(1-x)]$  versus  $\ln\beta$  para as curvas de DTA normalizadas.

#### 4.2.1.1 – Difração de Raios-X (DRX)

Após o tratamento térmico da frita nas diferentes taxas de aquecimento, foram feitas as análises de DRX das mesmas, que estão ilustradas na figura 17. Pode-se observar que a leucita é a única fase cristalina presente na matriz vítrea.

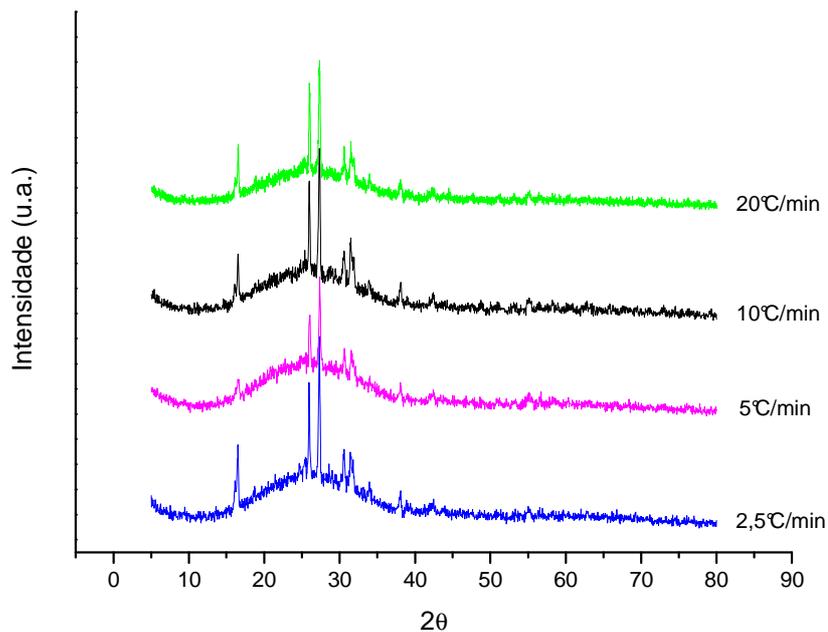


Figura 17 - Difração de raios-X para o tratamento térmico da frita realizado em diferentes taxas de aquecimento.

#### 4.2.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura da frita aquecida a 10°C/min até a temperatura de 1100°C, apresentada na figura 18, indica que os cristais de leucita apresentam-se ligeiramente arredondados e homoganeamente dispersos na matriz vítrea. Pode-se observar que a cristalização ocorreu com mínimas microtrincas, tanto na matriz vítrea quanto ao redor dos cristais. Neste caso, o tamanho médio dos cristais de leucita e sua fração volumétrica na matriz vítrea foram respectivamente  $(2,0 \pm 0,7) \mu\text{m}$  e  $(20,7 \pm 0,2) \%$ . Como descrito

anteriormente, esses dados foram determinados através do *software* de análise de imagem (Image-Pro Plus 4.0).

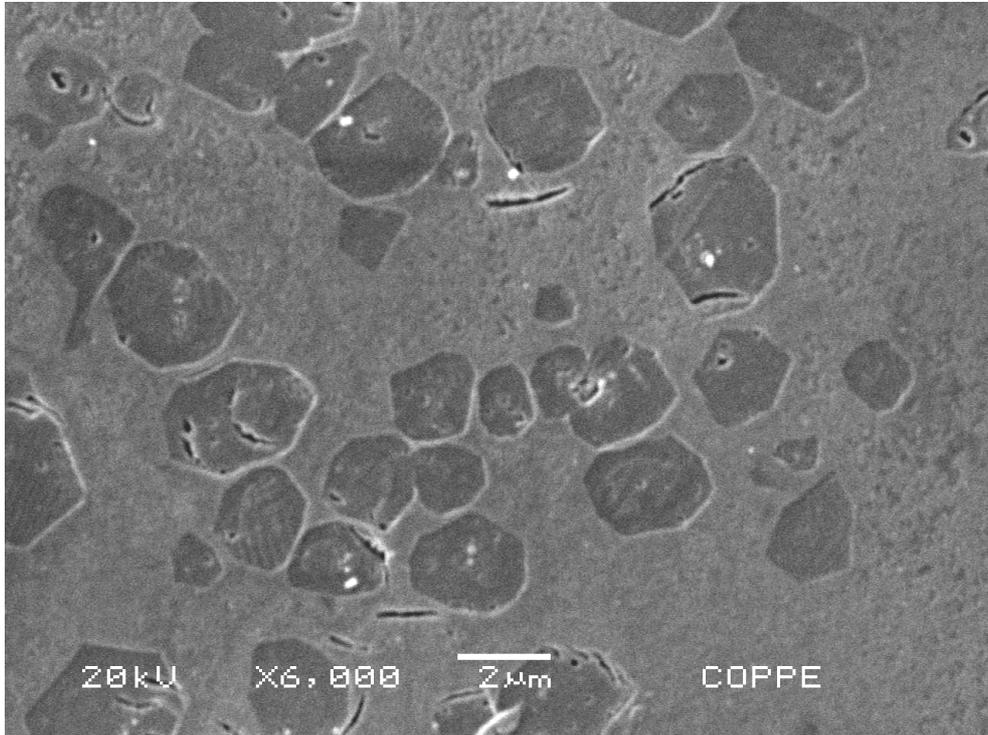


Figura 18 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea.

#### 4.2.2 – Tratamento Térmico sob Condições Isotérmicas

Este tratamento térmico foi realizado sobre o vidro feldspático com a finalidade de determinar a temperatura onde a taxa de nucleação é máxima, utilizando um patamar de 30min em cada temperatura de nucleação, em adição aos parâmetros cinéticos de cristalização.

O método experimental usado para obter a temperatura na qual a taxa de nucleação é máxima foi aquele sugerido por RAY e DAY (1990). Este método consiste em associar a altura do pico de cristalização,  $(\delta T)_p$ , encontrado no DTA, com a concentração de núcleos no vidro de maneira que a altura do pico de cristalização é proporcional à concentração de núcleos na matriz vítrea.

A taxa de nucleação em um vidro (número de núcleos formados por unidade de volume por segundo) é função da temperatura e exibe um máximo próximo da temperatura onde a nucleação é máxima (RAY e DAY, 1990). Então, por meio da medida da altura do pico de cristalização para diferentes temperaturas de nucleação obteve-se a curva de nucleação para o vidro feldspático (figura 19).

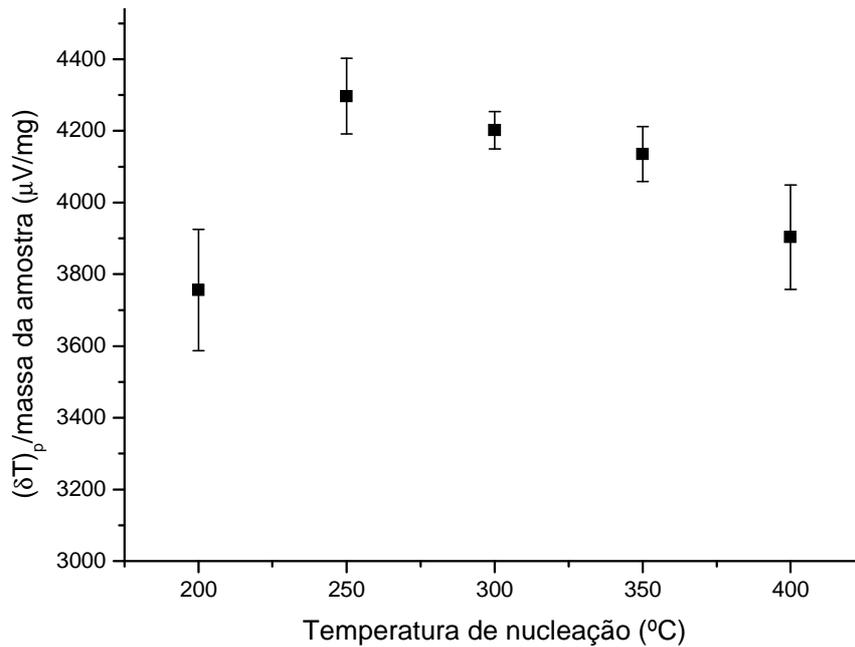


Figura 19 - Gráfico da altura do pico de cristalização para diferentes temperaturas de nucleação com patamar de 30min.

O critério para selecionar a temperatura cuja taxa de nucleação é máxima foi aquecer a frita de vidro feldspático desde uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea (270°C) até próximo a 500°C, que é a temperatura de início de cristalização da leucita. Por meio do gráfico da figura 19, pode-se observar que a taxa de nucleação do vidro estudado é máxima em torno de 250°C. Os gráficos das análises isotérmicas realizadas no equipamento de DTA para cada temperatura de nucleação, em triplicata, e os seus respectivos gráficos normalizados estão dispostos no Anexo II.

#### 4.2.2.1 – Difração de Raios-X (DRX)

Depois de feito o tratamento térmico a diferentes temperaturas de nucleação seguido de aquecimento até 1100°C, as análises de DRX foram realizadas para confirmar que a fase cristalina presente na matriz vítrea é a leucita. Este resultado pode ser observado na figura 20. Pode-se observar também que os tamanhos dos picos mais intensos da leucita aumentam com a elevação da temperatura do tratamento térmico na faixa de 200 a 400°C.

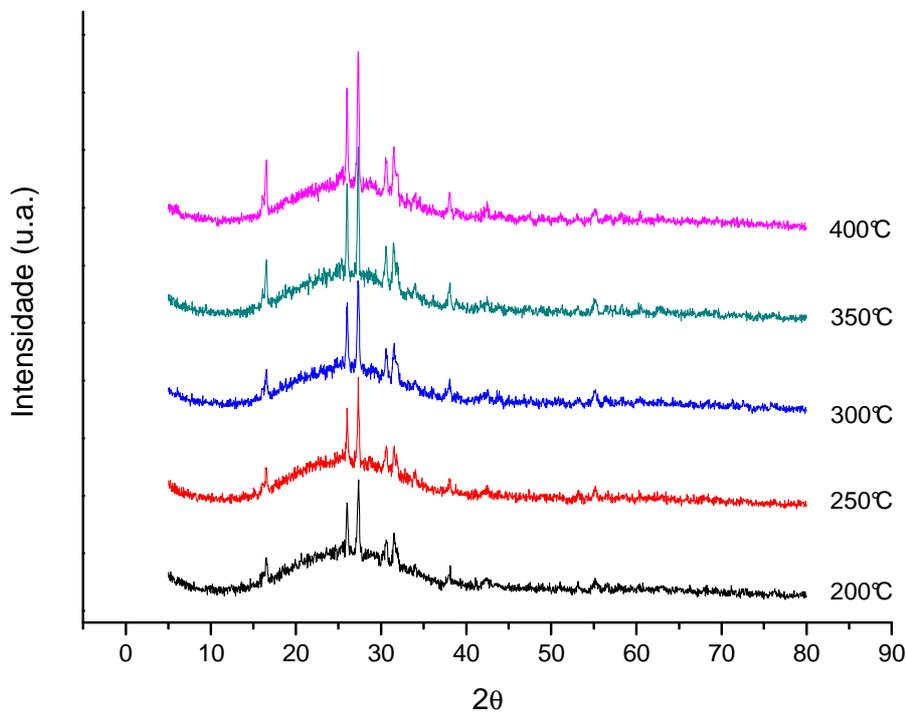


Figura 20 - Difração de raios-X para o tratamento térmico da frita realizado a diferentes temperaturas de nucleação.

#### 4.2.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras 21, 22, 23, 24 e 25 apresentam as microestruturas das amostras nucleadas nas temperaturas de 200, 250, 300, 350 e 400°C, respectivamente, com um patamar de 30min em cada temperatura de nucleação, seguida de aquecimento até 1100°C. Estas

figuras indicam que os cristais de leucita são ligeiramente esféricos e estão homogeneamente dispersos na matriz vítrea. Além disso, observa-se que nas temperaturas de 200 e 350°C a cristalização da leucita ocorreu com mínimas microtrincas tanto ao redor dos cristais quanto na matriz de vidro feldspático. Por outro lado, nas temperaturas de nucleação iguais a 250, 300 e 400°C observou-se uma ocorrência um pouco maior de microtrincas.

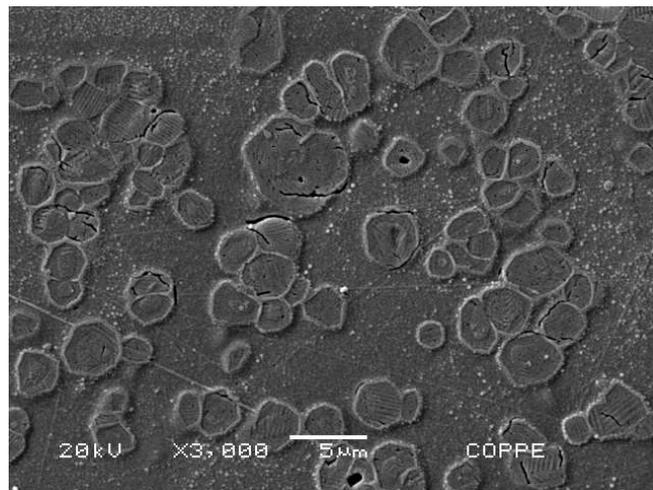


Figura 21 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a 200°C.

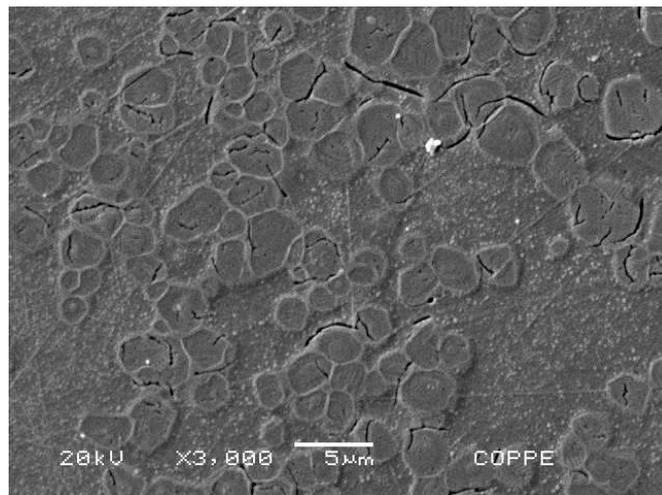


Figura 22 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a 250°C.

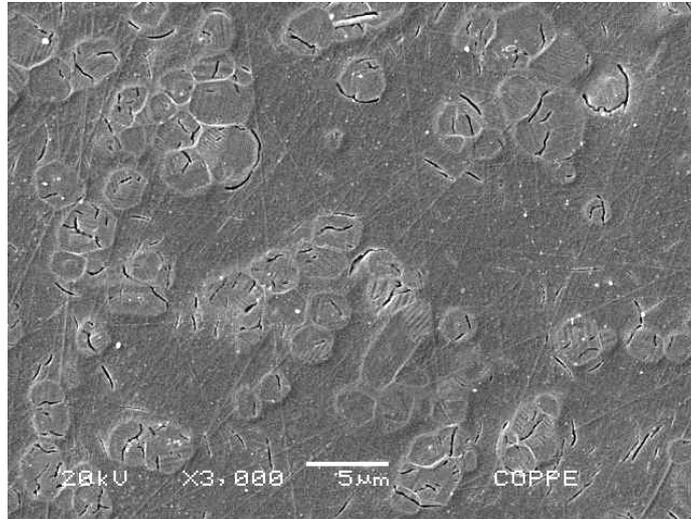


Figura 23 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a 300°C.

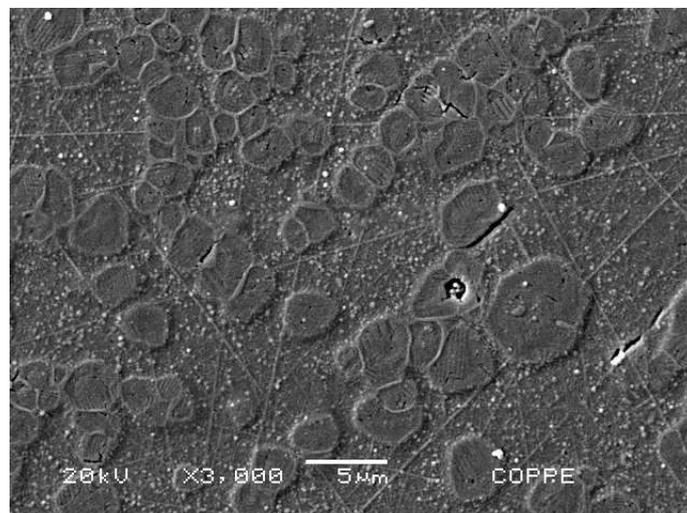


Figura 24 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a 350°C.

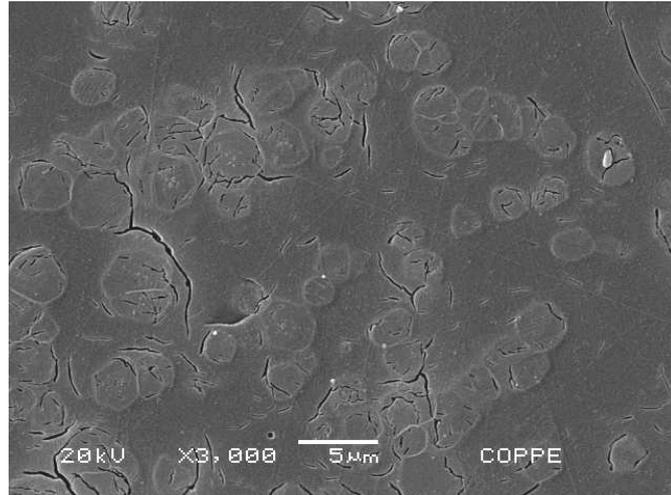


Figura 25 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a 400°C.

A tabela 5 contém o tamanho médio e a fração volumétrica dos cristais de leucita determinados através do método de ceramografia quantitativa utilizando o *software* de análise de imagem (Image-Pro Plus 4.0).

Observa-se na tabela 5 que a frita nucleada a 250°C proporcionou uma maior quantidade de cristais de leucita na matriz vítrea. Com relação ao tamanho médio desses cristais, o menor valor foi encontrado nessa temperatura.

Tabela 5 - Tamanho médio e fração volumétrica para os cristais de leucita com patamar de 30min em cada temperatura de nucleação, seguido de aquecimento até 1100°C.

<b>Temperatura de Nucleação (°C)</b>	<b>Tamanho Médio dos Cristais (µm)</b>	<b>Fração Volumétrica (%)</b>
200	2,2 ± 0,7	25,4 ± 0,2
250	2,1 ± 0,7	34,5 ± 0,2
300	2,4 ± 0,7	29,4 ± 0,5
350	2,4 ± 0,8	29,2 ± 0,3
400	2,5 ± 0,7	28,4 ± 0,5

#### **4.2.2.3 – Estudo da Influência do Tempo e da Temperatura de Nucleação no Tamanho e Fração Volumétrica da Leucita**

As amostras de frita de vidro feldspático também foram tratadas isotermicamente durante 1h e 3h nas mesmas temperaturas dos ensaios feitos com tempo de residência de 30min, a fim de verificar a variação do tamanho médio dos cristais de leucita e da sua fração volumétrica com o tempo e temperatura de tratamento isotérmico. Para tal, as amostras resultantes foram também analisadas por meio da ceramografia quantitativa.

A figura 26 (a-e) apresenta as imagens de MEV das amostras nucleadas a 200, 250, 300, 350 e 400°C, respectivamente, utilizando um patamar de 1h com aquecimento até 1100°C. Por meio destas figuras pode-se notar que os cristais de leucita estão homogeneamente dispersos no vidro e possuem uma geometria relativamente esférica. É possível observar também que a cristalização ocorreu com mínimas microtrincas ao redor dos cristais de leucita e na matriz vítrea.

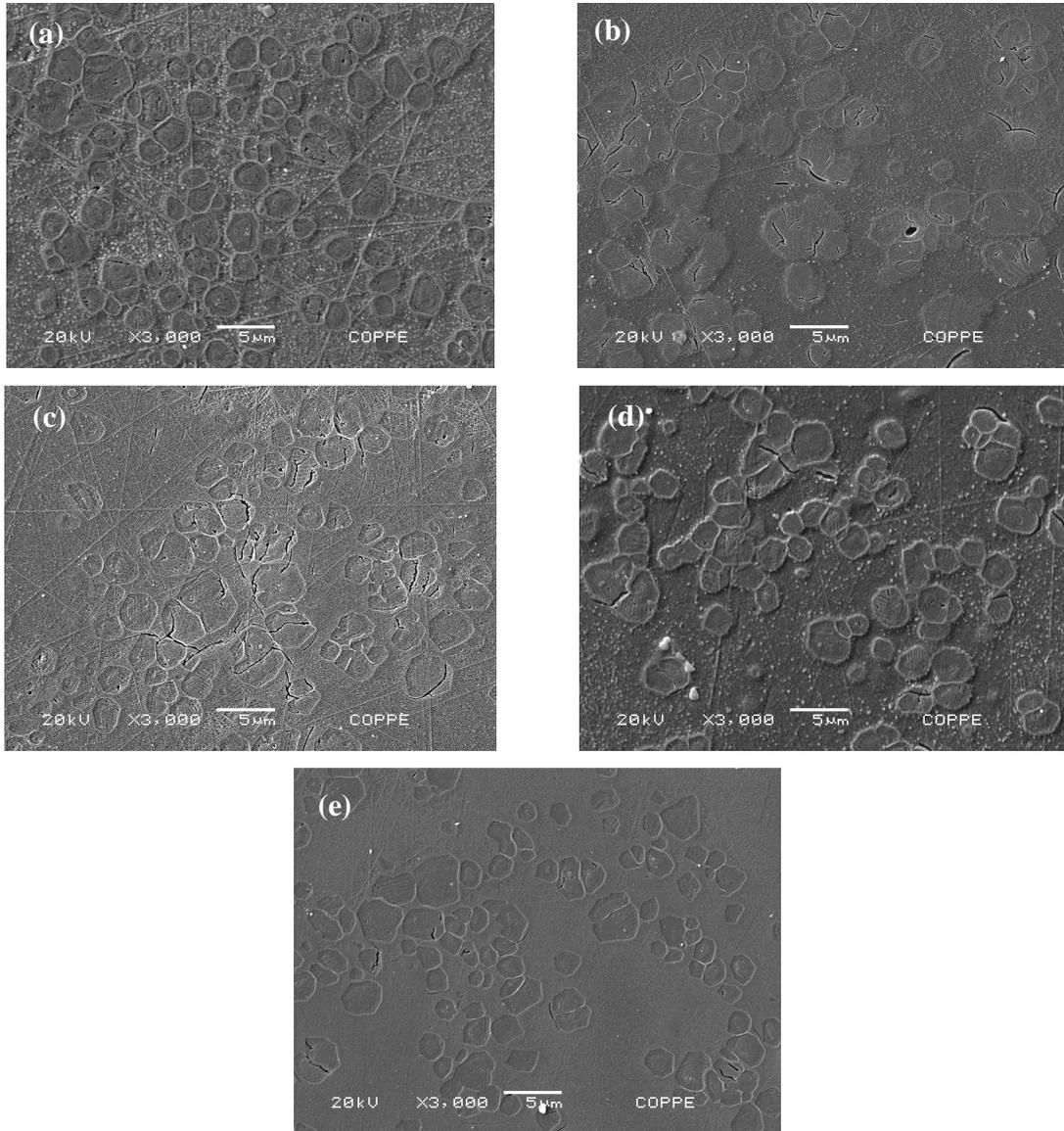


Figura 26 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a: (a) 200°C; (b) 250°C; (c) 300°C; (d) 350°C; (e) 400°C, utilizando patamar de 1h.

Na tabela 6 constam os resultados para o tamanho médio e fração volumétrica dos cristais de leucita utilizando-se a ceramografia quantitativa. Pode-se observar que as amostras nucleadas a 200 e 250°C propiciaram uma maior quantidade de cristais de leucita no vidro, indicando a possibilidade da temperatura de máxima taxa de nucleação estar dentro do intervalo de 200 a 250°C; todavia uma conclusão definitiva a respeito demandará uma busca mais intensiva de resultados experimentais.

Tabela 6 - Tamanho médio e fração volumétrica para os cristais de leucita com patamar de 1h nas temperaturas de nucleação, seguido de aquecimento até 1100°C.

<b>Temperatura de Nucleação (°C)</b>	<b>Tamanho Médio dos Cristais (µm)</b>	<b>Fração Volumétrica (%)</b>
200	2,2 ± 0,7	30,5 ± 0,2
250	2,4 ± 0,7	30,2 ± 0,4
300	2,4 ± 0,7	26,3 ± 0,2
350	2,5 ± 0,7	20,0 ± 0,2
400	2,6 ± 0,7	25,8 ± 0,3

A figura 27 (a-e) apresenta as micrografias eletrônicas de varredura das amostras nucleadas durante 3h nas mesmas temperaturas dos ensaios anteriores. Observa-se nestas figuras que os cristais de leucita estão relativamente homogêneos na matriz vítrea possuindo uma morfologia ligeiramente esférica e que a cristalização ocorreu com poucas microtrincas ao redor dos cristais e na matriz vítrea.

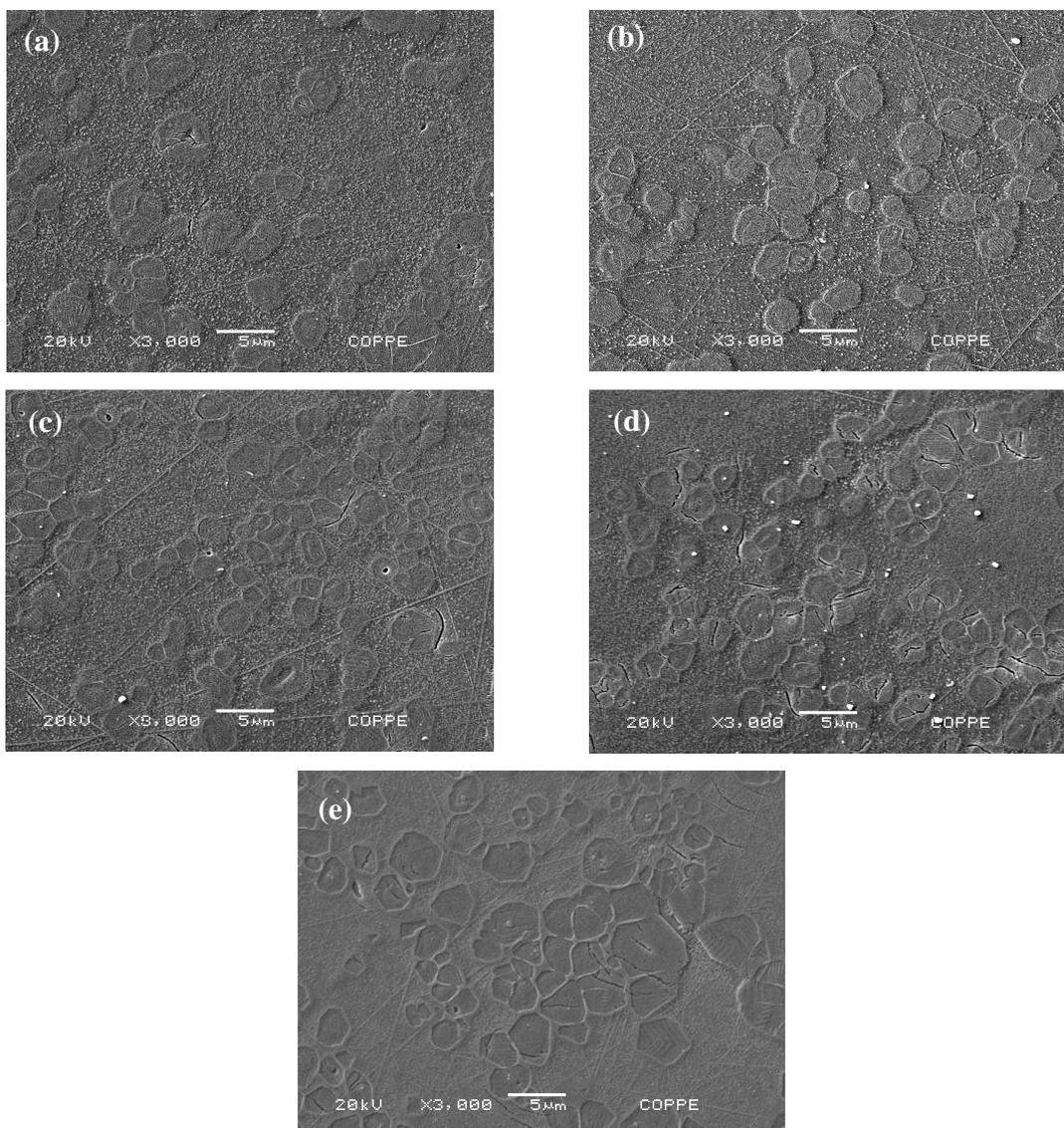


Figura 27 - MEV dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea nucleada a: (a) 200°C; (b) 250°C; (c) 300°C; (d) 350°C; (e) 400°C, utilizando patamar de 3h.

A tabela 7 mostra os valores para o tamanho médio e a fração volumétrica dos cristais de leucita encontrados com o auxílio da ceramografia quantitativa.

Neste estudo, pode-se observar que a amostra de frita nucleada na temperatura de 400°C tem o maior valor para a fração volumétrica de cristais na matriz vítrea, mas a diferença deste valor em relação aos demais é inferior a 4% e não há nenhuma tendência nítida de correlação temperatura versus fração volumétrica de cristais. A impressão que se tem é de que um tempo muito grande de nucleação, qualquer que seja a temperatura de nucleação no intervalo de 200°C a 400°C, levará a uma mesma porcentagem volumétrica final de cristais no produto aquecido até 1100°C. Uma explicação confiável demandará a realização de estudos adicionais.

Tabela 7 - Tamanho médio e fração volumétrica para os cristais de leucita com patamar de 3h nas temperaturas de nucleação, seguido de aquecimento até 1100°C.

<b>Temperatura de Nucleação (°C)</b>	<b>Tamanho Médio dos Cristais (µm)</b>	<b>Fração Volumétrica (%)</b>
200	2,3 ± 0,6	25,1 ± 0,3
250	2,4 ± 0,8	23,1 ± 0,5
300	2,5 ± 0,6	23,5 ± 0,2
350	2,5 ± 0,6	24,7 ± 0,2
400	2,7 ± 0,7	27,1 ± 0,3

A análise estatística foi desenvolvida para verificar se os tempos (30min, 1h e 3h) e as temperaturas (200, 250, 300, 350 e 400°C) dos tratamentos térmicos de nucleação foram significantes em relação ao tamanho médio dos cristais de leucita após aquecimento até 1100°C. Para tanto, utilizou-se a análise de variância (ANOVA com duas variáveis) com intervalo de confiança de 95% ( $P < 0,05$ ).

A análise de variância mostrou que o efeito do tempo não foi significativo, pois o valor de P é maior do que o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ), ver tabela 8. Logo, observa-se que o aumento do tempo de nucleação não conduz a diferenças significativas no tamanho médio dos cristais de leucita. Entretanto, a mesma análise estatística mostrou que as temperaturas de nucleação têm uma influência significativa no tamanho médio dos cristais de leucita após aquecimento até 1100°C, uma vez que o valor de P é menor do que o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ). A análise também mostrou que a interação do tempo x temperatura não foi significativa ( $P > 0,05$ ), ou seja, a temperatura e o tempo influenciam estatisticamente no tamanho médio dos cristais de leucita de maneira independente.

Tabela 8 - Tabela de Análise de Variância (ANOVA).

<b>ANOVA com duas variáveis: diâmetro dos cristais versus Temperatura e Tempo</b>					
<b>Fonte de variação</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Média dos quadrados</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Temperatura	4	0,47779	0,11945	3,45163	0,01958
Tempo	2	0,18069	0,09034	2,61061	0,09011
Temperatura x Tempo	8	0,1362	0,01702	0,49194	0,85216
Erro	30	1,03819	0,03461	-	-
Total	44	1,83287	-	-	-

Embora a análise de variância confirme que o efeito da temperatura é estatisticamente significativo, esta não mostra em quais temperaturas existe significância. Para tal, utilizou-se o teste de Tukey com intervalo de confiança de 95%.

O teste de Tukey revelou que houve uma diferença estatística no tamanho médio dos cristais de leucita nos tratamentos térmicos realizados a 200°C e 400°C, enquanto que, não houve diferença significativa nas demais temperaturas de nucleação (tabela 9). Foi observado que em maior temperatura (400°C) obteve-se o maior valor de tamanho médio dos cristais de leucita, após aquecimento até 1100°C.

Tabela 9 – Teste de Tukey.

<b>Temperaturas</b>	<b>significância</b>
250 e 200	0
300 e 200	0
300 e 250	0
350 e 200	0
350 e 250	0
350 e 300	0
400 e 200	1
400 e 250	0
400 e 300	0
400 e 350	0

**Significância = 1** indica que a diferença é significativa ao nível 0,05.

**Significância = 0** indica que a diferença não é significativa ao nível 0,05.

## 5 – Discussão dos Resultados

Os tratamentos térmicos efetuados na frita feldspática da presente pesquisa conduziram à cristalização da leucita, um resultado previsto termodinamicamente, pois a sua composição química encontra-se inserida no interior do campo de estabilidade da leucita referente ao diagrama  $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4$  do sistema  $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (figura 1). A cinética da cristalização, no entanto, depende de uma série de fatores: número de núcleos pré-existentes na matriz vítrea, a presença de elementos nucleantes, temperatura de fusão do vidro, defeitos estruturais decorrentes da etapa de fusão/resfriamento do vidro, etc. Dando suporte a esta questão, uma composição similar à frita estudada nesta pesquisa foi fundida por STEIDL e ASSMANN (2002) utilizando uma temperatura na faixa de 1500 a 1600°C, seguida de fritagem em água gelada. Neste caso, é altamente provável que nenhuma partícula sólida permaneceu insolúvel no vidro, ou seja, obteve-se um vidro isento de sementes de nucleação.

Na presente pesquisa, a mesma composição foi fundida a 1200°C por 3h seguido de resfriamento brusco em água gelada. A temperatura de fusão deste vidro foi notavelmente menor do que aquela usada por STEIDL e ASSMANN (2002), sendo a probabilidade de permanecerem sementes dentro da massa vítrea, maior.

Por sua vez, CATTELL *et al.* (2006) fundiram uma distinta composição química (64,2%  $\text{SiO}_2$ , 16,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10,9%  $\text{K}_2\text{O}$ , 4,3%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,7%  $\text{CaO}$ , 0,5%  $\text{Li}_2\text{O}$  e 0,4%  $\text{TiO}_2$ , em % peso) numa temperatura de 1250°C por 4h, seguida de resfriamento ao ar. O vidro destes autores foi aquecido numa taxa de 20°C/min desde 23°C até 1120°C, onde permaneceu durante 1h e depois resfriado bruscamente, produzindo uma vidrocerâmica com cristais de leucita; o pico de cristalização da leucita ocorreu na temperatura de 850°C. Comparando este resultado com o aquele obtido no presente trabalho (taxa de aquecimento 20°C/min com aquecimento desde a temperatura ambiente até 1100°C), onde o pico de cristalização aconteceu na temperatura de 778°C, pode-se observar uma certa concordância entre os dois resultados, mesmo sabendo que CATTELL *et al.* (2006) utilizaram uma composição química diferente e uma distinta taxa de resfriamento do vidro. No presente trabalho, o tamanho médio dos cristais de leucita, utilizando uma taxa de aquecimento de

10°C/min, foi igual a  $(2,0 \pm 0,7)$   $\mu\text{m}$ , enquanto que na pesquisa realizada por CATTELL *et al.* (2006) foi de  $(0,3 \pm 0,5)$   $\mu\text{m}$ , essa diferença pode estar associada a taxa de resfriamento do vidro de CATTELL *et al.* (2006), bem como ao grande número de sementes de  $\text{TiO}_2$  favorecendo a nucleação heterogênea da leucita (uma maior densidade de núcleos deverá conduzir a um menor diâmetro final de grãos de leucita).

No trabalho realizado por TOSIC *et al.* (2000) e por TOSIC *et al.* (2002) o vidro de alumino-silicato foi preparado com os seguintes reagentes: quartzo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . A fusão desses reagentes ocorreu numa temperatura de 1500°C por 1h com subsequente resfriamento ao ar. A energia de ativação para a cristalização da leucita observado por TOSIC *et al.* (2000)  $(315 \pm 30)$  kJ/mol e por TOSIC *et al.* (2002)  $(309 \pm 16)$  kJ/mol foi similar ao obtido na presente pesquisa  $(333 \pm 57)$  kJ/mol, apesar das diferenças nas taxas de resfriamento do vidro. Além disso, o parâmetro de Avrami encontrado nesta dissertação ( $n = 0,4$ ), utilizando um tamanho de partícula inferior a 45  $\mu\text{m}$ , também foi análogo ao investigado por estes autores ( $n = 0,5$ ), que utilizaram amostras com um tamanho de partícula entre 38-45 $\mu\text{m}$ , indicando que o mecanismo predominante de cristalização seria superficial.

Um alto conteúdo de cristais de leucita na matriz vítrea melhora as propriedades mecânicas da vidrocerâmica (SOUZA *et al.*, 2007) e, por isso, é interessante definir uma temperatura para a máxima taxa de nucleação para o material. Assim, pode-se obter uma vidrocerâmica que possua uma microestrutura desejada como resultado de controlada nucleação e crescimento de cristais de leucita. No caso em que a nucleação volumétrica é dominante, a temperatura de máxima taxa de nucleação é igual ou maior do que a temperatura de transição vítrea. Entretanto, se ocorre nucleação superficial, a temperatura para a máxima taxa de nucleação é menor do que a temperatura de transição vítrea (ZANOTTO, 1987), como observado no presente trabalho.

Os resultados do presente estudo mostraram claramente que todas as frações volumétricas dos cristais de leucita na matriz vítrea, obtidas sob distintos tratamentos térmicos, estão dentro da faixa de 17-45%, para utilização em porcelanas dentais, conforme CATTELL *et al.*, 2005.

Estudos indicam que, diâmetros de cristais de leucita menores do que 4 $\mu\text{m}$  diminuem a quantidade de microtrincas na matriz vítrea (MACKERT *et al.* 2001,

CATTELL *et al.*, 2001). Este fato pôde ser observado nesta pesquisa, pois foram encontrados diâmetros de cristais de leucita inferiores a  $4\mu\text{m}$  (tabelas 5, 6 e 7) e, realmente, notou-se que a cristalização da leucita ocorreu com mínimas microtrincas tanto ao redor dos cristais quanto na matriz de vidro feldspático.

Acerca da influência dos parâmetros tempo e temperatura no tamanho médio dos cristais, a busca de dados da literatura não mostrou estudos utilizando o mesmo sistema e as mesmas condições de tratamento térmico da presente pesquisa. Entretanto, no estudo realizado por CRUZ e RODRIGUES (2007), que submeteram o vidro precursor do sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  a tratamentos térmicos duplos (uma etapa de nucleação realizada a  $524^\circ\text{C}$  por 6, 18 e 48h e uma etapa de crescimento de cristais na temperatura de  $571^\circ\text{C}$ , por tempos que variaram de 30min a 1h), os autores observaram que o tamanho de grão diminuiu com o aumento do tempo de nucleação. No presente trabalho, de acordo com a análise de variância (ANOVA com duas variáveis) constatou-se um efeito significativo da temperatura no tamanho médio dos cristais de leucita após aquecimento até  $1100^\circ\text{C}$ . Entretanto, o mesmo não foi observado para o tempo. Os sistemas estudados pelos grupos diferem não apenas em composição do vidro, mas também em condições de ensaio, o que mostra que uma explicação confiável demandará realização de estudos adicionais.

## 6 – Conclusões

- (a) A frita de vidro feldspático preparada pelo método de resfriamento rápido teve seu estado amorfo confirmado por meio da técnica de difração de raios-X. Além disso, para todas as amostras tratadas termicamente foi evidenciada a leucita como única fase cristalina presente na matriz vítrea.
- (b) A energia de ativação para a cristalização da leucita foi de  $(333 \pm 57)$  kJ/mol. Esta energia de ativação foi similar ao de outros vidros que contém leucita reportados da literatura.
- (c) O parâmetro de Avrami ( $n = 0,4$ ) obtido indicou o predomínio de cristalização superficial de leucita na matriz vítrea. Este fato também foi confirmado pela temperatura para a máxima taxa de nucleação, que foi menor do que a temperatura de transição vítrea.
- (d) Por meio do tratamento isotérmico realizado com patamar de 30min em diferentes temperaturas de nucleação até 1100°C, observou-se que a nucleação foi máxima em torno de 250°C.
- (e) A fração volumétrica dos cristais de leucita situou-se na faixa entre 17-45%. Isto indica que esta vidrocerâmica é adequada para aplicação em cerâmica dental.
- (f) Os cristais de leucita foram gerados com mínimas microtrincas na matriz vítrea e ao redor dos cristais de leucita. Em adição, foi observado que os mesmos apresentaram tamanho médio inferior a 4 $\mu$ m.

## 7 – Sugestões para Trabalhos Futuros

- (a) Fazer um estudo das amostras tratadas isotermicamente durante 1h e 3h para obter a curva de nucleação e a temperatura na qual a taxa de nucleação do vidro feldspático é máxima e, assim, comparar estes resultados com os resultados obtidos para o tratamento térmico realizado com patamar de 30min.
- (b) Realizar um estudo isotérmico mais intenso, nas temperaturas de nucleação utilizadas neste trabalho com patamar de 3h, para verificar a porcentagem final de cristais de leucita na matriz vítrea no produto aquecido até 1100°C.
- (c) Investigar a influência da taxa de resfriamento da frita na cristalização da leucita.
- (d) Investigar a influência de tempos mais longos no tamanho médio dos cristais de leucita para os tratamentos térmicos de nucleação.
- (e) Realizar ensaios de resistência mecânica nas vidrocerâmicas obtidas.

## 8 – Referências Bibliográficas

ANUSAVICE, K. J., 2005, *Phillips, Materiais Dentários*. 11 ed., Rio de Janeiro, Brasil, Elsevier Editora Ltda.

AUGIS, J. K., BENNET, J. E., 1978, “Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solids State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method”, *Journal of Thermal Analysis*, v. 13, pp. 283-292.

BANSAL, N. P., DOREMUS, R. H., BRUCE, A. L., *et al.*, 1983, “Kinetics of Crystallization of  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $LaF_3$  Glass by Differential Scanning Calorimetry”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 66, n. 4, pp.233-238.

BARBATO, C. N., 2007, *A Fusão e Caracterização de Fritas para Fabricação de uma Vitrocerâmica Feldspática Reforçada com Leucita*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BARSOUM, M. W., 1997, *Fundamentals of Ceramics*. McGraw-Hill Companies, Inc., New York. McGraw-Hill series in materials science and engineering.

BURGNER, L. L., WEINBERG, M. C., 2001, “Crystal Growth Mecanisms in Inorganic Glasses”, *Phys. Chem. Glasses*, v. 42, n. 3, pp. 184-190.

CABRAL, A. A., FOKIN, V. M., ZANOTTO, E. D., 2004, “Nanocrystallization of Fresnoite Glass. II. Analysis of Homogeneous Nucleation Kinetics”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 343, pp. 85-90.

CABRAL, A. A., FOKIN, V. M., ZANOTTO, E. D., *et al.*, 2003, “Nanocrystallization of Fresnoite Glass. I. Nucleation and Growth Kinetics”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 330, pp. 174-186.

CATTELL, M. J., CHADWICK, T. C., KNOWLES, J. C., *et al.*, 2001, “Flexural Strength Optimisation of a Leucite Reinforced Glass Ceramic”, *Dental Materials*, v. 17, pp. 21-33.

CATTELL, M. J., CHADWICK, T. C., KNOWLES, J. C., *et al.*, 2005, “The Crystallization of an Aluminosilicate Glass in the  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  System”, *Dental Materials*, v. 21, pp. 811-822.

CATTELL, M. J., CHADWICK, T. C., KNOWLES, J. C., *et al.*, 2006, “The Nucleation and Crystallization of Fine Grained Leucite Glass-Ceramics for Dental Applications”, *Dental Materials*, v. 22, pp. 925-933.

CHENG, K., 1999, “Determining Crystallization Kinetic Parameters of  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  Glass from Derivative Differential Thermal Analysis Curves”, *Materials Science and Engineering B*, v. 60, pp. 194-199.

CRUZ, A. M., RODRIGUES, A. C. M., 2007, “Espectroscopia de Impedância e Microestrutura de Vitrocerâmicas  $Li_{1+x}[Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3]$  Conductoras por Íons Lítio”, *Cerâmica*, v.53, pp.180-186.

DENRY, I. L., HOLLOWAY, J. A., ROSENSTIEL S. F., 1998, “Crystallization Kinetics of a Low-Expansion Feldspar Glass for Dental Applications”, *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 41, n. 3, pp. 398-404.

FERREIRA, E. B., ZANOTTO, E. D., 2002, “Nano Vitrocerâmica de Escória de Aciaria”, *Quím. Nova*, v. 25, n. 5, pp. 731-735.

FOKIN, V.M., NASCIMENTO, M. L. F., ZANOTTO, E. D., 2005, "Correlation Between Maximum Crystal Growth Rate and Glass Transition Temperature of Silicate Glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, pp. 789-794.

FOKIN, V.M., YURITSYN N. S., ZANOTTO, E. D., *et al.*, 2008, "Nucleation Time-Lag from Nucleation and Growth Experiments in Deeply Undercooled Glass-Forming Liquids", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, pp. 3785-3792.

GORMAN, C. M., HILL, R. G., 2003, "Heat-Pressed Ionomer Glass-Ceramics. Part I: An Investigation of Flow and Microstructure", *Dental materials*, v. 19, pp. 320-326.

GOSWAMI, M., SENGUPTA, P., SHARMA, K., *et al.*, 2007, "Crystallization Behaviour of Li<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> Glass-Ceramics System", *Ceramics International*, v. 33, pp. 863-867.

HASHIMOTO, S., YAMAGUCHI, A., FUKUDA, K., *et al.*, 2005, "Low-Temperature Synthesis of Leucite Crystals Using Kaolin", *Materials Research Bulletin*, v. 40, pp. 1577-1583.

HÖLAND, W., BEALL, G., 2002, *Glass-Ceramics Technology*. The American Ceramic Society, 735 Ceramic Place, Westerville, OH, USA.

HÖLAND, W., FRANK, M., RHEINBERGER, V., 1995, "Surface Crystallization of Leucite in Glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 180, pp. 292-307.

JAIN, P. K., DEEPIKA, RATHORE K. S., SAXENA, N. S., 2008, "Phase Transformation and Crystallization Kinetics of Se<sub>90</sub>In<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub> Chalcogenide Glass", *Chalcogenide Letters*, v. 5, n. 6, pp. 126-136.

KARAMANOV, A., PISCIELLA, P., PELINO, M., 2000, "The Crystallization Kinetics of Iron Rich Glass in Different Atmospheres", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, pp. 2233-2237.

LEVIN, E. M., ROBBINS, C. K., MCMURDIE, H. F., 1974, *Phase Diagrams for Ceramists*. 3<sup>a</sup> ed. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio.

LIGERO , R. A., VÁZQUEZ, J., VILLARES, P., *et al.*, 1991, “A Study of the Crystallization Kinetics of Some Cu-As-Te Glasses”, *Journal of Materials Science*, v. 26, pp. 211-215.

LUCAS, E. F., SOARES, B. L., MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Série Instituto de Macromoléculas, Rio de Janeiro, Brasil, Editora e-papers.

MACKERT, Jr., J. R., TWIGGS, S. W., RUSSELL, C. M., *et al.*, 2001, “Evidence of a Critical Leucite Particle Size for Microcracking in Dental Porcelains”, *J. Dent. Res.*, v. 80, n. 6, pp. 1574-1579.

NASCIMENTO, M. L. F., 2004, *Problemas Correntes sobre Nucleação, Crescimento de Cristais e Difusão em Vidros*. Tese de D.Sc., Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

NASCIMENTO, M. L. F., FERREIRA, E. B, ZANOTTO, E. D., 2004, “Kinetics and Mechanisms of Crystal Growth and Diffusion in a Glass-Forming Liquid”, *Journal of Chemical Physics*, v. 121, pp. 8924-8928.

ONG, J. L., FARLEY, D. W., NORLING, B. K., 2000, “Quantification of Leucite Using X-Ray Diffraction”, *Dental Materials*, v. 16, pp. 20-25.

PRATAP, A., LAD, K. N., RAO, T. L. S., *et al.*, 2004, “Kinetics of Crystallization of Amorphous Cu<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> Alloy”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 345-346, pp. 178-181.

QUEIROZ, C. M. A., 2005, *Cristalização de Biomateriais Vitrocerâmicos e Mineralização em Meio Fisiológico Simulado*. Tese de D.Sc., Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

RAY, C. S., DAY, D. E., 1990, "Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal Analysis", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n. 2, pp. 439-442.

SHELBY, J. E., 2004, *Introduction to Glass Science and Technology*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, RSC Paperbacks.

SILVEIRA, C. B., ESCOBAR, J. A., QUINTERO, M. W., *et al.*, 2007, "Decomposição Térmica de Espumas de Poliuretano para Fabricação de Vitrocerâmica Celular de  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (LZSA)", *Quím. Nova*, v. 30, n. 5, pp. 1104-1107.

SOUZA, J. C. M., NASCIMENTO, R. M., MARTINELLI, A. E., 2007, "Efeito da Condensação e Queima na Formação de Defeitos Microestruturais em Cerâmicas Feldspáticas Dentárias", *Cerâmica*, v. 53, pp. 288-294.

STEIDL, J., ASSMANN, S., 2002, "Ceramic Dental Restoration", *US Patent 6,342,302 B1*, Degusa, AG.

SVADLÁK, D., ZMRHALOVÁ, Z., PUSTKOVÁ, P., *et al.*, 2008, "Crystallization Behavior of  $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$  Glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, pp. 3354-3361.

TOSIC, M. B., DIMITRIJEVIC, R. Z., MITROVIC, M. M., 2002, "Crystallization of Leucite as the Main Phase in Glass Doped with Fluorine Anions", *Journal of Materials Science*, v. 37, pp. 2293-2303.

TOSIC, M. B., MITROVIC, M. M., DIMITRIJEVIC, R. Z., 2000, "Crystallization of Leucite as the Main Phase in Aluminosilicate Glass with Low Fluorine Content", *Journal of Materials Science*, v. 35, pp. 3659-3667.

VERHOEVEN, J. D., 1975, *Fundamentals of Physical Metallurgy*. John Wiley & Sons, Inc. Canadá.

ZANOTTO, E. D., 1987, “Isothermal and Adiabatic nucleation in Glass”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 89, n. 3, pp. 361-370.

ZANOTTO, E. D., JAMES, P. F., 1985, “Experimental Tests of the Classical Nucleation Theory for Glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 74, pp. 373-394.

ZHANG, Y., MING, L. V., CHEN, D., *et al.*, 2007, “Leucite Crystallization Kinetics with Kalsilite as a Transition Phase”, *Materials Letters*, v. 61, pp. 2978-2981.

## Anexo I

A figura 28 mostra uma curva de DTA obtida a partir do vidro feldspático utilizando uma taxa de aquecimento de  $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$ . Na figura estão ilustradas a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de início de cristalização ( $T_i$ ), a temperatura final de cristalização ( $T_f$ ) e a temperatura do pico de cristalização ( $T_p$ ).

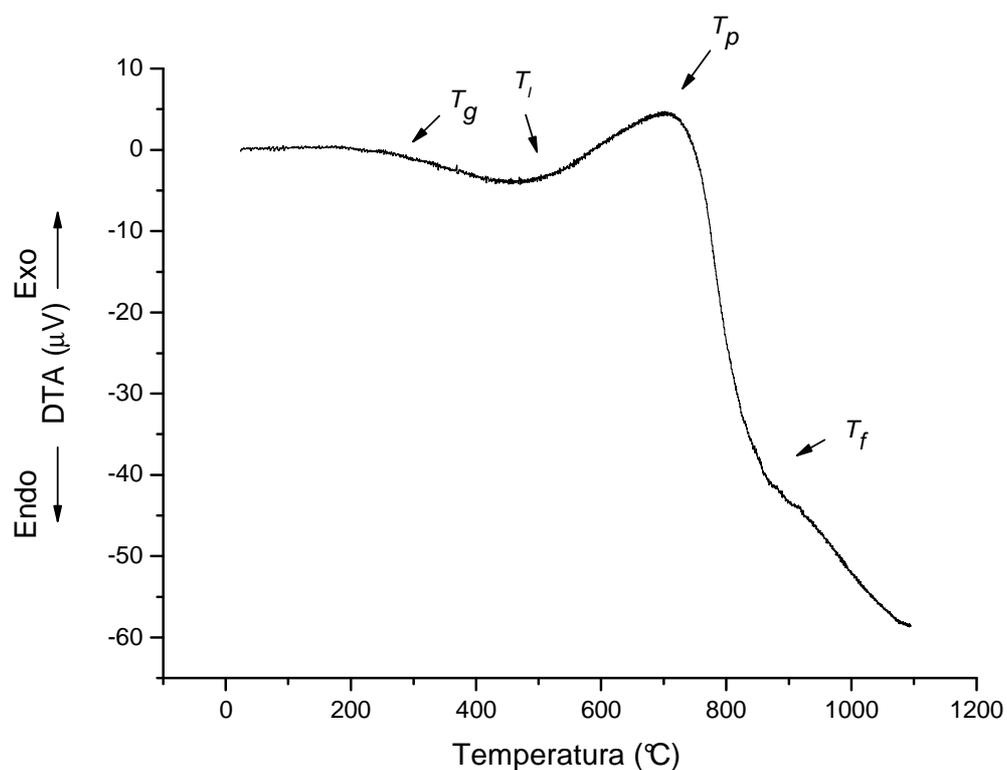


Figura 28 - Curva de DTA do vidro feldspático.

A figura 29 ilustra como foram obtidas as propriedades térmicas referidas acima.

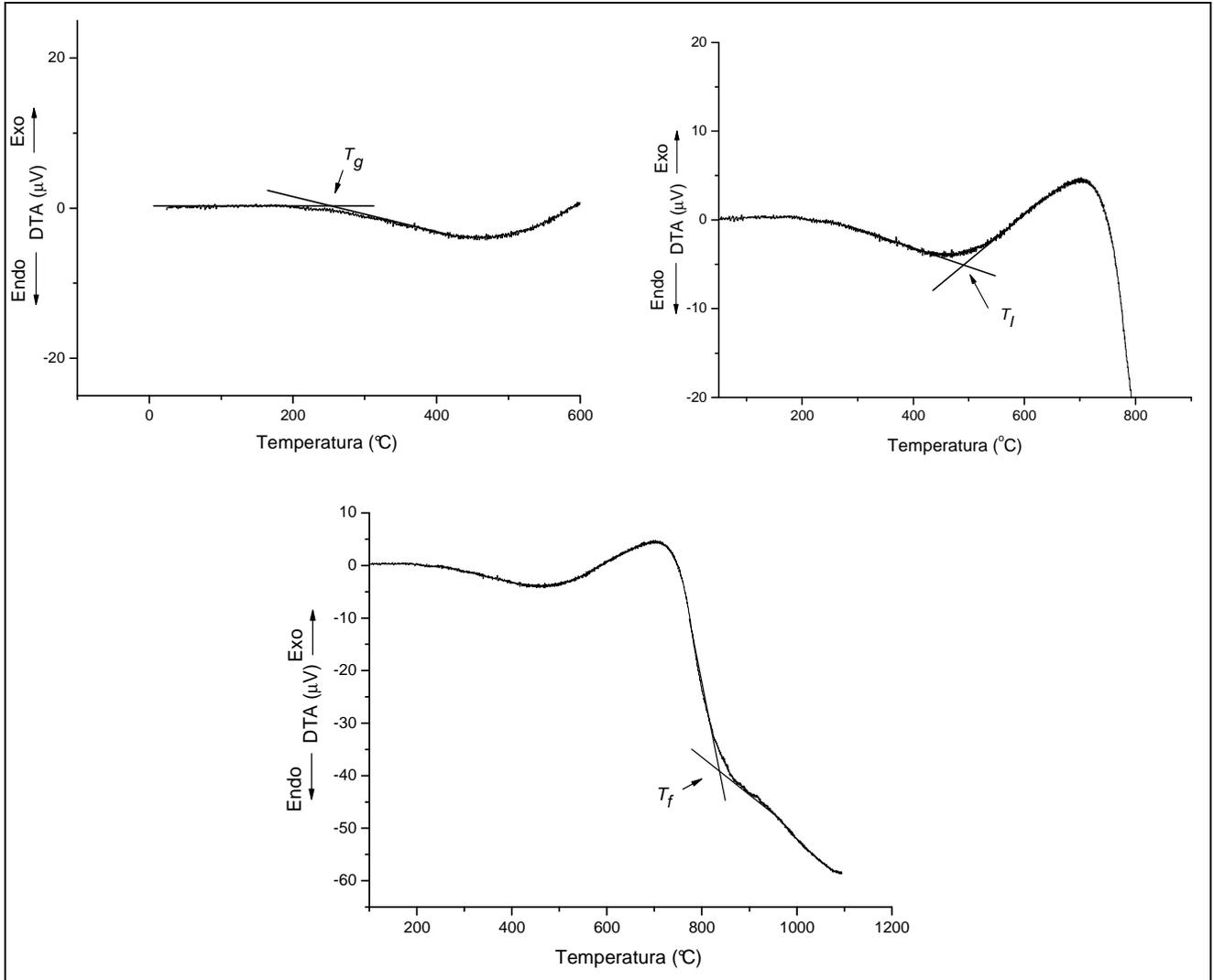


Figura 29 - Obtenção das propriedades térmicas como:  $T_g$  (temperatura de transição vítrea),  $T_i$  (temperatura de início de cristalização) e  $T_f$  (temperatura final de cristalização).

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é determinada pela interseção da reta que extrapola a linha-base com uma outra linha tangente ao ponto de inflexão da curva. A temperatura de início de cristalização ( $T_i$ ) é obtida de maneira análoga, porém utiliza-se o pico exotérmico correspondente à transição. A temperatura final de cristalização ( $T_f$ ) também é obtida por meio da interseção de dois segmentos de reta.

A normalização das curvas de DTA foi obtida por meio de gráficos traçados a partir da temperatura de início de cristalização ( $T_i$ ) até a temperatura final de cristalização ( $T_f$ ), como pode ser observado na figura 30. Deste modo, adquiriu-se uma melhor definição das temperaturas de pico de cristalização e largura a meia altura do pico.

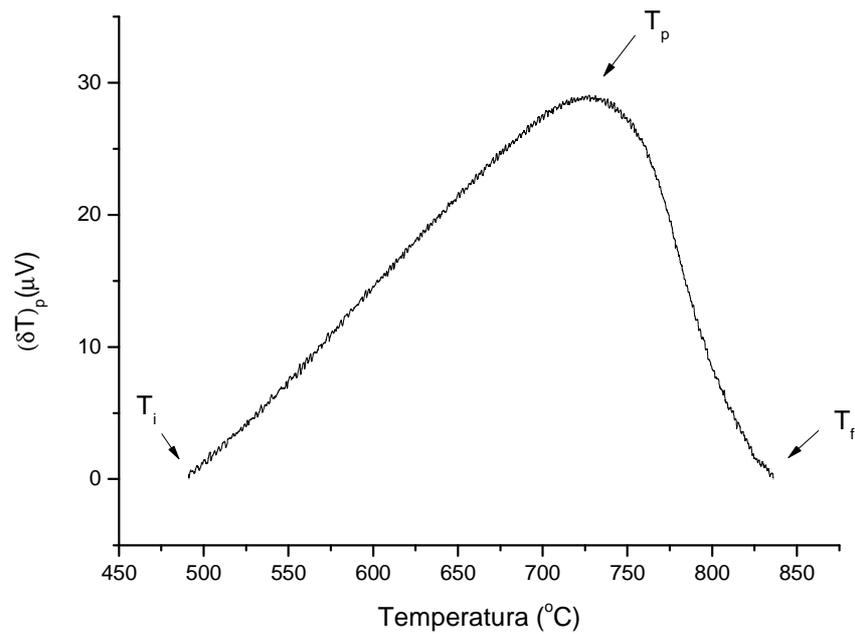


Figura 30 - Curva de DTA normalizada [altura do pico de cristalização  $(\delta T)_p$  versus temperatura] para taxa de aquecimento de  $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## Anexo II

Os gráficos das análises isotérmicas realizadas em triplicata durante 30min, para cada temperatura de nucleação (200, 250, 300, 350, 400°C) seguida de aquecimento até 1100°C, estão dispostos abaixo.

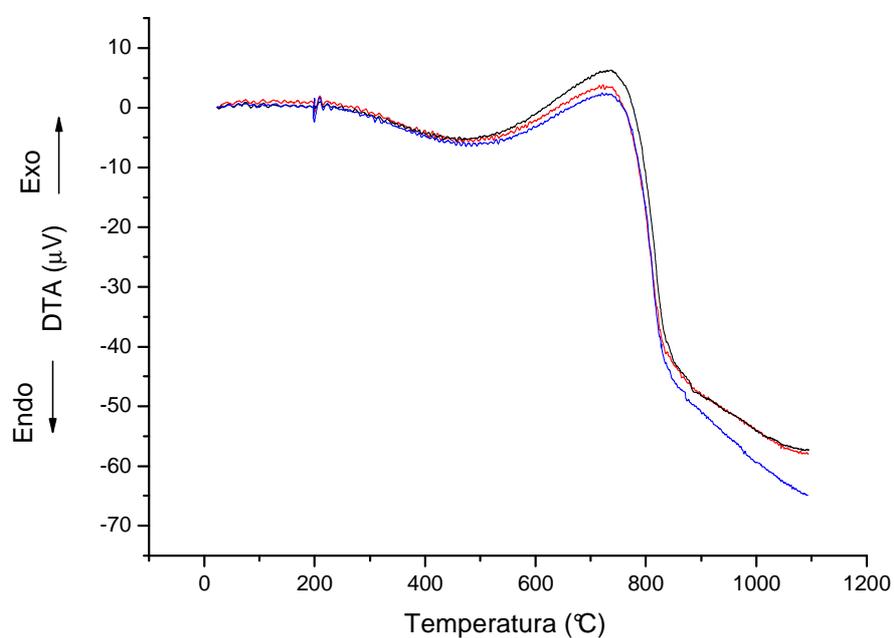


Figura 31 - Curva de DTA do pó de frita de vidro nucleado a 200°C.

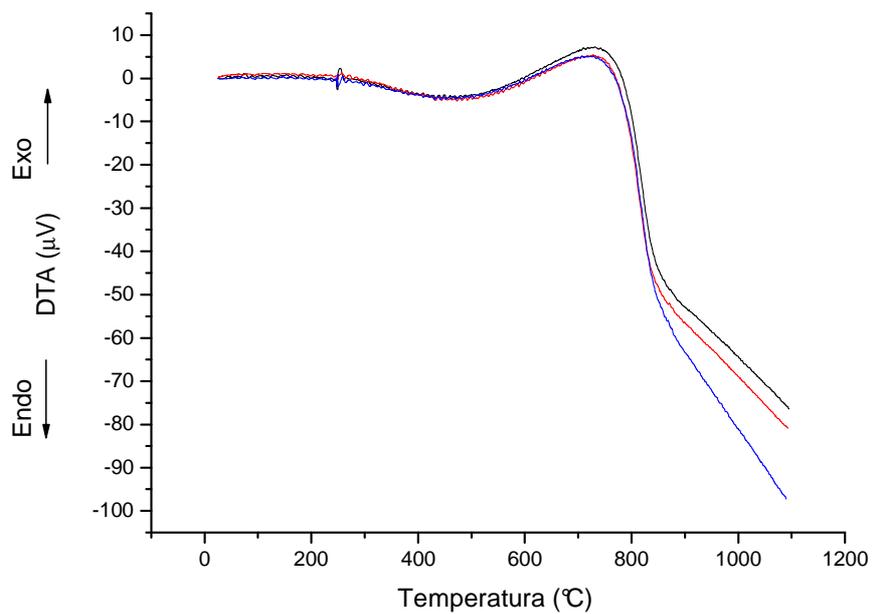


Figura 32 - Curva de DTA do pó de frita de vidro nucleado a 250°C.

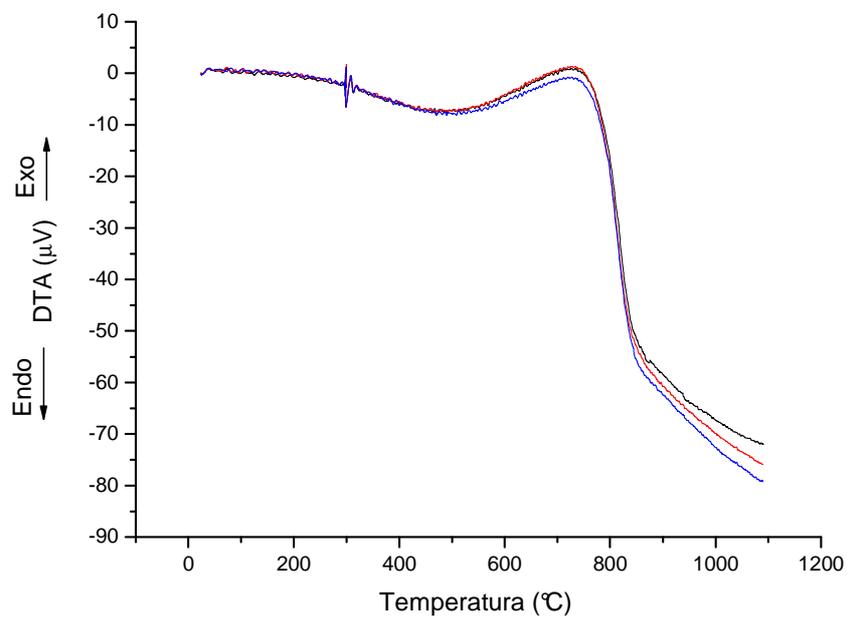


Figura 33 - Curva de DTA do pó de frita de vidro nucleado a 300°C.

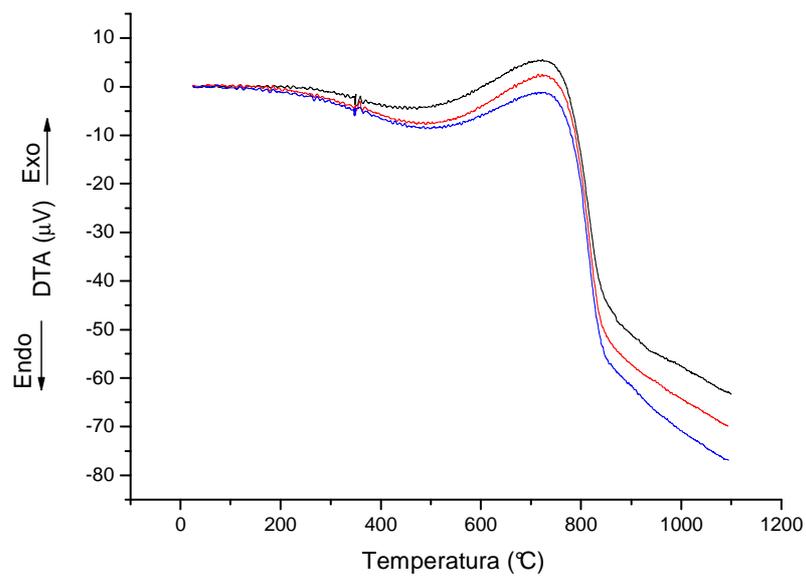


Figura 34 - Curva de DTA do pó de frita de vidro nucleado a 350°C.

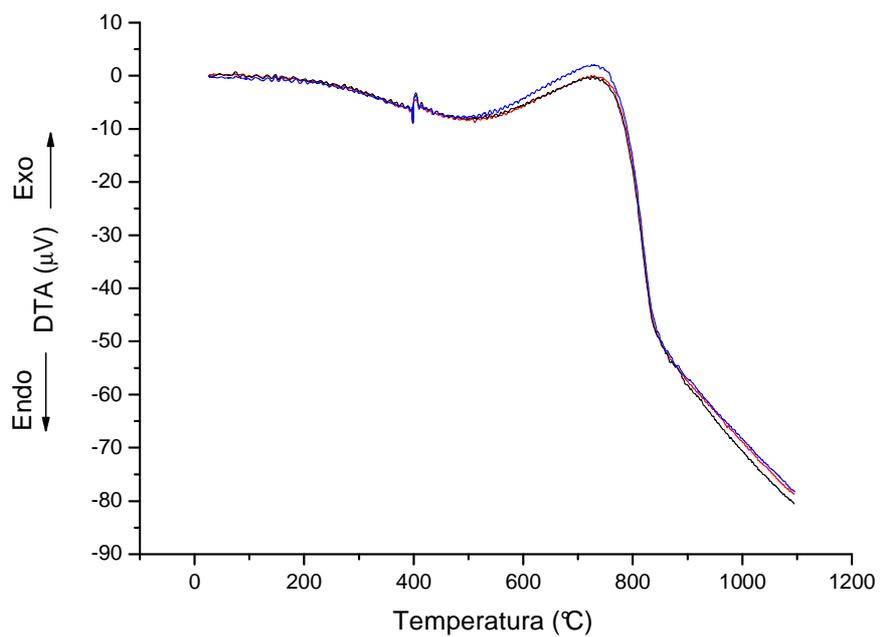


Figura 35 - Curva de DTA do pó de frita de vidro nucleado a 400°C.

Os gráficos da normalização dos picos de cristalização derivados das curvas de DTA apresentadas anteriormente estão expostas abaixo.

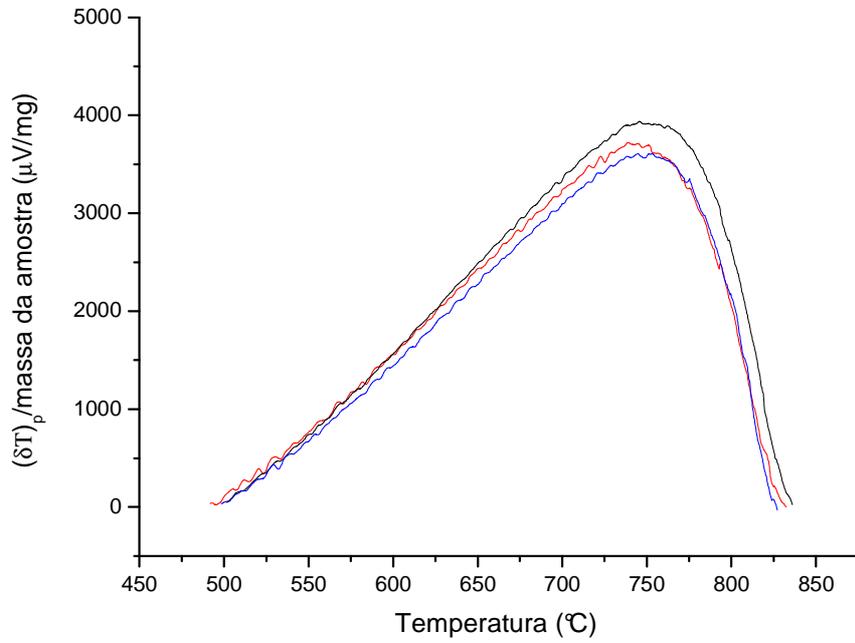


Figura 36 - Curva de DTA normalizada do pó de fritas de vidro nucleado a 200°C.

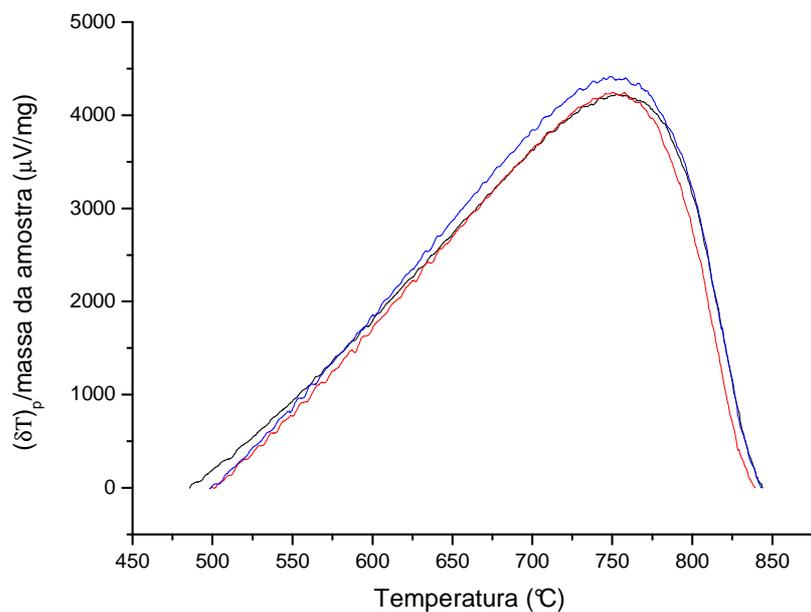


Figura 37 - Curva de DTA normalizada do pó de frita de vidro nucleado a 250°C.

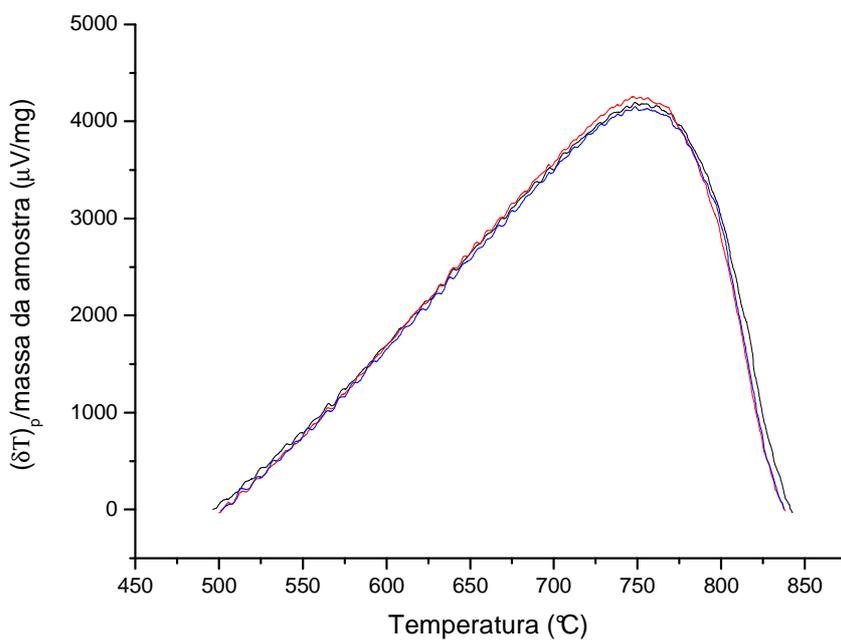


Figura 38 - Curva de DTA normalizada do pó de frita de vidro nucleado a 300°C.

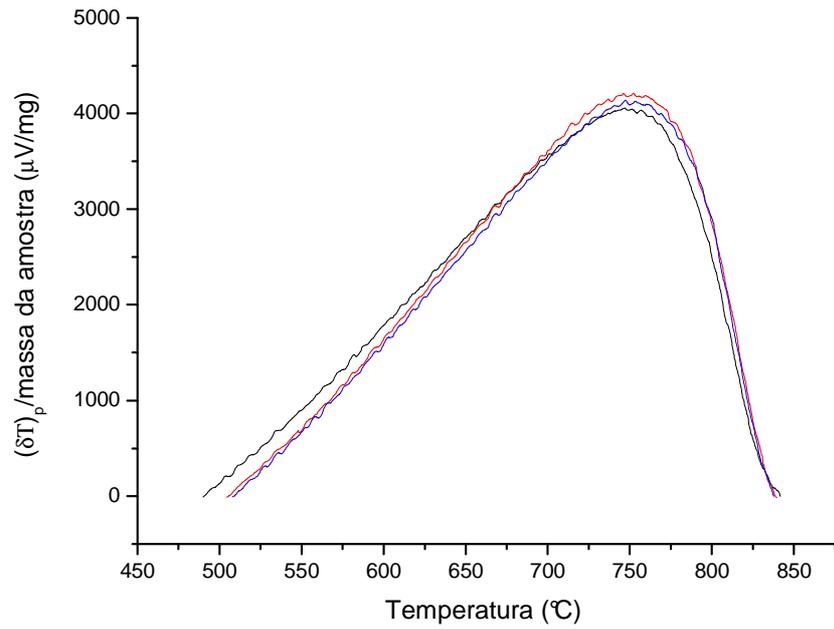


Figura 39 - Curva de DTA normalizada do pó de frita de vidro nucleado a 350°C.

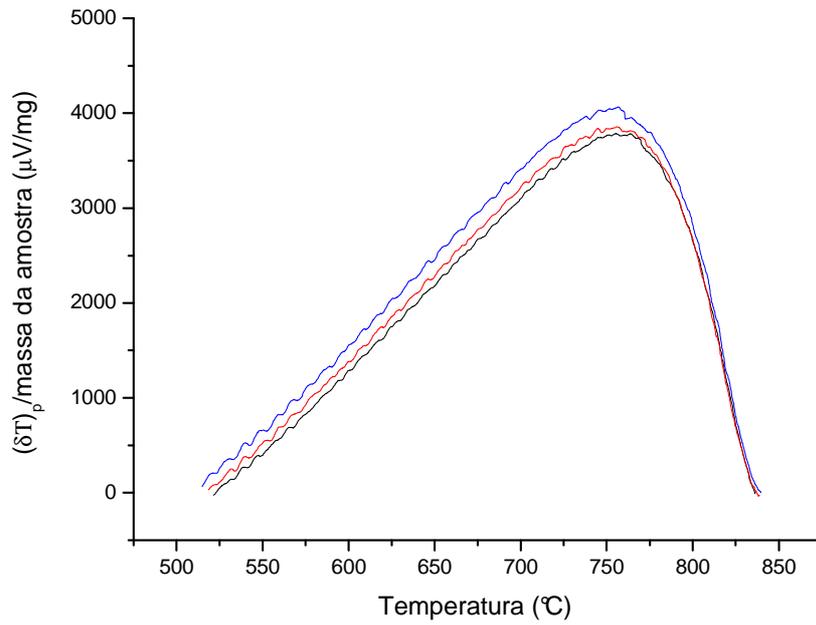


Figura 40 - Curva de DTA normalizada do pó de frita de vidro nucleado a 400°C.