

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

RELAXAÇÃO ESTRUTURAL DE VIDROS METASSILICATO DE CHUMBO E
DISSILICATO DE LÍTIO

Ricardo Felipe Lancelotti

São Carlos-SP
2021

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

RELAXAÇÃO ESTRUTURAL DE VIDROS METASSILICATO DE CHUMBO E
DISSILICATO DE LÍTIO

Ricardo Felipe Lancelotti

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

Agências Financiadoras: CNPq 130495/2019-0 e FAPESP 2019/15108-8

São Carlos-SP
2021

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Silvana e Minão, à minha irmã Carla, ao meu cunhado Daniel, e à minha noiva Jéssica, que me deram o suporte necessário para que eu pudesse me dedicar à esta etapa de minha formação acadêmica.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2018).



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

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Ricardo Felipe Lancelotti, realizada em 25/02/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira (USP)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Edgar D. Zanotto pela orientação e confiança depositada durante todos esses anos, desde a iniciação científica.

Ao Daniel R. Cassar por todo o tempo dedicado, mostrando os melhores caminhos na execução dos experimentos, nas análises dos resultados e por ter doado o vidro metassilicato de chumbo.

À Mariana O. C. V. Bôas por ter doado o vidro dissilicato de lítio.

Ao professor Oscar Peitl que consertou o refratômetro, adaptou o viscosímetro para as medidas de alta viscosidade, e por ter participado da banca de qualificação.

À professora Ana Candida M. Rodrigues pelas sugestões nas bancas de qualificação e defesa e por ter ajudado com as medidas de condutividade iônica.

Ao professor Eduardo B. Ferreira por ter participado da banca de defesa, fazendo uma revisão detalhada de cada termo teórico utilizado.

Ao professor Vladimir Fokin por ter sugerido e mostrado que era possível analisar a relaxação via medidas de temperatura de transição vítrea.

Ao pessoal do LaMaV por toda ajuda com equipamentos, análises, apresentações, etc. Em especial, ao Vinícius pela parceria no laboratório, ouvindo, discutindo e acompanhando o passo a passo desta dissertação.

Ao pessoal da física, David V. Sampaio pela parceria, execução de experimentos, e análises da parte referente à espectroscopia Raman do PS; Thiago R. Cunha pelas diversas tardes de experimentos Raman do LS2 e ajuda com o Origin; Rafaella B. Pena pelos experimentos Raman e de análise química do PS, que inclusive geraram um trabalho publicado em conjunto.

À minha família pelo total apoio, me proporcionando concluir mais esta etapa. À minha noiva Jéssica pelo amor, companheirismo e compreensão durante o período do mestrado, ouvindo e participando de cada resultado apresentado.

Ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos (03/2019–10/2019), processo 130495/2019-0.

À FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos (11/2019–02/2021), processo 2019/15108-8.

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

RESUMO

Os vidros são termodinamicamente instáveis e relaxam espontaneamente em direção ao estado líquido super-resfriado. O tempo de relaxação varia de segundos em temperaturas acima da transição vítrea até tempos geológicos na temperatura ambiente. A relaxação da estrutura ocorre porque o sistema instável tende a diminuir sua energia interna, sendo um processo que depende da história térmica, temperatura de estudo e composição química do vidro. Durante a mudança estrutural as propriedades dos vidros mudam gradualmente, o que permite acompanhar o processo através de suas medidas. Neste trabalho, a relaxação estrutural foi estudada utilizando os vidros metassilicato de chumbo e dissilicato de lítio, através da variação temporal das seguintes propriedades: índice de refração, temperatura de transição vítrea e condutividade iônica. A equação de Kohlrausch descreveu bem todos os dados obtidos. O tempo de relaxação característico diminui exponencialmente e o expoente de Kohlrausch aumenta com o aumento da temperatura. Os tempos médios de relaxação estrutural foram comparados com os calculados pela Equação de Maxwell, que utiliza dados de viscosidade e módulo de cisalhamento. Os resultados mostraram que o tempo médio de relaxação estrutural experimental é um pouco maior, mas próximo do calculado via viscosidade de equilíbrio. As curvas de relaxação são reprodutíveis e acumulativas com o tempo de tratamento isotérmico, mas com diferentes cinéticas dependendo da história térmica das amostras. Quando comparadas as três propriedades analisadas, o início da relaxação ocorre mais rápido via condutividade iônica do que via índice de refração, que por sua vez, é mais rápido do que via temperatura de transição vítrea. Entretanto, é o inverso para relaxar 99 % (revelando diferenças no expoente de Kohlrausch). Experimentos de espectroscopia Raman não identificaram mudanças significativa da população de espécies Q^n após a relaxação, mas mostraram uma pequena cristalização das amostras tratadas por períodos relativamente longos abaixo da transição vítrea.

Palavras-chave: Vidros; Relaxação estrutural; Metassilicato de chumbo; Dissilicato de lítio.

ABSTRACT

STRUCTURAL RELAXATION OF LEAD METASILICATE AND LITHIUM DISILICATE GLASSES

Glasses are thermodynamically unstable and spontaneously relax towards the supercooled liquid state. The relaxation time varies from seconds at temperatures above the glass transition to geological times at room temperature. Structural relaxation occurs because the unstable system tends to decrease its free energy. It is a process that depends on the thermal history, temperature of interest, and chemical composition of the glass. The glass properties change gradually with structure changes, which allows following the process through their measurements. In this work, structural relaxation of lead metasilicate and lithium disilicate glasses was studied by measuring the refractive index, glass transition temperature, and ionic conductivity over time of isothermal treatment. The Kohlrausch equation described well the experimental data. The characteristic relaxation time exponentially decreases, and the Kohlrausch exponent increases when the temperature increases. The average structural relaxation times were compared with that calculated by the Maxwell equation, which uses viscosity and shear modulus data. The results showed that the average structural relaxation time is slightly longer but close to that calculated via equilibrium viscosity. The relaxation curves are reproducible and cumulative with the time of isothermal heat treatment, but with different kinetics depending on the samples' thermal history. When the three properties analyzed are compared, the beginning of relaxation is faster via ionic conductivity than via refractive index, which in turn, is faster than via glass transition temperature. However, it is the opposite for relaxing 99 % (revealing differences in the Kohlrausch exponent). Raman spectroscopy experiments did not identify significant changes after relaxation in the Q^n species population, but they showed a small crystallization of the samples treated for relatively long periods below the glass transition.

Keywords: Glasses; Structural relaxation; Lead metasilicate; Lithium disilicate.

PUBLICAÇÕES

ARTIGOS CIENTÍFICOS

- PENA, R.B.; SAMPAIO, D.V.; LANCELOTTI, R.F.; CUNHA, T.R.; ZANOTTO, E.D.; PIZANI, P.S. In-situ Raman spectroscopy unveils metastable crystallization in lead metasilicate glass. **Journal of non-crystalline solids**, v. 546, p. 120254, 2020 (doi:10.1016/j.jnoncrysol.2020.120254).
- LANCELOTTI, R.F.; CASSAR, D.R.; NALIN, M.; PEITL, O.; ZANOTTO, E.D. Is the Structural Relaxation of Glasses Controlled by Equilibrium Shear Viscosity? **Journal of the American Ceramic Society**, 2021 (doi:10.1111/jace.17622).
- LANCELOTTI, R.F.; CASSAR, D.R.; ZANOTTO, E.D. Comparison of structural relaxation through changes in the three glass' properties. **Journal of the American Ceramic Society**, 2021 (in preparation).

EVENTOS

- LANCELOTTI, R.F.; CASSAR, D.R.; ZANOTTO, E.D. Structural relaxation kinetics of lead metasilicate glass. In: **I Simpósio de Pesquisa e Inovação em Materiais Funcionais**. Apresentação em pôster. Anais do evento. São Carlos-SP. Maio, 2019.
- LANCELOTTI, R.F.; SAMPAIO, D.V.; CASSAR, D.R.; PIZANI, P.S.; ZANOTTO, E.D. Transformações de fases metaestáveis na vitrocerâmica metassilicato de chumbo: novos insights sobre as fases Low e Hexagonal. In: **XXI Congresso dos Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais do Mercosul**. Apresentação oral. Anais do evento. Ponta Grossa-PR. Julho, 2019.
- LANCELOTTI, R.F.; CASSAR, D.R.; ZANOTTO, E.D. Refractive index evaluation of structural relaxation kinetics of oxide glasses. In: **4th**

International Workshop on Glass & Entropy (apresentação em pôster).
Book of Abstracts. Jena, Alemanha. Setembro, 2019.

- LANCELOTTI, R.F.; CASSAR, D.R.; ZANOTTO, E.D. Structural relaxation of lead metasilicate and lithium disilicate glasses. In: **XII Brazillian Symposium on Glass and Related Materials** (apresentação oral). Book of Abstracts. Lavras-MG. Outubro, 2019.
- CERRUTI, M.P.; LANCELOTTI, R.F.; ZANOTTO, E.D. Structural relaxation of a Soda-Lime-Silica glass via refractive index. In: **XII Brazillian Symposium on Glass and Related Materials** (apresentação em pôster). Book of Abstracts. Lavras-MG. Outubro, 2019.
- LANCELOTTI, R.F.; CASSAR, D.R.; ZANOTTO, E.D. Structural relaxation of lithium disilicate glass. A comparison of two properties through simultaneous heat treatments. In: **22º Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais**. Apresentação oral. Anais do evento. São Carlos-SP. Outubro, 2020.
- LANCELOTTI, R.F.; CASSAR, D.R.; ZANOTTO, E.D. Novos insights sobre relaxação estrutural muito abaixo da transição vítrea. In: **64º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Apresentação oral. Anais do evento. Águas de Lindóia-SP. Dezembro, 2020.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Vidros.....	5
2.1.1 Transição vítrea e temperatura fictícia	7
2.1.2 Estrutura vítrea.....	9
2.1.3 Habilidade de formar vidros	14
2.2 Relaxação estrutural	15
2.2.1 Diferenças entre relaxação estrutural e de tensões.....	16
2.2.2 Dependência da temperatura fictícia.....	16
2.2.3 Equações que descrevem o fenômeno.....	19
2.2.4 Comparação entre tempos médios de relaxação.....	21
2.2.5 Mecanismo em escala atômica	23
2.3 Viscosidade.....	23
2.4 Índice de refração	25
2.5 Condutividade iônica.....	26
2.6 Materiais de interesse	28
2.6.1 Metassilicato de chumbo.....	28
2.6.2 Dissilicato de Lítio	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Síntese dos vidros.....	31
3.2 Caracterização dos materiais.....	31
3.2.1 Análise química.....	31

3.2.2	Análise térmica.....	32
3.3	Medidas de viscosidade de equilíbrio	32
3.4	Medidas do índice de refração	33
3.5	Medidas da temperatura de transição vítrea.....	34
3.6	Medidas de condutividade iônica	35
3.7	Acompanhamento da relaxação estrutural.....	36
3.8	Medida de difração de raios-X	37
3.9	Medidas de espectroscopias Raman	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Metassilicato de chumbo.....	39
4.1.1	Caracterização química e térmica.....	39
4.1.2	Relaxação estrutural via variação de índice de refração.....	40
4.1.3	Relaxação via equação de Maxwell	43
4.1.4	Comparação entre os tempos médios de relaxação	46
4.1.5	Investigação de mudanças estruturais.....	47
4.2	Dissilicato de lítio	50
4.2.1	Caracterização térmica	50
4.2.2	Relaxação estrutural via variação de índice de refração.....	50
4.2.3	Relaxação estrutural via variação de T_g	59
4.2.4	Relaxação estrutural via variação de condutividade iônica.....	62
4.2.5	Comparação da cinética de relaxação das propriedades analisadas ...	64
4.2.6	Comparação entre os tempos médios de relaxação	68
4.2.7	Investigação da cristalização concorrente com a relaxação estrutural .	69
5	CONCLUSÕES.....	73
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
	APÊNDICE A — Valores experimentais de índice de refração do PS	85
	APÊNDICE B — Curvas de penetração de um indentador no PS para a determinação da viscosidade.....	87
	APÊNDICE C — Ajuste de gaussianas na região de alta frequência dos espectros Raman do PS	91
	APÊNDICE D — Valores experimentais de índice de refração do LS2.....	93

APÊNDICE E — Curvas de DSC do LS2.....	99
APÊNDICE F — Valores experimentais de resistividade e condutividade iônica do LS2.....	109
ANEXO A — Textos em inglês das definições de vidros	111

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1: Comparação da relaxação estrutural de dois vidros para diferentes propriedades na região de transição vítrea [19], onde T é a temperatura do experimento, τ é o tempo médio de relaxação e β é o expoente da equação de Kohlrausch.	3
Tabela 4.1: Dados experimentais de viscosidade obtidos para o PS.....	44
Tabela 4.2: Parâmetros de ajuste da equação de Kohlrausch, $n^\infty - n_0$, τk (em s), e β juntos com o tempo necessário para relaxar 99 %, $\tau_{99\%}$ (em s). Valores obtidos para o LS2 em três temperaturas, abaixo da T_f inicial de 720 K, utilizando duas amostras em cada temperatura.	56
Tabela 4.3: Parâmetros de ajuste da equação de Kohlrausch e tempo necessário para relaxar 99 %. Valores obtidos para o LS2 por três propriedades na temperatura de $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$	66
Tabela 4.4: Parâmetros de ajuste da equação de Kohlrausch e tempo necessário para relaxar 99 %. Valores obtidos para o LS2 pela variação de índice de refração e temperatura de transição vítrea na temperatura de $T_f - 35 \text{ K} = 685 \text{ K}$	68

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1: Diagrama Propriedade–Temperatura para um líquido em processo de resfriamento. O eixo de propriedade é apenas ilustrativo, uma vez que propriedades como volume, condutividade iônica, entalpia, e capacidade calorífica, em geral, diminuem com a diminuição de temperatura. Entretanto, índice de refração, densidade, viscosidade e resistividade elétrica, por exemplo, aumentam com a diminuição de temperatura.	8
Figura 2.2: Esquema bidimensional para as estruturas (a) cristalina e (b) vítrea de um óxido, como por exemplo SiO_2 , onde os círculos pretos indicam os átomos de silício e os brancos os oxigênios. Imagem adaptada de [34]. Note que a ordem a curtas distâncias (Si–O) e (O–O) é preservada no vidro.	10
Figura 2.3: Imagens de MET com resolução atômica de uma amostra de sílica. As escalas são de 2 nm. Projeções em duas dimensões das estruturas predominantemente (a) cristalina, (b) mista e (c) vítrea. Imagem retirada de [35].	11
Figura 2.4: Esquema combinado com uma imagem de MET, evidenciando o acordo entre o modelo de estrutura não cristalina proposto por Zachariasen em 1932 e a imagem dos átomos presentes na estrutura de SiO_2 . Os círculos verdes indicam os átomos de silício e os vermelhos os oxigênios. Imagem retirada de [35].	12
Figura 2.5: Esquema bidimensional para a estrutura atômica de um vidro soda-cal-sílica destacando os BO que se ligam aos átomos formadores da rede vítrea e os NBO ligados aos cátions modificadores de rede. Imagem adaptada de [39].	13
Figura 2.6: Analogia mecânica para a estabilidade termodinâmica entre (a) vidro, (b) LSR e (C) cristal. Imagem adaptada de [24].	15
Figura 2.7: Viscosidade de uma fibra de vidro comum, tipo soda-cal-sílica em função do tempo de tratamento isotérmico em 759,7 K. Dados da literatura [7].	17
Figura 2.8: Índice de refração em função do tempo de tratamento isotérmico de um vidro borossilicato em (a) 773 K e (b) 823 K. Dados da literatura [8].	18

Figura 2.9: Densidade em função do tempo de tratamento isotérmico. (a) Borossilicato em 793 K, com eixo mostrando a variação da temperatura fictícia. (b) Soda-cal-sílica em 803 K. Dados da literatura [9,45].	19
Figura 2.10: Parâmetro de relaxação em função do tempo, calculado para $\tau k = 10$ s e diferentes valores de β .	20
Figura 2.11: Dependência com a temperatura dos tempos médios de relaxação (a) estrutural e de cisalhamento para 5P4E ($T_g = 250$ K), e (b) estrutural, de cisalhamento e de tensões para o vidro Corning Jade [®] ($T_g = 1075$ K). Dados da literatura [19,44].	22
Figura 2.12: Esquema de viscosidade versus $1/T$ mostrando que em temperaturas menores do que T_f existem as viscosidades isoestrutural e de equilíbrio. A seta azul representa a viscosidade de não-equilíbrio durante o processo de relaxação estrutural em T_1 .	24
Figura 2.13: Diagrama de Nyquist obtido por EIC.	27
Figura 2.14: Viscosidades de equilíbrio e isoestrutural do PS. Dados obtidos por diferentes autores para uma ampla faixa de viscosidades [65–71]. A faixa de T_g é a mais comum reportada na literatura para o PS [63].	29
Figura 2.15: Viscosidade de equilíbrio do LS2. Dados obtidos por diferentes autores para as faixas de baixa e alta viscosidades [73–81]. A faixa de T_g é a mais comum reportada na literatura para o LS2 [63].	30
Figura 3.1: Representação esquemática do refratômetro com uma amostra.	34
Figura 3.2: Influência da taxa de aquecimento nas curvas de DSC do LS2. Curvas obtidas utilizando uma única amostra, com taxas de aquecimento de 1–20 K/min, onde 20 K/min teve a maior influência no desvio da linha base.	35
Figura 4.1: Curva de DSC do PS para as determinações de $T_{g,10K/min}$, T_c e T_i .	40
Figura 4.2: Índice de refração do PS, medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo de tratamentos isotérmicos em cinco temperaturas. Os símbolos preenchidos representam os valores de índice de refração medidos em $t = 0$ s. As linhas contínuas são as regressões obtidas com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 % do modelo.	41
Figura 4.3: Parâmetros obtidos dos ajustes da equação de Kohlrausch para o PS. (a) Índice de refração inicial, após tratamentos isotérmicos em 676 K por	

4 h, (b) expoente de Kohlrausch, (c) índice de refração em equilíbrio na temperatura do experimento, e (d) tempo de relaxação característico. As linhas contínuas são as regressões lineares e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 %.....	42
Figura 4.4: Tempo médio de relaxação estrutural do PS.	43
Figura 4.5: Dados de viscosidade de cisalhamento de equilíbrio medidos neste trabalho combinados com dados da literatura para o PS [66–71]. As regressões com os modelos AM, VFT, e MYEGA foram feitas usando todos os dados. As incertezas dos dados medidos neste trabalho são menores do que o tamanho dos símbolos.	44
Figura 4.6: Dados de viscosidade de cisalhamento de equilíbrio e isoestrutural [65]ão de Arrhenius. As linhas tracejadas cinzas indicam as bandas de confiança de 95 %.....	45
Figura 4.7: Tempo médio de relaxação do PS obtido pela equação de Maxwell.	46
Figura 4.8: (a) Comparação entre os tempos médios de relaxação do PS, medido experimentalmente através de índice de refração (relaxação estrutural) e calculado a partir da equação de Maxwell com dados de viscosidade e módulo de cisalhamento (relaxação de cisalhamento). (b) Zoom em temperaturas próximas de T_f	47
Figura 4.9: Espectros Raman do PS medidos em temperatura ambiente antes e depois da relaxação estrutural em $T_f - 25$ K. (a) Medidas de duas regiões da amostra após fixar a T_f inicial em 676 K por 4 h. (b) Medidas em quatro regiões, após o tempo de tratamento isotérmico de 16 dias e 15 h em 651 K.....	48
Figura 4.10: (a) Ajuste de gaussianas na região de alta frequência de um espectro Raman do PS. Região 4 da amostra tratada termicamente em 651 K. (b) Variação da população de Q^n para o PS depois do experimento de relaxação estrutural em $T_f - 25$ K.	49
Figura 4.11: Curva de DSC do LS2 para as determinações de $T_{g,10K/min}$, T_c e T_i	50
Figura 4.12: Índice de refração do LS2, medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo de tratamentos isotérmicos em (a) $T_f - 25$ K = 695 K e (b)	

$T_f + 25 \text{ K} = 720 \text{ K}$. Os símbolos preenchidos representam os valores de índice de refração medidos na T_f inicial. As linhas contínuas são as regressões obtidas com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 % do modelo.	51
Figura 4.13: Índice de refração do LS2, medidos em temperatura ambiente. (a) Amostra_1, medidos no refratômetro R1. (b) Amostra_1, medidos no refratômetro R2. (c) Amostra_2, medidos no refratômetro R2. (d) Amostra_3, medidos no refratômetro R2. Os símbolos completamente preenchidos representam os valores de índice de refração medidos na T_f inicial. As linhas contínuas são as regressões obtidas com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 % do modelo.	52
Figura 4.14: Índice de refração do LS2 em função do tempo. Dez curvas medidas abaixo de T_f . Os símbolos completamente preenchidos representam os valores de índice de refração medidos na T_f inicial de 720 K. As linhas contínuas são as regressões obtidas com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 % do modelo.	53
Figura 4.15: Variação do índice de refração do LS2 em função do tempo. Dez curvas medidas abaixo da T_f inicial de 720 K. As linhas contínuas são as regressões obtidas com o modelo Kohlrausch.	54
Figura 4.16: Parâmetros obtidos dos ajustes da equação de Kohlrausch para o LS2 via mudanças de índice de refração com T_f inicial de 720 K. (a) Variação do índice de refração de equilíbrio e inicial, (b) expoente Kohlrausch, (c) tempo de relaxação característico, e (d) tempo necessário relaxar 99 %. As linhas contínuas são regressões lineares e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 %.....	54
Figura 4.17: Variação do índice de refração do LS2 em função do tempo. Experimentos utilizando duas amostras diferentes em $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$, $T_f - 20 \text{ K} = 700 \text{ K}$, e $T_f - 25 \text{ K} = 695 \text{ K}$. As linhas contínuas são regressões obtidas com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 % do modelo.	55

- Figura 4.18: Índice de refração do LS2 em função do tempo, em $T_f - 25 \text{ K} = 695 \text{ K}$ usando a amostra_2. A linha contínua e as tracejadas são obtidas pela regressão com o modelo Kohlrausch..... 57
- Figura 4.19: Índice de refração do LS2 em função do tempo, em $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$ usando a amostra_3. A linha contínua e as tracejadas são obtidas pela regressão com o modelo Kohlrausch..... 58
- Figura 4.20: Índice de refração do LS2 em função do tempo, em $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$ e $T_f + 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$ usando a amostra_3. Eixo do tempo em escala (a) logarítmica e (b) linear. As linhas contínuas e tracejadas são obtidas pelas regressões com o modelo Kohlrausch..... 59
- Figura 4.21: Relaxação estrutural do LS2 através de medidas da temperatura de transição vítrea ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em três temperaturas. Os símbolos preenchidos representam os valores de T_g medidos em $t = 0 \text{ s}$. As linhas contínuas são as regressões obtidas com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 %. 60
- Figura 4.22: Parâmetros obtidos dos ajustes da equação de Kohlrausch para o LS2 via mudanças de T_g . (a) T_g inicial, após tratamentos isotérmicos em 720 K por 4 h, (b) expoente de Kohlrausch, (c) T_g em equilíbrio na temperatura do experimento, e (d) tempo de relaxação característico. As linhas contínuas são as regressões lineares e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 %. 61
- Figura 4.23: Diagrama de Nyquist para o LS2. Todos os dados foram obtidos a 308 K após certos tempos de tratamento isotérmico em 705 K. 62
- Figura 4.24: Condutividade iônica do LS2, medida em 308 K em função do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 705 K. O símbolo preenchido representa o valor de condutividade iônica medida em $t = 0 \text{ s}$. A linha contínua é uma regressão obtida com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 % do modelo. 63
- Figura 4.25: Gráfico de Arrhenius do LS2 na T_f inicial de 720 K e na final 705 K. 64
- Figura 4.26: Relaxação do LS2 medida em $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$ através de medidas em função do tempo de (a) índice de refração com a amostra_1, (b) índice de

refração com a amostra_3, (c) temperatura de transição vítrea, e (d) condutividade iônica. As linhas em cada caso são regressões com o modelo Kohlrausch.	65
Figura 4.27: Parâmetro de relaxação em função do tempo para o LS2, calculado pela variação de índice de refração, temperatura de transição vítrea, e condutividade iônica na temperatura de $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$	66
Figura 4.28: Relaxação do LS2 medida em $T_f - 35 \text{ K} = 685 \text{ K}$ através de medidas em função do tempo de (a) índice de refração e (b) temperatura de transição vítrea. As linhas em cada caso são regressões com o modelo Kohlrausch.	67
Figura 4.29: Parâmetro de relaxação em função do tempo para o LS2, calculado pela variação de índice de refração e temperatura de transição vítrea na temperatura de $T_f - 35 \text{ K} = 685 \text{ K}$	68
Figura 4.30: Comparação entre os tempos médios de relaxação do LS2, medidos experimentalmente através da variação de $n\lambda$, T_g , e σ (relaxação estrutural) e calculado a partir da equação de Maxwell com dados de viscosidade [73–81] e módulo de cisalhamento [72] (relaxação de cisalhamento).	69
Figura 4.31: Amostras de LS2 utilizadas antes e depois dos experimentos de relaxação via variações de índice de refração e T_g	70
Figura 4.32: Difrátograma de raios-X do LS2. Amostra utilizada previamente no experimento de relaxação via variação de T_g em $T_f - 25 \text{ K} = 695 \text{ K}$	71
Figura 4.33: Espectros Raman do LS2 medidos em temperatura ambiente. <i>Vidro</i> se refere a uma amostra sem nenhum tratamento térmico; <i>Amostra_</i> T_g a uma amostra utilizada na relaxação via variação de T_g em $T_f - 25 \text{ K}$, <i>Amostra_</i> n à amostra_2 que foi utilizada na relaxação via variação de índice de refração, e <i>Cristal</i> a uma amostra que foi totalmente cristalizada via DSC até 1073 K.	72

1 INTRODUÇÃO

O senso comum é de que o vidro é um material sólido e transparente que se quebra facilmente, podendo cortar. Inicialmente é necessário deixar claro que o correto é se referenciar à vidros, no plural, já que existem mais de 400.000 composições vítreas inorgânicas estudadas na literatura [1,2] e muitas outras podem ainda ser desenvolvidas. Além disso, será mostrado adiante que a definição mais moderna indica que eles não são sólidos verdadeiros. E ainda, além dos vidros inorgânicos (conhecidos como “vidros”), há os orgânicos, poliméricos e metálicos.

Os vidros (inorgânicos) são rígidos em temperatura ambiente e têm geometria bem definida. Contudo, possuem características estruturais de líquidos, como estrutura desorganizada a longas distâncias atômicas, o que implica em um estado termodinâmico fora de equilíbrio. Por este motivo, mesmo em temperatura ambiente, os vidros mudam sua estrutura espontaneamente em direção ao estado líquido super-resfriado (LSR¹), isto é, tendendo a um estado termodinâmico de menor energia. A este fenômeno de mudança estrutural espontânea dá-se o nome de relaxação estrutural [3].

Diferentes processos de relaxação ocorrem em vidros. O fenômeno mais lento é conhecido como primário ou relaxação- α , enquanto o mais rápido se refere à relaxação secundária ou relaxação- β [4,5]. A relaxação- α envolve um rearranjo cooperativo das unidades estruturais, por exemplo, dos anéis de Si-O em vidros silicato. Em contraste, relaxação- β refere-se ao transporte atômico não coletivo [6], isto é, autodifusão de modificadores de rede, como íons alcalinos e alcalino-terrosos. Neste trabalho, a cinética de relaxação- α será estudada em detalhes.

O conhecimento detalhado da cinética e do mecanismo de relaxação é extremamente importante para a ciência e tecnologia de vidros já que estão diretamente relacionados com alívio das tensões térmicas residuais durante o recozimento, têmpera física e química, e estabilidade de vidros contra a cristalização quando aquecidos.

¹ LSR é um estado metaestável da matéria, já que é o estado líquido em temperaturas abaixo da temperatura de fusão do material.

Os processos difusionais em vidros tornam-se extremamente lentos à medida que a temperatura diminui abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g , do inglês *glass transition temperature*). Tal fato dificulta a realização de experimentos de relaxação estrutural, que podem ser realizados pela medida da variação de alguma propriedade em função do tempo em certa temperatura e pressão. Por isso, o processo de relaxação estrutural é frequentemente estudado numa região muito próxima à T_g em pressão atmosférica, como nesse trabalho. As mudanças nas propriedades são mínimas, por isso é necessário usar técnicas com boa precisão. Como exemplo, a relaxação de vidros foi acompanhada através de mudanças de viscosidade por Lillie [7]; índice de refração por Winter [8]; densidade por Ritland [9]; espectroscopia de infravermelho por Koike et al. [10]; entalpia por DeBolt et al. [11]; tensões mecânicas por Cassar [12]; condutividade iônica por Bragatto et al. [13]; espectroscopia Raman por Malfait et al. [14]; dureza por Duan [15]; etc. Além de mudanças nas propriedades com variação de temperatura, a relaxação estrutural também foi acompanhada com variação de pressão [16–18]. A relaxação estrutural foi estudada neste trabalho através da variação das propriedades de índice de refração, temperatura de transição vítrea e condutividade iônica. É recomendável estudar a relaxação de mais de uma propriedade, como foi mostrado por Moynihan et al. [19], que compararam a relaxação através de diferentes propriedades na região de transição vítrea. Os resultados para dois materiais formadores de vidros estão mostrados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Comparação da relaxação estrutural de dois vidros para diferentes propriedades na região de transição vítrea [19], onde T é a temperatura do experimento, $\bar{\tau}$ é o tempo médio de relaxação e β é o expoente da equação de Kohlrausch.

Vidro	Propriedade analisada	Em resposta à mudança em	T [K]	$\bar{\tau}(T)$ [s]	$\beta(T)$
B ₂ O ₃	Índice de refração	Temperatura	536	17000	0,83
	Entalpia	Temperatura	536	9700	0,65
	Volume	Pressão	536	6700	0,60
	Tensão cisalhamento	Deformação cisalhamento	536	1100	–
As ₂ Se ₃	Entalpia	Temperatura	450	540	0,67
	Volume	Temperatura	450	100	0,80
	Tensão cisalhamento	Deformação cisalhamento	450	45	–

Analisando os dados dessa tabela é possível observar que o tempo médio de relaxação e o expoente de Kohlrausch dependem da propriedade analisada para um mesmo material em uma temperatura fixa. Essa observação indica a necessidade de analisar a relaxação estrutural de mais de uma propriedade para avaliar se o tempo de relaxação de alguma delas é mais próximo daquele calculado pela equação de Maxwell com dados de viscosidade isoestrutural ou de equilíbrio.

Portanto, este trabalho de mestrado tem por objetivo um estudo sistemático da relaxação estrutural dos vidros metassilicato de chumbo e dissilicato de lítio em temperaturas abaixo da transição vítrea, em pressão atmosférica. O vidro metassilicato de chumbo foi escolhido por possuir dados experimentais de viscosidade isoestrutural. Enquanto que o dissilicato de lítio foi escolhido porque é uma composição cuja cinética de cristalização já foi muito estudada na literatura, possibilitando uma comparação entre as cinéticas de cristalização e relaxação em trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Vidros

Vidros são utilizados em muitas aplicações do cotidiano. Os vidros naturais já eram utilizados há milhares de anos como ferramentas e armas [20]. Esses vidros, por exemplo as obsidianas, podem ser formados através de erupções vulcânicas, quando ocorre a fusão de rochas seguida de um resfriamento rápido [21]. De maneira contraintuitiva, os vidros naturais são opacos, já que possuem alto teor de elementos de transição em sua composição química, como por exemplo mais de 1,0 % (porcentagem em massa) de FeO [22]. Dessa maneira, faz-se necessário definir o que são vidros.

Existem dezenas de definições de vidros na literatura, sendo que a maioria concorda que vidros são materiais não cristalinos e possuem uma transição vítrea. Entretanto, elas divergem em alguns pontos, como exemplificado a seguir com quatro definições traduzidas² de livros textos.

i. Zarzycki [23], vidro é "um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea".

ii. Shelby [20], vidro é "um sólido amorfo que não apresenta ordem de longo alcance, estrutura atômica periódica, e exhibe uma região de transição vítrea";

iii. Gutzow e Schmelzer [24], "vidros são sólidos amorfos fora do equilíbrio termodinâmico, estáveis cineticamente, nos quais a desordem molecular e as propriedades termodinâmicas correspondem ao estado do respectivo líquido super-resfriado numa temperatura T^* em que foi congelado. Aqui, T^* difere da temperatura real T ".

iv. Varshneya e Mauro [6], "vidro é um sólido com uma estrutura não cristalina, o qual se transforma continuamente em um líquido no aquecimento".

As quatro definições acima, e muitas outras, utilizam o conceito de que vidros são *sólidos*, já que sua altíssima viscosidade em temperaturas baixas torna o tempo de relaxação extremamente longo, o que os fazem se comportar

² As versões em inglês das definições estão no Anexo A.

como sólidos. Entretanto, os vidros não são sólidos verdadeiros, como os cristais, pois os vidros mudam sua estrutura constantemente. Além disso, muitas definições utilizam a palavra amorfo para se referenciar à falta de periodicidade da estrutura vítrea. Porém, isso pode gerar confusão, já que Gupta [25] publicou que materiais não cristalinos são divididos em duas classes: amorfos e vítreos. Segundo ele, os vítreos possuem a transição vítrea e, conseqüentemente, a ordem de curto alcance da estrutura vítrea é igual à do líquido precursor, enquanto os amorfos não possuem a transição vítrea e a ordem de curto alcance entre as estruturas do material amorfo e de seu material antecessor são diferentes.

Pensando nesses detalhes e com o intuito de definir de maneira mais completa possível, recentemente Zanotto e Mauro [1] propuseram uma nova definição para os vidros. De acordo com eles, “o vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico e não cristalino da matéria condensada, que exhibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à de seus líquidos super-resfriados (LSR), e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado LSR. Seu destino final é se solidificar, isto é, cristalizar-se”. Portanto, os diferentes tipos de vidros incluem diferentes classes de materiais. Além dos vidros inorgânicos comuns, também existem os orgânicos, poliméricos, metálicos e naturais [6].

As propriedades ópticas garantem aos vidros uma aplicação em larga escala. Entretanto, os vidros não são necessariamente transparentes. Assim como os vidros naturais, os metálicos são opacos, já que a transparência está vinculada à capacidade de transmitir os fótons de comprimentos de onda do visível [26]. Os vidros inorgânicos, orgânicos e poliméricos possuem *band gap* maior do que a energia dos fótons da luz visível, transmitindo esses fótons. Por isso podem ser transparentes caso não possuam elementos que absorvam ou espalhem os raios de luz incidentes, como impurezas e poros, já que por definição, os vidros são não cristalinos, o que implica em não possuir grãos e contornos de grãos que são fontes de espalhamento de luz. Além das propriedades ópticas, as mecânicas, elétricas, magnéticas, térmicas e químicas dos vidros apresentam uma ampla variação, já que essas propriedades são

função da composição química, ligações interatômicas, estrutura, defeitos, processamento, etc. Zanotto e Coutinho [27] mostraram que existem na prática infinitas possibilidades de variação da composição químicas de vidros. Combinando 80 elementos da tabela periódica (excluindo os gases inertes, elementos artificiais ou radioativos) de 1,0 em 1,0 mol% o resultado é da ordem de 10^{52} composições possíveis.

2.1.1 Transição vítrea e temperatura fictícia

Os materiais cristalinos estequiométricos se fundem em uma temperatura bem definida (T_m , do inglês *melting temperature*), correndo uma descontinuidade nos valores das propriedades termodinâmicas, existindo uma transição de primeira ordem. No entanto, os vidros não apresentam tal temperatura de fusão e sim uma faixa de temperaturas, conhecida como região de transição vítrea. Os vidros só existem em temperaturas abaixo da região de transição vítrea [28]. Ao aquecê-los é fornecida energia para as unidades estruturais, que ganham movimentos translacionais [21], levando a um descongelamento da estrutura vítrea, passando para o estado líquido super-resfriado, LSR, onde as propriedades (volume, entalpia, índice de refração, etc.) mudam de forma contínua, sem ocorrer uma transformação de fase. A transição vítrea é um fenômeno cinético, isto é, a faixa de temperaturas em que ocorre é dependente da taxa de aquecimento ou resfriamento, pois depende da escala de tempo do experimento. Por isso, não pode ser classificada como uma transição termodinâmica de segunda ordem [29,30].

A grande maioria dos vidros é obtida pelo processo de fusão seguido de um resfriamento rápido o suficiente a fim de evitar a cristalização. Esse processo pode ser melhor entendido através do diagrama de Propriedade–Temperatura esquematizado na Figura 2.1. Considerando um líquido estável em uma temperatura acima de T_m iniciando um processo de resfriamento, a partir do ponto “A” chegando no ponto “B”, se as unidades estruturais não tiverem tempo suficiente para se organizarem a cristalização é evitada, passando para o estado metaestável do LSR. Com o aumento progressivo da viscosidade, o LSR passa pela região de transição vítrea, (região “C” para uma certa taxa de resfriamento

e “D” para uma taxa mais lenta). Abaixo dessa região o tempo de relaxação intrínseco do material é maior do que o tempo do experimento. Então, o material torna-se um vidro, instável termodinamicamente, com estrutura congelada temporariamente (sem cristalizar-se) nessa escala de tempo [1,6,20].

Para uma taxa de resfriamento lenta o suficiente, e na presença de núcleos, o líquido se cristaliza em T_m , com uma descontinuidade entre os pontos “B” e “E” no diagrama, terminando em temperatura ambiente no ponto “F” em um estado mais estável, o cristalino.

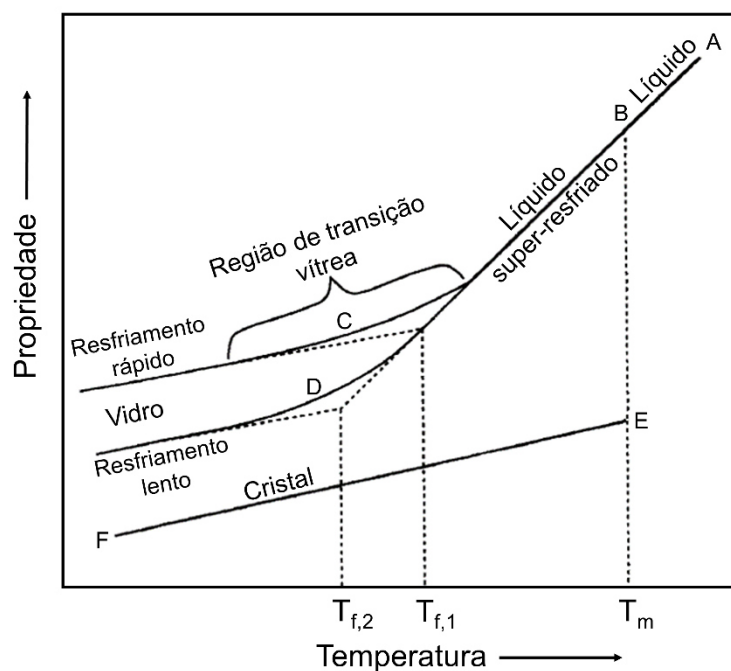


Figura 2.1: Diagrama Propriedade–Temperatura para um líquido em processo de resfriamento. O eixo de propriedade é apenas ilustrativo, uma vez que propriedades como volume, condutividade iônica, entalpia, e capacidade calorífica, em geral, diminuem com a diminuição de temperatura. Entretanto, índice de refração, densidade, viscosidade e resistividade elétrica, por exemplo, aumentam com a diminuição de temperatura.

A interseção entre as extrapolações das linhas do LSR e do vidro é chamada de temperatura fictícia (T_f), embora muitas vezes essa temperatura também seja chamada de T_g . Por isso, é necessário reforçar a diferença entre as temperaturas de transição vítrea e fictícia.

Temperatura de transição vítrea é na verdade uma faixa de temperaturas onde o tempo de relaxação intrínseco do material é da ordem de grandeza do tempo do experimento. Os valores de T_g , amplamente reportados na literatura, são obtidos através de técnicas padronizadas, como a calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), sendo necessário especificar a taxa de aquecimento utilizada, geralmente no intervalo de 5–20 K/min [31]. Para vidros óxidos, um valor de T_g também pode ser reportado como sendo a temperatura em que a viscosidade do material é aproximadamente 10^{12} Pa.s [32].

Já a temperatura fictícia, inicialmente definida por Tool [33], é a temperatura onde a estrutura atômica do vidro é igual à do LSR. Inicialmente pode parecer que T_g é realmente sinônimo de T_f , mas a primeira varia conforme o experimento, enquanto a segunda varia apenas se a estrutura do material variar, isto é, a estrutura de um vidro é congelada em uma T_f específica, mas se este material tiver tempo suficiente para a estrutura relaxar em uma temperatura T_a qualquer, a T_f do material mudará para T_a .

2.1.2 Estrutura vítrea

Zachariasen [34] em 1932 publicou um artigo clássico sobre o arranjo atômico dos vidros e iniciou dizendo que até aquela época praticamente nada se sabia sobre o assunto. Com esse artigo o autor avançou a fronteira do conhecimento, propondo que os átomos nos vidros são ligados por forças essencialmente iguais às dos cristais, oscilando em torno de posições de equilíbrio. Propôs que os átomos nos vidros formam redes tridimensionais, como nos cristais, mas não periódicas e simétricas, e nem totalmente aleatórias. E que os poliedros de oxigênio nos vidros e nos cristais são iguais, mudando apenas o ângulo de ligação entre eles. A partir desses conceitos, Zachariasen esquematizou um arranjo bidimensional para as estruturas cristalina e vítrea de mesma composição química, Figura 2.2.

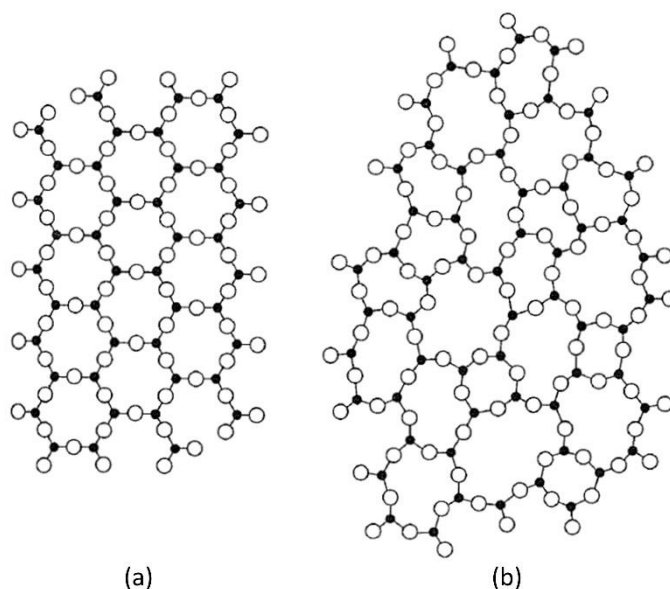


Figura 2.2: Esquema bidimensional para as estruturas (a) cristalina e (b) vítrea de um óxido, como por exemplo SiO_2 , onde os círculos pretos indicam os átomos de silício e os brancos os oxigênios. Imagem adaptada de [34]. Note que a ordem a curtas distâncias (Si–O) e (O–O) é preservada no vidro.

Exatamente 80 anos depois da publicação de Zachariasen, Huang et al. [35] publicaram pela primeira vez imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com resolução atômica de estruturas cristalinas e não cristalinas de sílica. Observar a disposição atômica de estruturas não cristalinas não é nada simples, já que a sobreposição dos poliedros em três dimensões dificulta a resolução do que está sendo projetado em duas dimensões. No entanto, os autores foram capazes de observar essas estruturas que possuíam apenas duas camadas de sílica, as quais se formaram sobre o material de estudo que era um substrato de grafeno. O material com algumas regiões predominantemente vítreas e outras cristalinas foi sintetizado por acidente, provavelmente pela presença de um contaminante no forno durante a deposição de grafeno em uma folha de cobre. A sílica sintetizada ficou estável sobre o grafeno com interações de Van der Waals, sem ligações primárias entre os dois materiais.

A Figura 2.3 mostra imagens de MET com resolução atômica de três regiões da amostra de sílica, desde predominantemente cristalina até com predominância vítrea. É notável a semelhança com o modelo proposto por Zachariasen. A Figura 2.4 deixa explícita a concordância entre teoria e realidade.

Coincidentemente, no mesmo ano dessa publicação outro grupo de pesquisa também observou a estrutura vítrea da sílica usando microscopia de varredura por tunelamento (STM) [36]. As imagens também são excelentes, e as conclusões são as mesmas. O mesmo grupo já havia publicado 2 anos antes imagens da estrutura cristalina da sílica [37].

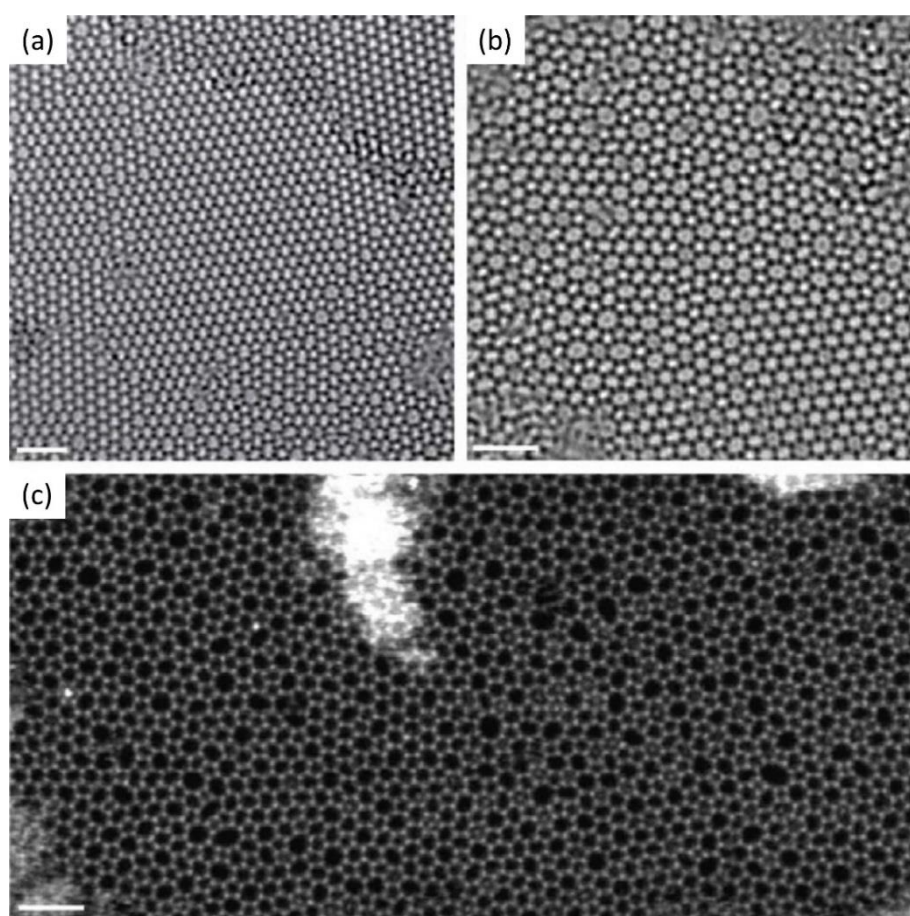


Figura 2.3: Imagens de MET com resolução atômica de uma amostra de sílica. As escalas são de 2 nm. Projeções em duas dimensões das estruturas predominantemente (a) cristalina, (b) mista e (c) vítrea. Imagem retirada de [35].

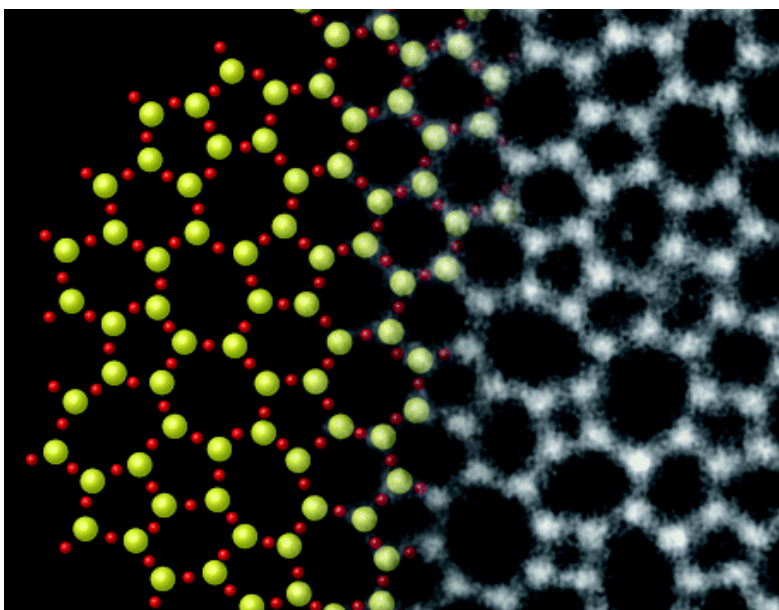


Figura 2.4: Esquema combinado com uma imagem de MET, evidenciando o acordo entre o modelo de estrutura não cristalina proposto por Zachariasen em 1932 e a imagem dos átomos presentes na estrutura de SiO_2 . Os círculos verdes indicam os átomos de silício e os vermelhos os oxigênios. Imagem retirada de [35].

As estruturas em duas dimensões mostram claramente a distribuição de anéis presentes na rede vítrea. Os anéis são formados pelas ligações entre os oxigênios e os elementos formadores da rede, sendo descritos pelo número de membros. Como exemplo, um anel de 5 membros de uma composição de sílica possui 5 átomos de silício e 5 átomos de oxigênio (na projeção bidimensional). Em uma rede cristalina os anéis são regularmente repetidos, isto é, a distribuição de anéis é estreita. Nas fases cristalinas da sílica, tridimita e cristobalita, por exemplo, existem apenas anéis de 6 membros [38]. Já a sílica vítrea possui uma distribuição larga de anéis contendo 3, 4, 5, 6, 7, ou mais membros até 12. A Figura 2.3(c) evidencia de maneira clara essa distribuição de anéis.

Os vidros puros de sílica possuem uma estrutura totalmente conectada onde os tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{2-}$ são ligados uns aos outros através de oxigênio ponte (BO, do inglês *Bridging Oxygen*) $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ com grau de conectividade Q^4 , isto é, cada tetraedro é ligado a outros quatro tetraedros, formando uma rede molecular tridimensional. Isso ocorre pela composição química ser composta

apenas de um óxido formador de rede. O grau de conectividade da rede diminui ao adicionar à composição química elementos modificadores de rede, como por exemplo Na_2O , Li_2O , CaO , MgO , etc. Nesse caso, o cátion modificador de rede (M) induz uma despolimerização da rede de sílica através da quebra da ligação $-\text{O}-\text{Si}-$ formando $-\text{O}-\text{M}$, ou seja, o oxigênio do óxido modificador se dissocia do cátion entrando na rede como oxigênio não-ponte (NBO, do inglês *Non-Bridging Oxygen*), e o cátion se estabiliza através de ligação iônica com um NBO. Esse processo de despolimerização cria tetraedros com diferentes proporções de BO e NBO. Essas unidades são chamadas de espécies Q^n , onde n representa o número de BO por tetraedro.

Uma melhor visualização da estrutura com átomos formadores e modificadores de rede pode ser obtida através da Figura 2.5. Repare que os NBO possuem uma carga negativa, motivo pelo qual cada íon Na^+ se liga a apenas 1 NBO enquanto os íons Ca^{2+} se ligam a 2 NBO cada.

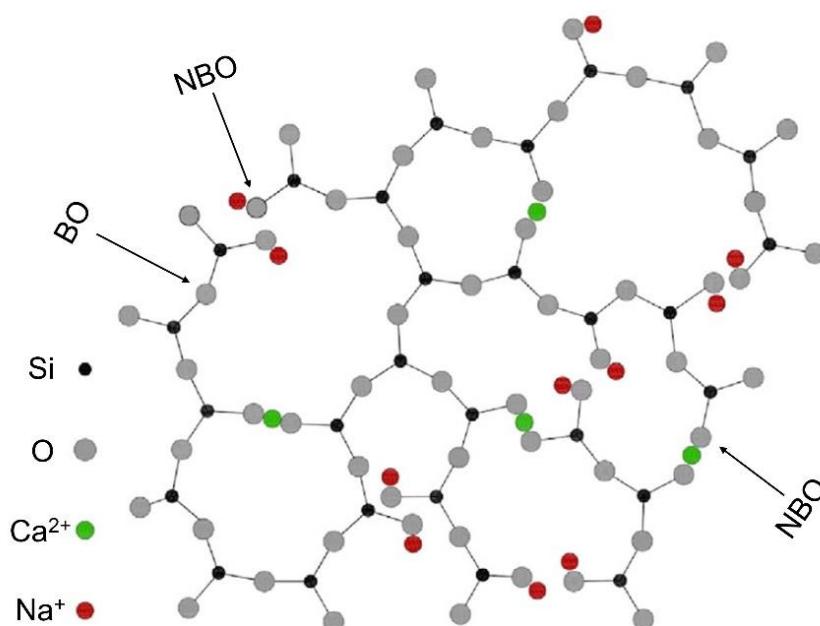


Figura 2.5: Esquema bidimensional para a estrutura atômica de um vidro soda-cal-sílica destacando os BO que se ligam aos átomos formadores da rede vítrea e os NBO ligados aos cátions modificadores de rede. Imagem adaptada de [39].

2.1.3 Habilidade de formar vidros

A rota mais comum de fazer vidros é resfriando um líquido rápido o suficiente para evitar a cristalização [4]. A habilidade de formação de vidros (GFA, do inglês *Glass-Forming Ability*) é uma medida da facilidade de vitrificar um líquido durante o resfriamento. Qualquer líquido pode ser vitrificado em teoria, para isso basta impor uma taxa de resfriamento superior a um determinado valor crítico (R_c). Portanto, a habilidade de formação de vidros é inversamente proporcional à taxa de resfriamento crítica, $GFA = 1/R_c$ [40].

A composição química é uma variável que influencia diretamente a GFA, isto é, o material vitrifica com mais facilidade se possuir alto teor de elementos formadores de rede vítrea. Em vidros óxidos, os cátions formadores de rede são elementos com alta energia de ligação com o oxigênio. Ao propor o modelo de estrutura vítrea, Zachariasen [34] mostrou que um óxido formador de vidro deve satisfazer as seguintes regras:

- i.* Cada íon de oxigênio não pode estar ligado a mais que dois cátions;
- ii.* O número de coordenação do cátion deve ser pequeno (3 ou 4);
- iii.* Os poliedros de oxigênios podem dividir apenas vértices e não arestas ou faces;
- iv.* Ao menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados.

Portanto, os poliedros de óxidos formadores de vidros são triângulos ou tetraedros, e se Me é um elemento metálico, os óxidos Me_2O e MeO não formam vidros. Por esses motivos, os vidros mais fáceis de serem obtidos, são de óxidos formadores como SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , GeO_2 , e TeO_2 , com óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos como modificadores de rede [28]. Os modificadores são elementos importantes nas composições vítreas, pois diminuem a viscosidade e a temperatura de fusão necessária para a produção do material ao despolimerizarem a rede vítrea.

O processo de fusão-resfriamento é a rota mais utilizada para obtenção de um material no estado vítreo, porém não é a única. Como, por exemplo, o processo sol-gel de obtenção de vidros é um processo químico, onde é possível evitar as altas temperaturas empregadas durante as tradicionais fusões [6].

2.2 Relaxação estrutural

Os vidros estão fora de equilíbrio termodinâmico, como consequência eles relaxam espontaneamente em direção ao estado LSR em função do tempo em qualquer temperatura [1]. A Figura 2.6 mostra uma analogia mecânica para a energia livre do vidro, LSR e cristal, respectivamente. O vidro é instável e não possui barreira termodinâmica para relaxar até o estado metaestável do LSR, que por sua vez, precisa vencer uma barreira para alcançar o estado estável do cristal, diminuindo sua energia livre.

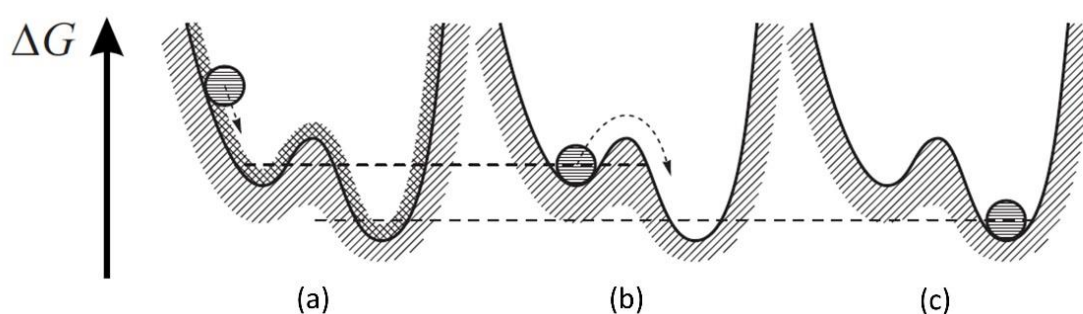


Figura 2.6: Analogia mecânica para a estabilidade termodinâmica entre (a) vidro, (b) LSR e (c) cristal. Imagem adaptada de [24].

Acreditou-se por muito tempo que os vidros de catedrais medievais são mais espessos na base do que no topo por consequência da relaxação estrutural, chegando ao ponto de escoarem em temperatura ambiente já que foram instalados há mais de 800 anos. Pensando nisso, Zanotto [41] calculou o tempo que demoraria para um vidro puro de GeO_2 relaxar em temperatura ambiente. Para isso, foi utilizado o valor da viscosidade de equilíbrio extrapolada até a temperatura ambiente. O tempo de relaxação calculado foi de 10^{32} anos, concluindo que o escoamento não seria a causa da variação observada na espessura das janelas de catedrais. No ano seguinte, Zanotto e Gupta [42] refizeram os cálculos, utilizando valores da viscosidade de não-equilíbrio de uma composição de vidro de janela, obtendo o tempo de 10^{23} anos. Embora as extrapolações tenham gerado tempos diferentes para a relaxação em temperatura ambiente, a conclusão se manteve de que os vidros não fluem em temperatura ambiente em escala de tempo humana. O método manual e

impreciso de fabricação dos vidros daquela época é a possível explicação para as diferentes espessuras observadas nas janelas medievais.

2.2.1 Diferenças entre relaxação estrutural e de tensões

É importante definir o que é relaxação estrutural e diferenciá-la da relaxação de tensões. A relaxação estrutural é a resposta de um material, mantido em uma temperatura fixa, através de mudanças observáveis em suas propriedades devido aos rearranjos da estrutura atômica ao longo do tempo [43,44]. Vale reforçar que os rearranjos da estrutura, e em consequência as mudanças nas propriedades, ocorrem espontaneamente sem barreira termodinâmica, já que o vidro é um material fora do equilíbrio termodinâmico, e param quando atingem o equilíbrio metaestável do LSR.

A relaxação de tensões é a resposta da variação de tensões de um material em função do tempo, sujeito a uma deformação mecânica constante em uma temperatura fixa [43,44]. Diferente do caso anterior, a relaxação de tensões ocorre em resposta a uma força externa aplicada ao material. Entretanto, também existe a relaxação de tensões quando nenhuma força externa é aplicada, nesse caso a relaxação ocorre em resposta às tensões térmicas residuais.

Essas tensões térmicas residuais são muito comuns aos vidros e são aliviadas por um tratamento de recozimento logo após sua obtenção. Tensões térmicas residuais são geradas nos vidros devido às diferentes taxas de resfriamento às quais esses materiais estão sujeitos durante sua obtenção, o que leva a um gradiente de densidade, que causa as tensões. A relaxação de tensões térmicas residuais é mais rápida do que a relaxação estrutural e a relaxação de tensões com aplicação de uma força externa.

2.2.2 Dependência da temperatura fictícia

É de conhecimento comum que as propriedades dos vidros dependem de sua história térmica. Vidros obtidos com taxas de resfriamento diferentes possuem diferentes temperaturas fictícias e por consequência diferentes valores

de propriedades em temperatura ambiente. Da mesma maneira, o processo de relaxação também é dependente de T_f .

O primeiro a mostrar a dependência da relaxação com a T_f foi Lillie em 1933 [7]. O autor estudou o comportamento da viscosidade em função do tempo em algumas temperaturas e mostrou que o comportamento é diferente para amostras com histórias térmicas diferentes, mas que após um tempo suficiente de tratamento isotérmico o valor da propriedade se estabiliza, isto é, a propriedade atinge o valor de equilíbrio na temperatura de estudo. A Figura 2.7 ilustra esse comportamento. O autor utilizou fibras de um vidro soda-cal-sílica. Ambas as curvas foram obtidas na temperatura de 759,7 K. A curva vermelha (pontos redondos) representa a variação da viscosidade com o tempo de uma fibra de vidro que havia sido tratada termicamente em 750,8 K por 64 h. Já a azul (pontos quadrados) corresponde a evolução da viscosidade de uma fibra de vidro sem nenhum tratamento prévio. Ambas as curvas tendem para um único valor de viscosidade de equilíbrio, mas com cinética diferente.

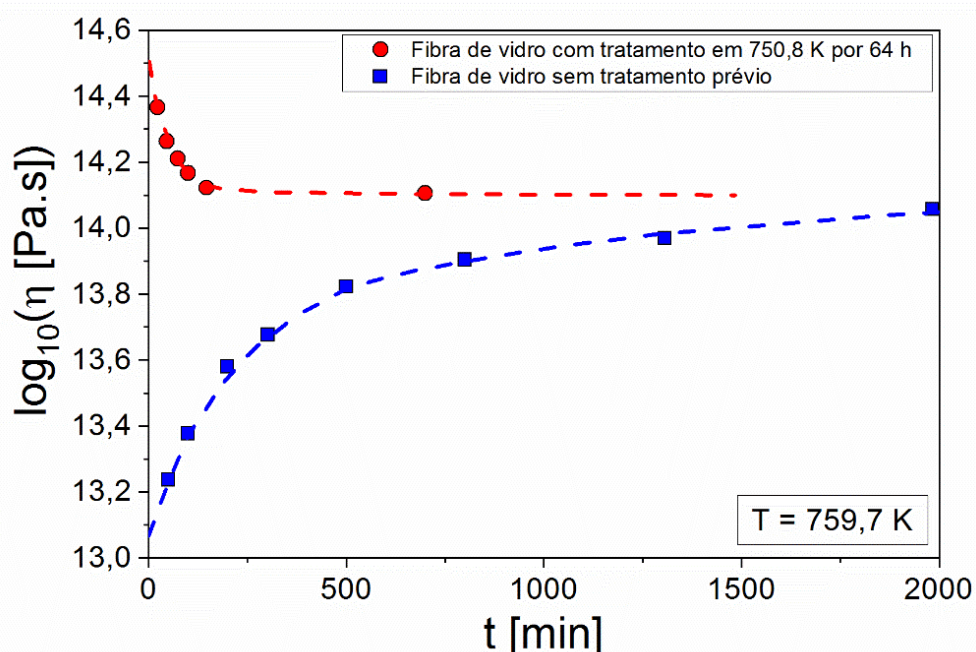


Figura 2.7: Viscosidade de uma fibra de vidro comum, tipo soda-cal-sílica em função do tempo de tratamento isotérmico em 759,7 K. Dados da literatura [7].

Em 1943, Winter [8] estudou o comportamento do índice de refração de um vidro borossilicato em função do tempo de tratamento isotérmico. A Figura 2.8 mostra dois experimentos em 773 e 823 K. Foram utilizadas duas amostras em cada caso, uma com T_f maior (curva azul) e outra com T_f menor (curva vermelha) do que a temperatura do experimento. Para tratamento térmico em temperatura menor do que a T_f do vidro o índice de refração aumenta por ficar com uma estrutura mais densa. Nos dois casos as curvas tendem para um valor de equilíbrio e possuem cinéticas diferentes.

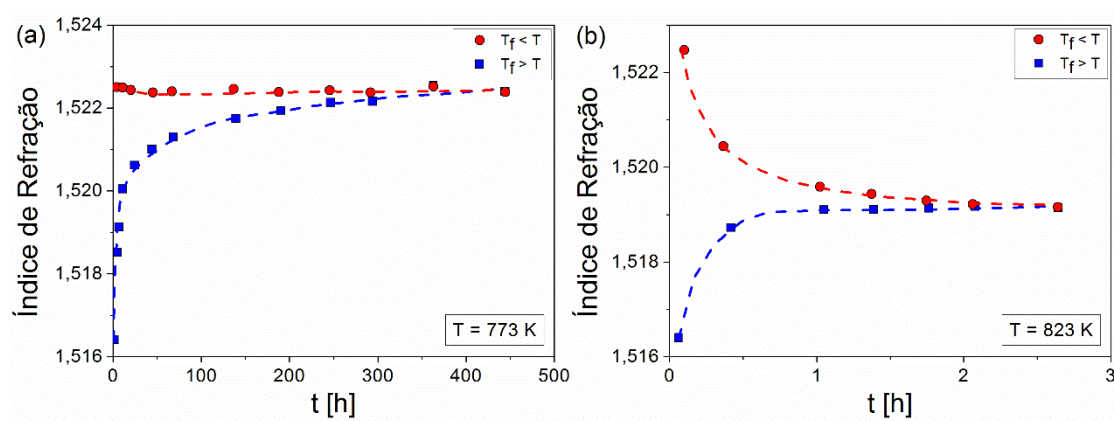


Figura 2.8: Índice de refração em função do tempo de tratamento isotérmico de um vidro borossilicato em (a) 773 K e (b) 823 K. Dados da literatura [8].

De maneira semelhante, Ritland em 1954 [9] e Hara e Suetoshi em 1955 [45] mediram a densidade em função do tempo de vidros borossilicato e soda-cal-sílica, respectivamente. A Figura 2.9(a) apresenta os dados obtidos por Ritland na temperatura de 793 K, mostrando a evolução da densidade e da T_f em função do tempo. O eixo do tempo foi plotado em escala logarítmica devido ao grande intervalo de tempo envolvido no experimento. As amostras iniciaram com T_f diferentes e convergiram para a mesma T_f final, isto é, a temperatura de tratamento isotérmico tornou-se a nova T_f dessas amostras.

O interessante do experimento de Hara e Suetoshi, mostrado na Figura 2.9(b), é a simetria entre a temperatura do experimento e as T_f iniciais das amostras. O experimento foi realizado em 803 K com amostras de T_f iguais a 773 K (curva vermelha) e 833 K (curva azul). Observando o resultado dos

autores fica claro que a cinética de relaxação é dependente da T_f inicial, já que a amostra utilizada no experimento de $T_f - 30$ K relaxou mais rápido do que a utilizada no de $T_f + 30$ K.

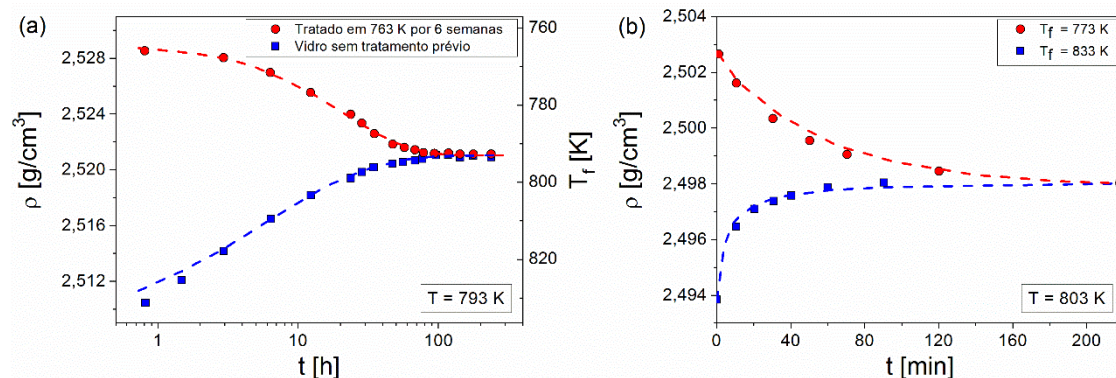


Figura 2.9: Densidade em função do tempo de tratamento isotérmico. (a) Borossilicato em 793 K, com eixo mostrando a variação da temperatura fictícia. (b) Soda-cal-sílica em 803 K. Dados da literatura [9,45].

2.2.3 Equações que descrevem o fenômeno

O estudo quantitativo da relaxação estrutural iniciou-se com Rudolf Kohlrausch³ em 1854 [46] fazendo medidas experimentais de propriedades elétricas em um vidro, e pelo seu filho Friedrich Kohlrausch em 1863 [47] e 1866 [48] que estudou a relaxação mecânica em polímeros naturais. Eles observaram que a relaxação estrutural é dependente do tempo e pode ser acompanhada através da variação de alguma propriedade do material com a Equação (1), que ficou conhecida como equação de Kohlrausch:

$$\varphi(t, T, T_f) = \frac{p(t, T, T_f) - p_\infty(T)}{p_0(T_f) - p_\infty(T)} = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_k(T, T_f)} \right)^{\beta(T, T_f)} \right], \quad (1)$$

³ Historicamente houve um erro na citação do artigo em que R. Kohlrausch fez uso da equação de relaxação, em 1854 [46]. Aproximadamente a metade dos artigos que citam a equação atribuem os créditos ao artigo de 1847 [101], onde R. Kohlrausch descreveu qualitativamente o fenômeno de relaxação, mas não mencionou a equação. Palmer em 1984 [102] foi quem citou pela primeira vez equivocadamente o artigo de 1847 [103,104].

onde φ é o parâmetro de relaxação, valendo 1 para um sistema não relaxado e 0 para um sistema completamente relaxado; p é o valor de alguma propriedade que varia durante o processo de relaxação (densidade, capacidade calorífica, ou índice de refração, por exemplo); p_∞ é o valor de equilíbrio dessa propriedade em uma temperatura T de interesse; p_0 é o valor da propriedade na temperatura fictícia inicial; t é o tempo do experimento; β é o expoente de Kohlrausch, um fator adimensional ($0 < \beta \leq 1$) relacionado com a distribuição dos tempos de relaxação das diferentes unidades estruturais do material; e τ_k é o tempo de relaxação característico.

A Figura 2.10 ilustra o comportamento do parâmetro de relaxação em função do tempo para diferentes valores do expoente de Kohlrausch. O fenômeno de relaxação ocorre de forma totalmente exponencial para $\beta = 1$. Quanto menor for o expoente de Kohlrausch mais lento é o processo total de relaxação. Todas as curvas se cruzam no mesmo ponto, onde $t = \tau_k$, que nesse caso ocorreu em 10 s, o que implica em $\varphi = \exp(-1) \approx 0,3679$, ou seja, pela equação de Kohlrausch o tempo de relaxação característico é aquele para um material que esteja 63,21 % relaxado.

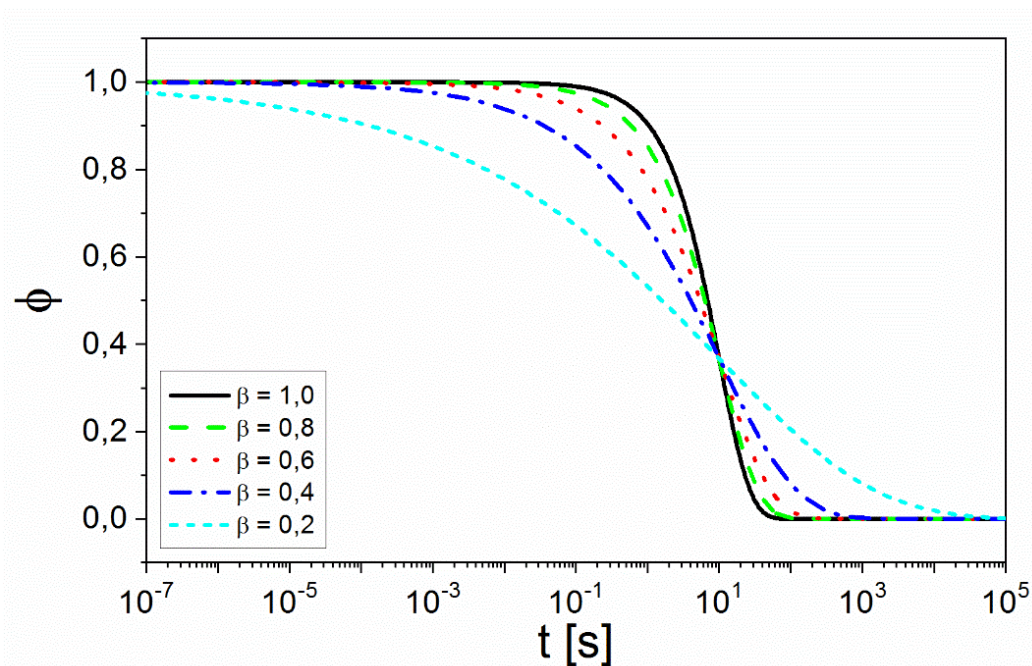


Figura 2.10: Parâmetro de relaxação em função do tempo, calculado para $\tau_k = 10$ s e diferentes valores de β .

O tempo médio de relaxação ($\bar{\tau}_k$) é relacionado ao tempo de relaxação característico através da Equação (2):

$$\bar{\tau}_k(T, T_f) = \frac{\tau_k(T, T_f) \Gamma\left(\frac{1}{\beta(T, T_f)}\right)}{\beta(T, T_f)}, \quad (2)$$

onde Γ é a função gama.

Outra importante equação que descreve o tempo de relaxação foi proposta por James C. Maxwell em 1867 [49] para fluidos (Equação (3)), relacionando o tempo médio de relaxação ($\bar{\tau}_\eta$) com a viscosidade de cisalhamento (η) e módulo de cisalhamento do material (G_∞) medido em uma frequência muito elevada (para o material não ter tempo de relaxar).

$$\bar{\tau}_\eta(T) = \frac{\eta(T)}{G_\infty} \quad (3)$$

2.2.4 Comparação entre tempos médios de relaxação

A incerteza das medidas torna uma tarefa difícil comparar os tempos de relaxação estrutural medidos através da variação de alguma propriedade com os de cisalhamento, que são obtidos pela equação de Maxwell. Essa equação tem sido amplamente utilizada na literatura e o tempo médio de relaxação obtido da equação é muitas vezes considerado coincidente com o tempo médio experimental de relaxação [50]. Portanto, pequenas diferenças entre esses tempos de relaxação são comumente atribuídas à incerteza das medidas [51,52].

Moynihan et al. [19] compararam os tempos de relaxação estrutural e de cisalhamento usando o lubrificante 5-fenil-4-éter (5P4E, $C_6H_5(OC_6H_4)_3OC_6H_5$). Os tempos médios de relaxação estrutural foram calculados usando as Equações (1) e (2) através de medidas de espectroscopia de correlação digital em função do tempo. Os tempos médios de relaxação de cisalhamento foram calculados através da equação de Maxwell (Equação (3)). A Figura 2.11(a) mostra os resultados obtidos por Moynihan em uma faixa de temperaturas acima

de T_g . O tempo médio de relaxação estrutural é de aproximadamente 1–2 ordens de magnitude maior do que o tempo médio de relaxação de cisalhamento. Um resultado semelhante foi apresentado por Simmons et al. [53] para um vidro óxido de composição $70,5\text{SiO}_2 \cdot 22,7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6,8\text{Na}_2\text{O}$.

Doss et al. [44] compararam recentemente os tempos de relaxação em temperaturas abaixo de T_g usando um vidro Corning Jade[®]. Da mesma forma, os tempos médios de relaxação de cisalhamento foram obtidos através de medidas de viscosidade usando a equação de Maxwell. Os tempos médios de relaxação estrutural foram obtidos através de medidas da variação da densidade em função do tempo. Além disso, foram medidos os tempos médios de relaxação de tensões em um ensaio de flexão de três pontos com deformação constante. Os resultados estão resumidos na Figura 2.11 (b), evidenciando que a relaxação estrutural é muito mais longa do que a relaxação de cisalhamento de não-equilíbrio (modelo MAP [54]) e que é aproximadamente 1,0–1,5 ordens de magnitude maior do que a relaxação de cisalhamento de equilíbrio (modelo MYEGA [55]), que por sua vez corresponde à relaxação de tensões.

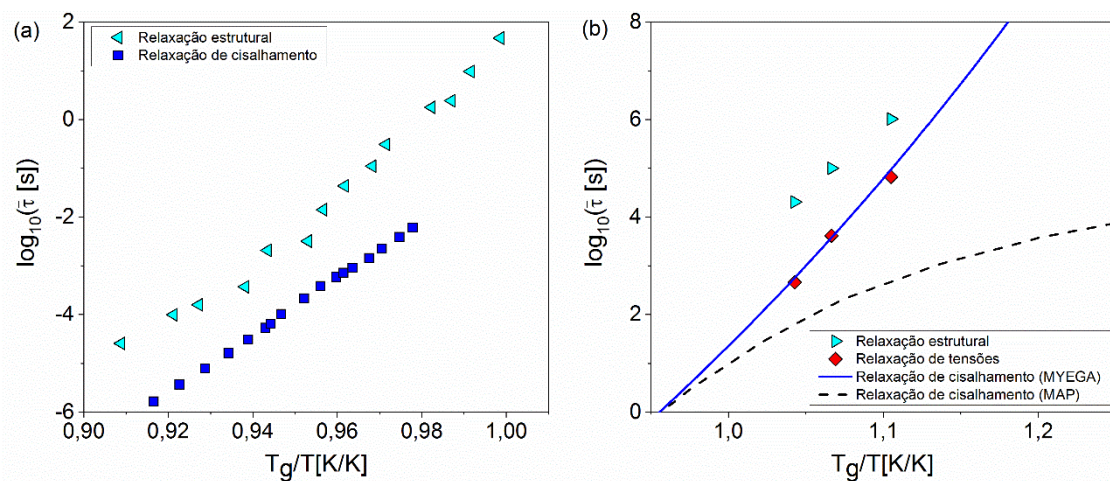


Figura 2.11: Dependência com a temperatura dos tempos médios de relaxação (a) estrutural e de cisalhamento para 5P4E ($T_g = 250$ K), e (b) estrutural, de cisalhamento e de tensões para o vidro Corning Jade[®] ($T_g = 1075$ K). Dados da literatura [19,44].

2.2.5 Mecanismo em escala atômica

A origem e o mecanismo em escala atômica da relaxação estrutural de vidros ainda são desconhecidos. Recentemente, Song et al. [56] mostraram através de simulações de dinâmica molecular, usando uma composição de silicato de sódio, que a relaxação naquele vidro ocorre pela transformação de anéis pequenos (3–5 membros) em anéis maiores. Os autores demonstraram que esse mecanismo ocorre pelo fato de anéis pequenos (<6 membros) estarem topologicamente limitados o que gera tensões internas. Os vidros das simulações foram feitos com diferentes taxas de resfriamento. Quanto mais lenta a taxa de resfriamento, mais relaxado é o vidro obtido. O sistema utilizado— $30\text{Na}_2\text{O}\cdot 70\text{SiO}_2$ (mol%)—continha 3000 átomos em uma caixa cúbica. O sistema foi equilibrado em 5000 K em uma condição isotérmica-isobárica por 1 ns sob pressão nula. Os diferentes vidros foram formados pelo resfriamento controlado de 5000 K até 0 K com taxas de resfriamento variando de 10^2 até 10^{-3} K/ps. Os autores mostraram que quanto maior a taxa de resfriamento, maior é a quantidade de anéis pequenos (<6 membros). Nessas taxas são geradas as maiores tensões internas, provocadas pela maior quantidade de anéis pequenos. Esse resultado suporta o fato de que anéis pequenos são mecanicamente instáveis, sendo sua presença a força motriz para a relaxação de vidros silicatos.

Para explicar a origem das tensões internas, os autores mostraram que os ângulos entre os átomos nos tetraedros de sílica, O–Si–O e Si–O–Si são constantes quando os anéis possuem 6 ou mais membros (aproximadamente 107° para O–Si–O e 146° para Si–O–Si), mas ficam cada vez menores ao diminuir a quantidade de membros dos anéis, gerando tensões internas quando os anéis possuem menos de 6 membros.

2.3 Viscosidade

Viscosidade é uma medida da resistência de um fluido à tensão de cisalhamento. O coeficiente de viscosidade (η) é o inverso da fluidez e dependente da temperatura e composição química. A viscosidade de equilíbrio é aquela de um material no estado metaestável do LSR. Isso implica que em

temperaturas maiores do que a fictícia existe somente a viscosidade de equilíbrio, mas quando as temperaturas são menores do que T_f a viscosidade do material vítreo é de não-equilíbrio. Nos estágios iniciais da relaxação, antes da estrutura mudar, a viscosidade é chamada de isoestrutural [57]. A Figura 2.12 mostra um esquema dessas duas classes de viscosidades, onde a seta azul representa a viscosidade de não-equilíbrio durante o processo de relaxação em uma temperatura T_1 fixa.

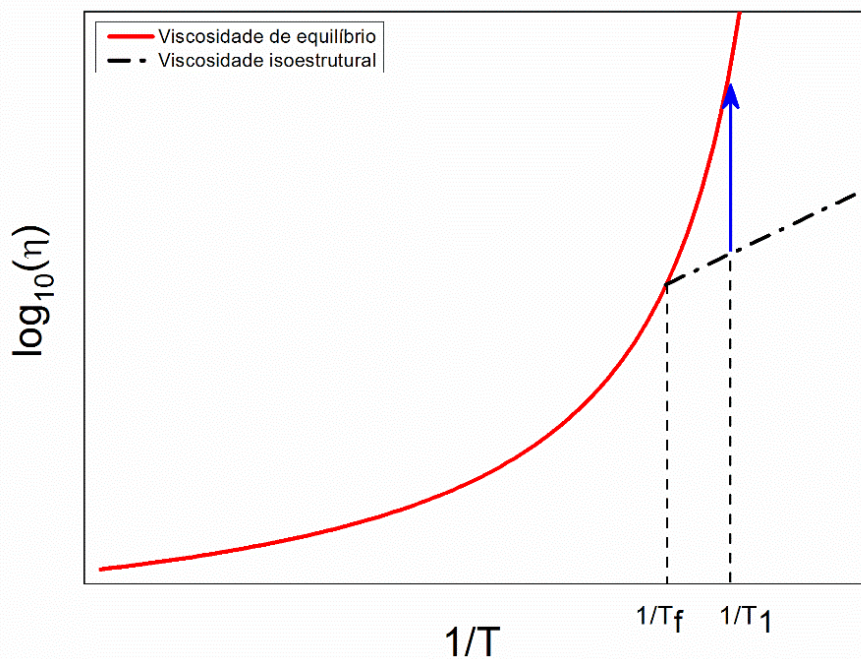


Figura 2.12: Esquema de viscosidade versus $1/T$ mostrando que em temperaturas menores do que T_f existem as viscosidades isoestrutural e de equilíbrio. A seta azul representa a viscosidade de não-equilíbrio durante o processo de relaxação estrutural em T_1 .

Existem dezenas de equações que modelam a viscosidade em função da temperatura. As Equações (4) e (5) conhecidas como Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) [58–60] e Avramov–Milchev (AM) [61] geram os limites superior e inferior, respectivamente, da viscosidade de equilíbrio em temperaturas abaixo de T_f . A Equação (6) proposta por Mauro–Yue–Ellison–Gupta–Allan (MYEGA) parece oferecer uma previsão mais precisa da viscosidade em baixas temperaturas [55].

$$\log_{10}(\eta(T)) = \log_{10}(\eta_{\infty,VFT}) + \frac{B}{T - T_0} \quad (4)$$

$$\log_{10}(\eta(T)) = \log_{10}(\eta_{\infty,AM}) + \left[\frac{C}{T}\right]^{\alpha} \quad (5)$$

$$\log_{10}(\eta(T)) = \log_{10}(\eta_{\infty,MYEGA}) + [12 - \log_{10}(\eta_{\infty,MYEGA})] \frac{T_g}{T} \exp \left[\left(\frac{m}{12 - \log_{10}(\eta_{\infty,MYEGA})} - 1 \right) \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \right] \quad (6)$$

As três equações acima possuem três parâmetros ajustáveis cada, que dependem da composição química do vidro, $\eta_{\infty,VFT}$, B e T_0 para VFT, $\eta_{\infty,AM}$, C e α para AM, e $\eta_{\infty,MYEGA}$, T_g e m para MYEGA.

2.4 Índice de refração

Os materiais transparentes são aqueles que permitem a passagem de luz visível, isto é, são transparentes à radiação eletromagnética na faixa do visível, cujo comprimento de onda (λ) é de aproximadamente 400–700 nm. Ao passar por esses materiais a velocidade da luz diminui, causando o fenômeno de refração. Isso é devido à interação da radiação eletromagnética (onda com componentes de campo elétrico e campo magnético) com a nuvem eletrônica que envolve cada átomo em sua trajetória. Essa interação gera uma polarização eletrônica, isto é, a cada mudança na direção do componente do campo elétrico a nuvem eletrônica é deslocada em relação ao núcleo do átomo. Com a polarização eletrônica a luz perde energia diminuindo a sua velocidade, causando a refração [62].

A velocidade da luz no vácuo é $c = 3 \times 10^8$ m/s e em outro meio qualquer é menor do que este valor. O índice de refração (n) é a propriedade que relaciona a velocidade da luz no vácuo com a velocidade da luz em outro meio (v), Equação (7).

$$n = \frac{c}{v} \quad (7)$$

Por consequência, não existe n menor do que 1. O índice de refração é uma função do comprimento de onda da luz e normalmente diminui com o aumento de λ [26]. O correto é se referir ao índice de refração no comprimento de onda medido, n_λ .

O fenômeno de refração gera uma alteração no caminho da luz ao incidir na superfície de um material, com ângulos de incidência (θ_i) e refração (θ_r). O índice de refração pode ser medido através da lei de Snell, Equação (8).

$$n_\lambda = \frac{\text{sen}(\theta_i)}{\text{sen}(\theta_r)} \quad (8)$$

A luz perde pouca energia ao atravessar vidros com íons pequenos (baixo número atômico), que têm baixa densidade de elétrons e baixa polarizabilidade, gerando índices de refração da ordem de 1,4–1,5. Porém, vidros com íons grandes, como tálio, chumbo ou bismuto podem ter índices de refração que variam de 2,0 a 2,5 [20]. Outro fator que influencia no índice de refração de vidros é a densidade, sendo que um mesmo vidro com uma T_f menor (estrutura mais densa) terá um índice de refração maior.

2.5 Condutividade iônica

Corrente elétrica é resultado do movimento de elétrons ou íons em resposta a um campo elétrico externo aplicado. Ao aplicar uma diferença de potencial em vidros é produzida uma corrente pelo movimento de íons, cuja propriedade do material é a condutividade iônica (σ). A corrente iônica em vidros é praticamente toda devida aos modificadores de rede. A mobilidade dos íons modificadores é muito maior do que dos formadores de rede em todas as temperaturas, sendo que abaixo da região de transição vítrea essa diferença de mobilidade aumenta em muitas ordens de magnitude [26].

Os materiais possuem uma resistência (R) à corrente que depende da geometria da amostra, enquanto que a resistividade elétrica (ρ) é independente da geometria da amostra, $\rho = R \frac{A}{l}$, onde A é a área da seção transversal

perpendicular à direção da corrente e l é a espessura da amostra. A condutividade é o inverso da resistividade, $\sigma = \frac{1}{\rho}$.

A condutividade iônica é uma propriedade termicamente ativada, descrita pela equação de Arrhenius, Equação (9):

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \quad (9)$$

onde E_a é a energia de ativação para a condução iônica, k é a constante de Boltzmann e σ_0 é o fator pré-exponencial que é igual a uma constante (C_1) pela temperatura, $\sigma_0 = \frac{C_1}{T}$.

A espectroscopia de impedância complexa (EIC) é uma técnica que pode ser utilizada para determinar a condutividade iônica de vidros. Nesta técnica é aplicada uma tensão variável em função do tempo que gera como resposta uma corrente alternada. Portanto, a impedância complexa (Z) em função da frequência angular (ω) é determinada pela razão de tensão e corrente em função do tempo, $Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)}$.

A Figura 2.13 apresenta um gráfico característico de impedância com parte imaginária $-Z''$ e parte real Z' , conhecido como diagrama de Nyquist. A resistência do material condutor iônico é determinada no eixo da parte real, na região de baixas frequências, ao fim do semicírculo.

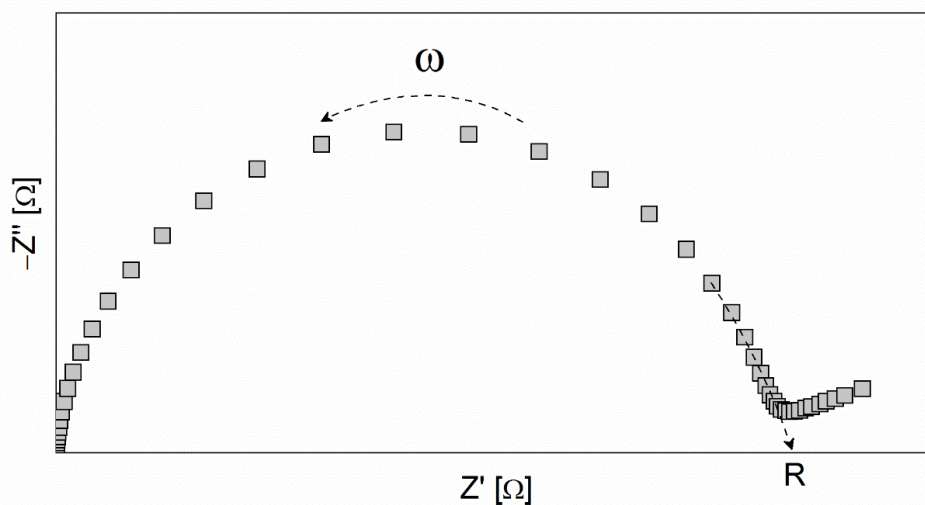


Figura 2.13: Diagrama de Nyquist obtido por EIC.

2.6 Materiais de interesse

2.6.1 Metassilicato de chumbo

O metassilicato de chumbo é um vidro de composição química $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, citado na literatura especializada como PS. Na maioria dos casos, materiais de composição química com apenas a metade ou menos de elementos formadores de rede vítrea são maus formadores de vidros, isto é, possuem tendência de cristalização, sendo necessário empregar elevadas taxas de resfriamento durante sua obtenção. Contudo, o PS é um bom formador de vidro, pois o chumbo pode atuar tanto como formador ou modificador de rede, sendo um elemento intermediário. O chumbo proporciona ao vidro um maior índice de refração, aumentando seu brilho. Por isso, vidros com altos teores de chumbo são considerados vidros nobres, com uma larga aplicação em taças finas, brilhantes, que são conhecidas popularmente como “cristais”. Na realidade chamar um vidro de cristal é uma ambiguidade, pois como já mencionado, vidro não é um material cristalino.

A faixa de temperaturas de transição vítrea mais comum reportada na literatura para o PS é de 673–693 K [63]. O módulo de cisalhamento, $G_{\infty,PS}$ é de 17,5 GPa [64]. Os valores de viscosidade medidos por diferentes autores, usando diferentes técnicas estão apresentados na Figura 2.14. É importante destacar que além dos dados de viscosidade de equilíbrio o PS possui (raros) dados experimentais de viscosidade isoestrutural medidos bem abaixo da transição vítrea, levantados por Koide et al. [65].

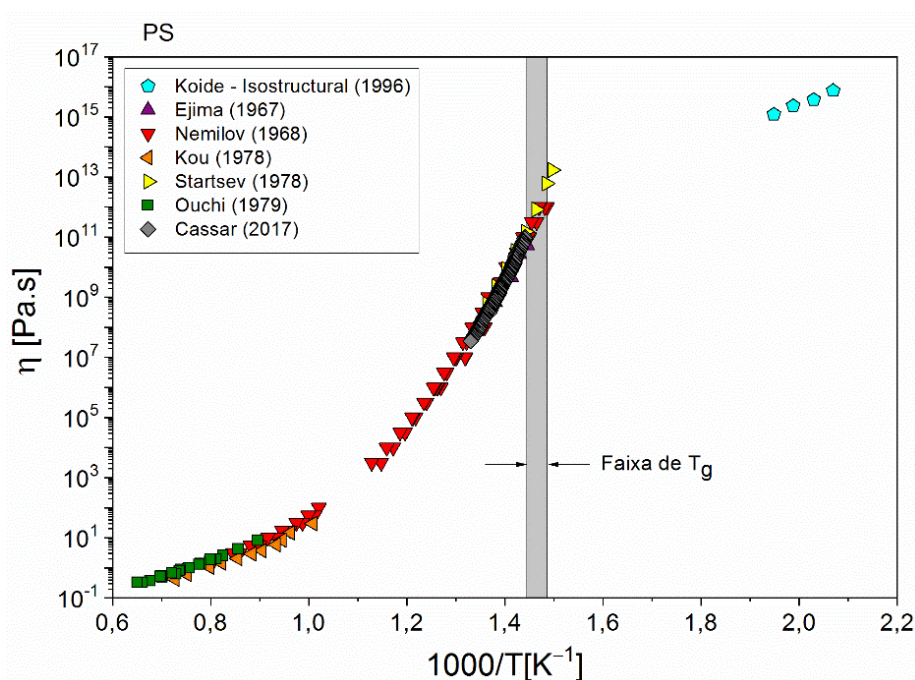


Figura 2.14: Viscosidades de equilíbrio e isoestrutural do PS. Dados obtidos por diferentes autores para uma ampla faixa de viscosidades [65–71]. A faixa de T_g é a mais comum reportada na literatura para o PS [63].

2.6.2 Dissilicato de Lítio

O dissilicato de lítio é um vidro de composição química $Li_2O \cdot 2SiO_2$, frequentemente denominado LS2. O lítio é um modificador de rede muito utilizado, por ser um elemento químico pequeno, facilitando a sua difusão no vidro. O LS2 é uma composição que já foi extensamente estudada na literatura, por possuir cristalização homogênea, no volume, servindo como um material modelo para o estudo de sistemas vitrocerâmicos. É apropriado utilizar o LS2 para obter dados de relaxação, pois os dados podem ser usados para comparações com dados de cristalização.

A faixa de temperaturas de transição vítrea mais comum reportada na literatura para o LS2 é de 723–743 K [63]. O módulo de cisalhamento, $G_{\infty,LS2}$ é de 32,0 GPa [72]. Os valores de viscosidade medidos por diferentes autores para o LS2 estão apresentados na Figura 2.15.

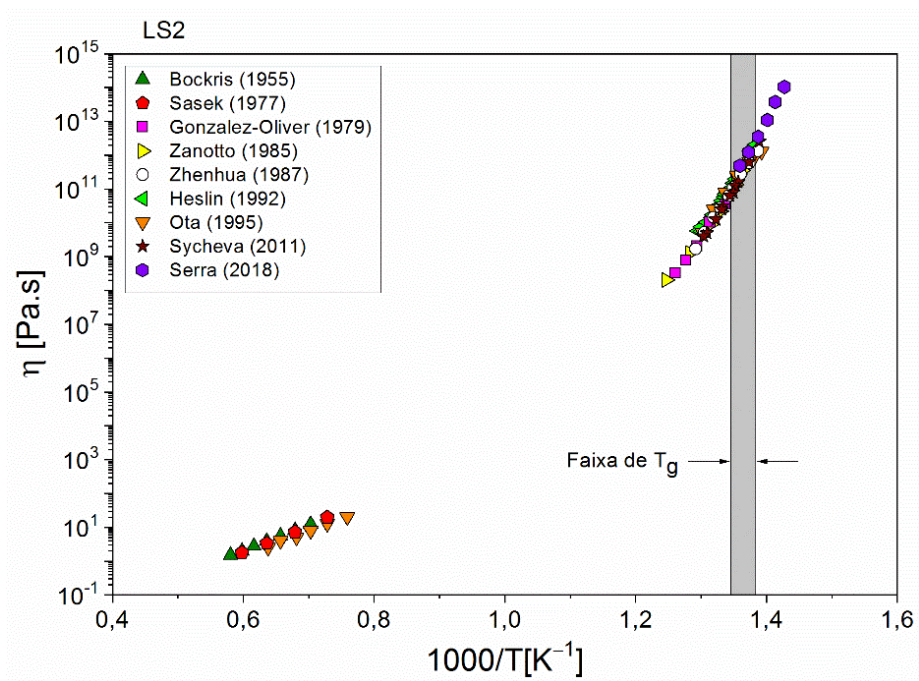


Figura 2.15: Viscosidade de equilíbrio do LS2. Dados obtidos por diferentes autores para as faixas de baixa e alta viscosidades [73–81]. A faixa de T_g é a mais comum reportada na literatura para o LS2 [63].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos vidros

O vidro PS utilizado neste trabalho foi sintetizado pela aluna Luiza Trindade Diz junto com o Dr. Daniel Roberto Cassar em pesquisa anterior. Ele foi preparado a partir da mistura dos reagentes SiO_2 e Pb_3O_4 em quantidades estequiométricas para formar $\text{PbSiO}_3 + \text{O}_2$. Uma mistura de 100 g de reagente em pó foi homogeneizada em um misturador planetário TURBULA T10B. A mistura homogênea foi fundida em um forno de Efeito Joule (Rheotor DRT 40/25 P) em cadinho de platina com agitação manual constante utilizando uma lâmina de platina. A temperatura não excedeu 1273 K. O processo de fusão levou por volta de 10 min, tempo suficiente para a eliminação das bolhas e para evitar a volatilização de chumbo. O fundido foi vertido em uma placa de aço inoxidável e pressionado com um pistão também de aço inoxidável, para a rápida remoção de calor. Por fim, o vidro foi recozido para eliminar as tensões térmicas residuais.

O vidro LS2 foi sintetizado pela Dra. Mariana de Oliveira Carlos Villas Bôas a partir dos reagentes SiO_2 e Li_2CO_3 em quantidades estequiométricas para formar $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$. Os reagentes foram secos por 24 h em uma estufa a 393 K e homogeneizados por 4 h em um girador de jarros. A mistura foi fundida em cadinho de platina em um forno resistivo (Deltech DT-33-RS-812-C) na temperatura de 1673 K por 1 h. O fundido foi vertido e refundido três vezes, para homogeneização, entre placas de aço inoxidável. Posteriormente, o vidro foi recozido para eliminar as tensões térmicas residuais.

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Análise química

A análise química permite identificar se a composição química do material é de fato igual à esperada, fazendo uma análise quantitativa da porcentagem de cada óxido. O vidro PS teve sua composição química avaliada por microanálise de sonda eletrônica (EPMA, do inglês *Electron Probe Microanalysis*) em um equipamento JEOL JXA8230 5-WDS usando uma corrente de 15 nA e tensão de

15 kV com abertura de 1 μm em dez pontos diferentes. O vidro LS2 não foi analisado já que o lítio é um elemento pequeno que não é facilmente identificado por essa técnica, assim como por espectroscopia por energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) e fluorescência de raios-X, por exemplo.

3.2.2 Análise térmica

A análise térmica permite acompanhar o comportamento de materiais em função da temperatura, determinando a temperatura das transformações características, já que as transformações que ocorrem nos materiais são acompanhadas pela absorção de calor (reação endotérmica) ou liberação de calor (reação exotérmica). Os dois vidros foram caracterizados quanto aos seus comportamentos térmicos por DSC utilizando um equipamento Netzsch DSC404 e cadinho de platina. Na técnica de DSC a amostra e a referência são aquecidas simultaneamente com uma taxa de aquecimento constante, registrando o fluxo de calor da amostra em função da temperatura. Nos experimentos, foram utilizados aproximadamente 10 mg das amostras em forma de bulk. As amostras foram aquecidas de temperatura ambiente até logo após a fusão cristalina com taxa de aquecimento de 10 K/min, para determinação das temperaturas de transição vítrea ($T_{g,10K/min}$), pico de cristalização (T_c), e *liquidus* (T_l).

3.3 Medidas de viscosidade de equilíbrio

A viscosidade de cisalhamento de equilíbrio foi medida para o PS utilizando um viscosímetro fabricado no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) [82]. Os experimentos foram realizados isotermicamente em algumas temperaturas, utilizando uma amostra com duas faces paralelas de aproximadamente 10 x 10 x 3 mm. Para isso, o vidro foi cortado e desbastado com lixas de granulometria 220, 320 e 400.

O método consiste em obter a taxa de penetração de um indentador em uma amostra sob a ação de uma carga conhecida. Quanto menor a taxa de penetração, maior é a viscosidade da amostra. A Equação (10) foi utilizada para calcular a viscosidade a partir deste método.

$$\eta = m \frac{(1 - \mu)P}{2\pi^{1/2}R\nu} \quad (10)$$

Na equação acima m é uma constante igual a $16/(3\pi^{3/2})$ para indentadores cilíndricos, μ é o coeficiente de Poisson, P é a força aplicada sobre a amostra, R é o raio da base do indentador e ν é a taxa de penetração [83]. Nos experimentos foram utilizados um indentador cilíndrico de $R = 0,493(1)$ mm e uma combinação de cargas de 10 a 210 N. O coeficiente de Poisson usado foi de 0,5 já que a viscosidade medida foi a de equilíbrio do LSR, isto é, a viscosidade foi calculada apenas com taxa de penetração constante o que implica em um líquido relaxado.

3.4 Medidas do índice de refração

As medidas do índice de refração foram feitas utilizando um refratômetro da marca Carl Zeiss Jena, modelo Pulfrich-refractometer PR2 com uma lâmpada de mercúrio no comprimento de onda de 546,1 nm (e-line) em temperatura ambiente. As amostras necessárias para as medidas precisam ter formato de prisma, com duas faces perpendiculares, com um ângulo o mais próximo de 90° quanto possível e muito bem polidas. Foram utilizadas amostras com dimensões de aproximadamente 10 x 10 x 3 mm. Duas faces perpendiculares foram desbastadas com lixas de granulometria 220, 320, 400, 500, 600 e 1200 e polidas em um feltro com suspensões de diamante de granulometria 3 e 1 μ m, respectivamente, utilizando uma solução a base de álcool como lubrificante. Foi utilizada apenas uma amostra para o PS e três amostras para o LS2, que foram citadas ao longo do texto como amostra_1, amostra_2, e amostra_3.

Para o PS que possui um índice na casa de 1,9 foi utilizado o prisma VeF4 cujo índice de refração é 1,93493(1) (e-line), capaz de medir índices em uma faixa de 1,47–2,01. Já para o LS2 que tem um índice de aproximadamente 1,5 foi utilizado o prisma VoF5 com índice de refração de 1,74800(1) (e-line) cuja faixa de medida é de 1,29–1,83.

A medida do índice de refração é baseada no desvio da luz incidente proporcionado pela amostra, como exemplificado na Figura 3.1. A amostra deve

ser colocada no prisma do equipamento com um óleo para garantir o contato óptico. O índice de refração em um comprimento de onda conhecido, n_λ , é obtido pela Equação (11):

$$n_\lambda^2 = N_\lambda^2 - \cos(\gamma)[N_\lambda^2 - \cos^2(\gamma)]^{1/2}, \quad (11)$$

onde N_λ é o índice de refração do prisma do refratômetro no comprimento de onda utilizado durante a medida e γ é o ângulo medido após o desvio da luz monocromática incidente.

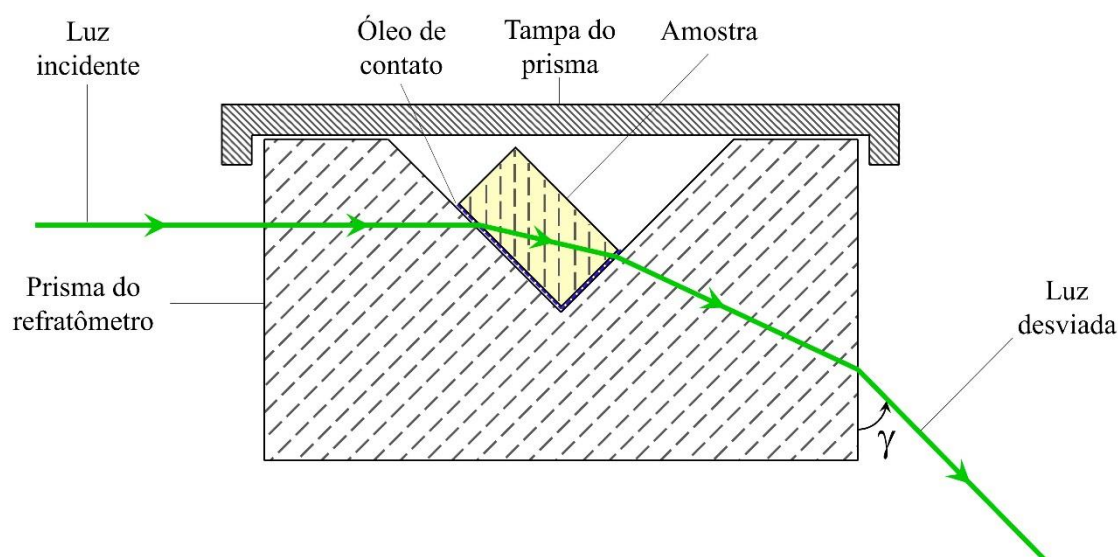


Figura 3.1: Representação esquemática do refratômetro com uma amostra.

3.5 Medidas da temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea, T_g , foi medida diversas vezes, para o acompanhamento da relaxação estrutural, para o LS2. Os experimentos foram realizados por DSC em um equipamento Netzsch DSC404 em um único cadinho de platina de massa igual a 240,7 mg. As medidas foram feitas após diferentes tratamentos isotérmicos—que será melhor descrito a frente—em amostras de massa igual a 30(3) mg. A temperatura foi elevada de ambiente até 823 K com taxa de aquecimento de 20 K/min, pois essa taxa gera maior influência no desvio da linha base de DSC quando comparada com as taxas de aquecimento mais comuns utilizadas, possibilitando determinar com maior precisão a T_g das

amostras, como exemplificado na Figura 3.2 que mostra a diferença de comportamento de curvas de DSC obtidas para o LS2 com taxas de aquecimento de 1–20 K/min.

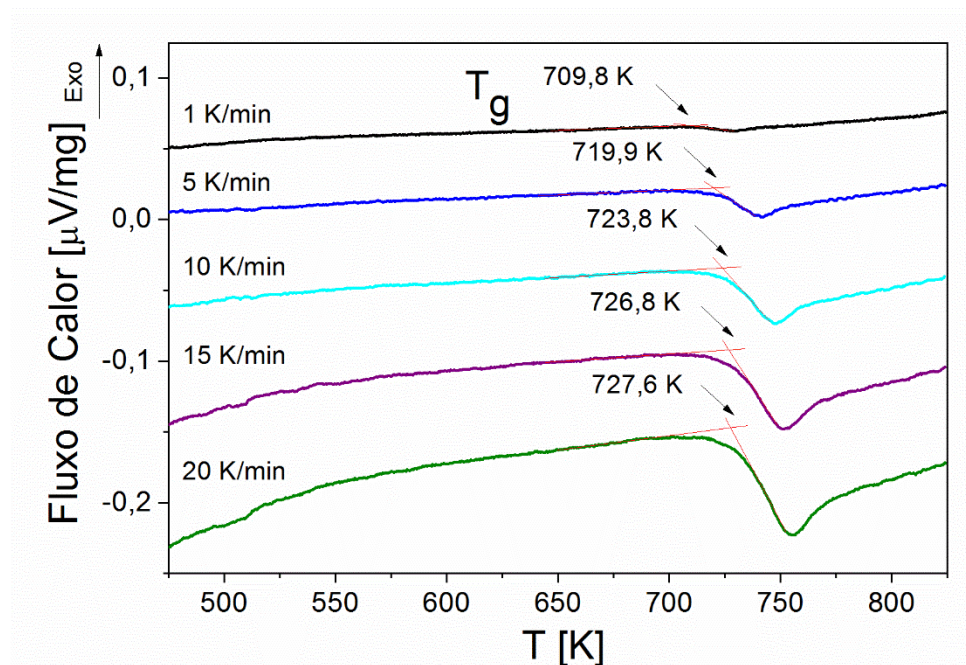


Figura 3.2: Influência da taxa de aquecimento nas curvas de DSC do LS2. Curvas obtidas utilizando uma única amostra, com taxas de aquecimento de 1–20 K/min, onde 20 K/min teve a maior influência no desvio da linha base.

3.6 Medidas de condutividade iônica

A condutividade iônica foi medida através da técnica de EIC para o LS2 utilizando o equipamento NovoControl Concept 50. Os experimentos foram realizados na temperatura de 308 K, frequências de 0,01 Hz a 10 MHz e tensão aplicada com amplitude de 300 mV, utilizando uma amostra com duas faces paralelas. O vidro foi cortado e desbastado com lixas de granulometria 220, 320, 400 e 500, obtendo uma amostra com fator geométrico igual a $0,413(1) \text{ cm}^{-1}$ (espessura de $0,2875(5) \text{ cm}$ e área de $0,696(2) \text{ cm}^2$). Foram usados eletrodos de ouro depositados nas faces paralelas da amostra através da técnica de *sputtering* com o equipamento Quorum Q150R ES durante 300 s de cada lado.

A energia de ativação para a condução iônica foi obtida antes e depois do experimento de relaxação em 705 K, que é 15 K abaixo da T_f inicial que foi fixada por um tratamento isotérmico em 720 K por 4 h. Para isso, os experimentos de EIC foram realizados nas temperaturas de 308, 338, 368, 398, e 428 K.

3.7 Acompanhamento da relaxação estrutural

Os experimentos de relaxação estrutural envolvem medir alguma propriedade em uma condição inicial e posteriormente medir a propriedade após um certo tempo de tratamento isotérmico até que a propriedade fique com um valor constante com o tempo.

Os tratamentos isotérmicos foram intercalados com medidas das propriedades de índice de refração, temperatura de transição vítrea, e condutividade iônica. Após um tempo de tratamento isotérmico determinado, as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente, esperando no mínimo 15 min para manuseio e realização das medidas das propriedades. Os tratamentos foram realizados em um forno elétrico tubular vertical com resistência de fio tipo Kanthal revestidos de alumina fabricados no LaMaV. A temperatura foi selecionada por meio de um controlador Incon, modelo CNT110 e aferida através de um termopar do tipo-K (Cromel-Alumel) com incerteza de ± 1 K, calibrado rigorosamente utilizando um termopar primário padrão do tipo-R seguindo a norma ASTM E207 – 00 [84]. Além disso, foram utilizados água e gelo em equilíbrio como referência para a temperatura de 273 K.

A relaxação estrutural do PS e LS2 foi acompanhada através da evolução das propriedades com o tempo de tratamento isotérmico até alcançar o equilíbrio. Para isso, inicialmente foi fixada a T_f das amostras. Esse procedimento é necessário para apagar a história térmica das amostras. Dessa forma, é possível fazer uma comparação da relaxação estrutural em diversas temperaturas, sendo o valor inicial da propriedade sempre o mesmo. Para o PS, a T_f inicial foi fixada em $T_{g,10K/min} - 5$ K fazendo tratamento isotérmico de 4 h, sendo que todos os experimentos de relaxação foram feitos em temperaturas abaixo da T_f . Enquanto que para o LS2 a maioria dos experimentos também teve a T_f inicial fixada em $T_{g,10K/min} - 5$ K com tratamentos de 4 h, mas também teve a

T_f inicial em $T_{g,10K/min} - 30$ K e $T_{g,10K/min} - 35$ K, utilizando as amostras que haviam relaxado completamente nessas temperaturas. Para estas amostras os experimentos de relaxação foram feitos em temperaturas acima de T_f . Enquanto que para as outras amostras os experimentos foram feitos em temperaturas abaixo de T_f .

Durante os experimentos de relaxação estrutural as mudanças que ocorrem nas propriedades analisadas são mínimas. Por isso, é importante garantir que os experimentos ocorram sempre nas mesmas condições. As medidas de índice de refração foram realizadas em um equipamento mantido em um ambiente de temperatura controlada, usando sempre o mesmo óleo de contato, a mesma quantidade (apenas uma pequena gota), e uma amostra padrão antes de cada medida. As medidas de T_g foram realizadas sempre nas mesmas condições, utilizando amostras com massa semelhantes e sempre o mesmo cadinho de platina. As medidas de condutividade iônica também foram realizadas sempre nas mesmas condições, retirando a camada de ouro após cada medida com uma lixa de granulometria 1200. A nova camada de ouro foi depositada após cada tratamento isotérmico.

3.8 Medida de difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para investigar se ocorreu cristalização em uma amostra de LS2 utilizada no experimento de relaxação via variação de T_g em $T_f - 25$ K = 695 K. O experimento foi realizado em um difratômetro Rigaku Ultima IV de $15^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ a cada 1 s, utilizando uma amostra em pó que tinha sido submetida previamente a:

- i.* Tratamento isotérmico de 4 h em 720 K;
- ii.* Tratamento isotérmico acumulado de 13 dias, 3 h e 17,5 min em 695 K;
- iii.* Aquecimento de temperatura ambiente até 823 K com taxa de aquecimento de 20 K/min.

3.9 Medidas de espectroscopias Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada na tentativa de detectar alguma mudança estrutural após o fenômeno de relaxação estrutural. As medidas foram feitas na amostra de PS antes do experimento de relaxação ($T_f = 676$ K) e também depois do experimento em $T = 661$ K, que foi a menor temperatura de estudo, onde ocorre a maior variação entre os valores iniciais e finais das propriedades.

A espectroscopia Raman também foi utilizada para investigar a possível ocorrência de cristalização durante os experimentos de relaxação estrutural com o LS2. Para isso, as medidas foram feitas em quatro amostras:

- i.* Sem nenhum tratamento térmico;
- ii.* Após os experimentos de relaxação via variação de índice de refração com a amostra_2;
- iii.* Após o experimento de relaxação via variação de T_g em $T_f - 25$ K;
- iv.* cristalizada via DSC até 1073 K.

Os experimentos foram realizados em diversas regiões das amostras, utilizando um espectrômetro HR800 Evolution Horiba–Jobin–Yvon, com um laser de comprimento de onda de 532 nm e potência de 1 mW. Cada espectro é resultado de uma média de 5 medições de 60 s entre 15 e 1300 cm^{-1} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Metassilicato de chumbo

4.1.1 Caracterização química e térmica

A análise química do PS por EPMA apresentou a composição de 50,3 PbO·49,7 SiO₂ (mol%) com incerteza estimada de 0,5 mol%. O resultado está dentro da incerteza da composição química nominal deste vidro que é de 50,0 PbO·50,0 SiO₂ (mol%).

A Figura 4.1 mostra a curva de DSC obtida para uma amostra de PS. Observa-se a região de T_g como um desvio endotérmico da linha base. A T_{g,10K/min} foi determinada pelo *onset* da curva em 681 K. Este valor está dentro da faixa dos valores reportados na literatura [63]. Foram observados dois picos exotérmicos referentes à cristalização do vidro com T_c em 838 K e 883 K, e um pico endotérmico referente à fusão da fase cristalina que se completou em 1038 K (temperatura *liquidus*, T_l), concordando com a literatura [85,86].

Os dois picos de cristalização são referentes às transformações de fases metaestáveis que ocorrem nessa composição. A fase cristalina termodinamicamente estável do PS é a Alamosite (Monoclínica-PbSiO₃). Smart e Glasser [87] reportaram também duas outras fases metaestáveis de mesma composição, Low-PbSiO₃ e Hexagonal-PbSiO₃, que nucleiam e crescem no material para depois se transformarem na fase estável. Para entender melhor essas transformações de fases do PS foi realizado um trabalho em conjunto com Pena e colaboradores que pode ser acessado na referência [88].

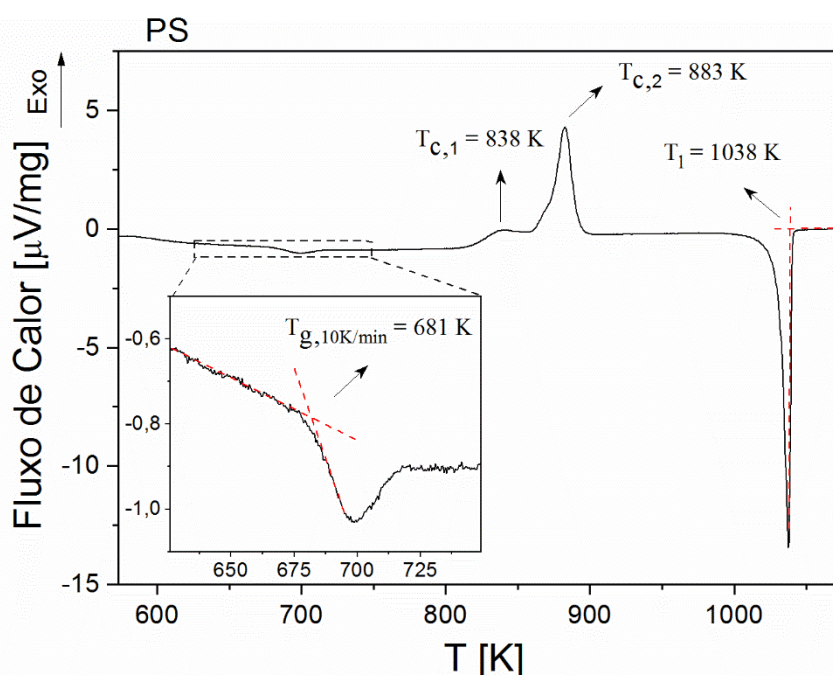


Figura 4.1: Curva de DSC do PS para as determinações de $T_{g,10\text{K}/\text{min}}$, T_c e T_1 .

4.1.2 Relaxação estrutural via variação de índice de refração

A Figura 4.2 mostra a relaxação estrutural do PS que foi acompanhada através de medidas do índice de refração em temperatura ambiente após tratamentos isotérmicos em cinco temperaturas abaixo de T_f (676 K), utilizando uma única amostra. O índice de refração foi medido cinco vezes após cada tratamento isotérmico. Observa-se que o comportamento é semelhante nas cinco temperaturas de estudo, sendo que quanto menor a temperatura do experimento maior é o valor do índice de refração em equilíbrio. Os valores medidos de índice de refração do PS estão disponíveis no APÊNDICE A.

O índice de refração é uma propriedade dependente da temperatura. Então, seu valor na temperatura de qualquer um dos tratamentos isotérmicos realizados é diferente do valor medido em temperatura ambiente [89,90]. No entanto, o resultado relevante é como os valores mudam com os tratamentos isotérmicos, o que é uma maneira indireta de mostrar que está ocorrendo uma mudança na estrutura do vidro. Observa-se claramente os diferentes valores de índice de refração medidos em temperatura ambiente para uma única amostra.

Esta observação é importante para mostrar que o valor da propriedade analisada no estado vítreo depende da história térmica da amostra.

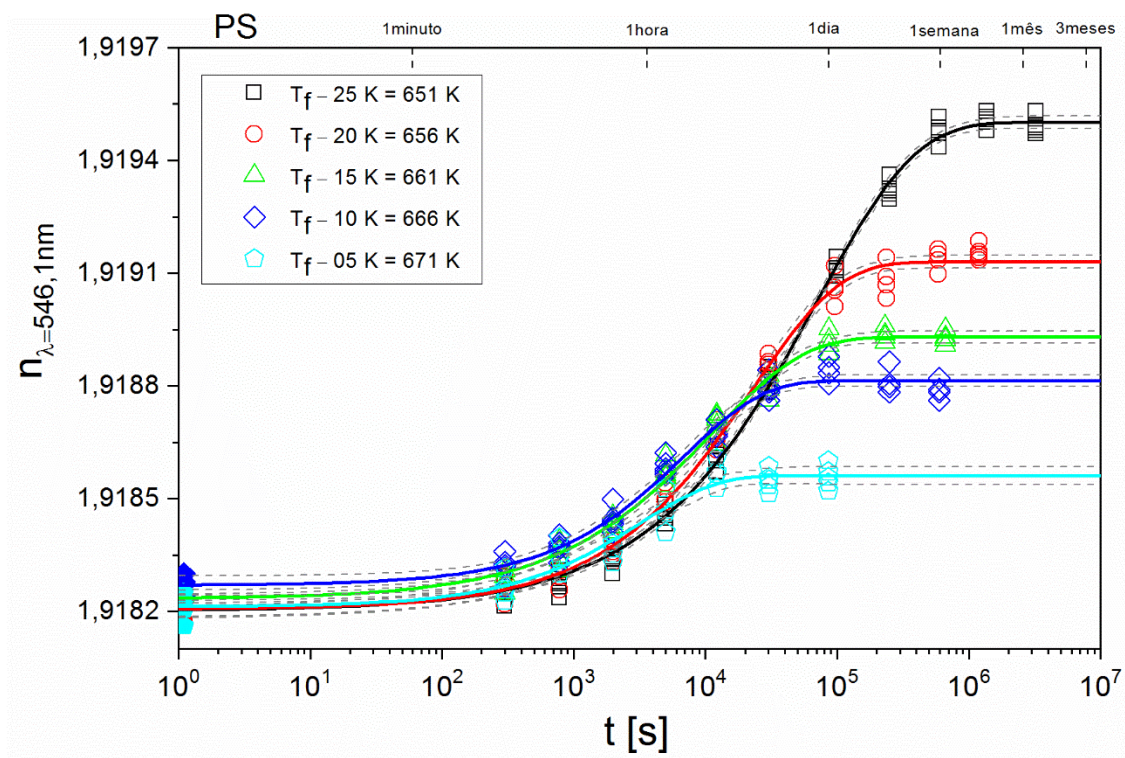


Figura 4.2: Índice de refração do PS, medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo de tratamentos isotérmicos em cinco temperaturas. Os símbolos preenchidos representam os valores de índice de refração medidos em $t = 0$ s. As linhas contínuas são as regressões obtidas com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 % do modelo.

Os dados experimentais foram ajustados com a equação de Kohlrausch que foi capaz de descrever o fenômeno. Os parâmetros resultantes do ajuste da equação estão apresentados na Figura 4.3. Utilizando as equações de ajuste é possível mostrar que para relaxar 99 % o PS levou poucas horas em $T_f - 05\text{ K}$ e quase 12 dias em $T_f - 25\text{ K}$. Entretanto, o tempo de experimento total nessa temperatura levou mais de 1 mês, já que a relaxação é de natureza exponencial e o gráfico para essa ordem de tempo de experimento precisa estar em escala logarítmica.

Foram realizadas regressões lineares com os parâmetros de ajuste usando um nível de confiança de 95 %. O índice de refração na temperatura fictícia inicial (n_0) não é dependente da temperatura, oscilando em torno do valor médio de 1,91822(3). Os outros parâmetros são significativamente influenciados pela temperatura. Observa-se que o índice de refração de equilíbrio (n_∞) diminui com o aumento da temperatura, o que está de acordo com a literatura [91]. Com o aumento da temperatura, o expoente de Kohlrausch (β) aumenta, concordando com a literatura para outros vidros [3], e o tempo de relaxação característico (τ_k) diminui exponencialmente, como esperado para o processo de relaxação. Por fim, utilizando os valores de τ_k e β foi obtido o tempo médio de relaxação ($\bar{\tau}_k$) do PS nas temperaturas de estudo, mostrados na Figura 4.4.

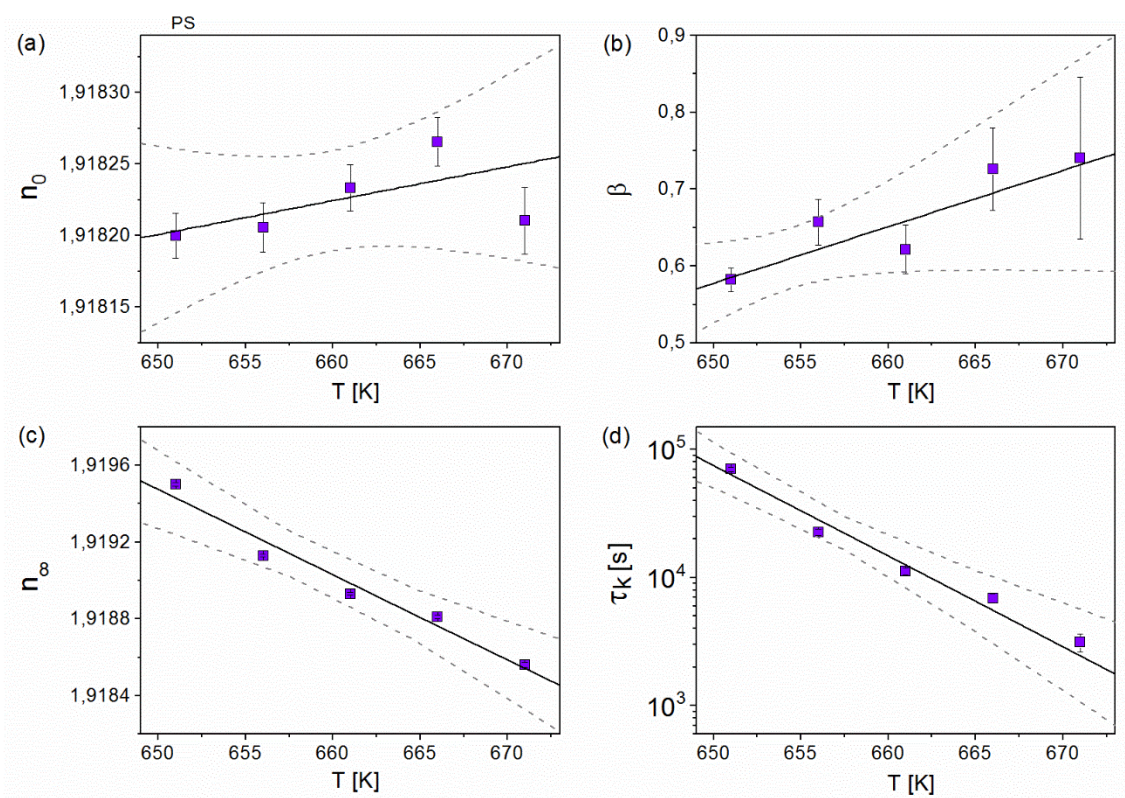


Figura 4.3: Parâmetros obtidos dos ajustes da equação de Kohlrausch para o PS. (a) Índice de refração inicial, após tratamentos isotérmicos em 676 K por 4 h, (b) expoente de Kohlrausch, (c) índice de refração em equilíbrio na temperatura do experimento, e (d) tempo de relaxação característico. As linhas contínuas são as regressões lineares e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 %.

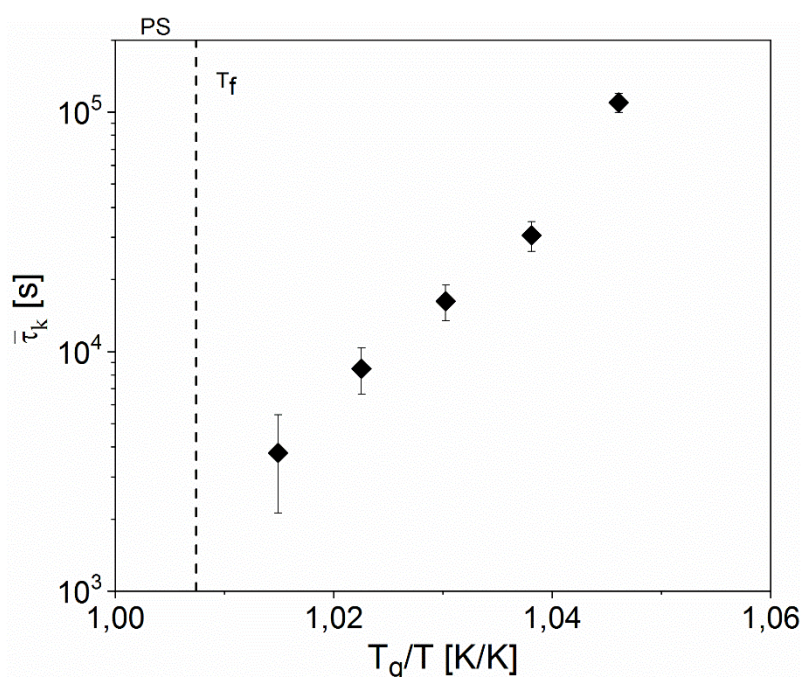


Figura 4.4: Tempo médio de relaxação estrutural do PS.

4.1.3 Relaxação via equação de Maxwell

A equação de Maxwell pode ser utilizada para calcular o tempo médio de relaxação com dados de viscosidade de cisalhamento e o módulo de cisalhamento do material. A Tabela 4.1 mostra os dados de viscosidade de cisalhamento de equilíbrio obtidos para o PS, e a Figura 4.5 mostra estes resultados em conjunto com dados da literatura, com regressões usando os modelos AM, VFT e MYEGA. Os dados medidos acima e abaixo de $T_{g,10K/min}$ estão de acordo com a literatura.

A partir de uma combinação de carga alta (~ 210 N), raio da base do indentador pequeno ($\sim 0,5$ mm) e tempo de experimento longo (~ 1 semana), foi possível expandir a curva de viscosidade experimental neste trabalho em uma ordem de magnitude, chegando a mais de 10^{14} Pa.s. A tensão compressiva que a amostra foi submetida, na temperatura de 659 K foi de mais de 250 MPa. As curvas de penetração do indentador na amostra em função do tempo, nas sete temperaturas, estão apresentadas no APÊNDICE B.

Tabela 4.1: Dados experimentais de viscosidade obtidos para o PS.

T [K]	η [Pa.s]
659	$2,65(1) \times 10^{14}$
668	$2,86(1) \times 10^{13}$
676	$9,2(1) \times 10^{12}$
678	$5,34(3) \times 10^{12}$
682	$2,90(2) \times 10^{12}$
688	$8,76(2) \times 10^{11}$
699	$8,04(2) \times 10^{10}$

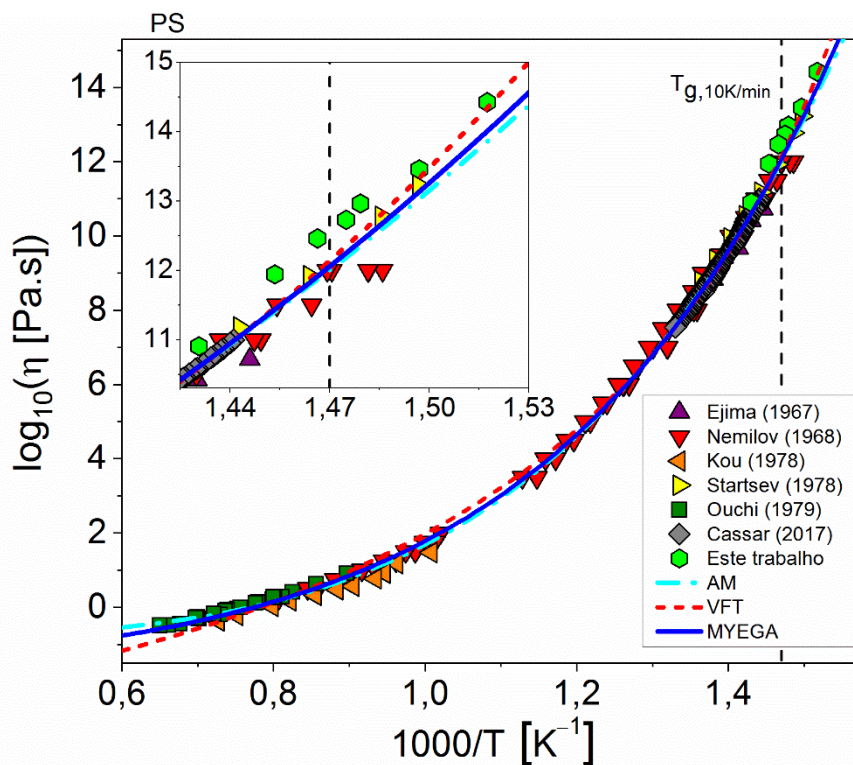


Figura 4.5: Dados de viscosidade de cisalhamento de equilíbrio medidos neste trabalho combinados com dados da literatura para o PS [66–71]. As regressões com os modelos AM, VFT, e MYEGA foram feitas usando todos os dados. As incertezas dos dados medidos neste trabalho são menores do que o tamanho dos símbolos.

A Figura 4.6 mostra os dados de viscosidade de cisalhamento de equilíbrio e também de isoestrutural medidos por Koide et al. [65]. O fator

pré-exponencial, $\log_{10}(\eta_{\infty}[\text{Pa.s}])$, dos modelos AM, VFT e MYEGA foi de $-0,83(5)$, $-3,50(7)$, $-1,63(6)$, respectivamente. Esses valores podem ser observados graficamente, sendo o valor de quando a temperatura tende para o infinito. Gupta e Heuer [57] ao estudarem a viscosidade isoestrutural, defenderam que o fator pré-exponencial da viscosidade de equilíbrio é maior ou igual ao da isoestrutural do mesmo material. Então, foi feita uma extrapolação Arrheniana com a viscosidade isoestrutural, com bandas de confiança de 95 %, assumindo que ela segue esse comportamento, como também foi defendido pelos autores. O valor obtido de $\log_{10}(\eta_{\infty}[\text{Pa.s}])$ foi $2,7(7)$. Os valores das extrapolações parecem contradizer a característica observada por Gupta e Heuer. No entanto, um cuidado especial é necessário ao lidar com grandes extrapolações, devido à considerável incerteza desse procedimento.

A Figura 4.7 mostra o tempo médio de relaxação do PS em função da temperatura, calculados com dados de viscosidade de cisalhamento e o módulo de cisalhamento do PS de 17,5 GPa [64]. Como esperado, os tempos de relaxação obtidos pela viscosidade isoestrutural têm uma dependência com a temperatura diferente daqueles obtidos pela viscosidade de equilíbrio.

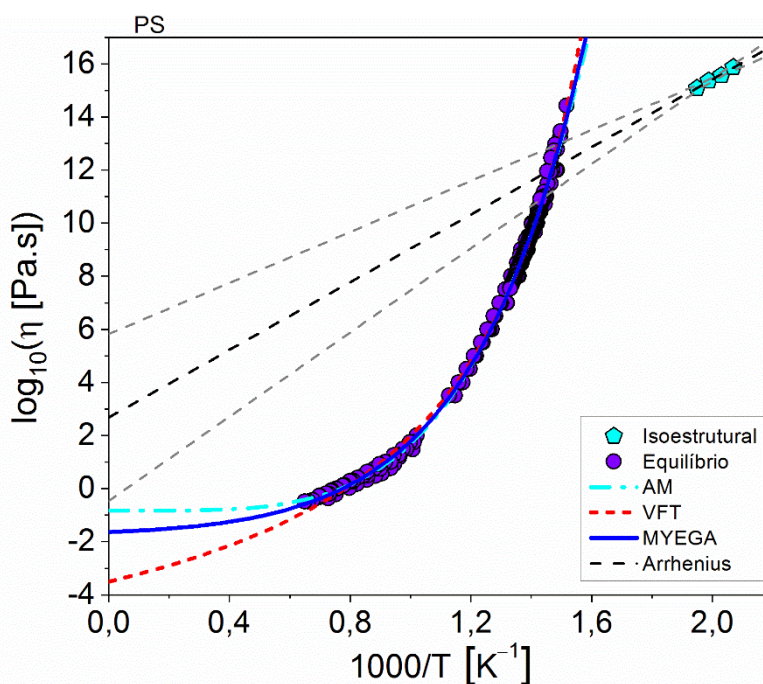


Figura 4.6: Dados de viscosidade de cisalhamento de equilíbrio e isoestrutural [65] do PS com uma extrapolação de Arrhenius. As linhas tracejadas cinzas indicam as bandas de confiança de 95 %.

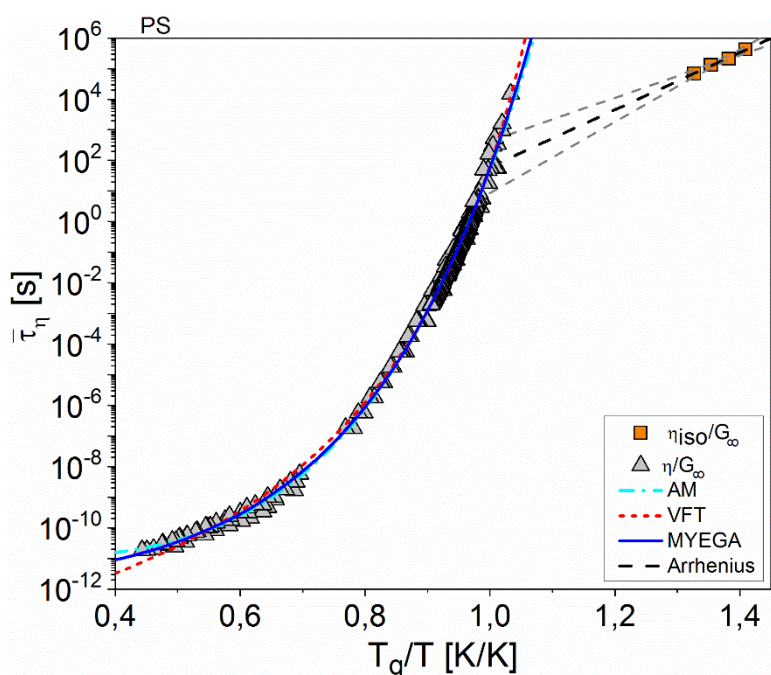


Figura 4.7: Tempo médio de relaxação do PS obtido pela equação de Maxwell.

4.1.4 Comparação entre os tempos médios de relaxação

A Figura 4.8(a) mostra uma comparação entre os tempos médios de relaxação do PS obtidos via medidas do índice de refração e viscosidade de cisalhamento. A dependência com a temperatura e a magnitude dos tempos médios de relaxação estrutural, obtidos a partir de medições do índice de refração, são muito mais próximos daqueles da viscosidade de equilíbrio do que daqueles da viscosidade isoestrutural, mas não precisamente iguais. Esta observação está de acordo com os resultados de Doss et al. [44] para o vidro Jade®.

A Figura 4.8(b) mostra o mesmo resultado, mas com mais detalhes na região de T_f . Observa-se que os tempos de relaxação estrutural via variação de índice de refração estão um pouco acima dos tempos de relaxação obtidos pela viscosidade de equilíbrio. Esse resultado está de acordo com estudos anteriores [19,44,53,92]. Além disso, esta observação sugere que a relaxação estrutural pode ser descrita pela viscosidade volumétrica e módulo volumétrico em vez de viscosidade de cisalhamento e módulo de cisalhamento, assim como discutido

no trabalho de Doss et al. [44], mas ainda não existem dados experimentais suficientes para provar esta hipótese.

É importante notar que a viscosidade de cisalhamento de equilíbrio e o módulo de cisalhamento, quando usados com a equação de Maxwell, fornecem apenas um limite inferior para os tempos médios de relaxação estrutural. E que a dependência com a temperatura dos tempos médios de relaxação estrutural parece ser um pouco diferente dos tempos médios de relaxação obtidos pela equação de Maxwell.

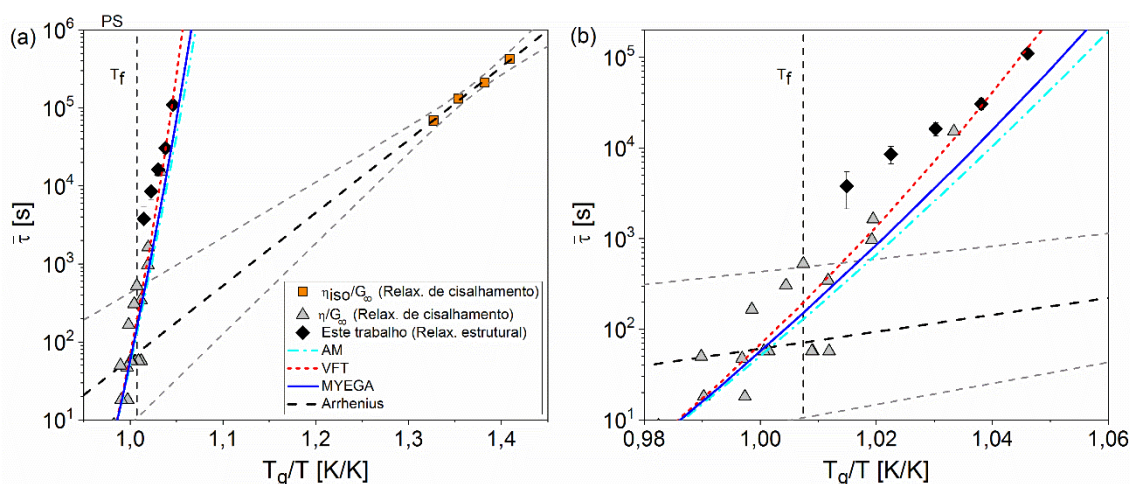


Figura 4.8: (a) Comparação entre os tempos médios de relaxação do PS, medido experimentalmente através de índice de refração (relaxação estrutural) e calculado a partir da equação de Maxwell com dados de viscosidade e módulo de cisalhamento (relaxação de cisalhamento). (b) Zoom em temperaturas próximas de T_f .

4.1.5 Investigação de mudanças estruturais

A Figura 4.9 mostra espectros Raman medidos em temperatura ambiente antes e depois da relaxação do PS em 651 K que é 25 K abaixo da T_f inicial, que foi fixada por um tratamento isotérmico em 676 K por 4 h. Essa temperatura foi escolhida por ser a menor temperatura utilizada nos experimentos de relaxação do PS. Conseqüentemente, foi a temperatura que teve a maior variação na propriedade medida. Portanto, esta deve ser a condição mais favorável para detectar alguma modificação estrutural. O tempo de tratamento isotérmico foi de

16 dias e 15 h, que é o suficiente para relaxar mais de 99 % nessa temperatura, como observado anteriormente.

Em linhas gerais, o espectro Raman do vidro PS pode ser dividido em quatro regiões de frequências. Na região de frequências muito baixas (15–200 cm^{-1}) observa-se o chamado pico de bóson, em 40 cm^{-1} , que é característico de sistemas desordenados. Também estão presentes duas outras bandas em 100 e 130 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de Pb–O [93]. As regiões de frequências baixas (200–650 cm^{-1}) e intermediárias (650–800 cm^{-1}) apresentam apenas uma banda em 500 cm^{-1} , sendo característica de vidros silicatos, geralmente relacionada com a presença dos anéis formados pelos tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{2-}$ [93]. Enquanto que na região de alta frequência (800–1300 cm^{-1}) observa-se uma banda que é atribuída às diferentes vibrações de estiramento simétrico Si–O devido aos diferentes graus de polimerização, isto é, devido às distintas espécies Q^n . As espécies Q^n mais polimerizadas apresentam maiores frequências de vibração e por consequência maiores deslocamentos Rama [94,95].

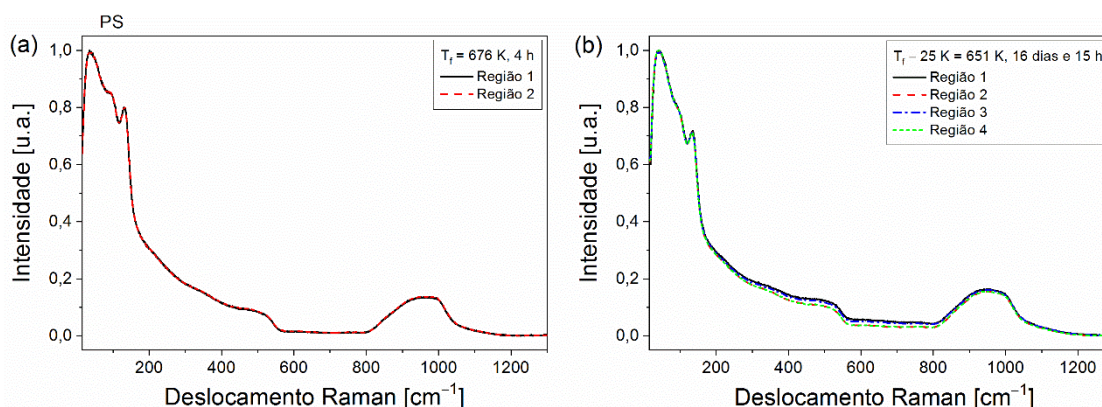


Figura 4.9: Espectros Raman do PS medidos em temperatura ambiente antes e depois da relaxação estrutural em $T_f - 25$ K. (a) Medidas de duas regiões da amostra após fixar a T_f inicial em 676 K por 4 h. (b) Medidas em quatro regiões, após o tempo de tratamento isotérmico de 16 dias e 15 h em 651 K.

A Figura 4.10(a) mostra a região de alta frequência com um ajuste de gaussianas que foi feito usando o software Fityk (0.9.8) [96]. Este é um exemplo de uma região específica da amostra, sendo que os resultados das seis regiões

de estudo, nas duas temperaturas, estão disponíveis no APÊNDICE C. O modelo utilizado divide a região de espécies Q^n em Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^3' e Q^4 —mais detalhes sobre esse modelo pode ser encontrado na referência [94]. A Figura 4.10(b) mostra a população de espécies Q^n antes do experimento de relaxação, com T_f de 676 K e depois da relaxação em 651 K. A área das gaussianas foi utilizada para calcular a população de Q^n em cada região de medida da amostra. Por fim, o resultado mostrado é a média e o desvio padrão das diferentes regiões. Observa-se que a população de Q^n variou muito pouco com o experimento de relaxação, diminuindo Q^0 e Q^3 e aumentando Q^1 e Q^2 em apenas aproximadamente 1 %. Esta variação é muito pequena para afirmar se ocorre ou não modificação das espécies Q^n com a relaxação estrutural, podendo ser atribuída à incerteza intrínseca do modelo. Entretanto, alterações de caráter não local não podem ser descartadas.

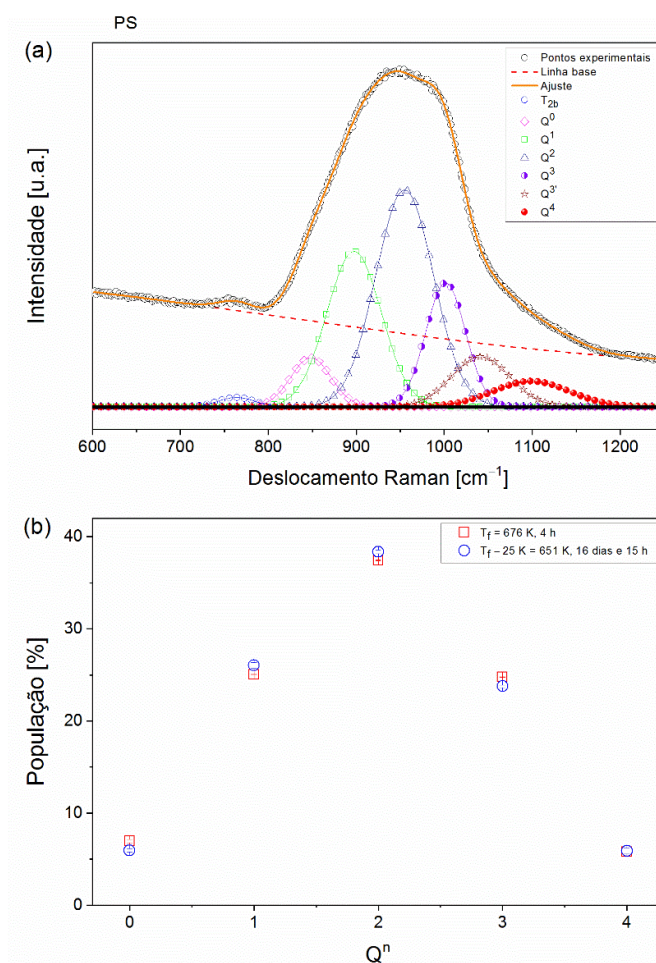


Figura 4.10: (a) Ajuste de gaussianas na região de alta frequência de um espectro Raman do PS. Região 4 da amostra tratada

termicamente em 651 K. (b) Variação da população de Q^n para o PS depois do experimento de relaxação estrutural em $T_f - 25$ K.

4.2 Dissilicato de lítio

4.2.1 Caracterização térmica

A Figura 4.11 mostra a curva de DSC obtida para o LS2. A $T_{g,10K/min}$ foi determinada pelo *onset* da curva em 725 K. Este valor está dentro da faixa dos valores reportados na literatura [63]. O pico de cristalização foi observado em 963 K, e a fusão total da fase cristalina ocorreu em 1313 K, concordando com a literatura [75,77].

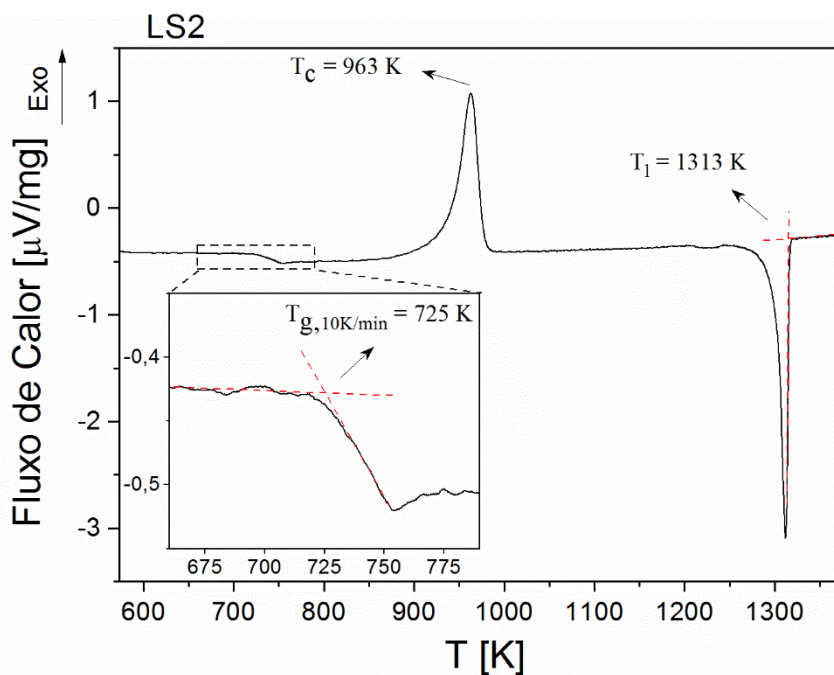


Figura 4.11: Curva de DSC do LS2 para as determinações de $T_{g,10K/min}$, T_c e T_f .

4.2.2 Relaxação estrutural via variação de índice de refração

O índice de refração para o LS2 foi medido dez vezes após cada tratamento isotérmico. Todos os valores medidos estão disponíveis no APÊNDICE D.

A Figura 4.12(a) mostra a primeira curva de relaxação obtida para o LS2, utilizando a amostra_1. A temperatura do experimento foi 695 K, sendo 25 K abaixo da T_f inicial, que foi fixada em 720 K com um tratamento térmico de 4 h.

O tempo para relaxar 99 % em 695 K foi de aproximadamente 3 dias e 2 h. Essa amostra foi utilizada novamente em outros experimentos, mas para isso após a relaxação na temperatura de medida a T_f foi fixada novamente em 720 K com tratamentos de 4 h. A Figura 4.12(b) mostra o processo de relaxação acompanhado na temperatura de 720 K, isto é, neste caso a T_f inicial foi de 695 K e o experimento foi feito em $T_f + 25$ K. As duas figuras estão com as mesmas escalas para proporcionar uma comparação direta. O tempo necessário para relaxar 99 % em 720 K foi de 2 h e 15 min, confirmando que os outros experimentos de 4 h nessa temperatura é tempo mais do que suficiente para a estrutura relaxar e as propriedades voltarem para o mesmo valor inicial.

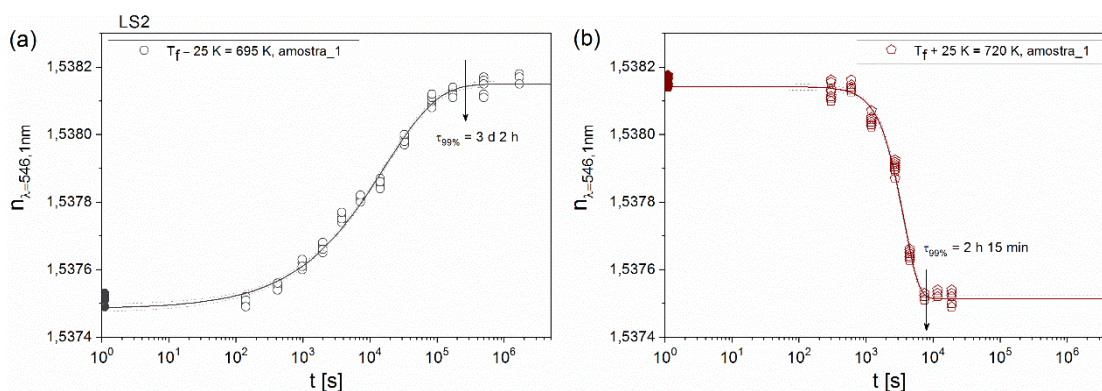


Figura 4.12: Índice de refração do LS2, medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo de tratamentos isotérmicos em (a) $T_f - 25$ K = 695 K e (b) $T_f + 25$ K = 720 K. Os símbolos preenchidos representam os valores de índice de refração medidos na T_f inicial. As linhas contínuas são as regressões obtidas com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 % do modelo.

A Figura 4.13 mostra as dez curvas de relaxação obtidas para o LS2 com T_f inicial de 720 K. Para isso, foram utilizadas três amostras diferentes (amostra_1, amostra_2, e amostra_3) e dois refratômetros (R1 e R2). Os resultados para cada amostra e refratômetro usados estão separados na figura. Ao juntar todas as curvas em um único gráfico (Figura 4.14) fica claro que o valor inicial do índice de refração em 720 K depende da amostra utilizada e também do refratômetro em que foram feitas as medidas. A precisão do valor de índice

de refração está diretamente relacionada à fina calibração do equipamento e também ao ângulo de 90° da amostra utilizada [97]. Repare que o objetivo do experimento é acompanhar a variação do índice de refração com o tempo de tratamento isotérmico e não o de obter o valor exato desta propriedade.

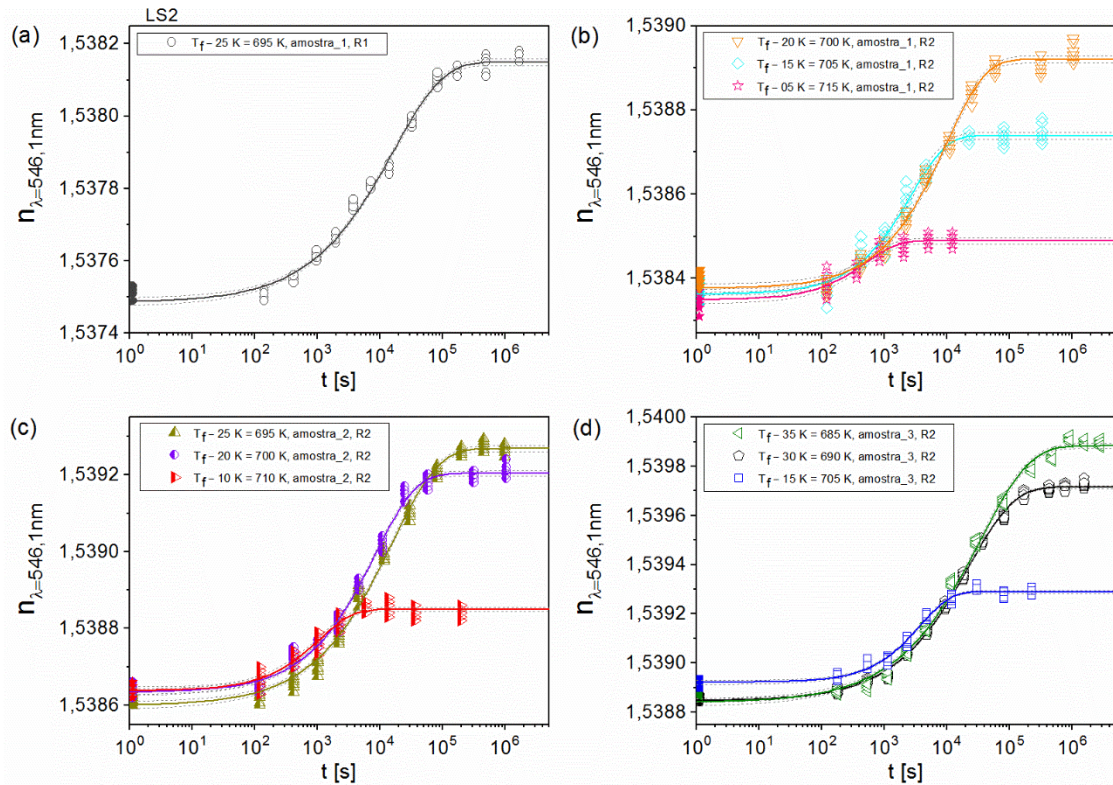


Figura 4.13: Índice de refração do LS2, medidos em temperatura ambiente.

(a) Amostra_1, medidos no refratômetro R1. (b) Amostra_1, medidos no refratômetro R2. (c) Amostra_2, medidos no refratômetro R2. (d) Amostra_3, medidos no refratômetro R2. Os símbolos completamente preenchidos representam os valores de índice de refração medidos na T_f inicial. As linhas contínuas são as regressões obtidas com o modelo Kohlrusch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 % do modelo.

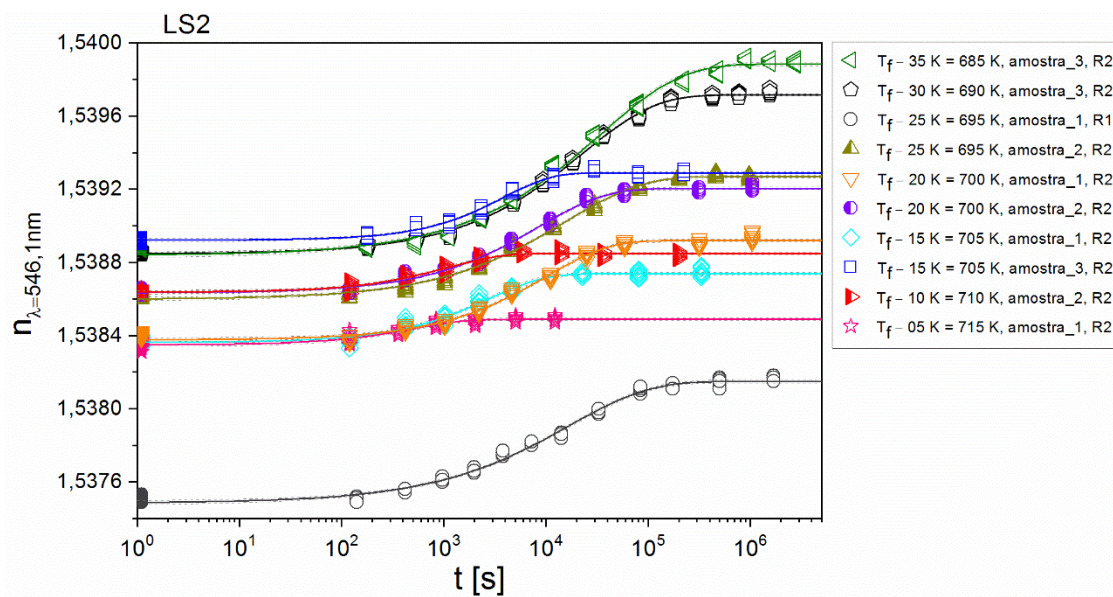


Figura 4.14: Índice de refração do LS2 em função do tempo. Dez curvas medidas abaixo de T_f . Os símbolos completamente preenchidos representam os valores de índice de refração medidos na T_f inicial de 720 K. As linhas contínuas são as regressões obtidas com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 % do modelo.

Para uma melhor comparação da cinética de relaxação nas diversas temperaturas foi plotado a variação do índice de refração em função do tempo dos tratamentos isotérmicos, Figura 4.15, sendo Δn a diferença entre os valores medidos e a média do valor inicial, $n(t) - \bar{n}(t = 0 s)$. A equação de Kohlrausch descreveu os dados de todas as curvas, sendo que $n_\infty - n_0$, τ_k , β , e $\tau_{99\%}$ estão apresentados na Figura 4.16. Foram realizadas regressões lineares com estes parâmetros que são dependentes da temperatura. Com o aumento da temperatura, observa-se que a variação ocorrida com o índice de refração diminui, o expoente de Kohlrausch aumenta, e os tempos de relaxação característicos e necessários para relaxar 99 % diminuem exponencialmente. Esses resultados concordam com os observados para o PS.

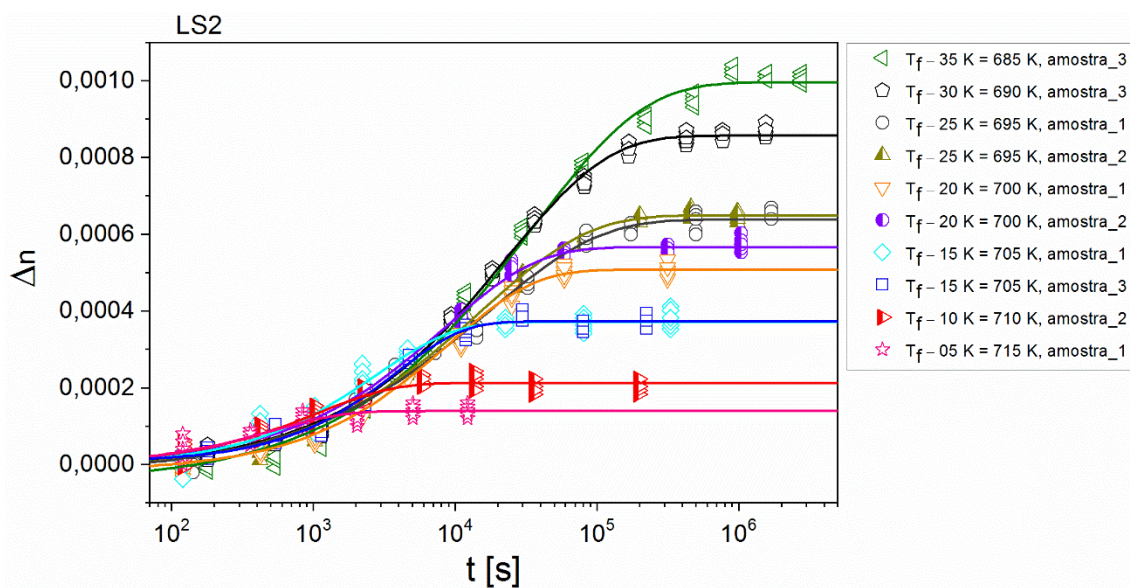


Figura 4.15: Variação do índice de refração do LS2 em função do tempo. Dez curvas medidas abaixo da T_f inicial de 720 K. As linhas contínuas são as regressões obtidas com o modelo Kohlrausch.

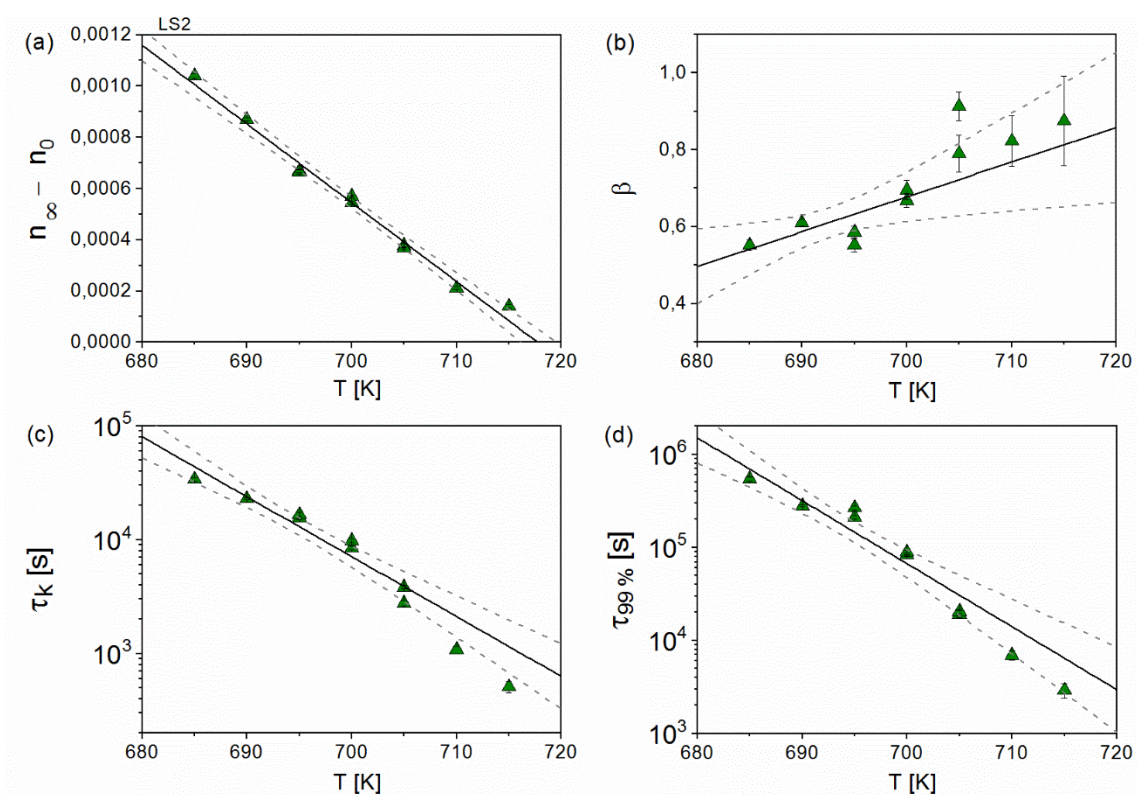


Figura 4.16: Parâmetros obtidos dos ajustes da equação de Kohlrausch para o LS2 via mudanças de índice de refração com T_f inicial de 720 K. (a) Variação do índice de refração de equilíbrio e inicial,

(b) expoente Kohlrausch, (c) tempo de relaxação característico, e (d) tempo necessário relaxar 99 %. As linhas contínuas são regressões lineares e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 %.

A Figura 4.17 mostra uma comparação da cinética de relaxação de duas amostras em três temperaturas. Observa-se que independente do refratômetro, ou amostra utilizados as curvas ficaram muito parecidas. A Tabela 4.2 mostra os parâmetros obtidos para essas curvas. Assim como a figura, observa-se na tabela que os valores ficaram muito próximos, sendo que provavelmente a pequena diferença tenha ocorrido pelas incertezas das medidas experimentais, isto é, essa comparação está mostrando que a relaxação do LS2 via mudanças de índice de refração é independente da amostra e do refratômetro utilizado.

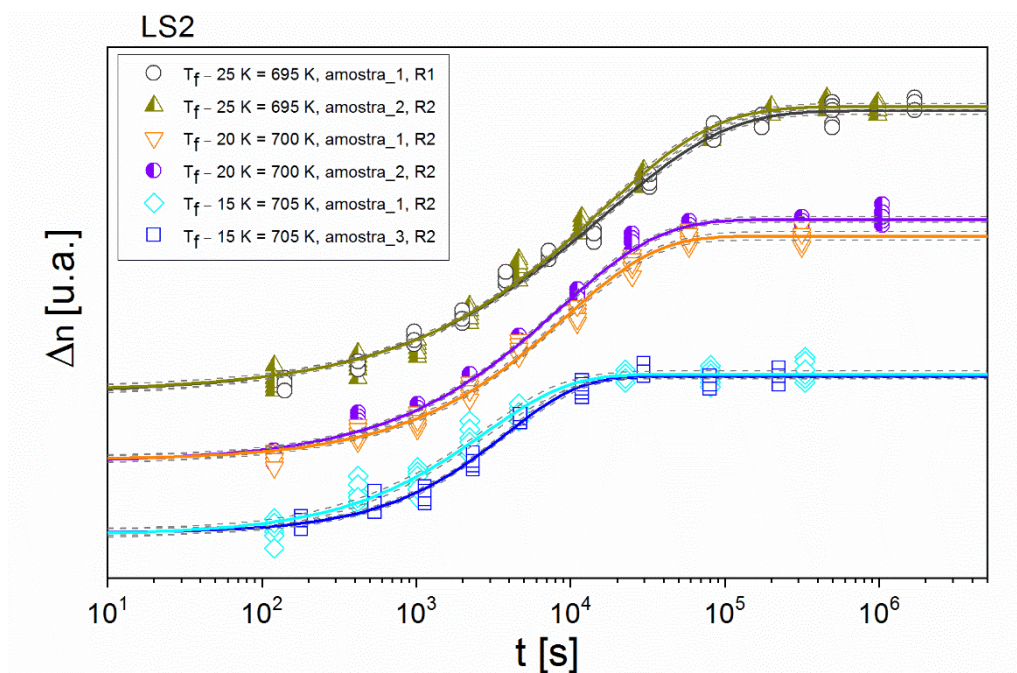


Figura 4.17: Variação do índice de refração do LS2 em função do tempo. Experimentos utilizando duas amostras diferentes em $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$, $T_f - 20 \text{ K} = 700 \text{ K}$, e $T_f - 25 \text{ K} = 695 \text{ K}$. As linhas contínuas são regressões obtidas com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 % do modelo.

Tabela 4.2: Parâmetros de ajuste da equação de Kohlrausch, $n_\infty - n_0$, τ_k (em s), e β juntos com o tempo necessário para relaxar 99 %, $\tau_{99\%}$ (em s). Valores obtidos para o LS2 em três temperaturas, abaixo da T_f inicial de 720 K, utilizando duas amostras em cada temperatura.

	$T_f - 15$ K		$T_f - 20$ K		$T_f - 25$ K	
	Amostra_1	Amostra_3	Amostra_1	Amostra_2	Amostra_1	Amostra_2
$n_\infty - n_0$	0,00038(1)	0,00037(1)	0,00054(1)	0,00057(1)	0,00067(1)	0,00067(1)
τ_k	$2,8(1) \times 10^3$	$3,8(1) \times 10^3$	$9,9(4) \times 10^3$	$8,5(3) \times 10^3$	$1,67(7) \times 10^4$	$1,56(6) \times 10^4$
β	0,79(5)	0,91(4)	0,69(3)	0,67(2)	0,55(2)	0,59(2)
$\tau_{99\%}$	$1,9(2) \times 10^4$	$2,0(1) \times 10^4$	$8,9(5) \times 10^4$	$8,3(4) \times 10^4$	$2,7(1) \times 10^5$	$2,1(1) \times 10^5$

Os tratamentos isotérmicos realizados durante os experimentos de relaxação foram acumulativos com o tempo, sendo que as amostras foram submetidas aos tratamentos isotérmicos e em seguida foram medidas as propriedades. Para investigar se houve influência nos resultados devido às interrupções que são necessárias nos tratamentos isotérmicos, foi realizado um tratamento térmico longo na temperatura de 695 K e comparado com a curva obtida previamente. Porém, esse experimento foi realizado com a amostra_2 que já havia sido submetida a vários tratamentos térmicos.

A Figura 4.18 mostra a curva completa (triângulos amarelo-escuros) obtida em 695 K com T_f fixada em 720 K por 4 h. Após o experimento completo foi feito outro tratamento em 720 K por 4 h, mas o índice de refração não voltou para o mesmo ponto (estrelas vermelhas preenchidas). Em seguida, foi feito um tratamento sem interrupções em 695 K por 2 dias e 15 h (estrelas vermelhas semipreenchidas), e o valor observado ficou estranhamente a cima da curva obtida anteriormente. É importante reforçar que antes de cada medida de índice de refração com a amostra utilizada do LS2, foram feitas medidas com uma amostra padrão, sem nenhum tratamento térmico, que não variou o valor ao longo do tempo, garantindo que qualquer variação de índice de refração observada é devido às mudanças na amostra em análise e não no equipamento utilizado.

Para entender o que estava acontecendo, o processo foi repetido mais uma vez. Novamente, observa-se um acréscimo no valor inicial do índice de

refração (losangos azuis preenchidos). Após alguns tratamentos térmicos em 695 K (losangos azuis semipreenchidos) observou-se um comportamento estranho, sendo que o índice de refração não se estabilizou, mesmo após longo tempo de tratamento isotérmico. Além disso, a amostra deixou de ser totalmente incolor e transparente ganhando uma pequena tonalidade amarelada e um pouco de translucidez. A hipótese levantada foi de que ao longo dos diversos tratamentos térmicos realizados, a amostra se cristalizou parcialmente. Foi feito um estudo para investigar essa hipótese e está detalhado na seção 4.2.7.

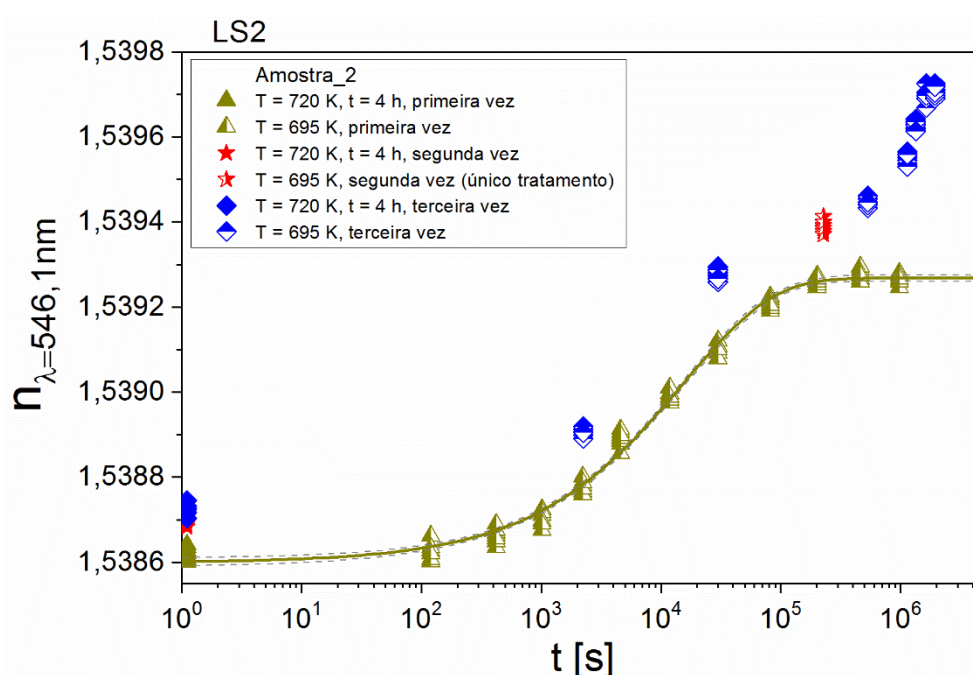


Figura 4.18: Índice de refração do LS2 em função do tempo, em $T_f - 25 \text{ K} = 695 \text{ K}$ usando a amostra_2. A linha contínua e as tracejadas são obtidas pela regressão com o modelo Kohlrausch.

A amostra_3 foi obtida para continuar os estudos de relaxação via variação de índice de refração. A Figura 4.19 mostra a curva de relaxação em $T_f - 15 = 705 \text{ K}$ (quadrados azuis). Após obter a curva completa, foi feito novo tratamento térmico em 720 K (triângulos vinhos preenchidos), sendo que estatisticamente os valores são iguais aos obtidos anteriormente. Em seguida, foi feito um tratamento sem interrupções em 705 K por 1 dia e 14 h (triângulos vinhos semipreenchidos), e o valor observado concordou com os obtidos por

tratamentos acumulados. Isso mostra que o processo de relaxação é de fato acumulativo com o tempo.

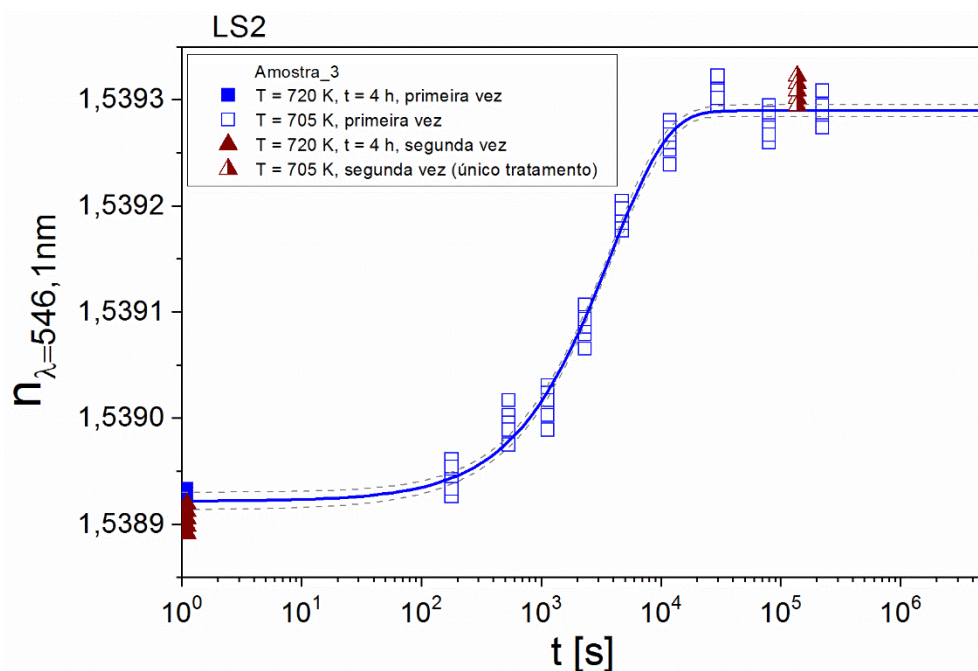


Figura 4.19: Índice de refração do LS2 em função do tempo, em $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$ usando a amostra_3. A linha contínua e as tracejadas são obtidas pela regressão com o modelo Kohlrausch.

Assim como os trabalhos de Lillie [7], Winter [8], Ritland [9], e Hara e Suetoshi [45], a relaxação estrutural foi medida em uma única temperatura com diferentes temperaturas fictícias. Diferente desses autores, o índice de refração foi medido utilizando uma única amostra em 705 K. A Figura 4.20(a) mostra as duas curvas obtidas em 705 K, uma com $T_{f,1}$ de 720 K (quadrados azuis, já apresentada anteriormente) e uma segunda com $T_{f,2}$ de 690 K (losangos verdes). A $T_{f,2}$ foi obtida após o experimento de relaxação em 690 K. A figura mostra claramente que a cinética de relaxação é diferente para amostra com história térmica diferente, e que após um tempo suficiente de tratamento isotérmico o valor de equilíbrio da propriedade em 705 K é o mesmo. O experimento em $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$ (curva azul) relaxa mais rápido do que aquele em $T_f + 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$ (curva verde). A Figura 4.20(b) apresenta os mesmos dados, mas com o eixo do tempo plotado em escala linear (com uma escala de tempo menor). Esse resultado obtido via mudanças de índice de refração, para uma

variação simétrica de temperatura, concorda com o obtido por Hara e Suetoshi via mudanças de densidade [45].

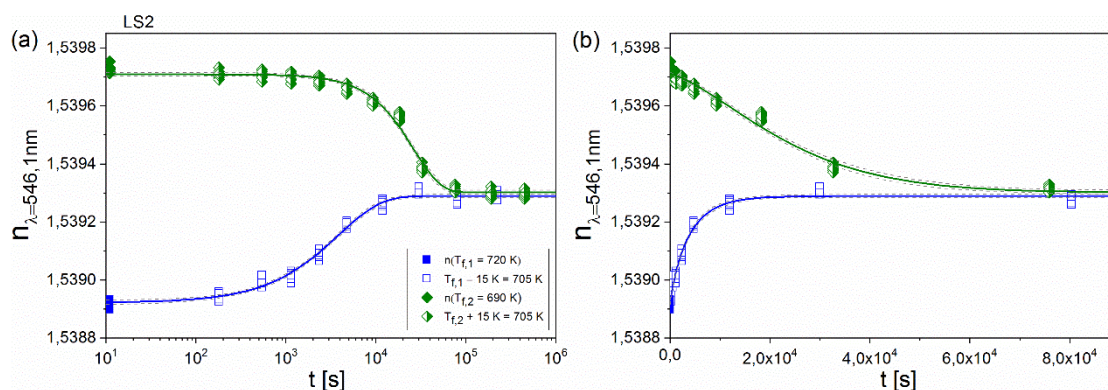


Figura 4.20: Índice de refração do LS2 em função do tempo, em $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$ e $T_f + 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$ usando a amostra_3. Eixo do tempo em escala (a) logarítmica e (b) linear. As linhas contínuas e tracejadas são obtidas pelas regressões com o modelo Kohlrausch.

4.2.3 Relaxação estrutural via variação de T_g

A Figura 4.21 mostra a evolução dos valores de T_g do LS2, determinados pelo *onset* das curvas de DSC com taxa de aquecimento de 20 K/min, após os tempos de tratamento isotérmicos em três temperaturas. As curvas obtidas de DSC estão disponíveis no APÊNDICE E. A incerteza das medidas é de $\pm 1 \text{ K}$.

Diferente do índice de refração, ao fazer o experimento de DSC a história térmica da amostra é apagada, então para esses experimentos utilizou-se várias amostras. Inicialmente, fixou-se a T_f de todas as amostras fazendo um tratamento isotérmico em 720 K por 4 h. No experimento de $T_f - 25 \text{ K}$ utilizou-se uma amostra para cada tempo de tratamento isotérmico. Iniciou-se o experimento com todas as amostras no forno e a cada tempo de tratamento determinado foi retirada uma amostra para o experimento. Nesta temperatura também foi feito um único tratamento térmico de 6 dias, muito similar ao tempo acumulado de um ponto do gráfico nessa temperatura. Os resultados ficaram muito próximos, concordando com o que foi observado para o índice de refração, mostrando que a relaxação estrutural é realmente acumulativa com o tempo. Nas outras duas temperaturas de estudo, utilizou-se duas amostras em cada tempo

de tratamento isotérmico, onde o resultado apresentado é uma média dos dois valores obtidos.

A relaxação da T_g possui um comportamento semelhante ao observado para o índice de refração, isto é, a propriedade analisada parte de um valor inicial, aumenta com o tempo de tratamento isotérmico até alcançar o equilíbrio. Observa-se que quanto menor a temperatura de tratamento maior é o valor da T_g em equilíbrio.

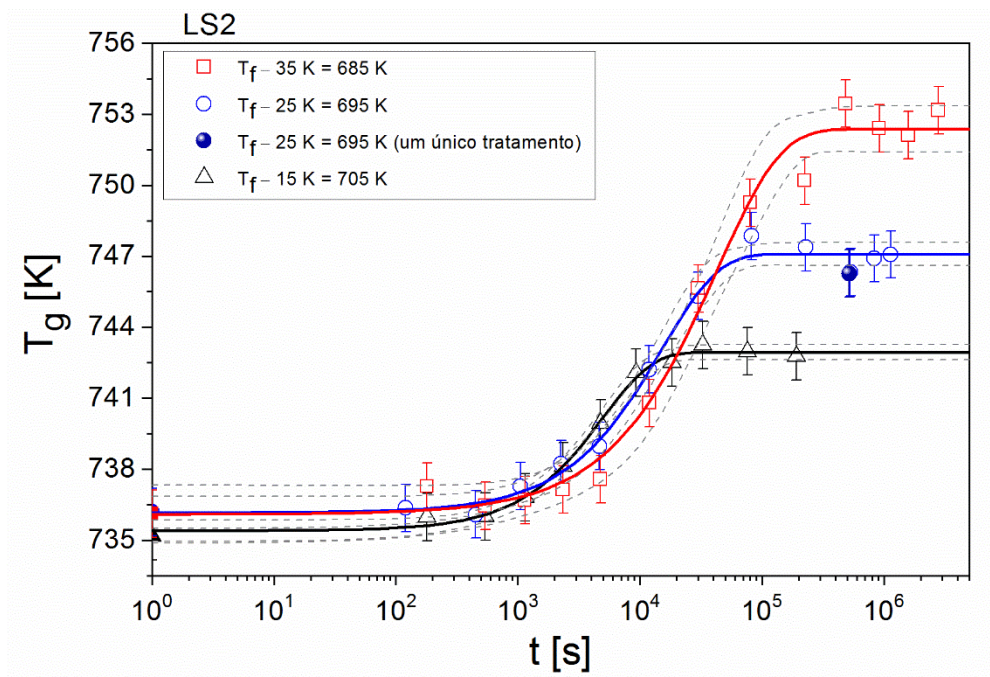


Figura 4.21: Relaxação estrutural do LS2 através de medidas da temperatura de transição vítrea ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em três temperaturas. Os símbolos preenchidos representam os valores de T_g medidos em $t = 0$ s. As linhas contínuas são as regressões obtidas com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 %.

Os dados foram ajustados com a equação de Kohlrausch que foi capaz de descrever o fenômeno nas três temperaturas estudadas. Os parâmetros obtidos com o ajuste estão apresentados na Figura 4.22. Assim como para o índice de refração, também foram realizadas regressões lineares com os parâmetros de ajuste usando um nível de confiança de 95 %. A T_g média na temperatura fictícia inicial é de 735,9(4) K. Os outros parâmetros seguem a

mesma tendência já observada anteriormente, com o aumento da temperatura, a propriedade em equilíbrio diminui, τ_k diminui exponencialmente, e β aumenta. Uma possível explicação para esse comportamento de β com a temperatura está baseada no tamanho das unidades estruturais que participam do processo de relaxação. Na região de transição vítrea as unidades estruturais são menores e possuem maior energia térmica, por isso se movem mais rapidamente, sendo β próximo de 1, isto é, a relaxação ocorre de forma mais rápida. Conforme a temperatura diminui, aumenta-se o tamanho das unidades estruturais e diminui a energia térmica, necessitando mais tempo para ocorrer a relaxação estrutural, refletindo em valores de β cada vez menor que a unidade.

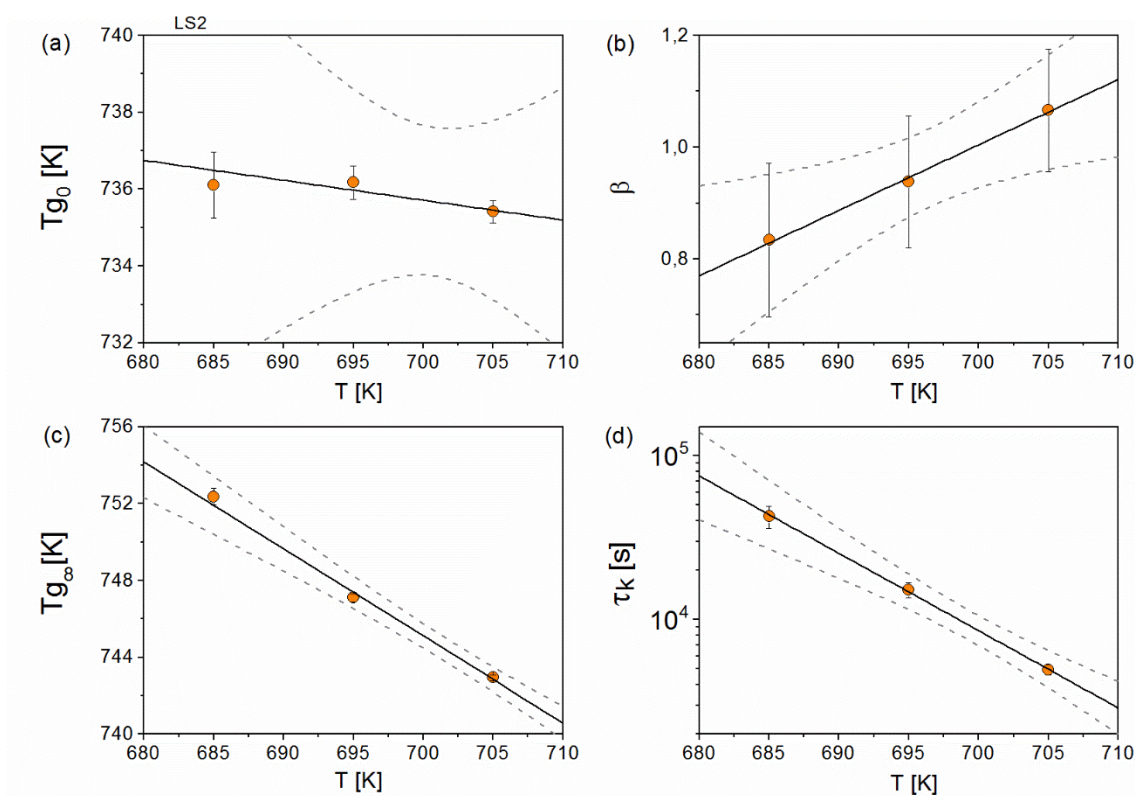


Figura 4.22: Parâmetros obtidos dos ajustes da equação de Kohlrausch para o LS2 via mudanças de T_g . (a) T_g inicial, após tratamentos isotérmicos em 720 K por 4 h, (b) expoente de Kohlrausch, (c) T_g em equilíbrio na temperatura do experimento, e (d) tempo de relaxação característico. As linhas contínuas são as regressões lineares e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 %.

4.2.4 Relaxação estrutural via variação de condutividade iônica

A Figura 4.23 mostra os dados de impedância complexa que foram medidos em 308 K após tratamentos isotérmicos em 705 K, onde t_0 se refere ao experimento sem tratamento em 705 K, $t_1 = 10$ min, $t_2 = 20$ min, $t_3 = 40$ min, ..., $t_8 = 21$ h 20 min. A T_f inicial da amostra foi fixada em 720 K por 4 h. Os valores de resistividade da amostra foram obtidos a partir do eixo Z' ao final do semicírculo, sendo o último ponto do eixo $-Z''$ antes dos valores voltarem a subir, marcados em vermelho em todos os experimentos. Os valores de resistividade e condutividade estão disponíveis no APÊNDICE F.

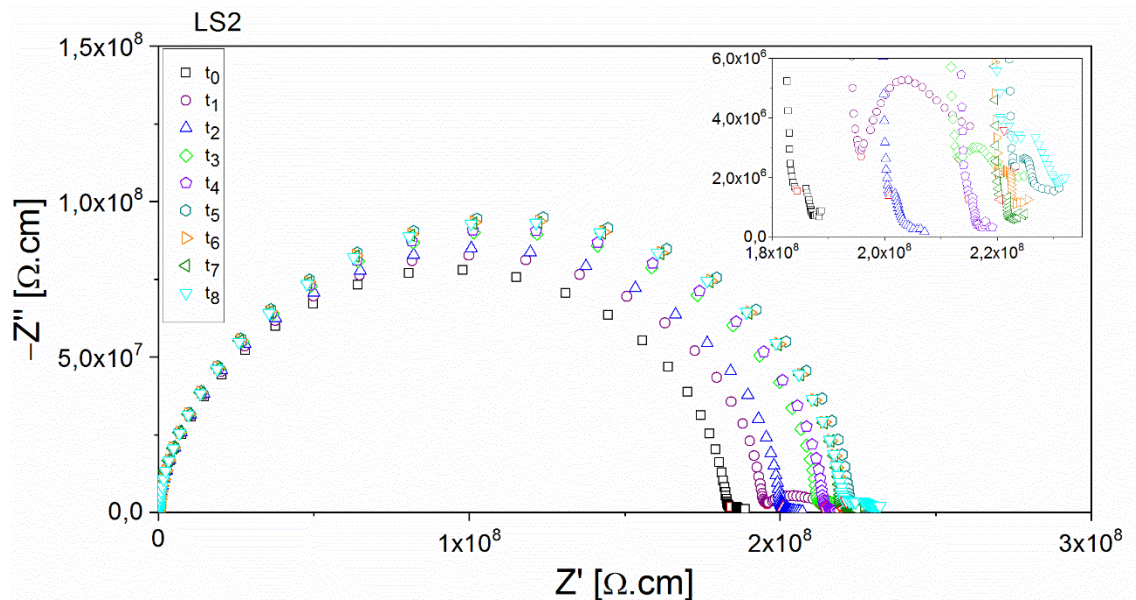


Figura 4.23: Diagrama de Nyquist para o LS2. Todos os dados foram obtidos a 308 K após certos tempos de tratamento isotérmico em 705 K.

A Figura 4.24 mostra a relaxação da condutividade iônica em função do tempo acumulado de tratamento isotérmico. A incerteza dos valores de condutividade iônica é de $\pm 0,05 \times 10^{-9}$ S.cm⁻¹. Observa-se que os valores de condutividade medidos em 308 K diminuem com o tempo de tratamento isotérmico em 705 K até atingirem o valor de equilíbrio nessa temperatura. Os dados foram ajustados com a equação de Kohlrausch que foi capaz de descrever o fenômeno. Os parâmetros resultantes do ajuste da equação foram: $\sigma_0 = 5,42(6) \times 10^{-9}$ S.cm⁻¹, $\sigma_\infty = 4,52(3) \times 10^{-9}$ S.cm⁻¹, $\tau_k = 2,5(5) \times 10^3$ s, e $\beta = 0,7(1)$. O tempo médio de relaxação foi de $\bar{\tau}_k = 3,3(9) \times 10^3$ s.

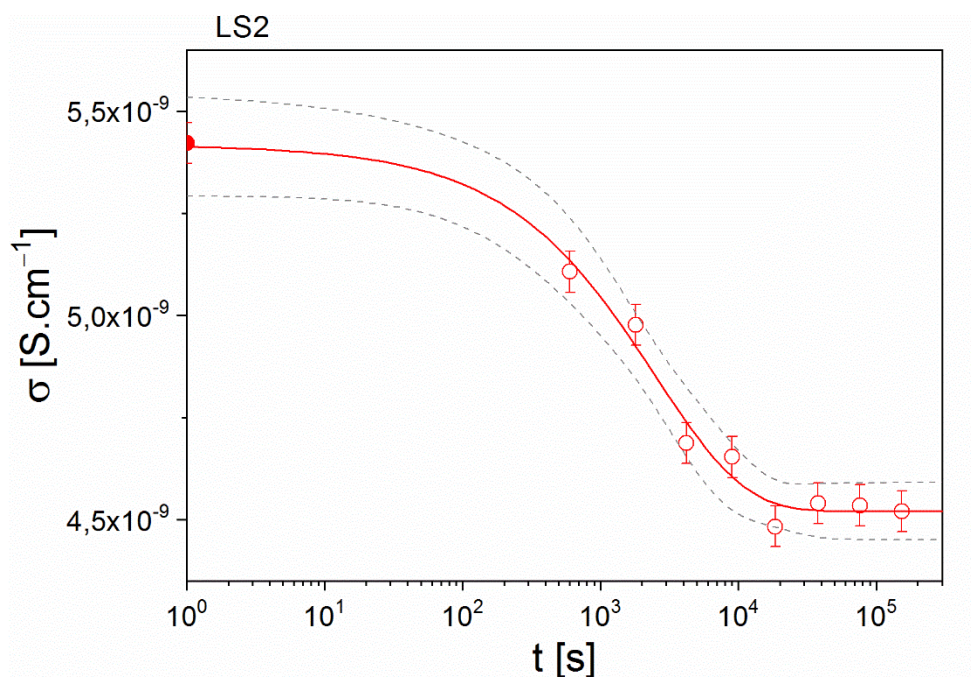


Figura 4.24: Condutividade iônica do LS2, medida em 308 K em função do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 705 K. O símbolo preenchido representa o valor de condutividade iônica medida em $t = 0$ s. A linha contínua é uma regressão obtida com o modelo Kohlrausch e as tracejadas indicam as bandas de confiança de 95 % do modelo.

A energia de ativação, E_a , foi calculada antes e depois da relaxação, isto é, na T_f inicial de 720 K e depois do tratamento t_7 na temperatura de 705 K que se tornou a $T_{f,2}$ dessa amostra, já que estava relaxada nessa temperatura. A condutividade iônica foi medida nas temperaturas de 308, 338, 368, 398, e 428 K e plotada em um gráfico de Arrhenius, Figura 4.25. A energia de ativação foi obtida a partir da linearização da Equação (9). A E_a na T_f de 720 K é de 0,6637(3) eV e na $T_{f,2}$ de 705 K é de 0,6669(3) eV, esses valores são muito próximos do reportado na literatura para o LS2 de 0,633(6) eV [98]. A variação obtida foi pequena, mas é condizente com uma variação de apenas 15 K na temperatura fictícia. Além disso, existe uma variação na condutividade nas cinco temperaturas das medidas, o que implicou em ambos os casos em um coeficiente de determinação muito alto, $R^2 \approx 1$.

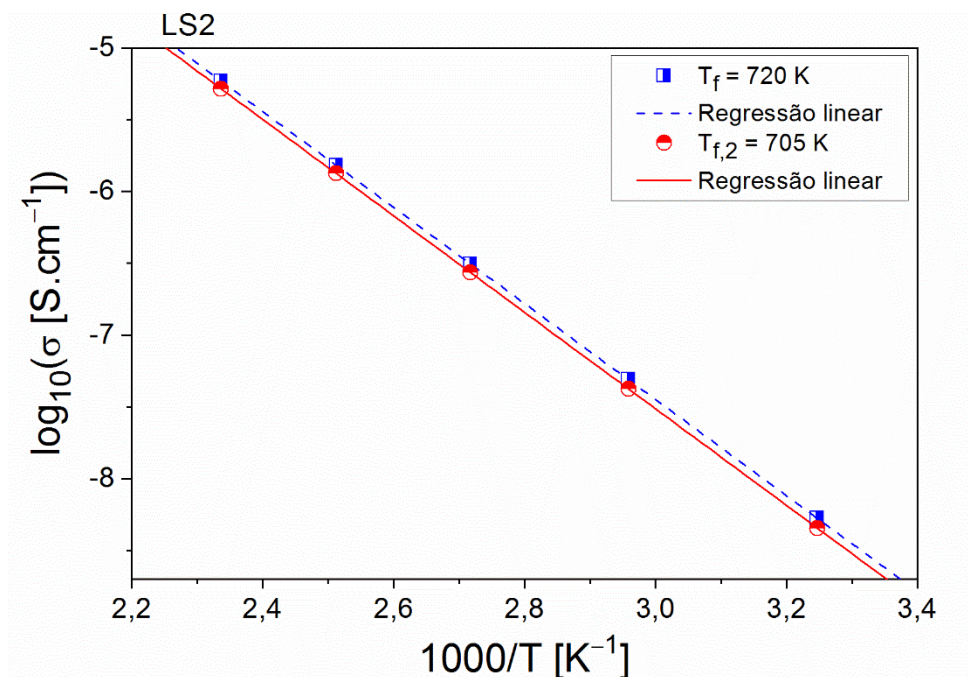


Figura 4.25: Gráfico de Arrhenius do LS2 na T_f inicial de 720 K e na final 705 K.

4.2.5 Comparação da cinética de relaxação das propriedades analisadas

A Figura 4.26 mostra a relaxação do LS2 medida em 705 K com T_f inicial de 720 K para três propriedades. O primeiro ponto que aparece nos gráficos é para tempos de tratamentos isotérmicos de aproximadamente 10 min. Os pontos de índice de refração são provenientes de uma média de 10 medidas tendo como incerteza o desvio padrão, e foram obtidos para duas amostras. Os pontos de T_g e condutividade são iguais aos apresentados anteriormente.

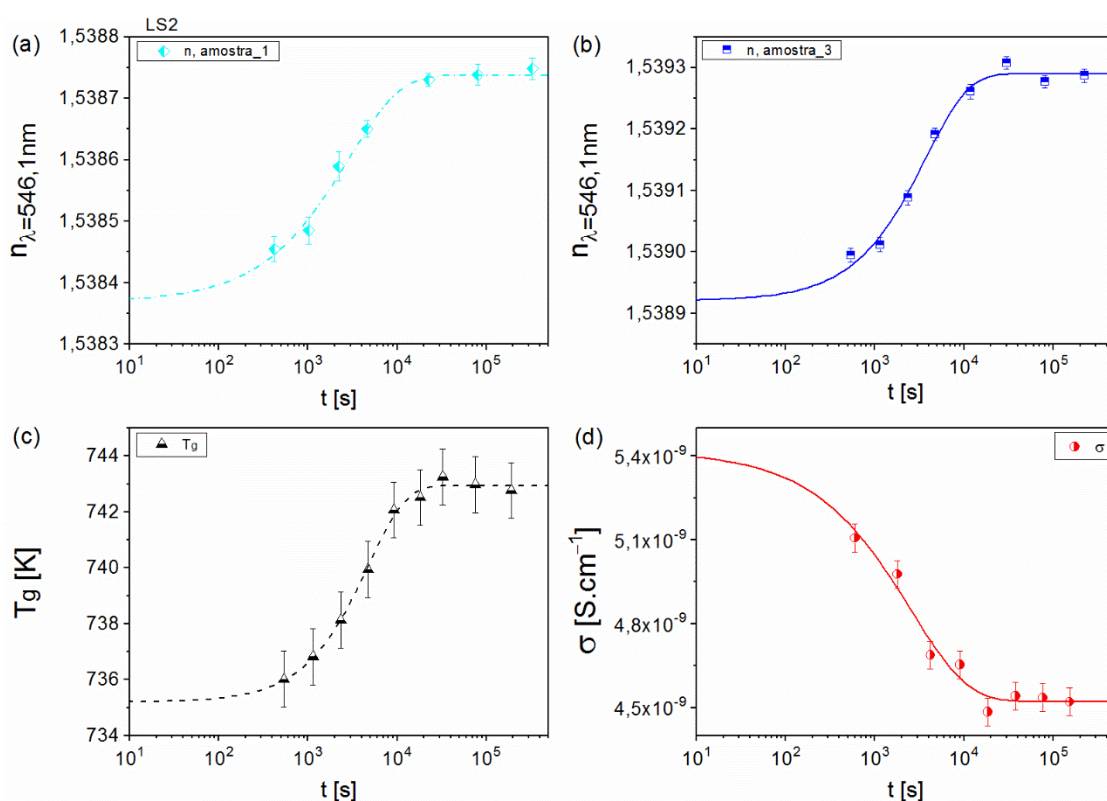


Figura 4.26: Relaxação do LS2 medida em $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$ através de medidas em função do tempo de (a) índice de refração com a amostra_1, (b) índice de refração com a amostra_3, (c) temperatura de transição vítrea, e (d) condutividade iônica. As linhas em cada caso são regressões com o modelo Kohlrausch.

A Tabela 4.3 mostra os parâmetros de ajuste da equação de Kohlrausch nos quatro casos analisados e o tempo necessário para as propriedades relaxarem 99 %, $\tau_{99\%}$. Os parâmetros p_0 e p_∞ foram utilizados junto com os valores das propriedades em função do tempo para calcular o parâmetro de relaxação em função do tempo, utilizando a primeira igualdade da Equação (1), mostrado como pontos na Figura 4.27. Da mesma forma, foram utilizados τ_k e β para calcular as curvas mostradas na mesma figura, utilizando a segunda igualdade da Equação (1).

Observa-se que a condutividade possui os menores valores de tempo de relaxação característico e expoente de Kohlrausch. A T_g tem os maiores valores desses parâmetros. Sendo o índice de refração a propriedade com os valores intermediários. Os tempos necessários para relaxar 99 % são menores para as

propriedades com os maiores valores de expoente de Kohlrausch, embora estatisticamente esse tempo não variou entre as propriedades. As duas amostras de índice de refração tiveram comportamentos diferentes, a amostra_1 se aproximou do comportamento da condutividade enquanto a amostra_3 ficou mais próxima do comportamento da T_g .

Tabela 4.3: Parâmetros de ajuste da equação de Kohlrausch e tempo necessário para relaxar 99 %. Valores obtidos para o LS2 por três propriedades na temperatura de $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$.

	n , amostra_1	n , amostra_3	T_g	σ
p_0	1,53837(2)	1,53892(2)	735,2(3) K	$5,42(6) \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$
p_∞	1,53874(1)	1,53929(9)	742,9(1) K	$4,52(3) \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$
τ_k	$2,8(3) \times 10^3 \text{ s}$	$3,8(4) \times 10^3 \text{ s}$	$4,8(3) \times 10^3 \text{ s}$	$2,5(5) \times 10^3 \text{ s}$
β	0,75(8)	0,9(1)	1,03(9)	0,7(1)
$\tau_{99\%}$	$2,2(3) \times 10^4 \text{ s}$	$2,0(3) \times 10^4 \text{ s}$	$2,1(2) \times 10^4 \text{ s}$	$2,4(6) \times 10^4 \text{ s}$

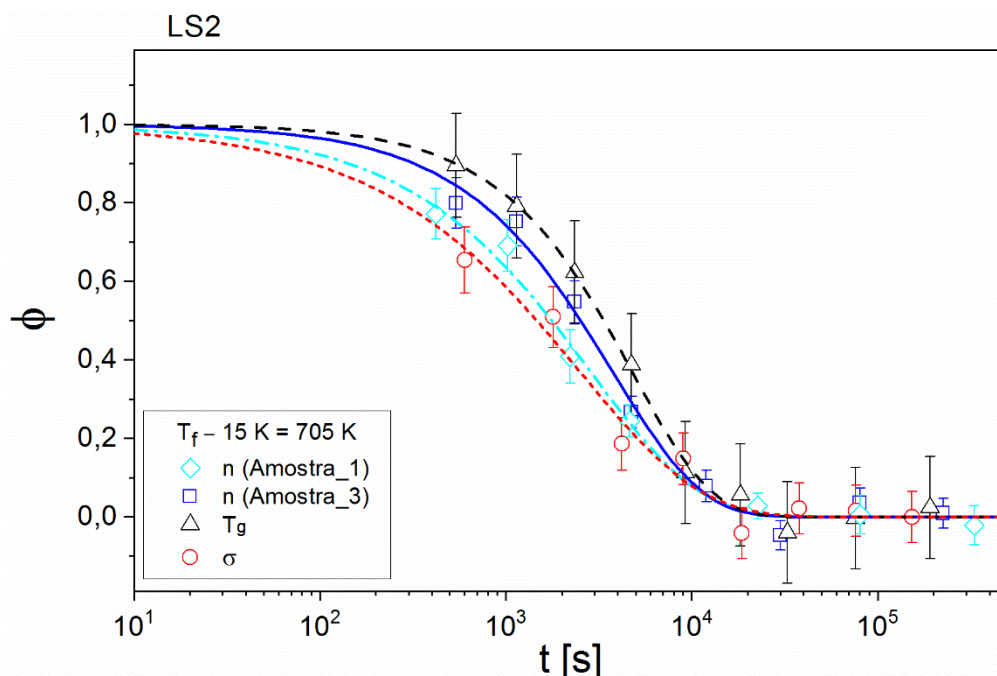


Figura 4.27: Parâmetro de relaxação em função do tempo para o LS2, calculado pela variação de índice de refração, temperatura de transição vítrea, e condutividade iônica na temperatura de $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$.

A análise anterior impossibilita concluir com segurança se a cinética de relaxação é realmente dependente da propriedade analisada. Então, foi realizada uma outra comparação entre índice de refração e T_g em uma temperatura menor, onde a variação das propriedades são maiores. A Figura 4.28 mostra essa comparação em $T_f - 35 \text{ K} = 685 \text{ K}$. Para uma análise melhor os tratamentos isotérmicos foram feitos simultaneamente nas amostras em um único cadinho. Os parâmetros de ajuste da equação de Kohlrausch e $\tau_{99\%}$ estão apresentados na Tabela 4.4. Analisando os resultados da tabela e o parâmetro de relaxação, Figura 4.29, observa-se que o comportamento da cinética de relaxação foi similar ao dos experimentos em 705 K, isto é, o tempo de relaxação característico e o expoente de Kohlrausch são maiores via T_g . Neste experimento, em 685 K, ficou claro que para um expoente de Kohlrausch maior a amostra demora mais para iniciar a relaxação (dados via T_g), porém termina o processo em menor tempo, o que pode ser observado através de um menor $\tau_{99\%}$. Portanto, parece realmente que a cinética de relaxação estrutural é diferente para cada propriedade do vidro.

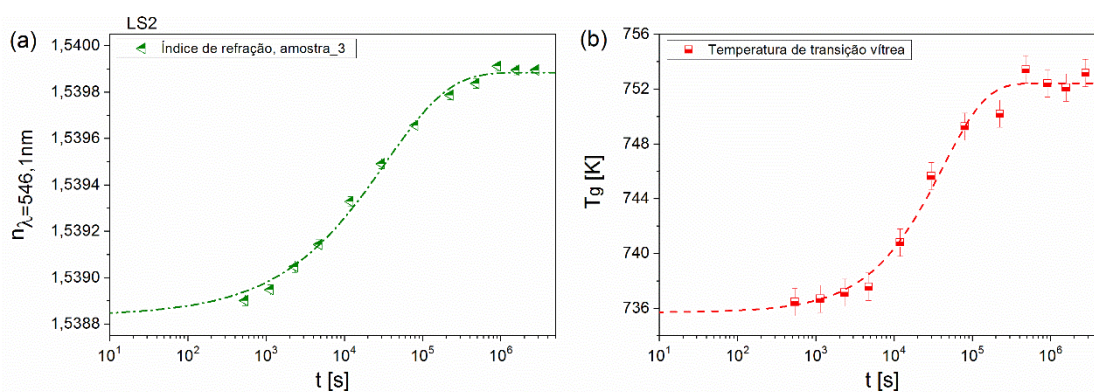


Figura 4.28: Relaxação do LS2 medida em $T_f - 35 \text{ K} = 685 \text{ K}$ através de medidas em função do tempo de (a) índice de refração e (b) temperatura de transição vítrea. As linhas em cada caso são regressões com o modelo Kohlrausch.

Tabela 4.4: Parâmetros de ajuste da equação de Kohlrausch e tempo necessário para relaxar 99 %. Valores obtidos para o LS2 pela variação de índice de refração e temperatura de transição vítrea na temperatura de $T_f - 35 \text{ K} = 685 \text{ K}$.

	n , amostra_3	T_g
p_0	1,53883(5)	735,7(9) K
p_∞	1,53988(2)	752,4(4) K
τ_k	$3,4(5) \times 10^4 \text{ s}$	$4,2(6) \times 10^4 \text{ s}$
β	0,54(5)	0,8(1)
$\tau_{99\%}$	$5,8(9) \times 10^5 \text{ s}$	$2,9(6) \times 10^5 \text{ s}$

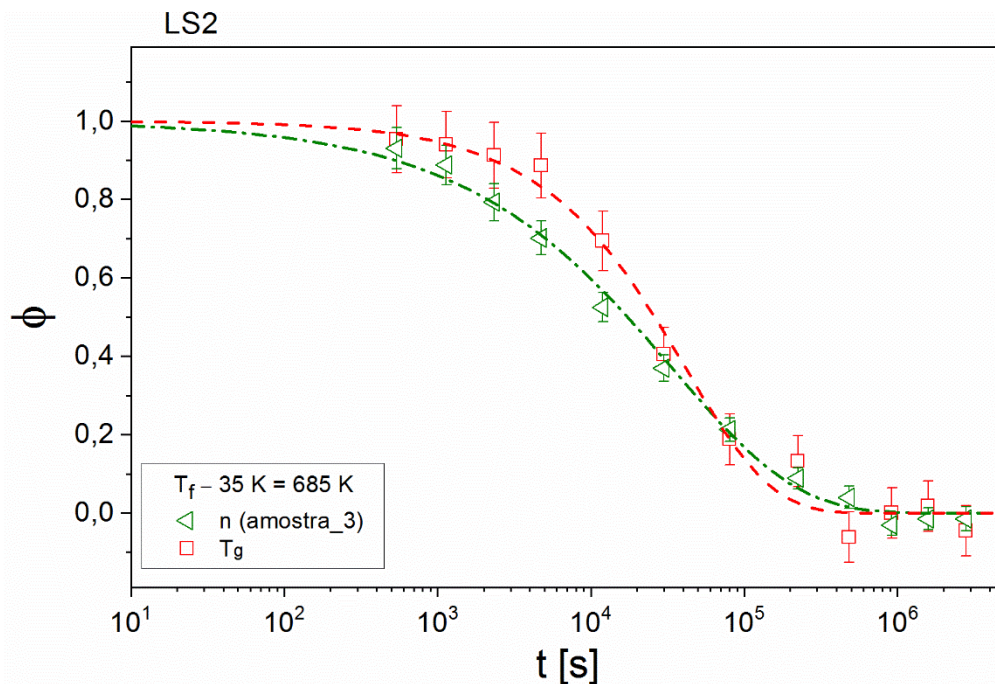


Figura 4.29: Parâmetro de relaxação em função do tempo para o LS2, calculado pela variação de índice de refração e temperatura de transição vítrea na temperatura de $T_f - 35 \text{ K} = 685 \text{ K}$.

4.2.6 Comparação entre os tempos médios de relaxação

A Figura 4.30 mostra uma comparação entre os tempos médios de relaxação do LS2 obtidos via dados experimentais de índice de refração, temperatura de transição vítrea, condutividade iônica e viscosidade de

cisalhamento. Os ajustes com as equações AM, VFT e MYEGA foram feitos apenas com os dados da relaxação de cisalhamento (triângulos cinzas). O comportamento dos dados obtidos através dos experimentos de relaxação via variações de n_λ , T_g , e σ é muito parecido com o observado para o PS, isto é, o tempo médio de relaxação estrutural é um pouco maior do que o tempo médio de relaxação calculado pela equação de Maxwell utilizando dados de viscosidade de equilíbrio e o módulo de cisalhamento do material. Além disso, a dependência com a temperatura dos tempos médios de relaxação estrutural também parece ser um pouco diferente dos tempos médios de relaxação obtidos pela equação de Maxwell.

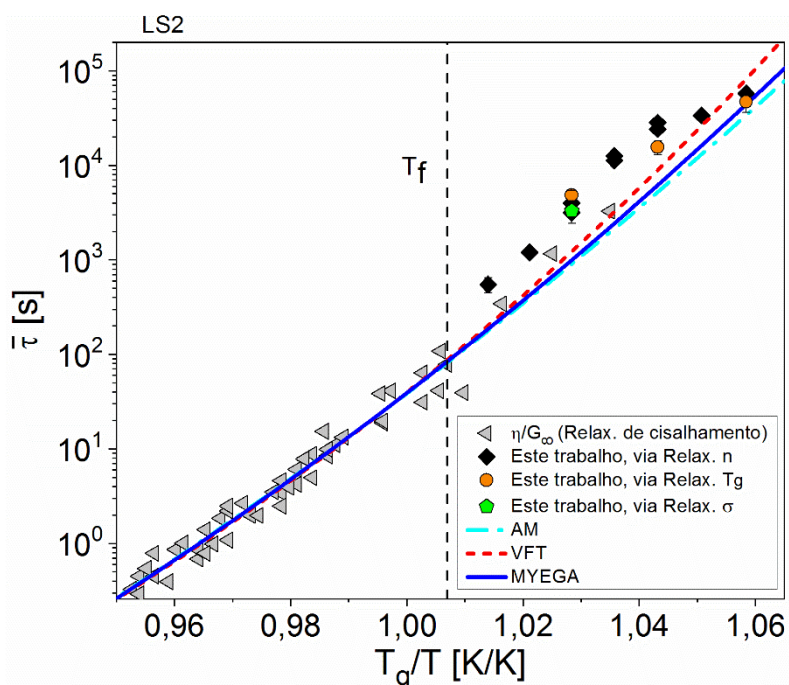


Figura 4.30: Comparação entre os tempos médios de relaxação do LS2, medidos experimentalmente através da variação de n_λ , T_g , e σ (relaxação estrutural) e calculado a partir da equação de Maxwell com dados de viscosidade [73–81] e módulo de cisalhamento [72] (relaxação de cisalhamento).

4.2.7 Investigação da cristalização concorrente com a relaxação estrutural

Durante os experimentos de relaxação as amostras de LS2 foram submetidas a dezenas de tratamentos isotérmicos em temperaturas próximas

de $T_{g,10K/min}$. É conhecido que as maiores taxas de nucleação do LS2 ocorrem em temperaturas muito próximas de $T_{g,10K/min}$ [99]. Porém, para que ocorra o crescimento desses núcleos é necessário um longo tempo de tratamento térmico nessa região, ou então realizar um tratamento térmico em temperaturas acima de $T_{g,10K/min}$, onde a taxa de crescimento de cristais é maior. As três amostras de índice de refração não foram submetidas a nenhum tratamento térmico em temperaturas acima de $T_{g,10K/min}$, mas foram realizados diversos tratamentos isotérmicos abaixo de $T_{g,10K/min}$. Após alguns experimentos, essas amostras passaram a ter uma leve coloração amarelada e a ser um pouco translúcidas. O mesmo foi observado com as amostras utilizadas na relaxação via variação de T_g . A Figura 4.31 mostra algumas amostras sem nenhum tratamento térmico e após os experimentos de relaxação.



Figura 4.31: Amostras de LS2 utilizadas antes e depois dos experimentos de relaxação via variações de índice de refração e T_g .

Para investigar se as amostras estavam cristalizando após os experimentos, foi feito um DRX de uma amostra que tinha sido utilizada no experimento de relaxação via variação de T_g em $T_f - 25 \text{ K} = 695 \text{ K}$. A Figura 4.32

mostra o difratograma obtido, que é característico de vidros, sem nenhum pico de difração. Observa-se apenas um halo-difuso de difração que é característico de sistemas desordenados. Contudo, esse resultado não elimina a possibilidade de existir uma pequena fração cristalina nessa amostra, já que para ser detectável pelo DRX é necessária uma fração cristalina de $\approx 5\%$ de forma global na amostra.

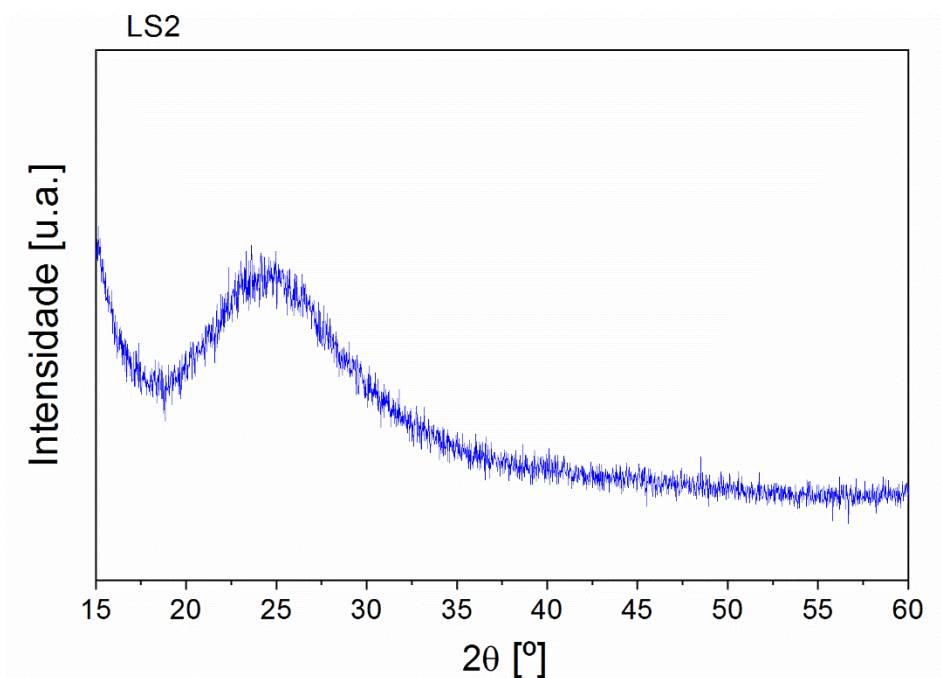


Figura 4.32: Difratograma de raios-X do LS2. Amostra utilizada previamente no experimento de relaxação via variação de T_g em $T_f - 25\text{ K} = 695\text{ K}$.

Por outro lado, a espectroscopia Raman é uma técnica local, sendo assim, mais sensível do que DRX na detecção de pequenas partes cristalizadas na amostra. Os experimentos Raman foram feitos em duas amostras que serviram de padrão, uma sem tratamento térmico e uma que foi totalmente cristalizada via DSC até 1073 K. Também foram investigadas a amostra_2, utilizada na relaxação via variação de índice de refração, e uma amostra utilizada na relaxação via variação de T_g em $T_f - 25\text{ K}$. A Figura 4.33 mostra os espectros Raman dessas amostras. O espectro do vidro LS2 (curva preta) possui as bandas características dessa composição nas regiões de 470, 580, 780, 950 e 1080 cm^{-1} [100]. O espectro do cristal (curva azul) é característico da fase cristalina estável dissilicato de lítio [100], sendo que os dois picos mais intensos,

em 360 e 415 cm^{-1} apareceram nos espectros das amostras utilizadas nos experimentos de relaxação via variações de T_g (curva verde) e índice de refração (curva vermelha). Esse resultado não deixa dúvidas de que após os experimentos de relaxação as amostras possuíam uma pequena fração cristalina, evidenciando a concorrência entre os fenômenos de relaxação da estrutura e de cristalização.

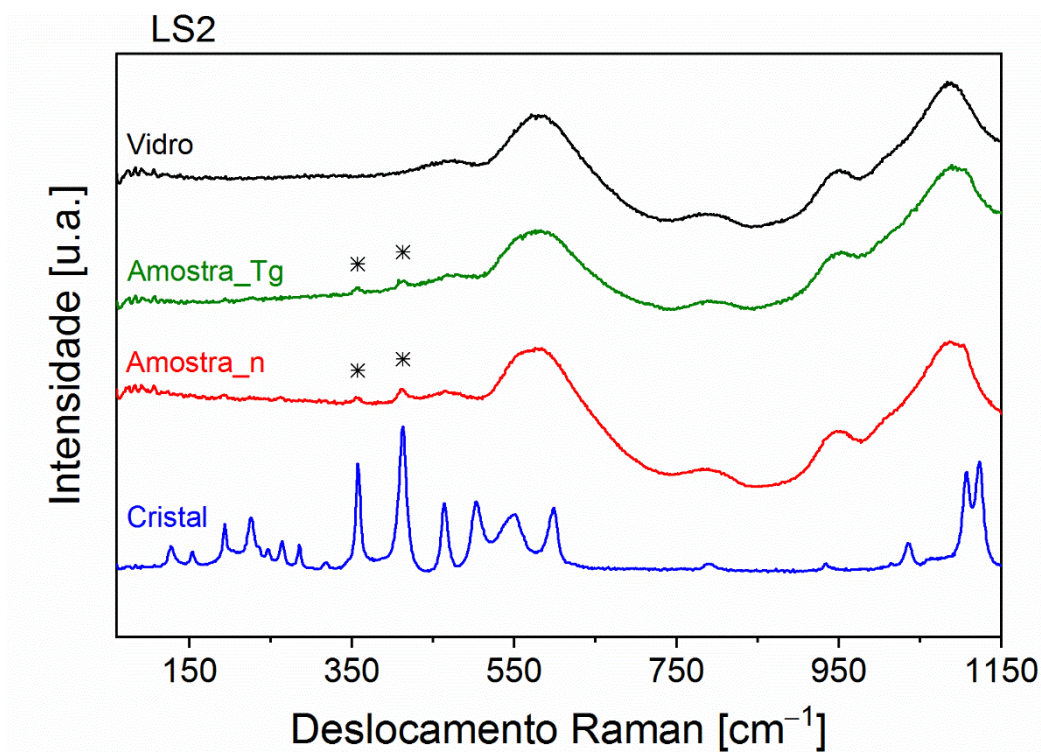


Figura 4.33: Espectros Raman do LS2 medidos em temperatura ambiente. *Vidro* se refere a uma amostra sem nenhum tratamento térmico; *Amostra_Tg* a uma amostra utilizada na relaxação via variação de T_g em $T_f - 25\text{ K}$, *Amostra_n* à amostra_2 que foi utilizada na relaxação via variação de índice de refração, e *Cristal* a uma amostra que foi totalmente cristalizada via DSC até 1073 K .

5 CONCLUSÕES

Os experimentos demonstram que é possível acompanhar o processo de relaxação estrutural de vidros através de medidas de índice de refração, temperatura de transição vítrea e condutividade iônica. A equação de Kohlrausch foi capaz de descrever os dados medidos em diversas temperaturas para os vidros metassilicato de chumbo e dissilicato de lítio. O índice de refração e a T_g em equilíbrio diminuem, enquanto que a condutividade iônica aumenta com o aumento da temperatura.

As curvas de relaxação via variação de índice de refração foram reproduzíveis utilizando amostras e refratômetros diferentes em uma mesma temperatura. A relaxação estrutural é acumulativa com o tempo já que não houve mudança no resultado após tratamentos isotérmicos de longa duração, acumulativos e não acumulativos via variações de índice de refração e T_g . A cinética de relaxação é diferente para amostra com temperatura fictícia inicial diferente, mas após um tempo suficiente de tratamento isotérmico o valor de equilíbrio da propriedade é o mesmo.

A cinética de relaxação é inicialmente mais rápida via condutividade, índice de refração e T_g , respectivamente. Isso implica que a relaxação via mudanças de condutividade tem o menor expoente de Kohlrausch e a relaxação via mudanças de T_g tem o maior, sendo que o tempo necessário para relaxar 99 % é inversamente proporcional ao expoente de Kohlrausch.

Os tempos médios de relaxação obtidos experimentalmente através da variação de propriedades com o tempo são algumas vezes maiores do que os calculados pela equação de Maxwell com dados de viscosidade de equilíbrio. Entretanto, a dependência com a temperatura e a magnitude são totalmente diferentes dos obtidos utilizando a viscosidade isoestrutural.

A população de Q^n variou apenas 1 % com a relaxação estrutural do vidro metassilicato de chumbo em 25 K abaixo de T_f , não sendo suficiente para afirmar com segurança se ocorre ou não modificação das espécies Q^n com a relaxação estrutural. Além disso, durante os experimentos de relaxação ocorreu uma pequena cristalização das amostras do vidro dissilicato de lítio, evidenciando a concorrência entre os fenômenos de relaxação estrutural e cristalização.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Medir G_{∞} em função da temperatura para utilizar na equação de Maxwell, ao invés de um valor constante.

Estudar a relaxação estrutural através de medidas in-situ de alguma propriedade e comparar com as medidas ex-situ de um mesmo material nas mesmas temperaturas.

Estudar outras composições vítreas para entender se a dependência com a temperatura dos tempos médios de relaxação estrutural é realmente diferente daqueles obtidos pela equação de Maxwell.

Investigar possíveis mudanças estruturais com a relaxação, em uma temperatura mais baixa do que $T_f - 25$ K que foi estudada neste trabalho. Utilizar outras técnicas, como ressonância magnética nuclear, que é mais sensível do que espectroscopia Raman.

Estudar a relaxação estrutural dos vidros metassilicato de chumbo e dissilicato de lítio em função da variação de pressão.

Comparar a cinética de relaxação estrutural com a de nucleação de cristais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *J. Non. Cryst. Solids.* 471 (2017) 490–495.
- [2] O. V Mazurin, Glass properties: compilation, evaluation, and prediction, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 1103–1112.
- [3] K.L. Ngai, Relaxation and diffusion in complex systems, Springer, New York, 2011.
- [4] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, Supercooled liquids and the glass transition., *Nature.* 410 (2001) 259–67.
- [5] G.P. Johari, M. Goldstein, Viscous liquids and the glass transition. II. Secondary relaxations in glasses of rigid molecules, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 2372–2388.
- [6] A.K. Varshneya, J.C. Mauro, Fundamentals of inorganic glasses, 3rd ed., Elsevier, Sheffield, 2019.
- [7] H.R. Lillie, Viscosity-time-temperature relations in glass at annealing temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.* 16 (1933) 619–631.
- [8] A. Winter, Transformation region of glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 26 (1943) 189–200.
- [9] H.N. Ritland, Density phenomena in the transformation range of a borosilicate crown glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 37 (1954) 370–377.
- [10] A. Koike, S.-R. Ryu, M. Tomozawa, Adequacy test of the fictive temperatures of silica glasses determined by IR spectroscopy, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 3797–3803.
- [11] M.A. DeBolt, A.J. Easteal, P.B. MACEDO, C.T. Moynihan, Analysis of structural relaxation in glass using rate heating data, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 16–21.
- [12] D.R. Cassar, Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de dióxido de silício e diborato de lítio, Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- [13] C.B. Bragatto, D.R. Cassar, O. Peitl, J.L. Souquet, A.C.M. Rodrigues, Structural relaxation in AgPO₃ glass followed by in situ ionic conductivity measurements, *J. Non. Cryst. Solids.* 437 (2016) 43–47.

- [14] W.J. Malfait, W.E. Halter, Structural relaxation in silicate glasses and melts: High-temperature Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 14201.
- [15] F. Duan, J. Pan, Y. Lin, Y. Li, Significant structural relaxation in a Mo-O binary amorphous alloy, *J. Non. Cryst. Solids.* 514 (2019) 10–14.
- [16] J.A. Bucaro, H.D. Dardy, R.D. Corsaro, Strain relaxation in glass by optical correlation and pressure jump relaxation, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 741–746.
- [17] L. Ding, S. Buhre, C. Kunisch, B. Kaus, Pressure dependence of density and structural relaxation of glass near the glass transition region, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 1149–1158.
- [18] L. Ding, K. Doss, Y. Yang, K. Lee, M. Bockowski, S. Demouchy, M. Thieme, B. Ziebarth, Q. Wang, M.M. Smedskjaer, Volume relaxation in a borosilicate glass hot compressed by three different methods, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 816–823.
- [19] C.T. Moynihan, P.B. Macedo, C.J. Montrose, C.J. Montrose, P.K. Gupta, M.A. DeBolt, J.F. Dill, B.E. Dom, P.W. Drake, A.J. Easteal, Structural relaxation in vitreous materials, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 279 (1976) 15–35.
- [20] J. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [21] O.L. Alves, I. de Fátima Gimenez, I.O. Mazali, Vidros, *Cad. Temáticos Química Nov. Na Esc.* (2001) 9–20.
- [22] F.R.D. de Andrade, L.A. Polo, V. de Assis Janasi, F.M. de Souza Carvalho, Volcanic glass in Cretaceous dacites and rhyolites of the Paraná Magmatic Province, southern Brazil: Characterization and quantification by XRD-Rietveld, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 355 (2018) 219–231.
- [23] J. Zarzycki, *Les verres et l'éclat vitreux*, Masson, 1982.
- [24] I. Gutzow, J. Schmelzer, *The vitreous state*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 2013.
- [25] P.K. Gupta, Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids, *J. Non. Cryst. Solids.* 195 (1996) 158–164.
- [26] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.

- [27] E.D. Zanotto, F.A.B. Coutinho, How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table?, *J. Non. Cryst. Solids.* 347 (2004) 285–288.
- [28] M. Montazerian, E.D. Zanotto, The Glassy State, *Encycl. Mater. Tech. Ceram. Glas.* (2019) 1–14.
- [29] J.W.P. Schmelzer, Kinetic criteria of glass formation and the pressure dependence of the glass transition temperature, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 74512.
- [30] J. Wu, The glassy state, ideal glass transition, and second-order phase transition, *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 143–150.
- [31] Q. Zheng, Y. Zhang, M. Montazerian, O. Gulbiten, J.C. Mauro, E.D. Zanotto, Y. Yue, Understanding glass through differential scanning calorimetry, *Chem. Rev.* 119 (2019) 7848–7939.
- [32] C.A. Angell, Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals—strong/fragile patterns and problems, *J. Non. Cryst. Solids.* 131 (1991) 13–31.
- [33] A.Q. Tool, Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range, *J. Am. Ceram. Soc.* 29 (1946) 240–253.
- [34] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851.
- [35] P.Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A. V Krashenninikov, R. Hovden, Q. Mao, J.C. Meyer, J. Smet, Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene, *Nano Lett.* 12 (2012) 1081–1086.
- [36] L. Lichtenstein, C. Büchner, B. Yang, S. Shaikhutdinov, M. Heyde, M. Sierka, R. Włodarczyk, J. Sauer, H. Freund, The atomic structure of a metal-supported vitreous thin silica film, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 404–407.
- [37] D. Löffler, J.J. Uhlrich, M. Baron, B. Yang, X. Yu, L. Lichtenstein, L. Heinke, C. Büchner, M. Heyde, S. Shaikhutdinov, Growth and structure of crystalline silica sheet on Ru (0001), *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 146104.
- [38] S. V King, Ring configurations in a random network model of vitreous silica,

- Nature. 213 (1967) 1112–1113.
- [39] H. Maraghechi, F. Rajabipour, C.G. Pantano, W.D. Burgos, Effect of calcium on dissolution and precipitation reactions of amorphous silica at high alkalinity, *Cem. Concr. Res.* 87 (2016) 1–13.
- [40] J. Jiusti, E.D. Zanotto, D.R. Cassar, M.R.B. Andreeta, Viscosity and liquidus-based predictor of glass-forming ability of oxide glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 921–932.
- [41] E.D. Zanotto, Do cathedral glasses flow?, *Am. J. Phys.* 66 (1998) 392–395.
- [42] E.D. Zanotto, P.K. Gupta, Do cathedral glasses flow?—Additional remarks, *Am. J. Phys.* 67 (1999) 260–262.
- [43] G.W. Scherer, *Relaxation in glass and composites*, New York John Wiley Sons, Inc. 319 (1986) 319.
- [44] K. Doss, C.J. Wilkinson, Y. Yang, K. Lee, L. Huang, J.C. Mauro, Maxwell relaxation time for nonexponential α -relaxation phenomena in glassy systems, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 3590–3599.
- [45] M. Hara, S. Suetoshi, Density change of glass in transformation range, *Rep. Res. Lab. Asahi Glas. Co.* 5 (1955) 126–135.
- [46] R. Kohlrausch, Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche, *Ann. Phys.* 167 (1854) 179–214.
- [47] F. Kohlrausch, Ueber die elastische Nachwirkung bei der Torsion, *Ann. Phys.* 195 (1863) 337–368.
- [48] F. Kohlrausch, Beiträge zur Kenntniss der elastischen Nachwirkung, *Ann. Phys.* 204 (1866) 399–419.
- [49] J.C. Maxwell, On the dynamical theory of gases, *Philos. Trans. R. Soc. London.* (1867) 49–88.
- [50] S. V Nemilov, Maxwell equation and classical theories of glass transition as a basis for direct calculation of viscosity at glass transition temperature, *Glas. Phys. Chem.* 39 (2013) 609–623.
- [51] S.L. Webb, Shear, volume, enthalpy and structural relaxation in silicate melts, *Chem. Geol.* 96 (1992) 449–457.
- [52] S. Webb, R. Knoche, The glass-transition, structural relaxation and shear viscosity of silicate melts, *Chem. Geol.* 128 (1996) 165–183.

- [53] J.H. Simmons, P.B. Macedo, V. Volterra, Analysis of composition fluctuation lifetimes in a critical oxide mixture by volume relaxation spectroscopy, *J. Non. Cryst. Solids*. 11 (1973) 357–367.
- [54] J.C. Mauro, D.C. Allan, M. Potuzak, Nonequilibrium viscosity of glass, *Phys. Rev. B*. 80 (2009) 94204.
- [55] J.C. Mauro, Y. Yue, A.J. Ellison, P.K. Gupta, D.C. Allan, Viscosity of glass-forming liquids, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 106 (2009) 19780–19784.
- [56] W. Song, X. Li, B. Wang, N.M. Anoop Krishnan, S. Goyal, M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, C.G. Hoover, M. Bauchy, Atomic picture of structural relaxation in silicate glasses, *Appl. Phys. Lett.* 114 (2019) 233703.
- [57] P.K. Gupta, A. Heuer, Physics of the iso-structural viscosity, *J. Non. Cryst. Solids*. 358 (2012) 3551–3558.
- [58] H. Vogel, *Phys. Z.* 22, 645, (1921).
- [59] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339–355.
- [60] G. Tammann, W. Hesse, The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245–257.
- [61] I. Avramov, A. Milchev, Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems, *J. Non. Cryst. Solids*. 104 (1988) 253–260.
- [62] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 9th ed., Wiley New York, 2018.
- [63] ITC Inc., SciGlass - Glass Information System - Glass Database - Glass Properties, (2017). <http://www.sciglass.info/>.
- [64] R.R. Shaw, D.R. Uhlmann, Effect of phase separation on the properties of simple glasses II. Elastic properties, *J. Non. Cryst. Solids*. 5 (1971) 237–263.
- [65] M. Koide, R. Sato, T. Komatsu, K. Matusita, Viscosity and relaxation of glasses below the glass transition temperature, *Thermochim. Acta*. 280–281 (1996) 401–415.
- [66] T. Ejima, M. Kameda, Viscosity of liquid lead silicate and lead borate,

- Nippon Kinzoku Gakkaishi. 31 (1967) 120–125.
- [67] S. V Nemilov, Viscosity and structure of the glasses of PbO-SiO₂ system, *Inorg Mater.* 6 (1968) 952–955.
- [68] T. Kou, K. Mizoguchi, Y. Suginoara, Effect of Al₂O₃ on the viscosity of silicate melts, *J. Japan Inst. Met.* 42 (1978) 775–781.
- [69] Y.K. Startsev, V.P. Klyuev, M.S. Vostrikova, Determination of the glass transition temperatures from the simultaneously measured dependences of the thermal expansion and electrical conductivity, *Fiz. Khim. Stekla.* 4 (1978) 278–288.
- [70] Y. Ouchi, E. Kato, Effects of alkaline earth metal oxides, nickel oxide, and cobalt oxide on the viscosity of lead metasilicate melts, *J. Japan Inst. Met.* 43 (1979) 625–633.
- [71] D.R. Cassar, R.F. Lancelotti, R. Nuernberg, M.L.F. Nascimento, A.M. Rodrigues, L.T. Diz, E.D. Zanotto, Elemental and cooperative diffusion in a liquid, supercooled liquid and glass resolved, *J. Chem. Phys.* 147 (2017) 14501.
- [72] W.C. LaCourse, W. Mason, V. Malot, Structural implications of elastic properties, fracture toughness and fracture surface energies of R₂O.Al₂O₃.SiO₂ glasses, *Ceram. Trans. Vol. 64.* (1995) 503–515.
- [73] J. Bockris, J.D. Mackenzie, J.A. Kitchener, Viscous flow in silica and binary liquid silicates, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 1734–1748.
- [74] M.R. Heslin, J.E. Shelby, Effect of hydroxyl content on the nucleation and crystallization of Li₂O-2SiO₂ glass, *Ceram. Trans.* 30 (1992) 189–195.
- [75] R. Ota, T. Wakasugi, W. Kawamura, B. Tuchiya, J. Fukunaga, Glass formation and crystallization in Li₂O-Na₂O-K₂O-SiO₂, *J. Non. Cryst. Solids.* 188 (1995) 136–146.
- [76] E.D. Zanotto, P.F. James, Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 74 (1985) 373–394.
- [77] C.J.R. Gonzalez-Oliver, P.S. Johnson, 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.* 14 (1979) 1159–1169.
- [78] Z. Zhenhua, A study of kinetics on crystal nucleation in lithium silicate glass,

- J. Chin. Ceram. Soc. 2 (1987).
- [79] G.A. Sycheva, Phase separation and crystallization in glasses of the lithium silicate system $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ ($x = 23.4, 26.0, 33.5$), *Glas. Phys. Chem.* 37 (2011) 135–149.
- [80] L. Sasek, Viscosity of silicate glass melts, *Silikaty.* 21 (1977) 291–306.
- [81] A.H.M. Serra, Nucleação transiente e estacionária em dissilicato de lítio, *Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2018.*
- [82] O. Peitl, Comportamento termo-mecânico de borossilicato vítreo reforçado quimicamente, *Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 1990.*
- [83] E.D. Zanotto, Viscosidade de vidros pelo método de penetração, *Cerâmica.* 29 (1983) 135–139.
- [84] ASTM E207-00, Standard Test Method for Thermal EMF Test of Single Thermoelement Materials by Comparison with a Reference Thermoelement of Similar EMF-Temperature Properties, West Conshohocken, PA, 2000.
- [85] R.F. Geller, A.S. Creamer, E.N. Bunting, The system $\text{PbO}-\text{SiO}_2$, *J. Res. Natl. Bur. Stand.(US).* 13 (1934) 237–244.
- [86] T.S. Neiman, H. Yinnon, D.R. Uhlmann, Crystallization kinetics of lead metasilicate, *J. Non. Cryst. Solids.* 48 (1982) 393–403.
- [87] R.M. Smart, F.P. Glasser, Compound formation and phase equilibria in the system $\text{PbO}-\text{SiO}_2$, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 378–382.
- [88] R.B. Pena, D. V Sampaio, R.F. Lancelotti, T.R. Cunha, E.D. Zanotto, P.S. Pizani, In-situ Raman spectroscopy unveils metastable crystallization in lead metasilicate glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 546 (2020) 120254.
- [89] F.A. Molby, Index of refraction and coefficients of expansion of optical glasses at low temperatures, *J. Opt. Soc. Am.* 39 (1949) 600–611.
- [90] S.N. Kasarova, N.G. Sultanova, I.D. Nikolov, Temperature dependence of refractive characteristics of optical plastics, *J. Phys. Conf. Ser.* 253 (2010) 12028.
- [91] S. Spinner, A. Napolitano, Further studies in the annealing of a borosilicate glass, *United States Bur. Stand. J. Res. Chem. A.* 70 (1966) 147–152.

- [92] S.M. Rekhson, Structural relaxation and shear stresses in the glass-transition region, *Sov. J. Glas. Phys. Chem.* 1 (1975) 417–421.
- [93] I. Ben Kacem, L. Gautron, D. Coillot, D.R. Neuville, Structure and properties of lead silicate glasses and melts, *Chem. Geol.* 461 (2017) 104–114.
- [94] D. V Sampaio, A. Picinin, B.J.A. Moulton, J.P. Rino, P.S. Pizani, E.D. Zanotto, Raman scattering and molecular dynamics investigation of lead metasilicate glass and supercooled liquid structures, *J. Non. Cryst. Solids.* 499 (2018) 300–308.
- [95] D.C. Silva, D. V Sampaio, J.H.L. Silva, A.M. Rodrigues, R.B. Pena, B.J.A. Moulton, P.S. Pizani, J.P. Rino, R.S. Silva, Synthesis of PbO·SiO₂ glass by CO₂ laser melting method, *J. Non. Cryst. Solids.* 522 (2019) 119572.
- [96] M. Wojdyr, Fityk: a general-purpose peak fitting program, *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010) 1126–1128.
- [97] C. Zeiss, The manual of Pulfrich-Refractometer PR2, Jena, Germany, 1976.
- [98] A.A. Campos-Júnior, A.C.M. Rodrigues, Ionic blocking effect in partially crystallized lithium disilicate, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 53709.
- [99] V.M. Fokin, A.M. Kalinina, V.N. Filipovich, Nucleation in silicate glasses and effect of preliminary heat treatment on it, *J. Cryst. Growth.* 52 (1981) 115–121.
- [100] S.A. Brawer, W.B. White, Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary alkali silicates, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 2421–2432.
- [101] R. Kohlrausch, Nachtrag über die elastische Nachwirkung beim Cocon und Glasladen, *Ann. Phys.* 72 (1847) 1–7.
- [102] R.G. Palmer, D.L. Stein, E. Abrahams, P.W. Anderson, Models of hierarchically constrained dynamics for glassy relaxation, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 958.
- [103] M. Cardona, R. V Chamberlin, W. Marx, Comment on the history of the stretched exponential function, *Ann. Phys.* 16 (2007) 842–845.
- [104] D.C. Elton, Stretched exponential relaxation, *ArXiv.* (2018) 1–9.

APÊNDICE A — Valores experimentais de índice de refração do PS

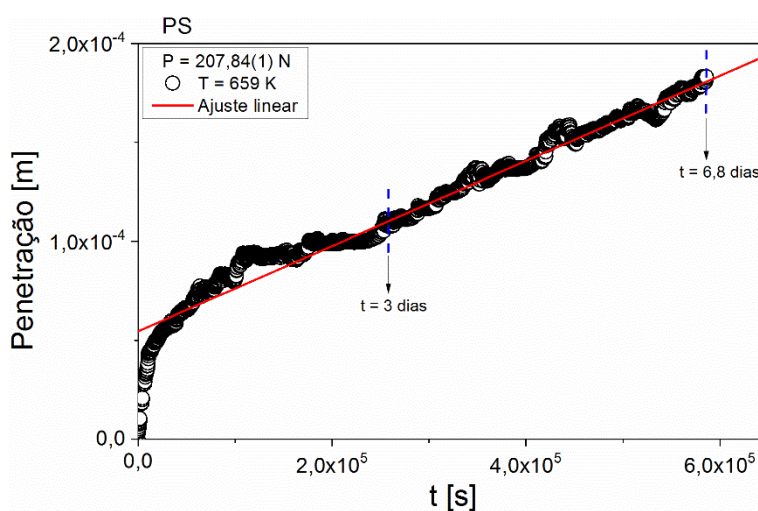
Tabela A.1: Dados experimentais de índice de refração do PS, medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em cinco temperaturas, com T_f inicial de 676 K.

T [K]	t [s]	n1	n2	n3	n4	n5
651	0	1,91822	1,91823	1,91825	1,91821	1,91823
651	300	1,91825	1,91826	1,91829	1,91821	1,91825
651	780	1,91826	1,91828	1,91831	1,91823	1,91829
651	1980	1,91834	1,91834	1,91837	1,9183	1,91833
651	4980	1,91845	1,91845	1,91848	1,91843	1,91845
651	12180	1,91862	1,9186	1,91864	1,91857	1,91861
651	30180	1,91882	1,91883	1,91885	1,91878	1,91883
651	99480	1,91911	1,91911	1,91914	1,91909	1,91911
651	250680	1,91933	1,91931	1,91936	1,9193	1,91932
651	596280	1,91947	1,91949	1,91952	1,91943	1,91948
651	1373880	1,91952	1,9195	1,91953	1,91948	1,91951
651	3238680	1,91948	1,91949	1,91953	1,91947	1,91949
656	0	1,91821	1,91822	1,91826	1,91818	1,91821
656	300	1,91826	1,91825	1,91829	1,91822	1,91825
656	780	1,91831	1,91829	1,91834	1,91826	1,91831
656	1980	1,91837	1,91836	1,91839	1,91833	1,91835
656	4980	1,9185	1,91849	1,91854	1,91846	1,9185
656	12180	1,91866	1,91867	1,91871	1,91863	1,91866
656	30180	1,91886	1,91884	1,91889	1,91882	1,91886
656	96240	1,91905	1,91906	1,91912	1,91901	1,91906
656	236640	1,91909	1,91907	1,91914	1,91903	1,91909
656	582240	1,91913	1,91915	1,91916	1,9191	1,91915
656	1187040	1,91915	1,91916	1,91919	1,91913	1,91914
661	0	1,91826	1,91829	1,91822	1,91824	1,91824
661	300	1,91829	1,91828	1,91831	1,91825	1,91828
661	780	1,91836	1,91837	1,91839	1,91831	1,91834
661	1980	1,91842	1,91845	1,91841	1,91843	1,91844
661	4980	1,91856	1,91856	1,91862	1,91853	1,91857
661	12180	1,91872	1,9187	1,91872	1,91864	1,91871
661	30180	1,91881	1,91879	1,91883	1,91876	1,91879
661	86380	1,91891	1,91892	1,91895	1,91889	1,91892
661	230380	1,91894	1,91893	1,91896	1,91892	1,91894
661	662380	1,91893	1,91892	1,91895	1,91891	1,91892
666	0	1,91827	1,91828	1,9183	1,91824	1,91827
666	300	1,91833	1,91832	1,91836	1,91826	1,91832
666	780	1,91838	1,91837	1,9184	1,91833	1,91837

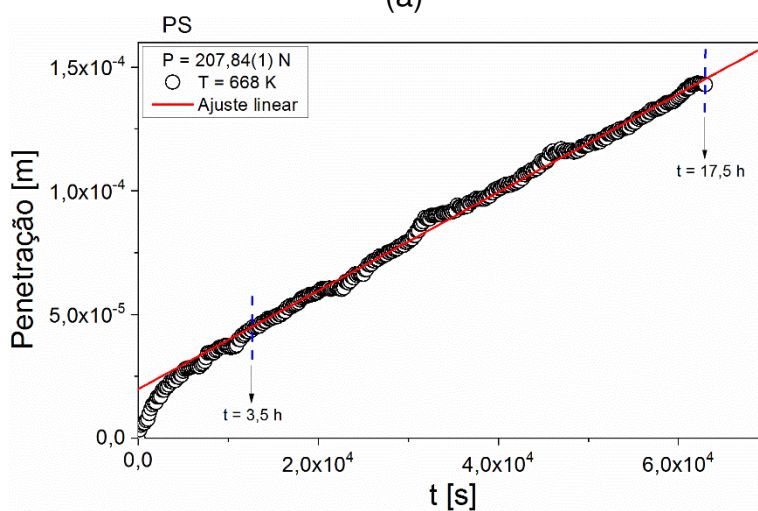
666	1980	1,91845	1,91843	1,9185	1,91841	1,91844
666	4980	1,91859	1,91858	1,91862	1,91856	1,91857
666	12180	1,91867	1,91867	1,91871	1,91864	1,91867
666	30180	1,9188	1,91878	1,91884	1,91876	1,91879
666	86380	1,91883	1,91885	1,91888	1,91881	1,91883
666	248380	1,9188	1,91881	1,91886	1,91878	1,91881
666	593980	1,91879	1,91878	1,91882	1,91876	1,91878
671	0	1,91821	1,91821	1,91825	1,91816	1,91822
671	300	1,91825	1,91826	1,91832	1,91823	1,91826
671	780	1,91834	1,91835	1,9184	1,9183	1,91834
671	1980	1,91835	1,91837	1,91841	1,91833	1,91838
671	4980	1,91846	1,91847	1,91853	1,91841	1,91846
671	12180	1,91856	1,91857	1,91861	1,91853	1,91857
671	30180	1,91856	1,91855	1,91859	1,91851	1,91853
671	85980	1,91856	1,91857	1,9186	1,91852	1,91854

APÊNDICE B — Curvas de penetração de um indentador no PS para a determinação da viscosidade

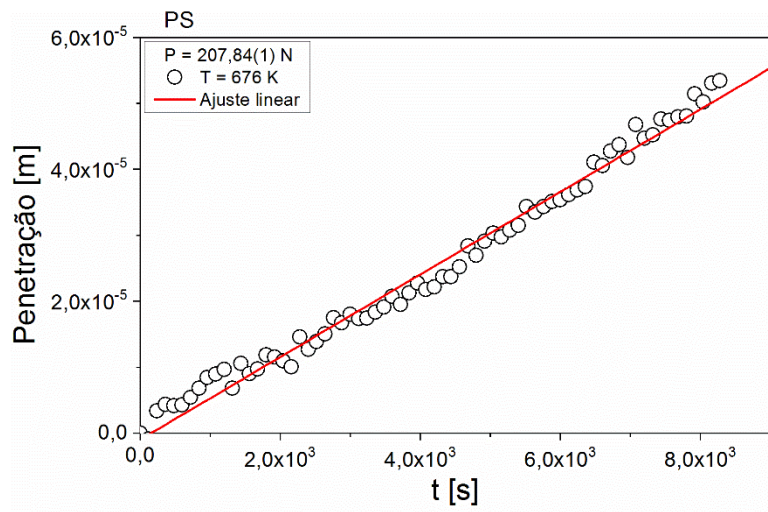
A Figura B.1 mostra as sete curvas de penetração de um indentador cilíndrico em função do tempo, para obtenção da viscosidade de equilíbrio em função da temperatura. A carga P aplicada em cada temperatura de estudo está especificada dentro dos gráficos. Repare que as medidas em 659 K e 668 K foram realizadas abaixo da região de transição vítrea ($T_{g,10K/min} = 681$ K). Nestes casos, foi necessário esperar um certo tempo para que a taxa de penetração ficasse constante, isto é, para que o material estivesse relaxado na temperatura de estudo. O ajuste linear foi realizado nas diferentes temperaturas apenas com taxa de penetração constante.



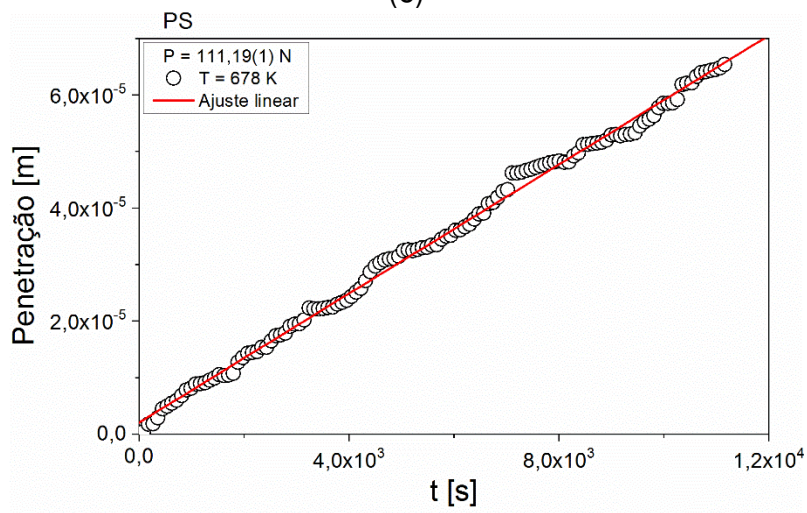
(a)



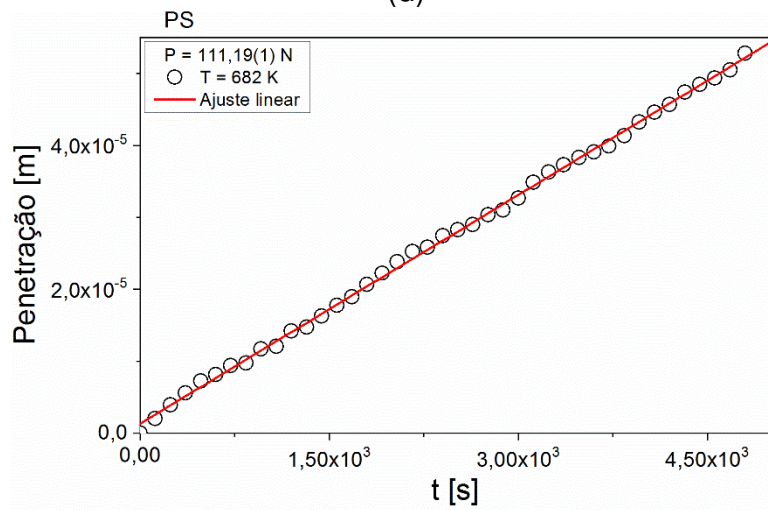
(b)



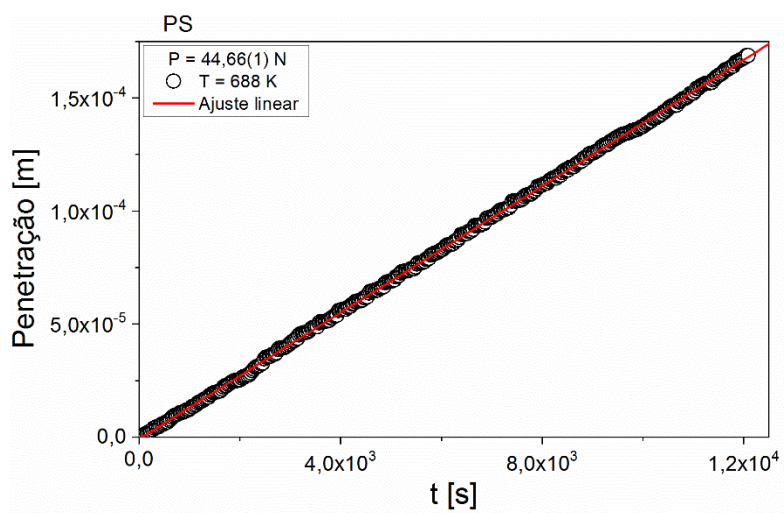
(c)



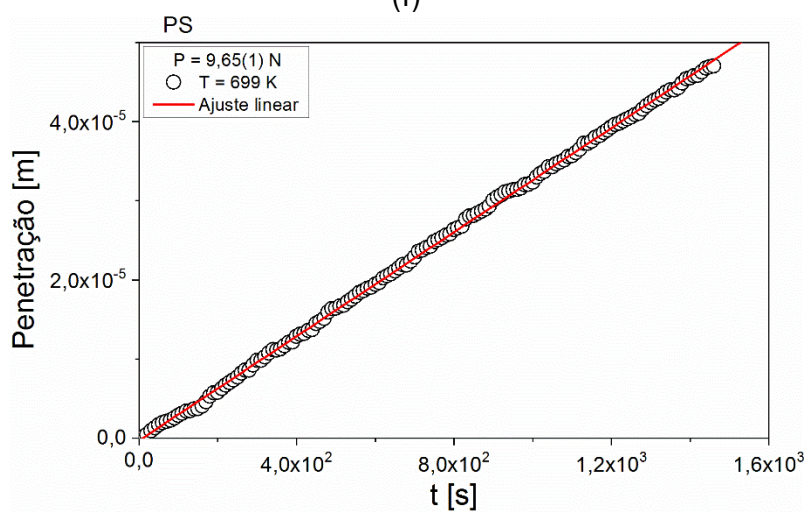
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura B.1: Penetração de um indentedor cilíndrico no PS em função do tempo. Experimentos realizados nas temperaturas de (a) 659 K, (b) 668 K, (c) 676 K, (d) 678 K, (e) 682 K, (f) 688 K, e (g) 699 K.

APÊNDICE C — Ajuste de gaussianas na região de alta frequência dos espectros Raman do PS

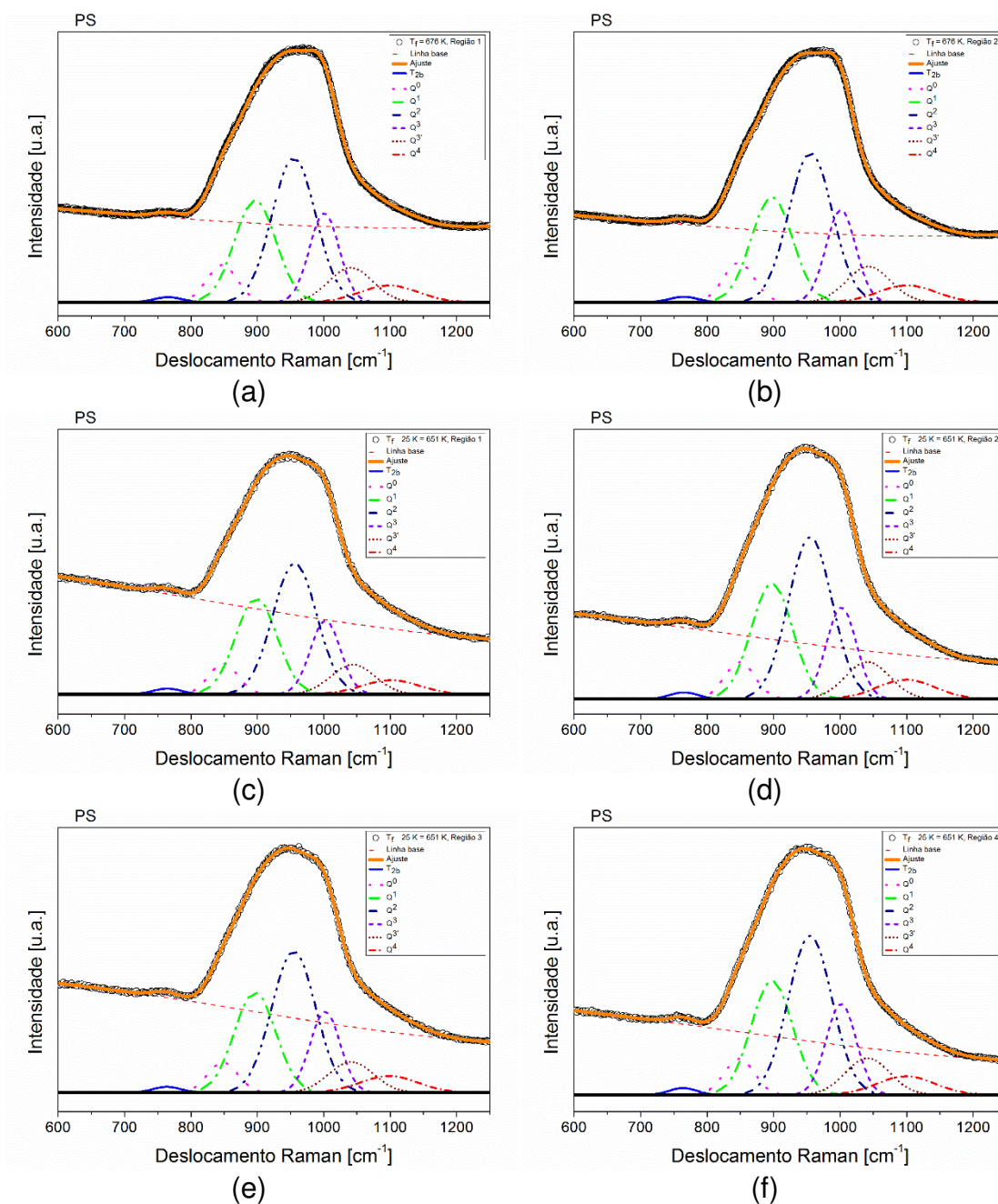


Figura C.1: Ajuste de gaussianas na região de alta frequência dos espectros Raman do PS. (a) $T_f = 676$ K, Região 1, (b) $T_f = 676$ K, Região 2, (c) $T_f - 25$ K = 651 K, Região 1, (d) $T_f - 25$ K = 651 K, Região 2, (e) $T_f - 25$ K = 651 K, Região 3, e (f) $T_f - 25$ K = 651 K, Região 4.

Tabela C.1: População de espécies Q^n para o PS depois do experimento de relaxação estrutural em $T_f - 25$ K. A população de espécies Q^3 é a soma das gaussianas Q^3 e $Q^{3'}$.

	Q^0 [%]	Q^1 [%]	Q^2 [%]	Q^3 [%]	Q^4 [%]
$T_f = 676$ K, Região 1	6,8	25,1	37,4	24,8	5,9
$T_f = 676$ K, Região 2	7,1	25,0	37,5	24,8	5,7
$T_f - 25$ K = 651 K, Região 1	6,0	26,5	38,4	23,6	5,4
$T_f - 25$ K = 651 K, Região 2	6,1	25,9	38,2	23,8	6,1
$T_f - 25$ K = 651 K, Região 3	5,7	25,9	38,6	23,8	6,1
$T_f - 25$ K = 651 K, Região 4	6,0	25,9	38,2	24,0	5,9

APÊNDICE D — Valores experimentais de índice de refração do LS2

Tabela D.1: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_1, R1), medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 695 K, com T_f inicial de 720 K.

t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53752	1,53753	1,53749	1,53752	1,53751	1,53752	1,53751	1,53749	1,53751	1,53751
141	1,53749	1,53749	1,53750	1,53749	1,53752	1,53751	1,53749	1,53749	1,53749	1,53749
421	1,53754	1,53755	1,53756	1,53756	1,53754	1,53754	1,53755	1,53754	1,53754	1,53756
972	1,53761	1,53760	1,53763	1,53761	1,53762	1,53760	1,53762	1,53763	1,53763	1,53761
1982	1,53766	1,53765	1,53766	1,53765	1,53767	1,53766	1,53768	1,53768	1,53765	1,53766
3802	1,53774	1,53775	1,53775	1,53776	1,53775	1,53776	1,53775	1,53775	1,53775	1,53777
7207	1,53781	1,53782	1,53780	1,53782	1,53781	1,53780	1,53780	1,53782	1,53782	1,53782
14169	1,53787	1,53786	1,53784	1,53787	1,53786	1,53784	1,53785	1,53784	1,53786	1,53786
32656	1,53800	1,53799	1,53798	1,53798	1,53797	1,53799	1,53798	1,53799	1,53798	1,53800
84438	1,53809	1,53808	1,53810	1,53811	1,53810	1,53811	1,53810	1,53812	1,53811	1,53812
174078	1,53811	1,53813	1,53814	1,53814	1,53813	1,53811	1,53812	1,53811	1,53814	1,53811
498678	1,53811	1,53812	1,53812	1,53815	1,53815	1,53817	1,53816	1,53815	1,53811	1,53815
1695198	1,53817	1,53817	1,53818	1,53815	1,53815	1,53817	1,53817	1,53815	1,53817	1,53815

Tabela D.2: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_1, R1), medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 720 K, com T_f inicial de 695 K.

t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53817	1,53816	1,53818	1,53814	1,53814	1,53817	1,53816	1,53815	1,53817	1,53815
300	1,53813	1,53813	1,53815	1,53816	1,53811	1,53813	1,53810	1,53811	1,53811	1,53813
600	1,53816	1,53816	1,53815	1,53814	1,53813	1,53813	1,53813	1,53813	1,53813	1,53815
1200	1,53804	1,53802	1,53803	1,53805	1,53804	1,53807	1,53804	1,53804	1,53804	1,53804
2700	1,53787	1,53790	1,53790	1,53792	1,53789	1,53791	1,53790	1,53791	1,53790	1,53793
4500	1,53765	1,53766	1,53766	1,53763	1,53763	1,53764	1,53764	1,53765	1,53765	1,53765
7440	1,53751	1,53752	1,53752	1,53751	1,53753	1,53752	1,53751	1,53752	1,53752	1,53752
11640	1,53754	1,53753	1,53752	1,53752	1,53753	1,53754	1,53754	1,53752	1,53752	1,53754
18840	1,53753	1,53752	1,53754	1,53754	1,53749	1,53750	1,53749	1,53749	1,53749	1,53749

Tabela D.3: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_1, R2), medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 700 K, com T_f inicial de 720 K.

t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53840	1,53840	1,53839	1,53840	1,53841	1,53838	1,53838	1,53842	1,53840	1,53839
120	1,53836	1,53836	1,53836	1,53837	1,53838	1,53840	1,53840	1,53838	1,53836	1,53836

420	1,53843	1,53846	1,53842	1,53845	1,53844	1,53843	1,53844	1,53845	1,53843	1,53843
1020	1,53847	1,53846	1,53847	1,53848	1,53849	1,53847	1,53845	1,53846	1,53847	1,53847
2220	1,53852	1,53853	1,53854	1,53855	1,53856	1,53854	1,53854	1,53856	1,53852	1,53854
4620	1,53865	1,53863	1,53864	1,53866	1,53865	1,53865	1,53863	1,53864	1,53862	1,53864
11040	1,53872	1,53873	1,53870	1,53872	1,53871	1,53872	1,53874	1,53873	1,53871	1,53874
25020	1,53883	1,53881	1,53884	1,53884	1,53885	1,53883	1,53886	1,53885	1,53884	1,53884
58620	1,53888	1,53888	1,53891	1,53889	1,53891	1,53890	1,53892	1,53889	1,53891	1,53891
315960	1,53890	1,53888	1,53891	1,53889	1,53888	1,53890	1,53893	1,53889	1,53893	1,53891
1042058	1,53894	1,53897	1,53896	1,53892	1,53893	1,53897	1,53894	1,53891	1,53891	1,53897

Tabela D.4: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_1, R2), medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 705 K, com T_f inicial de 720 K.

t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53836	1,53836	1,53840	1,53834	1,53834	1,53837	1,53838	1,53839	1,53838	1,53836
120	1,53836	1,53837	1,53836	1,53833	1,53840	1,53840	1,53838	1,53840	1,53839	1,53839
420	1,53845	1,53844	1,53846	1,53845	1,53850	1,53848	1,53843	1,53844	1,53845	1,53845
1020	1,53848	1,53852	1,53850	1,53851	1,53845	1,53847	1,53847	1,53848	1,53850	1,53847
2220	1,53859	1,53859	1,53863	1,53861	1,53861	1,53855	1,53856	1,53858	1,53859	1,53858
4620	1,53864	1,53865	1,53866	1,53863	1,53866	1,53863	1,53865	1,53866	1,53867	1,53865
22620	1,53873	1,53872	1,53873	1,53872	1,53875	1,53872	1,53874	1,53872	1,53874	1,53873
80580	1,53872	1,53875	1,53875	1,53872	1,53873	1,53871	1,53875	1,53876	1,53875	1,53874
330180	1,53875	1,53875	1,53874	1,53875	1,53878	1,53877	1,53872	1,53873	1,53874	1,53875

Tabela D.5: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_1, R2), medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 715 K, com T_f inicial de 720 K.

t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53835	1,53834	1,53836	1,53838	1,53836	1,53837	1,53831	1,53833	1,53834	1,53836
120	1,53838	1,53843	1,53841	1,53835	1,53836	1,53837	1,53838	1,53838	1,53839	1,53838
360	1,53842	1,53844	1,53843	1,53842	1,53841	1,53840	1,53840	1,53843	1,53843	1,53843
840	1,53846	1,53845	1,53848	1,53849	1,53845	1,53845	1,53847	1,53848	1,53844	1,53847
2040	1,53848	1,53847	1,53848	1,53850	1,53845	1,53846	1,53847	1,53847	1,53850	1,53849
5040	1,53849	1,53851	1,53851	1,53850	1,53849	1,53847	1,53848	1,53848	1,53851	1,53850
12240	1,53849	1,53850	1,53851	1,53848	1,53849	1,53847	1,53848	1,53850	1,53849	1,53848

Tabela D.6: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_2, R2), medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 695 K, com T_f inicial de 720 K.

t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53861	1,53864	1,53864	1,53860	1,53861	1,53863	1,53862	1,53861	1,53863	1,53861
120	1,53863	1,53863	1,53866	1,53860	1,53861	1,53863	1,53862	1,53863	1,53863	1,53862
420	1,53867	1,53867	1,53866	1,53868	1,53866	1,53863	1,53865	1,53869	1,53866	1,53866
1020	1,53871	1,53870	1,53869	1,53870	1,53872	1,53868	1,53872	1,53872	1,53870	1,53869
2220	1,53878	1,53879	1,53877	1,53877	1,53880	1,53876	1,53879	1,53879	1,53877	1,53879
4620	1,53891	1,53888	1,53888	1,53888	1,53891	1,53886	1,53888	1,53889	1,53890	1,53890
11820	1,53898	1,53901	1,53900	1,53897	1,53898	1,53898	1,53899	1,53900	1,53901	1,53899
29820	1,53910	1,53910	1,53911	1,53909	1,53912	1,53911	1,53908	1,53910	1,53911	1,53910
82020	1,53921	1,53920	1,53922	1,53922	1,53919	1,53922	1,53921	1,53920	1,53920	1,53920
200820	1,53927	1,53926	1,53927	1,53926	1,53925	1,53925	1,53927	1,53927	1,53926	1,53927
460020	1,53929	1,53929	1,53928	1,53929	1,53927	1,53926	1,53929	1,53929	1,53928	1,53927
978420	1,53925	1,53925	1,53927	1,53926	1,53927	1,53928	1,53926	1,53927	1,53927	1,53927

Tabela D.7: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_2, R2), medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 700 K, com T_f inicial de 720 K.

t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53863	1,53864	1,53862	1,53863	1,53864	1,53864	1,53866	1,53863	1,53863	1,53865
120	1,53864	1,53866	1,53865	1,53864	1,53863	1,53866	1,53863	1,53864	1,53866	1,53865
420	1,53873	1,53872	1,53874	1,53870	1,53875	1,53874	1,53873	1,53871	1,53872	1,53872
1020	1,53875	1,53876	1,53877	1,53877	1,53877	1,53876	1,53875	1,53876	1,53875	1,53875
2220	1,53881	1,53884	1,53883	1,53882	1,53881	1,53881	1,53880	1,53879	1,53880	1,53884
4620	1,53892	1,53890	1,53891	1,53891	1,53893	1,53893	1,53892	1,53892	1,53891	1,53891
11040	1,53904	1,53902	1,53903	1,53904	1,53901	1,53900	1,53902	1,53901	1,53900	1,53902
25020	1,53915	1,53913	1,53916	1,53917	1,53913	1,53915	1,53913	1,53913	1,53916	1,53915
58620	1,53918	1,53919	1,53920	1,53917	1,53918	1,53916	1,53918	1,53916	1,53919	1,53918
315960	1,53920	1,53921	1,53920	1,53920	1,53919	1,53920	1,53919	1,53920	1,53918	1,53919
1042058	1,53922	1,53922	1,53921	1,53924	1,53922	1,53922	1,53919	1,53920	1,53920	1,53921

Tabela D.8: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_2, R2), medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 710 K, com T_f inicial de 720 K.

t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53863	1,53866	1,53865	1,53864	1,53862	1,53863	1,53863	1,53864	1,53863	1,53864
120	1,53866	1,53867	1,53868	1,53870	1,53869	1,53869	1,53863	1,53865	1,53866	1,53867
420	1,53872	1,53874	1,53873	1,53872	1,53870	1,53871	1,53872	1,53872	1,53871	1,53872

1020	1,53876	1,53877	1,53877	1,53879	1,53878	1,53873	1,53875	1,53876	1,53877	1,53876
2220	1,53881	1,53881	1,53882	1,53884	1,53883	1,53884	1,53879	1,53879	1,53880	1,53881
5820	1,53885	1,53886	1,53887	1,53886	1,53886	1,53884	1,53884	1,53885	1,53884	1,53886
13620	1,53888	1,53888	1,53887	1,53888	1,53883	1,53886	1,53884	1,53888	1,53883	1,53887
35880	1,53883	1,53884	1,53884	1,53883	1,53882	1,53884	1,53886	1,53886	1,53884	1,53883
196080	1,53884	1,53884	1,53883	1,53882	1,53885	1,53886	1,53883	1,53886	1,53884	1,53884

Tabela D.9: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_3, R2), medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 685 K, com T_f inicial de 720 K.

t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53889	1,53891	1,53890	1,53889	1,53888	1,53887	1,53891	1,53888	1,53887	1,53888
180	1,53887	1,53889	1,53888	1,53890	1,53887	1,53888	1,53890	1,53889	1,53888	1,53888
540	1,53891	1,53888	1,53890	1,53891	1,53891	1,53891	1,53888	1,53892	1,53890	1,53891
1140	1,53894	1,53895	1,53894	1,53896	1,53893	1,53895	1,53895	1,53896	1,53896	1,53893
2340	1,53907	1,53905	1,53906	1,53904	1,53905	1,53907	1,53903	1,53904	1,53903	1,53904
4740	1,53915	1,53913	1,53916	1,53915	1,53916	1,53913	1,53914	1,53913	1,53914	1,53913
11940	1,53933	1,53933	1,53931	1,53934	1,53934	1,53932	1,53934	1,53934	1,53932	1,53933
29940	1,53950	1,53948	1,53949	1,53950	1,53951	1,53950	1,53949	1,53948	1,53948	1,53949
80340	1,53965	1,53966	1,53966	1,53964	1,53965	1,53968	1,53967	1,53965	1,53966	1,53965
224340	1,53978	1,53979	1,53979	1,53979	1,53978	1,53977	1,53980	1,53977	1,53980	1,53979
483540	1,53983	1,53984	1,53985	1,53984	1,53984	1,53984	1,53986	1,53983	1,53982	1,53983
915540	1,53991	1,53991	1,53990	1,53991	1,53992	1,53993	1,53990	1,53991	1,53993	1,53991
1581540	1,53990	1,53989	1,53991	1,53989	1,53989	1,53989	1,53991	1,53991	1,53989	1,53989
2791140	1,53989	1,53988	1,53991	1,53989	1,53990	1,53991	1,53991	1,53990	1,53989	1,53989

Tabela D.10: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_3, R2), medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 690 K, com T_f inicial de 720 K.

t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53886	1,53884	1,53887	1,53887	1,53884	1,53885	1,53886	1,53886	1,53887	1,53886
180	1,53889	1,53891	1,53890	1,53888	1,53888	1,53888	1,53887	1,53891	1,53888	1,53889
540	1,53893	1,53891	1,53891	1,53892	1,53894	1,53894	1,53893	1,53891	1,53893	1,53893
1140	1,53895	1,53893	1,53893	1,53896	1,53894	1,53896	1,53895	1,53895	1,53896	1,53895
2340	1,53905	1,53904	1,53905	1,53904	1,53906	1,53903	1,53903	1,53904	1,53905	1,53905
4800	1,53913	1,53913	1,53912	1,53912	1,53914	1,53915	1,53914	1,53911	1,53913	1,53913
9360	1,53923	1,53923	1,53922	1,53925	1,53922	1,53924	1,53925	1,53923	1,53922	1,53924
18360	1,53936	1,53934	1,53935	1,53936	1,53934	1,53934	1,53935	1,53937	1,53934	1,53936
36360	1,53951	1,53949	1,53951	1,53950	1,53949	1,53950	1,53951	1,53950	1,53948	1,53949
81360	1,53959	1,53958	1,53960	1,53961	1,53961	1,53958	1,53959	1,53959	1,53960	1,53959

167760	1,53969	1,53970	1,53968	1,53968	1,53969	1,53969	1,53968	1,53966	1,53970	1,53968
426960	1,53970	1,53971	1,53972	1,53972	1,53969	1,53973	1,53969	1,53970	1,53970	1,53971
772560	1,53972	1,53973	1,53970	1,53971	1,53973	1,53972	1,53971	1,53973	1,53970	1,53972
1550160	1,53973	1,53971	1,53972	1,53973	1,53973	1,53973	1,53975	1,53973	1,53973	1,53973

Tabela D.11: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_3, R2), medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 705 K, com T_f inicial de 690 K.

t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53973	1,53971	1,53972	1,53973	1,53973	1,53973	1,53975	1,53973	1,53973	1,53973
180	1,53972	1,53972	1,53970	1,53970	1,53972	1,53973	1,53972	1,53969	1,53970	1,53971
540	1,53972	1,53970	1,53970	1,53968	1,53971	1,53970	1,53970	1,53970	1,53973	1,53972
1140	1,53970	1,53969	1,53971	1,53970	1,53968	1,53972	1,53969	1,53971	1,53972	1,53971
2340	1,53969	1,53968	1,53970	1,53970	1,53968	1,53967	1,53968	1,53969	1,53969	1,53968
4740	1,53964	1,53966	1,53968	1,53965	1,53967	1,53965	1,53965	1,53968	1,53966	1,53966
9240	1,53962	1,53961	1,53963	1,53961	1,53960	1,53960	1,53963	1,53962	1,53960	1,53961
18240	1,53956	1,53956	1,53957	1,53958	1,53957	1,53954	1,53957	1,53955	1,53955	1,53957
32640	1,53938	1,53937	1,53941	1,53939	1,53938	1,53938	1,53937	1,53937	1,53939	1,53938
75840	1,53932	1,53932	1,53933	1,53933	1,53932	1,53930	1,53931	1,53930	1,53932	1,53932
191040	1,53930	1,53930	1,53929	1,53928	1,53932	1,53932	1,53929	1,53931	1,53931	1,53929
450240	1,53929	1,53931	1,53928	1,53930	1,53929	1,53932	1,53930	1,53929	1,53929	1,53930

Tabela D.12: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_3, R2), medidos em temperatura ambiente ao longo do tempo acumulado de tratamentos isotérmicos em 705 K, com T_f inicial de 720 K.

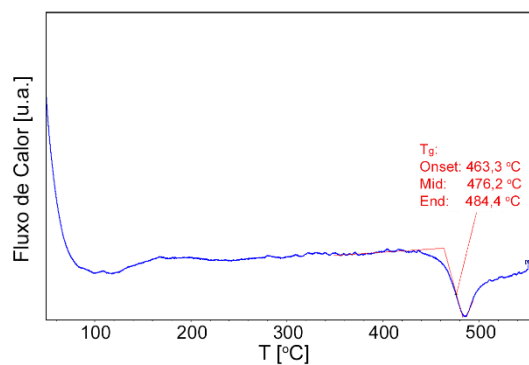
t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53891	1,53891	1,53890	1,53892	1,53892	1,53891	1,53893	1,53893	1,53891	1,53893
180	1,53895	1,53894	1,53895	1,53895	1,53894	1,53893	1,53893	1,53896	1,53895	1,53895
540	1,53900	1,53897	1,53899	1,53900	1,53900	1,53899	1,53900	1,53900	1,53902	1,53899
1140	1,53902	1,53903	1,53901	1,53901	1,53899	1,53902	1,53902	1,53901	1,53900	1,53902
2340	1,53909	1,53908	1,53907	1,53910	1,53909	1,53909	1,53911	1,53908	1,53909	1,53909
4740	1,53918	1,53920	1,53919	1,53920	1,53920	1,53918	1,53920	1,53918	1,53919	1,53920
11940	1,53926	1,53928	1,53927	1,53926	1,53924	1,53925	1,53925	1,53926	1,53927	1,53927
29940	1,53932	1,53930	1,53929	1,53932	1,53932	1,53930	1,53929	1,53931	1,53932	1,53930
80340	1,53927	1,53927	1,53929	1,53926	1,53929	1,53928	1,53927	1,53927	1,53927	1,53929
224340	1,53928	1,53929	1,53928	1,53927	1,53929	1,53931	1,53929	1,53929	1,53927	1,53929

Tabela D.13: Dados experimentais de índice de refração do LS2 (amostra_3, R2), medidos em temperatura ambiente após 38 h de tratamento isotérmico em 705 K, com T_f inicial de 720 K.

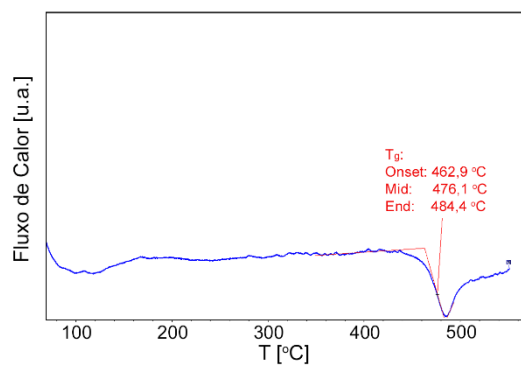
t [s]	n1	n2	n3	n4	n5	n6	n7	n8	n9	n10
0	1,53891	1,53890	1,53891	1,53892	1,53891	1,53889	1,53892	1,53889	1,53892	1,53890
136800	1,53931	1,53932	1,53929	1,53932	1,53930	1,53929	1,53932	1,53932	1,53932	1,53931

APÊNDICE E — Curvas de DSC do LS2

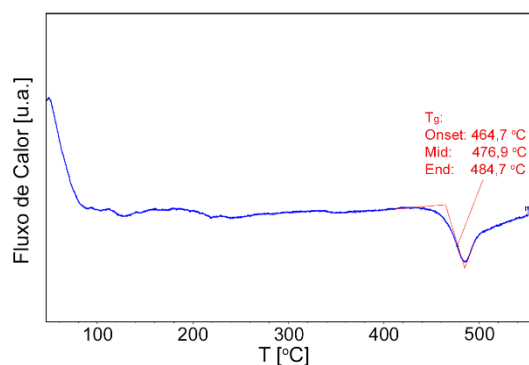
As Figuras E.1, E.2, e E.3 mostram as curvas de DSC do LS2 utilizadas nos experimentos de relaxação estrutural via medidas de T_g em $T_f - 35 \text{ K} = 685 \text{ K}$, $T_f - 25 \text{ K} = 695 \text{ K}$, e $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$, respectivamente.



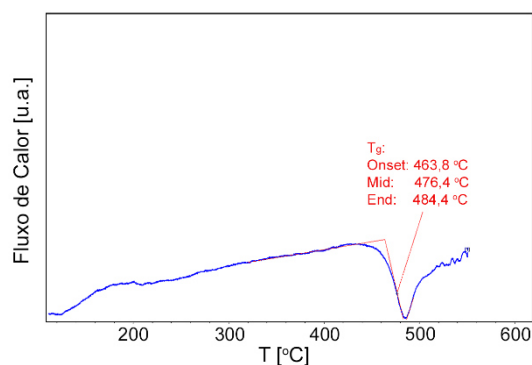
(a)



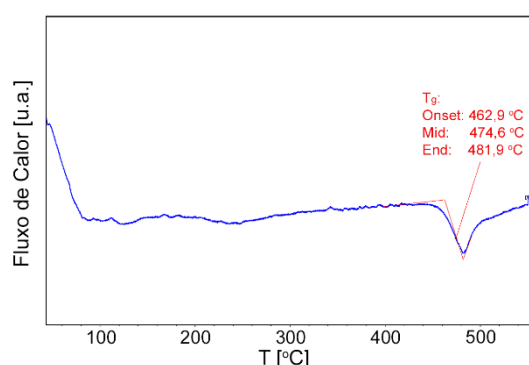
(b)



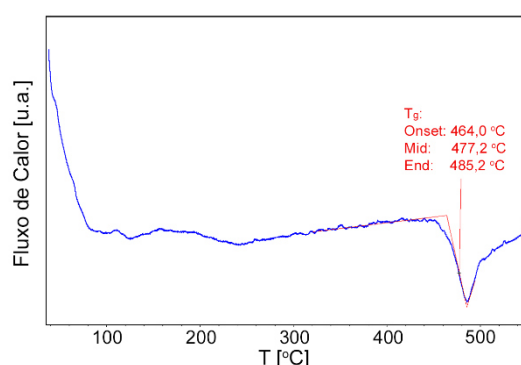
(c)



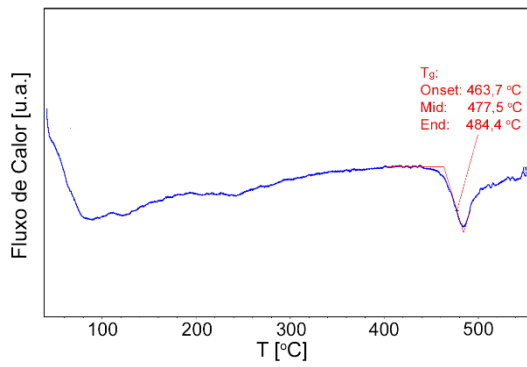
(d)



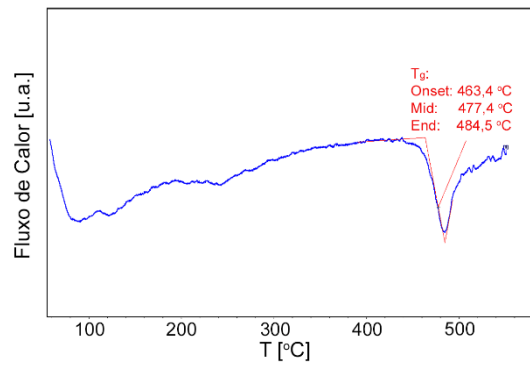
(e)



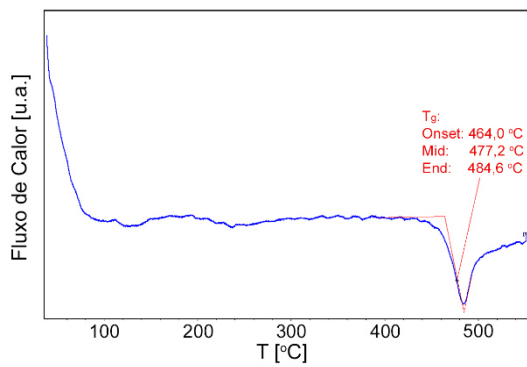
(f)



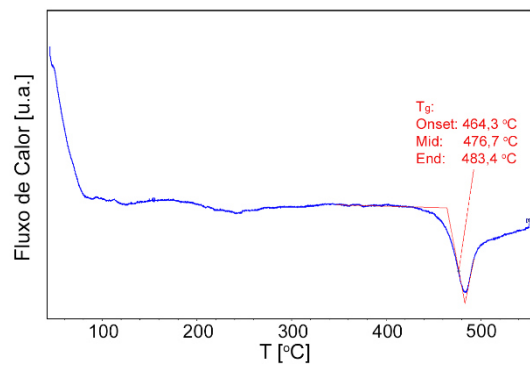
(g)



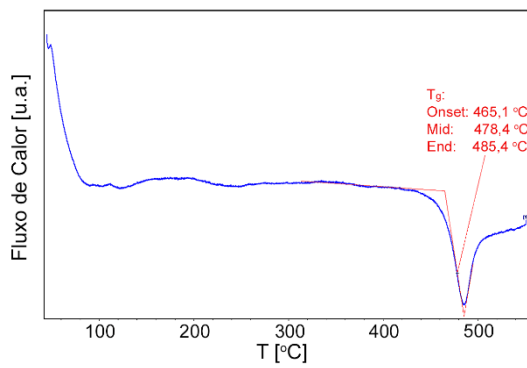
(h)



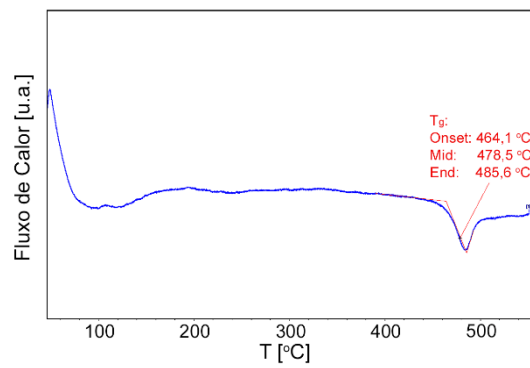
(i)



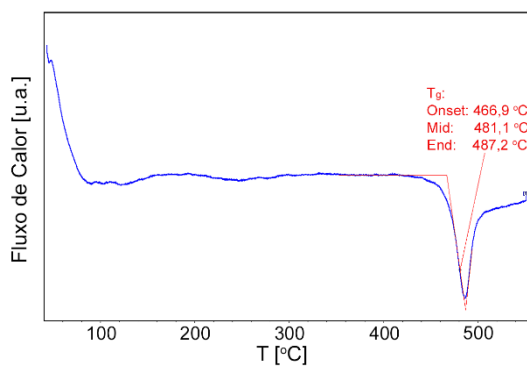
(j)



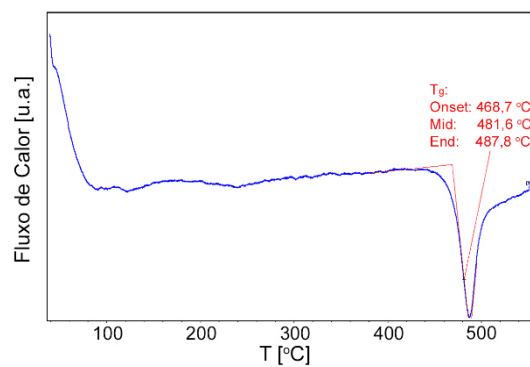
(k)



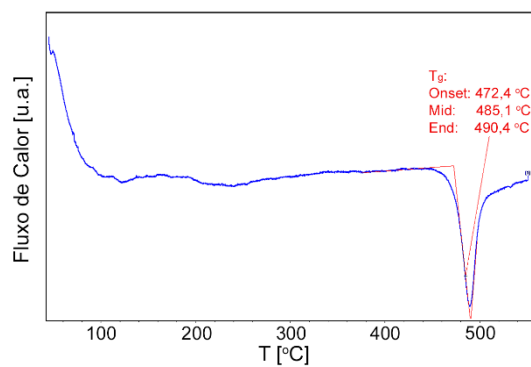
(l)



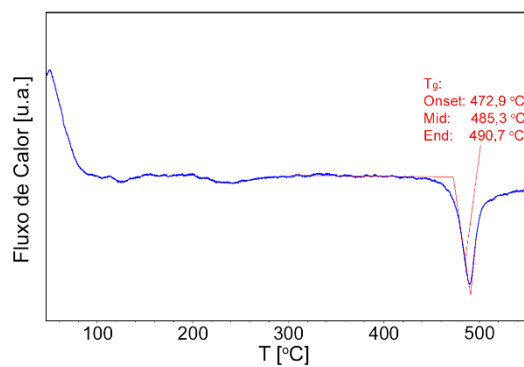
(m)



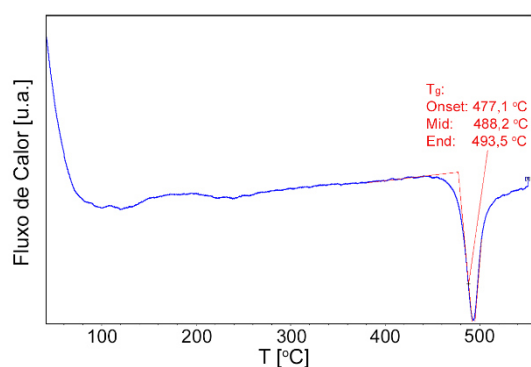
(n)



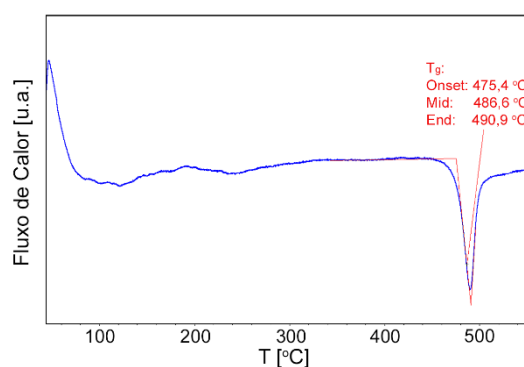
(o)



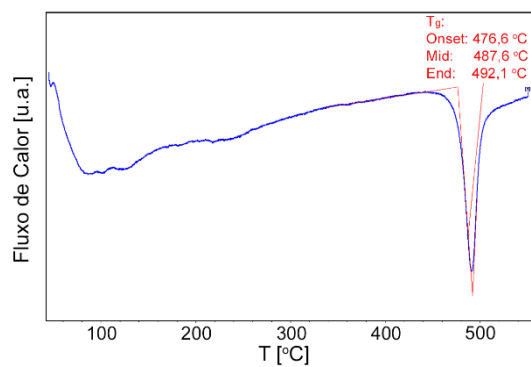
(p)



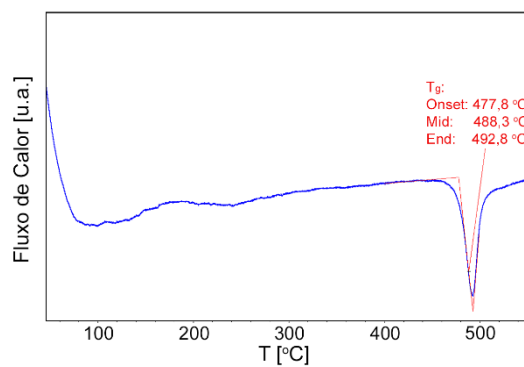
(q)



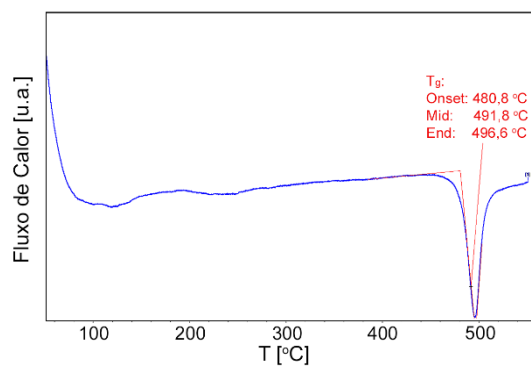
(r)



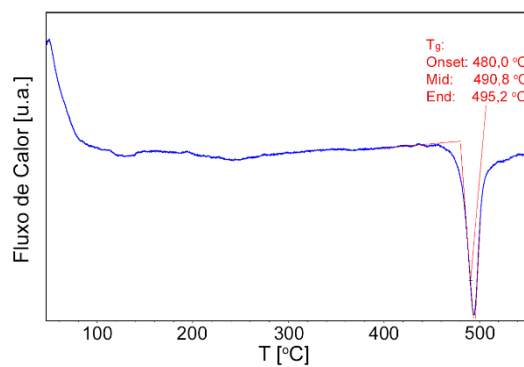
(s)



(t)



(u)



(v)

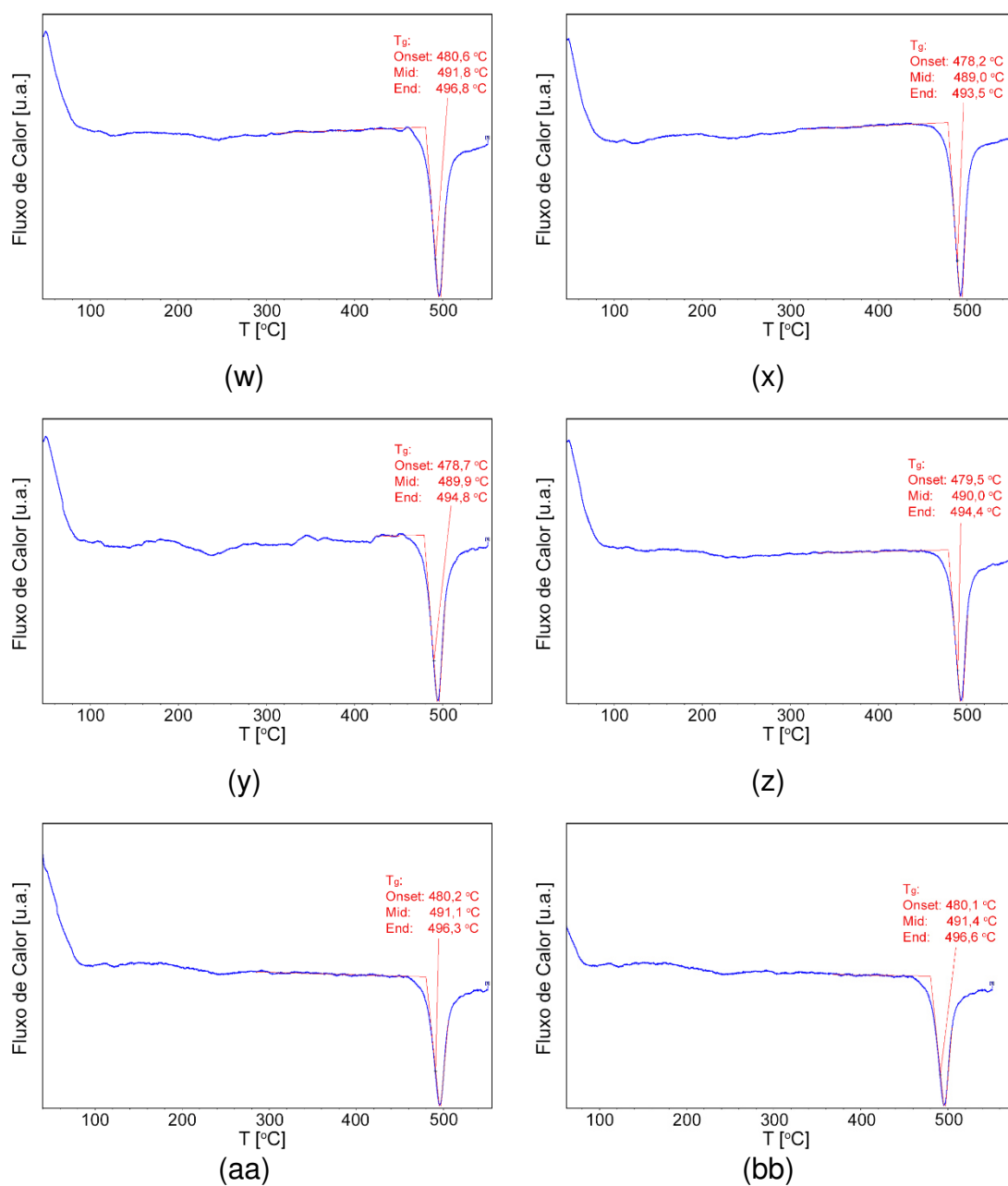
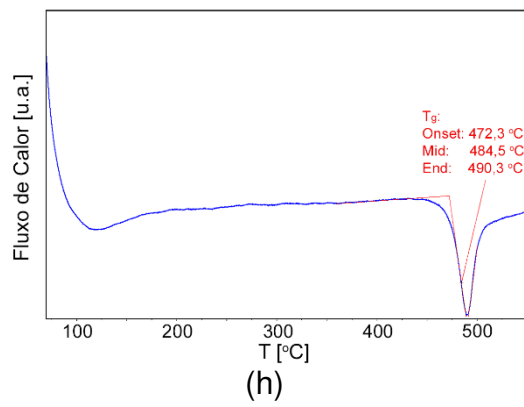
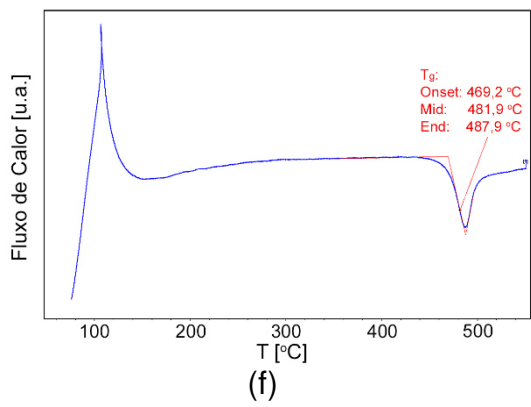
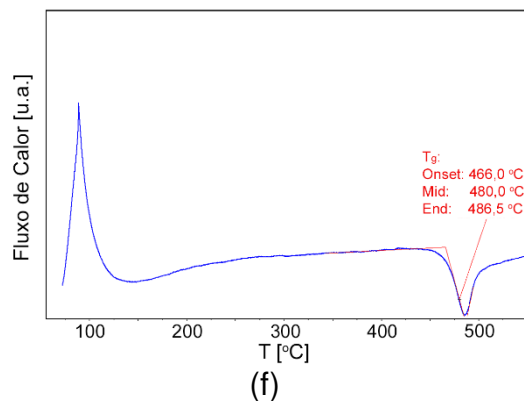
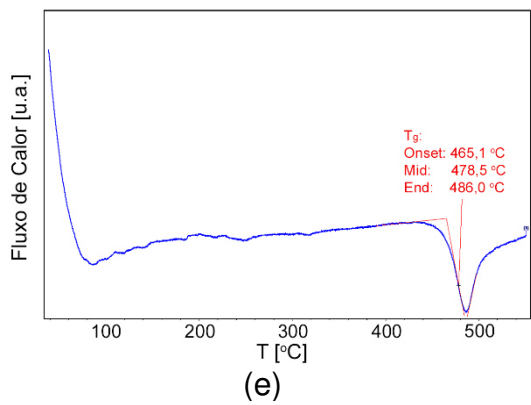
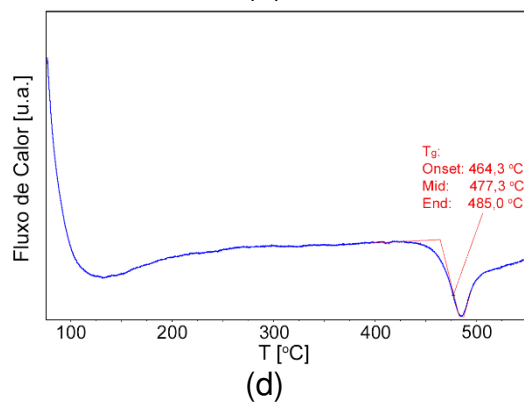
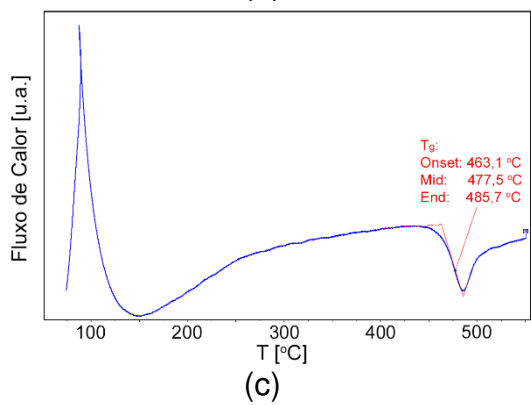
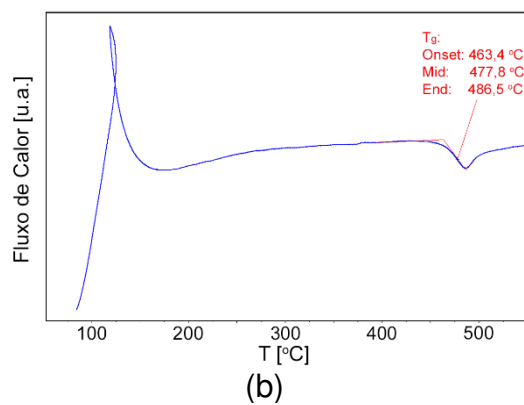
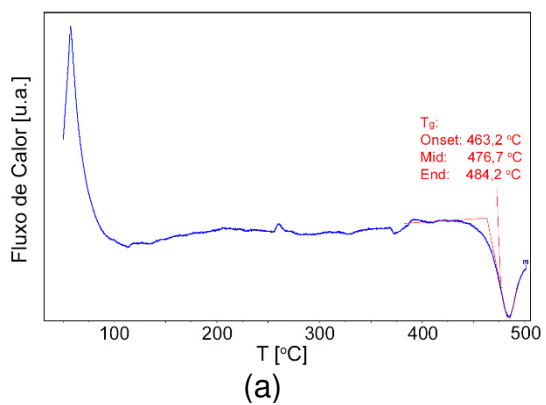


Figura E.1: Curvas de DSC do LS2 para a determinação de T_g após tratamentos isotérmicos acumulados em $T_f - 35 \text{ K} = 685 \text{ K}$ por (a) 0 s, (b) 0 s, (c) 180 s, (d) 180 s, (e) 540 s, (f) 540 s, (g) 1140 s, (h) 1140 s, (i) 2340 s, (j) 2340 s, (k) 4740 s, (l) 4740 s, (m) 11940 s, (n) 11940 s, (o) 29940 s, (p) 29940 s, (q) 80340 s, (r) 80340 s, (s) 224340 s, (t) 224340 s, (u) 483540 s, (v) 483540 s, (w) 915540 s, (x) 915540 s, (y) 1581540 s, (z) 1581540 s, (aa) 2791140 s, e (bb) 2791140 s.



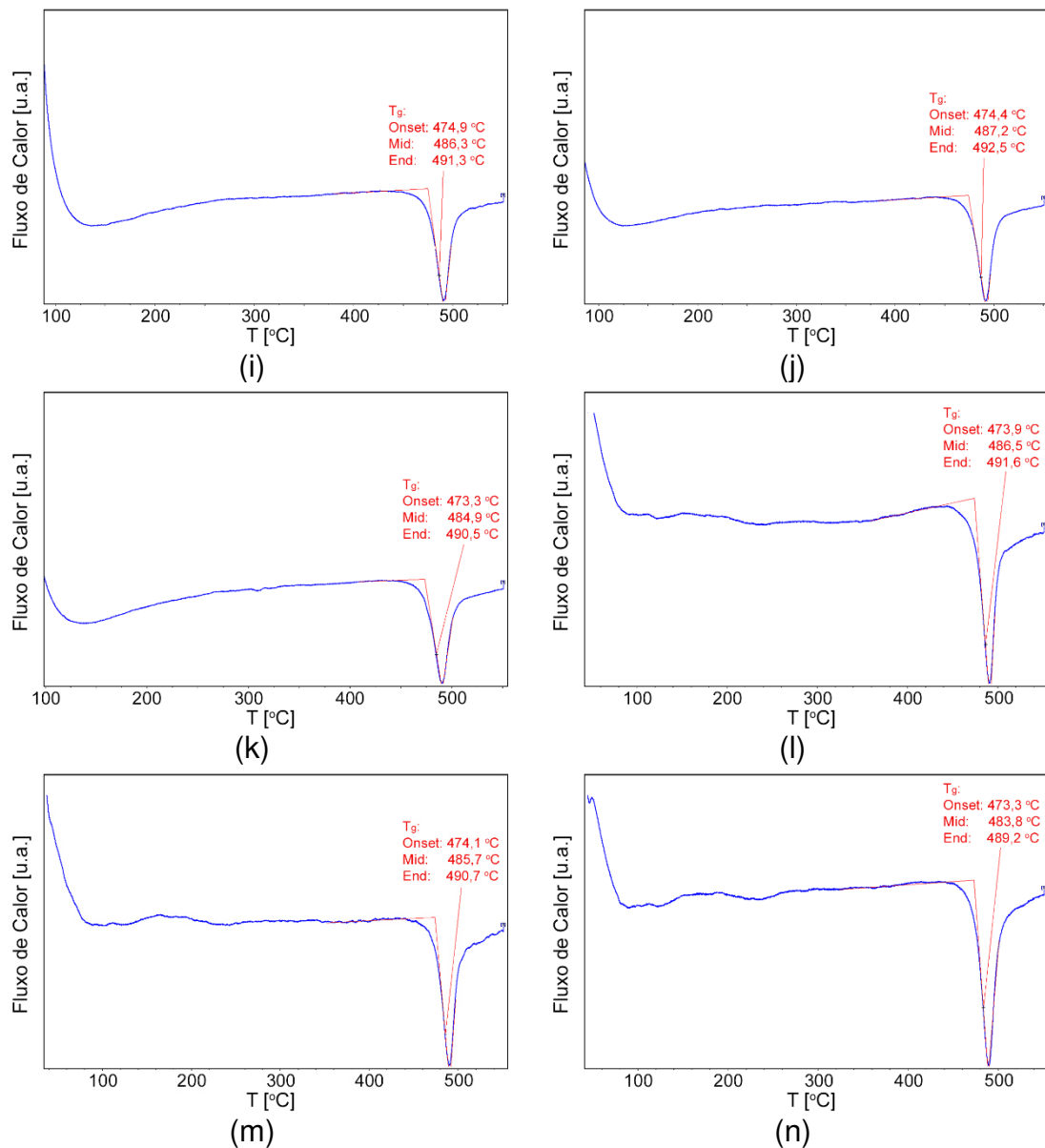
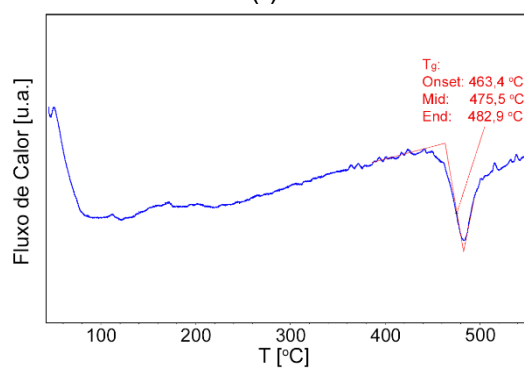
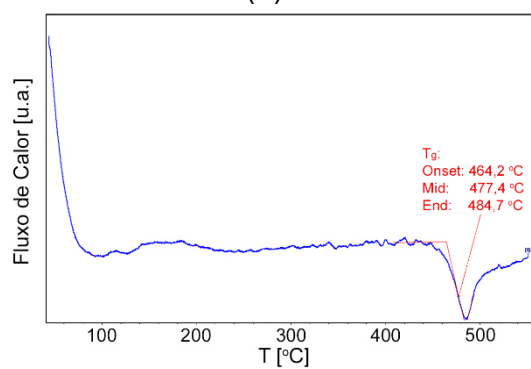
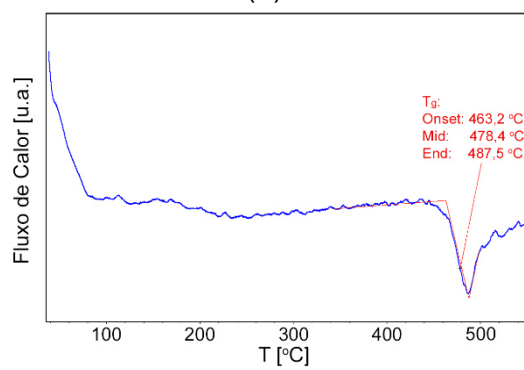
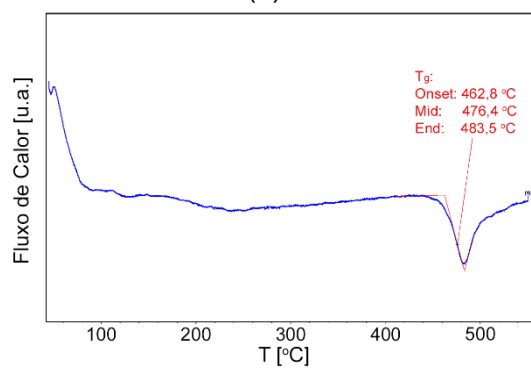
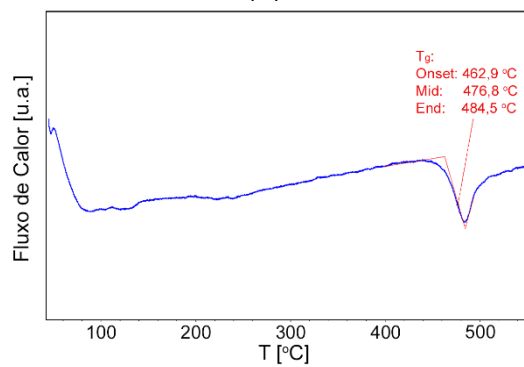
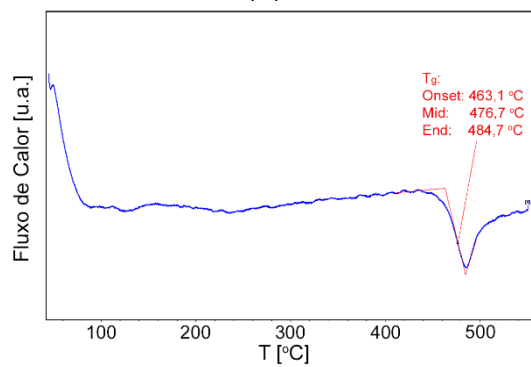
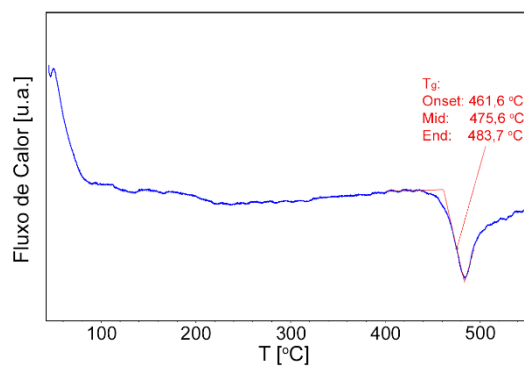
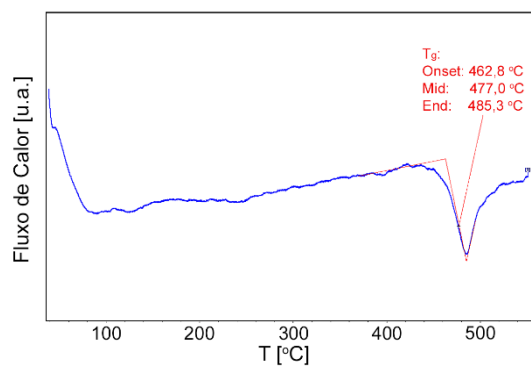
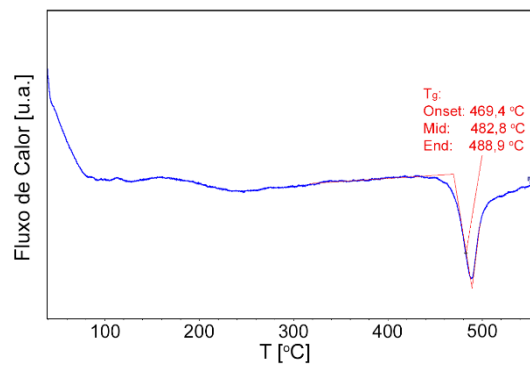
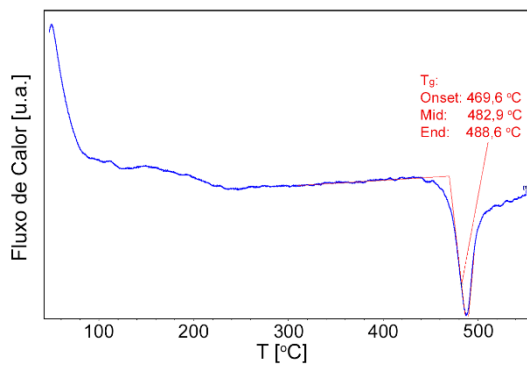
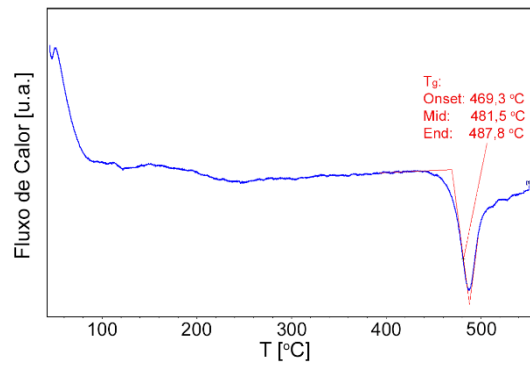
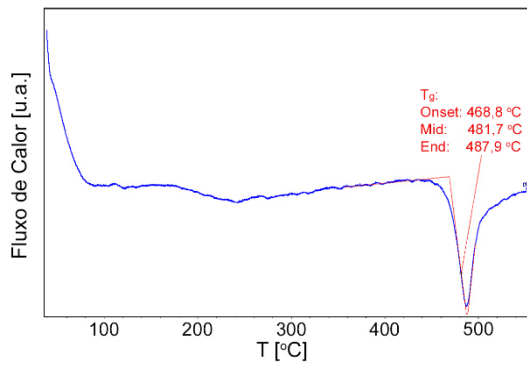
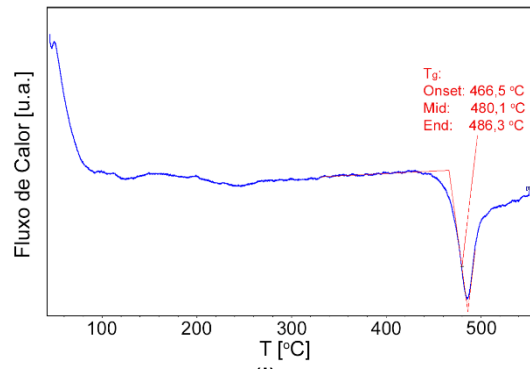
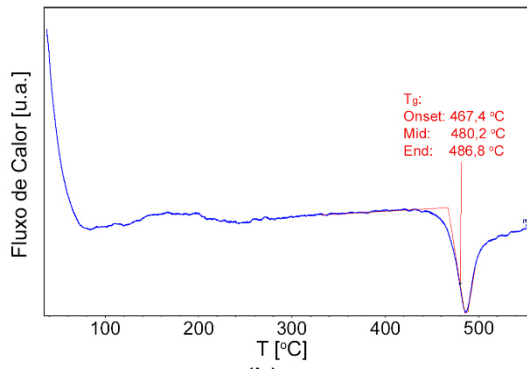
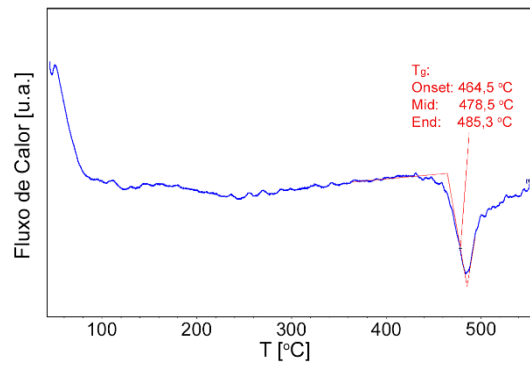
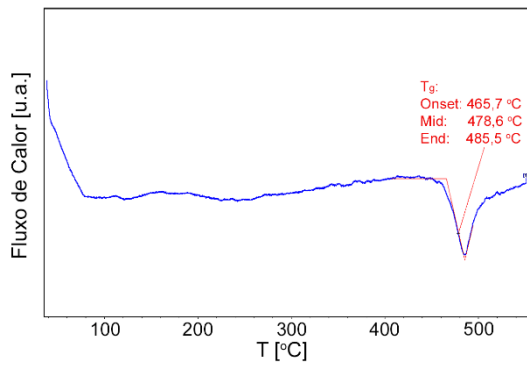


Figura E.2: Curvas de DSC do LS2 para a determinação de T_g após tratamentos isotérmicos acumulados em $T_f - 25 \text{ K} = 695 \text{ K}$ por (a) 0 s, (b) 120 s, (c) 450 s, (d) 1050 s, (e) 2250 s, (f) 4650 s, (g) 11850 s, (h) 29850 s, (i) 82050 s, (j) 227850 s, (k) 530250 s, (l) 832650 s, e (m) 1135050 s. (n) Um único tratamento térmico de 518400 s.





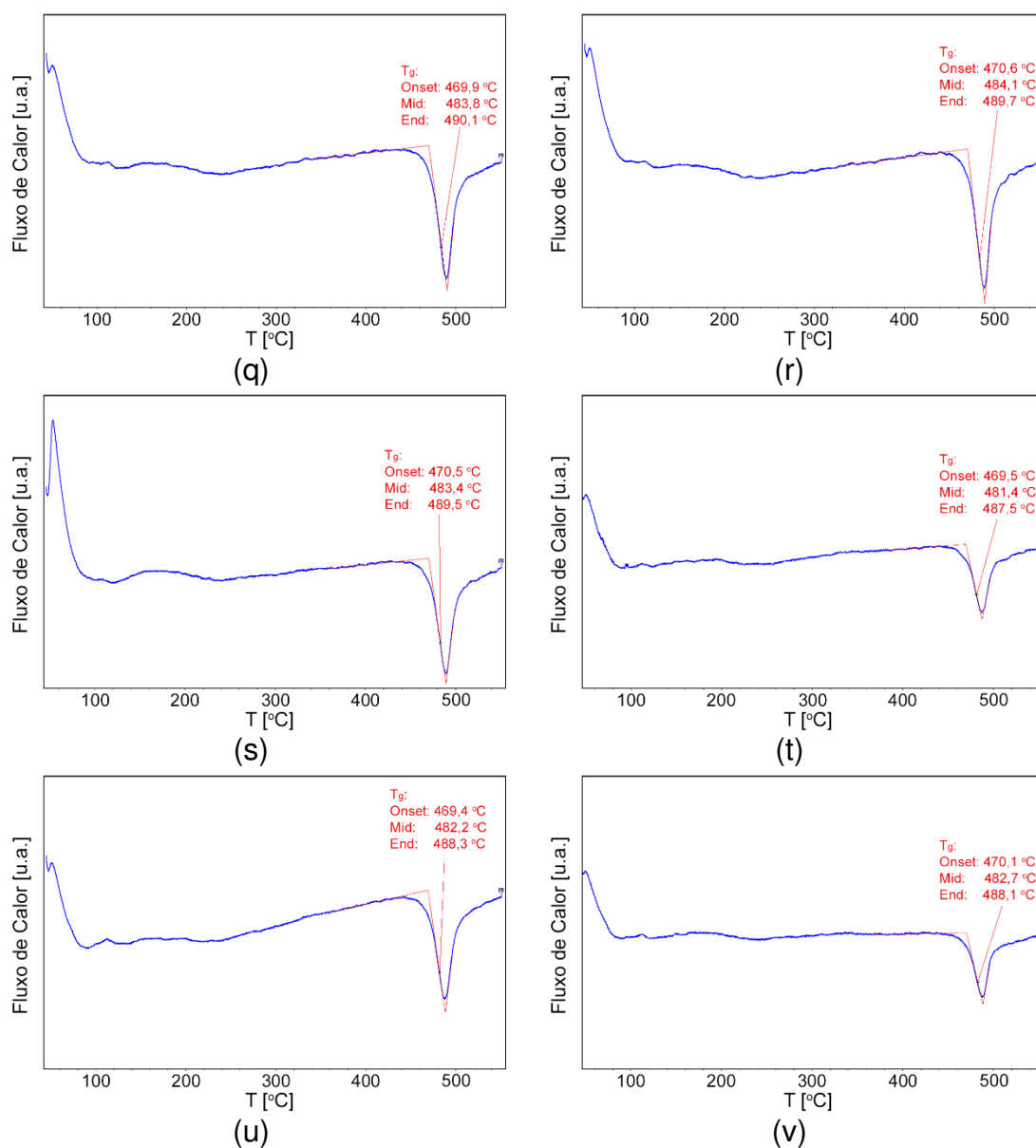


Figura E.3: Curvas de DSC do LS2 para a determinação de T_g após tratamentos isotérmicos acumulados em $T_f - 15 \text{ K} = 705 \text{ K}$ por (a) 0 s, (b) 0 s, (c) 180 s, (d) 180 s, (e) 540 s, (f) 540 s, (g) 1140 s, (h) 1140 s, (i) 2340 s, (j) 2340 s, (k) 4740 s, (l) 4740 s, (m) 9240 s, (n) 9240 s, (o) 18240 s, (p) 18240 s, (q) 32640 s, (r) 32640 s, (s) 75840 s, (t) 75840 s, (u) 191040 s, e (v) 191040 s.

**APÊNDICE F — Valores experimentais de resistividade e condutividade
iônica do LS2**

Tabela F.1: Dados experimentais de resistividade e condutividade iônica do LS2, medidos em 308 K após tratamento isotérmico acumulado em 705 K.

t [s]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	σ [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]
0	$1,84 \times 10^8$	$5,42 \times 10^{-9}$
600	$1,96 \times 10^8$	$5,11 \times 10^{-9}$
1800	$2,01 \times 10^8$	$4,98 \times 10^{-9}$
4200	$2,13 \times 10^8$	$4,69 \times 10^{-9}$
9000	$2,15 \times 10^8$	$4,65 \times 10^{-9}$
18600	$2,23 \times 10^8$	$4,48 \times 10^{-9}$
37800	$2,20 \times 10^8$	$4,54 \times 10^{-9}$
76200	$2,20 \times 10^8$	$4,54 \times 10^{-9}$
153000	$2,21 \times 10^8$	$4,52 \times 10^{-9}$

Tabela F.2: Dados experimentais de resistividade e condutividade iônica do LS2 em duas temperaturas fictícias. Experimentos em cinco temperaturas para obtenção da energia de ativação para a condução iônica.

T_f [K]	T [K]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	σ [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]
720	308	$1,89 \times 10^8$	$5,30 \times 10^{-9}$
720	338	$2,04 \times 10^7$	$4,89 \times 10^{-8}$
720	368	$3,20 \times 10^6$	$3,13 \times 10^{-7}$
720	398	$6,58 \times 10^5$	$1,52 \times 10^{-6}$
720	428	$1,70 \times 10^5$	$5,87 \times 10^{-6}$
705	308	$2,20 \times 10^8$	$4,54 \times 10^{-9}$
705	338	$2,37 \times 10^7$	$4,22 \times 10^{-8}$
705	368	$3,68 \times 10^6$	$2,72 \times 10^{-7}$
705	398	$7,50 \times 10^5$	$1,33 \times 10^{-6}$
705	428	$1,93 \times 10^5$	$5,19 \times 10^{-6}$

ANEXO A — Textos em inglês das definições de vidros

Zarzycki: Glass is “a noncrystalline solid that presents the phenomenon of glass transition.”

Shelby: Glass is “an amorphous solid completely lacking in long range, periodic atomic structure, and exhibiting a region of glass transformation behavior.”

Gutzow and Schmelzer: “Glasses are thermodynamically non-equilibrium kinetically stabilized amorphous solids, in which the molecular disorder and the thermodynamic properties corresponding to the state of the respective under-cooled melt at a temperature T^* are frozen-in. Hereby T^* differs from the actual temperature T .”

Varshneya and Mauro: “Glass is a solid having a non-crystalline structure, which continuously converts to a liquid upon heating.”

Zanotto and Mauro: “Glass is a nonequilibrium, noncrystalline condensed state of matter that exhibits a glass transition. The structure of glasses is similar to that of their parent supercooled liquids (SCL), and they spontaneously relax toward the SCL state. Their ultimate fate is to solidify, i.e., crystallize.”