

ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM VIDROS COM  
ALTO TEOR DE MANGANÊS

José Carlos de Souza

Orientador: Prof. Stephenson Caticha Ellis

Co-orientador: Profa. Iris C.L. Torriani

Tese apresentada no Instituto de Física  
"Gleb Wataghin" da Universidade Es-  
tadual de Campinas, para a obtenção do  
Título de Mestre em Ciências.

Campinas - São Paulo - Julho de 1979.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), com o apoio financeiro da Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Ao se realizar, com este trabalho, minhas aspirações,  
deixo aqui expresso os meus agradecimentos especiais

Ao Prof. Stephenson Caticha Ellis, orientador e responsável pela minha formação científica, pelo apoio e incentivo dados.

À Profa. Iris C.L. Torriani, minha co-orientadora, por sua inestimável ajuda.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Aldo Felix Craievich e ao Dr. Rodolfo Acuña Laje, pelas discussões desenvolvidos e as sugestões oferecidas durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colegas do Grupo de Cristalografia pelo espírito de colaboração, apoio e incentivo.

Aos professores que compuseram a banca examinadora, pelo prestígio que me foi dado.

Aos membros do Laboratório de Eletrônica e da Oficina Mecânica, pelos serviços prestados.

Ao Sr. Evaristo Silvério pela ajuda nos trabalhos de Microscopia Eletrônica.

Ao Sr. José Alfredo Fraymann pela preparação das fotografias.

A todas as pessoas que de alguma forma participaram deste trabalho, convivendo efetivamente comigo durante este período.

A minha esposa Léa

pela sua fé ...

## RESUMO

As propriedades magnéticas e as anomalias na velocidade do som em vidros de composição  $\text{Al}_2\text{-SiO}_2\text{-MnO}$  estudadas por Verhelst, Kline, de Graaf e outros<sup>(1,2)</sup>, foram explicadas por um modelo de monodomínios de alta concentração de Mn, os que teoricamente teriam dimensões da ordem de 50 Å.

Neste trabalho são apresentados os resultados das experiências de difração a baixo ângulo realizadas com amostras desses vidros. A partir da curva de intensidade obtida calculou-se o tamanho das microregiões heterogêneas responsáveis pelo espalhamento central detetado. As dimensões obtidas variam de 60 a 86 Å. A observação da amostra por Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrou a existência de microregiões esféricas de diâmetro similares às obtidas pelos raios-X.

1. Phys. Rev. B, vol. 11, 4427 (1975).

2. Phys. Rev. B, vol. 11, 4436 (1975).

## ABSTRACT

The magnetic properties and some anomalies in the sound velocity measured in the glass system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$  were reported by Verhelst, Kline, de Graaf et al. (1,2). A theory was developed by these authors in which the experimental results were best explained by the presence of clusters (monodomains) with higher concentration of Mn ions. The dimensions of these monodomains would be of approximately 50 Å.-

In this work, we present the results of low angle X-ray scattering experiments performed with these glasses. From the intensity curve obtained we calculated the size of the heterogeneous micro-regions present in the sample, originating the central scattering detected. The particle dimensions calculated varied between 60 and 86 Å.

Observation of the sample in the transmission electron microscope confirmed the presence of spherical particles (micro-regions) of similar dimensions to the ones predicted by the small angle scattering experiments.

1. Phys. Rev. B, vol. 11, 4427 (1975).

2. Phys. Rev. B, vol. 11, 4436 (1975).

## ÍNDICE

Capítulo I - Introdução e Objetivos . . . . .	1
Capítulo II - Estrutura dos Vidros e Difração de Raios-X - História e Modelos Propostos . . . . .	10
Capítulo III - Difração de Raios-X a Baixo Ângulo . . . . .	21
Capítulo IV - Teoria de Guinier Para o Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo . . . . .	29
IV.1 Introdução . . . . .	29
IV.2 Aproximação de Guinier . . . . .	32
IV.3 Interpretação das Curvas Experimentais . . . . .	41
IV.4 Aplicação ao Caso dos Vidros de Manganês . . . . .	43
Capítulo V - Materiais e Métodos . . . . .	45
V.1 Espalhamento a Baixo Ângulo . . . . .	45
V.1.1 Descrição do Aparelho . . . . .	45
V.1.2 Preparação das Amostras . . . . .	51
V.1.3 Dados Experimentais Obtidos . . . . .	54
V.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão . . . . .	60
Capítulo VI - Análise dos Dados Experimentais . . . . .	64
VI.1 Correção das Curvas Experimentais . . . . .	64
VI.2 Cálculo do Tamanho dos "Clusters" . . . . .	68
VI.3 Interpretação dos Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão . . . . .	70
VI.4 Conclusões . . . . .	74

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Recentemente, medidas da velocidade do som a baixa temperatura realizadas por Moran, Batra, Verhelst e de Graaf (1), tem mostrado a presença de um mínimo largo em vidros (alumino-silicatos) com altos teores de Co ou de Mn, o que coincide com a aparição de um pico de susceptibilidade magnética na mesma temperatura. Esse comportamento da velocidade do som e da susceptibilidade magnética  $\chi$  é similar ao encontrado em ligas magnéticas chamadas vidros com spin.

Das experiências efetuadas por Verhelst, Kline, de Graaf e Hooper (2) com os vidros de composição  $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ , ilustramos nas figuras I.1 e I.2 as medidas da susceptibilidade magnética como função da temperatura no intervalo de 1,5 a  $300^{\circ}K$  para diferentes concentrações de Mn.

A temperaturas superiores a  $T \sim 50^{\circ}K$  a Lei de Curie-Weiss é bem verificada, isto é, a inversa da susceptibilidade magnética é proporcional à temperatura abso

luta. Num diagrama  $\chi^{-1}$  vs. T essa porção é linear. A Fig. I.1 mostra esses resultados para três vidros com diferentes concentrações de Mn. Observa-se que a extrapolação da parte linear em todos os casos corta o eixo dos T em valores negativos, o que, em outros termos, significa que as interações magnéticas dominantes no vidro são de natureza antiferromagnética.

Dado que o valor da temperatura paramagnética de Curie  $\theta$  (temperatura acima da qual a magnetização espontânea desaparece) se mostra negativa, supõe-se também que se algum ordenamento tiver lugar, este seria de natureza antiferromagnética ou ferrimagnética.

Para baixas temperaturas ( $T < 50^{\circ}\text{K}$ ), o aparecimento de picos na curva de susceptibilidade na região de  $\sim 2$  a  $\sim 8^{\circ}\text{K}$  (Fig. I.2) poderia ser interpretado como o estabelecimento de uma ordem antiferromagnética de longo alcance no material. Entretanto, parece não existir adequada justificação teórica ou experimental para a ocorrência de um estado magneticamente ordenado nos vidros em estudo.

Assim, devido a forte similaridade entre as formas das curvas experimentais de susceptibilidade e os prognósticos da Teoria de Néel (3) para uma distribuição de pequenas partículas magnéticas, Verhelst et al. (2) assumem que os vidros contêm pequenas regiões (monodomínios) de relativamente alta concentração de manganês nos quais os momentos magnéticos encontram-se antiferromagnética-

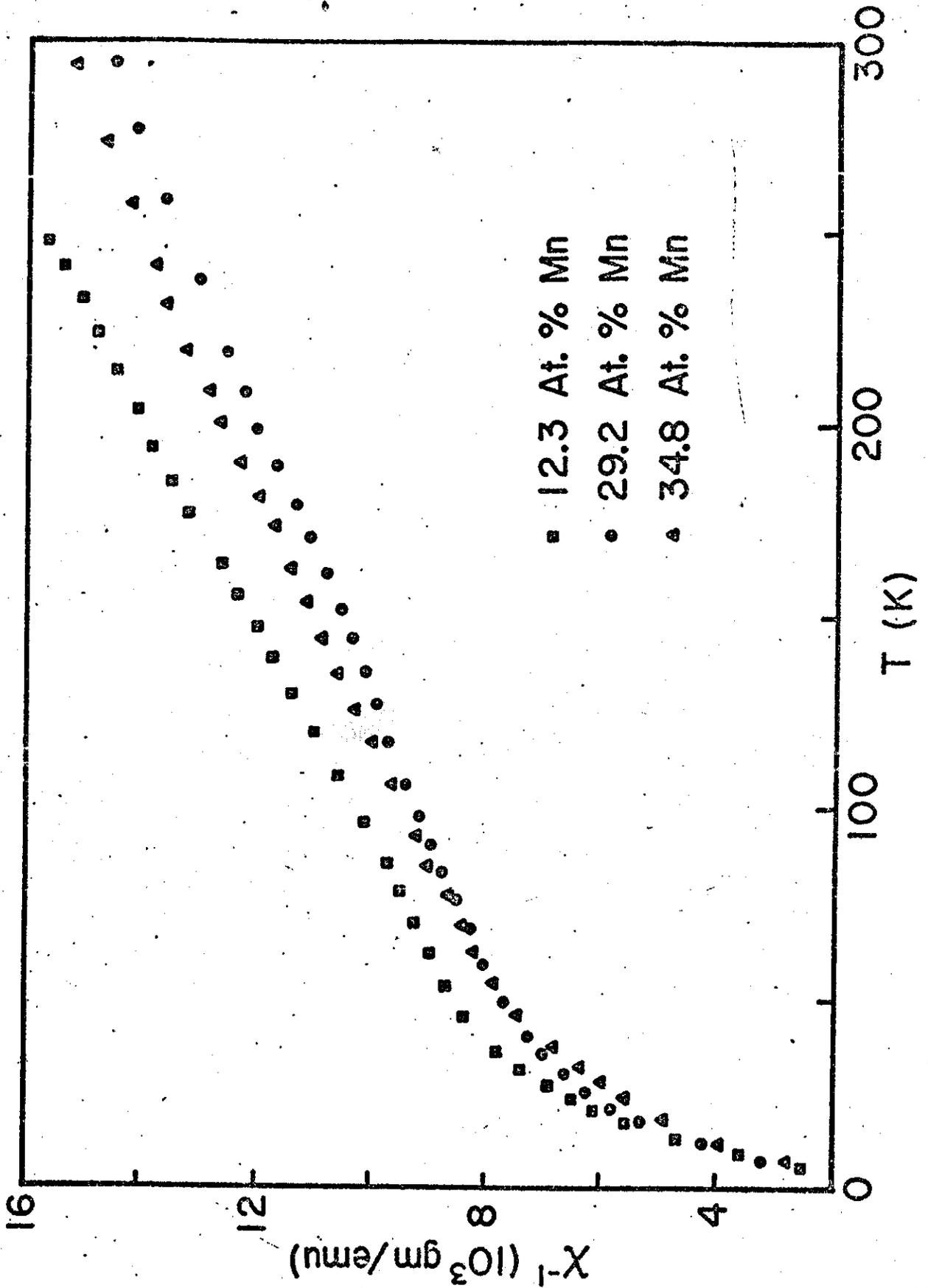


FIG. I.1 Susceptibilidade recíproca vs temperatura para os vidros com Mn.

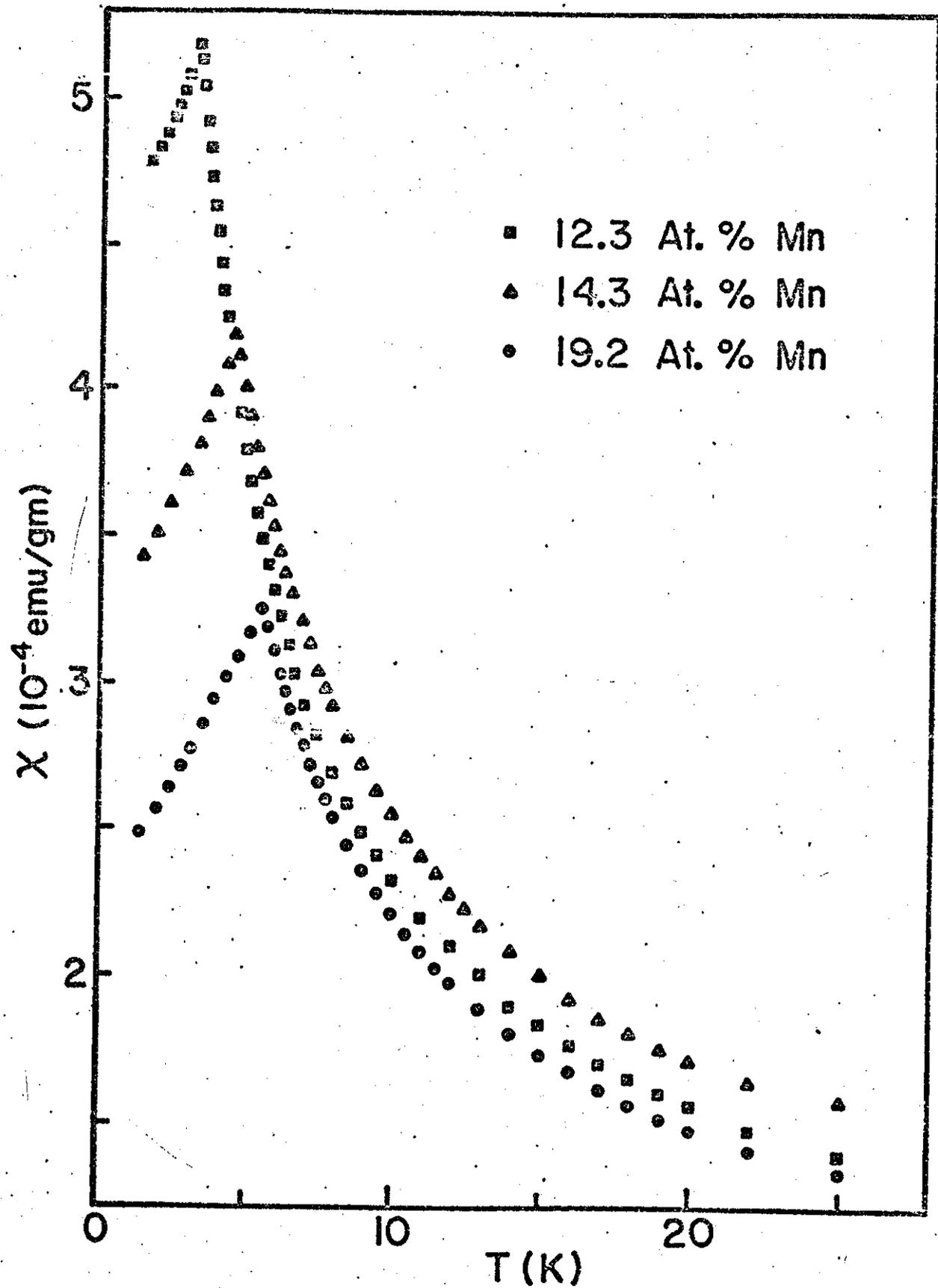


FIG. I.2 Susceptibilidade (a baixa temperatura) vs temperatura para os vidros com Mn.

mente ordenados. Estes monodomínios, separados por regiões de menor concentração de Mn, possuiriam um momento magnético resultante na direção de seu campo de anisotropia, que é "congelado" a uma temperatura chamada temperatura de bloqueamento, dando origem a um pico na susceptibilidade.

A susceptibilidade total do vidro consiste das contribuições de todos os monodomínios. Os autores mencionados obtiveram uma equação para a susceptibilidade do vidro  $\chi_{\text{vidro}}$  que é a função de três parâmetros:

- a)  $KV/k$  : onde  $K$  é a constante de anisotropia,  $V$  é o volume de cada partícula e  $k$  é a constante de Boltzmann.
- b)  $\mu$  : momento magnético dos monodomínios, determinado na sua vez pela concentração  $C$  de íons manganês, pelo volume do domínio  $V$  e, pelo momento magnético de um íon individual  $\mu_0$ :  $\mu = \mu_0 \sqrt{CV}$ .
- c)  $\theta$  : temperatura de Curie.

Cálculos efetuados para ajustar as curvas teóricas dadas por  $\chi_{\text{vidro}}$  com as experimentais, lhes permitem determinar o valor  $KV/k = 19,4^{\circ}K$  para o vidro com Mn.  $K$  foi assumido ser da mesma ordem,  $10^6$  erg/cm<sup>3</sup>, tí-

pico dos compostos cristalinos de cobalto ou manganês. Com este parâmetro, tirou-se  $V^{1/3} \sim 15\text{\AA}$  onde esta distância representa a extensão da ordem atômica local dentro dos monodomínios amorfos.

O outro parâmetro requerido para o ajuste das curvas,  $\mu$ , resultou com um valor  $\mu = 230 \mu_B$  ( $\mu_B$  = magneton de Bohr).

Finalmente, usando um valor de  $\theta = 0,45^\circ\text{K}$  e efetuando os devidos cálculos, os autores obtiveram um tamanho de  $\sim 50\text{\AA}$  para os monodomínios.

Em experiências de velocidade do som nos mesmos vidros, Moran, Batra, Verhelst e de Graaf (1), designados daqui em diante MBVG, encontraram dois valores para  $KV/k$  :  $18,2^\circ\text{K}$  e  $18,4^\circ\text{K}$  cuja concordância com o encontrado das medidas de susceptibilidade é considerada excelente.

MBVG concluem que o modelo de domínios antiferromagnéticos consegue explicar bem a anomalia na velocidade do som e na susceptibilidade magnética, já que uma explicação alternativa implicaria na hipótese de que o vidro está experimentando uma transição de fase antiferromagnética. Essa transição causaria modificações similares naquelas duas grandezas físicas, mas, segundo os mesmos autores, os picos deveriam ser muito mais estreitos e teriam um comportamento que diferiria bastante em detalhe do encontrado experimentalmente.

Em experiências realizadas por Verhelst et

al. (2) as amostras preparadas para análise com raios-X, foram pulverizadas e examinadas numa câmara de pó de Wolf-Scherrer e num difratômetro Siemens. Porém, nenhum dos métodos mostrou qualquer evidência de material cristalino nos vidros. Isso não mostrou ausência de cristalinidade no material, mas unicamente que se existem cristalininhos presentes, são em quantidade e tamanhos extremamente pequenos para serem observados com essas técnicas, sobretudo levando em conta que o instrumental usado parece ser bastante obsoleto.

Como o modelo de Verhelst e de Graaf (2) postula que as amostras contêm domínios de íons magnéticos (Co ou Mn) de cerca de aproximadamente  $50\text{\AA}$ , a técnica mais indicada para a detecção da presença desses domínios é a de espalhamento de raios-X a baixo-ângulo.

Assim, nosso objetivo foi o de pesquisar a existência de "clusters" de Mn ou de Co em vidros ricos nesses elementos, com o intuito de contribuir à verificação da teoria proposta no trabalho citado (2). Observamos em particular que os autores (1)(2) determinaram sob certas hipóteses o valor do parâmetro  $KV/\bar{K}$ , mas não o valor do volume  $V$  separadamente. O valor de  $V$  deduzido por eles a partir dessa relação deve então ser verificado experimentalmente. Nosso propósito foi o de determinar o tamanho dos "clusters" diretamente usando técnicas de difração de raios X a baixo ângulo e microscopia eletrônica de transmissão.

Se assumirmos que o modelo de domínios antiferromagnéticos é correto, o vidro pode ser assimilado essencialmente a um sistema de duas densidades eletrônicas, o que é muito adequado para ser tratado pelo método de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (4). O tratamento de problemas análogos por esse método tem fornecido, em muitos casos, resultados completos e bastante precisos (5)(6).

Neste trabalho de Tese, começamos com uma introdução dos estudos da estrutura dos materiais amorfos usando métodos de difração de raios-X. Além disso, apresentamos também as principais considerações que levaram ao modelo de redes aleatórias da matéria no estado vítreo que é o que melhor satisfaz os resultados da difração dos raios-X na atualidade.

Uma base teórica, que permite a análise dos diagramas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo, é desenvolvida nos capítulos III e IV. Neles, é descrita a teoria de Guinier para analisar o espalhamento central por materiais amorfos que leva à determinação do raio meio de giro das partículas espalhadoras num sistema de partículas dispersas em um meio de densidade eletrônica diferente.

A seguir, no capítulo V, descrevemos os métodos utilizados nas experiências de difração assim como o tratamento das amostras utilizadas, tanto para a difração como para a microscopia eletrônica.

A análise dos dados experimentais é efetuada no capítulo VI onde além de tratarmos sobre o problema da correção das curvas experimentais, calculamos uma faixa para o tamanho dos monodomínios. Os experimentos de microscopia eletrônica são também discutidos nesse capítulo.

Um estudo mais detalhado da estrutura destes vi dros feito a partir de funções de distribuição radial obtidas usando dados de difração de raios-X a mais alto ângulo tornaria-se muito difícil já que trata-se de um siste ma com mais de três tipos de átomos sendo que os sistemas mais complicados estudados até agora são de apenas três tipos de átomos.

ESTRUTURA DOS VIDROS E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

História e Modelos Propostos

A aplicação dos métodos de difração de raios-X no estudo das estruturas de vidros, teve início, efetivamente, com o trabalho de Randall, Rooksby e Cooper em 1930<sup>(7)</sup> quando utilizando sílica, Wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), borato de potássio, diborato de sódio, feldespatos de soda e de potássio, selênio, glucose e sacarose, no estado vítreo, tiraram a conclusão de que os chamados corpos amorfos podiam ser assumidos como constituídos de pequenos cristais. Assim, por exemplo, supuseram ser a sílica vítrea consistida de pequenos cristais de cristobalita (forma estável da sílica acima de  $1470^\circ\text{C}$ ).

Dois anos mais tarde, Zachariasen<sup>(8)</sup> apresentou um modelo de redes aleatórias para a estrutura dos

materiais não cristalinos. Este modelo, obtido de considerações sobre a composição do material, assume um esquema de estrutura onde cada átomo possui um número definido de vizinhos próximos, a uma distância também definida, mas a unidade de estrutura não se repete identicamente a intervalos regulares em três dimensões. A figura II.1 ilustra esquematicamente em duas dimensões, a estrutura irregular de um vidro distinguindo-a da estrutura regularmente repetitiva de um cristal.

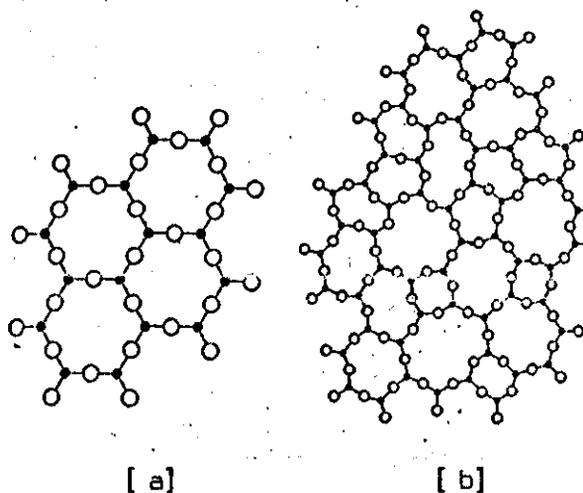


FIG. II.1 - Representação esquemática em duas dimensões da diferença entre um cristal e um vidro. (a) Cristal, (b) Vidro (W.H. Zachariasen).

Em 1933, Warren<sup>(9)</sup> ao efetuar estudos de difração dos raios-X pela sílica vítrea, já optava mais pelo modelo das redes aleatórias na interpretação dos

diagramas obtidos e, em 1937<sup>(10)</sup> confirmava a validade desse modelo.

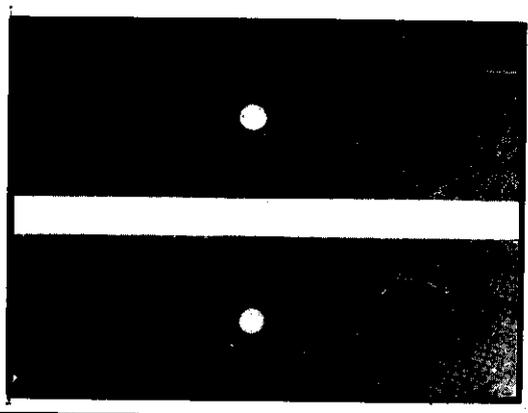


FIG. II.2 - Espectros de difração dos raios-X por sílica vítrea e cristobalita. (Warren B.E., ver ref. 10)

Observando os espectros de difração da sílica vítrea e da cristobalita obtidos sob condições idênticas (fig. II.2), devido a proximidade entre o forte círculo da cristobalita e o primeiro pico largo da sílica vítrea, era razoável supor a presença dos cristozinhos de cristobalita no vidro, pois a largura das linhas sobre o espectro de um pó cristalino se alarga continuamente com o decréscimo no tamanho das partículas.

Assim, assumindo que a sílica vítrea consiste de pequenos cristais de cristobalita, a questão era como tais cristais se ligavam uns aos outros. Seria o vidro uma agregação desses cristais com alguma espécie de in-

interrupção nas ligações entre eles, ou um esquema de ligações perfeitamente contínua sem quebras ou vazios? Para responder a essa questão se fez necessário considerar o espalhamento dos raios-X a baixo ângulo.

A figura II.3 (c) mostra o espectro de uma sílica gel comercial. O pico principal é, em grosseira aproximação, o mesmo que para o vidro, porém, para o gel, existe um forte espalhamento a baixo ângulo que é completamente ausente no vidro.

Como o espalhamento a baixo ângulo é devido em larga escala a inhomogeneidade da amostra e, como no caso da sílica gel se deve à existência de partículas discretas com interrupções e vazios entre elas, conclui-se da ausência de espalhamento a baixo ângulo pelo vidro que o esquema de ligações do mesmo deveria ser essencialmente contínuo. Assim, esse esquema não poderia ser o mesmo que o da rede cristalina, já que nesse caso a largura da linha deveria ser diferente da observada.

Considerando o pequeno tamanho dos cristais e a relativamente espessa camada contínua não cristalina necessária para ligar continuamente dois cristais separados, se fez necessário concluir que unicamente uma pequena fração do material poderia estar na forma de cristobalita.

O esquema de coordenação em torno de cada átomo é o mesmo na sílica vítrea e nas cristobalitas. "Se um homenzinho sentar-se sobre um átomo de silício", não

poderá ver mais que os átomos localizados em uma região muito próxima dele e não conseguirá distinguir se está em um pedaço de sílica vítrea ou em um cristal de cristobalita.

O vidro é uma forma de matéria na qual o esquema de coordenação é o mesmo que na fase cristalina mas, por ser esfriado tão rapidamente da fase fluida não permite a construção de uma estrutura regularmente repetida em uma extensão apreciável, ou seja, vidro é um líquido extremamente viscoso, no qual os átomos são tão firmemente ligados em uma rede irregular que não permite a quebra e a reforma das ligações para uma cristalização.

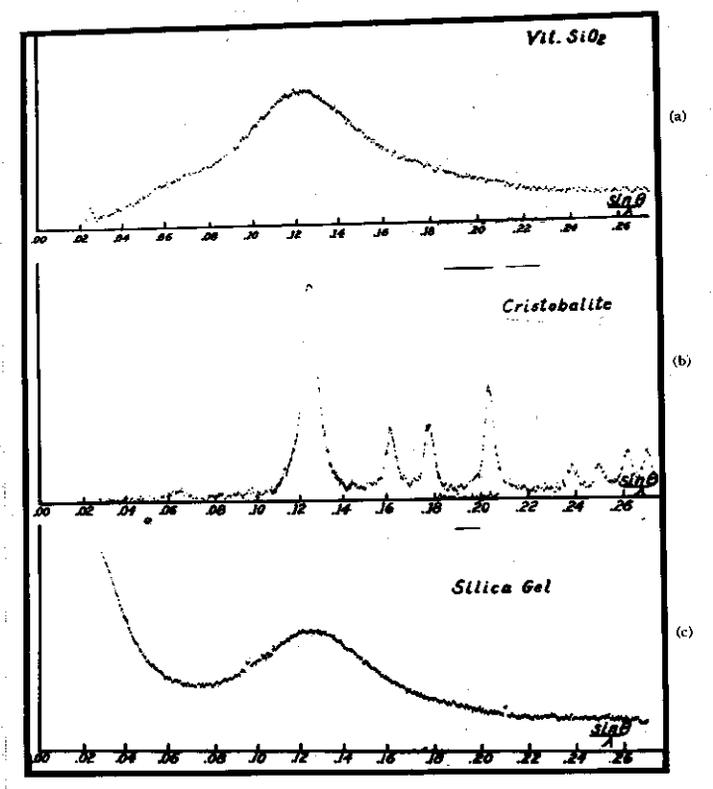


FIG. II.3 - Registro microfotométrico dos espectros de difração dos raios-X por: (a) sílica vítrea, (b) cristobalito, (c) sílica gel (Warren B.E., ver ref. 10).

Assim, Warren concluiu que o modelo de redes aleatórias é o que melhor expressa o estado vítreo, pois, sendo um sistema contínuo de ligações não há quebras ou partículas discretas, não apresenta uma unidade de estrutura que se repete a intervalos regulares é, além de tudo, é o mais simples quadro do estado vítreo que explica bastante bem os resultados da difração dos raios-X.

Como resultado dos trabalhos de Randall, Roosksby e Cooper e de Zachariasen, intensos estudos foram feitos. Nesse breve período, segundo Warren<sup>(10)(11)</sup>, os métodos experimentais eram bastante imperfeitos e a teoria usada na interpretação envolvia grosseiras aproximações. Não era possível obter mais que valores aproximados das distâncias interatômicas e do número médio de átomos circundantes ou primeiros vizinhos, ou mesmo mostrar que o espectro de difração podia ser interpretado sobre a base do modelo de redes aleatórias. Os métodos eram tão fracos para obter qualquer detalhe fino na estrutura, que os estudos dos amorfos por difração de raios-X foram interrompidos durante vários anos.

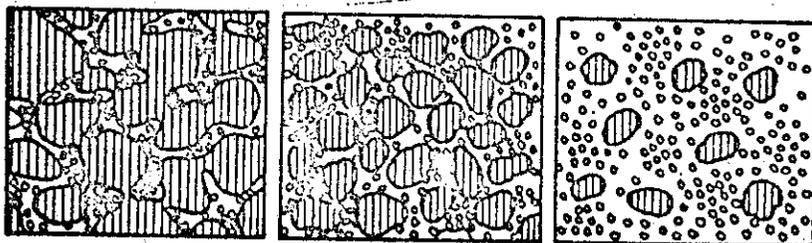
Recentemente, um grande interesse foi revivido nesse campo de pesquisas, particularmente como resultado do aparecimento de novos e desafiantes problemas a serem resolvidos e dos importantes avanços havidos na teoria e na instrumentação especializadas. A teoria da difração de raios-X utilizada no estudo de materiais cristalinos foi estendida e aplicada com sucesso no estudo de imperfei-

ções em cristais, o que levou ao desenvolvimento da teoria da difração por cristais imperfeitos e corpos amorfos. Estes avanços foram acompanhados pelo aperfeiçoamento das técnicas experimentais, especialmente no que se relaciona com o espalhamento de raios-X a baixo ângulo.

Uma descrição detalhada da estrutura dos vidros compreende não somente a possível localização dos átomos nas redes randômicas, mas também a possível segregação de fases diferentes no material.

A aplicação das técnicas de espalhamento a baixo ângulo permitiu verificar a presença de microheterogeneidades ou regiões pequenas da ordem de 50-150Å de diâmetro em vidros de três componentes ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ )<sup>(12)</sup>. Este sistema, é similar ao dos borosilicatos de sódio porque ambos contêm dois "formadores de vidro"(\*) é um metal alcalino. A variação das microregiões heterogêneas em borosilicatos de sódio e a forma em que as microregiões variam com a diferente proporção dos componentes foi estudada por Vogel (18). A figura II.4 mostra a microestrutura por ele proposta para estes sistemas.

(\*) ("Glass formers" são substâncias tais como o  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ , reconhecidas como capazes de produzir uma estrutura amorfa).



- Fase com maior concentração de  $B_2O_3$
- ⊙ Fase com maior concentração de  $Na_2O$
- Fase com maior concentração de  $SiO_2$

FIG. II.4 - Diagrama que representa a microestrutura dos vidros de borossilicatos de sódio para três proporções diferentes dos componentes. (Vogel, ver Ref. 18).

No caso destas misturas vítreas, é também conhecida a nucleação heterogênea que se obtém quando o sistema vítreo homogêneo a alta temperatura é resfriado rapidamente, passando de temperaturas exteriores ao "gap" de miscibilidade a temperaturas interiores.

A estrutura que se obtém depende da variação dos parâmetros seguintes:

- 1) velocidade de resfriamento
- 2) temperatura e
- 3) tempo de tratamento térmico

É possível assim obter uma variação muito grande na morfologia das duas fases que compõem a matriz e os precipitados do sistema. Poderia-se reter a estrutura homogênea correspondente à alta temperatura resultando um vidro transparente e homogêneo ou resfriando lentamente em cujo caso obter-se-ia um sistema final de duas fases com matriz e precipitados amorfos.

Os métodos experimentais que permitem estudar a segregação de fases em sistemas vítreos são a microscopia eletrônica e o espalhamento de raios-X a baixo ângulo.

A microscopia eletrônica por transmissão ou utilizando réplicas permite a observação direta e a determinação do tamanho dos precipitados quando estes tem um tamanho considerável ( $\approx 50\text{\AA}$  ou menos, dependendo da resolução do instrumento). A ordem de tamanhos dos microdomínios que podem ser estudados por ambas as técnicas é aproximadamente a mesma.

O espalhamento de raios-X a baixo ângulo permite o estudo de sistemas com zonas heterogêneas (de diferente densidade eletrônica) com tamanhos da ordem de 5 a  $200\text{\AA}$ .

Vários trabalhos sobre a variação do tamanho destas microregiões em função do tratamento térmico de vidros de dois e três componentes tem sido feitos usando métodos de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (13), e provando assim a importância desta técnica na determi-

nação da estrutura dos vidros.

A intensidade do espalhamento obtido depende grandemente do contraste de densidade eletrônica entre a matriz e os precipitados (este fato será analisado teoricamente no capítulo IV). No sistema  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  por exemplo, o espalhamento é intenso devido ao grande contraste eletrônico entre as fases ricas em Pb e em B.

Cabe ainda ressaltar que estamos tratando da estrutura "macroscópica" estudada por meio da difração a baixo ângulo. A nível atômico, a estrutura dos vidros pode ser determinada usando dados de difração a alto ângulo. A curva de intensidade é utilizada para obter a função de correlação de pares  $P_{ij}(r)$ .

Uma tal função, representada em função de  $r$  (distâncias entre átomos), tem uma série de picos. As abscissas dos picos dão diretamente as distâncias interatômicas no vidro.

Num trabalho sobre a estrutura da sílica vítrea,  $\text{SiO}_2$ , feito por Warren, ele identificou, por meio desta função as distâncias  $\text{Si-O} = 1.62\text{\AA}$  do tetraedro  $\text{SiO}_4$  presente na sílica vítrea. Um pico secundário que aparece para  $r = 2.65$  representa a distância entre dois oxigênios (O-O). Mozzi e Warren<sup>(20)</sup> também determinaram a estrutura do  $\text{B}_2\text{O}_3$  com o mesmo método, e essa continua sendo a técnica usual para determinação das estruturas das redes randômicas nos vidros.

Nos dois capítulos seguintes nos ocuparemos de

descrever a teoria da difração de raios-X a baixo ângulo aplicável à determinação das microregiões heterogêneas nos sistemas vítreos. Esta foi a teoria que aplicamos neste trabalho para estudar os "clusters" de ions manganês nos vidros da composição  $(SiO_2-Al_2O_3-M_nO)$ .

W. H. R. ...

A teoria da difração de raios-X a baixo ângulo é baseada na teoria da difração de raios-X a alto ângulo, com a diferença de que a teoria a baixo ângulo considera a difração de raios-X a baixo ângulo como sendo a difração de raios-X a alto ângulo com o ângulo de difração muito pequeno.

Quando se trata de difração de raios-X a baixo ângulo, a teoria da difração de raios-X a alto ângulo pode ser aplicada com a diferença de que a teoria a baixo ângulo considera a difração de raios-X a baixo ângulo como sendo a difração de raios-X a alto ângulo com o ângulo de difração muito pequeno.

Esta teoria da difração de raios-X a baixo ângulo é baseada na teoria da difração de raios-X a alto ângulo, com a diferença de que a teoria a baixo ângulo considera a difração de raios-X a baixo ângulo como sendo a difração de raios-X a alto ângulo com o ângulo de difração muito pequeno.

De sistemas experimentais, a teoria da difração de raios-X a baixo ângulo pode ser utilizada para a obtenção de informações importantes sobre a estrutura dos vidros, tais como a presença de clusters de ions manganês.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO

A difração de raios X, depois de várias extensões da teoria conhecida para materiais cristalinos, foi aplicada com sucesso ao estudo de imperfeições em cristais e até à determinação da estrutura de substâncias amorfas.

O desenvolvimento da teoria da difração por cristais imperfeitos e corpos amorfos foi acompanhada por grandes avanços nas técnicas experimentais, especialmente no que se relaciona com o espalhamento a baixo ângulo.

Os conceitos associados com a difração a baixo ângulo são um pouco diferente daqueles que estamos acostumados a usar para interpretar a difração a alto ângulo. A familiar lei de Bragg deve ser aplicada com cuidado pois pode levar a interpretações erradas.

Os métodos experimentais são também diferentes dos utilizados para o estudo de cristais; requerendo-se câmaras especiais e as vezes, até tubos de raio X espe-

ciais.

Algumas substâncias, como os polímeros e alguns cristais orgânicos de moléculas complexas, como as proteínas, tem espaçamentos muito grandes ( $> 50\text{\AA}$ ). Para a radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ) um espaçamento de  $100\text{\AA}$  corresponde a um ângulo de difração de  $0.45^\circ$ . Por isso, as técnicas de difração a baixo ângulo começaram a ser desenvolvidas para o estudo de substâncias de importância biológica (biopolímeros), que apresentam periodicidades maiores de  $50\text{\AA}$ .

Assim, concordamos em chamar difração a baixo ângulo a todas as reflexões de Bragg ou espalhamento difuso que são registradas para um ângulo  $2\theta < 2^\circ$ .

No caso dos cristais macromoleculares, cujas reflexões aparecem a baixo ângulo por causa dos seus grandes espaçamentos, a teoria da difração por cristais imperfeitos é aplicada por causa do grau de imperfeição destes cristais. Se um material tem uma estrutura não periódica ou se a estrutura da sua rede é muito distorcida os diagramas de difração não se reduzem a pontos ou linhas, mas contêm regiões de espalhamento difuso.

Pode-se provar que a difração a ângulos muito pequenos vai dar informação sobre a estrutura da matéria numa escala grande comparada com o comprimento de onda usado. A primeira referência da observação do espalhamento contínuo intenso produzido por certas amostras para ângulos  $2\theta < 2^\circ$ , diferente dos efeitos de difração comu-

mente observados nos diagramas de raios X, foi feita por Raman e Krishnamurti e data de 1929 (19).

Este espalhamento contínuo ao redor do feixe direto foi atribuído à presença de regiões heterogêneas na matéria estudada, cujas dimensões são da ordem de 10 a 200 vezes o comprimento de onda da radiação usada.

É fácil descrever qualitativamente o espalhamento central devido a pequenas partículas ou zonas heterogêneas se o compararmos com o fenômeno de difração ótica no qual um halo é produzido quando um feixe de luz atravessa uma dispersão de partículas finas, da ordem de 100 vezes o comprimento de onda da luz incidente.

Consideremos uma partícula sobre a qual incide um feixe de raios X. Todos os elétrons se tornam centros espalhadores; na direção de incidência as ondas são espalhadas sem mudança de fase. Quando o ângulo de espalhamento cresce, a defasagem cresce. A amplitude da onda vai assim diminuir por causa da interferência destrutiva.

A amplitude será zero para um ângulo  $2\theta$  tal que

$$2\theta = \frac{\lambda}{D}, \quad D = \text{dimensão aproximada da partícula.}$$

Isto mostra como o estudo do espalhamento central contínuo serve como método para obter o tamanho das partículas.

O método é aplicável dentro de certos limites:

- Se  $D$  é muito grande o espalhamento estará limitado a ângulos tão pequenos que dificulta a experiência.
- Se  $D$  é muito pequeno (várias vezes o  $\lambda$ ) o pico central será muito largo e o espalhamento resultará fraco e difícil de observar.

Mas devemos ser mais precisos na descrição da intensidade dos raios X espalhados. Sabemos que o diagrama de difração da amostra pode ser descrito no espaço recíproco ou espaço de Fourier.

Para uma amostra de densidade eletrônica  $\rho(\vec{x})$ , a amplitude da onda difratada num ponto definido pelo vetor  $\vec{s}$  é a transformada de Fourier de  $\rho(\vec{x})$

$$A(\vec{s}) = \mathcal{F}\{\rho(\vec{x})\} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\vec{x}) e^{-2\pi i \vec{x} \cdot \vec{s}} d\vec{x} \quad (\text{III.1})$$

com

$$|\vec{s}| = \frac{2 \sin\theta}{\lambda} \quad (\text{III.2})$$

sendo  $\vec{s}$  um vetor qualquer do espaço recíproco.

Vamos supor que temos uma partícula de densidade eletrônica  $\rho(\vec{x})$ .

Definimos um "fator de forma" da partícula

$$\sigma(\vec{x}) \begin{cases} = 1 & \text{dentro da partícula} \\ = 0 & \text{fora da partícula} \end{cases}$$

A amplitude da onda espalhada pela partícula será:

$$A_1(\vec{s}) = \int_V \rho(\vec{x}) \sigma(\vec{x}) e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{x}} d\vec{x} \quad (\text{III.3})$$

Sejam  $A(\vec{s})$  e  $\Sigma(\vec{s})$  as transformadas de Fourier da  $\rho(\vec{x})$  e  $\sigma(\vec{x})$  respectivamente; aplicando o teorema de convolução teremos que

$$A_1(\vec{s}) = A(\vec{s}) * \Sigma(\vec{s}) \quad (\text{III.4})$$

$$A_1(\vec{s}) = \int A(\vec{s}') \Sigma(\vec{s} - \vec{y}') d\vec{y}'$$

Vemos então que:

- (1) Como  $\Sigma(\vec{s})$  estará determinada naquela região em que  $\sigma(\vec{x}) \neq 0$ , e a partícula tem dimensões entre 10 e 100 vezes o diâmetro atômico, será  $\Sigma(\vec{s}) \neq 0$  só para  $\vec{s}$  muito pequeno.

Prova-se isto supondo que a partícula é um prisma reto de arestas  $a_1, a_2, a_3$ , da ordem ou menor que 100 raios atômicos. Nesse caso, o cálculo de  $\Sigma(\vec{s})$  resulta:

$$\Sigma(\vec{s}) = \int_V \sigma(\vec{x}) e^{-2\pi i \vec{x} \cdot \vec{s}} dv_x$$

onde, para uma forma prismática:

$$\sigma(\vec{x}) = \begin{cases} 1 & \text{para } |x_i| \leq a_i/2 \\ 0 & \text{para } |x_i| > a_i/2 \end{cases} \quad i = 1, 2, 3$$

$$dv_x = dx_1 dx_2 dx_3$$

de maneira que

$$\Sigma(\vec{s}) = \int_{-a_1/2}^{a_1/2} e^{-2\pi i x_1 s} dx_1 \int_{-a_2/2}^{a_2/2} e^{-2\pi i x_2 s} dx_2 \int_{-a_3/2}^{a_3/2} e^{-2\pi i x_3 s} dx_3$$

$$= \prod \frac{1}{\pi a_i s} \sin(\pi a_i s)$$

Esta função tem um máximo para  $s=0$ , em cujo caso assume o valor  $a_1 a_2 a_3$ . Para  $s \neq 0$  a função se anula sobre os eixos para valores de  $s$  tais que  $\pi a_i s = \pm \pi$ .

Os primeiros zeros da função  $\Sigma(s)$  correspondem a  $s = \pm \frac{1}{a_1}$ . Em unidades de raios atômicos resulta então que para partículas com dimensões dessa ordem o

primeiro máximo de  $\Sigma(\vec{s})$  está entre  $s = \frac{1}{100}$  e  $s = -\frac{1}{100}$ .

(2) Dado que  $A(\vec{s}) = \int_V \rho(\vec{x}) e^{i\vec{s}\cdot\vec{x}} dV$ , se  $\rho(\vec{x}) = \text{constante}$   $A(\vec{s})$  é uma  $\delta$  na origem. Se  $\rho(\vec{x})$  é periódica  $A(\vec{s})$  será periódica mas todos os picos aparecerão para valores de  $\vec{s}$  fora da região em que  $\Sigma(\vec{s})$  tem um valor apreciável.

Conseqüentemente, podemos dizer que perto da origem do espaço recíproco  $A_1(\vec{s})$  é simplesmente proporcional a  $\Sigma(\vec{s})$ , ou seja, ao fator de forma da partícula; e a função  $\rho(\vec{x})$  não intervem.

Conclusão:

*O ESPALHAMENTO CENTRAL É PRATICAMENTE INDEPENDENTE DA "ORDEM A CURTO ALCANCE" OU "ESTRUTURA INTERNA" DA PARTÍCULA, DEPENDENDO SOMENTE DA FORMA E DIMENSÃO DAS PARTÍCULAS.*

A teoria deve ser elaborada agora para permitir a interpretação das intensidades difratadas por partículas dispersas com diferentes graus de densidade, tamanhos e forma.

Esta teoria foi desenvolvida por Guinier<sup>(14)</sup>, Kratky<sup>(15)</sup> e Hoseman<sup>(16)</sup> e permitiu obter dados quantitativos a partir das curvas de espalhamento central por diversos materiais.

O tratamento teórico, inicialmente elaborado

para o espalhamento produzido por uma partícula e extendido depois a sistemas de partículas, tem origem na teoria do espalhamento por cristalites muito pequenos.

No capítulo IV apresentamos a teoria devida a Guinier<sup>(4)</sup> que foi utilizado na interpretação de nossas experiências com vidros da composição  $Al_2O_3-MnO-SiO_2$ .

TEORIA DE GUINIER PARA O ESPALHAMENTO DE RAIOS X

A BAIXO ÂNGULO

IV.1 - INTRODUÇÃO

Para obter a expressão que descreve a curva de espalhamento central para sistemas de partículas idênticas devemos nos basear nas conclusões do capítulo III e no fato conhecido de que a intensidade é proporcional ao quadrado da amplitude da onda espalhada. Consequentemente teremos que

$$I(\vec{s}) = (\rho - \rho_0)^2 |\Sigma(\vec{s})|^2 \quad (\text{IV.1})$$

onde  $\rho_0$  é a densidade eletrônica média do meio contínuo, e  $\rho$  a densidade eletrônica média das partículas.(4)

Se as partículas estão orientadas ao acaso, o

diagrama de difração possui simetria central e resulta:

$$I(\vec{s}) = (\rho - \rho_0)^2 \cdot \begin{cases} \text{valor médio de } |\Sigma(\vec{s})|^2 \\ \text{sobre a esfera de raio } |\vec{s}| \end{cases} \quad (\text{IV.2})$$

Ao calcular a transformada de Fourier  $\Sigma(\vec{s})$  devemos ter em conta a simetria das partículas para proceder à integração. Assim, para partículas esféricas, integramos sobre a esfera de raio  $a$ , onde  $a$  é o raio da mesma.

O cálculo neste caso particular, consiste em achar

$$\Sigma(\vec{s}) = \int_V \sigma(\vec{x}) e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{x}} dV_x \quad (\text{IV.3})$$

para uma função de forma correspondente a uma partícula esférica:

$$\sigma(\vec{x}) = \begin{cases} 1 & \text{para } |\vec{x}| < a \\ 0 & \text{para } |\vec{x}| > a \end{cases}$$

Usando coordenadas polares  $r, \theta, \varphi$ , resulta

$$\begin{aligned} dV_x &= r^2 \sin\theta \, d\varphi \, dr & |\vec{s}| &= s \\ \vec{s} \cdot \vec{x} &= sr \cos\theta & |\vec{x}| &= r \end{aligned}$$

Devido a simetria esférica,  $\Sigma(\vec{s})$  resulta função só de  $s$ . Assim, a (IV.3) resulta:

$$\Sigma(s) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_0^a r^2 \sin\theta e^{-2\pi i r s \cos\theta} dr$$

Integrando sobre  $\psi$ , fazendo  $u = \cos\theta$  e mudando a ordem de integração fica:

$$\begin{aligned} \Sigma(s) &= 2\pi \int_0^a r^2 dr \int_{-1}^1 e^{-2\pi i r s u} du \\ &= 4 \int_0^a r^2 \frac{\text{sen}(2\pi r s)}{2\pi r s} dr \\ &= \frac{4\pi}{2\pi s} \int_0^a r \text{sen}(2\pi r s) dr \\ &= \frac{4\pi}{2\pi s} \left[ \frac{\text{sen}(2\pi a s)}{(2\pi s)^2} - \frac{2\pi a s \cos(2\pi a s)}{2\pi s} \right] \\ &= \frac{4\pi}{(2\pi s)^3} \left[ \text{sen}(2\pi a s) - 2\pi a s \cos(2\pi a s) \right] \end{aligned}$$

Tem-se finalmente:

$$\Sigma(s) = \frac{4}{3} \pi a^3 \phi(2\pi a s)$$

onde

$$\phi(2\pi a s) = 3 \left[ \frac{\text{sen}(2\pi a s) - 2\pi a s \cos(2\pi a s)}{(2\pi a s)^3} \right]$$

A intensidade espalhada por uma partícula esférica resulta então:

$$I(s) = \left[ (\rho - \rho_0) \frac{4}{3} \pi a^3 \right]^2 \phi^2(2\pi a s) \quad (\text{IV.4})$$

onde a função  $\phi(2\pi a s)$  vale 1 para  $s = 0$ , e se anula para

valores:  $as = \frac{2k+1}{4}$ , passando por máximos nos pontos:  $as = \frac{k}{2}$ , cuja intensidade é proporcional a  $1/k^4$ .

O diagrama de difração consiste então em um pico central rodeado por anéis de intensidade decrescente. Estes máximos secundários raramente são observáveis pois sua posição depende do raio das esferas, ou seja que para podê-los observar é necessário ter uma amostra com esferinhas do mesmo raio. Isto foi feito por Henke e DuMond. (citado por (4))

Para partículas com forma de cilindros, discos ou elipsóides de revolução, obtêm-se expressões parecidas. (4)

#### IV.2 - APROXIMAÇÃO DE GUINIER

A teoria desenvolvida por A. Guinier<sup>(4)</sup> consiste em aproximar a expressão de  $\Sigma(\vec{s})$ , que aparece na equação (IV.2) nos pontos próximos a  $s = 0$ , de maneira que a curva de  $I(\vec{s})$  mantenha a curvatura perto da origem. Guinier mostrou que se estabelece assim uma relação entre essa curvatura e um parâmetro geométrico da partícula, independente da forma dela. Este parâmetro, o qual servirá depois para caracterizar a partícula, é o raio de giro.

Para efetuar a aproximação mencionada, consideramos o vetor  $\vec{s} = \vec{S} - \vec{S}_0$  no caso de um ângulo de espalhamento muito pequeno.

A situação é esquematizada na figura IV.1.  $\vec{s}$  é praticamente perpendicular a  $\vec{S}_0$  ou seja tem quase a direção de  $\vec{D}$  (normal a  $\vec{S}_0$  e situado no plano de incidência definido por  $\vec{S}$  e  $\vec{S}_0$ ). O módulo de  $\vec{s}$ , que é igual a  $\frac{2\text{sen}\theta}{\lambda}$  pode-se aproximar por  $s = \frac{2\theta}{\lambda}$ .

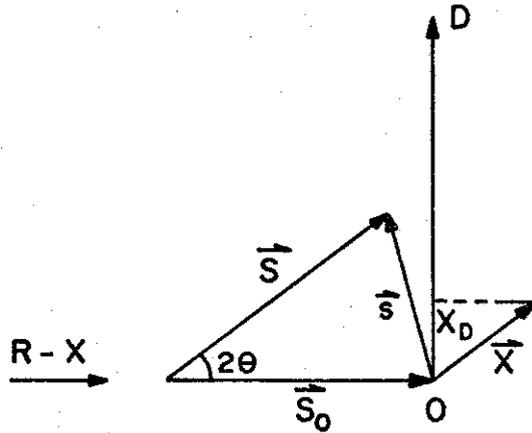


Fig. IV.1 - O vetor  $\vec{s}$  no caso de ângulo de espalhamento muito pequeno.

Vamos supor que o centro de gravidade da partícula coincide com a origem do espaço recíproco  $O$ . Seja  $\vec{x}$  um vetor do espaço objeto. Então,  $\vec{s} \cdot \vec{x} = sx_D$  onde  $x_D$  é a projeção de  $\vec{x}$ , na direção de  $\vec{D}$ .

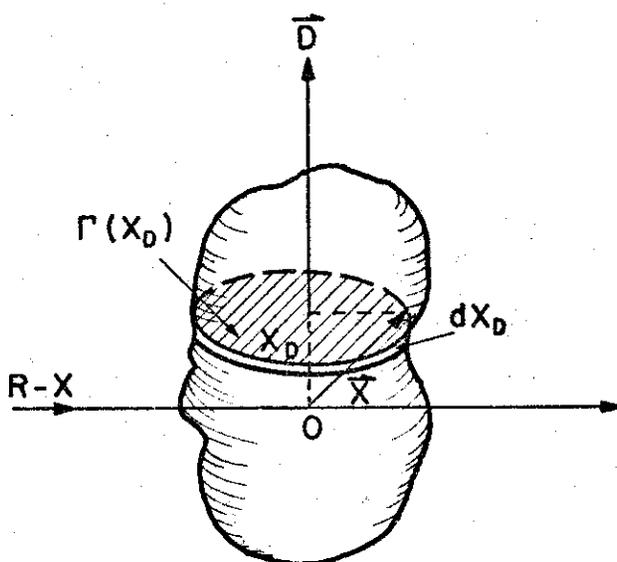


Fig. IV.2 - Cálculo da função de forma da partícula com respeito ao seu centro de gravidade O.

Chamando  $\Gamma(x_D)$  à secção transversal da partícula segundo um plano normal a  $\vec{D}$  situado à distância  $x_D$  do centro de gravidade da mesma (fig. IV.2) podemos escrever:

$$\vec{s} \cdot \vec{x} = s x_D$$

$$dV_x = \Gamma(x_D) dx_D$$

De maneira que a equação IV.3 resulta:

$$\Sigma(\vec{s}) = \int_V \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{x}) dV_x = \int \exp(2\pi i s x_D) \Gamma(x_D) dx_D$$

Expandindo o exponencial desta última integral e despre-

zando os termos de ordem maior que  $s^2$ , pois  $s$  é muito pequeno, teremos:

$$\begin{aligned} \exp(2\pi i s x_D) &= \exp(0) + (2\pi i x_D) [\exp(0)]s + \\ &+ (2\pi i x_D)^2 [\exp(0)] s^2/2 + \dots \\ &= 1 + 2\pi i x_D s - 2\pi^2 x_D^2 s^2 \end{aligned}$$

sendo assim

$$\Sigma(\vec{s}) = \int \Gamma(x_D) dx_D + 2\pi i s \int x_D \Gamma(x_D) dx_D - 2\pi^2 s^2 \int x_D^2 \Gamma(x_D) dx_D$$

Nesta expressão, a primeira integral dá o volume da partícula e na segunda integral o momento de primeira ordem se anula porque  $x_D$  tem origem no centro de gravidade da mesma. Portanto resulta:

$$\Sigma(\vec{s}) = V - 2\pi^2 s^2 \int x_D^2 \Gamma(x_D) dx_D$$

O momento de segunda ordem representado pela integral pode ser expressado em função do raio de inércia geométrico  $R_D$ :

$$R_D^2 = \frac{1}{V} \int x_D^2 \Gamma(x_D) dx_D$$

$R_D$  pode ser considerado como a média quadrática das dis-

tâncias a um plano perpendicular a  $\vec{D}$  que passa pelo centro de gravidade da partícula, resultando assim

$$\Sigma(\vec{s}) = V(1 - 2\pi^2 s^2 R_D^2)$$

A forma exponencial de  $\Sigma(\vec{s})$  que coincide com a anterior para baixos valores  $s$  é:

$$\Sigma(\vec{s}) = V \exp \{-2\pi^2 s^2 R_D^2\} \quad (IV.4)$$

Esta expressão foi calculada para uma partícula numa orientação particular.

Para considerar o caso em que a partícula está orientada ao acaso, é preciso associar a  $\vec{D}$  outros dois eixos ortogonais  $\vec{U}$  e  $\vec{V}$ , em cujo caso, as coordenadas de um ponto qualquer dentro da partícula serão  $(x_D, x_U, x_V)$ . O quadrado da distância de tal ponto ao centro de gravidade da partícula será:

$$r^2 = x_D^2 + x_U^2 + x_V^2$$

(Ver figura IV.3)

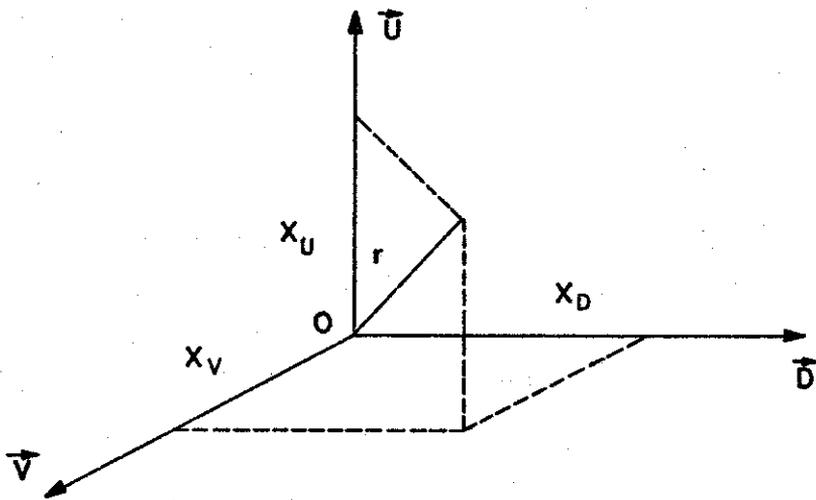


Fig. IV.3 - Cálculo da média quadrática da distância inercial  $R_D$ .

A média quadrática das distâncias  $r$ ,  $x_D$ ,  $x_U$  e  $x_V$ , as três últimas também denominadas distâncias inerciais ao longo dos eixos  $\vec{D}$ ,  $\vec{U}$  e  $\vec{V}$  cumprirão a relação:

$$R^2 = R_D^2 + R_U^2 + R_V^2$$

sendo  $R$  o raio de giro da partícula com respeito ao seu centro de gravidade. Quando a partícula é girada ao acaso ao redor da origem,  $R^2$  permanece constante, sendo os valores médios de  $R_D$ ,  $R_U$  e  $R_V$  iguais, de maneira que

$$R^2 = 3 \bar{R}_D^2$$

Portanto, a expressão para  $\Sigma(\vec{s})$  na equação

(IV.4) no caso de partículas idênticas orientadas ao acaso será:

$$\Sigma(\vec{s}) = V \exp \left\{ -\frac{2}{3} \pi^2 s^2 \bar{R}^2 \right\}$$

Substituindo-se na expressão (IV.1) obtém-se a forma aproximada da intensidade espalhada por um número grande de partículas orientadas aleatoriamente:

$$I(\vec{s}) = (\rho - \rho_0)^2 V^2 \exp \left\{ -\frac{4}{3} \pi^2 s^2 R^2 \right\}$$

Como  $(\rho - \rho_0)^2 V^2 = n^2 =$  número de elétrons contidos em cada partícula espalhadora, podemos escrever:

$$I(\vec{s}) = n^2 \exp \left\{ -\frac{4}{3} \pi^2 s^2 R^2 \right\} \quad (\text{IV.5})$$

Para testar a validade da aproximação exponencial consideramos o caso de partículas esféricas de raio  $a$ . De acordo com a figura (IV.4), temos:

$$\Gamma(x_D) = \pi b^2 = \pi(a^2 - x_D^2); \quad V = \frac{4}{3} \pi a^3$$

$$\begin{aligned} R_D^2 &= \frac{1}{V} \int_{-a}^a x_D^2 \pi(a^2 - x_D^2) dx_D = \\ &= \frac{2\pi}{V} \left[ a^2 \int_0^a x_D^2 dx_D - \int_0^a x_D^4 dx_D \right] = \\ &= \frac{3}{2a^3} \left[ a^2 \frac{a^3}{3} - \frac{a^5}{5} \right] = \frac{a^2}{5} \end{aligned}$$

$$R_D = a/\sqrt{5} \text{ e } R = \sqrt{\frac{3}{5}} a.$$

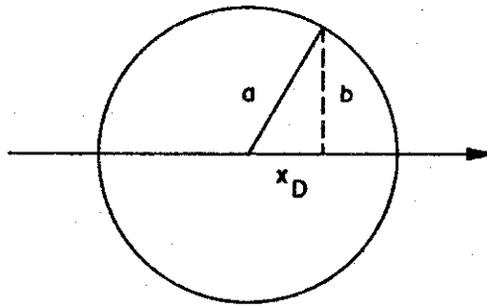


Fig. IV.4 - Cálculo da distância inercial média para uma partícula esférica.

Então, a expressão aproximada para o poder de espalhamento por partícula para partículas esféricas de raio a é a seguinte:

$$I(\vec{s}) = n^2 \exp \left( -\frac{4}{5} \pi a^2 s^2 \right) \quad (\text{IV.6})$$

Vimos que a expressão exata para partículas esféricas, tem a forma dada pela equação (IV.4):

$$I(s) = \left[ (\rho - \rho_0) \frac{4}{3} \pi a^3 \right]^2 \phi^2(2\pi a s)$$

$$\text{onde } \phi^2(2\pi a s) = \begin{cases} 1 \text{ para: } s = 0 \\ 0 \text{ para: } a s \approx (2K+1)/4 \\ \text{max para: } a s \approx K/2 \end{cases}$$

Uma comparação dos gráficos destas funções (ver

figura IV.5), mostra que a aproximação exponencial é bastante satisfatória, especialmente na região do pico central. (4)

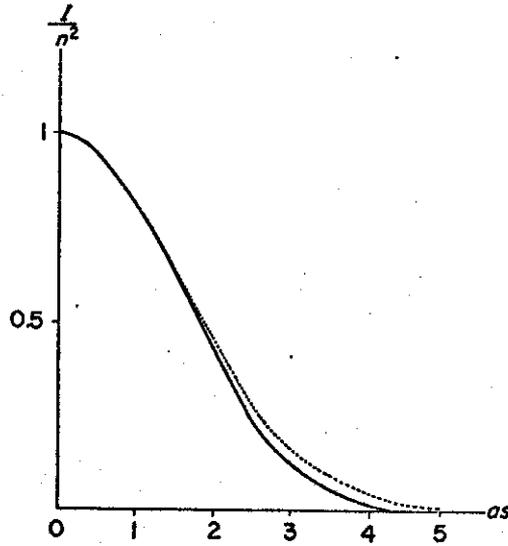


Fig. IV.5 - A curva de difração exata para uma esfera é mostrada em linha cheia enquanto que a pontilhada é a da aproximação exponencial.

### IV.3 - Interpretação das Curvas Experimentais

Como  $\theta$  é muito pequeno, a expressão de  $s$  pode ser colocada na forma:

$$s = \frac{2\theta}{\lambda}$$

porém, se denominarmos  $F$  a distância amostra-filme e  $x_f$  a distância medida sobre o filme,  $2\theta$  será dado por  $x_f/F$  e a equação (IV.5) resulta:

$$I(s) = n^2 \exp\left(-\frac{R^2}{3} h^2\right) \quad (\text{IV.7})$$

onde  $h = \frac{2\pi x_f}{\lambda F}$ .

Tomando logaritmos na equação acima, obtém-se:

$$\log I = \log n^2 - (\log e) \frac{R^2}{3} h^2 \quad (\text{IV.8})$$

que é a equação de uma reta quando  $\log I$  é representado como função de  $h^2$ . A inclinação dessa reta será:

$$\alpha = -\frac{R^2}{3} \log e$$

expressão que permite a determinação experimental do raio

de giro:

$$R = 2.628 \sqrt{-\alpha} \quad (\text{IV.9})$$

Alguns autores costumam graficar  $\log I$  como função de  $\epsilon^2$  ( $\epsilon = 2\theta$ ) acarretando ao coeficiente angular  $\alpha$  da reta uma dependência da radiação utilizada. No nosso caso, ao usar  $h^2 = \frac{4\pi^2 x_f^2}{\lambda^2 F^2}$  conseguimos tornar a equação (IV.8) mais geral e  $\alpha$  independente de  $\lambda$ .

#### IV.4. Aplicação ao caso dos vidros de manganês

A aplicação da teoria exposta ao problema da determinação da existência de clusters nos vidros estudados neste trabalho, requer a verificação de certas hipóteses sob as quais podem ser interpretados os resultados experimentais.

A teoria está baseada num modelo simples de um sistema de duas fases que possuem uma certa diferença de densidade eletrônica. O sistema  $Al_2O_3-SiO_2-MnO$  poderia ser considerado como um sistema de duas fases: a matriz de alumino silicato e as regiões que contêm uma maior concentração de ions Mn, que parecem estar localmente segregados.

A densidade eletrônica de cada fase foi calculada para verificar a hipótese anterior. Se  $N_0$  é o número de Avogadro ( $= 6,022 \times 10^{23}$ ), a densidade eletrônica de cada composto estará dada por

$$n = 6,022 \times 10^{23} \times \frac{Z \cdot \rho_m}{A}$$

onde  $Z = n^\circ$  total de elétrons por molécula do composto

$\rho_m =$  densidade do material ( $gr/cm^3$ )

$A =$  massa atômica do composto

Assim resulta para o  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (usando os valores  $\rho_m = 3.247$  A = 162.04 Z = 80), uma densidade eletrônica de  $n = 0.965 \text{ e}/(\text{\AA})^3$ .

Para o  $\text{MnO}$ ,  $\rho_m = 5.43$  A = 70.94 Z = 33,  $n = 1.52 \text{ e}/(\text{\AA})^3$  e para o Mn em estado cristalino,  $\rho_m = 7.20$  A = 54.94 Z = 25,  $n = 1.97 \text{ e}/(\text{\AA})^3$ .

De maneira que uma maior concentração de ions Mn em certas regiões da matriz de aluminossilicato apresentariam um contraste na densidade eletrônica suficiente para que estas regiões se comportassem como partículas espalhadoras observáveis a baixo ângulo.

No que se refere à diversidade de tamanho e forma das partículas, a microscopia eletrônica nos permitiu verificar (Cap. V) que a forma das partículas é aproximadamente esférica.

Entretanto, dado que as condições acima não são estritamente as requeridas para aplicação da teoria de Guinier devem-se esperar discrepâncias entre os resultados experimentais e os previstos pela teoria.

## C A P Í T U L O - V

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### V.1 - ESPALHAMENTO A BAIXO ÂNGULO

##### V.1.1 - DESCRIÇÃO DO APARELHO

As medições do espalhamento a baixos ângulos foram feitas utilizando um gerador Philips modelo PW 1140/00/60 e um goniômetro de baixo ângulo modelo 2-L da Rigaku Denki Co. Ltd. montado para o método fotográfico conforme ilustra a figura V.1.

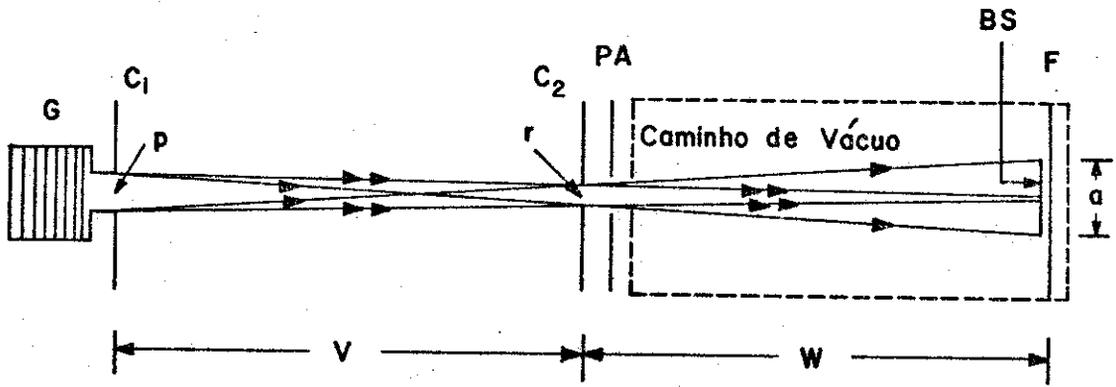


Fig. V.1 - Esquema da montagem do goniômetro de baixo ângulo para o método fotográfico.

O primeiro colimador  $C_1$  colocado na saída do gerador de raios-X (G) e o colimador  $C_2$  são constituídos de fendas de abertura fixa, substituíveis, cuja função é limitar a divergência horizontal do feixe incidente. O porta amostras PA está seguido de um tubo cilíndrico onde é feito vácuo para evitar a absorção e o espalhamento da radiação pelo ar. Na extremidade posterior do tubo são inseridos um aparador - BS do feixe direto e um filme F onde é detetada a radiação espalhada pela amostra.

O dimensionamento do aparador BS foi feito usando a equação:

$$a = r + (p+r)W/V$$

deduzida geometricamente da figura V.1, onde  $a$  é a largura do feixe primário sobre o filme,  $p$  e  $r$  são respectivamente as larguras das fendas  $C_1$  e  $C_2$ ,  $V$  é a distância entre as mesmas e  $W$  é a distância entre o segundo colimador e o filme.

As fendas foram escolhidas de modo a se obter um máximo na relação intensidade/largura do feixe direto, o que foi conseguido por tentativa durante o processo de alinhamento da câmara.

Tendo em vista que o espalhamento produzido pelo vidro é do tipo central e a intensidade ser muito fraca, adotamos o foco linear.

Assim, estabelecendo  $p = 0,2$  mm,  $r = 0,1$  mm,  $V = 224$  mm e  $W = 210$  mm, obtivemos  $a = 0,38$  mm e, dispondo de aparadores de 1,4 mm e 0,8 mm de largura, este último foi utilizado. A relação entre a largura do aparador e a do feixe primário resultou aproximadamente 2 e consideramos tal largura razoável visto os longos tempos de exposição necessários.

A escolha da radiação de  $FeK\alpha$ , com relação ao  $CuK\alpha$ , justificou-se sob dois argumentos:

1. De acordo com a equação  $2\theta = \lambda/D$ , discutida no capítulo III, a resolução a ser obtida no filme depende diretamente do comprimento de onda da radiação utilizada e, conseqüentemente, sendo  $\lambda_{Fe} > \lambda_{Cu}$ , a radiação de Ferro seria uma melhor escolha sob este ponto de vista.

2. O coeficiente de absorção massicodo Manganês para a radiação de Cobre é  $285 \text{ cm}^2/\text{g}$  o qual é aproximadamente cinco vezes maior que para o Ferro  $57,2 \text{ cm}^2/\text{g}$ . A radiação de

Fe é também deste outro ponto de vista mais apropriada para a realização da experiência.

Foi medida a transmissão de uma amostra de  $\approx 0,1$  mm de espessura para a radiação  $FeK\alpha$  escolhida detetando-se a intensidade do feixe direto com e sem amostra sucessivamente. Obteve-se uma transmissão de 28%. Considerou-se este valor razoável para se processar a experiência apesar da necessidade de se utilizar tempos de exposição muito longos.

O alinhamento do goniômetro de baixo ângulo para o método fotográfico consiste, basicamente, em centrar o feixe direto dos raios-X sobre o aparador. O processo se desenvolve em várias etapas as quais passamos a descrever:

Uma fenda Soller contendo uma placa fluorescente com escala inserida em sua porção anterior é colocada após o caminho de vácuo (ver fig. V.1.). O colimador  $C_1$ , com uma fenda vertical de 0.05 mm de largura, é então movimentado para a esquerda e para a direita em relação ao eixo longitudinal do goniômetro até que o feixe de raios-X esteja centrado sobre a placa fluorescente.

A seguir, o aparador é colocado e, se sua sombra sobre a placa não estiver devidamente centrada, o procedimento da fase anterior é repetido.

Na próxima etapa as fendas que serão utilizadas na experiência são inseridas e o colimador  $C_2$ , que pode ser deslocado no plano normal à direção do eixo do goniômetro, é então ajustado de forma que o feixe primário fique oculto pelo aparador.

Numa última fase do alinhamento, é feito um refinamento com a ajuda do sistema de detecção eletrônico. Nesta, a placa fluorescente é retirada da fenda Soller e um contador de cintilação é acoplado a sua extremidade posterior. Observando as deflexões da pena do registrador, ajustamentos finos do colimador  $C_2$  são feitos de modo que a intensidade dos raios-X para o contador se torne mínima.

A observação das amostras por microscopia eletrônica de transmissão foi feita com um microscópio Hitachi modelo HU12 utilizando tensões de até 100 KV e ampliações de até 200.000 vezes, como é descrito no item V.2.

## V.1.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de vidro utilizados nesse estudo foram fornecidos pelo Prof. A. de Graaf do Departamento de Física da Wayne State University.

De acordo com a descrição de Verhelst et al<sup>(2)</sup> os vidros foram formados por aquecimento, em um forno de arco de carvão, de misturas em quantidades apropriados de óxido de alumínio com carbonato de cobalto ou de manganês e sílica pura. Nesse processo o carbonato metálico é convertido, por dissociação, a óxido metálico. As substâncias químicas foram pesadas em proporções tais que a composição final se apresentasse sempre com alto teor de cobalto ou de manganês e foi percebido que para composições com menos de 40% (em peso) de óxido metálico a vitrificação não era conseguida.

Os ingredientes foram colocados em um cadinho refratário e aquecidos em atmosfera de ar por 30 minutos a 1 hora. Após o aquecimento, o composto fundido foi resfriado por um dos três métodos seguintes: a) derramando em um molde de alumínio para produzir chapas regulares, b) derramando sobre uma placa de cobre para produzir pequenas contas, ou c) deixando esfriar no próprio cadinho.

É importante notar que as amostras de mesma compo-

sição esfriados por esses três métodos não apresentaram quaisquer diferenças quanto às propriedades magnéticas de acordo a Verhelst et al. (2)

Para os nossos experimentos, ideal seria se pudessemos preparar nossos próprios vidros dando a eles a forma e a espessura desejada tendo em vista as dificuldades experimentais que tais fatores acarretaram. Mas este não foi o caso e os vidros de composição  $MnO-Al_2O_3-SiO_2$  que nos foram fornecidos tinham espessuras que tiveram de ser reduzidas por polimento, num tratamento moroso feito com grãos finos, devido a sua alta fragilidade.

As características das amostras polidas são listados na tabela V.1.

Tabela V.1 - Características das amostras

Amostra	Espessura (mm)	Composição Molar (%)		
		$MnO_3$	$SiO_2$	$Al_2O_3$
A.1	1.00	60	30	10
A.2	2.00	60	30	10
A.3	0.12	60	30	10
A.4	0.26	40	40	20
A.5	0.10	40	40	20

As amostras A.4 e A.5 não constam da Tabela I  
(pag. 4428) do citado trabalho de Verhelst et al<sup>(2)</sup> por have  
rem sido confeccionadas após a realização do mesmo.

### V.1.3 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS

Devido a alta absorção da radiação incidente pelo manganês contido no vidro estudado e também as espessuras das amostras, os experimentos realizados com as amostras de números 1 a 4 resultaram infrutíferos: a intensidade detectada - foi muito fraca apesar dos longos tempos de exposição usados (até 80 horas).

Com a amostra 5, de menor espessura e mais baixa - concentração de Mn, obtivemos espalhamento mensurável conforme mostra a foto V.2.

As intensidades registradas no filme da foto V.2 foram medidas com um microfotômetro modelo MP-3 da Rigaku Denki Co. Ltd. O filme foi varrido no mesmo tendo em conta o tipo de espalhamento (contínuo), com uma fenda de largura - = 300 $\mu$  e altura = 5 mm. A sensibilidade e o fator de multiplicação do aparelho foram ajustados para conseguir uma resolução aceitável de acordo com o contraste do filme. A velocidade de varredura do filme foi 0.5 mm/min. e a velocidade do papel foi de 10.0 mm/min. Estas medidas produziram o diagrama reproduzido na fig. V.3, onde I' representa a intensidade sem correção.

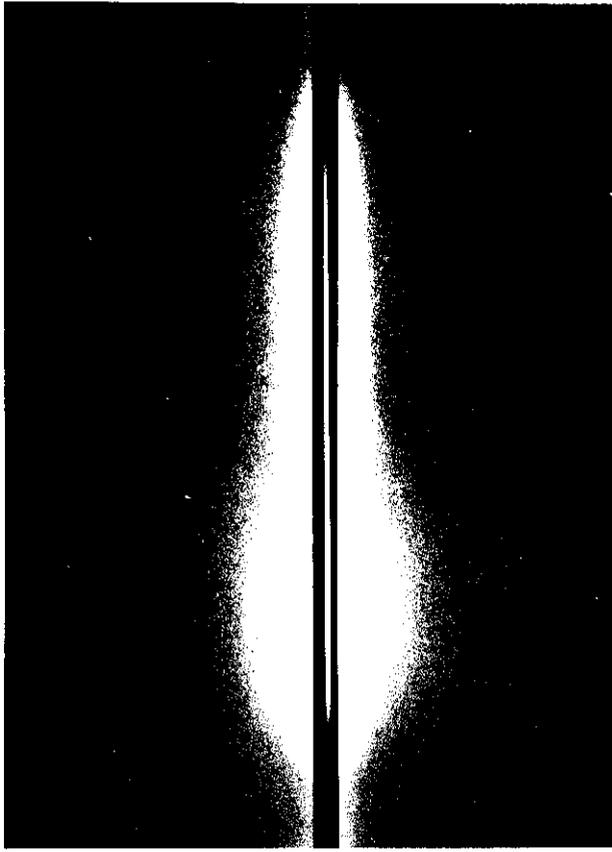


Foto V.2 - Espalhamento produzido pela amostra 5 sob as condições relacionadas abaixo.

Radiação:	FeK $\alpha$ ( $\lambda = 1.9373\text{\AA}$ )
Foco	Linear
Voltagem do Tubo	35 KV
Corrente do Tubo:	20 mA
Fenda Colimadora C <sub>1</sub> :	p = 0.2 mm
Fenda Colimadora C <sub>2</sub> :	r = 0.1 mm
Alturas das Fendas	10 mm
Distância Amostra-Filme:	195 mm

Distância C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> :	V = 224 mm
Distância C <sub>2</sub> -Filme:	W = 210 mm
Filme:	ILFORD-G
Tempo de Exposição:	44 hrs.

Para determinar a intensidade de "back-ground", fizemos a exposição de um filme sem colocar a amostra no goniômetro de baixo ângulo e sob as mesmas condições experimentais do filme da foto V.2. Os valores das intensidades medidas nesse filme (I"), multiplicados pela transmissão da amostra, foram subtraídos da intensidade observada I' obtendo-se assim as intensidades corrigidas (I) que foram utilizadas nos cálculos. Desta forma, a intensidade corrigida pode ser representada pela equação:

$$I = I' - 0,28 I''$$

A contribuição da fluorescência da amostra pode ser desprezada devido a que o bordo de absorção do manganês (1.8964Å) é inferior ao comprimento de onda na radiação FeK $\alpha$  sendo o coeficiente de absorção para o mesmo de 57.2 cm<sup>2</sup>/g.

As intensidades foram medidas em unidades arbitrárias (u.a.) e tomadas sobre escalas logarítmicas em decorrência da resposta do microfotômetro que é logarítmica. No eixo das abscissas da figura V.3, foram feitas as leituras do afastamento linear da curva de intensidade em relação ao feixe - direto dos raios-X. Essas medidas foram tomadas em milímetros

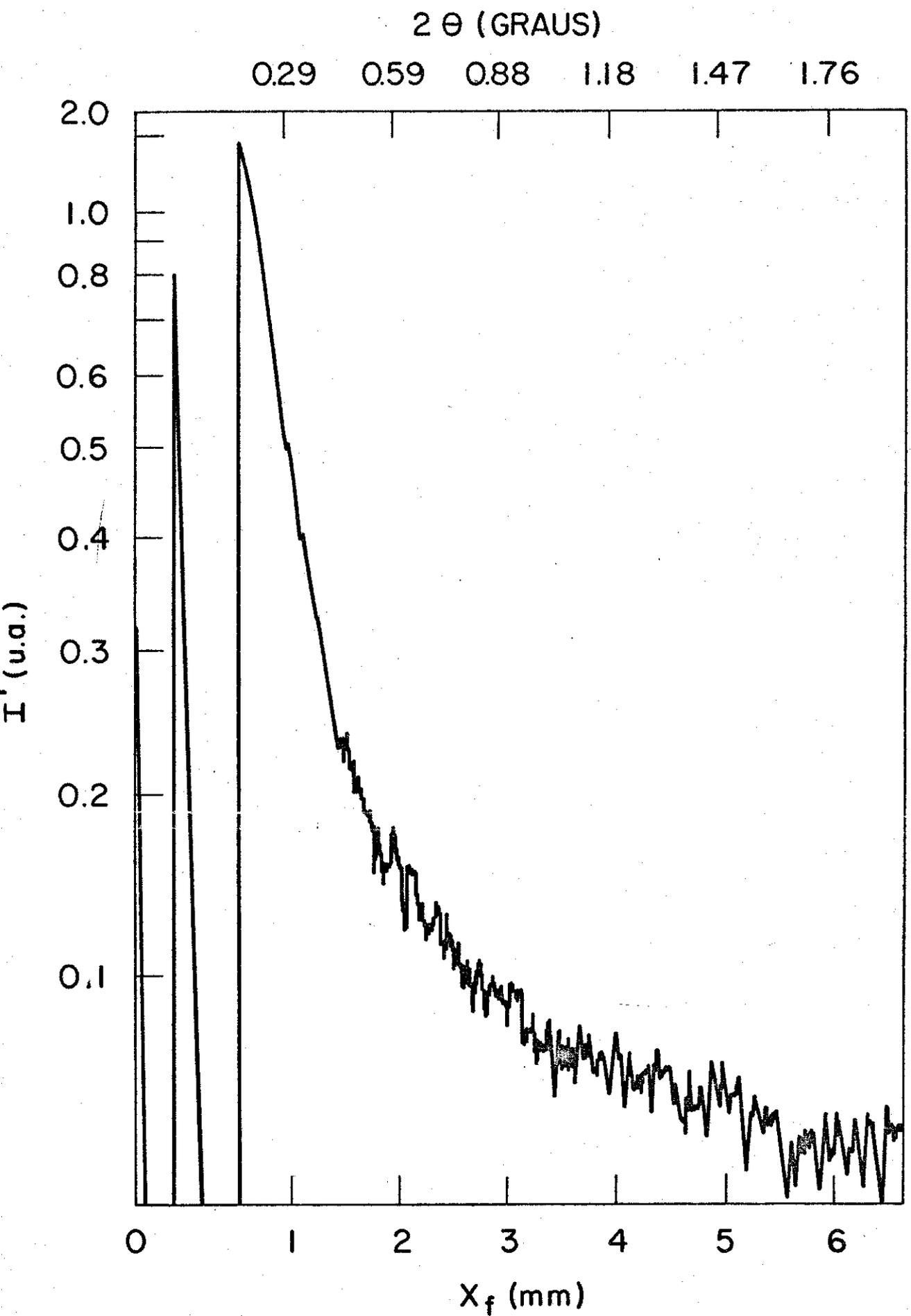


Fig. V.3 - Traçado microfotométrico da curva de intensidade observada.

e a origem do eixo foi obtida pela projeção do ponto correspondente ao pico do feixe direto sobre o eixo. Como a velocidade da carta do microfotômetro era vinte vezes maior que a velocidade de varredura do filme, este fator de escala foi utilizado para a determinação da distância  $x_f$  sobre o filme (vide ítem IV.3).

Os valores de  $x_f$ ,  $I'$  e  $I''$  medidos, são enumerados na Tabela V.2 juntamente com  $I$  e  $h^2$  os quais ao serem aplicados a equação (IV.8) nos permitiu obter a partir do gráfico de Guinier, o raio de giro das partículas espalhadoras (Cap. VI).

TABELA V.2

$x_f$ (mm)	$I'$ (u.a.)	$I''$ (u.a.)	$h^2 (10^{-4} R^{-2})$	$I = I' - 0.28I''$ (u.a.)
1.4	0.250	0.230	5.42	0.186
1.6	0.210	0.150	7.08	0.168
1.8	0.175	0.123	8.96	0.141
2.0	0.150	0.100	11.07	0.122
2.2	0.130	0.080	13.39	0.108
2.4	0.118	0.065	15.93	0.100
2.6	0.105	0.057	18.70	0.089
2.8	0.092	0.049	21.69	0.078
3.0	0.082	0.044	24.90	0.070
3.2	0.075	0.039	28.33	0.064
3.4	0.065	0.038	31.98	0.054
3.6	0.060	0.038	35.85	0.049
3.8	0.057	0.038	39.95	0.043
4.0	0.050	0.038	44.26	0.037
4.2	0.045	0.038	48.80	0.034
4.4	0.042	0.038	53.56	0.031
4.6	0.040	0.038	58.53	0.029
4.8	0.037	0.038	63.74	0.026
5.0	0.035	0.038	69.16	0.024
5.2	0.032	0.038	74.81	0.021
5.4	0.030	0.038	80.67	0.019

(u.a.) unidade arbitrária

## V.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As micrografias obtidas são mostradas nas fotos V.4, V.5, e V.6.

As amostras utilizadas nas experiências de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas a partir das placas de vidro usadas para difração de raios X, atacando a superfície com uma fonte de ions (Ion Beam Machine IBMA-2, Edwards Instruments). O tratamento da amostra por mais de 100 horas permitiu a obtenção de regiões de uma espessura - aceitável para observação direta, isto é de aproximadamente 1000Å.



Foto V.4 - Micrografia eletrônica de transmissão-magnificação x 10.000.



Foto V.5 - Micrografia eletrônica de transmissão-magnificação x 12.000.

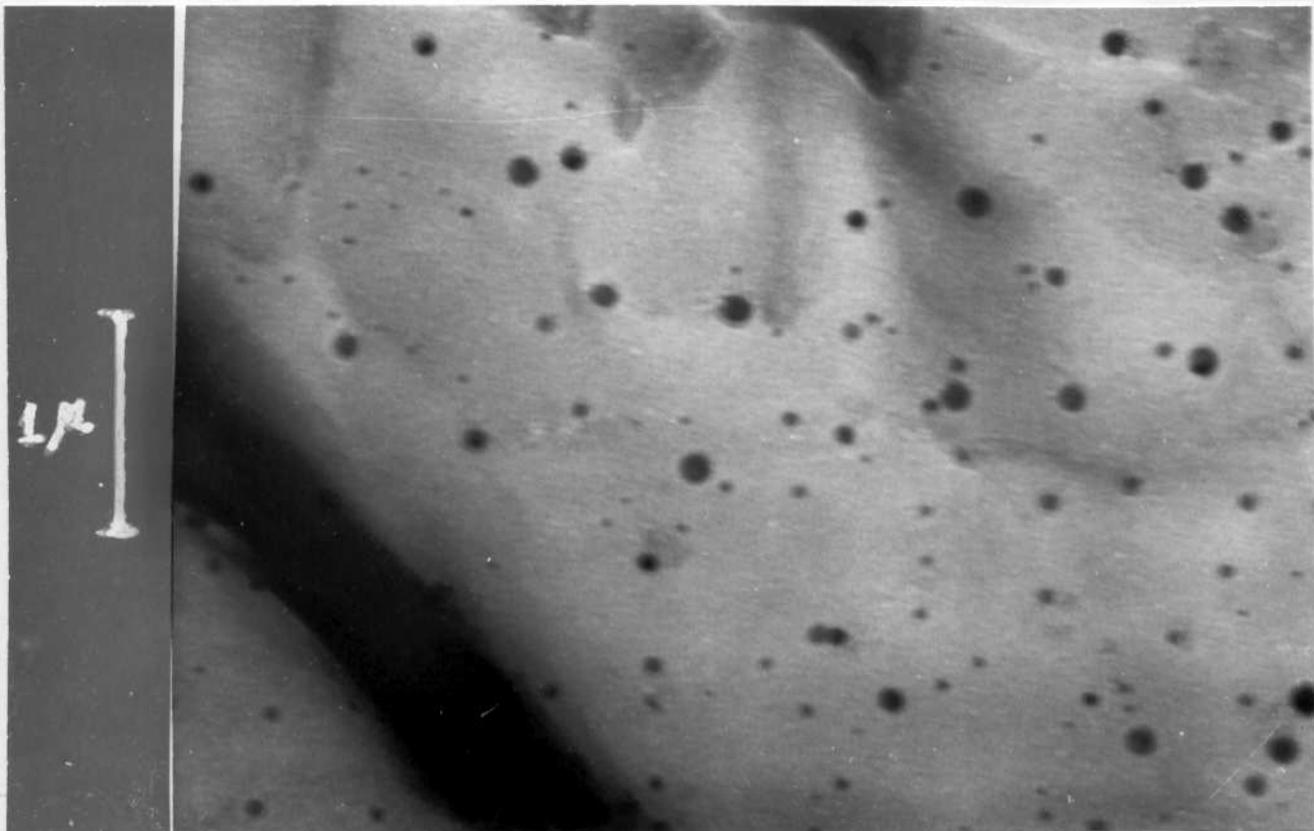


Foto V.6 - Micrografia eletrônica de transmissão-magnificação x 15.000.

ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS

VI.1 - CORREÇÃO DAS CURVAS EXPERIMENTAIS

As curvas de intensidade obtidas a partir das experiências devem ser corrigidas por vários fatores, sendo os mais importantes a geometria de colimação, a absorção pela amostra e a radiação de fundo.

O problema da aberração de colimação neste caso especial foi tratado pela primeira vez por Guinier e Fournet<sup>[17]</sup> que analisaram o caso de "um feixe primário muito fino e alto com intensidade constante em toda sua altura". Estas condições definem a colimação linear infinita. Desta maneira, como a largura do feixe é desprezível, a distorção sofrida pelas curvas de espalhamento se devem principalmente à altura do mesmo, correção que resulta ser a mais importante.

P.W. Schmidt<sup>[21]</sup>, desenvolveu um método que é aplicável nos seguintes casos:

1) Quando se satisfazem as condições de feixe linear infinito.

2) Quando as distribuições de intensidade segundo a altura do feixe primário pode ser aproximada por uma distribuição gaussiana.

Para fendas de largura desprezível, a intensidade espalhada ( $I_E(h)$ , medida experimentalmente, pode ser relacionada à intensidade espalhada sob colimação perfeita  $I(h)$  pela equação

$$I_E(h) = \int_{-\infty}^{\infty} d W(\varphi) I(\sqrt{h^2 + \varphi^2}) \quad (\text{VI.1})$$

onde  $h = 2\pi s$  é proporcional ao ângulo de espalhamento (cap. IV),  $W(\varphi)$  é a função de distribuição das intensidades no perfil do feixe incidente e  $\varphi$  é a altura do feixe.

$W(\varphi)$  pode ser normalizada de tal forma que

$$\int_0^{\infty} W(\varphi) d\varphi = 1 \quad (\text{VI.2})$$

e para o caso em que o perfil  $W(\varphi)$  possa se aproximar razoavelmente por uma curva gaussiana, Kratky, Porod e Kahovec<sup>[22]</sup> usaram a forma:

$$W(\varphi) = 2p\pi^{-1/2} \exp(-p^2 \varphi^2) \quad (\text{VI.3})$$

$$I(h) = \frac{-\exp(p^2 h^2)}{p\pi^{1/2}} \frac{N'(t)dt}{h(t^2 - h^2)^{1/2}} \quad (\text{VI.4})$$

onde  $N(h) = I_E(h) \exp(-p^2 h^2)$ .

O método numérico desenvolvido por Schmidt permite obter  $I(h)$  a partir da curva experimental  $I_E(h)$  e para se utilizar esse método, deve-se determinar experimentalmente o perfil  $W_E(\varphi)$  obtendo-se, através do método dos mínimos quadrados, o parâmetro  $p$  que caracteriza a gaussiana.

A expressão VI.1 é tomada se o ponto de observação está colocado sobre o equador do plano de observação e se o perfil do feixe primário é simétrico em relação ao mesmo.

Em muitos casos, dependendo do tipo de informação que se deseja obter, a correção por altura de feixe não pode ser necessária. Assim, segundo Ipohorski (citado por Acuña (23)), na determinação de raios de giro de partículas, e contraste de densidade eletrônica, a função  $I_E(h)$  contém absolutamente toda a informação necessária e não é preciso realizar nenhuma correção.

Desta forma, considerando que as curvas de espalhamento por nós obtidas obedecem aos conceitos acima descritos, fizemos os cálculos do raio de giro baseando-nos nos dados contidos na Tabela V-1, do capítulo V, já corrigidos por absorção e radiação de fundo.

A radiação de fundo foi calculada, segundo a descrição no item V.1, a partir de um filme exposto durante um tempo igual ao da exposição da amostra, e cuidando de manter constantes todas as condições experimentais da exposição as-

sim como as de revelação do filme. A correção de fundo por fluorescência de amostra é também bastante baixa e uniforme como foi explicado no Cap. V.

## VI.2 - CÁLCULO DO TAMANHO DOS CLUSTERS

Utilizando os dados contidos na tabela V.1 e em conformidade com a teoria de Guinier discutida no capítulo IV, graficamos os valores de  $I$  vs  $h^2$  em papel mono-log conforme mostra a figura VI.1.

Nessa figura, pode-se perceber claramente que os pontos obtidos não se alinham conforme requer a expressão matemática da equação IV.8. Tal curvatura indica, de acordo com Guinier e Fournet (17), a existência de partículas de diversos tamanhos contribuindo no espalhamento total dos raios-X pela amostra.

Segundo os mesmos autores, tal concavidade é comum nesses diagramas e deve-se tomar somente as porções alinhadas da curva as quais representam as contribuições das partículas de tamanho máximo e mínimo. Isto se explica pelo fato de que a influência das partículas pequenas é perceptível a ângulos mais altos, onde a intensidade espalhada pelas partículas maiores é praticamente reduzida a zero.

Em nosso gráfico, desprezamos os três primeiros pontos considerando-os como devido a presença de "clusters" extremamente grandes, comparativamente aos que predominam, nos vidros. Assim, denominando (1) e (2) as porções retas cor-

respondentes aos tamanhos máximo e mínimo, respectivamente, obtivemos os valores:

$$\alpha_1 = - 159.87 \quad \text{e} \quad \alpha_2 = - 79.30$$

para suas inclinações.

Utilizando a expressão  $R = 2.628 \sqrt{-\alpha}$  (equação (IV.9)) encontramos os respectivos raios de giro:

$$R_1 = 33.23\text{\AA} \quad \text{e} \quad R_2 = 23.40\text{\AA}$$

de onde, finalmente, tomando a expressão que relaciona o raio de giro com o raio  $a$  para partículas esféricas  $a = \sqrt{5/3} R$ , concluímos que nosso vidro apresenta "clusters" cujos diâmetros podem variar dentro de uma faixa que vai de

$$2a_2 = 60\text{\AA} \quad \text{a} \quad 2a_1 = 86\text{\AA}$$

VI.3 - INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS DE MICROSCOPIA  
ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A microestrutura dos vidros está intimamente ligada ao mecanismo de separação de fases em sistemas de dois ou mais componentes. A teoria, elaborada para alguns destes sistemas ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ ), se baseia na obtenção das curvas da energia livre e da temperatura em função da concentração dos componentes de cada sistema.

As Figs. VI.2.a e VI.2.b mostram respectivamente as curvas da energia livre vs. composição e do diagrama de fases, i.e., temperatura vs. composição no sistema  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  - (ver Zarzycki e Naudim, ref. (24)). A curva da fig. VI.2.b, traço contínuo, que representa o limite entre as regiões de homogeneidade e heterogeneidade do sistema, é determinada a partir da curva de energia livre fig. VI.2.a.

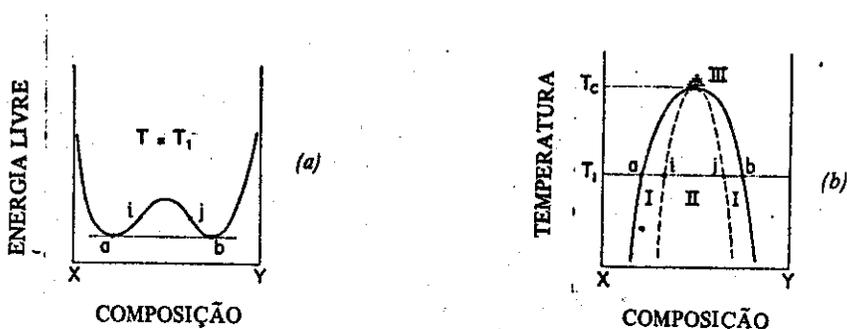


Fig. VI.2 - Regiões de estabilidade associadas com o "gap" de miscibilidade: (I) região de nucleação e crescimento; (II) região de decomposição espinodal (separada pela espinodal); (III) região crítica (Zarzycki, ref. 24).

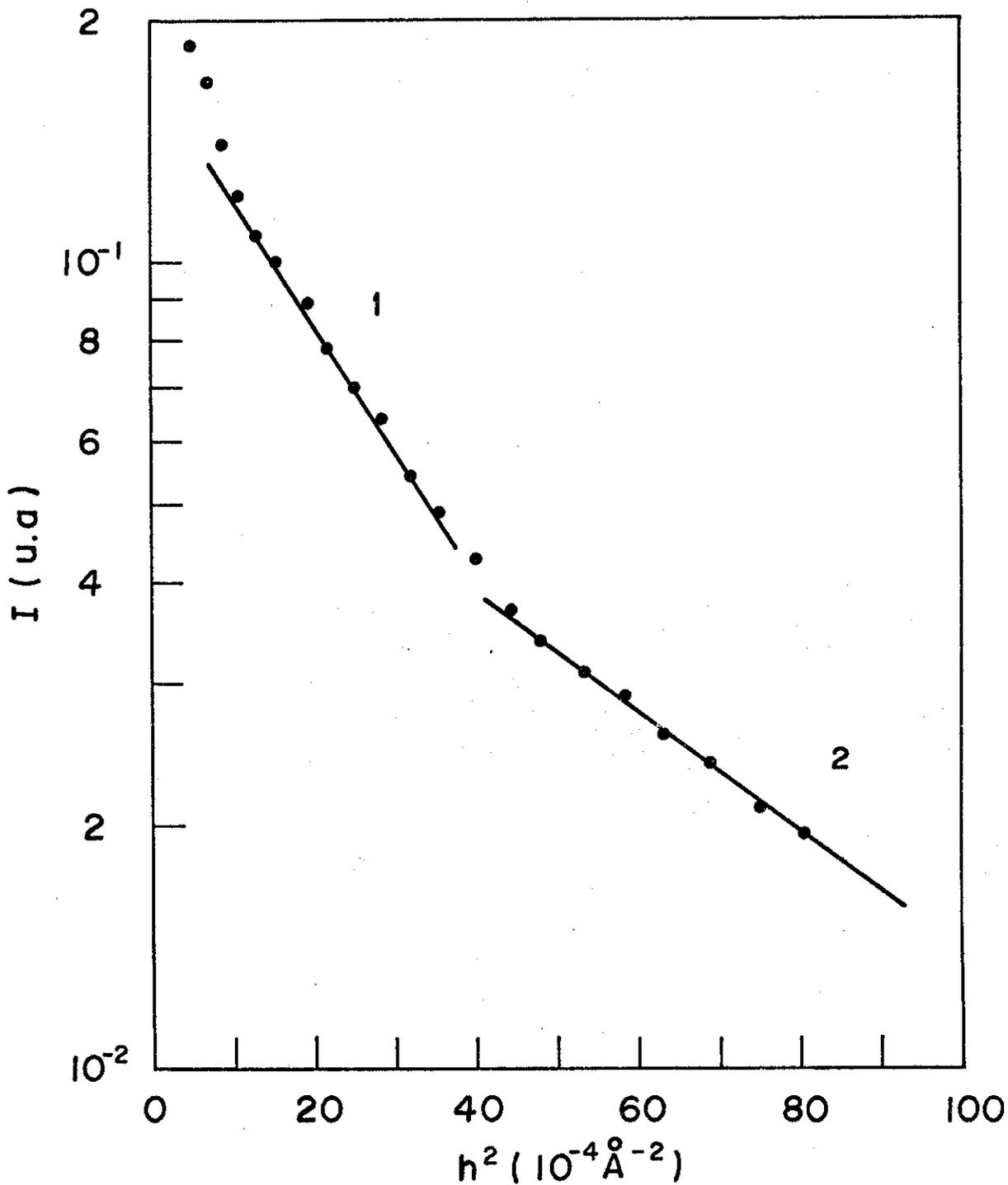


Fig. VI.1 - Gráfico de Guinier relativo as medidas tomadas da tabela V.1.

Os pontos de inflexão desta curva (i,j) determinam a curva tracejada chamada de espinodal. A zona II dentro desta curva chama-se zona de decomposição espinodal. Nesta zona o sistema é altamente inestável e vai apresentar uma separação de fase ante a menor flutuação na composição. Este processo é controlado por difusão.

Na zona I o sistema é metaestável e a separação de fases se produz pelo processo de crescimento e nucleação, controlado por uma barreira termodinâmica.

Uma ilustração esquemática da separação de fases nas zonas I e II, mostrada nas figuras VI.3.a e VI.3.b, permite ter uma idéia antecipada da microestrutura que a separação de fases vai originar: partículas discretas com uma interfase bem definida no caso I e microregiões interconectadas com uma interfase difusa no caso II.

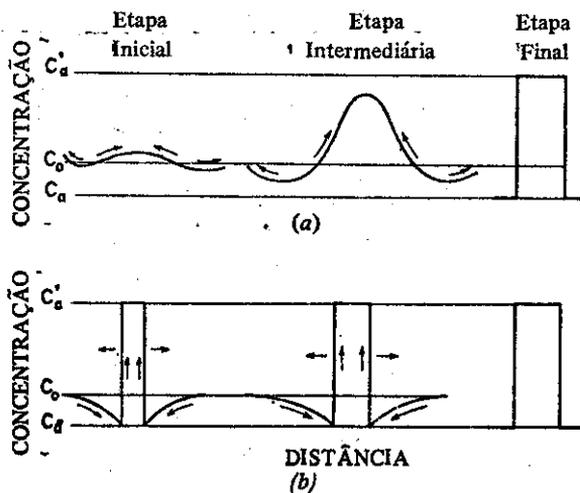


Fig. VI.3 - Evolução esquemática dos perfis de concentração que ilustram as diferenças entre (a) decomposição espinodal e (b) mecanismo de nucleação e crescimento (Zarzycki, ref. 24).

Examinando as micrografias obtidas (figs. V.4,V.5 e V.6) nos alumino-silicatos com alto teor de manganês por nós estudados neste trabalho e baseando-nos na teoria exposta e os resultados experimentais de Zarzycki e Naudin (op cit) chegamos as seguintes conclusões:

- 1) As microregiões esféricas, bem definidas presentes nas amostras teriam-se originado pelo mecanismo de nucleação e crescimento. Faltando, no nosso caso, dados precisos relativos à preparação da amostra este seria um dado interessante, que permitiria supor que a separação de fase teve lugar para condições específicas da zona I.
- 2) O sistema em estudo apresenta uma microestrutura de partículas esféricas bem definidas e suficientemente "diluídas", como para justificar amplamente a aplicação da teoria de Guinier na interpretação dos dados de espalhamento de raios X a baixo ângulo. A variação no tamanho das partículas, que se observa nas micrografias era já antecipadamente prevista a partir dos resultados do espalhamento a baixo ângulo.

#### IV.4 - CONCLUSÕES

A partir dos dados experimentais obtidos neste trabalho, e dos cálculos efetuados usando esses dados, é possível concluir que o sistema vítreo  $MnO-Al_3O_2-SiO_2$  possui microregiões heterogêneas que seriam responsáveis pelo espalhamento de raios X detectado a baixo ângulo.

A suposição da existência de pequenas regiões de alta concentração de ions manganês feita pelos autores da teoria de monodomínios não pode ser confirmada conclusivamente mais é evidente que as microregiões que originaram o espalhamento central mencionado possuem densidade eletrônica diferente daquela do resto do material. Não resulta difícil então supor que se trata de zonas enriquecidas em Mn.

Nossos resultados devem ser interpretados como medidas independentes das micro-heterogeneidades do sistema vítreo estudado. Assim os tamanhos de partícula que variam entre 60 e 86Å poderiam se supor vinculadas com os monodomínios da teoria de Verhelst e de Graaf.

Uma possível verificação da identidade destes monodomínios com as microregiões determinadas em nosso trabalho requeriria elaboração das amostras no nosso laboratório para conseguir variar não somente a composição a vontade, mas tam

bém o tratamento térmico e a espessura das placas (usando por exemplo, o método de Splat-cooling).

Sendo conhecida a influência do tratamento térmico (annealing) da amostra na microestrutura da mesma, e claro que nossos resultados, válidos para a amostra utilizada, podem variar para outras amostras com tratamento térmico diferente. Porém, a ordem dos valores do tamanho de partículas obtido pode ser considerado típico para este sistema vítreo.

As experiências de Microscopia Eletrônica mostraram a possibilidade de obter amostras observáveis por transmissão para estudar a microestrutura do material diretamente e não por meio de réplicas. Os resultados serviram para comprovar a existência de regiões mais densas e estabelecer uma concordância com os resultados da difração de raios X a baixo ângulo.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) T.J. Moran, N.K. Batra, R.A. Verhelst e A.M. de Graaf, Phys. Rev., 11, 4436, 1975.
- (2) R.A. Verhelst, R.W. Kline, A.M. de Graaf e H.O. Hooper - Phys. Rev., 11, 4427, 1975.
- (3) L. Néel - Low Temperature Physics - Gordon and Breach, New York, 1962.
- (4) A. Guinier, X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies - W.H. Freeman and Co., 1963.  
A. Guinier - Theorie et Technique de la Radiocristallographie - Dunod, Paris, 1956.
- (5) A. Craievich et A. Guinier - Acta Met., 21, 1327, 1973.
- (6) A. Craievich e Perpiñal de Duyovny - J. of Mat. Sci., 8, 1165, 1973.
- (7) J.T. Randell, H.P. Rooksby e B.S. Cooper - Z. Kristallogr., 75, 196, 1930.
- (8) W.H. Zachariasen - J. Am. Chem. Soc., 54, 3841, 1932.
- (9) B.E. Warren - Z. Kristallogr., 86, 349, 1933.
- (10) B.E. Warren - J. Appl. Phys., 8, 645, 1937.
- (11) B.E. Warren - X-Ray Structural Determination of Glasses, "Amorphous Materials". Proc. Third Int. Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, Sheffield Univ. (1970). R.W. Douglas and Bryan Ellis Editors - Wiley Interscience, 28, 263, 1972.
- (12) Poray-Koshits, E.A., The glass like state. Izd. AN SSSR, pages 14-23, 1960.

- (13) A.F. Craievich, "Mecanismos de Separação de Fases em Sólidos Vítreos" - Tese de Livre Docência, IFQSC-USP, 1975.
- (14) A. Guinier, Ann. Phys. (Paris), 12, 161, 1939.
- (15) O. Kratky, Naturwissenschaften, 26, 94, 1938.
- (16) R. Hosemann, Z. Physik, 113, 759, 1938.
- (17) A. Guinier and G. Fournet - Small Angle Scattering of X-Rays, John Wiley & Sons, Incorporated, 1955.
- (18) W. Vogel, Trabalho citado por G.M. Batenev em "The Structure and Properties of Inorganic Glasses" Wolters-Noordhoff Publ. Groningen 1970 - Holanda.
- (19) C.V. Raman e P. Krishnamurti, Nature, 124, 53, 1929.
- (20) R.L. Mozzi e B.E. Warren, J. Appl. Cryst. 3, 251, 1970.
- (21) P.W. Schmidt, Acta Cryst. 19, 938, 1965.
- (22) O. Kratky, G. Porod e L. Kahovec, Z. Elektrochem., 55, 53, 1951.
- (23) R. Acunã Laje, Tese de Doutorado, Universidade de Córdoba, Argentina, 1971.
- (24) J. Zarzycki, J. Appl. Cryst., 7, 200, 1974.