

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

NUCLEAÇÃO TRANSIENTE E ESTACIONÁRIA EM DISSILICATO DE LÍTIO

André Hofmeister Martins Serra

São Carlos - SP
2018

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

NUCLEAÇÃO TRANSIENTE E ESTACIONÁRIA EM DISSILICATO DE LÍTIO

André Hofmeister Martins Serra

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

Orientador: Dr. Edgar Dutra Zanotto

Coorientador: Dr. Daniel Roberto Cassar

São Carlos - SP

2018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, irmãos e à minha namorada que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Engenharia de Produção pela Universidade Federal de São Carlos (2015).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato André Hofmeister Martins Serra, realizada em 29/05/2018:

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto
UFSCar

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreato
UFSCar

Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira
USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao professor Dr. Edgar Zanotto pela oportunidade, ao Dr. Daniel Cassar pelos ensinamentos e paciência, ao professor Dr. Vladimir Fokin por compartilhar toda sua experiência e conhecimento e a toda equipe do LaMaV pelo companheirismo e apoio durante estes anos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Vidros e líquidos super-resfriados tendem a se cristalizar abaixo da temperatura de fusão. A cristalização é uma transformação de fase onde a estrutura atômica deixa de ser não-cristalina e passa a ser periódica. O foco deste trabalho é o processo de surgimento de uma ou mais regiões cristalinas num líquido super-resfriado, conhecido como nucleação de cristais. A Teoria Clássica da Nucleação (CNT) é uma das bases teóricas que explicam este processo. Resultados experimentais e análises anteriores mostram que a CNT é suficiente para descrever a taxa de nucleação de cristais em função da temperatura, mas apenas para temperaturas acima da temperatura de máxima nucleação. Outra problemática é a forma como os dados experimentais de nucleação são obtidos, em geral utilizando-se da técnica de tratamento duplo. Esta técnica é conhecida por superestimar o tempo de indução intrínseco da nucleação. O objetivo deste projeto é investigar estes dois problemas da CNT de forma rigorosa a fim de buscar uma resolução para ambos. Os nossos resultados mostraram que o tempo de tratamento de nucleação tem influência significativa nos valores obtidos, tanto para a taxa de nucleação estacionária como para o tempo de indução. Portanto, experimentos efetuados por tempos demasiadamente curtos podem ser a causa para o desacordo (teoria / experimento) verificado abaixo da temperatura de máxima nucleação. Neste trabalho, usando tempos de nucleação mais longos, as taxas de nucleação obtidas foram maiores do que as reportadas na literatura e o descolamento entre a previsão teórica e os valores experimentais ocorreu em temperaturas mais baixas.

Palavras Chave: taxa de nucleação; cristalização; dissilicato de lítio; nucleação transiente; nucleação estacionária

ABSTRACT

TRANSIENT AND STATIONARY NUCLEATION IN VITREOUS LITHIUM DISILICATE

Glasses and supercooled liquids tend to crystallize below the melting temperature. Crystallization is a phase transformation where the atomic structure ceases to be non-crystalline and becomes periodic. The focus of this work is on the process of emergence of one or more crystalline regions in a super-cooled liquid, known as crystal nucleation. The Classical Theory of Nucleation (CNT) is one of the theoretical bases that explain this process. Experimental results and previous analyzes show that the CNT is sufficient to describe the crystal nucleation rate as a function of temperature, but only for temperatures above the maximum nucleation temperature. Another issue is the way experimental data are obtained, generally using the double-treatment technique. This technique is known to overestimate the intrinsic induction time of nucleation. The objective of this project is to investigate these two CNT problems in a rigorous way to seek a resolution for both. Our results showed that the time of the nucleation treatment has a considerable influence on the values obtained for both the stationary nucleation rate and the induction time. Therefore, experiments performed for too short times may be the cause for the disagreement (theory / experiment) found below the maximum nucleation temperature. In this work, using longer nucleation times, the obtained nucleation rates were higher than those reported in the literature and the detachment between theoretical prediction and experimental values occurred at lower temperatures.

Keywords: nucleation rate; cristallization; lithium disilicate; transient nucleation; stationary nucleation

PUBLICAÇÕES

Cassar, D. R., Serra, A. H., Peitl, O., Rodrigues, A. M., & Zanotto, E. D. (2019). The failure of the Classical Nucleation Theory at low temperatures resolved. Submetido para consideração na revista Acta Materialia em 7 de fevereiro de 2019. Preprint arquivado em <https://arxiv.org/abs/1902.03193>.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Materiais Vítreos	3
2.1.1 Definição	3
2.1.2 Obtenção.....	3
2.1.3 Dissilicato de Lítio.....	5
2.1.4 Viscosidade	7
2.1.5 Cristalização.....	8
2.2 Nucleação de cristais.....	10
2.2.1 Teoria Clássica da Nucleação.....	11
2.2.2 Trabalho Crítico e a força motriz para cristalização.....	13
2.2.3 Nucleação estacionária e transiente.....	16
2.2.4 Atingindo o estado estacionário	18
2.2.5 A presença de H ₂ O estrutural e a cristalização	19
2.2.6 Tempo de indução para nucleação e a temperatura de desenvolvimento.	21
2.2.7 Previsão quantitativa através da CNT e a falha em prever a dependência com a temperatura para taxas de nucleação abaixo de T _{max}	23
3 OBJETIVOS	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Síntese dos vidros.....	29
4.2 Caracterização.....	30
4.2.1 Térmica	31

4.2.2	Estrutural.....	31
4.2.3	Reológica.....	32
4.3	Preparação das amostras.....	33
4.4	Tratamentos Térmicos.....	33
4.4.1	Forno utilizado	35
4.4.2	Tratamento térmico de nucleação de cristais.....	36
4.4.3	Tratamento térmico de desenvolvimento de cristais	37
4.5	Microscopia ótica.....	38
4.6	Análise dos dados	39
4.6.1	Determinação das taxas de nucleação estacionária e dos tempos de indução	40
4.6.2	Determinação da Energia Superficial.....	42
4.6.3	Determinando se o estado estacionário foi atingido	44
5	RESULTADOS.....	45
5.1	Medidas e ajuste da viscosidade.....	45
5.2	Caracterização por DSC.....	46
5.3	A determinação de água estrutural por FTIR.....	48
5.4	Taxa de crescimento de cristais	49
5.5	Taxa de nucleação de cristais e os tempos de indução	52
5.6	Tempo de indução e temperatura de crescimento	58
5.7	Atingindo o estado estacionário.....	61
5.8	Energia superficial	69
5.9	A CNT e os dados experimentais.....	75
6	DISCUSSÃO.....	77
6.1	Comparação entre os dados experimentais deste trabalho e da literatura (objetivo 1).....	79
6.2	Tempo de indução intrínseco (objetivo 2).....	82
6.3	Verificar a existência do descolamento entre experimento e CNT (objetivo 3).....	83
7	CONCLUSÃO	85
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
9	REFERÊNCIAS	89
	APÊNDICE A.....	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Dados termodinâmicos utilizados neste trabalho.....	6
Tabela 2 - A concentração de água estrutural	49
Tabela 3 - A taxa de crescimento (U) e o desvio padrão (DP) para os Vidros 1 e 2.....	51
Tabela 4 - Valores de I_{st} e t_{ind} obtidos por CK para o Vidro 1.....	55
Tabela 5 - Valores de I_{st} , τ e t_{ind} obtidos por SH para o Vidro 1	55
Tabela 6 - Valores de I_{st} e t_{ind} obtidos por CK para o Vidro 2.....	56
Tabela 7 - Valores de I_{st} , τ e t_{ind} obtidos por SH para o Vidro 2	56
Tabela 8 - Energia superficial (assumindo constante) e a distância de salto utilizando a viscosidade	71
Tabela 9 - Energia superficial (assumindo constante) e a distância de salto utilizando o tempo de indução.....	71
Tabela 10 - A energia superficial em função da temperatura calculada utilizando a viscosidade ($\sigma(T)=a+bT$).....	71
Tabela 11 - A energia superficial em função da temperatura calculada utilizando o tempo de indução ($\sigma(T)=a+bT$)	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - O comportamento da entalpia pela temperatura durante o resfriamento de um líquido. Fonte: Adaptado de [7].....	5
Figura 2.2 - A energia livre de Gibbs pela distância interatômica. Fonte: [7]. ...	9
Figura 2.3 - Dados experimentais para as taxas de nucleação e crescimento de cristais versus temperatura para o dissilicato de lítio. Fonte: Adaptado de [23]10	
Figura 2.5 - Curva esquemática do comportamento da taxa de nucleação pela temperatura. O valor máximo da taxa ocorre em T_{max}	13
Figura 2.6 - Representação do número de cristais no volume em relação ao tempo. No tempo t_{ind} atinge-se o estado estacionário. Fonte: [7].....	16
Figura 2.7 - Esquema da taxa de nucleação reduzida pelo tempo de tratamento reduzido.	19
Figura 2.8 - (a) As curvas de N_V por tempo para cinco T_d diferentes. (b) A variação do tempo de indução com a variação de T_d . A T_n é mantida em 453°C. Fonte: [3].....	22
Figura 2.9 - Gráfico de $\ln(I_{st} \cdot \eta / T)$ versus $(1/\Delta G^2 \cdot T)$ para o LS2 mostrando o descolamento entre teoria e experimento em temperaturas abaixo de T_{max} . Fonte: [30].....	24
Figura 2.10 - Gráfico de $\ln(I_{st} \cdot t_{ind})$ versus $(1/\Delta G_v^2 \cdot T)$ para o LS2 mostrando o descolamento entre teoria e experimento em temperaturas abaixo de T_{max} . Fonte: [26].....	25
Figura 4.1 - Diagrama para os tratamentos de nucleação e crescimento	34
Figura 4.2 - Perfil do forno vertical mostrando a região central utilizada nos tratamentos térmicos.....	35
Figura 5.1 - Medidas de viscosidade para o Vidro 1 em conjunto com dados publicados na literatura [44].....	46
Figura 5.2 - DSC para os Vidros 1, 2 e Ref. (Massas medidas: Vidro 1- 0,0214 g; Vidro 2 – 0,0213 g; Vidro Ref – 0,0216 g).....	47
Figura 5.3 - FTIR para os Vidros 1,2 e Ref. (Espessuras medidas: Vidro 1 – 1,72 mm; Vidro 2 – 1,69 mm; Vidro Ref – 1,67 mm)	48

Figura 5.4 - Tamanho do maior eixo dos cristais em função do tempo de desenvolvimento para o Vidro 1	50
Figura 5.5 - Tamanho do maior eixo dos cristais em função do tempo de desenvolvimento para o Vidro 2	50
Figura 5.6 - As taxas de crescimento para os vidros 1 e 2 e a literatura	51
Figura 5.7 - Número de cristais por metro cúbico por tempo de nucleação com o ajuste de Collins-Kaschiev e Shneidman para o Vidro 1: a) $T_n=430^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; b) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=530^\circ\text{C}$; c) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=630^\circ\text{C}$; d) $T_n=455^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; e) $T_n=471^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$	53
Figura 5.8 - Número de cristais por metro cúbico por tempo de nucleação com o ajuste de Collins-Kaschiev e Shneidman para o Vidro 2: a) $T_n=430^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; b) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=530^\circ\text{C}$; c) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=630^\circ\text{C}$; d) $T_n=455^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; e) $T_n=471^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$	54
Figura 5.9 - a) I_{st} versus T obtidos de CK e SH para o Vidro 1; b) τ versus $1000/T$ obtidos por CK e SH para o Vidro 1; c) t_{ind} versus $1000/T$ obtidos por CK e SH para o Vidro 1; d) I_{st} versus T obtidos de CK e SH para o Vidro 2; e) τ versus $1000/T$ obtidos por CK e SH para o Vidro 2; f) t_{ind} versus $1000/T$ obtidos por CK e SH para o Vidro 2.	57
Figura 5.10 - A densidade de cristais no volume em $T_n=440^\circ\text{C}$ e $T_{d1}=530^\circ\text{C}/T_{d2}=630^\circ\text{C}$ utilizando CK para: a) Vidro 1, b) Vidro 2.....	59
Figura 5.11 - A densidade de cristais no volume em $T_n=440^\circ\text{C}$ e $T_{d1}=530^\circ\text{C}/T_{d2}=630^\circ\text{C}$ utilizando SH para: a) Vidro 1, b) Vidro 2.....	60
Figura 5.12 - Os valores de I_{st} normalizados conforme se avança no tempo de tratamento para dados de Deubener [36], Fokin [48] e Sycheva [49].....	62
Figura 5.13 - Os valores de I_{st} normalizados conforme se avança no tempo de tratamento para dados deste trabalho	63
Figura 5.14: A dependência dos valores obtidos de I_{st} e τ pelo tempo de tratamento para os dados de Fokin [48]: a) representação gráfica da curva resultante conforme se retiram pontos experimentais; b) a taxa de nucleação estacionária pelo tempo de tratamento; c) o tempo de indução pelo tempo de tratamento.	64

- Figura 5.15 - A evolução das taxas de nucleação obtidas por CK a medida que se avança no tempo de tratamento para o Vidro 1: a) $T_n=430^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; b) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=530^\circ\text{C}$; c) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=630^\circ\text{C}$; d) $T_n=455^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; e) $T_n=471^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$ 65
- Figura 5.16 - A evolução das taxas de nucleação obtidas por CK a medida que se avança no tempo de tratamento para o Vidro 2: a) $T_n=430^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; b) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=530^\circ\text{C}$; c) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=630^\circ\text{C}$; d) $T_n=455^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; e) $T_n=471^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$ 66
- Figura 5.17 - A evolução das taxas de nucleação obtidas por SH a medida que se avança no tempo de tratamento para o Vidro 1: a) $T_n=430^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; b) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=530^\circ\text{C}$; c) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=630^\circ\text{C}$; d) $T_n=455^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; e) $T_n=471^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$ 67
- Figura 5.18 - A evolução das taxas de nucleação obtidas por SH a medida que se avança no tempo de tratamento para o Vidro 2: a) $T_n=430^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; b) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=530^\circ\text{C}$; c) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=630^\circ\text{C}$; d) $T_n=455^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; e) $T_n=471^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$ 68
- Figura 5.19 - Plot de James com o ajuste de CK para a) Vidro 1 usando a viscosidade; b) Vidro 1 usando τ ; c) Vidro 2 usando τ 69
- Figura 5.20 - Plot de James com o ajuste Shneidman para a) Vidro 1 usando a viscosidade; b) Vidro 1 usando τ ; c) Vidro 2 usando τ 70
- Figura 5.21 - Regressão linear de $\sigma(T)$ dos dados obtidos pelo ajuste de CK para o Vidro 1 utilizando a) A viscosidade; b) o tempo de indução..... 72
- Figura 5.22 - Regressão linear de $\sigma(T)$ dos dados obtidos pelo ajuste de SH para o Vidro 1 utilizando a) a viscosidade; b) o tempo de indução. 73
- Figura 5.23 - Regressão linear de $\sigma(T)$ para o Vidro 2 utilizando o tempo de indução obtidos de a) o ajuste de CK; b) o ajuste de SH..... 74
- Figura 5.24 - Taxas de nucleação experimentais (pontos) e a calculada pela CNT (linha) utilizando σ experimental constante para: a) Vidro 1 com a viscosidade como fator difusional e dados ajustados por CK; b) Vidro 1 com o tempo de indução como fator difusional e dados ajustados por CK; c) Vidro 1 com a viscosidade como fator difusional e dados ajustados por SH; d) Vidro 1 com o tempo de indução como fator difusional e dados ajustados por SH; e)

Vidro 2 com o tempo de indução como fator difusional e dados ajustados por CK; f) Vidro 2 com o tempo e indução como fator difusional e dados ajustados por SH.	76
Figura 6.1 - Taxas de nucleação experimentais (CK) deste trabalho e da literatura.....	81
Figura 6.2 - Tempos de indução experimentais (CK) e da literatura.	82

1 INTRODUÇÃO

Materiais vítreos têm tido grande importância ao longo da história humana. Há mais de 5.000 anos esses materiais têm sido utilizados como ferramentas, recipientes e outros utensílios, equipamentos científicos e tecnológicos, ou ornamentos. Os primeiros estudos científicos sobre vidros foram publicados no começo do século XVIII por Lomonosov [1], relacionando composição e propriedades. Um pouco mais a frente, os pilares da ciência em vidros foram construídos por grandes cientistas como, por exemplo, Otto Schott, William Turner, Frank Preston e George Morey e W. Zachariasen [2].

Desde então o conhecimento sobre vidros aumentou muito e suas aplicações acompanharam este avanço e, atualmente, a civilização moderna é altamente dependente destes fascinantes materiais. Através de novas técnicas de produção e tratamentos, o vidro se tornou mais barato, ampliou sua gama de utilidades e adquiriu aplicações na arquitetura, medicina, energia, transporte, etc. Na década de 50 deu-se início ao estudo dos vitrocerâmicos (VC), materiais cuja microestrutura é oriunda de um vidro que passou por um processo de cristalização controlada. A cristalização de vidros promove alteração relevante em inúmeras propriedades (resistência mecânica, resistência elétrica, dilatação térmica, entre outras) e os VC são hoje utilizados em diversas aplicações, de fogões elétricos a vidros bioativos [2].

Mesmo com os grandes avanços alcançados nos últimos tempos, existem diversos tópicos de interesse que ainda não estão resolvidos na área de vidros. A Teoria Clássica da Nucleação (CNT), desenvolvida para descrever a formação de uma nova fase, apresenta graves discrepâncias quando aplicada à nucleação de cristais em vidros [3]. O objetivo principal deste trabalho é estudar algumas destas discrepâncias, realizando medidas experimentais que auxiliem na resolução de alguns problemas persistentes (que serão devidamente explicados nesta dissertação).

O material escolhido para estudo foi um vidro com composição de dissilicato de lítio. Este é considerado um vidro modelo para estudos de nucleação de cristais [3] por apresentar nucleação volumétrica de cristais, que pode ser observada e controlada em experimentos usuais de laboratório. Além disso, a fase que cristaliza neste material tem mesma estequiometria que a matriz não-cristalina, resultando em processo de cristalização controlado por rearranjos na interface líquido-cristal.

O texto apresentado a seguir inicia-se com uma revisão bibliográfica a fim de fornecer um embasamento teórico, especificamente à Teoria Clássica da Nucleação e seus parâmetros. Com este embasamento será possível apresentar claramente quais são os objetivos do trabalho e suas justificativas. Em seguida serão apresentados os procedimentos experimentais e o conjunto de métodos a serem utilizados para a realização dos objetivos. A apresentação e discussão dos resultados dá continuidade ao texto, que se encerra com uma conclusão e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Vítreos

2.1.1 Definição

Classicamente, substâncias são classificadas em sólidos, líquidos ou gases de acordo com o comportamento cinético dos seus átomos [4]. Entretanto, vidros não se encaixam perfeitamente nesta classificação pois, apesar de se comportarem como sólidos, eles apresentam estrutura atômica similar à de um líquido [5]. A definição de materiais vítreos adotada neste projeto é que eles são materiais não-cristalinos que apresentam o fenômeno de transição vítrea quando suficientemente aquecidos (fenômeno que será discutido na Seção 2.1.2). Vidros são geralmente fabricados pela rota de fusão e resfriamento. Neste processo, o líquido é super-resfriado com uma taxa de resfriamento suficientemente alta para evitar que suas moléculas se reorganizem em uma organização periódica. Este processo leva ao congelamento da sua estrutura atômica. O resultado é um aparente sólido que tem estrutura atômica similar à de um líquido, ou seja, não apresenta periodicidade de longo alcance, apenas de curto. Desta forma, diz-se que a estrutura do líquido foi *congelada* [6].

2.1.2 Obtenção

Teoricamente qualquer líquido pode ser vitrificado, basta ser resfriado rápido o suficiente. Porém alguns materiais apresentam maior facilidade em formarem vidros pois requerem taxas de resfriamento da ordem de grandeza das alcançadas em resfriamento livre (na CNTP), o que lhes confere a

classificação de *bons formadores de vidro*. Quando é necessário retirar calor forçadamente para vitrificar, o material pode ser denominado um *mal formador de vidro* [7]. Esta é uma forma simplificada de entender a facilidade/dificuldade de formação de vidros pela rota de resfriamento do líquido.

A faixa de temperatura onde ocorre a transição vítrea é costumeiramente chamada de T_g . Ela marca a faixa de temperaturas para a qual o tempo de relaxação estrutural (isto é, o tempo necessário para que a estrutura vítrea atinja a estrutura não-cristalina de equilíbrio) é comparável ao tempo de observação (que é da ordem de alguns minutos para experimentos usuais de laboratório). A T_g depende da composição química e da história termobárica do vidro e pode ser medida e computada de várias maneiras diferentes. Uma maneira usual é utilizar o valor de T_{g12} como temperatura de transição vítrea. A T_{g12} corresponde à temperatura na qual o material apresenta viscosidade de 10^{12} Pa.s. Vale ressaltar que a transição vítrea não é uma transformação de fase [8]. Trata-se de uma transformação cinética que depende da taxa de variação da temperatura aplicada, como pode ser visto na Figura 2.1.

Observe que o material vítreo não está totalmente congelado abaixo de T_g , como é costumeiramente apresentado em livros-texto. Fenômenos cinéticos como relaxação estrutural ainda acontecem, mas a cinética é significativamente lenta. Devido a isso, os materiais vítreos são considerados *instáveis* com relação ao líquido super-resfriado, ou seja, sua energia livre de Gibbs muda com o tempo mesmo mantendo-se temperatura, pressão, e número de átomos constantes, pois a sua estrutura está sempre se reordenando para a estrutura de um líquido super-resfriado.

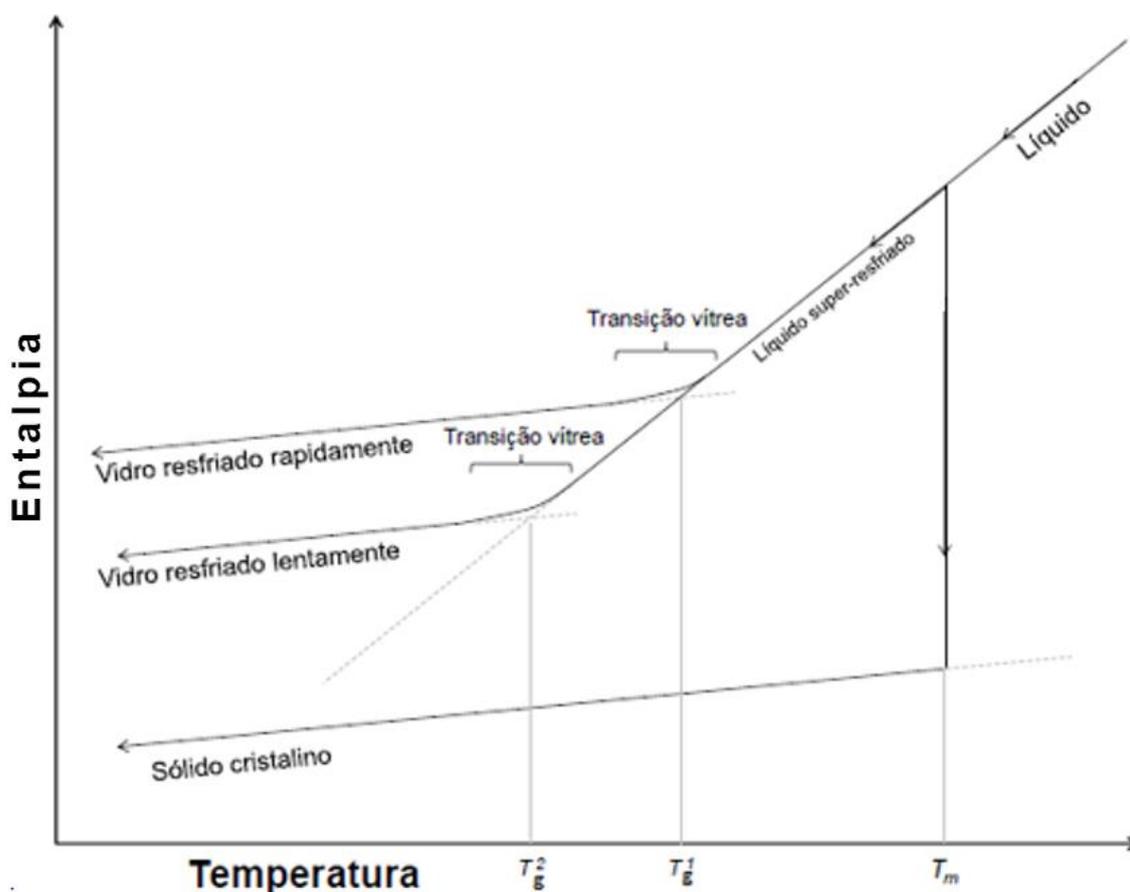


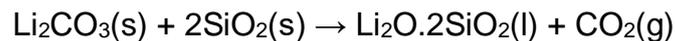
Figura 2.1 - O comportamento da entalpia pela temperatura durante o resfriamento de um líquido. Fonte: Adaptado de [7].

2.1.3 Dissilicato de Lítio

O material escolhido para o desenvolvimento deste trabalho foi o dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, sigla LS2). O LS2 é um bom formador de vidro e a obtenção de um vidro homogêneo é bem documentada [9]–[12]. Sua estrutura cristalina estável apresenta a mesma composição do vidro, portanto sua cristalização é chamada de *estequiométrica*. Esta é uma característica muitas vezes desejada para estudos de cristalização, pois a composição química (local e global) do material permanece inalterada durante a cristalização. Em outras palavras, não há a formação de gradiente químico entre os cristais e o

vidro residual. O LS2 apresenta nucleação homogênea no interior da amostra, o que é necessário para a execução do trabalho aqui proposto.

Geralmente o LS2 é obtido através da mistura de carbonato de lítio (Li_2CO_3) e sílica (SiO_2). Os reagentes são misturados e fundidos induzindo a reação de formação do dissilicato de lítio.



Após a total homogeneização do líquido e a eliminação das bolhas formadas no processo, o líquido deve ser resfriado com taxa suficiente para evitar a cristalização.

LS2 é considerado um vidro modelo para estudos na área de cristalização e é material base para o desenvolvimento de diversas vitrocerâmicas [13]. Assim, há uma variedade de dados termodinâmicos importantes para a execução deste trabalho já disponíveis na literatura. Os dados utilizados estão na Tabela 2.1 a seguir:

Tabela 2.1 - Dados termodinâmicos utilizados neste trabalho.

	Valor	Referência
Temperatura Liquidus (T_M)	1305 K	[14]
Entalpia Molar de Fusão (ΔH_m)	61086.4 J/mol	[15]
Densidade do Cristal (ρ_c)	2.438 g/cm ³	[16]
Capacidade Térmica do Cristal ($C_{p,c}$)	$\begin{cases} 202 + 0.039T + \frac{-67.4 \times 10^5}{T^2}, & T < 1209 \text{ K} \\ 248, & T \geq 1209 \text{ K} \end{cases}$	[17]
Capacidade Térmica do Líquido ($C_{p,l}$)	269 J/K.mol	[18]

2.1.4 Viscosidade

Um fator de grande influência na taxa de resfriamento necessária para vitrificar um certo material é a sua *viscosidade* (η), mais especificamente o valor da sua viscosidade na temperatura de fusão ou liquidus. A viscosidade é uma propriedade característica de todos os fluidos e mede a resistência do fluido ao escoamento [19], [20]. Ela depende da composição química e da história termobárica, e pode depender da taxa de cisalhamento. A viscosidade de líquidos óxidos em geral aumenta significativamente com a redução da temperatura. Vários exemplos de bons formadores de vidros são materiais que possuem alta viscosidade perto de sua temperatura de fusão. Com isso, o rearranjo das partículas é dificultado permitindo seu congelamento antes de terem tempo para se organizar em cristais.[6]

Angell [21] propôs uma classificação dos fluidos conforme seu comportamento viscoso em relação a temperatura. Quando o comportamento da viscosidade é Arrheniano o líquido é classificado como *forte*. Quanto maior o desvio de um comportamento Arrheniano, mais *frágil* o líquido é, logo maior é o seu índice de fragilidade. Poucos líquidos são fortes, sendo que a sílica é um exemplo clássico de um líquido que pertence a este grupo. Importante deixar claro que este conceito de fragilidade não está relacionado com as propriedades mecânicas do material.

Diversos modelos são utilizados para descrever o comportamento da viscosidade em função da temperatura como Vogel–Fulcher–Tammann (VFT), Adam–Gibbs (AG), Avramov–Milchev (AM) e Mauro–Yue–Ellison–Gupta–Allan (MYEGA). Apesar do modelo VFT ser classicamente o mais utilizado na literatura, neste trabalho será utilizado o modelo de MYEGA, por apresentar uma base teórica sólida no seu desenvolvimento e descrever melhor os dados experimentais para temperaturas abaixo de T_g [7]. O modelo MYEGA, assim como o VFT, apresenta três parâmetros de ajuste:

$$\log \eta(T, x) = A + \frac{K}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right) \quad (2.1)$$

Onde A, K, e C são parâmetros de ajuste.

Para estudos de nucleação de cristais (foco deste trabalho), a medida da viscosidade é importante por ser considerada por muitos autores como a propriedade que controla o coeficiente de difusão efetivo deste processo. Mais detalhes sobre a cinética de nucleação de cristais serão apresentados na subseção seguinte.

2.1.5 Cristalização

Se for fornecido tempo e energia suficiente, vidros e líquidos super-resfriados podem se cristalizar. A cristalização é uma transformação de fase na qual partículas/moléculas que antes se encontravam desordenadas espacialmente se reorganizam de modo a formar uma estrutura periódica. [22]

Todos os líquidos quando resfriados abaixo da temperatura de fusão (T_m) tendem a se cristalizar. A força motriz para esta transformação é a redução da energia livre de Gibbs (ΔG_V), já que a energia livre de um vidro ou líquido super-resfriado é maior do que a de pelo menos uma fase cristalina para temperaturas abaixo de T_m [5]. Entretanto, para que isso ocorra é necessário que a barreira energética ΔG_D seja vencida. A figura 2.2 ilustra a variação de energia livre durante o processo de cristalização, sendo que λ é a distância de salto que uma unidade estrutural deve percorrer para deixar de fazer parte da fase não-cristalina e passar a fazer parte do cristal.

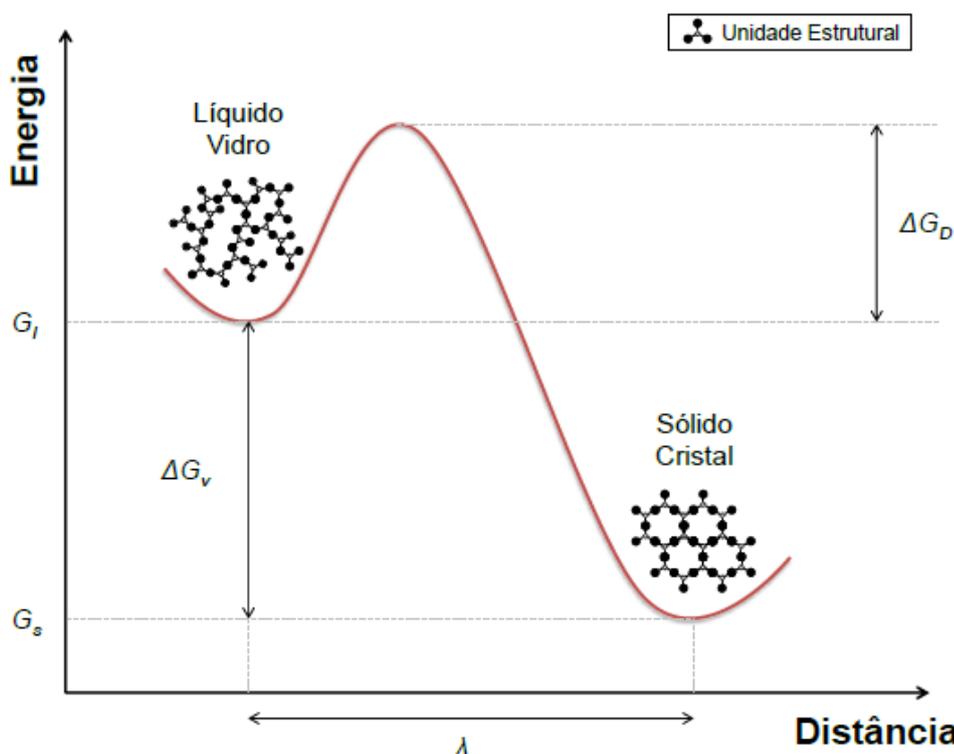


Figura 2.2 - A energia livre de Gibbs pela distância interatômica. Fonte: [7].

Para efeito de estudo, a cristalização é dividida em dois fenômenos: a nucleação de cristais e o crescimento de cristais. O primeiro estuda o rearranjo dos átomos na formação de um núcleo cristalino estável. O segundo estuda este núcleo cristalino estável enquanto aumenta seu volume pela associação de mais átomos. Estes dois fenômenos ocorrem simultaneamente durante a cristalização do vidro.

Quando o material apresenta nucleação homogênea de cristais observável em laboratório, o pico da taxa de nucleação homogênea ocorre em temperaturas mais baixas do que o pico da taxa de crescimento de cristais. A localização dos picos de nucleação e crescimento em relação à temperatura variam entre os materiais, porém usualmente para vidros silicatos a sobreposição destas curvas é muito pequena [6].

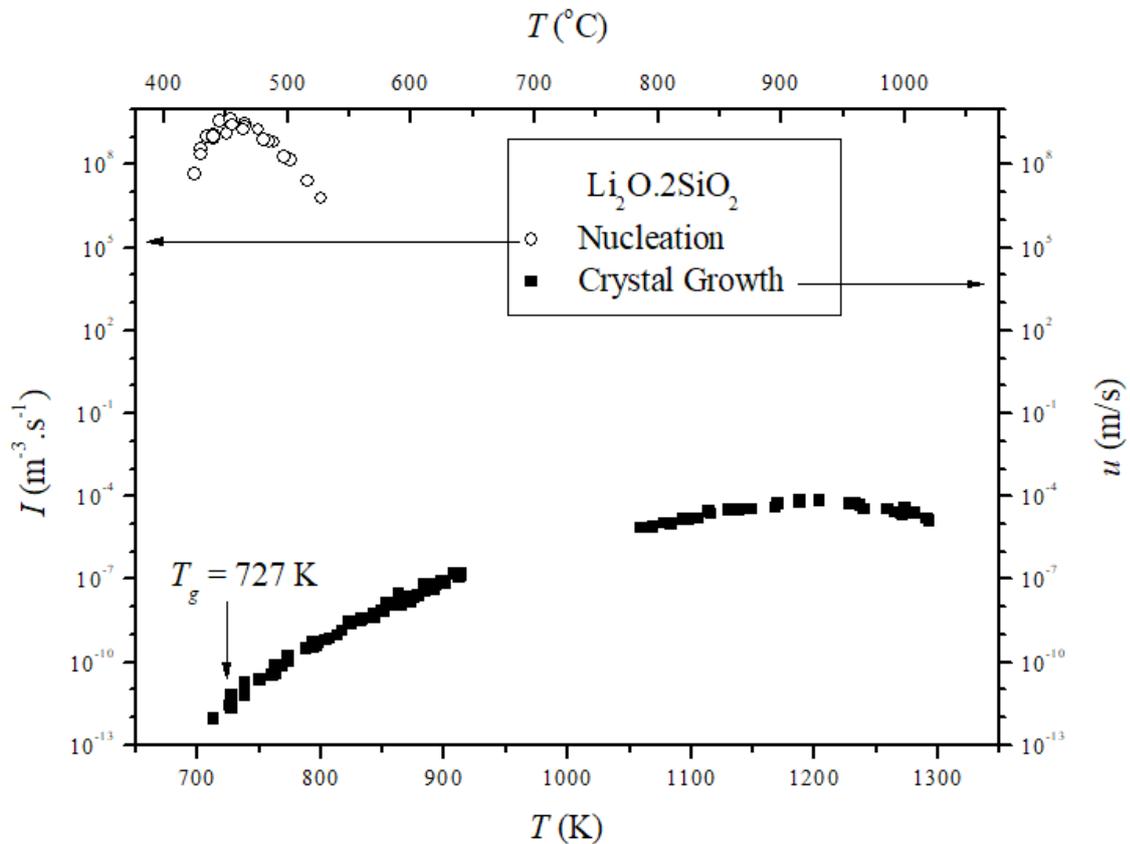


Figura 2.3 - Dados experimentais para as taxas de nucleação e crescimento de cristais versus temperatura para o dissilicato de lítio. Fonte: Adaptado de [23]

2.2 Nucleação de cristais

A formação dos núcleos cristalinos pode acontecer aleatoriamente (no tempo e no espaço) no volume do material, sem que haja uma região preferencial para tal. Neste caso tem-se a *Nucleação Homogênea* de cristais. Quando a nucleação é facilitada por defeitos (como a superfície do material, ligações incompletas, impurezas, etc.) ela é chamada de *Nucleação Heterogênea* de cristais. [22]

Segundo Zanotto e Muller, quando a diferença de densidade entre o cristal e o líquido for superior a 10% a nucleação homogênea não é facilmente mensurável, portanto, em escala de laboratório ela é normalmente heterogênea. Para detecção de nucleação homogênea, esta diferença é menor

que 10%, entretanto esta é uma condição necessária, mas não suficiente, para a determinação desse mecanismo. Outra maneira de se determinar o mecanismo de nucleação (para a maioria dos vidros), é a análise da razão entre T_g e T_m . Se $T_g/T_m < 0,6$ a temperatura que promove a taxa máxima de nucleação (T_{max}) ocorre acima de T_g e a nucleação é homogênea. Se $T_g/T_m > 0,6$ a $T_{max} < T_g$ e o mecanismo é o heterogêneo [24].

A Teoria Clássica da Nucleação pode ser utilizada para descrever ambos os casos, porém neste trabalho apenas a nucleação homogênea será considerada.

2.2.1 Teoria Clássica da Nucleação

A cinética de formação de núcleos cristalinos estáveis é o objeto de estudo da Teoria Clássica da Nucleação (CNT, *Classical Nucleation Theory*). Esta teoria busca descrever a taxa de surgimento de núcleos em função do tempo. Para isso, os estudos de Gibbs [25] sobre a descrição termodinâmica de sistemas heterogêneos foi utilizada admitindo-se que o vidro nucleado é constituído por duas fases homogêneas separadas por uma superfície matemática de espessura nula. A energia livre do sistema é avaliada de acordo com a área da superfície formada e do volume do núcleo em formação.

A utilização desta teoria costuma ser feita em conjunto com algumas considerações:

- A nucleação é homogênea e a fase que cristaliza é termodinamicamente estável;
- A relaxação de tensões da fase vítrea é muito mais rápida do que o tempo necessário para difusão das partículas da fase vítrea para a fase cristalina de forma a estabelecer um regime de nucleação estacionária,

desta forma pode-se desprezar eventuais tensões originárias da diferença de densidade entre as fases cristalina e vítrea;

- A energia interfacial independe do raio do núcleo em formação bem como da temperatura e é igual a de um cristal macroscópico;
- O processo de difusão é o mesmo que leva ao fluxo viscoso.

A partir dessas suposições a CNT pode ser escrita segundo a equação:

$$I_{st} = I_0 Z(T) D(T, \eta) \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right) \quad (2.2)$$

Onde I_0 é uma constante proporcional à vibração dos átomos e ao número de moléculas por unidade de volume, em torno de 10^{41} a 10^{42} [$m^{-3}s^{-1}$], W^* é o trabalho crítico para a formação de um núcleo crítico, k é a constante de Boltzman, $Z(T) \sim 10^{-2}$ é o fator de Zeldovich que, devido a flutuações de ΔG , considera que uma parcela dos núcleos críticos se dissolve de volta à matriz vítrea.

$D(T)$ é o coeficiente de difusão efetivo para o processo de nucleação, está relacionado com a barreira cinética para a difusão (ΔG_D , ver Figura 2.2). Este coeficiente é fundamental para o fenômeno de nucleação de cristais e vários autores assumem que ele está relacionado com a viscosidade através da equação de Stokes–Einstein–Eyring:

$$D(T) = C \frac{kT}{\lambda \eta} \quad (2.3)$$

Onde λ é a distância de salto, geralmente considerada da ordem do parâmetro de rede do cristal. C é uma constante que vale 1 se os critérios de Eyring forem utilizados, ou $1/3\pi$ se as considerações de Stokes-Einstein forem consideradas.

Vale ressaltar que há dúvidas sobre o uso da viscosidade como parâmetro controlador da difusão para a nucleação. Alguns autores sugerem que o tempo necessário para se atingir o estado estacionário (tempo de indução) seria um parâmetro mais adequado para descrever o fator difusional da taxa de nucleação [26]. Isso será discutido em mais detalhes na subseção 2.2.7.

Tanto a barreira termodinâmica para a cristalização quanto a barreira cinética dependem fortemente da temperatura. Tanto o trabalho crítico quanto a mobilidade das moléculas diminuem com a redução da temperatura. Assim, há uma temperatura onde a combinação destes dois fatores resulta numa taxa de nucleação máxima (T_{max}) ilustrada na Figura 2.5.

A capacidade de prever a temperatura onde a taxa de nucleação é máxima é de grande importância científica e tecnológica. A CNT é capaz de prever esta temperatura, porém abaixo dela a teoria falha em prever o comportamento da taxa de nucleação, a subseção 2.2.7 também irá tratar desse problema.

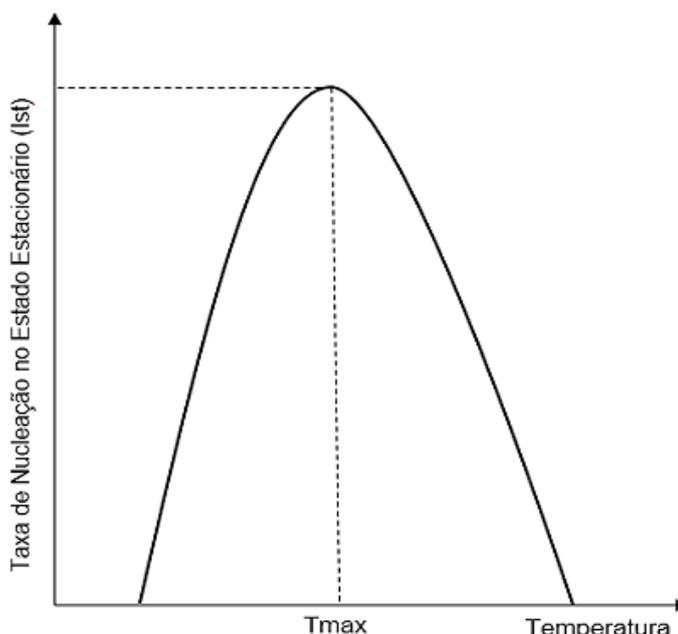


Figura 2.4 - Curva esquemática do comportamento da taxa de nucleação pela temperatura. O valor máximo da taxa ocorre em T_{max} .

2.2.2 Trabalho Crítico e a força motriz para cristalização

A vibração dos átomos em um líquido super-resfriado pode resultar em regiões cristalinas locais chamadas de *embriões*. Quando um embrião é formado há uma variação da energia livre de Gibbs relacionada ao seu volume

e uma variação relacionada a sua interface com a fase ambiente. O trabalho $W(r, T)$ necessário para a formação de um embrião de raio r é dado por:

$$W(r, T) = 4\pi r^2 \sigma_{cl}(T) - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V(T) \quad (2.4)$$

onde ΔG_V é a diferença entre a energia livre de Gibbs do líquido e do cristal por unidade de volume (aqui considerada positiva) e σ_{cl} é a energia interfacial entre o cristal e a fase líquida, também positiva. Quanto mais abaixo de T_m o líquido super-resfriado estiver, maior será a força motriz para se cristalizar. ΔG_V depende da temperatura absoluta (T), da temperatura de fusão (T_m), da entalpia de fusão molar (ΔH_m) e da diferença entre o calor específico do cristal e do líquido superesfriado ($\Delta C_p = C_p^c - C_p^l < 0$), como segue:

$$\Delta G_V V_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} (T_m - T) + \int_{T_m}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.5)$$

Para valores experimentais normalmente são utilizadas as aproximações de Turnbull e Hoffman para o valor de ΔG_V . De modo simplificado, a equação de Turnbull (2.6) assume $\Delta C_p = 0$ e a de Hoffman (2.7) assume $\Delta C_p =$ constante. Uma derivação detalhada dessas equações pode ser vista em [27].

$$\Delta G(T) = \frac{\Delta G_V(T)}{V_m} = \Delta H_m \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \quad (2.6)$$

$$\Delta G(T) = \frac{\Delta G_V(T)}{V_m} = \Delta H_m \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \frac{T}{T_m} \quad (2.7)$$

Onde V_m é o volume molar.

Note que na Equação 2.4 a contribuição volumétrica varia com o cubo do raio, enquanto a contribuição superficial depende do quadrado do raio. Isso significa que a partir de um certo tamanho do núcleo em formação há uma redução na energia livre de Gibbs do sistema. Derivando a Equação 2.4 em relação a r e igualando a zero, obtemos o valor máximo do trabalho de acordo com o tamanho do embrião. O raio r correspondente ao valor máximo do trabalho é chamado de raio crítico (r^*), pois embriões que cheguem a este tamanho são estáveis e irão crescer espontaneamente, enquanto os embriões menores que r^* tendem a dissolver de volta a matriz vítrea. Note que r^*

depende da temperatura, de modo que quanto maior a temperatura maior será o raio crítico.

$$r^*(T) = \frac{2\sigma_{cl}}{\Delta G_V(T)} \quad (2.8)$$

Substituindo a Equação 2.8 em 2.4 obtemos a equação que descreve o trabalho crítico, ou seja, o trabalho necessário para se formar um núcleo esférico estável com raio igual ao raio crítico.

$$W^*(T) = \frac{16\pi\sigma_{cl}^3}{3\Delta G_V^2(T)} \quad (2.9)$$

Pela Equação 2.9 podemos perceber que o trabalho necessário para se formar um núcleo estável em uma certa temperatura depende diretamente da energia interfacial ao cubo e inversamente da variação da energia livre ao quadrado. A energia superficial, σ , é geralmente considerada como sendo constante, podendo ser calculada pela expressão de Turnbull-Skapski:

$$\sigma_0 = \frac{\alpha\Delta H_m}{\sqrt[3]{N_A V_m^2}} \quad (2.10)$$

Onde ΔH_m é a entalpia de fusão molar, N_A é o número de Avogadro, α é uma constante adimensional que varia entre 0,4 e 0,6 para vidros silicatos, e V_m é o volume molar do material cristalino.

Com essas considerações pode-se entender que, na forma clássica da CNT, ΔG_V é o parâmetro que dá ao trabalho crítico sua dependência com a temperatura. Quando o sistema se encontra em temperatura próxima a T_m , o trabalho crítico necessário para a formação de um núcleo aumenta muito (uma vez que ΔG_V é muito pequeno), inibindo sua formação. Por outro lado, quanto menor for a razão T/T_m , menor será o trabalho crítico.

2.2.3 Nucleação estacionária e transiente

A nucleação é um processo difusional dependente do tempo. Mantendo-se a temperatura constante, a taxa com que núcleos são formados varia com o tempo até atingir um valor limite. Este estágio em que a taxa de nucleação varia com o tempo é chamado de *transiente*, que difere do estágio *estacionário*, a partir do qual esta taxa de nucleação deixa de ser função do tempo. Associado a esta mudança transiente-estacionário, existe o chamado *tempo de indução* (t_{ind}) que está ilustrado na Figura 2.5. Esta figura mostra a variação do número de cristais por unidade de volume em função do tempo. A taxa de nucleação de cristais é a derivada desta curva.

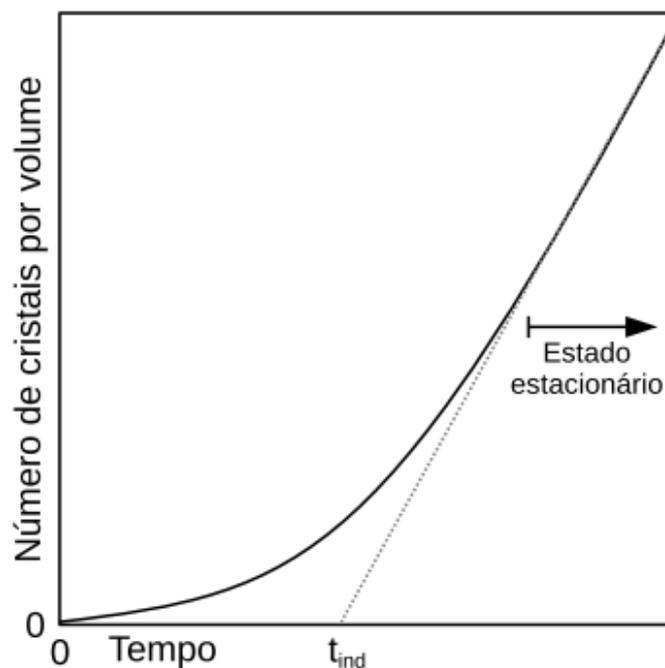


Figura 2.5 - Representação do número de cristais no volume em relação ao tempo. No tempo t_{ind} atinge-se o estado estacionário. Fonte: [7]

Enquanto a Equação 2.2 descreve a taxa de nucleação estacionária em relação à temperatura, para a descrição da taxa de nucleação não estacionária usualmente utiliza-se a equação de Collins-Kashchiev (CK) [28], [29], descrita abaixo:

$$\frac{N_V(t)}{I_{st}\tau} = \frac{t}{\tau} - \frac{\pi^2}{6} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(\frac{-m^2 t}{\tau}\right) \quad (2.11)$$

$$\tau = \frac{6}{\pi^2} t_{ind} \quad (2.12)$$

Onde I_{st} é a taxa de nucleação no estado estacionário, τ é o tempo característico da equação de Collins-Kashchiev, t_{ind} é o tempo de indução experimental e t é o tempo do experimento.

A Equação 2.11 descreve, portanto, o número de núcleos que atingiram o tamanho crítico para cada tempo de tratamento. Esta será a principal equação utilizada para o ajuste dos dados experimentais de N_V . Os parâmetros de ajuste em cada temperatura serão I_{st} e τ .

Para se construir a curva representada na Figura 2.5 é necessário que os núcleos sejam formados na matriz vítrea e desenvolvidos para atingirem ao menos alguns microns para serem visualizados e contados em um microscópio óptico. Como dito anteriormente, em vidros silicatos a taxa de crescimento dos núcleos é geralmente muito pequena em temperaturas onde a nucleação é acentuada. Assim é usual utilizar uma temperatura para a nucleação (T_n) e outra para o desenvolvimento dos cristais (T_d), chamado *tratamento em estágio-duplo* ou *método de Tammann*. [3]

O método criado por Tammann foi muito bem descrito por James [30] e consiste na obtenção do número de núcleos por volume (N_V) através da técnica de microscopia ótica de reflexão. Apesar da alta variação dentre os dados dos autores citados, todos concordam com a dependência da taxa de nucleação com a temperatura. A temperatura de máxima nucleação ocorre em torno de 454°C, bem próxima da T_{g12} para este vidro (450-455°C).

Apesar de possibilitar uma boa visualização dos cristais e uma distribuição estreita de tamanho dos cristais, a mudança de temperatura para o desenvolvimento dos cristais tem consequências complicadoras, que serão discutidas na Seção 2.2.6.

2.2.4 Atingindo o estado estacionário

O tempo necessário para se atingir o estado estacionário da nucleação varia conforme a temperatura de nucleação utilizada. Quanto mais baixa for a temperatura maior será o tempo de indução. Para temperaturas acima de T_g este tempo é de apenas alguns minutos, porém, abaixo desta temperatura, o tempo cresce consideravelmente atingindo muitas horas. Assim, estudos de nucleação realizados em temperaturas abaixo de T_g precisam de muitas horas de tratamento para que o estado estacionário seja atingido

Tomando-se a Equação 2.11 (2.11 e derivando-a em relação ao tempo obtém-se:

$$\frac{I(t)}{I_{st}} = 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(\frac{-m^2 t}{\tau}\right) \quad (2.13)$$

Onde $I(t)$ é a taxa de nucleação instantânea para um tempo t de tratamento.

Construindo um gráfico de $I(t)/I_{st}$ versus t/τ (Figura 2.6) é possível perceber que a taxa de nucleação medida se aproxima da taxa de nucleação estacionária por uma assíntota. Assim, não se pode atingir definitivamente o estado estacionário, mas sim estabelecer o quão próximo da taxa estacionária é suficiente para o estudo realizado. O tempo referente a 5τ normalmente é considerado suficiente, já que teoricamente corresponde à 98,5% da taxa estacionária [3]. Entretanto, para temperaturas abaixo de T_g este tempo corresponde a vários dias, algumas vezes semanas ou meses, então são raros os estudos que atingem um total de 5τ .

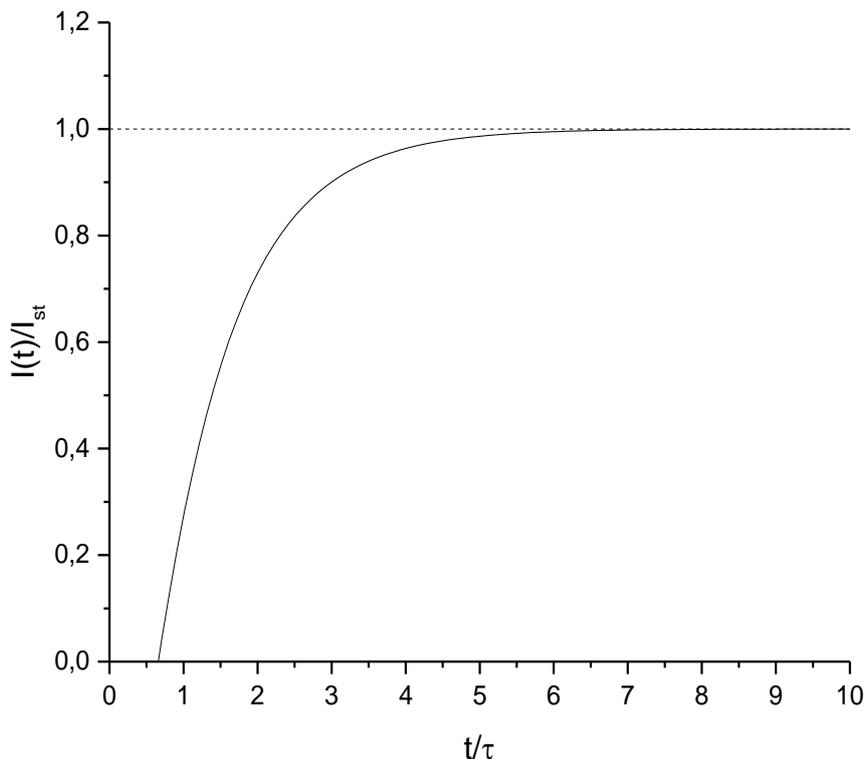


Figura 2.6 - Esquema da taxa de nucleação reduzida pelo tempo de tratamento reduzido.

2.2.5 A presença de H₂O estrutural e a cristalização

A maioria dos vidros apresenta alguma concentração de água estrutural (OH⁻) em sua composição. Vidros silicatos comerciais, por exemplo, costumam apresentar cerca de 100 a 300 ppm (em peso) de água. Mesmo quantidades relativamente pequenas de OH⁻ podem causar efeitos significativos em várias propriedades do material como: aumento da densidade, do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica, da condutividade elétrica e principalmente diminuição da viscosidade, e conseqüentemente da temperatura de transição vítrea, entre outros [31].

A diminuição da viscosidade com o aumento na concentração de água é importante para o presente trabalho pela relação exponencial das taxas de nucleação com a viscosidade. Como mostrado na Seção 2.1.4, acredita-se que

esta propriedade governe a barreira cinética tanto da nucleação como do crescimento de cristais. Portanto, para estudos básicos sobre nucleação e crescimento de cristais em vidros é recomendado que se determine a quantidade de água presente no vidro de estudo.

O método mais utilizado para a detecção de água estrutural em vidros é por espectroscopia por infravermelho associada a lei de Beer-Lambert.

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cd \quad (2.14)$$

Onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, I a intensidade do feixe transmitido, c a concentração de água, d a espessura da amostra e ϵ é o coeficiente de extinção para o comprimento de onda referente.

Este método é não destrutivo e permite uma leitura rápida e precisa dos grupos OH^- na matriz vítrea. Porém, para uma medida quantitativa, o coeficiente de extinção deve ser determinado por outro método. Na falta do coeficiente de extinção adequado para a composição do vidro e número de onda, a análise por infravermelho possibilita a comparação de teores de água apenas para vidros semelhantes [32].

A absorção do infravermelho se dá pelos grupos OH^- presentes no vidro, e é medida em porcentagem do feixe transmitida por número de onda. A posição e largura das curvas de absorção dependem do grau de associação dos grupos OH^- com os átomos de oxigênio presentes à sua volta via ponte de hidrogênio. Quanto maior for o grau de associação, os picos de absorção transladam para comprimentos de onda mais altos e apresentam picos mais largos [32].

Há diversos estudos que investigaram os efeitos da água na viscosidade, na nucleação e no crescimento de cristais em vidros silicatos [11], [33]–[35]. Há um consenso nesses trabalhos sobre o aumento da taxa de nucleação com o aumento na concentração de água. Porém, alguns atribuem este aumento à diminuição da viscosidade [34], enquanto outros argumentam que a queda na viscosidade não explica totalmente o aumento da taxa de nucleação [35]. Além disso, a queda na viscosidade deve influenciar também a

taxa de crescimento dos cristais, já que a barreira cinética é a mesma. Entretanto, não há consenso quanto a esta segunda conclusão. Alguns trabalhos indicam um aumento na taxa de crescimento com o aumento na concentração de água [34], outros não identificaram esta relação [11].

2.2.6 Tempo de indução para nucleação e a temperatura de desenvolvimento

Apenas embriões cristalinos que atingem o tamanho crítico são considerados estáveis. O raio crítico depende da temperatura, como mostra a Equação 2.8, de forma que quanto maior a temperatura maior é o raio crítico. Assim, um núcleo estável em uma dada temperatura pode se tornar instável se for levado a uma temperatura maior.

Quando o tratamento em estágio-duplo é aplicado, certos núcleos que atingiram o tamanho crítico para a temperatura de nucleação (T_n) podem dissolver quando levados à temperatura de desenvolvimento (T_d , $T_d > T_n$) se o seu tamanho for menor que o crítico desta nova temperatura. Assim, existe um viés de sobrevivência quando um tratamento em estágio-duplo é realizado, pois os núcleos menores têm maior chance de serem dissolvidos.

Este viés de sobrevivência supostamente não afeta a taxa de nucleação experimental medida utilizando a técnica de tratamento em estágio-duplo. No entanto, ele afeta a medida do tempo de indução experimental, superestimando o seu valor real. Isso pode ser visto na Figura 2.7, que mostra dados de número de núcleos versus tempo para cinco temperaturas de desenvolvimento diferentes para uma mesma T_n . [36]

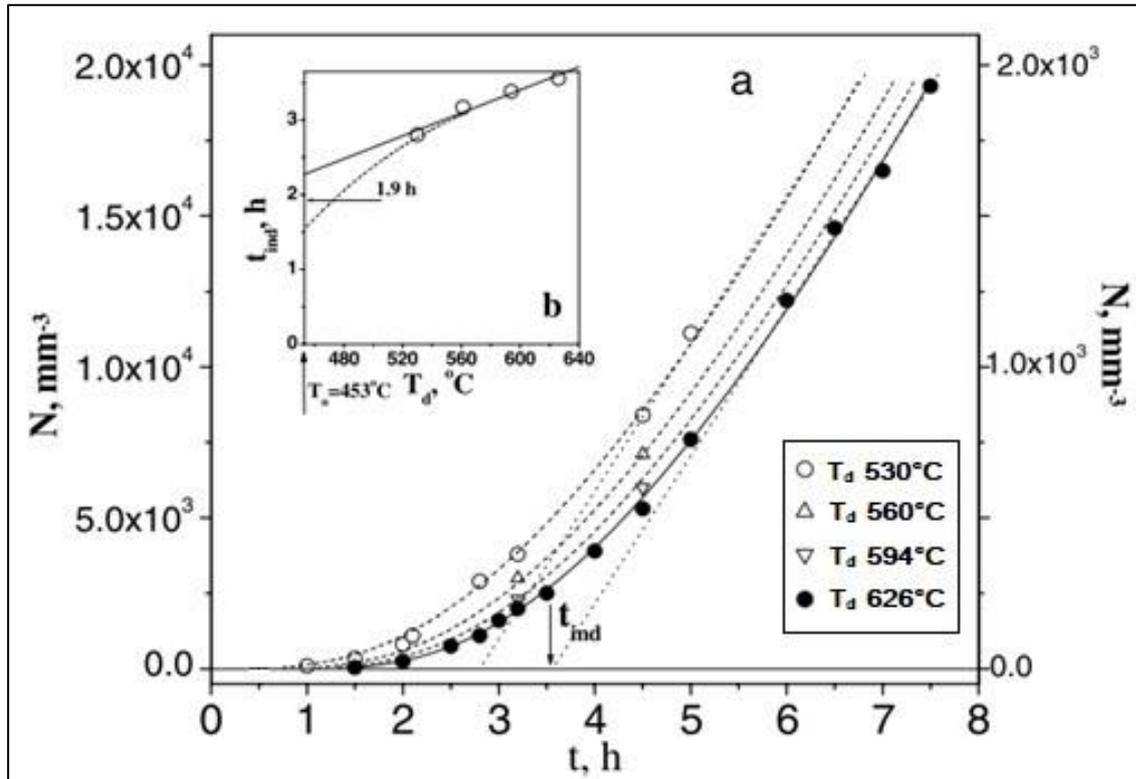


Figura 2.7 - (a) As curvas de N_v por tempo para cinco T_d diferentes. (b) A variação do tempo de indução com a variação de T_d . A T_n é mantida em 453°C. Fonte: [3]

Assim, o tratamento em estágio-duplo aplicado a materiais onde as curvas de nucleação e crescimento não têm sobreposição significativa (como o dissilicato de lítio) pode ser usado para se obter a taxa de nucleação no estado estacionário, porém o tempo de indução é distorcido pelo tempo necessário para que os cristais cresçam até o tamanho crítico correspondente à temperatura de desenvolvimento.

Na tentativa de se obter o tempo de indução inerente à temperatura de nucleação, este trabalho utilizará, além da equação de CK descrita anteriormente, a equação de Shneidman (SH). Assim como a equação Collins-Kashchiev, a equação de Shneidman relaciona a densidade de cristais no volume e o tempo de tratamento com a taxa de nucleação e o tempo de indução. Entretanto, a equação de Shneidman ainda utiliza mais um parâmetro, o tempo de incubação (t_i). Esse período de incubação é o tempo necessário para que um núcleo crítico formado na temperatura de nucleação cresça até o

raio crítico da temperatura de crescimento. Isso depende da velocidade de crescimento na temperatura de nucleação e da diferença entre os tamanhos críticos em T_n e T_d . A equação de SH e a equação para a obtenção de seu tempo de indução são descritas abaixo [37].

$$N_V(t) = \tau I_{st} E_1 \left[\exp \left(-\frac{t-t_i}{\tau} \right) \right] \quad (2.15)$$

$$t_{ind} = t_i + \gamma \tau \quad (2.16)$$

Onde E_1 é a função exponencial integral de primeira ordem e γ é a constante de Euler ($\gamma = 0,5772\dots$)

A grande vantagem é que esta obtenção teórica de τ independe da T_d utilizada, e pode ser relevante para a resolução dos problemas da CNT que serão discutidos a seguir.

2.2.7 Previsão quantitativa através da CNT e a falha em prever a dependência com a temperatura para taxas de nucleação abaixo de T_{max}

Diversos testes da CNT já foram feitos e estão disponíveis na literatura [12], [38], [39]. Com um valor (ajustado) constante da energia interfacial, apesar de descrever razoavelmente bem a dependência da taxa de nucleação de cristais em relação à temperatura (para temperaturas acima de T_{max}), a CNT falha em determinar o valor desta taxa. Experimentos mostram taxas muitas ordens de grandeza acima da descrita pela teoria. Além disso, para temperaturas abaixo de T_{max} há um desvio na dependência com a temperatura entre as taxas teóricas e experimentais, de modo que mesmo uma análise qualitativa deixa de ser possível.

Os dados de I_{st} podem ser representados em um gráfico de $\ln(I_{st} \cdot \eta / T)$ versus $1/(\Delta G^2 \cdot T)$, frequentemente chamado de *plot de James*. Esta análise

permite evidenciar se a dependência com a temperatura prevista pela teoria está sendo seguida pelos dados experimentais. A Figura 2.8 mostra um gráfico deste tipo para o LS2. Desta forma, o descolamento entre teoria e experimento pra $T < T_{\max}$ é evidente.

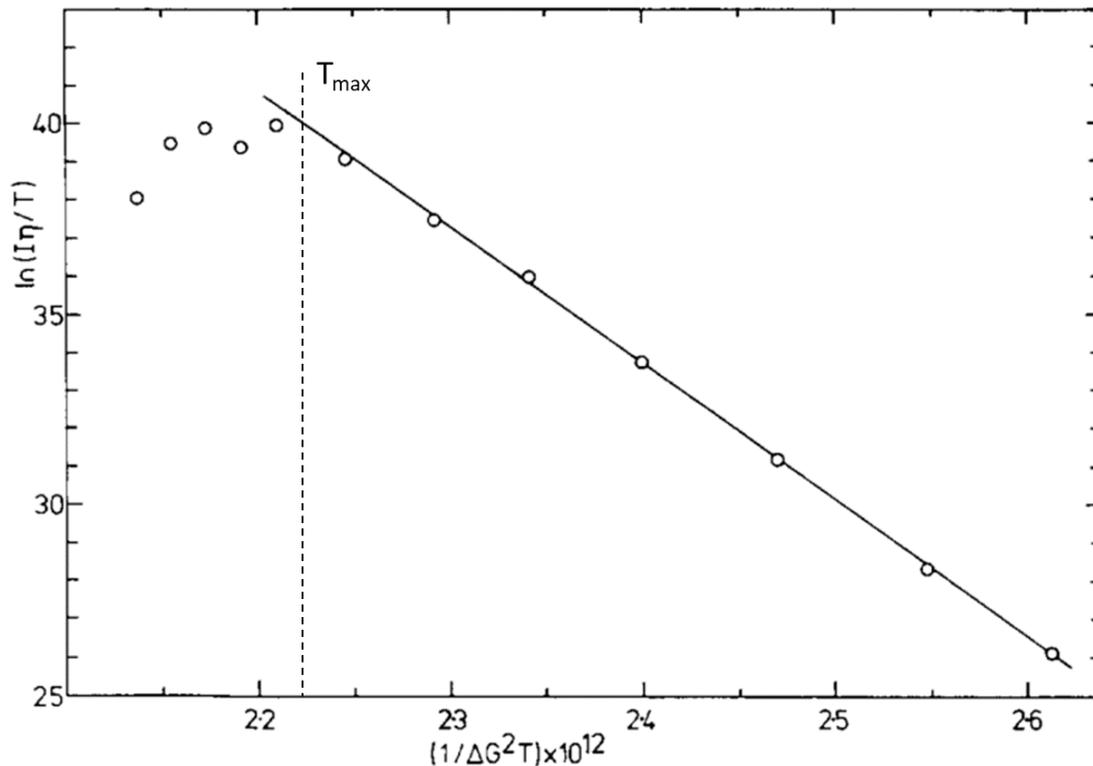


Figura 2.8 - Gráfico de $\ln(Ist.\eta/T)$ versus $(1/\Delta G^2.T)$ para o LS2 mostrando o descolamento entre teoria e experimento em temperaturas abaixo de T_{\max} . Fonte: [30]

Algumas suposições sobre os motivos dos problemas com a teoria foram levantadas e testadas por vários autores [12], [40], [38], [39], [41]. Como a possibilidade do surgimento de fases metaestáveis que acarretariam em diferentes valores para o trabalho crítico. Porém, apesar de ser constatado o surgimento de fases metaestáveis para o dissilicato de lítio, não há evidências de que a fase metaestável influencie a nucleação homogênea para este vidro [10].

Outra suposição feita foi a de que a viscosidade poderia não ser o único fator que influencia a difusão. Assim, ao invés de se utilizar as equações de viscosidade foi empregado o tempo de indução. Esta é uma abordagem mais

rigorosa, pois quaisquer que sejam os fatores controladores da difusão em nucleação, provavelmente são os mesmos que controlam o tempo de indução para a nucleação. O resultado foi uma boa conciliação entre experimento e teoria até T_{max} . A partir desta temperatura novamente houve um desvio, e desta vez ainda mais evidente! [26] A Figura 2.9 mostra dados de James e Fokin para o LS2 usando os tempos de indução no lugar da viscosidade como fator difusional.

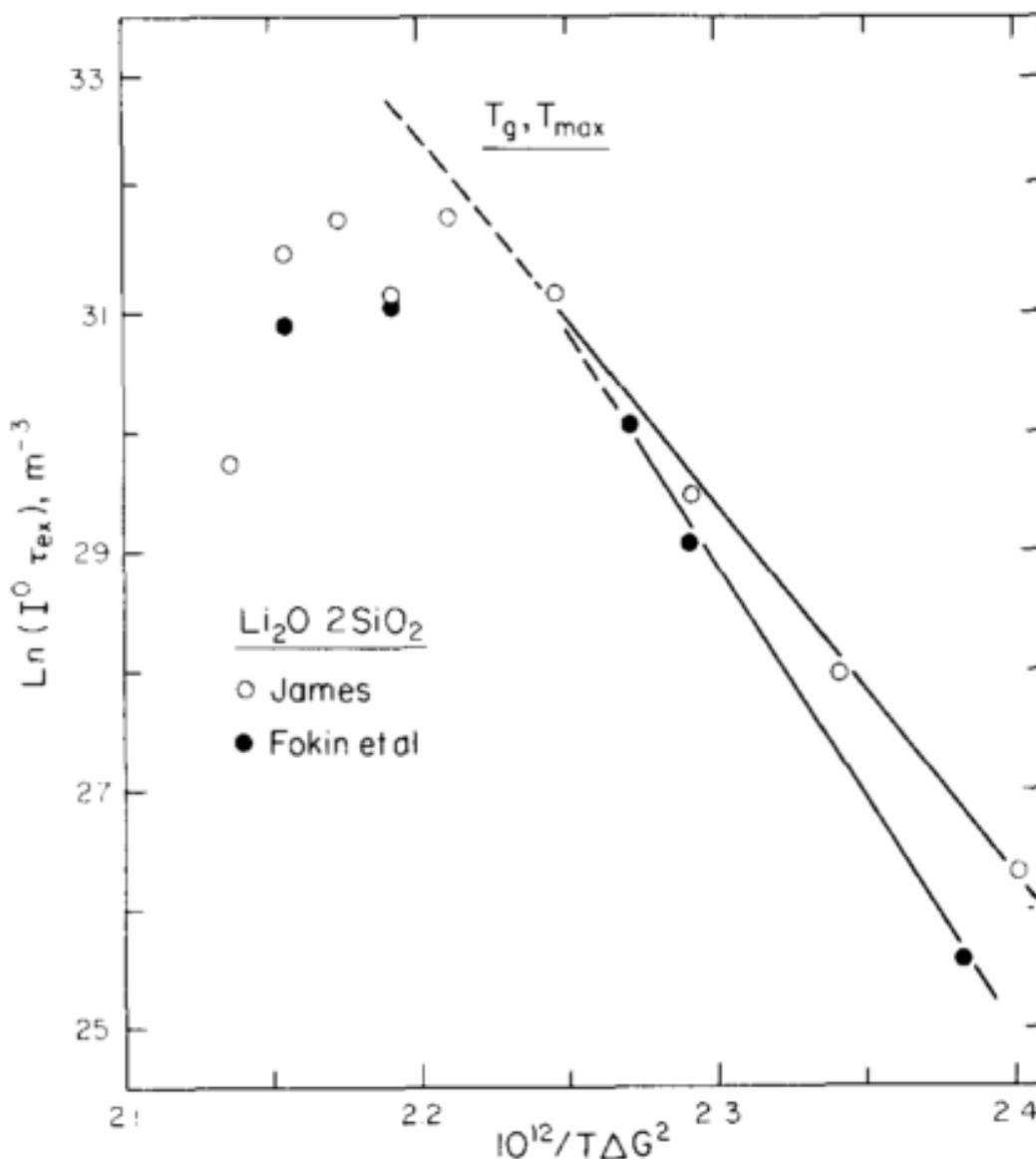


Figura 2.9 - Gráfico de $\ln(I_{st} \cdot t_{ind})$ versus $(1/\Delta G_v^2 \cdot T)$ para o LS2 mostrando o descolamento entre teoria e experimento em temperaturas abaixo de T_{max} . Fonte: [26]

Entretanto, a realização de medidas de tempos de indução para temperaturas abaixo de T_{\max} demandam muito tempo, e é difícil se determinar se o estado estacionário da nucleação foi realmente atingido. Assim, nas medidas realizadas que utilizaram a viscosidade como fator difusional há a possibilidade de não se ter atingido o estado estacionário da nucleação, o que pode ser responsável pelo descolamento abaixo de T_{\max} . Nas medidas que utilizaram o tempo de indução como fator difusional, além da possibilidade de não se ter atingido o estado estacionário da nucleação, foi utilizado o tempo de indução experimental obtido de um tratamento em estágio-duplo. Há, portanto, um erro na determinação do tempo de indução real da nucleação na temperatura de nucleação.

Portanto há a possibilidade de que não existam problemas com a CNT em si, mas pode haver um problema com os dados utilizados para testá-la e a forma de análise destes dados.

3 OBJETIVOS

Diante do contexto e problemas da Teoria Clássica de Nucleação apresentados acima, este trabalho se propõe a progredir nos testes e desenvolvimento da CNT através da análise das taxas de nucleação no estado estacionário e do tempo de indução para a nucleação em temperaturas abaixo de T_{\max} .

Assim, os objetivos deste trabalho são:

1. Comparar as taxas de nucleação estacionária em torno de T_{\max} obtidas com as utilizadas na literatura e verificar se há discrepâncias.
 - Utilizando, para tal, tempos de experimentos muito maiores do que o tempo de indução e utilizando um tratamento estatístico rigoroso para verificar se o estado estacionário foi atingido.
2. Obter um tempo de indução intrínseco, que independe da temperatura de desenvolvimento.
 - Construindo curvas de N_V por tempo para um tratamento em estágio duplo com temperatura de nucleação próxima a T_{\max} em duas T_d diferentes.
 - Construindo curvas de N_V por tempo para um tratamento em estágio único.
 - Fazendo o ajuste com a equação de Shneidman.
3. Verificar se a existência do descolamento entre CNT e experimentos persiste mesmo com a aplicação dos dados obtidos.
 - Construindo curvas de taxa de nucleação estacionária normalizadas com os dados obtidos experimentalmente e com dados da literatura. Tanto para a viscosidade como para o tempo de indução como fator difusional.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos objetivos acima listados, inicialmente foi utilizado um vidro de dissilicato de lítio que foi previamente sintetizado no Laboratório de Materiais Vitreos, denominado aqui de Vidro 1. Apesar de apresentar propriedades condizentes com as da literatura, com o início dos tratamentos de nucleação o vidro apresentou taxas de nucleação de cristais maiores do que as esperadas e o pico de nucleação se deu em temperaturas mais baixas que o esperado, como será apresentado na Seção 5. Em razão destes fatos, um novo vidro de dissilicato de lítio foi sintetizado, o Vidro 2. Para efeito de comparação e para possibilitar a determinação da quantidade de água estrutural, um terceiro vidro de dissilicato de lítio (Vidro Ref.) também foi submetido às técnicas de caracterização junto com os vidros 1 e 2 que são os objetos de estudo do trabalho. Este vidro foi recentemente utilizado em estudos de nucleação [42] e apresentou comportamento e composição condizente com o esperado.

4.1 Síntese dos vidros

Foram utilizados dois vidros de dissilicato de lítio sintetizados no Laboratório de Materiais Vitreos (LaMaV) do DEMA, UFSCar. O Vidro 1 foi feito através da mistura dos reagentes SiO_2 e Li_2CO_3 (pureza analítica). Para o Vidro 2 foram utilizados os reagentes SiO_2 (Vitrovita, Zeta 4 - 99,90%) e Li_2CO_3 P.A. (Merck - 99,77%). Para ambos vidros os reagentes foram mantidos em uma estufa por 24 horas e, em seguida, misturados em um misturador Turbula T10B, (Willy A. Bachhofen AG Maschinenfabrik, Basel, Switzerland) também por 24 horas. Esta mistura foi fundida em cadinho de platina na temperatura de 1350°C em um forno Deltech. Para homogeneização os materiais foram vertidos e refundidos três vezes. O fundido foi preparado pelo método do *splat*

cooling, onde o vidro é vertido em uma placa de aço inoxidável e pressionado por outra placa, também de aço inoxidável, a fim de resfriar rapidamente e evitar a cristalização do material formado.

O Vidro 1 foi recozido a 390°C por 2 horas e resfriado a 3°C/min até 120°C para então ser retirado da mufla (modelo EDG 1800). Este tratamento foi feito para aliviar as tensões residuais oriundas do rápido resfriamento do fundido. Desta forma, o vidro não estilhaça quando cortado e isto possibilita a fabricação de amostras com formatos geométricos bem definidos. O formato escolhido foi o de prismas com ângulos retos. Este formato tem a vantagem de ser facilmente manipulado e necessita de reduzida quantidade de vidro por amostra (quando comparado com outros formatos menos regulares).

O Vidro 2 não passou por tratamento térmico de recozimento devido à possibilidade de nucleação significativa durante o processo. Assim, as amostras deste vidro não apresentam forma bem definida. Apesar de ser mais fácil o trabalho com amostras regulares, desde que elas tenham volumes semelhantes esta característica não é necessária para o estudo proposto.

4.2 Caracterização

Os vidros deste trabalho foram caracterizados termicamente via DSC (Calorimetria exploratória diferencial, Netzsch Thermische Analyse), estruturalmente via FTIR (Espectroscopia por Infravermelho por Transformada de Fourier, Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System) e reológicamente pelo método de penetração em um viscosímetro de fabricação própria.

4.2.1 Térmica

A análise de DSC permite determinar a temperatura de transição vítrea e a temperatura de pico de cristalização, temperaturas que balizaram o design experimental dos tratamentos térmicos. Desvios destas temperaturas em relação aos valores encontrados na literatura podem indicar diferenças de composição entre os vidros. O LS2 apresenta a taxa máxima de nucleação em temperaturas bem próximas à de transição vítrea [43].

Para a análise via DSC foi utilizada uma amostra de cada vidro, polida de ambos os lados. As amostras foram pesadas em uma balança Mettler Toledo AX204 com precisão de 0,1 mg, assim como o cadinho de platina utilizado. Suas massas foram $m_1=0,0214\text{g}$, $m_2=0,0213\text{g}$, $m_{\text{ref}}=0,0216\text{g}$ e $m_{\text{cad}}=0,1783\text{g}$. A programação para a medida foi feita da seguinte forma: o equipamento foi pré-aquecido a 100°C por 20 minutos, iniciou-se as medidas com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até seu término em 740°C . Todas as amostras foram analisadas no mesmo dia, utilizando o mesmo cadinho e a mesma programação. Isso torna os resultados particularmente apropriados para uma análise comparativa.

4.2.2 Estrutural

O FTIR permite averiguar a presença de hidroxilas (OH^-) no material. A concentração de OH^- na estrutura do vidro pode afetar diretamente a taxa de nucleação e o tempo de indução obtido, como discutido na Seção 2.2.5.

A análise foi feita com amostras polidas de ambos os lados e com espessuras próximas ($d_1=1,72\text{ mm}$, $d_2=1,68\text{ mm}$, $d_{\text{ref}}=1,66\text{ mm}$). As medidas de espessura foram realizadas utilizando-se um micrômetro Mitutoyo na região de incidência do feixe. Foram feitas 5 medidas e considerou-se a média simples

dessas medidas. O gráfico resultante relaciona a transmitância (T_r) do feixe incidente com o número de onda.

A concentração de água foi determinada pela lei de Beer-Lambert (Equação 2.14) adaptada de modo a ser obtida em ppm [35], resultando na Equação 4.2 abaixo.

$$A = \log \frac{1}{T_r} \quad (4.1)$$

$$C = 10^6 \cdot \frac{A \cdot M_w}{\epsilon \cdot \rho \cdot d} \quad (4.2)$$

Onde C é a concentração de água em ppm, A é a absorvância, M_w é a massa molar da água (18,015g/mol), ϵ é o coeficiente de extinção (54 L/mol.cm [42]), ρ é a densidade do vidro (2348,1 g/L) e d a espessura de cada vidro em centímetros.

4.2.3 Reológica

A medida reológica permite caracterizar a viscosidade dos materiais de estudo. Esta é uma propriedade cinética de grande interesse e importância para vidros e líquidos super-resfriados. Sua relevância para este trabalho foi apresentada ao longo da Seção 2.1.

A viscosidade foi medida para o Vidro 1 utilizando um viscosímetro de penetração de fabricação própria. A faixa de temperatura medida (de 430°C a 460°C) é comparável com a faixa de temperatura onde a cinética de nucleação de cristais foi estudada (430°C a 471°C). Os pontos foram então ajustados a três modelos de viscosidade: AM, VFT e MYEGA. Para melhorar o ajuste dos modelos aos dados experimentais foram utilizados dados da literatura para medidas de viscosidade em temperaturas próximas a T_m [44].

4.3 Preparação das amostras.

O processo de corte foi realizado em cortadeira Buehler Isomet Low Speed Saw que contém um micrômetro acoplado para aferição das dimensões desejadas. Foram feitos cortes paralelos equidistantes de aproximadamente 2,5 mm, em seguida cortes perpendiculares aos primeiros, também equidistantes em intervalos similares. Deste modo obteve-se amostras aproximadamente em prismas com ângulos próximos de 90°. Foi produzido um lote de 100 amostras do Vidro 1 desta forma.

As amostras do Vidro 2 foram obtidas através da quebra do vidro. O corte também foi realizado, mas apenas para adequar o tamanho dos pedaços estilhaçados. Assim, as amostras deste vidro apresentaram apenas dois lados aproximadamente paralelos (devido ao splat cooling).

4.4 Tratamentos Térmicos

Diferentes tipos de tratamentos térmicos foram realizados neste trabalho. Além do recozimento realizado no Vidro 1, foram realizados tratamentos de nucleação e crescimento de cristais em duplo estágio ($T_n \neq T_d$) para quatro temperaturas de nucleação diferentes ($T_{n1}=471^\circ\text{C}$; $T_{n2}=455^\circ\text{C}$; $T_{n3}=440^\circ\text{C}$; $T_{n4}=430^\circ\text{C}$). Para T_{n1} , T_{n2} e T_{n4} foi utilizada $T_{d1}=557^\circ\text{C}$ e para T_{n3} foram realizadas duas temperaturas de desenvolvimento diferentes ($T_{d2}=530^\circ\text{C}$; $T_{d3}=630^\circ\text{C}$). A Figura 4.1 apresenta um diagrama para melhor visualizar os tratamentos de nucleação e crescimento.

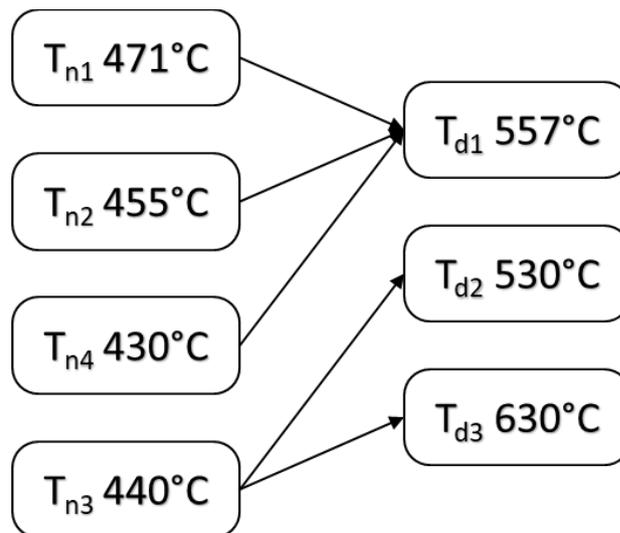


Figura 4.1 - Diagrama para os tratamentos de nucleação e crescimento

As temperaturas de nucleação foram escolhidas de modo a abranger a vizinhança da temperatura de máxima taxa de nucleação do vidro (em torno de 455°C). Quanto às temperaturas de desenvolvimento, T_{d1} foi escolhida por resultar em um crescimento relativamente rápido e bem controlado, evitando a perda de amostras por excesso de crescimento dos cristais em um tempo razoável de tratamento (até 3 horas). As temperaturas T_{d2} e T_{d3} foram escolhidas para se ter a maior diferença possível entre as temperaturas de crescimento (no caso 100°C) e ainda ser possível o controle do crescimento em um tempo razoável de tratamento. Esta escolha foi feita com a meta de responder à pergunta do objetivo 2, descrito na Seção 3.

Como discutido na Seção 2.1.5, o LS2 apresenta o pico de nucleação de cristais e o pico de crescimento de cristais em temperaturas consideravelmente diferentes ($T_{nmax}=455^{\circ}\text{C}$ e $T_{dmax}=1200^{\circ}\text{C}$). Apesar do crescimento não ser nulo durante a nucleação, para que os núcleos possam ser observados e contados é necessário que seu tamanho seja suficiente para ser detectado no microscópio (no mínimo 2 μm para microscopia ótica). Porém, é desejado que o choque entre cristais seja minimizado, já que isso dificulta a contagem precisa de cristais. O tempo de desenvolvimento (ou crescimento) é escolhido então de acordo com a taxa de crescimento da temperatura utilizada e

conforme o número de núcleos que se encontram na amostra. A determinação do tempo de desenvolvimento (t_d) será apresentada na Seção 4.4.3.

4.4.1 Forno utilizado

Foi utilizado um forno vertical tubular elétrico (resistência kanthal) de fabricação própria e termopar tipo K. Visando-se ter maior estabilidade da temperatura ao longo do experimento, foi feito um perfil do forno em relação à posição interna mais adequada para a colocação das amostras. Além disso, sabendo que as temperaturas de nucleação desejadas estão próximas a T_g , considerou-se a possibilidade de alguns dos tempos de nucleação serem de dias. Portanto foram feitos vários testes em vários momentos diferentes do dia para se calibrar os parâmetros do forno de modo que não houvesse variação maior que $\pm 1^\circ\text{C}$ durante tratamentos térmicos longos.

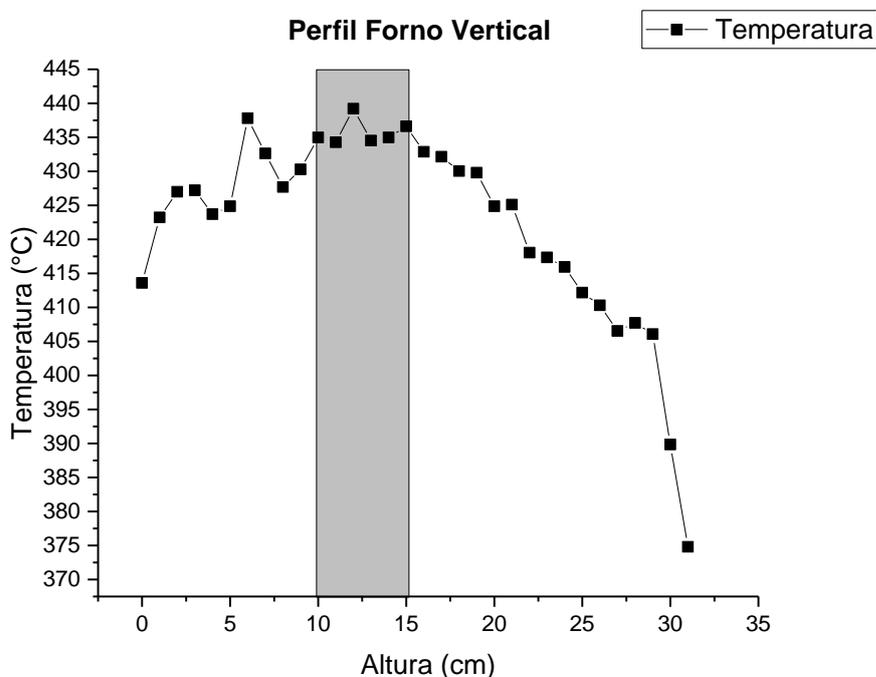


Figura 4.2 - Perfil do forno vertical mostrando a região central utilizada nos tratamentos térmicos.

Foi montado um aparato para que as amostras pudessem ser inseridas no forno sem a necessidade de sua abertura e conseqüente variação da temperatura, o que poderia pôr em risco a precisão do experimento. O cadinho que receberia as amostras foi fixado por um arame na altura adequada aferida anteriormente. Um tubo de alumina faz a ligação do cadinho até a tampa do forno. Este aparato permite a inserção do termopar e das amostras com mínima desestabilização do forno, possibilitando a aferição da temperatura durante os tratamentos e a inserção progressiva de amostras. Outra vantagem é que a amostra sofre a maior taxa de aquecimento possível para atingir a temperatura desejada do experimento. Trabalho recente mostra que o período de indução é sensível a esta taxa de aquecimento [42].

4.4.2 Tratamento térmico de nucleação de cristais

Ao início de cada tratamento, o forno foi ajustado para a temperatura de nucleação desejada (T_n) e monitorado até atingir o equilíbrio térmico. O termopar é retirado e há uma espera de 10 minutos para se ter certeza de que o equilíbrio térmico foi atingido novamente. As amostras são então inseridas uma a uma pelo tubo de alumina em intervalos de tempo que variam conforme a temperatura de nucleação utilizada. Todas as amostras são retiradas simultaneamente ao fim do tratamento.

Quando retiradas do forno as amostras precisam ser identificadas. As amostras com forma regular (Vidro 1) foram marcadas previamente com uma micro-retífica Dremel Multipro. As amostras irregulares (Vidro 2) foram identificadas por forma e massa, portanto foram anteriormente pesadas em uma balança de precisão (Ohyo JEX-200) e fotografadas.

Para os tratamentos mais longos (acima de 24 horas) a temperatura do forno foi conferida (reinserindo-se o termopar) uma vez ao dia para averiguar eventuais variações da temperatura. Apesar de causar algum distúrbio no

equilíbrio térmico do forno, a realização da conferência com a reinserção do termopar é tão breve (20 minutos) se comparado ao tempo total de tratamento, que acredita-se não afetar significativamente os resultados.

O procedimento descrito foi utilizado em todos os tratamentos de nucleação realizados.

4.4.3 Tratamento térmico de desenvolvimento de cristais

Todas as amostras obtidas no tratamento térmico de nucleação de cristais passaram por tratamento de desenvolvimento de cristais. O desenvolvimento é similar ao tratamento de nucleação descrito acima, utilizando o mesmo forno vertical e procedimento de inserção de amostras. As diferenças entre os tratamentos estão na utilização de temperaturas mais altas ($T_d > T_n$) e tempos de tratamento mais curtos ($t_d < t_n$) para a grande maioria das amostras. Para T_{d1} o tempo variou de 20 minutos a 190 minutos, para T_{d2} de 2 horas a 15 horas e para T_{d3} de 1,5 minutos a 6 minutos.

Como já discutido anteriormente, estes tempos variam bastante devido às diferentes taxas de crescimento de cada T_d e conforme o número de cristais no volume de cada amostra. Em todos os desenvolvimentos os cristais obtidos variam de cerca de 5 μm a 60 μm . O tempo máximo aproximado para um número esperado de cristais pode ser obtido pela equação:

$$t_d = \frac{N_v^{-1/3}}{2U(T_d)} \quad (4.3)$$

Onde N_v é o número de cristais esperado e $U(T_d)$ é a taxa de crescimento para uma dada temperatura de desenvolvimento.

Vale reforçar que o tempo obtido se refere ao momento em que a maioria dos cristais irão se chocar, dada a condição de estocasticidade do processo. Como queremos maximizar o tamanho dos cristais e minimizar o

choque entre eles, e levando em consideração que há incertezas envolvidas (o número de cristais contidos na amostra pode ser um pouco diferente do esperado e o forno tem certa variação de temperatura), é prudente utilizar um tempo ligeiramente menor que o calculado. Observe que no caso em que os cristais obtidos são menores do que o ideal a contagem ainda é possível, mesmo que com maior dificuldade; entretanto, se forem maiores, haverá muitos choques entre os cristais tornando impossível sua quantificação, ou seja, a amostra deixa de ser útil para a realização desta medida.

A taxa de crescimento $U(T_d)$ foi obtida através do crescimento de cristais em amostras que não foram nucleadas. Durante o splat cooling realizado para a obtenção do vidro é normal que se formem alguns núcleos. Como são poucos, há espaço para eles crescerem livremente. Assim, escolhida uma temperatura de desenvolvimento, as amostras foram tratadas por tempos condizentes com os reportados na literatura e os tamanhos dos eixos maiores dos cristais elípticos foram determinados e plotados em um gráfico tamanho (D) versus tempo (t_d). O resultado é aproximadamente uma reta cuja tangente é a taxa de crescimento dos eixos. Usualmente a literatura considera a taxa de crescimento como sendo a velocidade de crescimento do raio do cristal, portanto $U(T)$ é igual à metade da tangente encontrada.

4.5 Microscopia ótica

Após a realização dos tratamentos térmicos de nucleação e desenvolvimento de cristais, as amostras foram preparadas para a realização de micrografias em microscópio óptico por luz refletida. Para isso, elas foram fixadas com resina a um conjunto anel-pistão para desbaste e polimento. Foram utilizadas lixas de carbetto de silício de granulometrias 80, 150, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200 e, em seguida, uma politriz Montasupal para o polimento, até atingir polimento de grau ótico.

Antes da observação no microscópio, as amostras foram atacadas com detergente comum para melhorar o contraste entre a matriz vítrea e os cristais, sem adição de água durante 2 minutos seguido de enxágue com água. Ocasionalmente foi utilizada uma solução de 1% de HF por 3 minutos para o ataque de algumas amostras que não apresentaram bom contraste apenas com o detergente.

Um microscópio de luz refletida Zeiss Axio Imager foi utilizado. Os ajustes do microscópio, da câmera, e do software de aquisição foram feitos de modo a se obter o melhor contraste possível entre a matriz vítrea e os cristais. Quando necessário, as imagens ainda foram cortadas em quadros de 1000 por 1000 pixels para se utilizar apenas o centro da visão do microscópio, reduzindo a intensidade das aberrações óticas nas micrografias.

As amostras foram então descoladas do pistão, imersas em acetona e submetidas a um ultrassom Elmasonic P para retirada total da resina utilizada. Elas então foram levadas ao microscópio, desta vez ajustado para luz transmitida para a aferição do tamanho dos cristais.

4.6 Análise dos dados

A análise dos dados foi feita com o auxílio do software Origin 8 que conta com rotinas de regressão não-linear; do software FIJI que permite a manipulação de imagens digitais e medidas quantitativas do tamanho dos cristais e a contagem dos mesmos; do software Microsoft Excel para álgebra e cálculos numéricos gerais.

4.6.1 Determinação das taxas de nucleação estacionária e dos tempos de indução

Para a determinação de I_{st} primeiro determinamos a quantidade de núcleos por unidade de volume por tempo para cada conjunto de temperatura de nucleação e temperatura de desenvolvimento utilizados. Para isso, foi preciso determinar a quantidade de cristais interceptados pelo plano polido e o tamanho dos cristais obtidos. A contagem dos cristais interceptados foi feita por microscopia de reflexão e o tamanho foi determinado por microscopia de transmissão.

A contagem foi realizada com auxílio do software livre e de código aberto FIJI. As micrografias foram selecionadas aleatoriamente e os cristais foram contados até se chegar a um número igual ou superior a 300 cristais. Todas as micrografias analisadas foram contadas completamente, isto é: todos os cristais identificados foram contabilizados. A área total da análise é igual à quantidade de imagens analisada multiplicada pela área de cada imagem.

A escolha aleatória das imagens é um procedimento que busca minimizar os vieses do operador na contagem dos cristais. Evitando-se apenas os grandes defeitos durante a realização das micrografias e com a escolha aleatória das fotos a serem analisadas, deixa-se pouco espaço para o operador escolher regiões para realizar a micrografia bem como a contagem.

A contagem foi realizada com auxílio da ferramenta `Multipoint Tool` do software FIJI, que enumera cada local selecionado pelo operador e posteriormente gera uma planilha digital com a quantidade e localização de cada ponto selecionado para cada micrografia.

Sabendo-se o número de cristais existentes em cada fotografia e sua área, é possível proceder com uma série de correções matemáticas a fim de se descobrir o número médio de cristais no volume. Primeiro foi estabelecido o número médio de cristais por unidade de área (N_s) para cada amostra. Então

foi estimada a quantidade média de cristais por unidade de volume (N_v) através da equação de De Hoff e Rhines [45]:

$$N_v = \frac{2}{\pi K(q)} \cdot N_s \cdot Z_p \quad (4.4)$$

Onde,

$$Z_p = \frac{\pi}{2b} \quad (4.5)$$

$$K(q) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{q} + \frac{q \ln \frac{1+\sqrt{1-q^2}}{q}}{\sqrt{1-q^2}} \right] \quad (4.6)$$

Nas equações acima, b é a média do menor eixo do cristal (formato elíptico). O parâmetro q é a razão entre os diâmetros mínimo e máximo do cristal, assim $K(q)$ é uma função da forma das partículas, no caso são elipsoides prolatas.

Como trata-se de uma análise por micrografia de reflexão, os cristais revelados nas micrografias estão seccionados em planos aleatórios, ou seja, a superfície polida intercepta os cristais em seções transversais diversas. Assim, se faz necessária uma correção estereológica que adiciona a parcela de cristais que foram seccionados, porém não foram contados, uma vez que têm dimensões menores do que a resolução do microscópio. Esta correção depende da forma do cristal, seu tamanho e da resolução do microscópio.

$$f = \frac{(N_v - N_v^m)}{N_v} \quad (4.7)$$

Onde f é a fração indetectável, N_v^m é o número médio de cristais medido por volume e N_v é o valor real desejado. Para amostras que sofreram tratamento térmico de duplo estágio, a distribuição de tamanhos dos cristais é estreita. Então, por facilidade, considerando uma distribuição monodispersa temos [46]:

$$f = \frac{2}{\pi} \arcsen \left(\frac{\varepsilon}{D} \right) \quad (4.8)$$

onde f é a fração perdida, ε é a resolução do microscópio e D é o tamanho do eixo maior do cristal.

O valor de N_v obtido desta forma ainda precisa ser subtraído de um valor N_{v0} que corresponde à quantidade de núcleos atômicos contidos no vidro, ou seja, núcleos já presentes antes do tratamento de nucleação. Este valor foi obtido através do crescimento de amostras sem tratamento de nucleação e analisadas no microscópio com luz transmitida.

Com a obtenção de N_v para cada amostra traçou-se a curva do número médio de cristais no volume em função do tempo de nucleação (N_v versus t_n) para cada temperatura de nucleação. Uma regressão não-linear da Equação 2.11 foi realizada com o auxílio do Origin 8 para ajustar os pontos, utilizando I_{st} e τ como parâmetros de ajuste. Assim foram obtidos os valores da taxa de nucleação estacionária e do tempo característico da equação Collins-Kashchiev. Para a determinação dos tempos de indução basta aplicar a Equação 2.12. A mesma regressão também foi feita com a equação de Shneidman (Equação 2.15) obtendo-se, além de I_{st} e τ , o tempo de incubação (t_i) e o tempo de indução a partir da Equação 2.16

4.6.2 Determinação da Energia Superficial

Os átomos na superfície de um embrião cristalino têm ligações incompletas e, portanto, têm uma energia associada. Essa energia pode ser estimada através dos dados das taxas de nucleação, como descrito por James [47]. Substituindo os valores de W^* , $D(T,n)$, I_0 e $Z(T)$ apresentados na Equação 2.2, podemos reescrevê-la da seguinte forma:

$$I_{st} = A \frac{T}{\eta} \exp\left(\frac{-16\pi\sigma^3}{3k_B T \Delta G_V^2}\right) \quad (4.9)$$

$$A = \frac{k_B}{2a^5} \sqrt{\frac{\sigma_0}{k_B}} \quad (4.10)$$

Onde η é a viscosidade e a é a distância de salto de um átomo que passa do líquido super-resfriado para a cristalina.

Aplicando-se logaritmo natural e rearranjando a equação, obtemos:

$$\ln \frac{\eta \cdot I_{st}}{\sqrt{T}} = \ln A + \frac{1}{T \cdot \Delta G_v^2} \cdot \frac{-16\pi \cdot \sigma^3}{3k_B} \quad (4.11)$$

Portanto, se os valores da viscosidade, da taxa de nucleação no estado estacionário e do ΔG_v são conhecidos em relação à temperatura, pode-se traçar um gráfico de $\ln(\eta \cdot I_{st}/\sqrt{T})$ vs $(1/T \cdot \Delta G_v)$, onde espera-se observar uma reta da forma $y=a+bx$. Este gráfico é frequentemente chamado de *plot de James* e o coeficiente angular da reta obtida se encontra o valor da energia superficial experimental.

Para se obter a energia superficial em relação à temperatura utiliza-se a mesma Equação 4.9 para calcular o σ para cada ponto experimental de I_{st} obtido em cada temperatura. Os pontos calculados são então inseridos em um gráfico de σ vs T e ajustados por uma equação linear.

A energia superficial experimental também pode ser estimada pela utilização do tempo de indução no lugar da viscosidade para a descrição do processo difusional. Modificando a Equação 4.9 com este intuito, obtemos:

$$I_{st} = A \cdot \frac{1}{\Delta G_v^2 \cdot t_{ind}} \cdot \exp\left(\frac{-16\pi \cdot \sigma^3}{3 \cdot k_B \cdot T \cdot \Delta G_v^2}\right) \quad (4.12)$$

$$A = \frac{16 \cdot \sigma \cdot k_B}{3 \cdot a^6} \sqrt{\frac{\sigma_0}{k_B}} \quad (4.13)$$

Seguindo o mesmo raciocínio anterior, pode-se linearizar a equação para que a energia superficial seja a inclinação da reta obtida. Assim, temos:

$$\ln\left(\frac{I_{st} \Delta G_v^2 t_{ind}}{\sqrt{T}}\right) = \ln A + \frac{1}{T \cdot \Delta G_v^2} \cdot \frac{-16\pi \cdot \sigma^3}{3k_B} \quad (4.14)$$

Para a obtenção da energia superficial em função da temperatura para os dados do tempo de indução, utiliza-se a Equação 4.12 para calcular ponto a ponto o valor da energia superficial e faz-se uma regressão linear dos dados obtidos.

É importante salientar que para todas as determinações da energia superficial descritas nesta seção deve-se utilizar apenas valores acima de T_{max} ,

pois abaixo desta temperatura a CNT aparentemente deixa de descrever bem os dados de nucleação.

4.6.3 Determinando se o estado estacionário foi atingido

O principal objetivo deste trabalho consiste em analisar se os valores encontrados para as taxas de nucleação e para o tempo de indução, tanto para a literatura como para os dados experimentais obtidos, podem ser considerados razoáveis para uma análise da CNT. Visto que estes parâmetros são dependentes do tempo, é razoável analisar como o tempo de tratamento empregado afeta os valores encontrados de I_{st} e τ .

A análise formulada para responder a esta questão consiste em simular quais valores de I_{st} e τ são encontrados retirando-se os últimos pontos (de maior tempo) da curva N_v por tempo. Com estes valores pode-se plotar um gráfico de $I_{st}(t)/I_{st}$ por t/τ , onde o eixo y compara os valores da taxa até o tempo t com a taxa experimental e o eixo x mostra quantas vezes o tempo de tratamento t excedeu o tempo de indução. Esta análise foi feita para os valores de I_{st} e τ obtidos pelo ajuste das curvas de Collins-Kashchiev e de Shneidman.

Espera-se que os valores encontrados apresentem certa constância à medida que se aproximam do valor final. Além disso, pode-se determinar por quantas vezes o tempo de tratamento deve exceder o tempo de indução para que se tenha uma medida confiável.

5 RESULTADOS

Seguindo os procedimentos descritos no capítulo anterior e com a base teórica do capítulo 2, foram tratadas cerca de 100 amostras de cada vidro. Os valores experimentais encontrados para a viscosidade, a temperatura de transição vítrea, a temperatura do pico de cristalização, a quantidade de água estrutural, as taxas de crescimento, as taxas de nucleação, os tempos de indução e a energia interfacial são mostrados a seguir.

5.1 Medidas e ajuste da viscosidade

Os três modelos de viscosidade considerados (VFT, AM, e MYEGA) se ajustaram de maneira similar aos dados estudados neste trabalho. Optamos por utilizar o modelo MYEGA por se tratar de um modelo com uma sólida base teórica. Os resultados deste trabalho, no entanto, não são significativamente alterados caso os outros dois modelos sejam utilizados. O ajuste pode ser visto na Figura 5.1, onde obtivemos os seguintes parâmetros de ajuste: $A=-1.3(2)$, $K=1000(140)$, $C=1600(100)$.

O modelo MYEGA tem equação:

$$\log \eta(T, x) = A + \frac{K}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right)$$

A viscosidade medida se mostrou próxima às medidas encontradas na literatura, principalmente quanto ao seu comportamento em relação à temperatura. Entretanto os valores absolutos são ligeiramente superiores aos da literatura para a mesma faixa de temperatura.

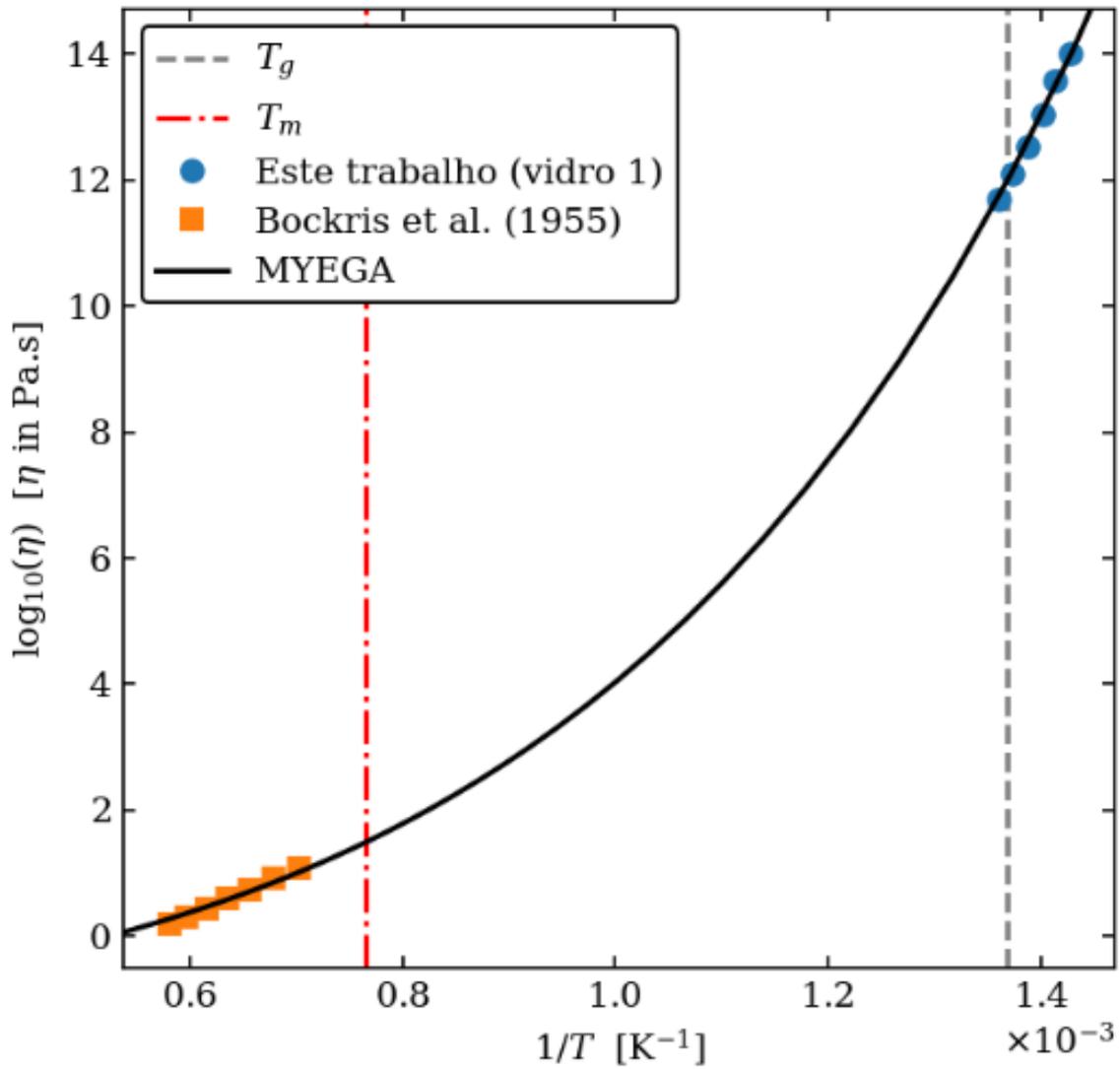


Figura 5.1 - Medidas de viscosidade para o Vidro 1 em conjunto com dados publicados na literatura [44]

5.2 Caracterização por DSC

As curvas de DSC obtidas estão ilustradas na Figura 5.2. As temperaturas de transição vítrea obtidas para os Vidros 1, 2, e de referência são próximas ($T_{g1}=455^{\circ}\text{C}$, $T_{g2}=452^{\circ}\text{C}$, $T_{g\text{ref}}=454^{\circ}\text{C}$). As T_g s foram obtidas pelo onset da inflexão característica do fenômeno. Estes valores condizem com os encontrados na literatura e suportam a suposição que a composição química

dos vidros estudados neste trabalho está correta ou muito próxima da estequiometria desejada.

Já o pico de cristalização se mostrou mais acentuado para o Vidro 1 e em temperatura mais baixa que os demais (650°C). O Vidro 2 e o Vidro Ref. mostraram picos de cristalização de magnitudes similares e temperaturas próximas, 678°C e 685°C, respectivamente.

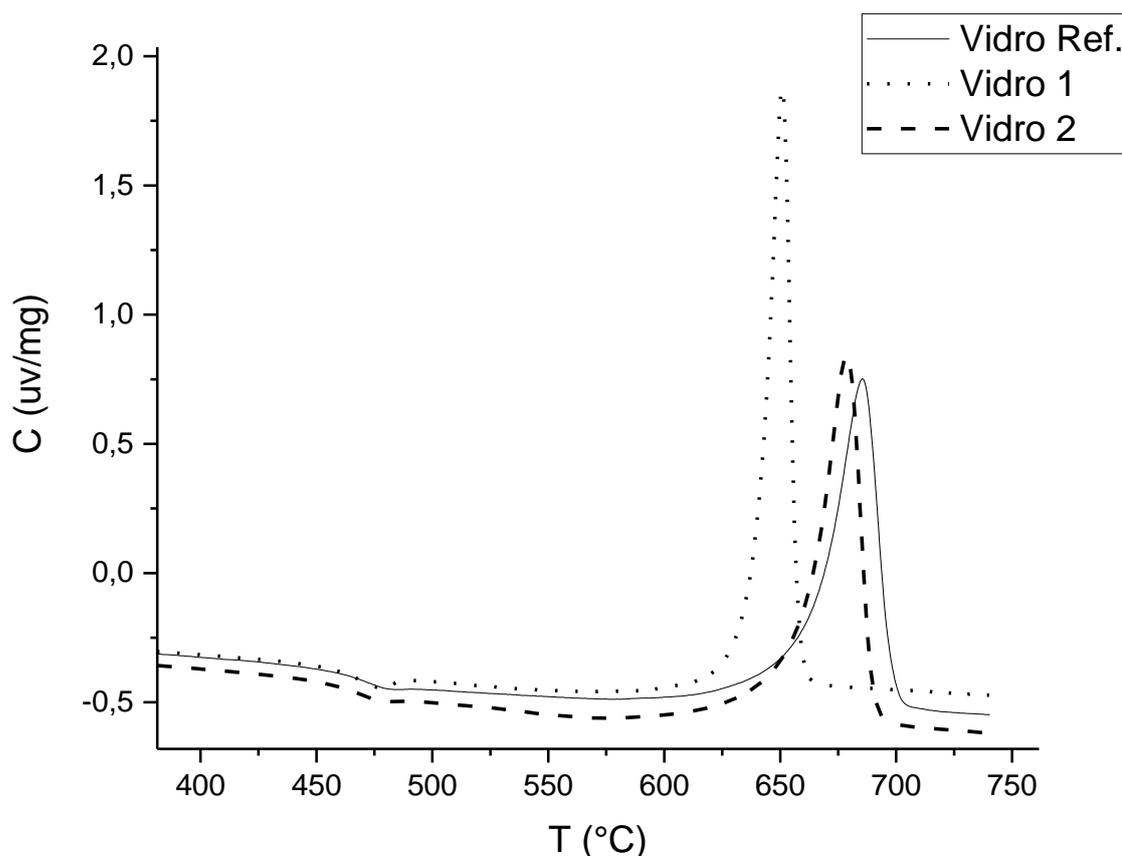


Figura 5.2 - DSC para os Vidros 1, 2 e Ref. (Massas medidas: Vidro 1- 0,0214 g; Vidro 2 – 0,0213 g; Vidro Ref – 0,0216 g)

O pico de cristalização mais acentuado do Vidro 1 em relação aos demais condiz com a maior taxa de nucleação encontrada para ele (Seção 5.5). Como exibido na Seção 2.2.5 a presença de água na estrutura do dissilicato de lítio pode aumentar sua capacidade de cristalização, justificando a análise por FTIR realizada para se determinar a quantidade de água presente no vidro.

5.3 A determinação de água estrutural por FTIR

As curvas de transmitância por número de onda para cada vidro foram obtidas seguindo os procedimentos descritos na Seção 4.2 e estão ilustradas na Figura 5.3.

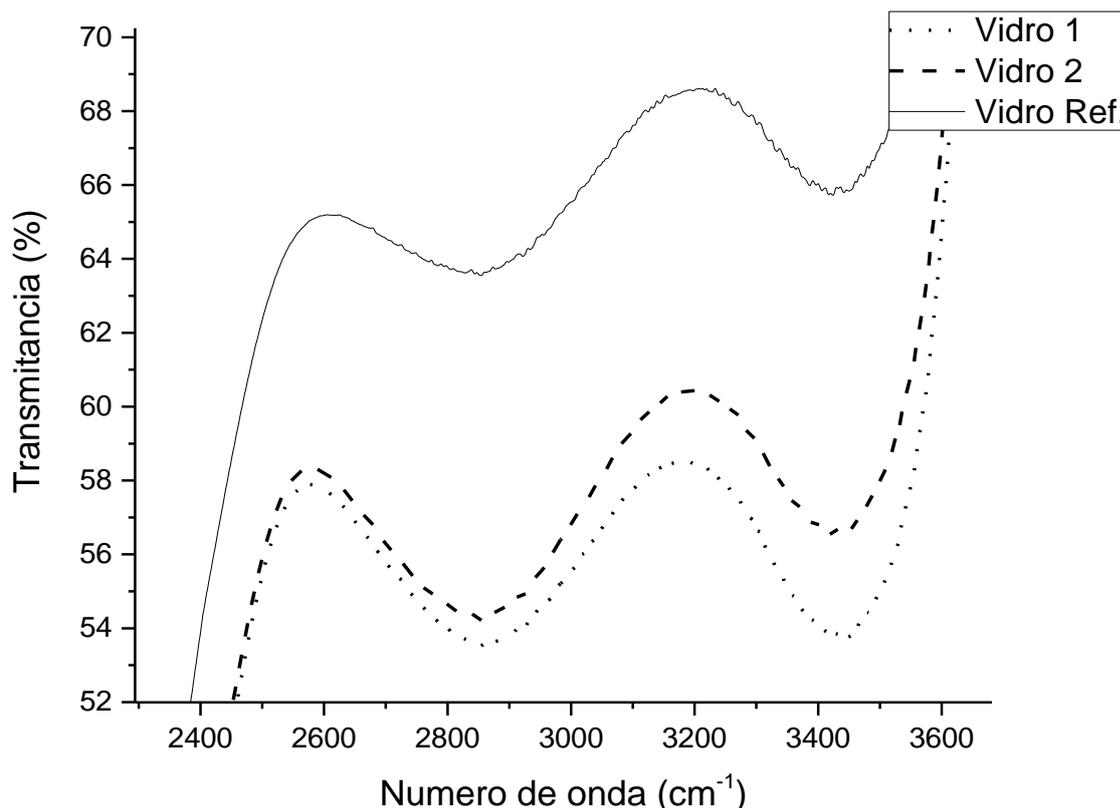


Figura 5.3 - FTIR para os Vidros 1,2 e Ref. (Espessuras medidas: Vidro 1 – 1,72 mm; Vidro 2 – 1,69 mm; Vidro Ref – 1,67 mm)

Pela leitura da Figura 5.3 foram identificados dois picos de absorção, em 2850 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} . Para a determinação da concentração de água estrutural foi utilizado somente o pico em 3450 cm^{-1} , seguindo procedimento similar ao realizado na referencia [42].

Transformando a transmitância em absorbância (Equação 4.1) e utilizando a Lei de Beer-Lambert (Equação 4.2), foram obtidos os valores de concentração de água apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - A concentração de água estrutural

Material	C (ppm)
Vidro 1	223
Vidro 2	209
Vidro Ref	156

As quantidades de água estrutural encontradas para os vidros mostram que os vidros 1 e 2 apresentaram mais água do que o vidro de referência, entretanto são similares entre os vidros 1 e 2. Todavia os valores absolutos são relativamente baixos, o efeito mais acentuado da água na nucleação só foi registrado para concentrações maiores de 300 ppm [34].

5.4 Taxa de crescimento de cristais

Os cristais foram medidos em um microscópio Zeiss ajustado para luz transmitida. Para cada amostra referente a um ponto de tempo e temperatura escolheu-se cinco cristais orientados com seu maior eixo (da elipse) perpendicular à luz transmitida. O valor médio destes cristais foi inserido em gráficos de tamanho (D) vs tempo (t) conforme o tempo de desenvolvimento utilizado. As Figuras 5.4 e 5.5 mostram esses gráficos.

Utilizando os procedimentos descritos na Seção 4.4.3 foram obtidos os valores para as taxas de crescimento e desvios padrão mostrados na Tabela 5.2.

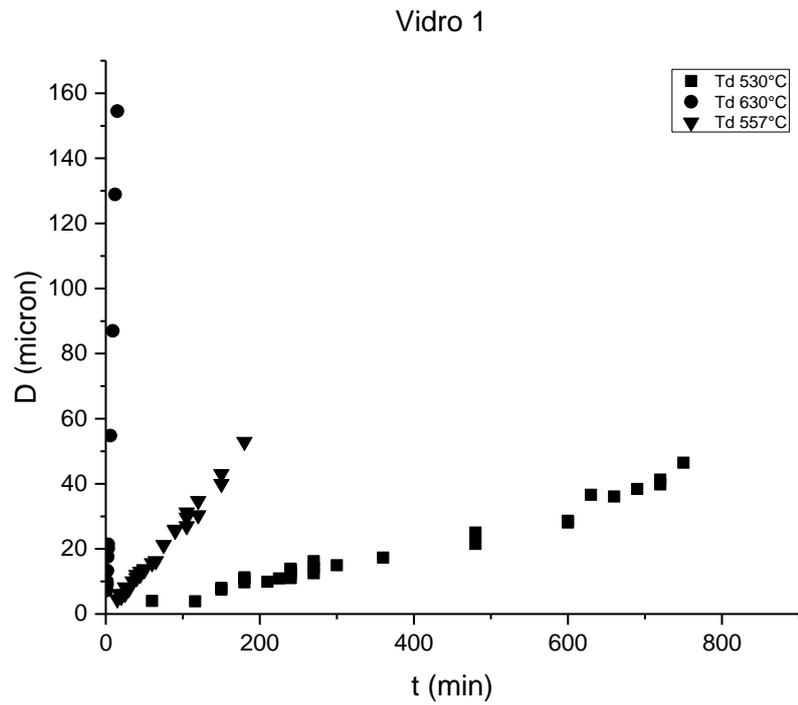


Figura 5.4 - Tamanho do maior eixo dos cristais em função do tempo de desenvolvimento para o Vidro 1

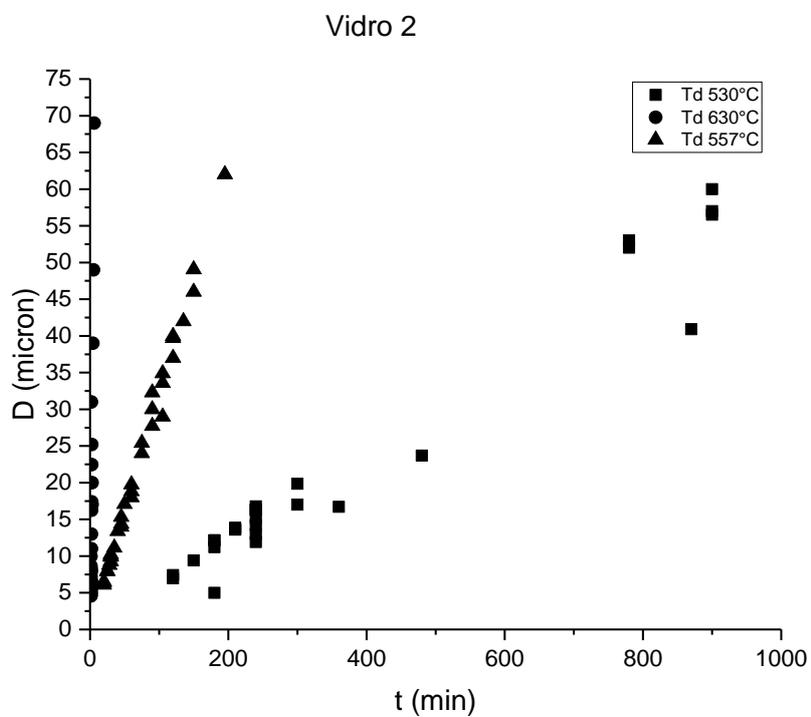


Figura 5.5 - Tamanho do maior eixo dos cristais em função do tempo de desenvolvimento para o Vidro 2

Tabela 5.2 - A taxa de crescimento (U) e o desvio padrão (ΔU) para os Vidros 1 e 2.

T_d (°C)	U_1 (m/s)	$\pm \Delta U_1$	U_2 (m/s)	$\pm \Delta U_2$
530	$4,68 \times 10^{-10}$	$3,08 \times 10^{-11}$	$5,17 \times 10^{-10}$	$4,12 \times 10^{-11}$
557	$2,35 \times 10^{-9}$	$8,57 \times 10^{-11}$	$2,64 \times 10^{-9}$	$8,07 \times 10^{-11}$
630	$9,14 \times 10^{-8}$	$3,63 \times 10^{-9}$	$1,04 \times 10^{-7}$	$1,33 \times 10^{-8}$

Comparando os dados de crescimento obtidos com os dados da literatura (Figura 5.6), nota-se que os valores são próximos. A taxa de crescimento é consideravelmente sensível à composição do vidro, assim esta é mais uma indicação de que os vidros têm composição próximas da composição estequiométrica. Além disso, nota-se que a quantidade de água, ligeiramente superior nos vidros 1 e 2, tiveram pouca influência nas taxas de crescimento de cristais.

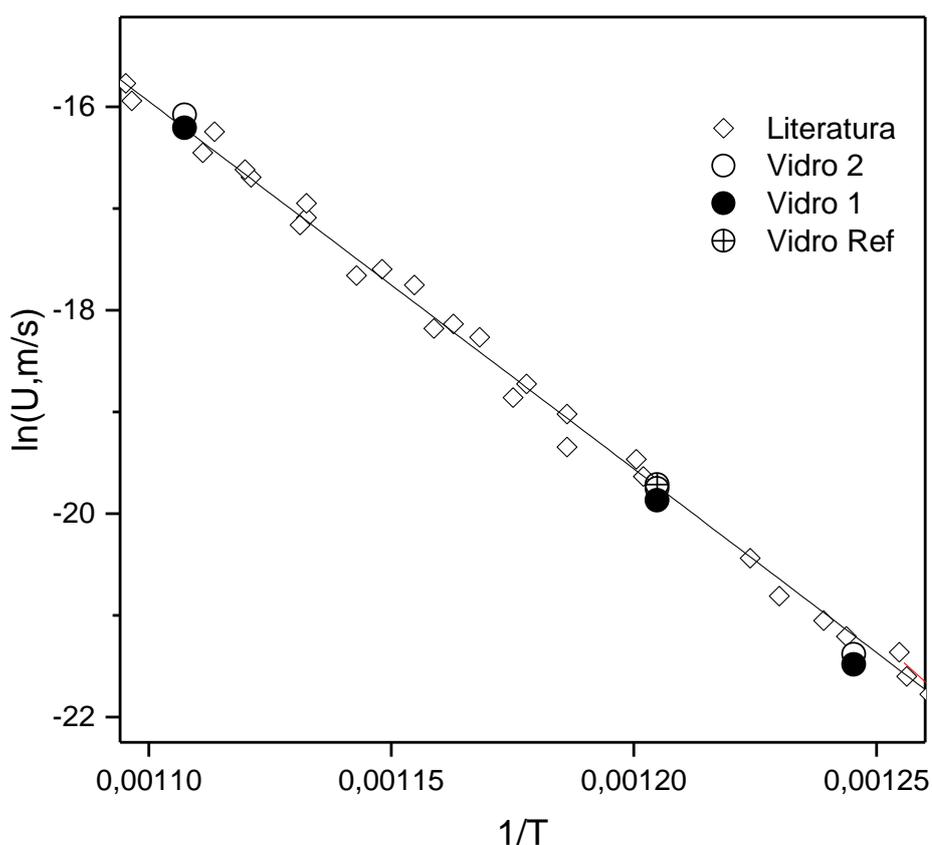


Figura 5.6 - As taxas de crescimento para os vidros 1 e 2 e a literatura

5.5 Taxa de nucleação de cristais e os tempos de indução

Para cada grupo temperatura de nucleação/temperatura de desenvolvimento foi obtida uma curva N_v versus t . Este procedimento foi realizado para cada vidro. Os dados foram ajustados à Equação 2.15 com sucesso, obtendo-se a taxa de nucleação no estado estacionário (I_{st}) e o tempo característico de CK (τ). O tempo de indução experimental (t_{ind}) foi calculado a partir de τ utilizando a Equação 2.12. Da mesma forma, a equação de Shneidman também foi utilizada para o ajuste obtendo-se I_{st} , τ e t_{ind} através do ajuste das Equações 2.15 e 2.16. Os resultados podem ser observados nas Figuras 5.7 e 5.8.

Os valores das taxas de nucleação e dos tempos de indução obtidos para os vidros 1 e 2 a partir da densidade numérica de cristais no volume por tempo e do ajuste da curva de CK e SH são mostrados nas Tabelas 5.3 a 5.6.

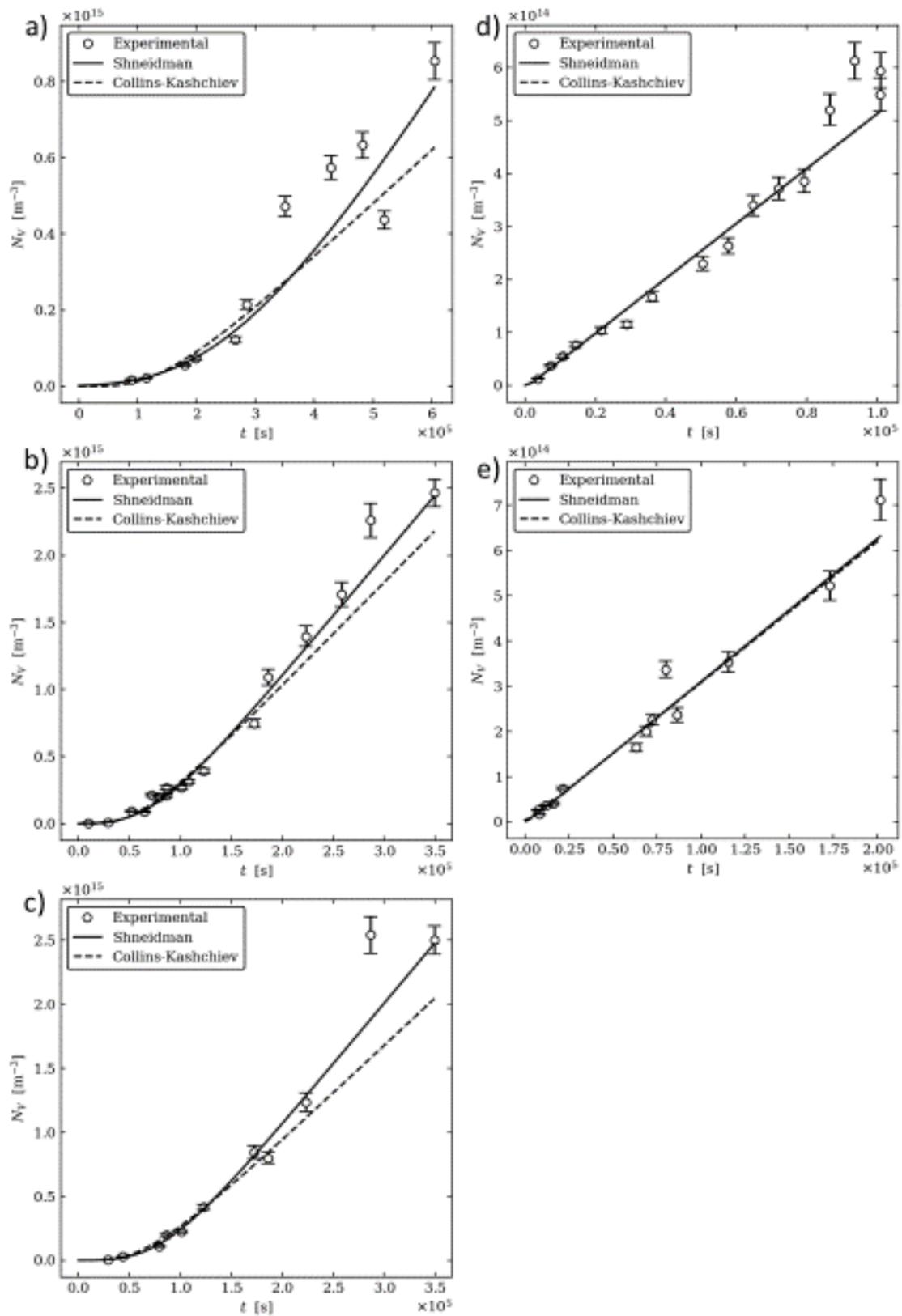


Figura 5.7 - Número de cristais por metro cúbico por tempo de nucleação com o ajuste de Collins-Kashchiev e Shneidman para o Vidro 1: a) $T_n=430^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; b) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=530^\circ\text{C}$; c) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=630^\circ\text{C}$; d) $T_n=455^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; e) $T_n=471^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$.

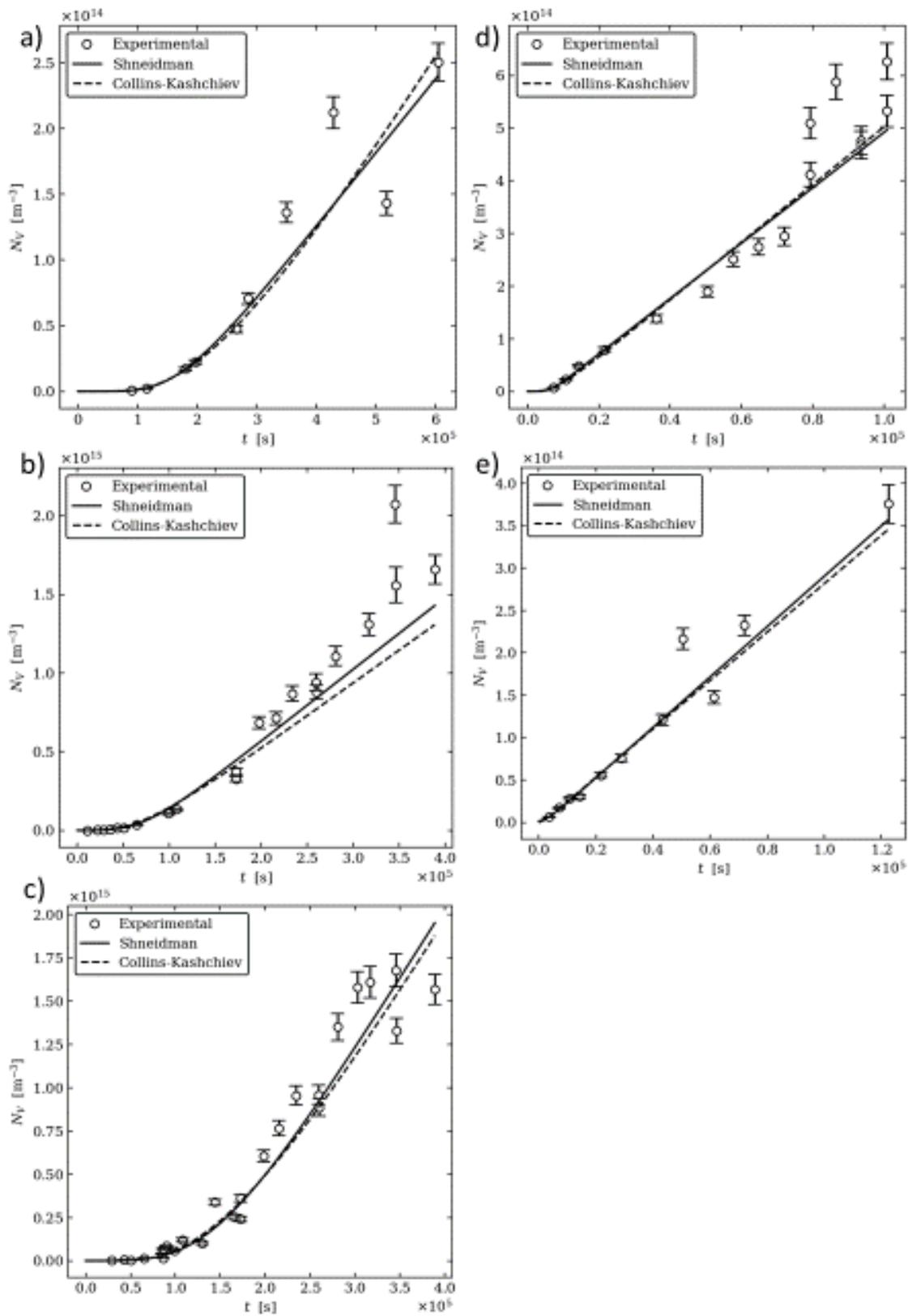


Figura 5.8 - Número de cristais por metro cúbico por tempo de nucleação com o ajuste de Collins-Kaschiev e Shneidman para o Vidro 2: a) $T_n=430^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; b) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=530^\circ\text{C}$; c) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=630^\circ\text{C}$; d) $T_n=455^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; e) $T_n=471^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$.

Tabela 5.3 - Valores de I_{st} e t_{ind} obtidos por CK para o Vidro 1

Vidro 1				
Temperaturas (°C)	I_{st} ($m^{-3}.s^{-1}$)	ΔI_{st}	t_{ind} (s)	Δt_{ind}
T_n 430 ; T_d 557	$1,4 \times 10^9$	$0,3 \times 10^9$	$1,6 \times 10^5$	$0,3 \times 10^5$
T_n 440 ; T_d 530	$7,7 \times 10^9$	$0,9 \times 10^9$	$6,7 \times 10^4$	$0,7 \times 10^4$
T_n 440 ; T_d 630	$7,4 \times 10^9$	$0,9 \times 10^9$	$7,4 \times 10^4$	$0,6 \times 10^4$
T_n 455 ; T_d 557	$5,2 \times 10^9$	$0,2 \times 10^9$	$1,1 \times 10^3$	$0,3 \times 10^3$
T_n 471 ; T_d 557	$3,1 \times 10^9$	$0,2 \times 10^9$	$1,4 \times 10^3$	$1,0 \times 10^3$

Tabela 5.4 - Valores de I_{st} , τ e t_{ind} obtidos por SH para o Vidro 1

Vidro 1						
Temperaturas (°C)	I_{st} ($m^{-3}.s^{-1}$)	ΔI_{st}	t_{ind} (s)	Δt_{ind}	τ (s)	$\Delta \tau$
T_n 430 ; T_d 557	$2,4 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$	$2,9 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	$1,4 \times 10^5$
T_n 440 ; T_d 530	$9,0 \times 10^9$	$1,1 \times 10^9$	$7,8 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	$3,6 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$
T_n 440 ; T_d 630	$9,5 \times 10^9$	$1,3 \times 10^9$	$8,8 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$
T_n 455 ; T_d 557	$5,2 \times 10^9$	$0,2 \times 10^9$	$1,1 \times 10^3$	$0,9 \times 10^3$	$0,0 \times 10^7$	$5,0 \times 10^7$
T_n 471 ; T_d 557	$3,2 \times 10^9$	$0,3 \times 10^9$	$2,0 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$	$4,2 \times 10^3$	$3,6 \times 10^3$

Tabela 5.5 - Valores de I_{st} e t_{ind} obtidos por CK para o Vidro 2

Vidro 2				
Temperaturas (°C)	I_{st} ($m^{-3}.s^{-1}$)	ΔI_{st}	t_{ind} (s)	Δt_{ind}
T_n 430 ; T_d 557	$7,1 \times 10^8$	$1,1 \times 10^8$	$2,5 \times 10^5$	$0,2 \times 10^5$
T_n 440 ; T_d 530	$4,2 \times 10^9$	$0,5 \times 10^9$	$7,5 \times 10^4$	$0,6 \times 10^4$
T_n 440 ; T_d 630	$8,5 \times 10^9$	$1,3 \times 10^9$	$1,7 \times 10^5$	$0,1 \times 10^5$
T_n 455 ; T_d 557	$5,5 \times 10^9$	$0,3 \times 10^9$	$8,2 \times 10^3$	$0,7 \times 10^3$
T_n 471 ; T_d 557	$2,9 \times 10^9$	$0,2 \times 10^9$	$1,4 \times 10^3$	$0,5 \times 10^3$

Tabela 5.6 - Valores de I_{st} , τ e t_{ind} obtidos por SH para o Vidro 2

Vidro 2						
Temperaturas (°C)	I_{st} ($m^{-3}.s^{-1}$)	ΔI_{st}	t_{ind} (s)	Δt_{ind}	τ (s)	$\Delta \tau$
T_n 430 ; T_d 557	$5,6 \times 10^8$	$1,0 \times 10^8$	$1,8 \times 10^5$	$0,3 \times 10^5$	$5,7 \times 10^4$	$3,1 \times 10^4$
T_n 440 ; T_d 530	$4,6 \times 10^9$	$0,5 \times 10^9$	$7,6 \times 10^4$	$0,7 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$	$0,9 \times 10^4$
T_n 440 ; T_d 630	$8,3 \times 10^9$	$1,6 \times 10^9$	$1,5 \times 10^5$	$0,2 \times 10^5$	$5,7 \times 10^4$	$2,7 \times 10^4$
T_n 455 ; T_d 557	$5,3 \times 10^9$	$0,3 \times 10^9$	$6,5 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	$1,7 \times 10^3$	$0,6 \times 10^3$
T_n 471 ; T_d 557	$3,0 \times 10^9$	$0,3 \times 10^9$	$2,3 \times 10^3$	$1,7 \times 10^3$	$3,0 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$

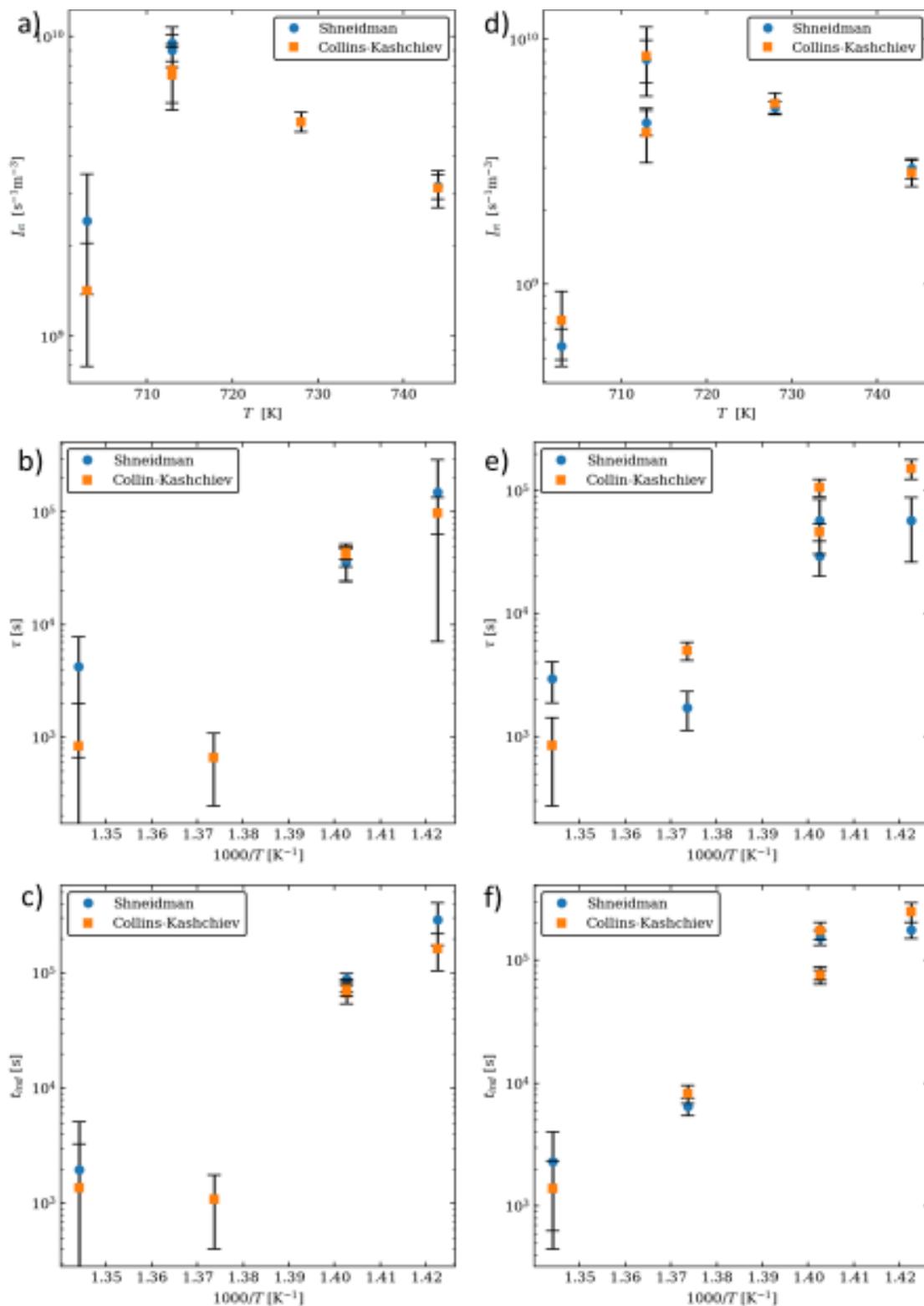


Figura 5.9 - a) I_{st} versus T obtidos de CK e SH para o Vidro 1; b) τ versus $1000/T$ obtidos por CK e SH para o Vidro 1; c) t_{ind} versus $1000/T$ obtidos por CK e SH para o Vidro 1; d) I_{st} versus T obtidos de CK e SH para o Vidro 2; e) τ versus $1000/T$ obtidos por CK e SH para o Vidro 2; f) t_{ind} versus $1000/T$ obtidos por CK e SH para o Vidro 2.

5.6 Tempo de indução e temperatura de crescimento

Como foi visto na revisão da literatura, o método de Tammam para nucleação e crescimento de cristais tende a superestimar os valores do tempo de indução devido ao uso de duas temperaturas diferentes para cada tratamento. Para estimar este efeito foram feitos dois tratamentos de crescimento com temperaturas diferentes (T_{d1} 530°C; T_{d2} 630°C) para uma mesma temperatura de nucleação (T_n 440°C) para os vidros 1 e 2.

Era previsto realizar também um tratamento em estágio único para observar o tempo de indução obtido sem a presença de um tratamento de desenvolvimento. Porém, utilizando simulações balizadas por dados da literatura concluímos que a taxa de crescimento não seria suficiente para possibilitar a contagem dos cristais com precisão. Assim, a incerteza nesta análise seria substancial, tornando o experimento inconclusivo.

Os dois vidros estudados apresentaram resultados conflitantes. As curvas apresentaram taxas de nucleação e tempos de indução distintos para o Vidro 2, com valores de tempo de indução para a T_{d2} superiores aos para T_{d1} como esperado. Entretanto, as taxas de nucleação para T_{d2} também se mostraram superiores às de T_{d1} , o que não era esperado. Para o Vidro 1 as taxas de nucleação e os tempos de indução tiveram valores semelhantes para cada T_d .

Os dados experimentais e as curvas obtidas do ajuste utilizando as equações de CK e Shneidman se encontram respectivamente nas Figura 5.10 e Figura 5.11.

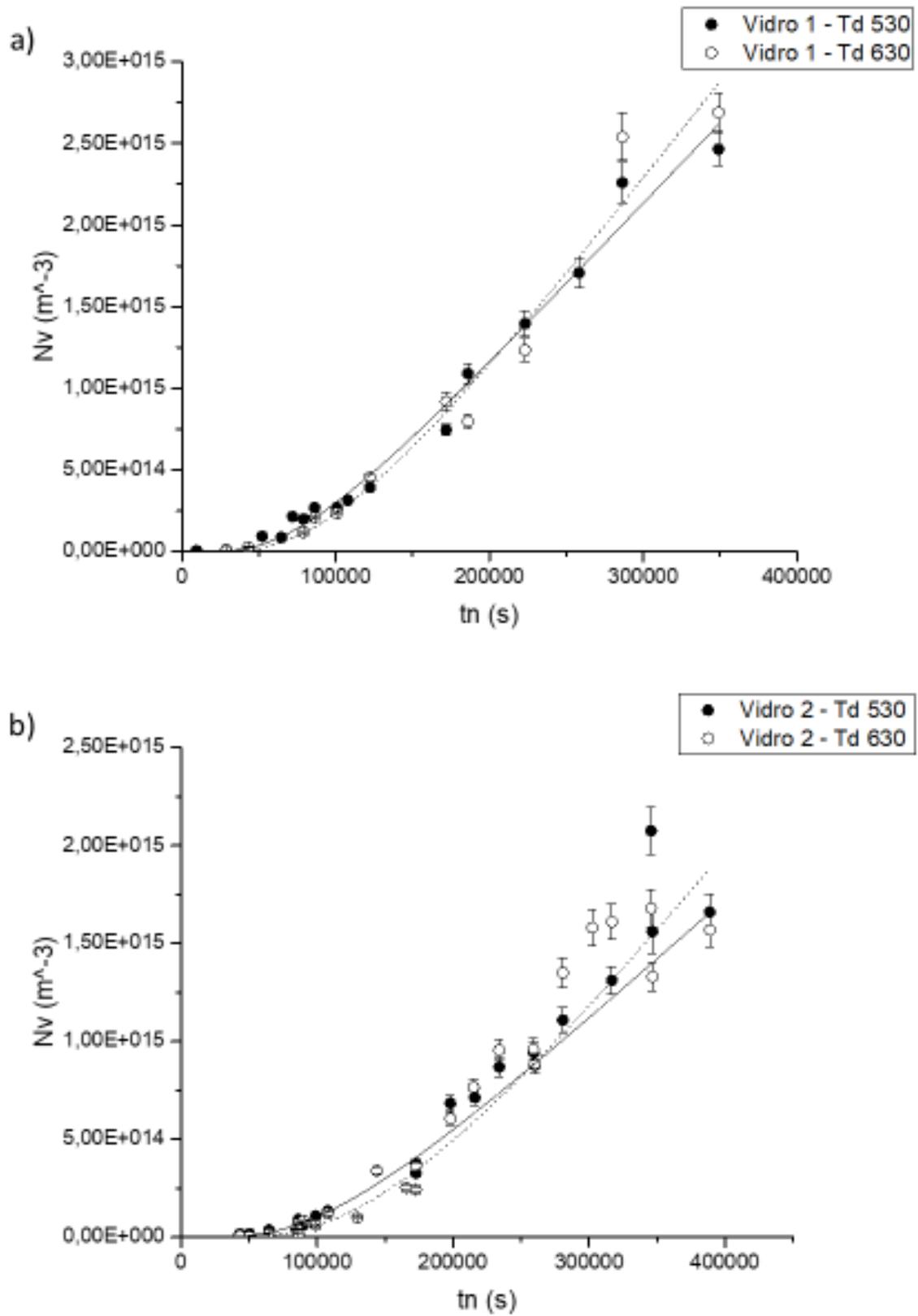


Figura 5.10 - A densidade de cristais no volume em $T_n=440^{\circ}C$ e $T_{d1}=530^{\circ}C/T_{d2}=630^{\circ}C$ utilizando CK para: a) Vidro 1, b) Vidro 2

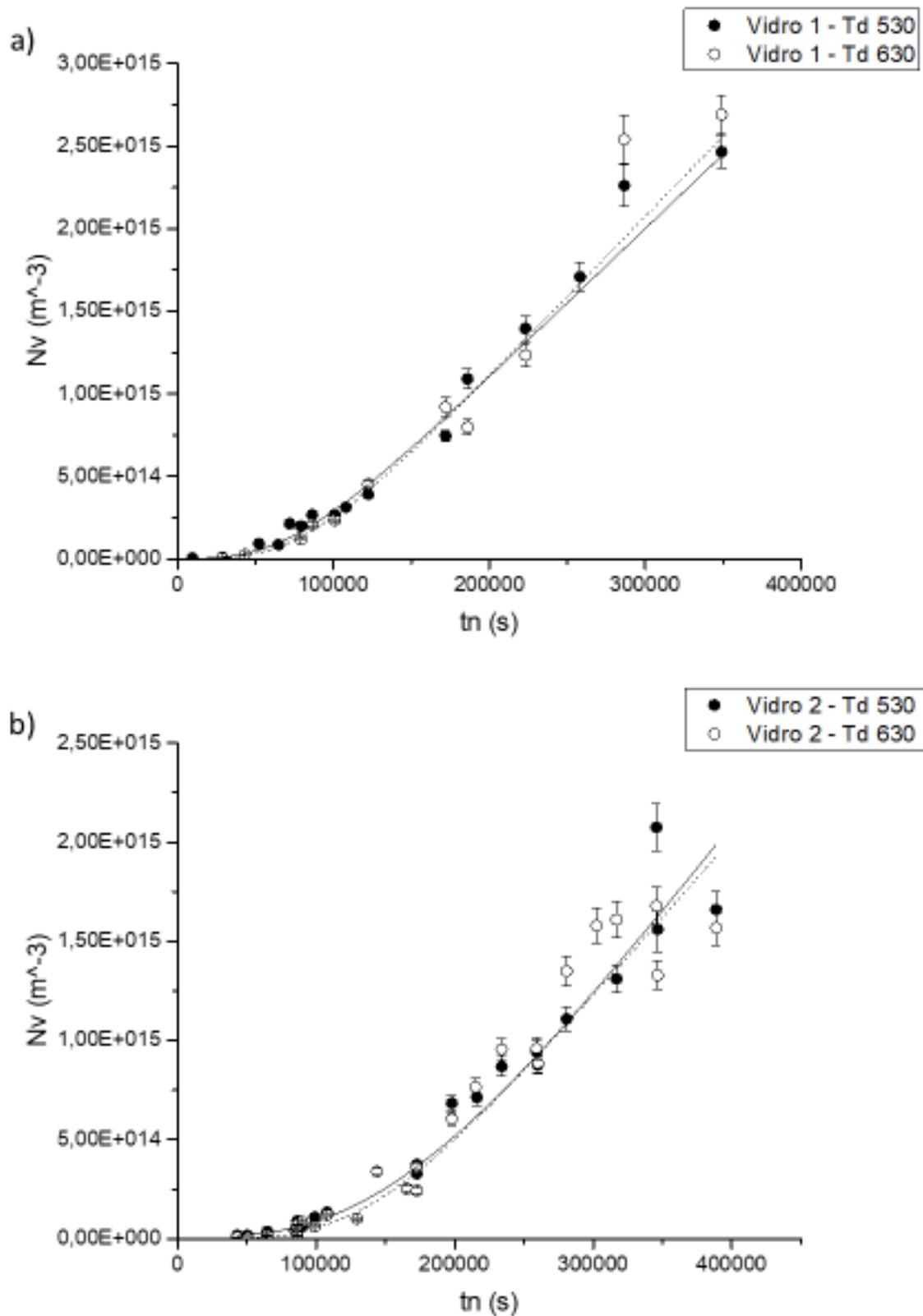


Figura 5.11 - A densidade de cristais no volume em $T_n=440^\circ\text{C}$ e $T_{d1}=530^\circ\text{C}/T_{d2}=630^\circ\text{C}$ utilizando SH para: a) Vidro 1, b) Vidro 2

5.7 Atingindo o estado estacionário

Como visto na revisão bibliográfica o tempo necessário para se atingir o estado estacionário da nucleação aumenta exponencialmente com o declínio da temperatura. O objetivo número 1 deste trabalho se baseia na possibilidade de que a discrepância entre teoria e experimentos observado para temperaturas abaixo de T_{\max} pode ser consequência da demora para se atingir o estado estacionário em baixas temperaturas. A literatura ainda propõe que o tempo de tratamento adequado para se obter estes dados seria de pelo menos 5 vezes o tempo característico da equação de Collins-Kashchiev.

Com isso em mente foi feita uma análise de como as medidas das taxas de nucleação e dos tempos de indução evolui conforme se avança no tempo de tratamento. A análise consistiu em ajustar a equação de CK para os dados completos de N_v por tempo e remover ponto a ponto partindo do maior tempo de tratamento. Com isso foi possível plotar um gráfico de $I_{st}(t)/I_{st}$ vs t/τ , onde $I_{st}(t)$ é a taxa estacionária obtida até o tempo máximo t de tratamento, I_{st} é a taxa considerando todos os pontos e τ é o tempo característico da equação de CK obtido também com todos os pontos realizados. Portanto, o eixo x indica quantas vezes o tempo de tratamento excede o tempo de indução e o eixo y indica o quanto variou a taxa de nucleação medida em relação à taxa considerada como correta. Analogamente o processo descrito também foi feito para o tempo de indução, plotando $\tau(t)/\tau$ vs t/τ .

Esta análise foi feita para todos os dados obtidos neste trabalho bem como para dados da literatura. Na Figura 5.12 temos uma visão geral dos dados da literatura. Abaixo de 2τ a maior parte dos valores da taxa variam de zero a $1,8 I_{st}$. De 2τ a 5τ ainda há um espalhamento considerável dos dados, de $0,7$ a $1,3 I_{st}$. A partir de 6τ as taxas passam a convergir para seu valor final apesar de ainda haver algum espalhamento de $0,8$ a 1 . Esta análise dos dados de várias temperaturas e autores deve ser lida com cautela já que para cada conjunto de dados o último ponto sempre terá valor 1 e há poucos dados em tempos avançados que não são o último ponto.

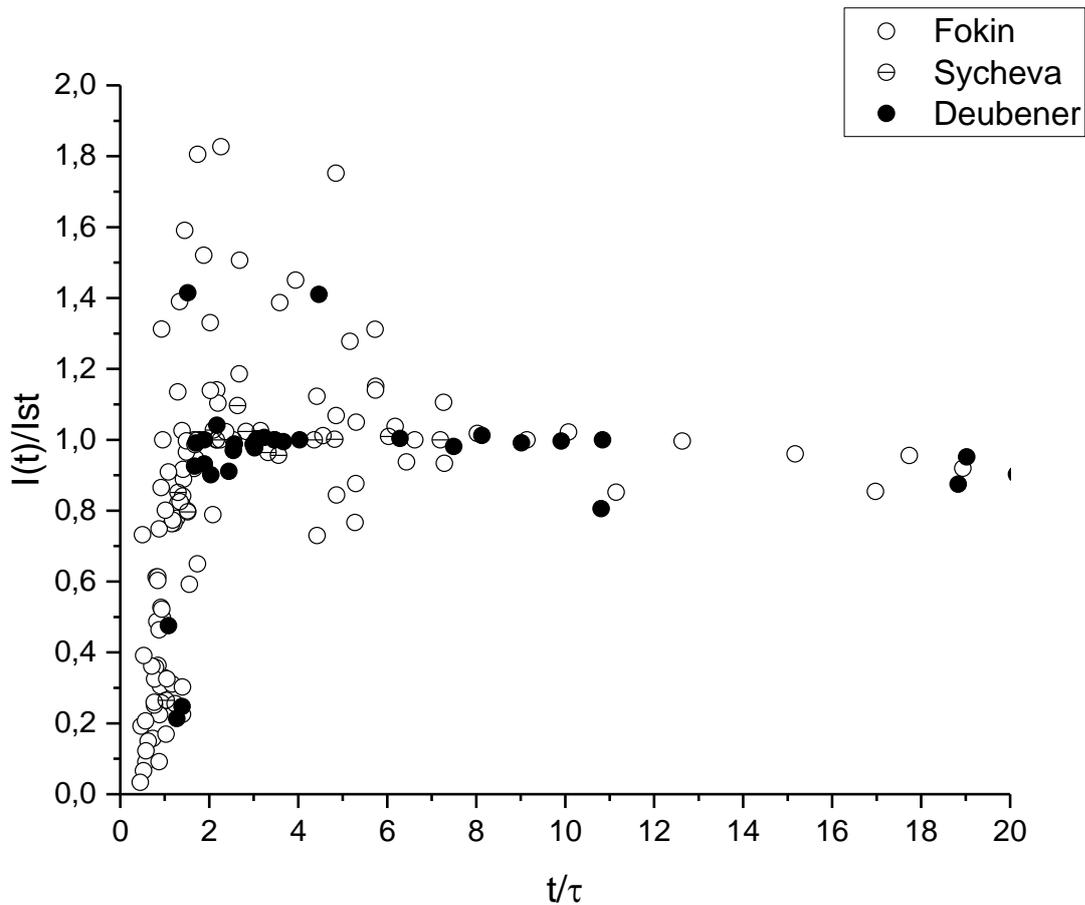


Figura 5.12 - Os valores de I_{st} normalizados conforme se avança no tempo de tratamento para dados de Deubener [36], Fokin [48] e Sycheva [49]

Fazendo a mesma análise para os dados deste trabalho vemos que, apesar do maior espalhamento dos dados experimentais, o comportamento é semelhante aos da literatura. Observa-se que a taxa de nucleação no estado estacionário obtida pela regressão da equação CK varia consideravelmente conforme se avança no tempo de tratamento de nucleação e não se pode determinar, somente com esta análise, um tempo de tratamento mínimo para que o estado estacionário seja atingido.

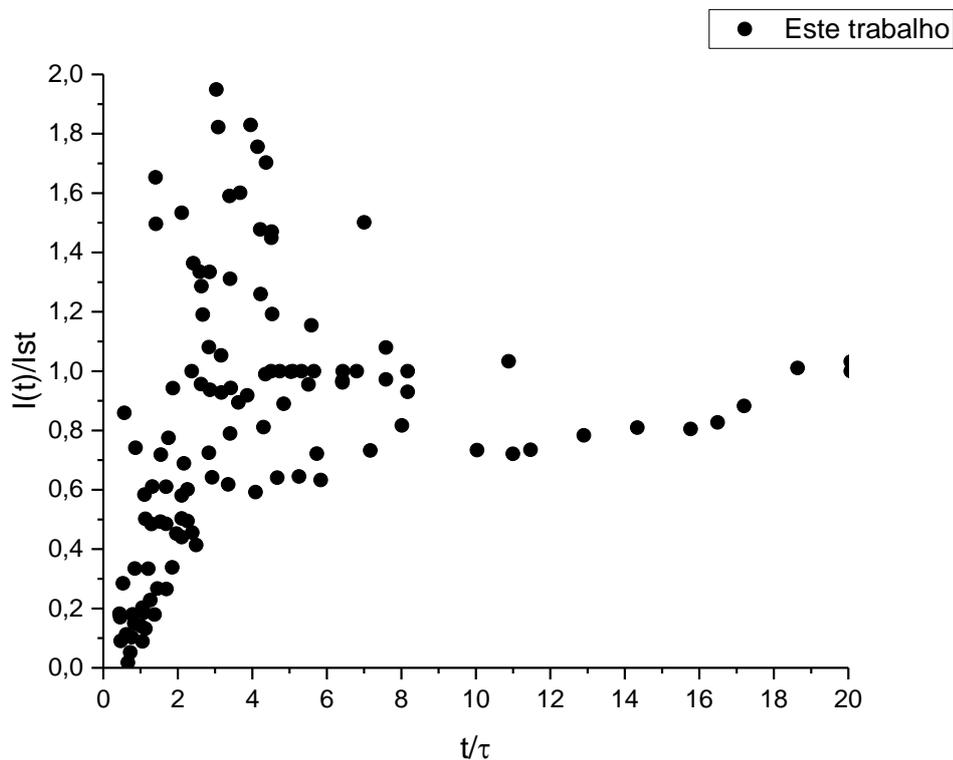


Figura 5.13 - Os valores de I_{st} normalizados conforme se avança no tempo de tratamento para dados deste trabalho

Para uma investigação mais aprofundada deve-se analisar individualmente as taxas obtidas para cada temperatura de tratamento e autor.

A Figura 5.14 mostra dados reportados por Fokin [48] para um tratamento de nucleação a 430°C e crescimento a 626°C . Os dados do autor se ajustaram muito bem a curva CK e tem-se muitos pontos experimentais. Fazendo a mesma análise anterior, observamos que o resultado da regressão de CK é altamente dependente do tempo máximo medido. Mesmo com dados até $1,8\tau$ ainda não está claro se o estado estacionário foi atingido.

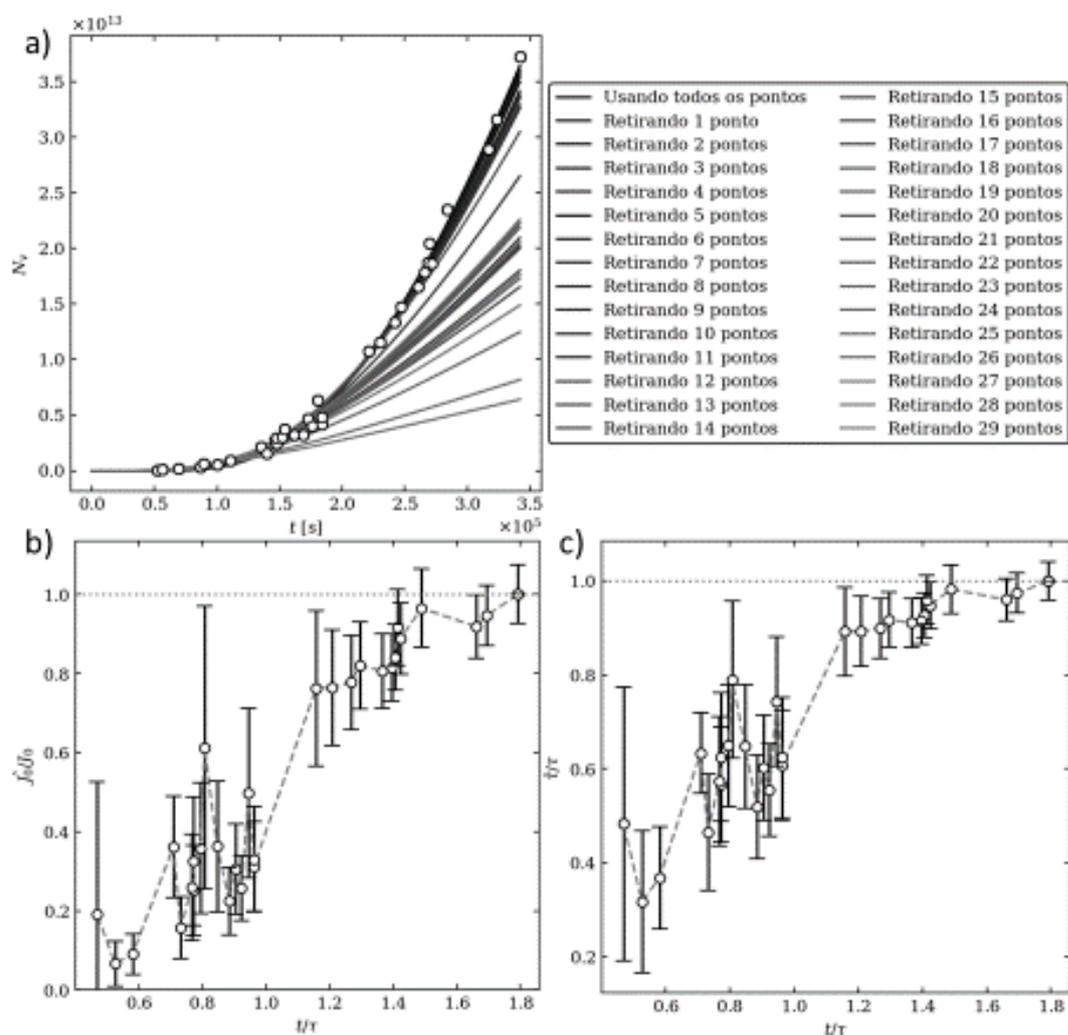


Figura 5.14: A dependência dos valores obtidos de I_{st} e τ pelo tempo de tratamento para os dados de Fokin [48]: a) representação gráfica da curva resultante conforme se retiram pontos experimentais; b) a taxa de nucleação estacionária pelo tempo de tratamento; c) o tempo de indução pelo tempo de tratamento.

A mesma análise foi feita para os dois vidros estudados neste trabalho. Com a utilização de altos tempos de nucleação procurou-se complementar os dados da literatura para se averiguar o quanto as taxas de nucleação e os tempos de indução podem variar em medidas com 5τ ou mais. As Figuras 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18 mostram estes resultados nas temperaturas estudadas para os dados obtidos dos ajustes de CK e SH para os Vidros 1 e 2. A análise também foi feita para os tempos de indução (τ), mas não são mostradas aqui por ter grande semelhança com suas análises correspondentes de I_{st} . Estes dados estão disponíveis no Apêndice A.

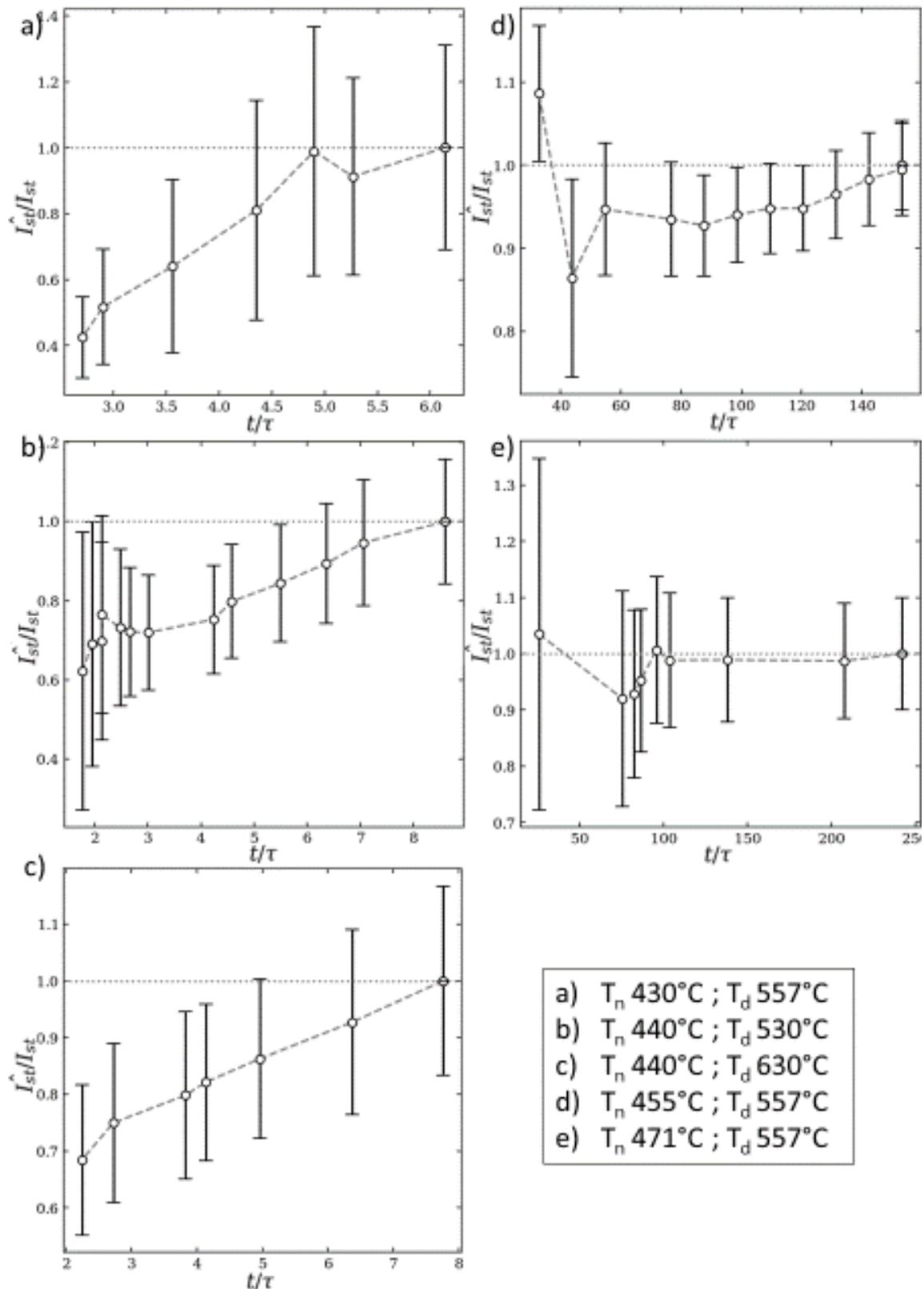


Figura 5.15 - A evolução das taxas de nucleação obtidas por CK a medida que se avança no tempo de tratamento para o Vidro 1: a) $T_n=430^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; b) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=530^\circ\text{C}$; c) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=630^\circ\text{C}$; d) $T_n=455^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; e) $T_n=471^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$.

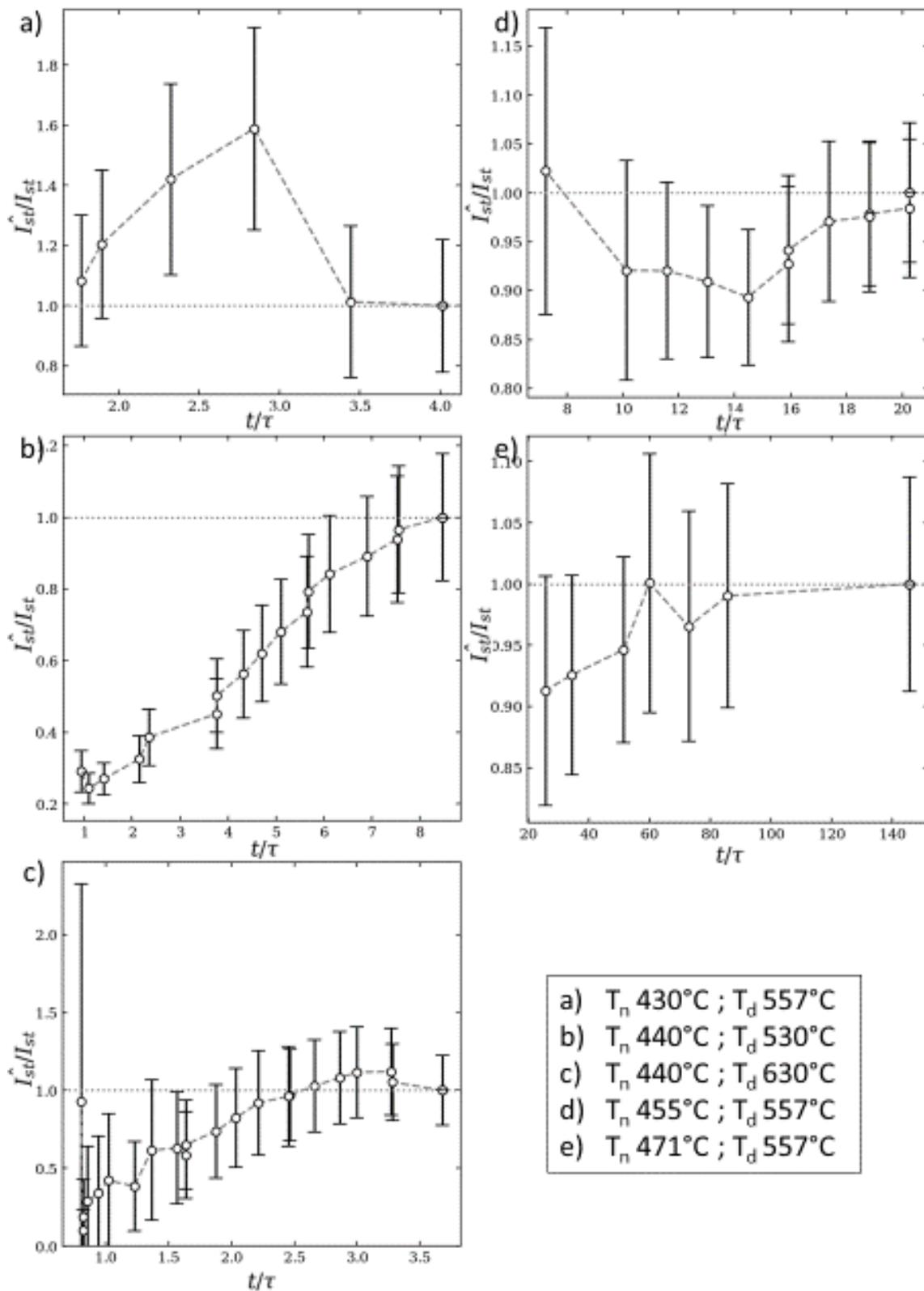


Figura 5.16 - A evolução das taxas de nucleação obtidas por CK a medida que se avança no tempo de tratamento para o Vidro 2: a) $T_n=430^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; b) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=530^\circ\text{C}$; c) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=630^\circ\text{C}$; d) $T_n=455^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; e) $T_n=471^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$.

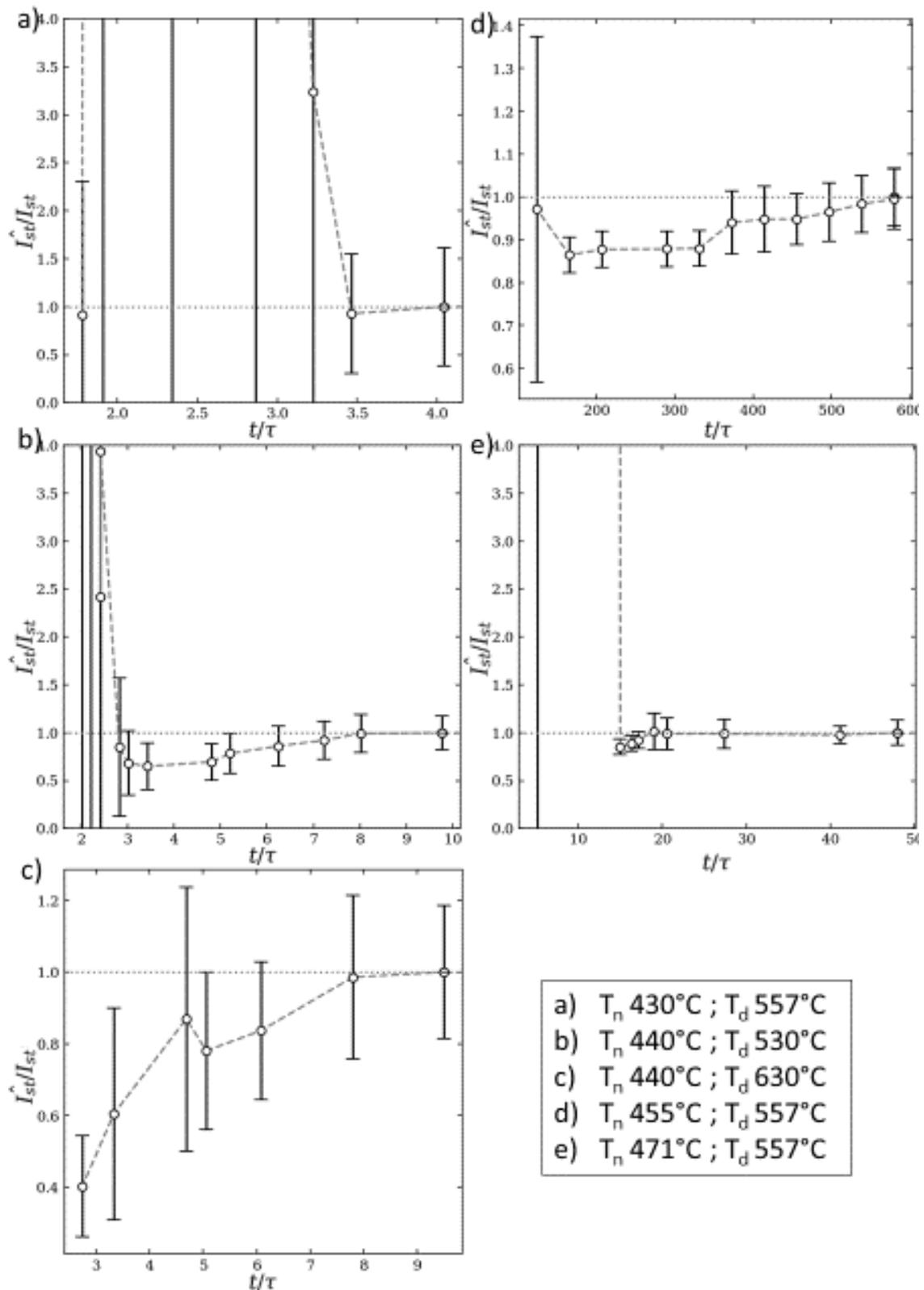


Figura 5.17 - A evolução das taxas de nucleação obtidas por SH a medida que se avança no tempo de tratamento para o Vidro 1: a) $T_n=430^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; b) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=530^\circ\text{C}$; c) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=630^\circ\text{C}$; d) $T_n=455^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; e) $T_n=471^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$.

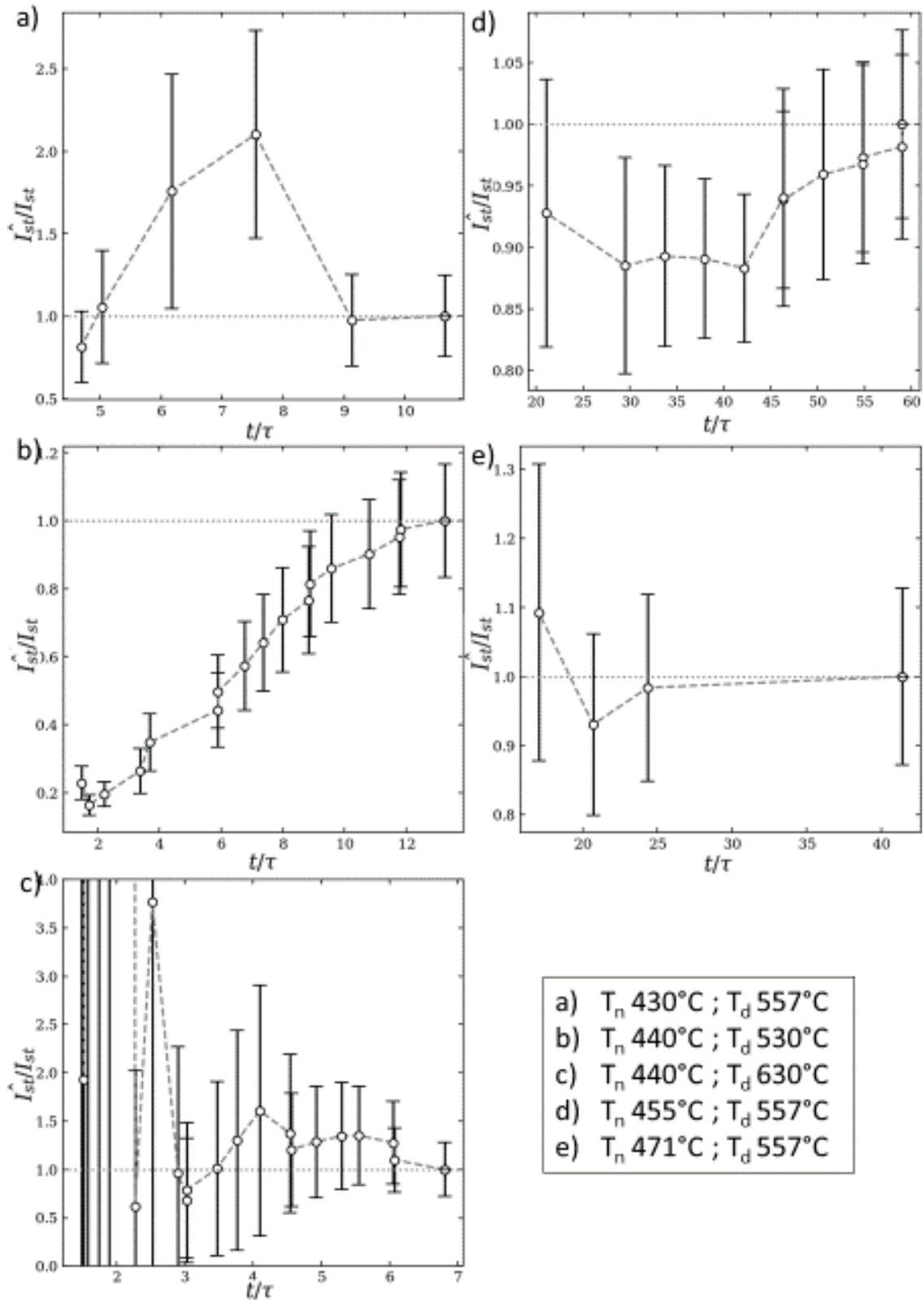


Figura 5.18 - A evolução das taxas de nucleação obtidas por SH a medida que se avança no tempo de tratamento para o Vidro 2: a) $T_n=430^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; b) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=530^\circ\text{C}$; c) $T_n=440^\circ\text{C}$, $T_d=630^\circ\text{C}$; d) $T_n=455^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$; e) $T_n=471^\circ\text{C}$, $T_d=557^\circ\text{C}$.

5.8 Energia superficial

A energia superficial pode ser determinada utilizando tanto a viscosidade como o tempo de indução como fator difusional. As Figuras 5.19 e 5.20 mostram os *plots de James* obtidos para ambos vidros utilizando a viscosidade e o tempo de indução como fator difusional. Foi feita também a análise para os dados obtidos a partir do ajuste de Schneidman para I_{st} e τ .

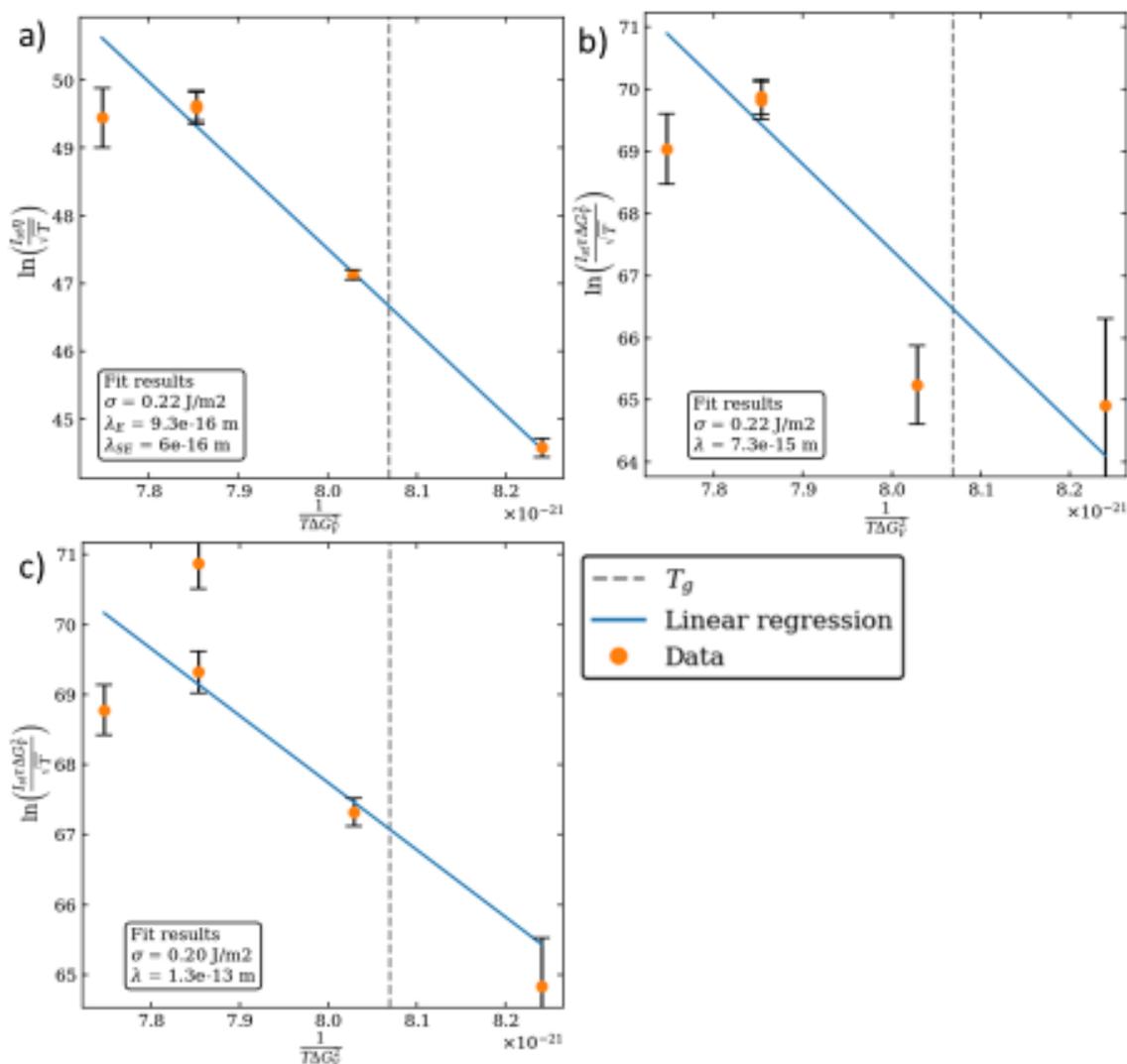


Figura 5.19 - Plot de James com o ajuste de CK para a) Vidro 1 usando a viscosidade; b) Vidro 1 usando τ ; c) Vidro 2 usando τ .

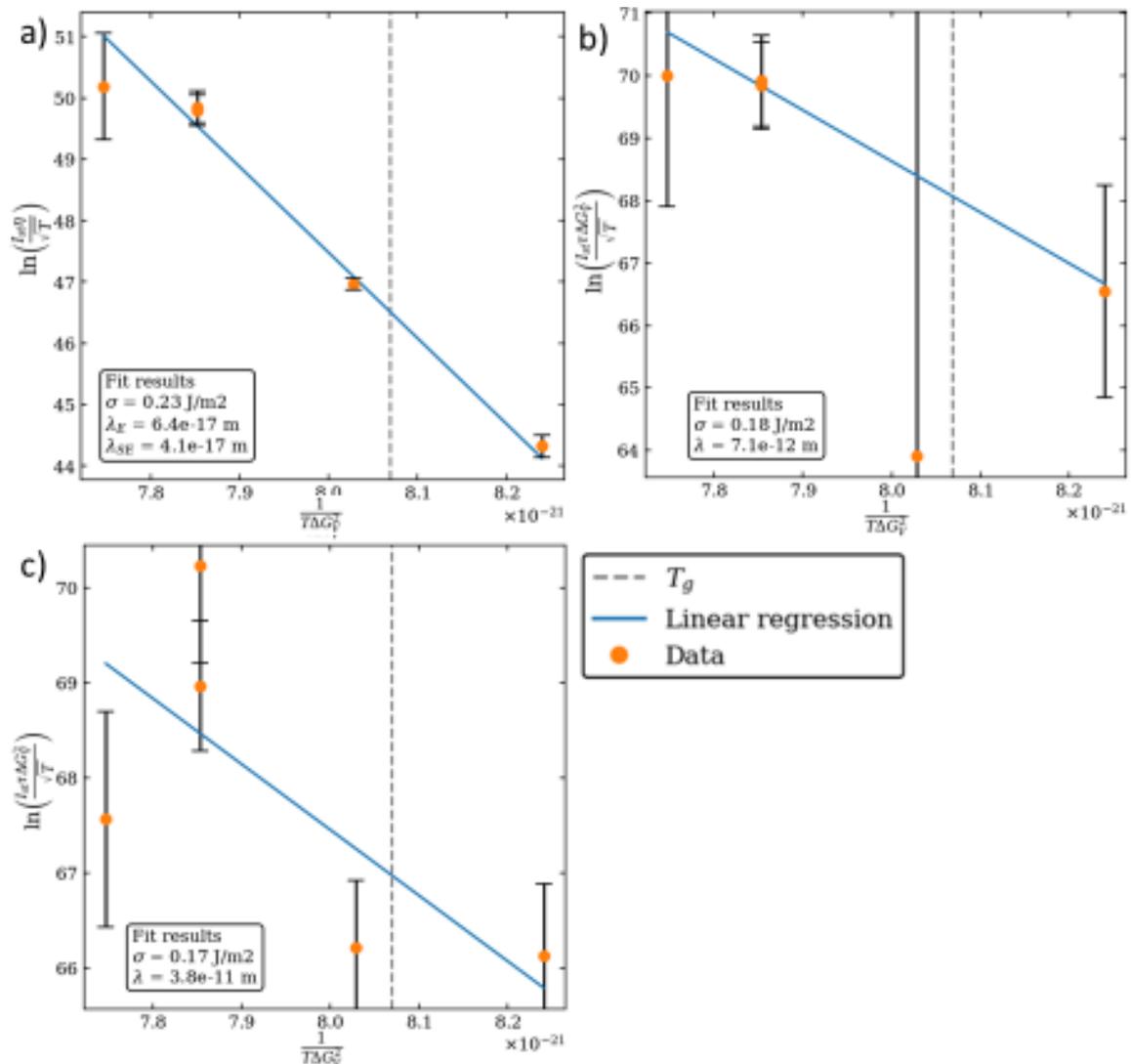


Figura 5.20 - Plot de James com o ajuste Shneidman para a) Vidro 1 usando a viscosidade; b) Vidro 1 usando τ ; c) Vidro 2 usando τ .

As linhas traçadas nos gráficos são o ajuste da Equação 4.11 para os dados utilizando a viscosidade e da Equação 4.14 para os dados que utilizam o tempo de indução como fator difusional. Desta forma foram obtidos os valores de σ_0 e da distância de salto para os ajustes de CK e SH, mostrados nas Tabelas 5.7 e 5.8.

Tabela 5.7 - Energia superficial (assumindo constante) e a distância de salto utilizando a viscosidade

	Vidro 1 CK	Vidro 1 SH
σ_0 (J/m ²)	0,22	0,23
λ (m)	$9,3 \times 10^{-16}$	$6,4 \times 10^{-17}$

Tabela 5.8 - Energia superficial (assumindo constante) e a distância de salto utilizando o tempo de indução

	Vidro 1 CK	Vidro 1 SH	Vidro 2 CK	Vidro 2 SH
σ_0 (J/m ²)	0,22	0,18	0,20	0,17
λ (m)	$7,3 \times 10^{-15}$	$7,1 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-13}$	$3,8 \times 10^{-11}$

Para a determinação de $\sigma(T)$ os valores de σ foram calculados ponto a ponto utilizando a Equação 4.9 para os dados envolvendo a viscosidade e a Equação 4.12 para os dados que utilizam o tempo de indução. Os valores encontrados correspondem ao valor de σ necessário para que a CNT descreva os dados experimentais. Costumeiramente este processo é chamado de *force fit*. Após o *force fit* foi feita uma regressão linear dos valores de σ seguindo os procedimentos descritos na Seção 4.6.2. Os valores obtidos são mostrados nas Tabelas 5.9 e 5.10 e a representação gráfica nas Figuras 5.21 a 5.23.

Tabela 5.9 - A energia superficial em função da temperatura calculada utilizando a viscosidade ($\sigma(T)=a+bT$)

	Vidro 1 CK	Vidro 1 SH
a	$3,29 \times 10^{-2}$	$1,78 \times 10^{-2}$
b	$1,61 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-4}$

Tabela 5.10 - A energia superficial em função da temperatura calculada utilizando o tempo de indução ($\sigma(T)=a+bT$)

	Vidro 1 CK	Vidro 1 SH	Vidro 2 CK	Vidro 2 SH
a	$2,23 \times 10^{-2}$	$8,45 \times 10^{-2}$	$5,30 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-1}$
b	$1,79 \times 10^{-4}$	$9,04 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-4}$	$5,07 \times 10^{-5}$

Onde a é o valor onde ocorre a intercepção da reta com o eixo y e b é a tangente da reta.

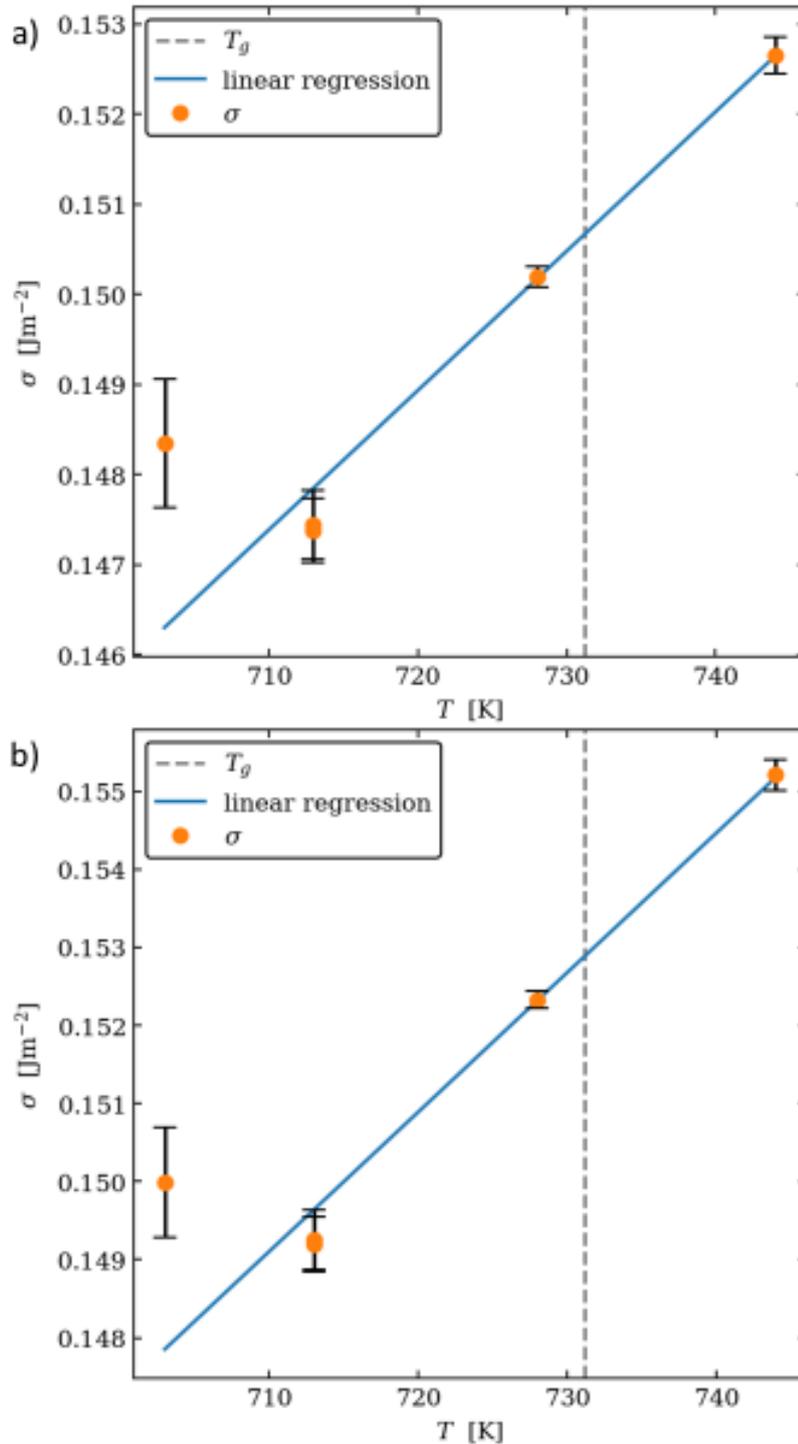


Figura 5.21 - Regressão linear de $\sigma(T)$ dos dados obtidos pelo ajuste de CK para o Vidro 1 utilizando a) A viscosidade; b) o tempo de indução.

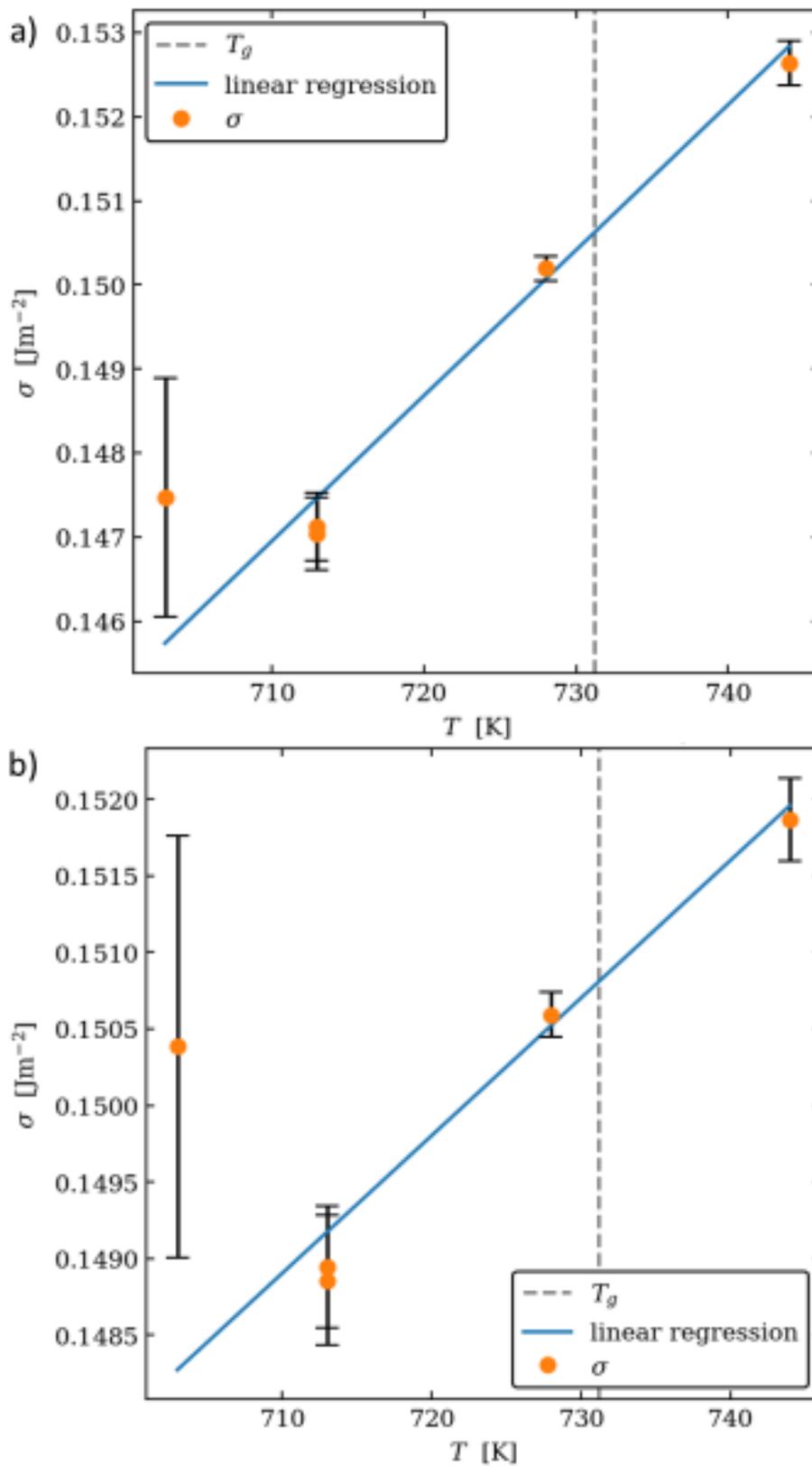


Figura 5.22 - Regressão linear de $\sigma(T)$ dos dados obtidos pelo ajuste de SH para o Vidro 1 utilizando a) a viscosidade; b) o tempo de indução.

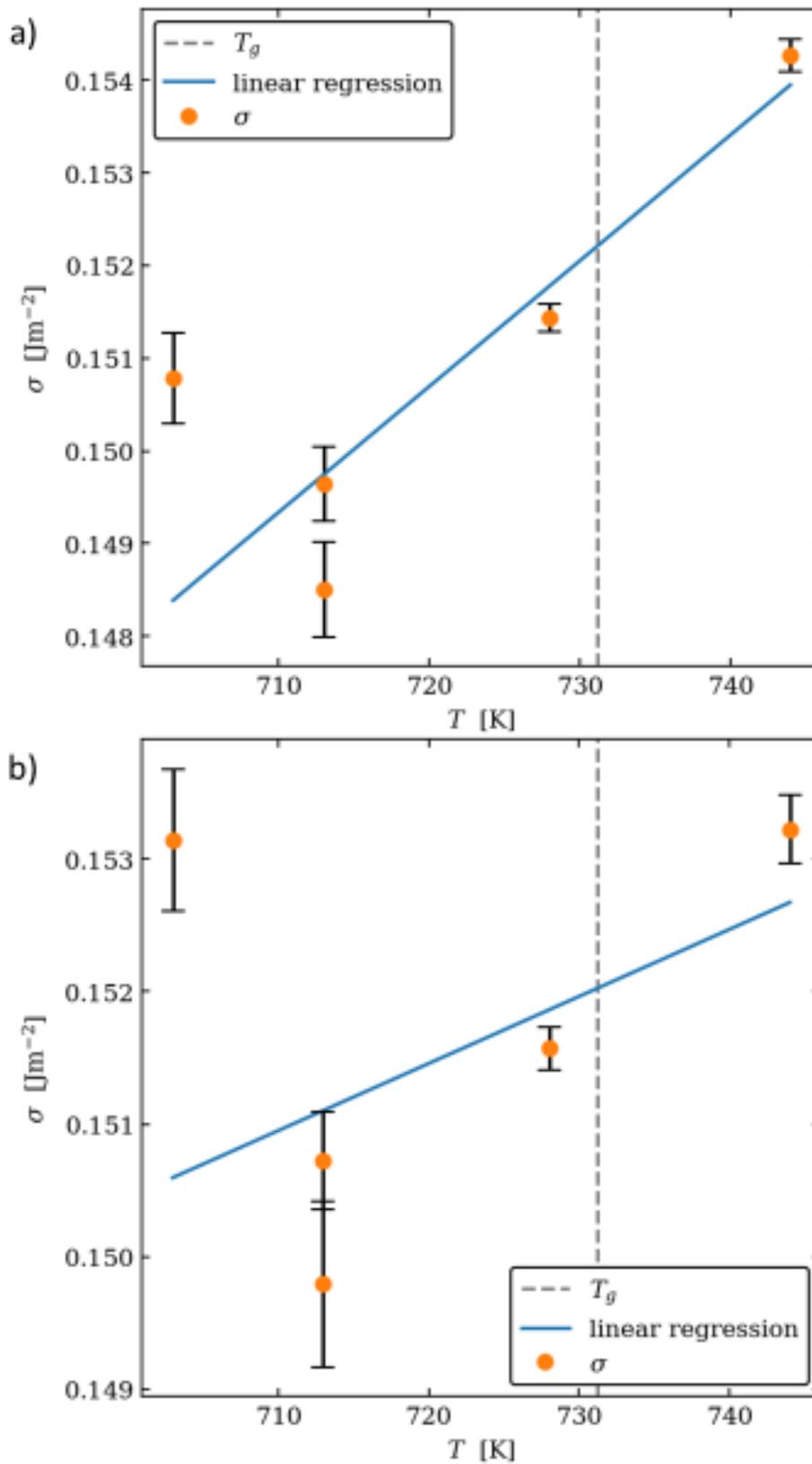


Figura 5.23 - Regressão linear de $\sigma(T)$ para o Vidro 2 utilizando o tempo de indução obtidos de a) o ajuste de CK; b) o ajuste de SH.

5.9 A CNT e os dados experimentais

Com a obtenção da energia superficial experimental é possível testar a CNT através da Equação 4.11. Na Figura 5.24 tem-se os dados de I_{st} pela temperatura para os vidros 1 e 2. A curva se refere a CNT calculada a partir dos dados de σ e $\sigma(T)$ obtidos experimentalmente pelo ajuste de CK e SH. Ainda foram testadas a viscosidade e o tempo de indução como fator difusional.

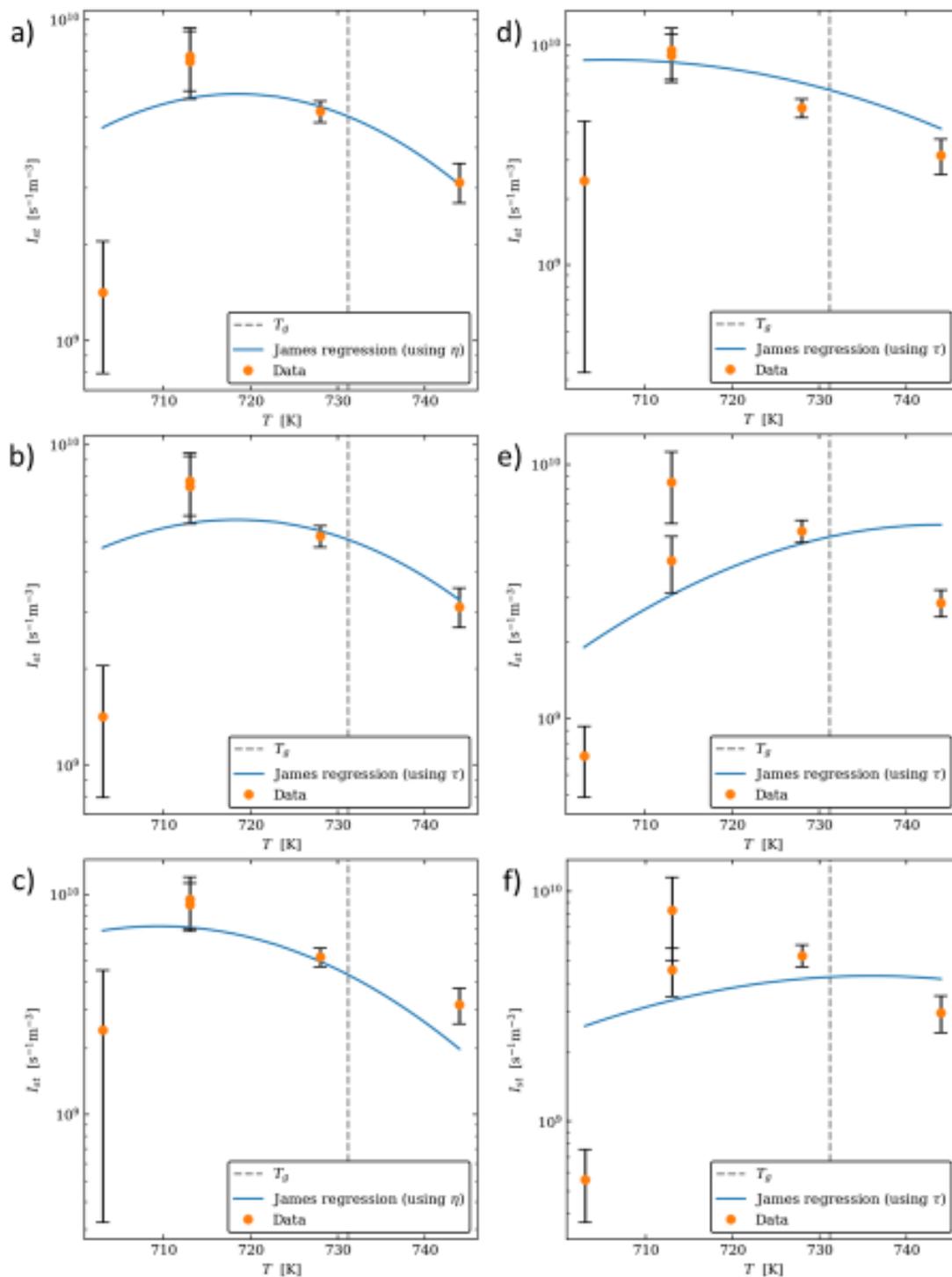


Figura 5.24 - Taxas de nucleação experimentais (pontos) e a calculada pela CNT (linha) utilizando σ experimental constante para: a) Vidro 1 com a viscosidade como fator difusional e dados ajustados por CK; b) Vidro 1 com o tempo de indução como fator difusional e dados ajustados por CK; c) Vidro 1 com a viscosidade como fator difusional e dados ajustados por SH; d) Vidro 1 com o tempo de indução como fator difusional e dados ajustados por SH; e) Vidro 2 com o tempo de indução como fator difusional e dados ajustados por CK; f) Vidro 2 com o tempo e indução como fator difusional e dados ajustados por SH.

6 DISCUSSÃO

Os vidros utilizados foram caracterizados quanto à temperatura de transição vítrea, pico de cristalização, viscosidade (apenas para o vidro 1), quantidade de água estrutural e taxa de crescimento dos cristais. Em geral, estes resultados foram próximos aos reportados na literatura, o que suporta nossa suposição que os vidros utilizados têm a composição suficientemente próxima da desejada. Apenas o pico de cristalização do Vidro 1 se mostrou mais alto que o esperado e deslocado cerca de 30°C abaixo do previsto. Como todos os outros parâmetros medidos se encaixam na normalidade, acredita-se que o tratamento de recozimento feito somente neste vidro foi o responsável pelo pico acentuado.

Os tratamentos de nucleação e crescimento de cristais foram realizados com sucesso para os vidros 1 e 2. A quantidade de núcleos formados no processo foram quantificadas e corrigidas de acordo com os procedimentos usuais e recomendados na literatura. A partir destas medidas, as taxas de nucleação e os tempos de indução foram determinados. Os valores encontrados para as taxas de nucleação de cristais foram um pouco mais altos que os reportados na literatura e o pico de nucleação se mostrou deslocado por cerca de 10°C abaixo do esperado (por volta de 445°C). A presença de água estrutural poderia causar este efeito, porém a quantidade medida não foi considerada suficiente para explicar o deslocamento. Além disso, espera-se que a água estrutural também influencie as taxas de crescimento e a viscosidade, o que não foi observado. Portanto, não deve ser efeito de OH-.

Os tempos utilizados para os tratamentos de nucleação foram planejados de modo a corresponder, no mínimo, a cinco vezes o tempo de indução de cada temperatura. Isso se mostrou mais difícil que o esperado, pois conforme se avança no tempo de tratamento os valores encontrados para o tempo de indução também aumentam. Esta é uma comprovação experimental de que o estado estacionário ainda não foi atingido aqui e em grande parte dos ensaios reportados na literatura. Devido a este comportamento, por diversas vezes foi

necessário prolongar os tratamentos além do tempo proposto no planejamento experimental inicial. Observou-se que as taxas de nucleação também aumentam com o avanço no tempo de tratamento. Assim, é possível que as taxas de nucleação encontradas, mais altas que as reportadas na literatura, sejam decorrentes do maior tempo de tratamento utilizado em relação aos experimentos reportados na literatura. Em outras palavras, se os dados reportados na literatura não chegaram no estado estacionário, então são valores subestimados da taxa de nucleação de cristais, logo experimentos realizados com maior tempo de nucleação (como os experimentos deste trabalho) apresentam taxa de nucleação maior que a reportada.

Além disso, a determinação da densidade de cristais por volume se mostrou bastante sensível à qualidade das micrografias obtidas e às medidas dos tamanhos dos cristais obtidos, principalmente para longos tempos de tratamento, quando a densidade de cristais é alta e o tamanho dos cristais é pequeno.

Os dados obtidos neste trabalho por si só já ajudam a avançar no conhecimento sobre a nucleação de cristais. Aqui se encontram medidas de viscosidade, taxa de nucleação e tempo de indução para o mesmo batch de LS2 na mesma faixa de temperatura. Além de medidas de calorimetria diferencial (DSC) e espectroscopia por infravermelho (FTIR) que complementam a caracterização. Isso permite uma análise mais “limpa” dos processos de nucleação e crescimento de cristais.

Tendo em mente as considerações acima, o texto dá continuidade a discussão se focando nos objetivos traçados para este trabalho (apresentados na Seção 3).

6.1 Comparação entre os dados experimentais deste trabalho e da literatura (objetivo 1)

Um objetivo deste trabalho é comparar as taxas de nucleação de cristais (no estado estacionário) em torno de T_{max} obtidas neste trabalho com tempos de tratamento significativamente maiores que os reportados na literatura.

A análise apresentada na Seção 5.7 mostrou que a suposição aqui avaliada tem fundamento, já que as taxas de nucleação e os tempos de indução obtidos pelos métodos convencionais variam consideravelmente conforme se avança no tempo de tratamento de nucleação para as temperaturas abaixo de T_{max} e se agravam conforme a temperatura de tratamento é reduzida.

Para o ajuste utilizando a equação de Collins-Kaschiev os valores de I_{st} e τ apresentaram boa consistência para temperaturas de 455°C e 471°C, quando o tempo de tratamento ultrapassou 10τ . Entretanto, para as temperaturas de 440°C e 430°C os valores não apresentaram convergência clara mesmo chegando a 8τ no tempo de tratamento. Assim, não foi possível se determinar com precisão um tempo de tratamento mínimo para que os valores medidos de I_{st} e τ atinjam o estado estacionário nestas temperaturas. Se supusermos que este parâmetro é independente da temperatura de nucleação, então é esperada a condição de convergência próxima a 10τ .

Para os ajustes utilizando a equação de SH, a incerteza de τ é substancial, dificultando a análise. Mesmo assim, os dados apresentam grande similaridade com os obtidos por CK. No entanto, quando a equação CK é considerada, os dados parecem apontar para uma convergência dos valores a partir de 8τ de tratamento. Entretanto, para a temperatura de 440°C para a nucleação e 530°C para o crescimento para o Vidro 2, os dados superaram 10τ e não apresentaram convergência clara.

Quanto aos valores finais encontrados, as duas equações utilizadas (CK e SH) mostraram valores muito próximos para as taxas de nucleação e para os tempos de indução. A maior diferença vista foi no τ referente a cada equação.

Como visto anteriormente, o t_{ind} de Shneidman compreende τ e t_i (Equação 2.16) enquanto o t_{ind} de Collins-Kaschiev leva em conta apenas τ (Equação 2.12). O valor de t_{ind} em ambas equações é muito similar, o que é um fato interessante e que indica uma relação entre as duas equações.

Entretanto, as incertezas nos parâmetros de ajuste da equação de SH são consideravelmente maiores. Isto se deve a presença de um parâmetro de ajuste a mais em comparação com a equação de CK.

Com os resultados obtidos, conclui-se que a equação de CK é mais apropriada para obter valores de I_{st} , já que não observamos diferença estatística neste valor e os erros são menores quando a equação de CK é utilizada.

Já para uma análise dos tempos de indução, a equação de SH é a mais completa para analisar dados obtidos por tratamento duplo. Isto pois ela separa o tempo de indução para a nucleação do tempo de incubação que depende da temperatura de desenvolvimento. Contudo, como já foi dito, com um parâmetro de ajuste extra, a incerteza no tempo de indução é maior, requerindo a coleta de mais pontos experimentais para reduzir esta incerteza.

Comparando diretamente os dados finais obtidos para I_{st} e τ com os reportados na literatura (Figuras 6.1 e 6.2), constata-se que os valores de I_{st} encontrados aqui são maiores que os da literatura, e a T_{max} se apresenta deslocada para temperaturas menores (em torno de 445°C, 10°C abaixo do valor reportado) para ambos vidros. A princípio especulamos que poderia ser efeito de água estrutural presente no vidro (Seção 2.2.5), porém a quantidade determinada não é considerada suficiente e discrepâncias similares não foi observadas nos valores de viscosidade e taxa de crescimento de cristais.

Assim, mesmo com alguma influência da água nas taxas de nucleação, é possível que a diferença observada neste trabalho possa ser devido aos tempos de tratamento mais longos aqui utilizados. Como visto na análise acima, as taxas geralmente aumentam quando se avança no tempo de tratamento, podendo então ser a principal causa desta discrepância.

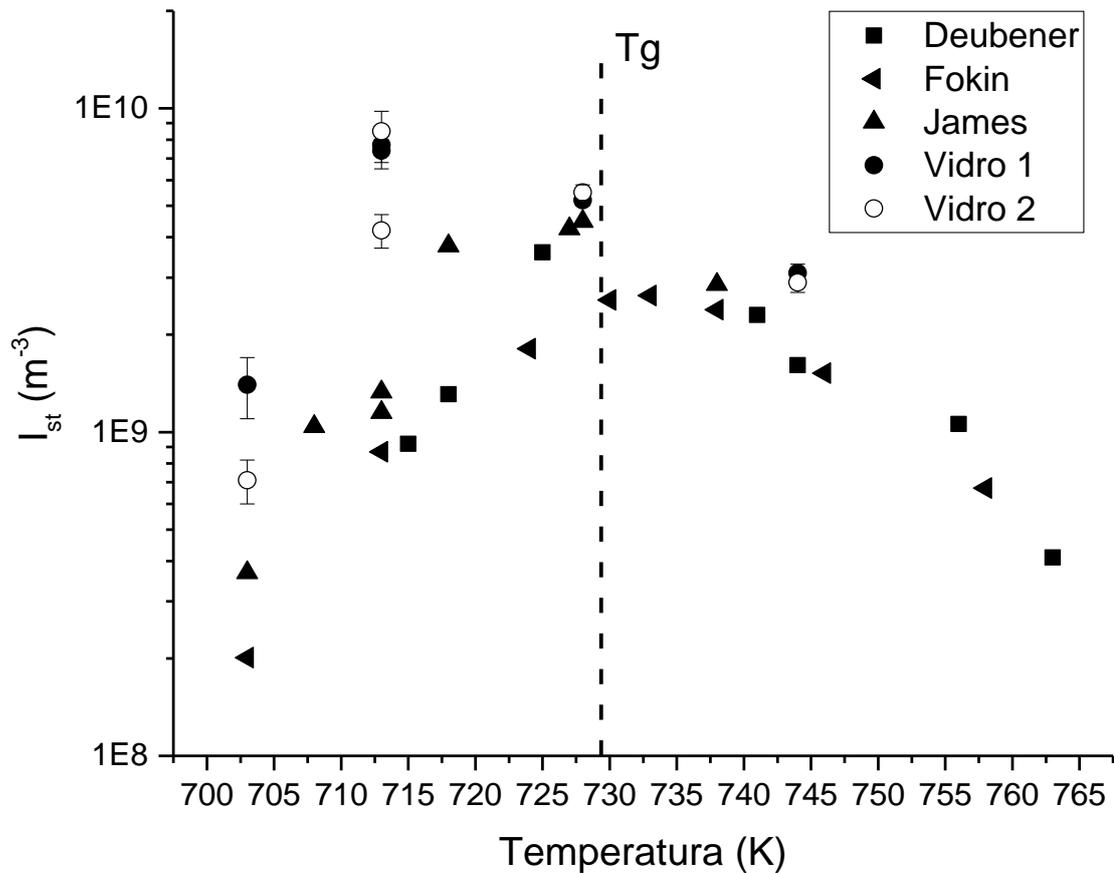


Figura 6.1 - Taxas de nucleação experimentais (CK) deste trabalho e da literatura.

Já os tempos de indução encontrados por CK se mostraram próximos aos da literatura para a maioria dos tratamentos. Apenas para o Vidro 1 em $T_n=455^\circ\text{C}$ e para o Vidro 2 $T_n=440^\circ\text{C}$ e $T_d=630^\circ\text{C}$ os tempos de indução encontrados diferem bastante da literatura, provavelmente devido a algum problema no ajuste da equação de CK.

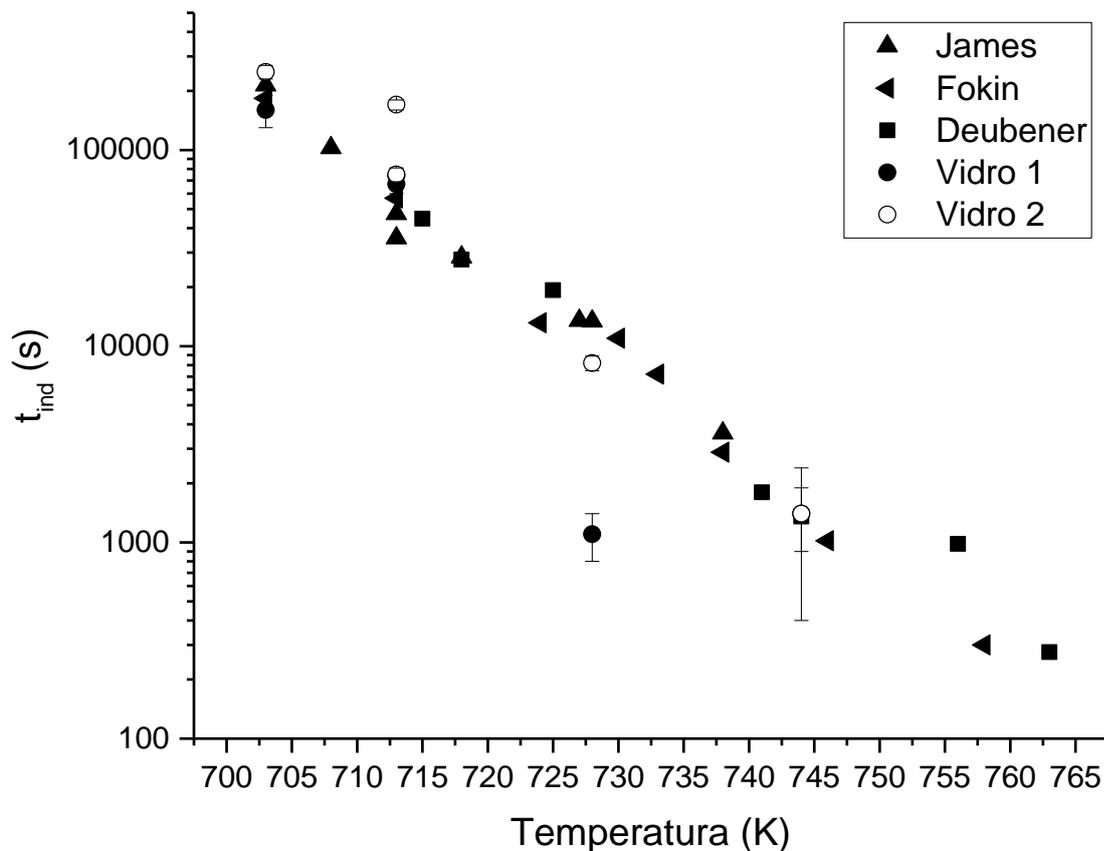


Figura 6.2 - Tempos de indução experimentais (CK) e da literatura.

6.2 Tempo de indução intrínseco (objetivo 2)

Outro objetivo deste trabalho consiste em obter um tempo de indução intrínseco ao fenômeno da nucleação de cristais. O tempo de indução obtido pela equação de Collins-Kashchiev aplicada em dados obtidos pelo método de Tamman (tratamento duplo) são influenciados pela temperatura de desenvolvimento utilizada, como discutido na Seção 2.2.6. Entretanto, não foi possível a realização de um experimento em estágio simples, o que permitiria a obtenção de um tempo de indução sem a interferência do tratamento de crescimento. Com isso, não foi possível quantificar a influência da temperatura de desenvolvimento no tempo de indução pelo ajuste de CK aos dados. Neste contexto, a equação de Shneidman é uma possível alternativa para a

realização deste objetivo, uma vez que ela discrimina o tempo de incubação do tempo de indução intrínseco do fenômeno.

Os resultados apresentados na Seção 5.5 mostraram, para o Vidro 1, taxas de nucleação e tempos de indução intrínsecos são estatisticamente iguais nestes tratamentos com T_d diferentes. O que é um resultado esperado.

Já para o Vidro 2 houve diferença significativa entre os tempos de indução encontrados para cada T_d utilizada. Entretanto, também foi observada uma diferença significativa entre as taxas de nucleação, o que não era um resultado esperado, visto que a taxa de nucleação para o estado estacionário não deve depender da temperatura de desenvolvimento utilizada.

Infelizmente, estes dois resultados são contraditórios e, efetivamente, inconclusivos. Desta forma, este objetivo particular deste trabalho permanece não resolvido.

6.3 Verificar a existência do descolamento entre experimento e CNT (objetivo 3)

Aplicando os dados experimentais obtidos com as equações de ajuste e a viscosidade medida foi possível testar a CNT e avaliar se o prolongamento do tempo de nucleação aproxima os dados experimentais da curva calculada para temperaturas abaixo de T_{max} .

Para o teste utilizando a energia superficial constante a CNT falhou em descrever a taxa de nucleação apenas para a menor temperatura utilizada (430°C). É importante salientar que, apesar desta falha ter ocorrido mesmo com tempos de tratamentos tão longos, ela ocorreu em temperaturas bem mais baixas do que antecipado. Normalmente este descolamento entre experimento e teoria é observado logo abaixo de T_{max} . Como visto na Seção 5.7 o tratamento em $T_n=430^\circ\text{C}$ foi o que atingiu menor tempo de tratamento em

relação a τ . Assim, ainda é possível que o descolamento seja decorrente do não atingimento do estado estacionário. Por outro lado, vimos que a T_{\max} encontrada (em torno de 445°C) está deslocada cerca de 10°C para baixo, não sendo, portanto, tão próxima da T_g do vidro (454°C) como reportado na literatura. Portanto, não descartamos a possibilidade de que o descolamento em 430°C seja um reflexo da menor T_{\max} do vidro.

A conclusão acima não se altera quando este problema é estudado do ponto de vista da dependência da energia superficial com a temperatura. Isto é, as duas análises (com σ constante e com $\sigma(T)$) resultam no descolamento entre teoria e dados experimentais na menor temperatura estudada.

7 CONCLUSÃO

Utilizando dois vidros de mesma composição nominal, dissilicato de lítio, realizamos inúmeros experimentos para se determinar a densidade de cristais obtida através do método de Tammann (tratamento duplo) para temperaturas de nucleação em torno de T_{max} . Foi possível ajustar as equações de Collins-Kashchiev e de Shneidman a estes dados para se obter as taxas de nucleação de cristais e os tempos de indução do fenômeno para cada temperatura de nucleação. A partir destes resultados foi possível constatar que o tempo de tratamento tem influência significativa nas magnitudes encontradas para esses parâmetros.

Quanto a influência da temperatura de desenvolvimento na taxa de nucleação e no tempo de indução, não houve conclusão clara. Para o Vidro 1 não houve influência significativa, enquanto que para o Vidro 2 tanto a taxa de nucleação quanto o tempo de indução aumentaram com o aumento da temperatura de desenvolvimento. Com este procedimento também foi possível constatar que a equação de Shneidman é capaz de separar o tempo de incubação (tempo necessário para que os núcleos atinjam o tamanho crítico da temperatura de desenvolvimento) do tempo de indução.

Finalmente foi possível testar a teoria clássica da nucleação com os dados obtidos e verificou-se a existência do descolamento entre teoria e experimento, na temperatura mais baixa, um pouco distinto do reportado na literatura. Neste caso, a temperatura de descolamento obtida neste trabalho é menor que a reportada na literatura. Quanto à utilização da viscosidade ou do tempo de indução como fator difusional, não houve diferença significativa entre os dois métodos para a identificação do descolamento.

Ficou evidente durante a realização deste trabalho que o tempo de nucleação é um fator importantíssimo nos estudos de nucleação de cristais. Mais especificamente, os resultados obtidos mostraram claramente que, neste contexto, é necessário avaliar se a situação de estado estacionário foi ou não foi atingida, revisitando o planejamento experimental caso necessário. É

perfeitamente possível que o descolamento entre teoria e experimentos seja um artefato causado justamente pelo uso de dados que não atingiram o estado estacionário.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros serão necessários para se determinar definitivamente se o descolamento entre teoria e experimento tem origem no fato do estado estacionário não ter sido atingido. Para isso, recomenda-se a utilização de pelo menos 10τ para o tempo de tratamento de nucleação para temperaturas abaixo de T_{max} , entretanto o tempo necessário pode ser ainda maior.

Outra questão que merece maior esclarecimento é a utilização da equação de Shneidman para tratamentos de nucleação utilizando temperaturas de desenvolvimento variadas. Uma análise mais aprofundada sobre a capacidade desta equação em separar o tempo de incubação do tempo de indução para a nucleação pode ser feita através de experimentos utilizando diversas temperaturas de desenvolvimento para uma mesma temperatura de nucleação.

9 REFERÊNCIAS

- [1] M. Lomonosov and E. Laxman, "Glass Technology," *Glas. Technol. Eur. J. Glas. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 5, pp. 189–191, 2012.
- [2] J. C. Mauro and E. D. Zanotto, "Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future," *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 313–327, 2014.
- [3] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, N. S. Yuritsyn, and J. W. P. Schmelzer, "Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 26–27, pp. 2681–2714, 2006.
- [4] W. H. Zachariasen, "The Vitreous State," *J. Chem. Phys.*, vol. 3, p. 162, 1935.
- [5] P. K. Gupta, "Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 195, no. 1–2, pp. 158–164, 1996.
- [6] R. P. Sear, *Nucleation: Theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions*, vol. 19, no. 3. 2007.
- [7] D. R. Cassar, "Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de dióxido de silício e diborato de lítio.," p. 222, 2014.
- [8] J. W. P. Schmelzer, I. S. Gutzow, O. V. Mazurin, A. I. Priven, S. V. Todorova, and B. P. Petroff, *Glasses and the Glass Transition*. Wiley-VCH Verlag, 2011.
- [9] K. Matusita and M. Tashiro, "Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 11, no. 5, pp. 471–484, 1973.
- [10] P. C. Soares, E. D. Zanotto, V. M. Fokin, and H. Jain, "TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses," *J. Non. Cryst.*

- Solids*, vol. 331, no. 1–3, pp. 217–227, 2003.
- [11] L. L. Burgner and M. C. Weinberg, “Assessment of crystal growth behavior in lithium disilicate glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 279, no. 1, pp. 28–43, 2001.
- [12] E. D. Zanotto and P. F. James, “Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 74, no. 2–3, pp. 373–394, 1985.
- [13] W. Höland and G. H. Beall, *Glass-Ceramic Technology: Second Edition*, vol. 30, no. 8. 2012.
- [14] F. C. Kracek, “The Binary System $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$,” *J. Phys. Chem.*, vol. 34, no. 12, pp. 2641–2650, 1930.
- [15] K. Takahashi and T. Yoshio, “Thermodynamic Quantities of Alkali Silicates in the Temperature Range from 25°C to Melting Point,” *窯業協会誌*, vol. 81, no. 12, pp. 524–533, 1973.
- [16] F. Liebau, “Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. I. Die Kristallstruktur der Zimmertemperaturform des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,” *Acta Crystallogr.*, vol. 14, no. 4, pp. 389–395, 1961.
- [17] I. Barin, *Thermochemical data of pure substances*. 1995.
- [18] M. J. Davis and P. D. Ihinger, “Influence of hydroxyl on glass transformation kinetics in lithium disilicate melt and a re-evaluation of structural relaxation in NBS 710 and 711,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 244, no. 1, pp. 1–15, 1999.
- [19] D. S. Wiswanath, T. K. Ghosh, D. H. L. Prasad, N. V. K. Dutt, and K. Y. Rani, *Viscosity of Liquids. Theory, Estimation, Experiment, and Data*. Springer, 2007.
- [20] M. I. Ojovan, “Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from shear viscosity coefficient data,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 22–25, Oct. 2014.

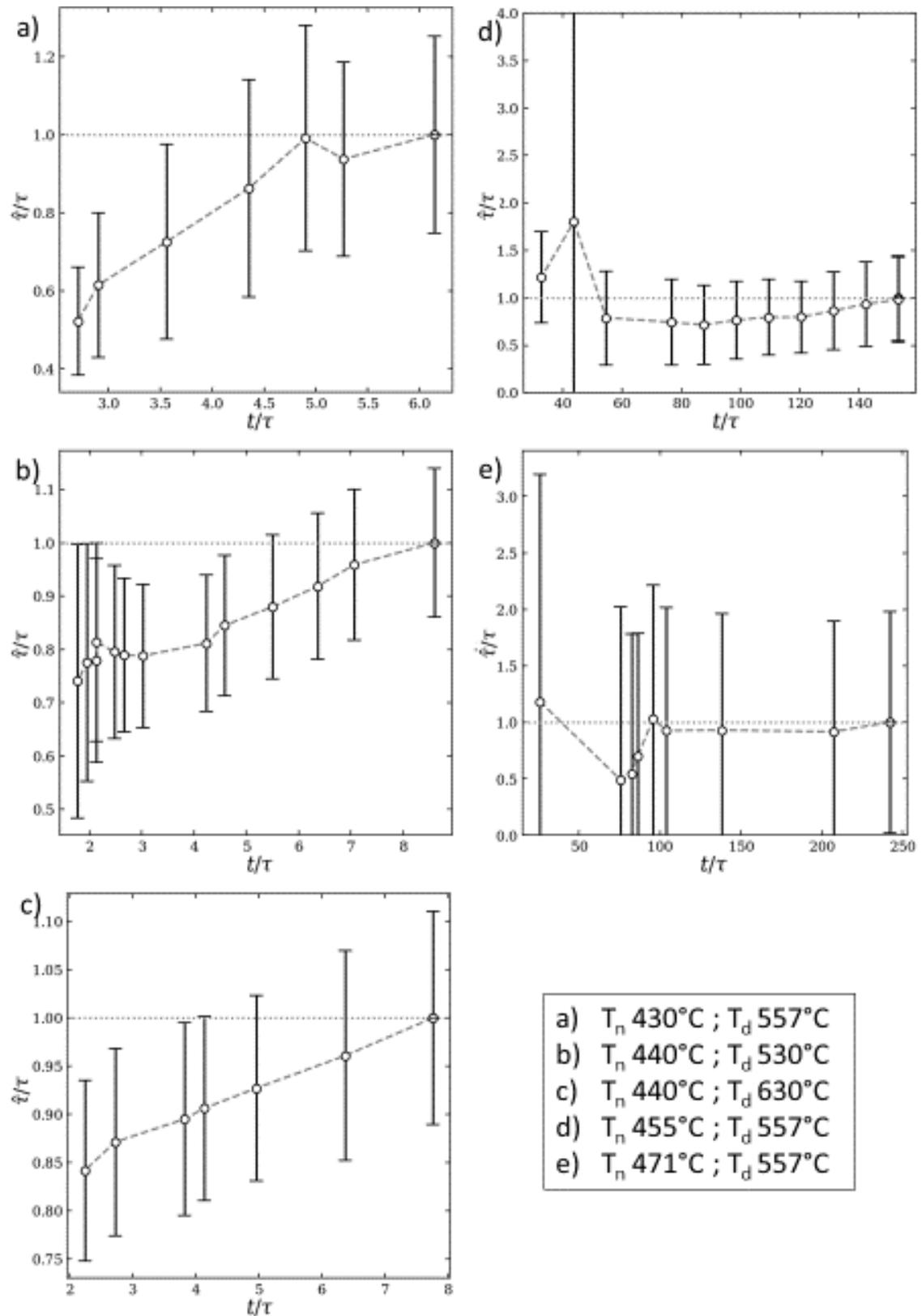
- [21] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin, "Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 6, pp. 3113–3157, 2000.
- [22] I. S. Gutzow and J. W. P. Schmelzer, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*. Springer, 2013.
- [23] M. L. F. Nascimento, V. M. Fokin, E. D. Zanotto, and A. S. Abyzov, "Dynamic processes in a silicate liquid from above melting to below the glass transition," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 19, 2011.
- [24] E. D. Zanotto and E. Müller, "A simple method to predict the nucleation mechanism in glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 130, no. 2, pp. 220–221, 1991.
- [25] C. G. K., "The Scientific Papers of J Willard Gibbs," *Nature*, vol. 75, no. 1946, pp. 361–362, 1907.
- [26] M. C. Weinberg and E. D. Zanotto, "Re-examination of the temperature dependence of the classical nucleation rate: Homogeneous crystal nucleation in glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 108, no. 1, pp. 99–108, 1989.
- [27] J. W. P. Schmelzer and A. S. Abyzov, "Crystallization of glass-forming liquids: Thermodynamic driving force," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 449, pp. 41–49, 2016.
- [28] F. C. Collins, "Time Lag in Spontaneous Nucleation Due to Non-Steady State Effects," *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 59, no. 5, pp. 404–407, 1955.
- [29] D. Kashchiev, "Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics," *Surf. Sci.*, vol. 14, no. 1, pp. 209–220, 1969.
- [30] P. F. James, "Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 73, no. 1–3, pp. 517–540, 1985.

- [31] M. Tomozawa, "Water in glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 73, no. 1–3, pp. 197–204, 1985.
- [32] H. Ebendorff-Heidepriem and D. Ehrt, "Determination of the OH content of glasses," *Glas. Ber. Glas. Sei. Technol.*, vol. 139, no. 5, pp. 139–146, 1995.
- [33] M. J. Davis, "The effect of water on the viscosity of silicate melts: A configurational entropy approach," *Geochemica Cosmochim. Acta*, vol. 63, no. 2, pp. 167–173, 1998.
- [34] C. J. R. Gonzalez-Oliver, P. S. Johnson, and P. F. James, "Influence of water content on the rates of crystal nucleation and growth in lithia-silica and soda-lime-silica glasses," *J. Mater. Sci.*, vol. 14, no. 5, pp. 1159–1169, 1979.
- [35] M. Davis, P. D. Ihinger, and A. C. Lasaga, "Influence of water on nucleation kinetics in silicate melt," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 219, pp. 62–69, 1997.
- [36] J. Deubener, R. Brückner, and M. Sternitzke, "Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 163, no. 1, pp. 1–12, 1993.
- [37] V. A. Shneidman and E. V. Goldstein, "Nucleation time lag at nano-sizes," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 18, pp. 1512–1521, 2005.
- [38] G. F. Neilson and M. C. Weinberg, "A test of classical nucleation theory: crystal nucleation of lithium disilicate glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 34, no. 1, pp. 137–147, 1979.
- [39] A. L. Greer and K. F. Kelton, "Nucleation in Lithium Disilicate Glass: A Test of Classical Theory by Quantitative Modeling," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 5, pp. 1015–1022, 1991.
- [40] P. K. Gupta, D. R. Cassar, and E. D. Zanotto, "Role of dynamic heterogeneities in crystal nucleation kinetics in an oxide supercooled liquid," *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 21, 2016.

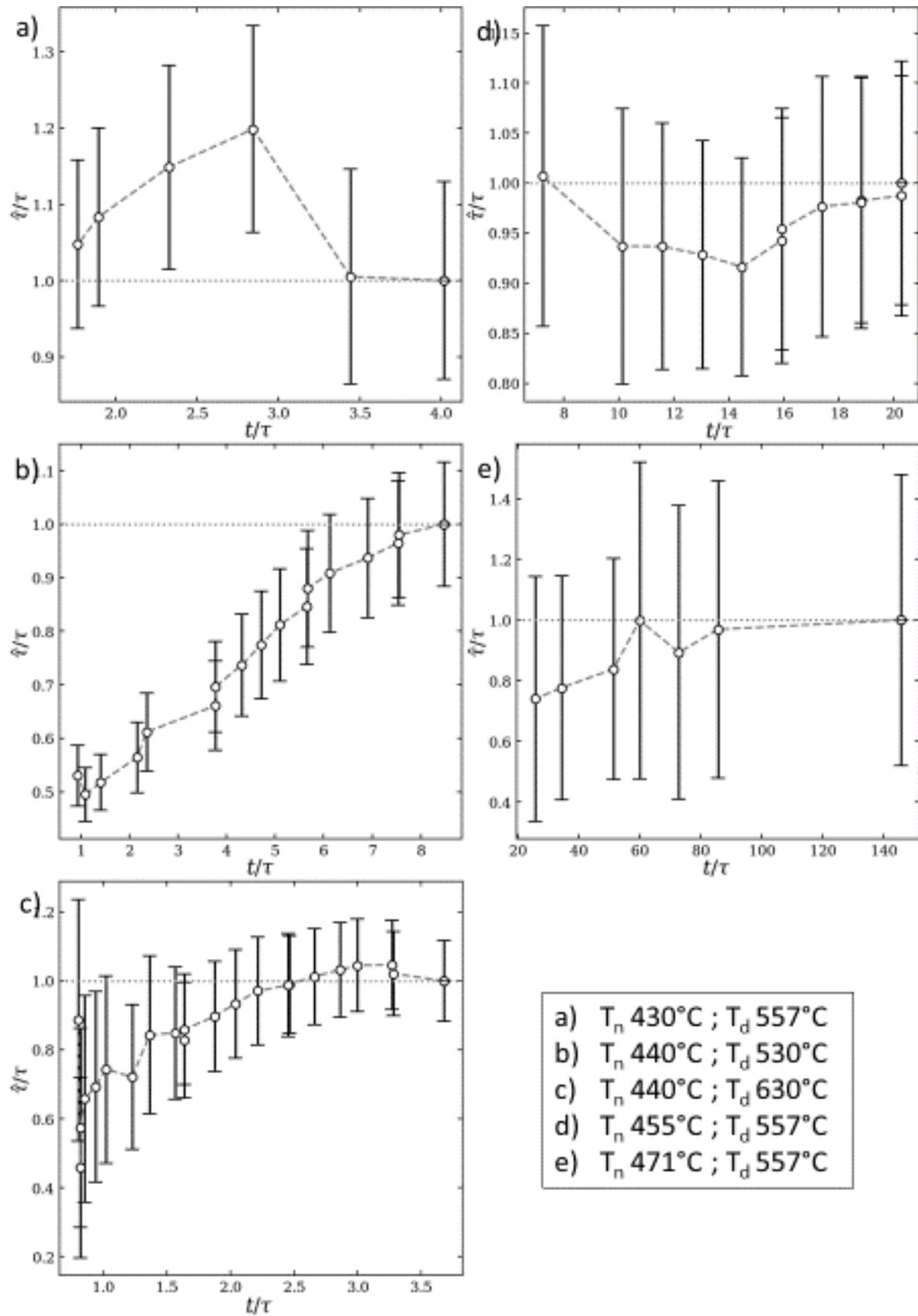
- [41] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, and J. W. P. Schmelzer, "Method to estimate crystal/liquid surface energy by dissolution of subcritical nuclei," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 278, no. 1–3, pp. 24–34, 2000.
- [42] J. Deubener, M. Montazerian, S. Krüger, O. Peitl, and E. D. Zanotto, "Heating rate effects in time-dependent homogeneous nucleation in glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 474, no. July, pp. 1–8, 2017.
- [43] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, and J. W. P. Schmelzer, "Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 321, no. 1–2, pp. 52–65, 2003.
- [44] J. O. Bockris, J. D. Mackenzie, and J. A. Kitchener, "Viscous flow in silica and binary liquid silicates," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, pp. 1734–1748, 1955.
- [45] R. DeHoff and F. Rhines, "Determination of number of particles per unit volume from measurements made on random plane sections: the general cylinder and the ellipsoid," *Trans. Met. Soc. AIME*, vol. 221, no. October, pp. 975–982, 1961.
- [46] E. D. Zanotto and P. F. James, "A theoretical and experimental assessment of systematic errors in nucleation experiments," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 124, no. 1, pp. 86–90, 1990.
- [47] P. F. James, "Kinetics of Crystal Nucleation in Silicate-Glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 73, no. 1–3, pp. 517–540, 1985.
- [48] V. M. Fokin, "Issledovanie Statsionarnoi i Nestatsionarnoi Skorosti Zarozhdeniya Kristallov v Modelnykh Steklakh Stekhiometricheskogo Sostava $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ i $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$." 1980.
- [49] G. A. Sycheva, "Homogeneous and Heterogeneous Crystal Nucleation in Photosensitive Silicate Glasses.," 1987.

APÊNDICE A

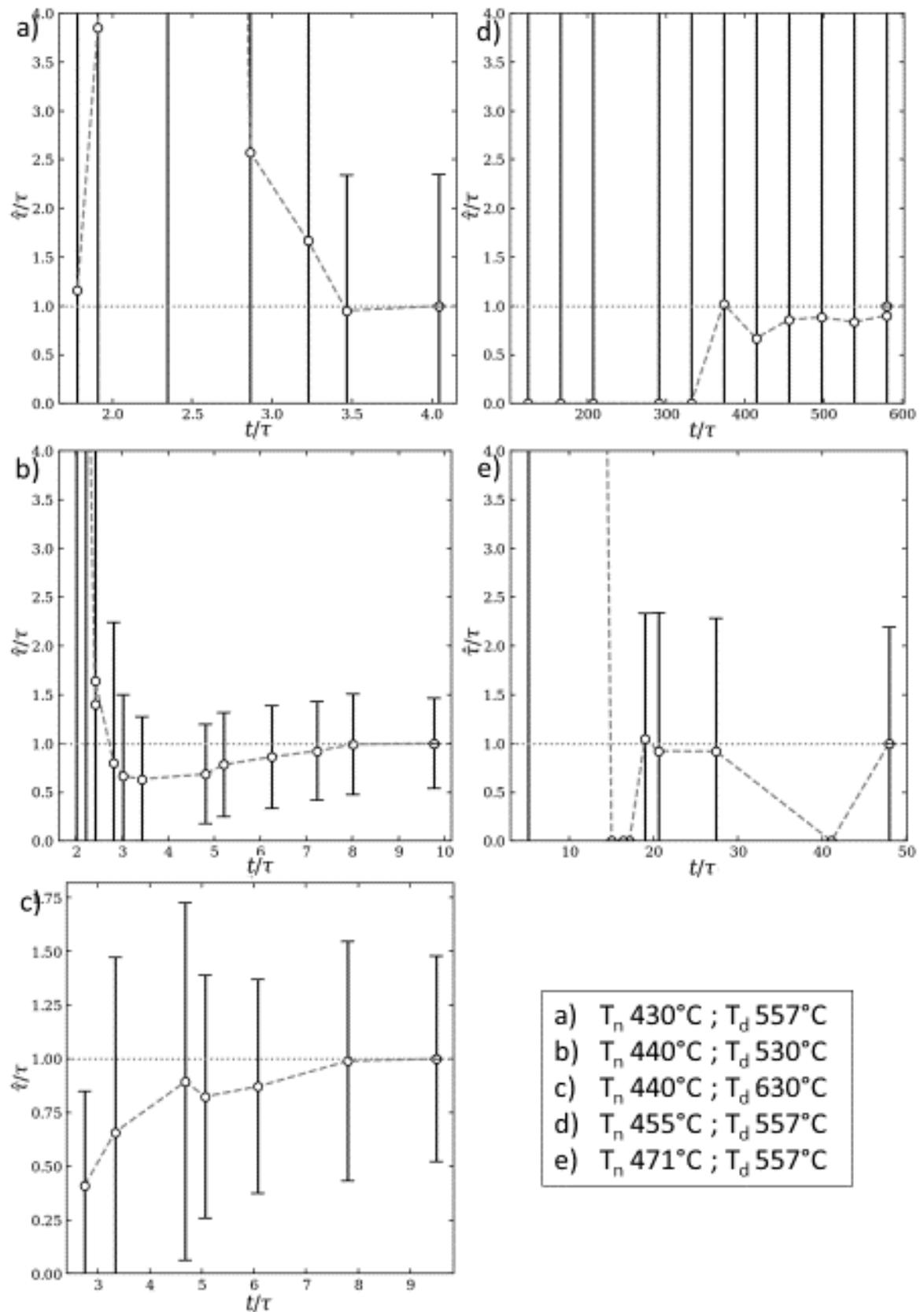
A dependência de τ com o tempo de tratamento para o Vidro 1 e ajuste de CK.



A dependência de τ com o tempo de tratamento para o Vidro 2 e ajuste de CK.



A dependência de τ com o tempo de tratamento para o Vidro 1 e ajuste de SH.



A dependência de τ com o tempo de tratamento para o Vidro 2 e ajuste de SH.

