

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

**AVALIAÇÃO DA ANOMALIA DA TEORIA DE NUCLEAÇÃO CLÁSSICA EM
VIDROS SILICATOS**

María Helena Ramírez Acosta

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

AVALIAÇÃO DA ANOMALIA DA TEORIA DE NUCLEAÇÃO CLÁSSICA EM
VIDROS SILICATOS

María Helena Ramírez Acosta

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

Orientador: Dr. Edgar Dutra Zanotto

Agência Financiadora: CNPq

Processo: 141057/2017-3

São Carlos-SP

2021

A mis padres Victoria e Isrrael (*in memoriam*), a mi esposo E. David,
y al bendito azar que enlazó nuestra existencia...

VITAE DA CANDIDATA

Mestre em Física pela Universidade de Brasília, Brasil (2017)

Licenciada em Física pela Universidad Pedagógica Nacional, Colômbia (2013).

“I know who I was when I got up this morning, but I think I must have been
changed several times since then”

Alice's Adventures in Wonderland, Lewis Carroll.



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 Tese de Doutorado da candidata María Helena Ramírez Acosta, realizada em 13/07/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues (UFSCar)

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira (USP)

Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena (UEPG)

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

Dizem que a gratidão é quando a lembrança se guarda no coração e não na mente. Sendo assim, aproveito este espaço para expressar desde o meu coração a imensa gratidão que sinto por todos aqueles que fizeram possível a materialização deste sonho. Agradeço aos meus pais por seus ensinamentos, seu amor e apoio incondicional, pelas inúmeras batalhas e sacrifícios que assumiram sem pensar, para facilitar o meu caminho na vida. Ao meu esposo, colega e companheiro E. David, pelo seu infinito amor, paciência, compreensão, e ajuda constante para superar os desafios da vida, é maravilhoso compartilhar com você o amor pela ciência e estar construindo uma vida juntos ao redor desse e outros interesses comuns. Aos meus irmãos Iván, Diana e Carlos, que ainda sem entender muito bem o que eu faço e acharem que estou doida, me incentivam a seguir em frente. Ao pequeno Sami que veio a este mundo a alegrar nossas vidas.

Ao meu orientador o Dr. Edgar D. Zanotto por quem sinto um profundo respeito e carinho. Obrigada por me permitir fazer parte da família LaMaV, pelos inestimáveis ensinamentos e pela orientação no desenvolvimento da minha pesquisa e desta tese, seu profissionalismo é sem dúvida um modelo a seguir. Aos colegas do laboratório que se tornaram amigos, especialmente às meninas Laís, Débora e Lorena pelas conversas diárias, os conselhos e o apoio no dia a dia. Muito obrigada por terem feito meu passo pelo LaMaV ainda mais feliz. Ao professor Vladimir Fokin e a Maziar por me guiar no começo do doutorado, por sua constante disposição em me ajudar e por compartilhar comigo valiosos conhecimentos ao redor do processo de cristalização em vidros. Ao professor Oscar pela ajuda nas medidas de viscosidade, pelo suporte nas tarefas no laboratório e sem dúvida pela pipoca das 5 da tarde. À Laurie e ao Zé sem os quais o LaMaV não seria igual, graças por solucionar muitos dos problemas cotidianos do laboratório. A doutoranda Jeyne e ao professor Adenir do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA) do departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela ajuda com as medidas de LIBS.

À UFSCar por se converter em um segundo lar, graças por me permitir fazer parte da confluência de tantos saberes, formas de pensar e de perceber o mundo. Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), pela infraestrutura cedida. Aos professores do PPGCEM por abrir os meus olhos a um mundo acadêmico de inúmeras possibilidades. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através do processo N° 141057/2017-3 e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) através do CEPID processo N° 2013/07793-6. A todas essas entidades obrigada pelo apoio financeiro sem o qual a ciência não vai em frente.

A todos vocês muito obrigada desde o mais profundo do meu coração!

RESUMO

Sob certas condições, a Teoria de Nucleação Clássica ou CNT (*Classical Nucleation Theory*, em inglês) provê uma boa descrição da dependência dos dados experimentais da taxa de nucleação homogênea em função da temperatura em líquidos super-resfriados. Porém, a CNT aparentemente superestima as taxas de nucleação experimentais abaixo da temperatura da máxima nucleação ($T_{\max} \sim T_g$, temperatura de transição vítrea), configurando a conhecida anomalia da nucleação. Esta suposta discrepância tem sido associada com algumas hipóteses relacionadas a parâmetros termodinâmicos e de difusão. Contudo, uma explicação definitiva sobre a origem deste problema continua em aberto, pois as hipóteses sugeridas não conseguem explicá-lo, ou estão limitadas a análises teóricas sem verificação experimental. Nesta tese, foi avaliada a hipótese alternativa de que a anomalia da CNT pode ser devida a um artefato experimental, que leva à subestimação das taxas de nucleação experimentais abaixo da T_g . A hipótese sustenta-se no fato de que a CNT é válida apenas quando o sistema analisado atinge um regime estacionário. Para validar ou refutar essa hipótese, vidros de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, e BaSi_2O_5 foram escolhidos como sistemas modelos. O estudo foi conduzido através da implementação de tratamentos térmicos tanto acima quanto abaixo da T_g desses vidros. Em particular, os tratamentos térmicos abaixo de T_g foram consideravelmente estendidos, e examinados sob um critério de estado estacionário. Por outro lado, medidas de viscosidade e de crescimento foram utilizadas como aproximações alternativas para o coeficiente de difusão da nucleação. Adicionalmente, a possível influência nas taxas de nucleação de fatores como a homogeneidade química, o conteúdo de água e a história térmica dos vidros foram avaliados. Os resultados obtidos não só validam a hipótese proposta, mas oferecem nova evidência experimental suportando estudos recentes que sugerem a interdependência entre os processos de relaxação estrutural e a nucleação, como a origem fundamental da suposta anomalia da CNT.

Palavras-chave: Nucleação; Teoria de Nucleação Clássica; Anomalia da CNT; Vidros Silicatos.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE CLASSICAL NUCLEATION THEORY ANOMALY IN SILICATE GLASSES

Under some conditions, the Classical Nucleation Theory (CNT) provides a good description of the temperature dependence of the experimental homogeneous nucleation rates in supercooled liquids. Allegedly, however, it strongly overestimates the experimental nucleation rates below the temperature of maximum nucleation ($T_{\max} \sim T_g$, glass transition temperature), configuring the so-called nucleation anomaly. This apparent discrepancy has been associated with some hypothesis related to thermodynamic and diffusional parameters. However, a definitive explanation about the origin of this issue is still open, since some of the hypotheses raised cannot explain it, while others are limited to theoretical analysis without experimental verification. In this thesis, we evaluate the alternative hypothesis that the CNT anomaly can be due to an experimental artifact, which leads to the underestimation of the experimental nucleation rates below T_g . This hypothesis is based on the fact that the CNT is only valid when the analyzed system reaches a stationary regime. To validate or refute this hypothesis, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ and BaSi_2O_5 glasses were chosen as model systems. The study was conducted through the implementation of heat treatments above and below the T_g of these glasses. In particular, the heat treatments below T_g were considerably extended and examined by a steady-state criterion. Also, viscosity and growth rates were used as alternative proxies for the nucleation diffusion coefficient. Additionally, the possible influence on the nucleation rates of factors as the chemical homogeneity, water content, and thermal history of the glasses were evaluated. The results not only validate the proposed hypothesis, but also offer new experimental evidence supporting recent studies that suggest the interdependence between the structural relaxation and the nucleation process, as the fundamental origin of the alleged CNT anomaly.

Key-words: Nucleation; Classical Nucleation Theory; CNT Anomaly; Silicate Glasses.

PUBLICAÇÕES

Apresentações em congressos:

- M.H. Ramírez and E.D. Zanotto, “Unmasking the breakdown of the classical nucleation theory.” The American Ceramic Society, editor. 25th International Congress on Glass (ICG), Boston, MA:, p. 85, 2019. Premiado como o melhor poster do congresso.
- M. H. Ramírez, D. R. Cassar, V. M. Fokin, A. S. Abyzov, and E.D. Zanotto. “Structural relaxation versus nucleation times in oxide glass-formers”. XII Brazillian Symposium on Glass and Related Materials (Brazglass), Lavras, 2019.

Artigos Publicados:

- M.H. Ramírez, L.R. Rodrigues, E. D. Guarin, and E.D. Zanotto, “Assessing glass-ceramic homogeneity and nucleation self-correlation by crystallization statistics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021. <https://doi.org/10.1111/jace.17815>
- M.H. Ramírez, L.R. Rodrigues, D.R. Cassar, M. Montazerian, O. Peitl Filho, and E.D. Zanotto, “Further evidence against the alleged failure of the classical nucleation theory below the glass transition range,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021. <https://doi.org/10.1111/jace.17852>

Artigos Submetidos:

- M.H. Ramírez, L. R. Rodrigues, E.D. Zanotto. “The best diffusivity proxy for crystal nucleation in multicomponent glasses”. *Acta Materialia*, 2021.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxxí
1 INTRODUÇÃO	1
2 MARCO CONCEITUAL E TEÓRICO	7
2.1 O Estado Vítreo.....	7
2.1.1 Estrutura dos Vidros.....	9
2.1.2 Relaxação Estrutural	10
2.2 A Cristalização	13
2.2.1 A Barreira Cinética.....	13
2.2.2 A Barreira Termodinâmica	14
2.3 A Teoria de Nucleação Clássica	16
2.3.1 Formulação Teórica.....	17
2.3.2 Linearização da CNT.....	18
2.3.3 Limitações da CNT	19
2.3.4 Hipótese Alternativa Sobre a Anomalia da CNT em Baixas Temperaturas	21
2.4 Requerimentos para uma Avaliação Apropriada da CNT	23
2.4.1 Homogeneidade.....	23
2.4.2 Nucleação Transiente e Estacionaria.....	27
2.4.3 Critério do Estado Estacionário	30
2.4.4 Aproximações Para o Coeficiente de Difusão D	32
2.5 Sistemas Escolhidos	44
2.5.1 Dissilicato de Lítio.....	46
2.5.2 Dissilicato de Bário	50

3	OBJETIVOS	53
3.1	Objetivo Geral.....	53
3.2	Objetivos Específicos	53
4	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1	Síntese dos Vidros Via Fusão	55
4.2	Caraterizações	56
4.2.1	Caracterização Química	56
4.2.2	Caracterização Térmica.....	57
4.2.3	Caracterização Reológica	59
4.3	Medidas para a Avaliação da Homogeneidade	60
4.3.1	Medidas de LIBS.....	60
4.3.2	Índice- <i>R</i>	62
4.4	Medidas de Nucleação e Crescimento.....	66
4.4.1	Desbaste e Polimento	67
4.4.2	Ataque	67
4.4.3	Aquisição de Micrografias	67
4.4.4	Taxa de Nucleação.....	68
4.4.5	Taxa de Crescimento	70
4.5	Avaliação da CNT	71
4.5.1	Primeira Avaliação da CNT	71
4.5.2	Segunda Avaliação da CNT	72
4.6	Medidas de Relaxação	72
4.6.1	Índice de Refração.....	72
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1	Caracterizações	75
5.1.1	Caracterização Química	75
5.1.2	Caracterização Térmica.....	76
5.1.3	Caracterização Reológica	80
5.2	Avaliação da Homogeneidade.....	86
5.2.1	Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS)	86
5.2.2	Índice- <i>R</i>	89
5.3	Taxas de Nucleação.....	97
5.3.1	Determinação da Taxa de Nucleação	102
5.3.2	Crítério de Regime Estacionário.....	106
5.3.3	Primeira Avaliação da CNT	108
5.4	Possíveis Efeitos da Relaxação na Nucleação e Mecanismo de Difusão.....	110
5.4.1	Determinação da Taxa de Nucleação	113

5.4.2	Taxa de Crescimento	115
5.4.3	Coeficientes de Difusão D_η e D_U	122
5.4.4	Energia Interfacial e Dependência com a Temperatura	124
5.4.5	Segunda Avaliação da CNT	125
5.4.6	Hipótese da Simultaneidade Entre a Nucleação e a Relaxação, Considerações Gerais.....	127
6	CONCLUSÕES	131
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
8	REFERÊNCIAS.....	139
	APÊNDICE A.....	153
	APÊNDICE B.....	155
	APÊNDICE C	161

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Parâmetros a , b , p , e v das equações (2.38), (2.42), e (2.44). Os parâmetros b , e v são iguais nas três equações.	43
Tabela 2.2 Propriedades físicas das fases vítreas e cristalina do LS ₂ . Adaptado de [98].	47
Tabela 2.3 Dados experimentais de viscosidade reportados na literatura para o LS ₂	47
Tabela 2.4 Dados experimentais de crescimento reportados na literatura para o LS ₂	48
Tabela 2.5 Dados experimentais da taxa de nucleação reportados na literatura para o LS ₂	49
Tabela 2.6 Propriedades físicas das fases vítreas e cristalina do BS ₂ . Adaptado de [98].	50
Tabela 2.7 Dados experimentais de viscosidade reportados na literatura para o BS ₂	51
Tabela 2.8 Dados experimentais de crescimento reportados na literatura para o BS ₂	51
Tabela 2.9 Dados experimentais de nucleação reportados na literatura para o BS ₂	52
Tabela 4.1 Reagentes utilizados na preparação dos vidros Li ₂ Si ₂ O ₅ , e BaSi ₂ O ₅	55
Tabela 4.2 Tratamentos térmicos implementados na cristalização parcial de amostras LS ₂ e BS ₂ para a determinação do índice- R	62
Tabela 4.3 Temperaturas de nucleação T_n e de crescimento T_d utilizadas nos tratamentos térmicos do LS ₂ e do BS ₂	68
Tabela 5.1 Análise química do vidro LS ₂ por ICP-OES (5100 Agilent Technologies) [71], e do vidro BS ₂ por gravimetria (SiO ₂ e BaO) e por Espectroscopia de Emissão de Chama ou FES pelas siglas em inglês (<i>Flame Emission Spectroscopy</i>) para o SrO [98].	75

Tabela 5.2 Parâmetros de ajuste T_0 , T_a , e k obtidos a partir do ajuste da equação (4.1) aos dados experimentais da Figura 5.3, assim como as taxas médias de resfriamento (q_1 , q_3 , e q_5) e de aquecimento (q_2 , e q_4).....	79
Tabela 5.3 Parâmetros T_{12} , m , e $\log_{10}(\eta_\infty)$ obtidos a partir do ajuste da equação (2.36) aos dados experimentais de $\eta(T)$ dos vidros LS ₂ e BS ₂ . O erro é indicado dentro dos parentesis.	81
Tabela 5.4 Parâmetros P_{abs} , ε' , e ρ , e d utilizados no cálculo de $C_{\text{H}_2\text{O}}$ a partir da equação (54).....	85
Tabela 5.5 Valores médios de N' , A , ρ , r , r_E , R e do teste Z para as distribuições simuladas da Figura 5.10 depois da correção de borda (vide subseção 4.3.2.3).....	91
Tabela 5.6 Valores médios de N' , A , ρ , r , r_E , R e do teste Z para as distribuições experimentais de cristais no LS ₂ em uma amostra tratada em $T_n = 708$ K durante 63 h depois da correção de borda (vide subseção 4.3.2.3).	94
Tabela 5.7 Valores médios de N' , A , ρ , r , r_E , R e do teste Z para as distribuições experimentais de cristais no LS ₂ em uma amostra tratada a $T_n = 745$ K durante 7,5 h depois da correção de borda (vide subseção 4.3.2.3).....	94
Tabela 5.8 Valores médios de N' , A , ρ , r , r_E , R e do teste Z para as distribuições experimentais de cristais no BS ₂ em uma amostra tratada em $T_n = 979$ K durante 10 min depois da correção de borda (vide subseção 4.3.2.3). ...	95
Tabela 5.9 Valores médios de N' , A , ρ , r , r_E , R e do teste Z para as distribuições experimentais de cristais no BS ₂ em uma amostra tratada em $T_n = 1022$ K durante 30 min depois da correção de borda (vide subseção 4.3.2.3). ...	96
Tabela 5.10 Parâmetros de ajuste I_{st} e τ_n obtidos a partir da regressão não linear da equação (2.24) aos dados experimentais de $N_V(T)$ para os vidros LS ₂ e BS ₂ nas Figuras 5.26. e 5.27, respectivamente.	105
Tabela 5.11 Avaliação do critério de regime estacionário para os dados de $N_V(T)$ apresentados na Figuras 5.26 e 5.27 utilizando a relação $t_n - t_0/\tau_n$	107
Tabela 5.12 Parâmetro de ajuste I_{st} obtido a partir da regressão não linear da equação (2.24) aos dados experimentais de $N_V(T)$ para os vidros LS ₂ e BS ₂ nas Figuras 5.36 e 5.37, respectivamente.	115

- Tabela 5.13** Parâmetros U_0 e E_0 obtidos a partir do ajuste da equação (4.10) aos dados de $\ln U(1/T)$ da Figura 5.52..... **121**
- Tabela 5.14** Valores de τ_K e de $\bar{\tau}_K$ para o vidro LS₂ em $T_n = 708$ K obtidos a partir da do ajuste da equação (2.1) aos dados experimentais na Figura 5.54, e da implementação da equação (2.2), respectivamente. **128**

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
<p>Figura 2.1 Representação esquemática da variação de uma propriedade em função da temperatura para um líquido, um líquido superesfriado (LSR), um cristal e dois vidros (vidros 1 e 2) obtidos a partir do resfriamento do líquido em duas taxas diferentes q_1 e q_2, com $q_1 > q_2$. Na figura se observa a região de transição vítrea para ambos vidros. A temperatura na qual a estrutura do LSR se congela corresponde à temperatura fictícia (T_f). Na região de transição vítrea T_f tem um limite superior T_f^{sup} e inferior T_f^{inf}, na figura $T_{f1,2}^{sup}$ e $T_{f1,2}^{inf}$ correspondem aos limites superior e inferior de T_f, para os vidros 1 e 2, respectivamente, com $T_{f1,2}^{sup} > T_{f1,2}^{inf}$. O limite inferior de T_f corresponde à temperatura de transição vítrea, assim $T_{f1}^{inf} = T_{g1}$ e $T_{f2}^{inf} = T_{g2}$ para os vidros 1 e 2, respectivamente, com $T_{g1} > T_{g2}$.....</p>	8
<p>Figura 2.2 (a) Representação esquemática em duas dimensões da estrutura da sílica cristalina formando uma rede que se distribui periodicamente no espaço. Os tetraedros $(SiO_4)^{-4}$ são representados por unidades triangulares. O quarto átomo de oxigênio de cada tetraedro de $(SiO_4)^{-4}$ se encontra localizado em um plano inferior ou superior ao plano da figura. (b) Esquema da estrutura da sílica vítrea mostrando a falta de periodicidade. (c) Representação esquemática da estrutura de um vidro Na_2SiO_3 ilustrando o efeito despolimerizador dos íons modificadores de rede Na^+ ao gerar oxigênios não ponteantes (NBO) que quebram a continuidade da rede no espaço.</p>	9
<p>Figura 2.3 Energia livre G em função da distância de difusão interatômica d_0 mostrando, na ordem, as condições termodinâmicas instável, metaestável e estável do vidro (V'), o líquido (L) e o cristal (C), respectivamente. ΔG_D e ΔG_V correspondem à barreira energética para a difusão e à variação da energia livre por unidade de volume, respectivamente. Esquema adaptado de [44].</p>	11

Figura 2.4 Representação esquemática da variação da energia livre de formação de um núcleo crítico ΔG_r , em função do raio do embrião/cristal r , em temperatura e pressão constantes. O embrião ou núcleo tem que superar uma barreira de energia (ΔG^*) associada a um certo raio crítico (r^*) antes de se tornar termodinamicamente estável. Esquema adaptado de [49]. . **14**

Figura 2.5 Representação esquemática da curva de nucleação em função da temperatura. O máximo na curva $I_{st}(T)$ é ocasionado pelo balanço entre as barreiras cinética ΔG_D e termodinâmica ΔG_V . As temperaturas de transição vítrea T_g , de máximo de nucleação T_{max} , e de fusão T_m , são indicadas pelas linhas verticais tracejadas..... **18**

Figura 2.6 Taxa de nucleação I_{st} em função da temperatura nos vidros (a) Na_2SiO_3 , (b) $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, e (c) BaSi_2O_5 . Os símbolos correspondem a dados experimentais e as linhas tracejadas à predição da CNT. Adatado de [20]. **20**

Figura 2.7 Teste linear da CNT para os vidros (a) LS_2 e (b) BS_2 , respectivamente. A anomalia da CNT se observa em temperaturas inferiores a T_{max} . Nos dois casos foi utilizado o tempo de indução íntinseco (τ_n) da nucleação como o mecanismo de difusão. Gráficos adaptados de [29]. **21**

Figura 2.8 Distribuições simuladas em 2D mostrando um padrão (a) aglomerado, (b) aleatório, e (c) periódico de cristais esféricos. Cada quadrado de 100×100 , em unidades arbitrárias (u.a) contem um total 400 cristais. As simulações das tres distribuições foram geradas através do software livre de programação Python, com ajuda das bibliotecas Matplotlib [60] e Scikit-learn [61]. **24**

Figura 2.9 Representação hipotética de cristais distribuídos aleatoriamente numa superfície composta por dois círculos concêntricos. O círculo interno em cor rosa tem um rario r , e o externo em cor ciano um raio r_1 **25**

Figura 2.10 Representação esquemática da curva $N_V(t_n)$, indicando: (a) as regiões de nucleação de estado transiente I_t e estacionário I_{st} , e (b) as curvas características obtidas a partir de um tratamento de estágio simples (ES) ou de estágio duplo (ED). Onde $t_{ind,n}$, e $t_{ind,d}$ são os tempos de indução em um experimento ES e ED, respetivamente. O tempo t_0

corresponde a a um deslocamento no tempo na curva de um tratamento de ES por causa do tratamento em T_d **28**

Figura 2.11 (a) Densidade numérica de cristais N_V em função do tempo de nucleação t_n mostrando a transição entre o regime transiente da taxa de nucleação I_t e a condição estacionária I_{st} para uma mesma temperatura de nucleação T_n , com $t_{ind,1} < t_{ind,2}$, e $I(t) < I_{st}$, e (b) taxa de nucleação reduzida $I(t)/I_{st}$ em função do tempo reduzido $t - t_0/\tau_n$ obtida a partir da equação (2.24)..... **31**

Figura 2.12 Representações esquemáticas da viscosidade $\log_{10}(\eta)$ em função da temperatura reduzida $T_g/T_{g,12}$, e do inverso da temperatura $1/T$, mostrando: (a) um vidro forte (comportamento arrheniano) e um vidro frágil (comportamento não arrheniano), segundo a definição de Angell, e (b) as viscosidades de equilíbrio e isoestrutural abaixo da T_f . A seta indica a direção da relaxação estrutural desde a curva de não-equilíbrio até a curva de equilíbrio. **34**

Figura 2.13 Energia interfacial em função da temperatura nos vidros (a) LS_2 e (b) BS_2 . Adaptado de [29]. **44**

Figura 2.14 Diagramas de fase dos sistemas binários (a) Li_2O-SiO_2 [95], e (b) $BaO-SiO_2$ [96]. As linhas tracejadas indicam a composição estequiométrica associada aos vidros LS_2 e BS_2 **45**

Figura 4.1 Representação esquemática de uma curva de DSC indicando o procedimento convencional para a determinação da T_g , assim como os picos característicos onde acontece a cristalização e fusão de uma amostra hipotética. **57**

Figura 4.2 Diagrama esquemático de (a) um equipamento de LIBS convencional, e (b) da interação do laser com a amostra durante a medida em seções transversais e perpendiculares à superfície..... **61**

Figura 4.3 (a) Distribuição simulada com um total de $N = 400$ cristais distribuídos em um área quadrada de unidades arbitrárias. A pequena região da Figura (a) delimitada por uma caixa rosa foi selecionada para ilustrar o procedimento de correção de borda. (b) Pequena região da Figura (a) contendo os cristais C_1 e C_2 com seus respectivos vizinhos próximos C_1^{VP} e

C_2^{VP} . Seguindo as condições do método de correção de borda C_2 será descartado, enquanto C_1 permanece. (c) Depois da correção de borda um novo número de cristais é obtido $N' = 362$ os quais estão delimitados por uma nova área (contorno verde), menor do que a original. Os cristais descartados são representados pelos círculos laranjas, e os cristais mais externos da nova distribuição por quadrados azuis. (d) Zoom de uma pequena região da Figura (c) mostrando um dos cristais descartados, um dos cristais mais externos da nova distribuição, um cristal não descartado, e parte da nova borda delimitando a nova distribuição de cristais..... **64**

Figura 4.4 Esquema da configuração experimental para as medidas do índice de refração. Duas faces perpendiculares polidas são postas em contacto com um prisma VoF5 utilizando um óleo de referência. O feixe de luz incidente com um comprimento de onda específico interage com a amostra, experimentando uma refração, a qual pode ser quantificada através do ângulo de desvio γ **73**

Figura 5.1 Curvas de DSC para os vidros (a) LS_2 e (b) BS_2 , utilizando uma taxa de aquecimento de 10 K/min. As temperaturas de transição vítrea (T_g), de picos de cristalização e de fusão (T_m) (para o LS_2) são indicadas na Figura. **76**

Figura 5.2 História térmica dos vidros desde a fusão em T_m até os tratamentos de nucleação e desenvolvimento em T_n e T_d , respectivamente. As taxas de aquecimento q_2 e q_4 desde a temperatura ambiente T_0 até as temperaturas T_n e T_d , respectivamente, assim como as taxas de resfriamento q_1 , q_3 e q_5 desde as temperaturas T_m , T_n e T_d até T_0 , respectivamente, são indicadas na Figura..... **77**

Figura 5.3 Curvas de aquecimento e resfriamento do vidro de referência. Desde (a) ~ 910°C até ~ 100°C, (b) ~ 31°C até ~ 450°C, (c) ~ 450°C até ~ 31°C, (d) ~ 31°C até ~ 634°C, e (e) ~ 634°C até ~ 31°C..... **78**

Figura 5.4 Dados experimentais de $\log_{10}\eta(T)$ para os vidros LS_2 e BS_2 obtidos neste (a-c) trabalho (pontos azuis) e (b-d) comparados com dados da literatura (quadrados coloridos). Em ambos os casos foi ajustada a equação

- (2.36), obtendo os parâmetros de ajuste T_g , m , e $\log_{10}(\eta_\infty)$ que descrevem a dependência $\eta(T)$ **81**
- Figura 5.5** Espectros de FTIR para duas amostras de LS_2 e BS_2 (a-c) sem nenhum tratamento térmico, e (b-d) tratadas durante 4 dias em $T_n = 708 \text{ K}$ e 54 h em $T_n = 943 \text{ K}$, respectivamente. Em cada caso foram feitas duas medidas a partir das quais foi obtido um espectro médio. **84**
- Figura 5.6** Micrografia óptica representativa da superfície de umas das amostras depois da medida de LIBS. Cada mancha circular com um diâmetro de $\sim 500 \mu\text{m}$ representa uma região de incidência do laser. **86**
- Figura 5.7** Mapa de cores em 2D indicando a concentração do elemento Ba relativa à posição da medida de LIBS em uma matriz 10×5 de uma amostra de BS_2 sem tratamento térmico (parte superior), e em uma matriz 7×3 de uma amostra de BS_2 com tratamento térmico em $T_n = 943 \text{ K}$ durante $t_n = 54 \text{ h}$ (parte inferior) para os pulsos (a) 1, (b) 5 e (c) 10. **87**
- Figura 5.8** Mapa de cores em 2D indicando a concentração do elemento Li relativa à posição da medida de LIBS em uma matriz 6×5 de uma amostra de LS_2 sem tratamento térmico (parte superior), e em uma matriz 6×6 de uma amostra de LS_2 com tratamento térmico em $T_n = 708 \text{ K}$ durante $t_n = 4 \text{ dias}$ (parte inferior) para os pulsos (a) 1, (b) 5 e (c) 10. **88**
- Figura 5.9** Distribuições simuladas em 2D mostrando um padrão (a) aglomerado, (b) aleatório, e (c) periódico de partículas. Cada quadrado de 100×100 , em unidades arbitrárias (u.a) contem um total 448 pontos. As simulações das três distribuições foram geradas através do software livre de programação Python, com ajuda das bibliotecas Matplotlib [60] e Scikit-learn [61]. **90**
- Figura 5.10** Distribuições simuladas de pontos seguindo um padrão aglomerado (parte superior), aleatorio (parte média) e periódico (parte inferior) em três áreas de unidades arbitrárias (u.a) diferentes: (a) 100×100 , (b) 70×70 , e (c) 40×40 . O número total de pontos na área de maior dimensão é $N = 448$ **90**

- Figura 5.11** Micrografias ópticas representativas do vidro LS₂ nas temperaturas $T_n = 708$ K (parte superior) e 745 K (parte inferior) durante 63 e $7,5$ h, nas magnificações (a) $200\times$, (b) $500\times$ e (c) $1000\times$ **94**
- Figura 5.12** Micrografias ópticas representativas do vidro BS₂ nas temperaturas $T_n = 979$ K (parte superior) e 1022 K (parte inferior) durante 10 e 30 min, nas magnificações (a) $200\times$, (b) $500\times$ e (c) $1000\times$ (parte superior) e (a) $500\times$, (b) $1000\times$ e (c) $1500\times$ (parte inferior). **95**
- Figura 5.13** Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 715$ K e $T_d = 865$ K, durante: (a) $t_n = 9$ h e $t_d = 15$ min, (b) $t_n = 22,5$ h e $t_d = 11$ min, (c) $t_n = 33$ h e $t_d = 10$ min, e (d) $t_n = 48$ h e $t_d = 10$ min, respectivamente. **97**
- Figura 5.14** Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 723$ K e $T_d = 865$ K, durante: (a) $t_n = 5$ h e $t_d = 15$ min, (b) $t_n = 21,5$ h e $t_d = 8$ min, (c) $t_n = 29$ h e $t_d = 8$ min, e (d) $t_n = 43$ h e $t_d = 8$ min, respectivamente. **97**
- Figura 5.15** Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 733$ K e $T_d = 865$ K, durante: (a) $t_n = 2,5$ h e $t_d = 17$ min, (b) $t_n = 8$ h e $t_d = 12$ min, (c) $t_n = 12$ h e $t_d = 12$ min, e (d) $t_n = 20$ h e $t_d = 8$ min, respectivamente. **98**
- Figura 5.16** Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 745$ K e $T_d = 865$ K, durante: (a) $t_n = 0,5$ h e $t_d = 15$ min, (b) $t_n = 5$ h e $t_d = 15$ min, (c) $t_n = 10$ h e $t_d = 15$ min, e (d) $t_n = 16,5$ h e $t_d = 10$ min, respectivamente. **98**
- Figura 5.17** Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 753$ K e $T_d = 865$ K, durante: (a) $t_n = 0,5$ h e $t_d = 10$ min, (b) $t_n = 5$ h e $t_d = 10$ min, (c) $t_n = 17$ h e $t_d = 10$ min, e (d) $t_n = 26$ h e $t_d = 8$ min, respectivamente. **99**
- Figura 5.18** Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 768$ K e $T_d = 865$ K, durante: (a) $t_n = 2$ h e $t_d = 19$ min, (b) $t_n = 6$ h e $t_d = 15$ min, e (c) $t_n = 16$ h e $t_d = 9$ min, respectivamente. **99**
- Figura 5.19** Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 943$ K e $T_d = 1088$ K, durante: (a) $t_n = 2$ h e $t_d = 9$ min, (b) $t_n =$

9 h e $t_d = 6$ min, (c) $t_n = 16$ h e $t_d = 6$ min, e (d) $t_n = 29$ h e $t_d = 3,20$ min, respectivamente..... **100**

Figura 5.20 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 958$ K e $T_d = 1088$ K, durante: (a) $t_n = 2$ h e $t_d = 9$ min, (b) $t_n = 5$ h e $t_d = 4$ min, (c) $t_n = 7$ h e $t_d = 4$ min, e (d) $t_n = 9$ h e $t_d = 4$ min, respectivamente..... **100**

Figura 5.21 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 979$ K e $T_d = 1088$ K, durante: (a) $t_n = 25$ min e $t_d = 6$ min, (b) $t_n = 1$ h e $t_d = 5$ min, (c) $t_n = 3$ h e $t_d = 4$ min, e (d) $t_n = 4$ h e $t_d = 4$ min, respectivamente..... **101**

Figura 5.22 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 1004$ K e $T_d = 1088$ K, durante: (a) $t_n = 1$ h e $t_d = 5$ min, (b) $t_n = 3$ h e $t_d = 4$ min, e (c) $t_n = 4$ h e $t_d = 4$ min, respectivamente..... **101**

Figura 5.23 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 1022$ K e $T_d = 1088$ K, durante: (a) $t_n = 0,5$ h e $t_d = 8$ min, (b) $t_n = 1,5$ h e $t_d = 4$ min, e (c) $t_n = 2,5$ h e $t_d = 3,5$ min, respectivamente..... **101**

Figura 5.24 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 1038$ K e $T_d = 1088$ K, durante: (a) $t_n = 0,5$ h e $t_d = 8$ min, (b) $t_n = 1$ h e $t_d = 6$ min, e (c) $t_n = 2$ h e $t_d = 3$ min, respectivamente. **102**

Figura 5.25 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 1053$ K e $T_d = 1088$ K, durante: (a) $t_n = 5$ min e $t_d = 20$ min, (b) $t_n = 10$ min e $t_d = 15$ min, e (c) $t_n = 15$ min e $t_d = 10$ min, respectivamente..... **102**

Figura 5.26 Dados experimentais de $N_V(t)$ para o vidro LS₂ nas temperaturas (a) $T_n = 715$ K, (b) $T_n = 723$ K, (c) $T_n = 733$ K, (d) $T_n = 745$ K, (e) $T_n = 753$ K, e (f) $T_n = 768$ K, respectivamente. A linha vermelha continua corresponde ao ajuste da equação (24) aos dados experimentais..... **103**

Figura 5.27 Dados experimentais de $N_V(t)$ para o vidro BS₂ nas temperaturas (a) $T_n = 943$ K, (b) $T_n = 958$ K, (c) $T_n = 979$ K, (d) $T_n = 1004$ K, (e) $T_n = 1022$ K, (f) $T_n = 1038$ K, e (g) $T_n = 1053$ K, respectivamente. A linha vermelha continua corresponde ao ajuste da equação (24) aos dados experimentais..... **104**

- Figura 5.28** Taxas de nucleação em função da temperatura obtidas da literatura (quadros coloridos) e neste trabalho (estrelas verdes). A linha vertical tracejada indica a T_{max} **106**
- Figura 5.29** Avaliação da CNT nos vidros (a) LS_2 e (b) BS_2 , através da equação (2.38). A linha vertical tracejada indica T_g **109**
- Figura 5.30** Avaliação da CNT nos vidros (a) LS_2 e (b) BS_2 , através da equação (2.47). A linha vertical tracejada indica T_g **109**
- Figura 5.31** Micrografias ópticas representativas do vidro LS_2 em $T_n = 708$ K e $T_d = 865$ K, durante (a) $t_n = 66$ h e $t_d = 10$ min, (b) $t_n = 192$ h e $t_d = 3$ min, (c) $t_n = 336$ h e $t_d = 2$ min, e (d) $t_n = 792$ h e $t_d = 1,5$ min, respectivamente..... **111**
- Figura 5.32** Micrografias ópticas representativas do vidro LS_2 em $T_n = 715$ K e $T_d = 865$ K, durante (a) $t_n = 65$ h e $t_d = 4$ min, (b) $t_n = 144$ h e $t_d = 3$ min, (c) $t_n = 240$ h e $t_d = 2$ min, e (d) $t_n = 432$ h e $t_d = 1,5$ min, respectivamente..... **112**
- Figura 5.33** Micrografias ópticas representativas do vidro LS_2 em $T_n = 723$ K e $T_d = 865$ K, durante (a) $t_n = 90$ h e $t_d = 3,5$ min, (b) $t_n = 48$ h e $t_d = 7$ min, (c) $t_n = 120$ h e $t_d = 2,5$ min, e (d) $t_n = 168$ h e $t_d = 2$ min, respectivamente..... **112**
- Figura 5.34** Micrografias ópticas representativas do vidro BS_2 em $T_n = 943$ K e $T_d = 1088$ K, durante (a) $t_n = 11$ h e $t_d = 3,5$ min, e (b) $t_n = 12$ h e $t_d = 3,5$ min, respectivamente. **113**
- Figura 5.35** Micrografias ópticas representativas do vidro BS_2 em $T_n = 958$ K e $T_d = 1088$ K, durante (a) $t_n = 34$ h e $t_d = 5$ min, (b) $t_n = 36$ h e $t_d = 4,5$ min, e (c) $t_n = 38$ h e $t_d = 3,5$ min, respectivamente. **113**
- Figura 5.36** Dados experimentais de N_V em função de t_n do vidro LS_2 em (a) $T_n = 708$ K, (b) $T_n = 715$ K e (c) $T_n = 723$ K, respectivamente. Os pontos na cor rosa correspondem a novos tratamentos além de aqueles na cor azul apresentados na Figura 5.26 (b-c)..... **114**
- Figura 5.37** Dados experimentais de N_V em função de t_n do vidro BS_2 em (a) $T_n = 943$ K, e (b) $T_n = 958$ K, respectivamente. Os pontos na cor verde

correspondem a novos tratamentos além de aqueles em cor laranja apresentados na Figura 5.27(a-b)..... **115**

Figura 5.38 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS₂ tratado termicamente em $T_U = 708$ K durante: (a) $t_U = 47529$ min, (b) $t_U = 67680$ min, e (c) $t_U = 87840$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário..... **116**

Figura 5.39 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS₂ tratado termicamente em $T_U = 743$ K durante: (a) $t_U = 8041$ min, (b) $t_U = 8954$ min, e (c) $t_U = 9889$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário..... **116**

Figura 5.40 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS₂ tratado termicamente em $T_U = 763$ K durante: (a) $t_U = 1920$ min, (b) $t_U = 2760$ min, e (c) $t_U = 2940$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário..... **116**

Figura 5.41 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS₂ tratado termicamente em $T_n = 753$ K durante $t_n = 120$ min, e em $T_U = 773$ K durante: (a) $t_U = 930$ min, (b) $t_U = 1080$ min, e (c) $t_U = 1230$ min. **116**

Figura 5.42 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS₂ tratado termicamente em $T_n = 703$ K durante $t_n = 1620$ min, e em $T_U = 865$ K durante: (a) $t_U = 10$ min, (b) $t_U = 13$ min, e (c) $t_U = 16$ min..... **117**

Figura 5.43 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS₂ tratado termicamente em $T_n = 753$ K durante $t_n = 120$ min, e em $T_U = 875$ K durante: (a) $t_U = 5$ min, (b) $t_U = 10$ min, e (c) $t_U = 15$ min..... **117**

Figura 5.44 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS₂ tratado termicamente em $T_n = 753$ K durante $t_n = 120$ min, e em $T_U = 885$ K durante: (a) $t_U = 10$ min, (b) $t_U = 15$ min, e (c) $t_U = 20$ min..... **117**

Figura 5.45 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro BS₂ tratado termicamente em $T_U = 1003$ K durante: (a) $t_U = 1170$ min, (b) $t_U = 1140$ min, e (c) $t_U = 1200$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário..... **118**

- Figura 5.46** Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro BS₂ tratado termicamente em $T_U = 1023$ K durante: (a) $t_U = 300$ min, (b) $t_U = 320$ min, e (c) $t_U = 360$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário. **118**
- Figura 5.47** Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro BS₂ tratado termicamente em $T_U = 1048$ K durante: (a) $t_U = 75$ min, (b) $t_U = 115$ min, e (c) $t_U = 135$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário. **118**
- Figura 5.48** Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro BS₂ tratado termicamente em $T_U = 1085$ K durante: (a) $t_U = 16$ min, (b) $t_U = 19$ min, e (c) $t_U = 25$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário. **118**
- Figura 5.49** Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro BS₂ tratado termicamente em $T_U = 1133$ K durante: (a) $t_U = 4$ min, (b) $t_U = 5$ min, e (c) $t_U = 7$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário. **119**
- Figura 5.50** Dependência temporal do raio do eixo maior dos maiores cristais observados nas micrografias de amostras de LS₂ tratadas em: (a) $T_U = 708$ K, (b) $T_U = 743, 763, e 773$ K, e (c) $T_U = 865, 875, e 885$ K, durante tempos progressivos. (d) Exemplificação da medida do tamanho dos cristais de LS₂. **119**
- Figura 5.51** Dependência temporal do raio dos maiores cristais observados nas micrografias de amostras de BS₂ tratadas em: (a) $T_U = 1003$ K, (b) $T_U = 1023$ K, e (c) $T_U = 1048, 1085, e 1133$ K, durante tempos progressivos. (d) Exemplificação da medida do tamanho dos cristais de BS₂. **120**
- Figura 5.52** Comparação de dados experimentais de $U(T)$ reportados na literatura (Tabelas 2.4 e 2.8, quadrados coloridos) e medidos neste trabalho (estrelas verdes) para os vidros (a) LS₂ e (b-c) BS₂. As linhas contínuas correspondem ao ajuste linear dos dados experimentais de $\ln U(T)$ para ambos vidros. **121**
- Figura 5.53** Coeficientes de difusão D_η e D_U estimados a partir da viscosidade de equilíbrio (linhas contínuas) e das taxas de crescimento de cristais (linhas pontilhadas) dos vidros (a) LS₂ e (b) BS₂, calculados através das

equações (2.37) e (2.41), respectivamente. As linhas rosa e roxa pontilhadas foram calculadas considerando a dependência linear de $\ln U (T^{-1})$ na Figura 5.52(a) e 5.52(c) para o LS₂ e o BS₂, respectivamente. A faixa de temperaturas em que I_{st} foi medida para cada vidro nesta pesquisa está delimitada pela região cinza, entanto T_g é indicada pela linha vertical tracejada..... **122**

Figura 5.54 Dependência de σ com a temperatura considerando (a e c) $D \approx D_\eta$ (Eq. (2.47)), e (b e d) $D \approx D_U$ (Eq. (2.48)) para os vidros LS₂ e BS₂ na parte superior e inferior da Figura, respectivamente. O ajuste linear foi feito considerando unicamente os dados acima da T_{max} reportada na Figura 5.28 para ambos vidros..... **124**

Figura 5.55 Dependência com a temperatura das taxas de nucleação dos vidros (a) LS₂ e (b) BS₂. As curvas contínuas e as pontilhadas correspondem à previsão da CNT considerando D_η e D_U como aproximações da difusão a partir das equações (2.37) e (4.11), respectivamente. Os rombos e os pontos correspondem às taxas de nucleação obtidas a partir do ajuste da equação (2.24) aos dados experimentais das Figura 5-26, 5-36 e 5-27,5-37, para o LS₂ e o BS₂, respectivamente. A linhas verticais tracejadas indicam a T_g e a T_{max} , sendo a última prevista pela CNT através da equação (4.12) com D_U (equação (4.11)) como mecanismo de difusão..... **126**

Figura 5.56 Variação do índice de refração em função do tempo de tratamento de uma amostra de LS₂ tratada isotermicamente em 708 K. A linha continua e a horizontal tracejada correspondem ao ajuste dos dados experimentais com a equação (4.13) e o valor do índice de refração para o vidro sem nenhum tratamento térmico. **128**

Figura 5.57 Representação esquemática da variação da energia para (a) o vidro, o LSR, e o cristal em função da temperatura e (b) do vidro em função do tempo para uma temperatura menor à T_g . Adaptado de [40]. **129**

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a	Parâmetro da solução numérica da dependência da energia interfacial com a temperatura
a'	Tamanho do eixo maior dos cristais, m no S.I.
A	Área de observação de uma distribuição experimental ou simulada de cristais ou pontos, m^2 no S.I.
A_0	Área crítica para a formação de um núcleo secundário, m^2 no S.I.
AG	Modelo da dependência da viscosidade com a temperatura de Adam e Gibbs
AM	Modelo da dependência da viscosidade com a temperatura de Avramov e Milchev
b	Coeficiente linear da reta
b'	Tamanho do eixo menor dos cristais, m no S.I.
B	Constante no modelo de crescimento superficial de cristais
BO	Oxigênio ponteante ou <i>bridging oxygen</i> em inglês
BS₂	Dissilicato de bário ($Ba_2Si_2O_5$)
C	Constante no modelo de crescimento superficial de cristais
C_{H_2O}	Conteúdo de água, em % pp
C_i	i -ésimo cristal de uma distribuição de cristais
C_i^{VP}	Primeiro vizinho do i -ésimo cristal
CNT	Teoria de nucleação clássica ou <i>classical nucleation theory</i> em inglês
C_{pl}	Capacidade calorífica do líquido, J/K mol no S.I.
C_{pc}	Capacidade calorífica do cristal, J/K mol no S.I.
d	Espessura das amostras, m no S.I.
d_0	Distância de difusão interatômica das unidades estruturais, m no S.I.

<i>D</i>	Coeficiente de difusão da nucleação, m^2s^{-1} no S.I.
DIT	Teoria da interface difusa ou <i>difussion interface theory</i> em inglês
DSC	Calorímetro diferencial de varredura ou <i>differential scanning calorimeter</i> em inglês
DRX	Difração de raios-x
<i>D_η</i>	Aproximação do coeficiente de difusão da nucleação via viscosidade, m^2s^{-1} no S.I.
<i>D_U</i>	Aproximação do coeficiente de difusão da nucleação via crescimento, m^2s^{-1} no S.I.
<i>D_{τ_n}</i>	Aproximação do coeficiente de difusão da nucleação via tempo de indução intrínseco da nucleação, m^2s^{-1} no S.I.
<i>E</i>	Energia de ativação no modelo de viscosidade de Frenkel, J no S.I.
ED	Tratamento térmico de estagio duplo
<i>E_U</i>	Energia de ativação no modelo Arrheniano do crescimento, J no S.I.
ES	Tratamento térmico de estagio simples
<i>f</i>	Fração de cristais perdida devido ao limite resolução dos microscópios ópticos
<i>f_U</i>	Fração de sítios disponíveis para o acoplamento das unidades estruturais nos modelos de crescimento normal e por discordâncias em hélice
<i>F</i>	Carga ou peso utilizado nas medidas de viscosidade, <i>N</i> no S.I.
FES	Espectroscopia de Emissão de Chama ou <i>Flame Emission Spectroscopy</i> em inglês
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier ou <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> em inglês
<i>G</i>	Energia livre de Gibbs, J no S.I.

G_{∞}	Módulo de cisalhamento em uma frequência infinita, Pa no S.I.
h	Constante de Planck, $J s^{-1}$ no S.I.
h-BS2	Forma cristalina monoclinica do dissilicato de bário em alta temperatura
I	Taxa de nucleação, $m^{-3} s^{-1}$ no S.I.
I_0	Fator pre-exponencial na equação da CNT, $m^{-3} s^{-1}$ no S.I.
I_{max}	Taxa de nucleação máxima, $m^{-3} s^{-1}$ no S.I.
I_t	Taxa de nucleação do estado transiente, $m^{-3} s^{-1}$ no S.I.
I_{st}	Taxa de nucleação do estado estacionário, $m^{-3} s^{-1}$ no S.I.
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente ou <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> em inglês
k	Constante de proporcionalidade na lei de aquecimento e resfriamento de Newton
k_B	Constante de Boltzmann, $J K^{-1}$ no S.I.
l	Profundidade de penetração do feixe do laser na medida de LIBS, m no S.I.
L	Líquido
I-BS2	Forma cristalina ortorrômbica do dissilicato de bário em baixa temperatura
LIBS	Espectroscopia de plasma induzido por laser ou <i>laser-induced breakdown spectroscopy</i> em inglês
LS₂	Dissilicato de lítio $Li_2Si_2O_5$
LSR	Líquido super-resfriado
LSRs	Líquidos super-resfriados
m	Fragilidade
m'	Coefficiente angular da reta
MYEGA	Modelo da dependência da viscosidade com a temperatura de Mauro, Yue, Ellison, Gupta, e Allan
n	Inteiro não negativo

N	Número de cristais antes da correção de borda
N'	Número de cristais depois da correção de borda
N_A	Número de cristais em uma área com dimensões específicas, # cristais/ m^2
N_V	Número de cristais por unidade de volume, # cristais/ m^3
N_V^m	Número de cristais por unidade de volume medido, # cristais/ m^3
N_u	Número de moléculas por unidade de superfície no modelo de crescimento superficial, # moléculas/ m^2
n_p	Índice de refração do prisma
n_s	Índice de refração da amostra
NBO	Oxigênios não ponteantes ou <i>non-bridging oxygens</i> em inglês
NMR	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear ou <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> em inglês
p	Parâmetro da solução numérica da dependência da energia interfacial com a temperatura
P	Propriedade
P_{abs}	Pico de absorbância utilizado nas medidas de FTIR para a determinação da concentração da água
P_∞	Propriedade no equilíbrio
P_0	Propriedade fora do equilíbrio
P'	Probabilidade
% pp	Porcentagem em peso
v	Parâmetro da solução numérica da dependência da energia interfacial com a temperatura
q'	Razão de aspecto dos cristais
q	Taxa de resfriamento ou aquecimento, Ks^{-1} no S.I.
q_c	Taxa de aquecimento crítica, Ks^{-1} no S.I.
r	Raio dos núcleos críticos e subcríticos, m no S.I.
r_c	Raio do indentador cilíndrico utilizado nas medidas de viscosidade, m no S.I.

r_U	Raio do eixo de maior tamanho dos cristais de maior tamanho, m no S.I.
\bar{r}	Distância média dos cristais aos seus primeiros vizinhos, m no S.I.
\bar{r}_E	Distância média esperada dos cristais aos seus primeiros vizinhos, m no S.I.
r'	Raio áreas circulares, m no S.I.
r^*	Raio crítico dos cristais, m no S.I.
R	Índice- R
R	Constante dos gases ideais, $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
R_C	Índice- R de uma distribuição perfeitamente aglomerada
R_H	Índice- R de uma distribuição perfeitamente homogênea
R_P	Índice- R de uma distribuição perfeitamente periódica
S_c	Entropia configuracional, J no S.I.
t	Tempo, s no S.I.
t_0	Tempo necessário para que um núcleo estável formado na T_n atinja o tamanho crítico da T_d em um experimento de DE, s no S.I.
t_d	Tempo de tratamento de desenvolvimento, s no S.I.
$t_{\text{ind,d}}$	Tempo de indução no desenvolvimento, s no S.I.
$t_{\text{ind,n}}$	Tempo de indução na nucleação, s no S.I.
t_n	Tempo de tratamento de nucleação, s no S.I.
t_U	Tempo de tratamento na temperatura de crescimento, s no S.I.
T	Temperatura, K no S.I.
T_0	Temperatura ambiente na equação de aquecimento e resfriamento de Newton, K no S.I.
T_a	Temperatura de equilíbrio na equação de aquecimento e resfriamento de Newton, K no S.I.
T_d	Temperatura de desenvolvimento, K no S.I.
T_{eff}	Temperatura efetiva, K no S.I.

T_f	Temperatura fictícia, K no S.I.
T_g	Temperatura de transição vítrea, K no S.I.
$T_{g,12}$	Temperatura para a qual a viscosidade do material é 10^{12} Pa s, K no S.I.
T_m	Temperatura de fusão, K no S.I.
T_{max}	Temperatura de máxima nucleação, K no S.I.
T_n	Temperatura de nucleação, K no S.I.
T_U	Temperatura de tratamento de crescimento, K no S.I.
TZTc	Modelo <i>Transition Zone Theory of Crystallization</i>
U	Crescimento, m/s no S.I.
U_0	Fator pre-exponencial da equação que descreve o comportamento arrheniano das curvas de crescimento
V'	Vidro
V	Volume, m^3 no S.I.
V_m	Volume molar, $m^3\text{mol}^{-1}$ no S.I.
Var(R)	Variância do índice-R
W_n	Função de Lambert em um <i>branch n</i> específico
W^*	Trabalho de formação de um núcleo crítico, J no S.I.
Z	Teste bicaudal Z
α	Coefficiente de expansão térmica, $^{\circ}\text{C}^{-1}$
β	Fator adimensional da equação de Kolhrausch
β'	Fator relacionado ao tamanho dos cristais no modelo de crescimento superficial
γ	Ângulo de desvio na medida de índice de refração
ε'	Coefficiente de extinção ou coeficiente de absorção molar, $m^2\text{mol}^{-1}$ no S.I.
ε	Limite de resolução dos microscópios ópticos
η	Viscosidade de equilíbrio, Pa s no S.I.
η_{∞}	Viscosidade assintótica quando a temperatura tende a infinito, Pa s no S.I.
λ	Comprimento de onda, m

μ	Coeficiente de Poisson
ρ	Densidade, $kg\ m^3$ no S.I.
σ	Energia interfacial cristal/LSR, Jm^{-2} no S.I.
σ_{η}	Energia interfacial via viscosidade, Jm^{-2} no S.I.
σ_U	Energia interfacial via crescimento, Jm^{-2} no S.I.
σ_{τ_n}	Energia interfacial via tempo de indução intrínseco para a nucleação, Jm^{-2} no S.I.
$\sigma_{\bar{r}_E}$	Desvio padrão de \bar{r}_E na função de distribuição de Weibull, Jm^{-2} no S.I.
τ	Tempo de formação do primeiro núcleo, s no S.I.
τ_k	Tempo de relaxação característico, s no S.I.
$\bar{\tau}_k$	Tempo de relaxação característico médio, s no S.I.
τ_n	Tempo de indução intrínseco para a nucleação, s no S.I.
τ_{sr}	Tempo de relaxação da nucleação, s no S.I.
v	Taxa de penetração do indentador nas medidas de viscosidade
ϕ	Parâmetro de relaxação
Γ	Função gamma
ΔC_p	Variação na capacidade calorífica, J no S.I.
ΔG	Energia livre de Gibbs, J no S.I.
ΔG_D	Barreira cinética para a difusão, J no S.I.
ΔG_r	Variação da energia livre de formação de um núcleo crítico, J no S.I.
ΔG_{str}	Energia de deformação, J no S.I.
ΔG_V	Força motriz para a nucleação, J no S.I.
ΔG_V^{sup}	Aproximação para o limite superior de ΔG_V de acordo com Turnbull, J no S.I.
ΔG_V^{inf}	Aproximação para o limite inferior de ΔG_V de acordo com Hoffman, J no S.I.
ΔG^*	Barreira termodinâmica para a formação de um núcleo crítico, J no S.I.

ΔH_c	Entalpia de transformação, J no S.I.
ΔH_m	Entalpia de fusão, J no S.I.
ΔT	Varição da temperatura ou grau de resfriamento, K no S.I.
2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões

1 INTRODUÇÃO

A cristalização consiste em uma transformação de fase de primeira ordem, na qual o sistema passa de uma disposição aleatória das suas moléculas e átomos para se constituir em um sólido onde essas unidades estruturais se reorganizam periodicamente, adquirindo um ordenamento de longo alcance [1], [2]. Dentre as diversas formas de obter um cristal, se encontram a precipitação a partir de uma solução, o resfriamento de um material fundido ou solidificação [2] e o reaquecimento de um vidro até chegar no estado de líquido super-resfriado (LSR)¹, sendo este último o mecanismo estudado nesta pesquisa. Um material fundido resfriado a uma taxa suficientemente alta atinge inicialmente o estado metaestável do LSR, cujo resfriamento progressivo conduz o sistema até um intervalo de temperaturas usualmente associado a uma temperatura denominada temperatura de transição vítrea (T_g), abaixo da qual sua estrutura não muda significativamente em uma escala de tempo de laboratório, formando um vidro [3], [4]. O vidro pode ser definido como um estado da matéria que apresenta o fenômeno de transição vítrea, carece de uma estrutura cristalina de longo alcance e se encontra fora do equilíbrio em um estado termodinâmico instável [5].

A estrutura de um vidro é similar à do LSR a partir do qual se forma e ambos –vidro e LSR–quando mantidos a uma temperatura e pressão constantes durante um certo tempo, acima ou abaixo da T_g , respectivamente, relaxam até atingir o estado termodinâmico mais estável, que corresponde à cristalização [5]. Este fenômeno é compreendido por dois processos, o primeiro é denominado de nucleação e consiste no nascimento de um núcleo cristalino, enquanto o segundo corresponde ao crescimento espontâneo e progressivo desses núcleos ou entidades precursoras [3]. A compreensão dos processos de nucleação e crescimento de cristais em materiais vítreos tem adquirido uma importância significativa ao longo dos anos nos âmbitos tecnológico e científico. No aspecto

¹ Líquidos super-resfriados (LSRs) são líquidos resfriados abaixo da sua temperatura de fusão (T_m) sem se cristalizar ou vitrificar.

tecnológico, a cristalização controlada dos vidros permite, por exemplo, o desenvolvimento e otimização de vitrocerâmicas, as quais são materiais compostos por uma ou mais fases cristalinas distribuídas em uma matriz vítrea, e que podem apresentar propriedades de interesse, tais como alta resistência mecânica e química, alta dureza, baixo coeficiente de expansão térmica, transparência, entre outras, que podem ser úteis para aplicações médicas, ópticas, elétricas, magnéticas ou energéticas [6]–[10]. De outra parte, a fabricação de produtos da indústria alimentar e farmacêutica exigem a obtenção de vidros orgânicos (baixo peso molecular) altamente estáveis, ou em outras palavras, pouco susceptíveis à cristalização, que limita a sua assimilação e validade [11]. No âmbito da ciência fundamental, o estudo da cristalização em vidros e LSRs é relevante devido à necessidade de entender certos aspectos termodinâmicos, difusionais, e estruturais [12], que podem contribuir no melhoramento da capacidade descritiva, explicativa e preditiva dos modelos teóricos que visam a compreensão deste fenômeno.

Portanto, o aprimoramento do conhecimento atual sobre a cristalização de materiais vítreos tem se tornado uma necessidade, que requer a escolha de sistemas apropriados, que ofereçam dados experimentais suficientes para a criação, aperfeiçoamento e validação dos modelos teóricos. A este respeito, alguns vidros, como os dissilicatos de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5/\text{LS}_2$) e de bário ($\text{BaSi}_2\text{O}_5/\text{BS}_2$), são comumente utilizados como sistemas modelos para o monitoramento da nucleação e do crescimento de cristais, na medida em que possuem uma série de propriedades físico-químicas características, como uma nucleação homogênea [13]–[17], e uma alta viscosidade na temperatura de fusão [18], [19], que facilitam os estudos de cristalização em escalas de tempo de laboratório. O seguinte passo na análise da cristalização a partir de materiais vítreos implica a implementação de teorias que permitam prever as taxas de nucleação e de crescimento de cristais sob diferentes condições experimentais. No caso específico da nucleação, que é o processo de principal interesse nesta pesquisa, a Teoria de Nucleação Clássica ou CNT pela sigla em inglês (*Classical Nucleation Theory*), é a formulação teórica mais utilizada [3], [19]. Contudo, a CNT apresenta algumas limitações que têm sido objeto de estudo durante muitos

anos com o intuito de validar a sua capacidade na descrição, explicação e predição do processo de nucleação. A primeira falha da CNT é a subestimação das taxas de nucleação experimentais quando um valor médio ajustado da energia interfacial núcleo/LSR é utilizado [19]–[21]. O anterior problema pode ser parcialmente solucionado utilizando uma energia interfacial dependente da temperatura ou de maneira equivalente do raio do núcleo, como predito pela Teoria da Interface Difusa, ou DIT pelas siglas em inglês (*Diffuse Interface Theory*) [3], [22], [23]. Contudo, abaixo da temperatura de máxima nucleação ($T_{\max} \sim T_g$, em vidros silicatos) uma segunda limitação entre a CNT e os dados experimentais persiste, a qual está relacionada a uma suposta superestimação da teoria em relação às taxas de nucleação experimentais, configurando a conhecida anomalia da CNT [23]–[27].

Diferentes pesquisas têm oferecido diversas hipóteses sobre a origem desta suposta anomalia [24], [25], [28]–[30]. Contudo, algumas dessas hipóteses têm sido refutadas e outras carecem de verificação experimental, fazendo com que a discussão deste problema continue vigente. Esta situação motivou o nosso grupo, no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da UFSCar, a considerar a hipótese inicialmente sugerida por Zanotto [31], segundo a qual a anomalia da CNT pode ser uma consequência de um artefato experimental², pois esta teoria é válida apenas quando o sistema atinge um regime estacionário. Não obstante, essa condição não é geralmente verificada na prática, devido a que, na maioria das vezes, os tratamentos térmicos de nucleação em temperaturas abaixo da T_g , onde os processos cinéticos se tornam muito lentos, não são usualmente desenvolvidos durante tempos suficientemente longos, necessários para que o sistema atinja as condições de nucleação em estado estacionário, levando à subestimação nas taxas de nucleação experimentais. Essa hipótese tem encontrado sustento experimental nos trabalhos recentes de Cassar et al. [32] e Xia et al. [33], publicados em 2020 e 2021, respectivamente. Apesar desses dois

² Neste projeto, a palavra artefato será utilizada no sentido figurado, fazendo referência a um resultado observado em uma pesquisa científica que não está naturalmente presente, mas ocorre como resultado do procedimento experimental ou investigativo desenvolvido.

trabalhos, a anomalia da CNT ainda precisa ser avaliada em outros sistemas antes de ser definitivamente refutada ou validada, pois em [32] a mesma somente foi corroborada em quatro dos seis conjuntos de dados analisados, provavelmente por se tratar de uma análise de dados da literatura e não dos próprios autores. Também, evidência relativamente fraca foi apresentada em [33], pois a hipótese do artefato experimental somente foi testada para um vidro em uma única temperatura abaixo de T_{\max} .

Além da subestimação na taxa de nucleação quando se utiliza tempos relativamente curtos de tratamento térmico, existem algumas fontes de erro experimental usualmente desconsideradas, que podem contribuir à anomalia da CNT. Dentre elas se encontram a falta de verificação da homogeneidade química dos vidros utilizados, o uso generalizado de dados experimentais de propriedades como a viscosidade para descrever a difusão, que não provém de medidas feitas em amostras do mesmo lote do vidro estudado, assim como a subestimação no cálculo da densidade numérica de cristais, ocasionada pela desconsideração do limite de resolução dos microscópios ópticos comumente empregados na determinação da densidade numérica de cristais [34]. O uso de dados de viscosidade provenientes de amostras do mesmo lote de vidro pode se tornar um fator decisivo na análise da CNT, uma vez que este parâmetro é muito susceptível a pequenas variações na composição [35], no conteúdo de grupos OH^- [36], [37] e à presença de impurezas [38], fatores decorrentes da pureza dos reagentes utilizados e das condições ambientais durante a fabricação dos vidros.

Além de todos esses fatores, recentemente foi sugerido por alguns trabalhos [39]–[41] que longos processos de relaxação estrutural³ acontecendo simultaneamente com o processo de nucleação nos vidros podem ser a causa fundamental da anomalia da CNT. Isto porque os efeitos da relaxação estrutural,

³ A relaxação estrutural consiste na variação temporal das propriedades físicas do vidro na medida em que ele se aproxima ao estado metaestável do LSR. Dessa forma, a relaxação estrutural reflete o tempo necessário para a estrutura se reorganizar em uma nova configuração de equilíbrio.

usualmente desconsiderados nos estudos de cristalização, são significativos em temperaturas abaixo de T_g , exatamente onde a anomalia da CNT tem sido reportada, pelo menos no caso de vidros silicatos. Embora este trabalho não tenha considerado a relaxação estrutural na formulação e avaliação da CNT, alguns dos resultados confirmam um aumento progressivo nas taxas de nucleação que ultrapassam os valores preditos pela CNT quando se usa a viscosidade como uma aproximação da difusividade. Este comportamento foi associado a uma relaxação estrutural também progressiva dos vidros configurando diferentes estados quase estacionários da taxa de nucleação, antes de atingir o estado estacionário definitivo associado ao LSR, nos trabalhos de Fokin et al. [40] e Rodrigues et al. [41] nos vidros LS_2 e $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2/213$, respectivamente.

De acordo com o exposto até aqui, a principal motivação desta pesquisa consiste em validar ou refutar definitivamente a hipótese de que a anomalia nas taxas de nucleação previstas pela CNT em temperaturas abaixo da T_g é um artefato experimental. Para isto, vidros de LS_2 e BS_2 foram utilizados como sistemas modelo. O estudo foi conduzido através da implementação de tratamentos térmicos de nucleação de duplo estágio (nucleação e desenvolvimento) tanto acima quanto abaixo da T_g dos vidros escolhidos. Em particular, os tratamentos térmicos abaixo de T_g foram consideravelmente estendidos, e examinados sob um critério de estado estacionário. De outra parte, uma comparação foi feita entre a viscosidade e o crescimento para determinar qual dessas propriedades oferece a melhor aproximação para a difusividade no marco teórico da CNT.

Todas as medidas foram desenvolvidas em amostras do mesmo lote dos vidros correspondentes para evitar possíveis influências de mudanças composicionais nas diferentes análises. Adicionalmente, fatores como a homogeneidade química, conteúdo de água e história térmica dos vidros foram avaliados. Pelo anterior, esta pesquisa está baseada na verificação dos aspectos teóricos e experimentais que podem contribuir com a origem da suposta anomalia da CNT, assim como nas considerações necessárias para possibilitar

a correta descrição da dependência das taxas de nucleação em função da temperatura através da CNT acima e abaixo de T_g . Portanto, nesta pesquisa pretendemos determinar o limite de validade da CNT e a sua capacidade descritiva, explicativa e preditiva da taxa de nucleação homogênea e do estado estacionário ($I_{st}(T)$) em LSRs.

2 MARCO CONCEITUAL E TEÓRICO

2.1 O Estado Vítreo

O vidro é um material ou sistema físico fora do equilíbrio termodinâmico que carece de uma estrutura cristalina de longo alcance. Um vidro pode ser obtido a partir dos estados de agregação líquido ou gasoso da matéria. A vitrificação ou obtenção de um vidro pode acontecer através de diferentes métodos, tais como: deposição física a partir do vapor, ou reações no estado líquido como métodos de sol-gel por exemplo [1], [42]. Os procedimentos que envolvem a obtenção de um vidro a partir de um líquido são os mais comuns. Um deles consiste em fundir um composto acima de sua temperatura de fusão (T_m), e posteriormente resfriá-lo a uma taxa suficientemente alta, impedindo a cristalização e passando pelo estado do LSR no início do resfriamento [42], [43]. O resfriamento progressivo do LSR leva eventualmente à formação de um vidro em uma região de temperaturas à qual se associa geralmente uma única temperatura denominada temperatura de transição vítrea (T_g), que depende tanto da composição química quanto da taxa de resfriamento do material fundido [43]. Assim, quanto maior a taxa de resfriamento maior T_g , e vice-versa.

As características descritas são esquematizadas na Figura 2.1, onde dois vidros hipotéticos foram obtidos a partir do resfriamento do líquido em duas taxas de resfriamento diferentes, q_1 e q_2 , com $q_1 > q_2$. A T_g dos vidros 1 e 2 na Figura 2.1 corresponde à T_{g1} , e T_{g2} , respectivamente, sendo $T_{g1} > T_{g2}$. Outra temperatura que pode ser utilizada como ponto de referência na caracterização dos vidros (particularmente da sua estrutura) é a temperatura fictícia (T_f); definida como a temperatura onde a estrutura do LSR se “congela” temporariamente devido à alta viscosidade que restringe os movimentos de translação e rotação dos átomos [43]. A T_f também pode ser entendida como a temperatura na qual o vidro estaria no equilíbrio se fosse levado até esse estado repentinamente desde a sua condição atual de não equilíbrio. Dessa forma, na região de transição vítrea (para um vidro obtido a uma q específica) T_f tem um valor superior T_f^{sup} e inferior

T_f^{inf} , sendo que o valor inferior ou mínimo corresponde à T_g como ilustrado na Figura 2.1. Na Figura 2.1, $T_{f1,2}^{sup}$ e $T_{f1,2}^{inf}$ correspondem aos limites superior e inferior de T_f , para os vidros 1 e 2, respetivamente, com $T_{f1,2}^{sup} > T_{f1,2}^{inf}$. Acima de $T_{f1,2}^{sup}$, $T_f = T$, pois o sistema se encontra em equilíbrio.

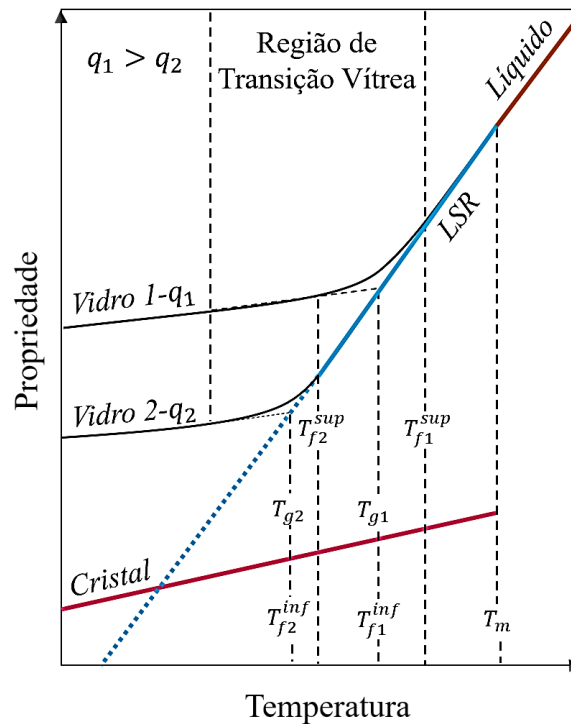


Figura 2.1 Representação esquemática da variação de uma propriedade em função da temperatura para um líquido, um líquido superesfriado (LSR), um cristal e dois vidros (vidros 1 e 2) obtidos a partir do resfriamento do líquido em duas taxas diferentes q_1 e q_2 , com $q_1 > q_2$. Na figura se observa a região de transição vítrea para ambos vidros. A temperatura na qual a estrutura do LSR se congela corresponde à temperatura fictícia (T_f). Na região de transição vítrea T_f tem um limite superior T_f^{sup} e inferior T_f^{inf} , na figura $T_{f1,2}^{sup}$ e $T_{f1,2}^{inf}$ correspondem aos limites superior e inferior de T_f , para os vidros 1 e 2, respetivamente, com $T_{f1,2}^{sup} > T_{f1,2}^{inf}$. O limite inferior de T_f corresponde à temperatura de transição vítrea, assim $T_{f1}^{inf} = T_{g1}$ e $T_{f2}^{inf} = T_{g2}$ para os vidros 1 e 2, respectivamente, com $T_{g1} > T_{g2}$.

É importante mencionar que os vidros não devem ser confundidos com os materiais amorfos, os quais carecem de uma estrutura de longo e curto alcance e não apresentam o fenômeno de transição vítrea. Materiais amorfos são usualmente obtidos a partir sólidos cristalinos por meio de reações de estado sólido, irradiação, e sob a ação de altas pressões [1].

2.1.1 Estrutura dos Vidros

De acordo com o modelo clássico de Zachariasen, a estrutura dos vidros pode ser entendida como uma rede tridimensional aperiódica de átomos [1]. A falta de periodicidade de longo alcance na estrutura dos vidros é evidenciada pelas bandas difusas nos diagramas de difração de raios X. Contudo, um ordenamento de curto alcance persiste devido às condições de estabilidade impostas pelas ligações interatômicas [1]. O modelo de Zachariasen postula que existe uma similaridade entre o vidro e o cristal correspondente, em termos das unidades poliédricas de coordenação que os conformam, e das forças de ligação entre elas [1]. No caso da sílica essas unidades correspondem a grupos tetraédricos $(\text{SiO}_4)^{-4}$. Nas variedades cristalinas da sílica os tetraedros se dispõem regularmente, mantendo uma sequência periódica no espaço, como se mostra no esquema da Figura 2.2(a). Pelo contrário, na sílica vítrea os tetraedros se distribuem aleatoriamente como ilustrado na Figura 2.2(b).

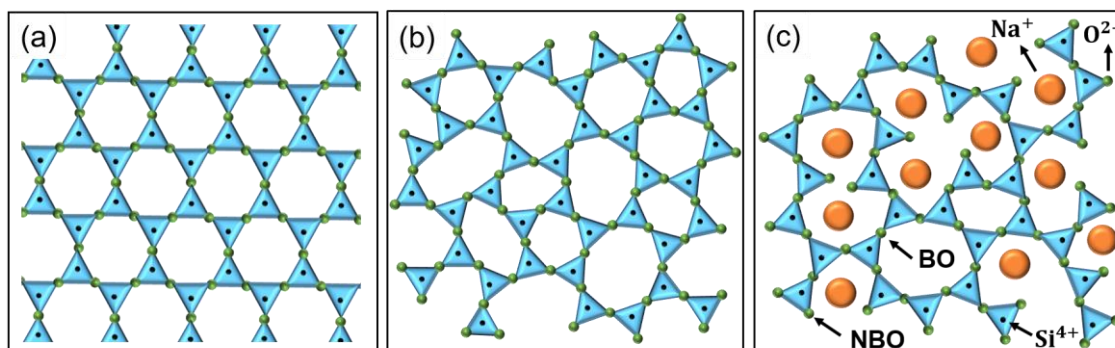


Figura 2.2 (a) Representação esquemática em duas dimensões da estrutura da sílica cristalina formando uma rede que se distribui periodicamente no espaço. Os tetraedros $(\text{SiO}_4)^{-4}$ são representados por unidades triangulares. O quarto átomo de oxigênio de cada tetraedro de $(\text{SiO}_4)^{-4}$ se encontra localizado em um plano inferior ou superior ao plano da figura. (b) Esquema da estrutura da sílica vítrea mostrando a falta de periodicidade. (c) Representação esquemática da estrutura de um vidro Na_2SiO_3 ilustrando o efeito despolimerizador dos íons modificadores de rede Na^+ ao gerar oxigênios não ponteantes (NBO) que quebram a continuidade da rede no espaço.

Na estrutura dos vidros é possível distinguir os seguintes elementos estruturais [44]:

- **Formadores de Rede:** Elementos que fazem parte das unidades poliédricas de coordenação interconectadas que geram a base da rede vítrea.
- **Oxigênios Ponteantes:** Ou BO pela sigla em inglês (*Bridging Oxygen*), são átomos de oxigênio que criam uma “ponte” ou estabelecem uma ligação entre dois poliedros da rede.
- **Oxigênios não-Ponteantes:** Ou NBO pela sigla em inglês (*non-Bridging Oxygen*), são átomos de oxigênio que perdem a ligação com um dos poliedros da rede, pela presença de um elemento modificador.
- **Modificadores de Rede:** Elementos que alteram a rede vítrea, mas que não fazem parte dela. Sua carga é compensada por oxigênios não-ponteantes em vidros óxidos. Usualmente têm um efeito despolimerizador na rede que reduz a conectividade da mesma.

A Figura 2.2(c) mostra uma representação esquemática da estrutura de um vidro de silicato de Sódio (Na_2SiO_3). Nesse exemplo o formador de rede é o cátion tetravalente Si^{4+} , o qual se liga à 4 oxigênios criando o poliedro de base $(\text{SiO}_4)^{-4}$. Dois poliedros de $(\text{SiO}_4)^{-4}$ se ligam entre si através de um BO. Finalmente, o modificador de rede é o cátion monovalente Na^+ , o qual quebra a continuidade da rede criando um NBO ao qual se liga para garantir a eletroneutralidade.

2.1.2 Relaxação Estrutural

Devido a sua condição termodinâmica instável, os vidros apresentam uma variação espontânea e continua no tempo das suas propriedades físicas em direção ao estado metaestável do LSR, num processo denominado relaxação estrutural [43]. A relaxação do vidro para o LSR implica somente uma barreira cinética. Por outro lado, a passagem de um LSR para o estado estável que corresponde ao cristal envolve tanto uma barreira cinética quanto uma barreira termodinâmica [3], [45].

A barreira cinética ou energia livre de ativação (ΔG_D) está relacionada com a transferência de uma unidade estrutural (átomo, íon, molécula) do LSR ao cristal ao longo de uma distância interatômica (d_0), enquanto a barreira termodinâmica corresponde à variação da energia livre de Gibbs por unidade de volume do sistema (ΔG_V), a qual é maior no vidro em comparação com o LSR e o cristal [3], [45]. Esta variação de energia devida à relaxação estrutural é ilustrada através da analogia mecânica de uma esfera submetida a um campo de forças na Figura 2.3, onde V', L e C representam o vidro, o LSR e o cristal, com energias livres G_V , G_L , e G_C , respectivamente. Como os movimentos translacionais e rotacionais dos átomos em um vidro se encontram restringidos, a variação nas propriedades destes materiais obedece à mudança na amplitude de vibração dos átomos ao redor de posições de equilíbrio pela ação da temperatura [43].

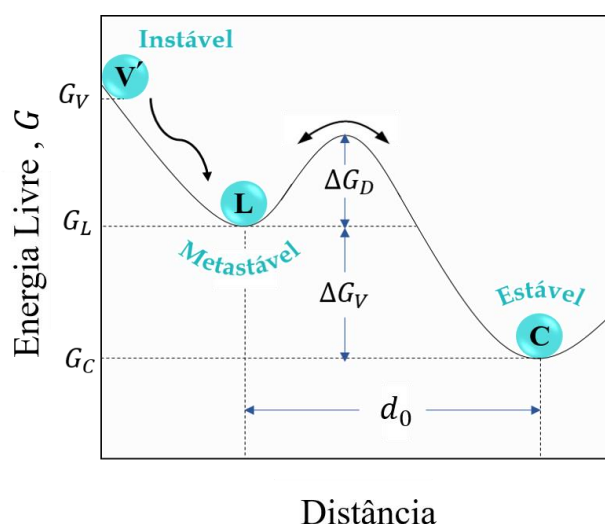


Figura 2.3 Diagrama da energia livre (G) em função da distância de difusão interatômica (d_0) mostrando, na ordem, as condições termodinâmicas instável, metaestável e estável do vidro (V'), o líquido (L) e o cristal (C), respectivamente. ΔG_D e ΔG_V correspondem à barreira energética para a difusão e à variação da energia livre por unidade de volume devida à cristalização, respectivamente. Esquema adaptado de [44].

O intervalo de tempo em que acontece a mudança do vidro para o LSR é denominado tempo de relaxação estrutural (τ_K). Comparando τ_K com o tempo de observação experimental (t) se tem que: $\tau_K \ll t$ no LSR, $\tau_K \gg t$ em temperaturas inferiores a T_g , e $\tau_K \approx t$ na região de transição vítrea [5]. Esta última característica permite a determinação de τ_K em escalas de tempo de laboratório através de experimentos que permitem acompanhar a variação temporal de

alguma propriedade específica, como por exemplo: densidade, condutividade, T_g , índice de refração, entre outras, em uma temperatura (T) e pressão constantes. Um dos modelos de relaxação que pode ser utilizado para quantificar τ_K foi proposto por Kohlrausch através da seguinte equação [43]:

$$\phi(T, T_f, t) = \frac{P(t, T) - P_\infty(\infty, T)}{P_0(0, T) - P_\infty(\infty, T)} = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_K} \right)^\beta \right] \quad (2.1)$$

onde ϕ representa o parâmetro de relaxação, para $\phi = 1$ o sistema está totalmente não relaxado, e para $\phi = 0$ o sistema está totalmente relaxado. P é o valor da propriedade utilizada para determinar τ_K , P_∞ é o valor de equilíbrio da propriedade P na temperatura de análise, P_0 é o valor da propriedade P na T_f , e β é um fator adimensional ($0 \leq \beta \leq 1$) associado à distribuição dos tempos de relaxação das diferentes unidades estruturais do material. Na medida em que β diminui, a distribuição nos tempos de relaxação vai se tornando mais ampla, já para $\beta = 1$, τ_K assume um único valor. Um tempo de relaxação médio $\bar{\tau}_K$ pode ser determinado através da relação de Maxwell dada por [46]:

$$\bar{\tau}_K(T) = \frac{\eta(T)}{G_\infty} \quad (2.2)$$

com $\eta(T)$ e G_∞ como a viscosidade e o módulo de cisalhamento medido em uma frequência muito alta, respectivamente. Próximo de T_g , onde $\eta(T_g) \sim 10^{12}$ Pa s, e $G_\infty(T_g) \sim 10^{10}$ Pa, tem-se que $\bar{\tau}_K \sim 10^2$ s. Por outro lado, Zanotto et al. [47] estimaram o tempo de relaxação de um vidro de janela utilizando dados de viscosidade isoestrutural (viscosidade fora do equilíbrio) extrapolados até a temperatura ambiente (T_r) onde $\eta(T_r) \sim 2 \times 10^{41}$ Pa s, e $G_\infty(T_r) \sim 30$ GPa, chegando em um valor de $\bar{\tau}_K \sim 7 \times 10^{30}$ s ou $\sim 2 \times 10^{23}$ anos, um tempo que excede a idade do universo ($\sim 1,4 \times 10^{10}$ anos) em $\sim 1,4 \times 10^{13}$ vezes.

2.2 A Cristalização

A cristalização consiste em uma transformação de fase de primeira ordem⁴, na qual o sistema passa de uma disposição aleatória das suas unidades estruturais para se constituir em um sólido, onde estas se rearranjam periodicamente, formando uma estrutura com um ordenamento de longo alcance denominada cristal [1], [2]. A cristalização tem lugar através de dois estágios bem definidos, que acontecem simultaneamente. O primeiro deles consiste na nucleação de uma ou mais entidades precursoras ou embriões de determinadas fases numa matriz de idêntica ou diferente composição. O segundo processo, consiste no crescimento espontâneo e progressivo dessas entidades precursoras [3], [48].

2.2.1 A Barreira Cinética

A formação de um embrião em um LSR é uma consequência de pequenas flutuações de densidade, composição ou entropia termicamente ativadas [3]. Essas flutuações levam à difusão das unidades estruturais na interface do embrião em formação e do LSR circundante. A relação entre a barreira cinética ΔG_D e o coeficiente de difusão efetivo para a nucleação (D) está dada pela seguinte equação [45]:

$$D(T) = \frac{k_B T d_0^2}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D(T)}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

⁴ Uma transição de fase de primeira ordem corresponde a uma descontinuidade na primeira derivada da energia livre de Gibbs (G), com respeito à temperatura em pressão constante, ou respeito à pressão em temperatura constante. Como $dG = -SdT + VdP$, $(\partial G/\partial P)_T = V$, e $(\partial G/\partial T)_P = -S$. Assim, uma transformação de fase de primeira ordem acontece como uma descontinuidade no volume ($P = \text{cte}$) ou como uma descontinuidade na entropia ($T = \text{cte}$). O primeiro caso pode ser observado como uma descontinuidade na densidade e o segundo como uma descontinuidade na entalpia.

onde k_B e h são as constantes de Boltzmann e Planck, respectivamente, e $d_0 \sim \sqrt[3]{V_m/N_A}$ é o tamanho médio das unidades estruturais, com N_A como o número de Avogadro e V_m como o volume molar da fase cristalina.

2.2.2 A Barreira Termodinâmica

A transição de um embrião para um cristal isotrópico e esférico de raio r em temperatura e pressão constantes no seio de um LSR, depende além da barreira cinética, de uma barreira termodinâmica (ΔG^*) [3], [45]. Como esquematizado na Figura 2.4, a magnitude de ΔG^* é o resultado da competição entre diferentes contribuições energéticas [3]:

$$\Delta G_r(r, T) = 4\pi r^2 \sigma(T) + \Delta G_{\text{str}}(T) - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V(T) \quad (2.4)$$

Na equação (2.4) σ é a energia interfacial cristal/LSR, ΔG_{str} representa a energia de deformação originada pela diferença de densidades entre a nova fase e o LSR, e ΔG_V é a força motriz para a cristalização que corresponde à variação da energia livre de Gibbs por unidade de volume entre as fases líquida e cristalina.

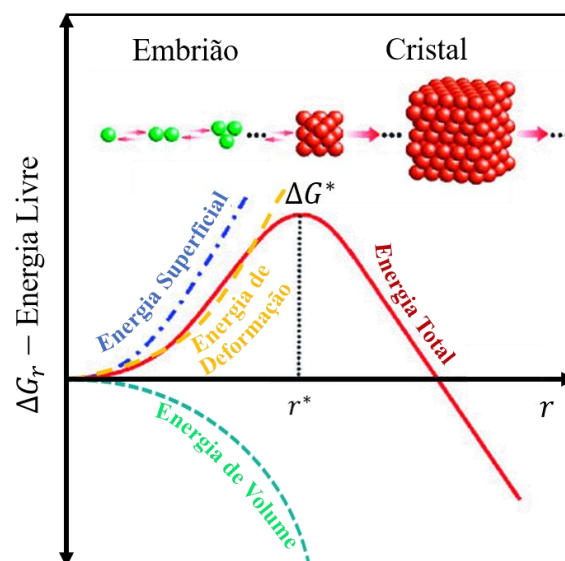


Figura 2.4 Representação esquemática da variação da energia livre de formação de um núcleo crítico (ΔG_r) em função do raio do embrião/cristal (r), em temperatura e

pressão constantes. O embrião tem que superar uma barreira de energia (ΔG^*) associada a um certo raio crítico (r^*) antes de se tornar termodinamicamente estável. Esquema adaptado de [49].

ΔG_V é proporcional ao grau de resfriamento, cuja magnitude está relacionada com $\Delta T = T_m - T$ [3], [45]. Sendo que os sistemas tendem a diminuir a sua energia interna, embriões com um r menor do que um raio crítico r^* são dissolvidos na matriz já que $\partial \Delta G_r(r, T) / \partial r > 0$. Por outro lado, embriões com $r > r^*$ conseguem superar a barreira, tornando-se núcleos termodinamicamente estáveis que crescem espontaneamente, pois nesse caso $\partial \Delta G_r(r, T) / \partial r < 0$. A transição de embriões para núcleos estáveis acontece quando $r = r^*$, ou de forma equivalente quando $\partial \Delta G_r(r, T) / \partial r = 0$, de modos que:

$$r^*(T) = - \frac{2\sigma(T)}{\Delta G_V(T)} \quad (2.5)$$

A substituição da equação (2.5) na equação (2.4) leva à expressão para o trabalho de formação de um núcleo crítico W^* , dada por:

$$\Delta G^*(T) = W^*(T) = \frac{16\pi\sigma^3(T)}{3\Delta G_V^2(T)} \quad (2.6)$$

Na equação (2.4) o termo ΔG_{str} foi desprezado, assumindo que o LSR relaxa antes da formação do primeiro núcleo crítico [50]. Quando as capacidades caloríficas do líquido (C_{pl}) e do cristal (C_{pc}) são conhecidas, ΔG_V nas equações (2.4) a (2.6), pode ser determinado através da seguinte expressão [51]:

$$\Delta G_V V_m = \Delta H_m \left(\frac{T}{T_m} - 1 \right) + \int_T^{T_m} \Delta C_p(T) dT - T \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad (2.7)$$

onde ΔH_m é a entalpia molar de fusão e $\Delta C_p = C_{pl} - C_{pc}$. Na equação (2.7) foi desconsiderado o termo associado com eventuais transformações de fase. Como ilustrado na Figura 2.1 e 2.3 o cristal corresponde à fase estável abaixo da T_m pois $G_c < G_l$ e nesse caso $\Delta G_V = G_c - G_l$ é negativo. Dessa forma, um ΔG_V

negativo indica que a cristalização é o processo espontâneo nesse intervalo de temperatura, contudo, alguns autores utilizam a convenção contrária, ou seja, um ΔG_V positivo para indicar que a cristalização teve lugar. Em qualquer caso o valor absoluto de ΔG_V é o mesmo. Em ausência das capacidades caloríficas ΔG_V pode ser estimado por meio das equações:

$$\Delta G_V^{sup}(T)V_m = \Delta H_m \left(\frac{T}{T_m} - 1 \right) \quad (2.8)$$

$$\Delta G_V^{inf}(T)V_m = \Delta H_m \left(\frac{T}{T_m} - 1 \right) \frac{T}{T_m} \quad (2.9)$$

as quais correspondem às aproximações de Turnbull [52] e de Hoffman [53] para o limite superior (ΔG_V^{sup}) e inferior (ΔG_V^{inf}) de ΔG_V , assumindo $\Delta C_p = 0$ e $\Delta C_p = \text{cte}$, respectivamente. No caso de vidros silicatos a equação de Turnbull muitas vezes fornece valores de ΔG_V próximos aos obtidos com a equação (2.7), e por essa razão é usualmente utilizada nos cálculos envolvendo esta grandeza quando os valores de ΔC_p não são conhecidos.

2.3 A Teoria de Nucleação Clássica

A Teoria de Nucleação Clássica ou CNT pelas siglas em inglês (*Classical Nucleation Theory*) é o modelo teórico mais utilizado para o estudo do processo da nucleação [3], [48]. A formulação atual desta teoria está baseada na descrição termodinâmica desenvolvida por Gibbs, na qual um sistema heterogêneo é substituído por um sistema modelo que consiste de duas fases homogêneas divididas por uma superfície matemática de espessura zero [3], [19], [45]. Na sua simplificação a CNT assume que:

- A estrutura, composição, densidade e em geral as propriedades termodinâmicas dos núcleos, independentemente do seu tamanho, são as

mesmas que aquelas da fase cristalina macroscópica ou estável correspondente.

- Os núcleos têm um formato esférico e uma interface plana finita que minimiza a energia interfacial.

Em conjunto, essas duas pressuposições são conhecidas como a aproximação da capilaridade [3], [19], [45].

2.3.1 Formulação Teórica

A taxa de nucleação homogênea⁵ do estado estacionário (I_{st}) que quantifica o número de cristais por unidade de tempo e de volume pode ser definida, segundo a CNT, através da seguinte relação [3], [19], [45]:

$$I_{st}(T) = I_0(T) \exp \left[-\frac{W^*(T) + \Delta G_D(T)}{k_B T} \right] \quad (2.10)$$

onde o fator pré-exponencial I_0 é dado por:

$$I_0(T) = \frac{\sqrt{k_B T \sigma}}{d_0^2 h} \quad (2.11)$$

Utilizando a relação entre ΔG_D e D dada pela equação (2.3), e as definições de W^* e I_0 das equações (2.6) e (2.11) na equação (2.10) se chega em:

$$I_{st}(T) = \frac{D(T)}{d_0^4} \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \exp \left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3k_B T \Delta G_V^2(T)} \right] \quad (2.12)$$

⁵ Uma nucleação homogênea significa que qualquer elemento de volume ou de superfície tem a mesma probabilidade de gerar um núcleo cristalino.

A Figura 2.5 mostra um esquema do comportamento da curva $I_{st}(T)$. A competição entre as barreiras cinética e termodinâmica gera um máximo na taxa de nucleação em uma temperatura específica denominada T_{max} .

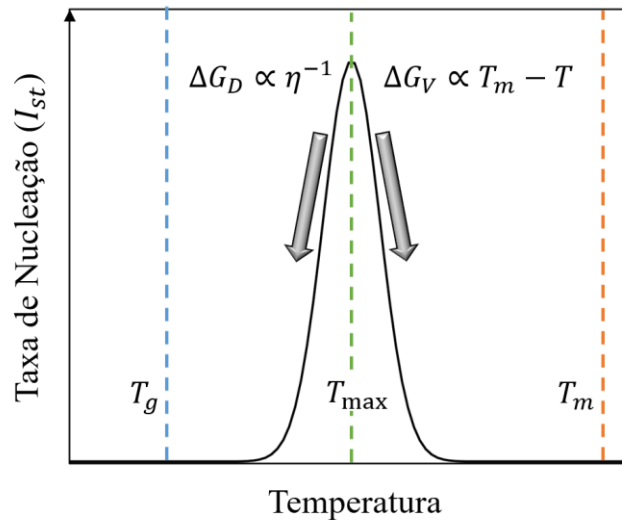


Figura 2.5 Representação esquemática da curva de nucleação em função da temperatura. O máximo na curva $I_{st}(T)$ é ocasionado pelo balanço entre as barreiras cinética (ΔG_D) e termodinâmica (ΔG_V). As temperaturas de transição vítrea (T_g), de máximo de nucleação (T_{max}), e de fusão (T_m), são indicadas pelas linhas verticais tracejadas.

Na medida em que a temperatura se aproxima a T_g , ΔG_V aumenta, mas a difusão vai se tornando cada vez mais lenta devido ao incremento na viscosidade ($\Delta G_D \propto \eta^{-1}$), gerando assim uma barreira cinética para a formação dos embriões. Em altas temperaturas, a difusão é favorecida devido à diminuição de η . Porém, ΔG_V diminui, e a barreira termodinâmica prevalece inibindo a formação de núcleos.

2.3.2 Linearização da CNT

Uma forma de testar a CNT é através da linearização da equação (2.12), a qual conduz, à seguinte expressão:

$$\ln \left(\underbrace{\frac{I_{st}\sqrt{T}}{D}}_y \right) = \underbrace{\ln A}_b - \underbrace{\frac{B}{m'}}_{m'} \underbrace{\frac{1}{T\Delta G_V^2}}_x \quad (2.13)$$

onde $A = \sqrt{\sigma/d_0^2 k_B}$, e $B = 16\pi\sigma^3/3k_B$. A partir da equação (2.13) é possível determinar o coeficiente linear (b) e angular (m') da reta e conseqüentemente o valor de A , fazendo $A = \exp(b)$. Finalmente, σ pode ser obtido a partir da relação:

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{3k_B m'}{16\pi}} \quad (2.14)$$

Ou por meio da relação de Turnbull-Skapski, segundo a qual [54], [55]:

$$\sigma = \frac{\alpha \Delta H_m}{\sqrt[3]{N_A V_m^2}} \quad (2.15)$$

onde α é um coeficiente adimensional empírico que varia entre 0,40 e 0,55 para vidros silicatos que apresentam nucleação no volume [56].

2.3.3 Limitações da CNT

Apesar do amplo uso da CNT existem duas limitações associadas a esta teoria descritas na literatura. A primeira delas tem a ver com a considerável subestimação da CNT na descrição das taxas de nucleação experimentais quando um valor ajustado e constante de σ é utilizado [19]–[21], como se mostra nas Figuras 2.6 (a), (b), e (c) para as composições Na_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, e BaSi_2O_5 , respectivamente. Contudo, este problema pode ser solucionado forçando o ajuste de uma energia interfacial dependente da temperatura ($\sigma(T)$), como predito pela Teoria da Interface Difusa ou DIT pelas siglas em inglês (*Diffuse Interface Theory*) [22], [23]. A segunda limitação, estudada no presente trabalho, é a suposta anomalia da CNT na predição da $I_{st}(T)$ abaixo da T_{\max} , a qual é próxima à T_g em vidros silicatos [23]–[27]. É importante notar que esta anomalia

é diferente da anomalia da relação de Stokes-Einstein associada à divergência entre a viscosidade e as taxas difusionais que controlam o crescimento de cristais [57], [58].

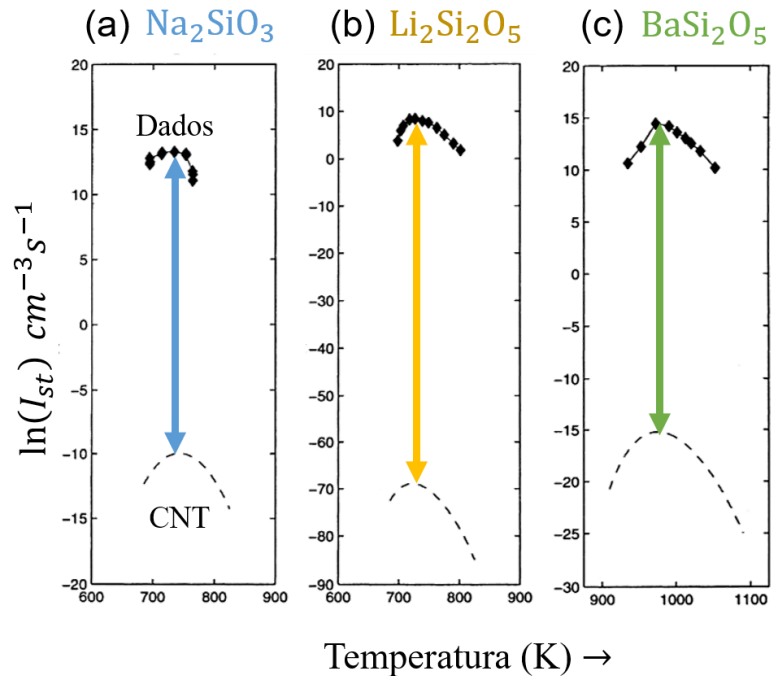


Figura 2.6 Taxa de nucleação I_{st} em função da temperatura nos vidros (a) Na_2SiO_3 , (b) $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, e (c) BaSi_2O_5 . Os símbolos correspondem a dados experimentais e as linhas tracejadas à predição da CNT. Setas coloridas indicam as diferenças entre os dados experimentais e as predições. Adaptado de [20].

A anomalia da CNT pode ser evidenciada nos testes lineares desta teoria para os vidros LS_2 e BS_2 na Figura 2.7(a) e 2.7(b), respectivamente [29]. A aparente inabilidade da CNT para descrever as taxas de nucleação experimentais abaixo da T_{max} tem sido associada a diversos fatores, relacionados principalmente às próprias hipóteses da teoria (vide seção 2.3), tais como: a inabilidade da viscosidade (escala macroscópica) como propriedade para descrever o mecanismo de difusão das unidades estruturais (escala atômica) [24]; a presença de fases metaestáveis, que eventualmente poderiam agir como centros de nucleação heterogênea da fase estável nas etapas iniciais do processo de nucleação [28]; a desconsideração de tensões residuais (ΔG_{str}) na determinação de W^* [29]; um possível aumento no tamanho das unidades

estruturais em temperaturas abaixo de T_g [25], e a influência de heterogeneidades dinâmicas⁶ no tamanho do núcleo crítico [30].

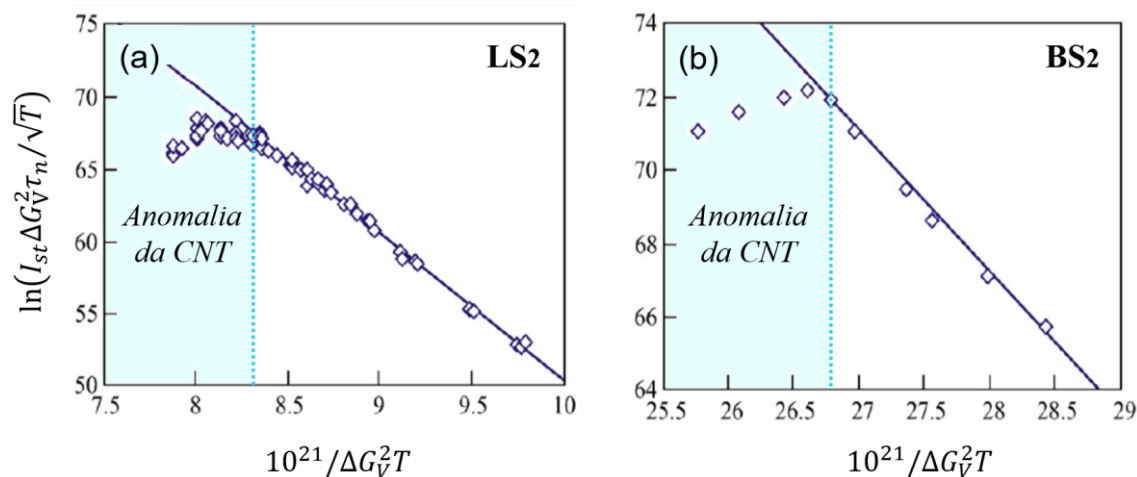


Figura 2.7 Teste linear da CNT para os vidros (a) LS₂ e (b) BS₂. A suposta anomalia da CNT se observa em temperaturas inferiores a T_{max} . Nos dois casos foi utilizado o tempo de indução intrínseco na nucleação (τ_n) como aproximação do mecanismo de difusão, o significado desse parâmetro será introduzido na subseção 2.4.2. Gráficos adaptados de [29].

No entanto, a discussão ao redor da origem da anomalia da CNT continua vigente, pois de acordo com os estudos mencionados, dita anomalia não é explicada por fatores como a avaliação de D pelo inverso de η , a formação de fases metaestáveis no começo da nucleação ou a desconsideração de ΔG_{str} na determinação de W^* , enquanto as outras hipóteses, embora plausíveis, estão limitadas a análises teóricas sem verificação experimental.

2.3.4 Hipótese Alternativa Sobre a Anomalia da CNT em Baixas Temperaturas

Com o propósito de responder à pergunta sobre a origem da anomalia da CNT para melhorar a capacidade preditiva desta teoria, nós assumimos neste trabalho

⁶ As heterogeneidades dinâmicas se referem às diferenças no movimento das unidades estruturais em diferentes regiões do LSR, gerando amplas distribuições nas taxas e tempos de relaxação. Em termos mais precisos como apontado em (berthier2011), as heterogeneidades dinâmicas implicam a existência de flutuações espaciais transientes no comportamento dinâmico local do LSR.

a hipótese alternativa de que a sua origem pode ser devida a um artefato experimental, por causa do desenvolvimento de tratamentos térmicos por tempos muito curtos abaixo de T_{max} que levam à subestimação de I_{st} ao não garantir a condição de regime estacionário desse parâmetro. Esta hipótese foi originalmente sugerida por Edgar D. Zanotto no *Glass and Optical Material Division* (GOMD) em 2018 em San Antonio – Estados Unidos [31], e testes iniciais foram reportados um ano depois por Cassar [59] e Ramírez [60] no *International Congress on Glass* (ICG) em 2019 em Boston – Estados Unidos. Recentemente esta hipótese encontrou suporte experimental nas publicações [32] e [33].

Não obstante, novos testes precisaram ser desenvolvidos para validar esta hipótese, pois em [32] apenas foram analisados dados da literatura, o que provavelmente levou a que a hipótese não fosse definitivamente corroborada em dois ($BaSi_2O_5$ e $Na_4CaSi_3O_9$) dos seis ($Li_2Si_2O_5$ /três lotes diferentes, $BaSi_2O_5$, $Na_4CaSi_3O_9$, e $Na_2Ca_2Si_3O_9$) conjuntos de dados analisados, enquanto em [33] a hipótese foi verificada para um único vidro ($Ba_5Si_8O_{21}$), e em uma única temperatura (948 K) 50 K abaixo da T_{max} (~998 K) desse sistema.

Além da avaliação da hipótese acima mencionada, nesta pesquisa foram minimizadas ou eliminadas outras possíveis fontes de erro que podem acentuar a anomalia da CNT, entre elas: a falta de verificação da homogeneidade química dos vidros utilizados; o uso de amostras e de dados de propriedades de difusão provenientes de diferentes lotes de vidro; e a falta de correções estereológicas na determinação da densidade numérica de cristais, que pode aumentar ainda mais a subestimação de I_{st} . Devido à sua importância para uma correta avaliação da CNT, alguns desses fatores serão descritos em maior detalhe na próxima seção.

2.4 Requerimentos para uma Avaliação Apropriada da CNT

2.4.1 Homogeneidade

A nucleação de cristais em vidros pode ser homogênea ou heterogênea. O primeiro caso corresponde à situação em que qualquer elemento de volume tem a mesma probabilidade de gerar um núcleo cristalino. Esta característica obedece a um processo estocástico [3], do qual a homogeneidade é uma propriedade intrínseca. Já a nucleação heterogênea acontece em regiões energeticamente favoráveis, tais como defeitos internos (bolhas, trincas), ou elementos externos (impurezas, partículas de pó) presentes na matéria prima ou incorporados nela durante o processo de síntese do vidro [3], [45]. Entre outros fatores favorecendo uma nucleação não uniforme encontram-se as flutuações na distribuição de elementos químicos na matriz vítrea. Alguns fatores produzindo essas flutuações podem ser uma mistura incompleta dos reagentes antes do processo de fusão, a alta viscosidade dos líquidos formadores de vidro dificultando a sua mistura, e o uso de componentes com densidades muito diferentes, como no caso dos silicatos de bário e chumbo [42].

Quando um vidro é parcialmente cristalizado é possível estabelecer, pelo menos em termos qualitativos, o seu caráter homogêneo ou heterogêneo a partir da observação do padrão de distribuição dos cristais na matriz vítrea. Este padrão pode ser aglomerado, aleatório/homogêneo⁷, ou periódico, como ilustrado nas Figuras 2.8 (a), (b) e (c), respectivamente. Em consequência, a análise estatística da distribuição de cristais em amostras parcialmente cristalizadas constitui uma alternativa prática para avaliar quantitativamente a homogeneidade em vidros.

⁷ Nesta pesquisa os conceitos de aleatoriedade e homogeneidade são utilizados como sinónimos. Contudo, a homogeneidade é uma das duas propriedades que um sistema deve cumprir para ser considerado aleatório ou estocástico.

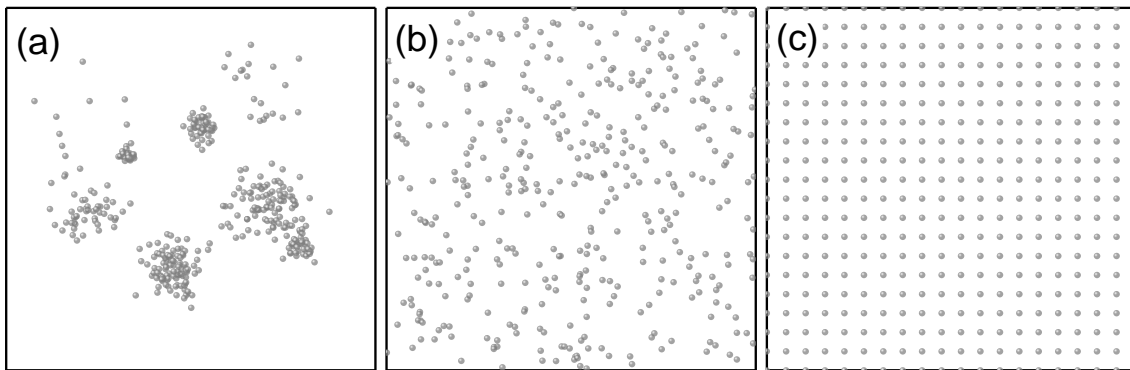


Figura 2.8 Distribuições simuladas em 2D mostrando um padrão (a) aglomerado, (b) aleatório, e (c) periódico de cristais esféricos. Cada quadrado de 100×100 , em unidades arbitrárias (u.a) contém um total 400 cristais. As simulações das três distribuições foram geradas através do software livre de programação Python, com ajuda das bibliotecas Matplotlib [61] e Scikit-learn [62].

Dita análise pode ser feita através da comparação entre a distância média dos vizinhos próximos de uma distribuição de cristais experimental (\bar{r}) e de uma distribuição aleatória de referência (\bar{r}_E). Esta ideia está baseada no índice de agregação ou índice- R , derivado de maneira independente por Hertz em 1909 [63] e por Clark e Evans em 1954 [64] no contexto de estudos de ecologia. O índice- R é definido segundo a seguinte relação [64], [65]:

$$R = \frac{\bar{r}}{\bar{r}_E} \quad (2.16)$$

A distribuição de referência ou esperada representa o caso ideal em que a distribuição experimental é perfeitamente aleatória ou estocástica. Nessa situação duas propriedades devem ser satisfeitas: 1) a densidade numérica de cristais é independente da área analisada (princípio de homogeneidade), e 2) o surgimento de um novo cristal no espaço é independente dos outros (princípio de independência). A propriedade 1) implica que não há sítios preferenciais para o surgimento de um núcleo na matriz vítrea, enquanto a propriedade 2) implica que a nucleação em uma região não afeta a nucleação em outra região. O anterior é válido para a cristalização estequiométrica, onde a composição química do vidro e do cristal é igual, entre algumas das composições com estas características se encontram: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$, e

$\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{Ba}_2\text{O}_3$ [45]. Uma distribuição com essas propriedades obedece à estatística de Poisson, cuja função de distribuição de probabilidade em um espaço de duas dimensões se define como [65]:

$$P\{N(A) = n\} = \frac{\bar{N}^n}{n!} \exp^{-\bar{N}} \quad (2.17)$$

onde N é o número de cristais que corresponde a um inteiro não negativo n , tal que $n = 0, 1, 2, \dots$, $\bar{N} = \rho A$ é o número médio de cristais em uma área A onde a distribuição é observada, e ρ é o número de cristais por unidade de área. A partir da equação (2.17), é possível derivar a expressão correspondente a \bar{r}_E na equação (2.16) [64]. Para tal fim, será assumida uma população de cristais aleatoriamente distribuídos em uma superfície composta por dois círculos concêntricos, como mostra a Figura 2.9.

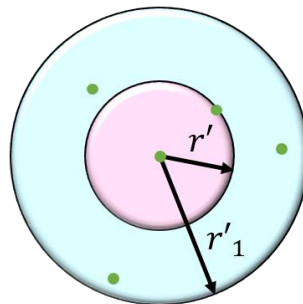


Figura 2.9 Representação hipotética de cristais distribuídos aleatoriamente numa superfície composta por dois círculos concêntricos. O círculo interno em cor rosa tem um raio r' , e o externo em cor ciano um raio r'_1 .

De acordo com a equação (2.17) a probabilidade de achar n cristais dentro do círculo rosa de raio r' na Figura 2.9 é:

$$P(n)_1 = \frac{(\rho\pi r'^2)^n}{n!} \exp^{-\rho\pi r'^2} \quad (2.18)$$

De maneira similar, a probabilidade de achar n cristais no anel verde entre os círculos concêntricos da Figura 2.9 corresponde a:

$$P(n)_2 = \frac{(\rho\pi(r'^2 - r_2'^2))^n}{n!} \exp^{-\rho\pi(r'^2 - r_2'^2)} \quad (2.19)$$

A probabilidade para a distância r' ao primeiro vizinho de um cristal n pode ser derivada de acordo com:

$$P(r') = P(n = 0)P(n > 0) \quad (2.20)$$

Na Figura 2.9 $P(n = 0)$ indica que o círculo de raio r' está vazio, e $P(n > 0)$ indica que os cristais se encontram no anel. Calculando essas duas probabilidades a equação (2.20) se transforma em:

$$P(r) = \exp^{-\rho\pi r'^2} (1 - \exp^{-\rho\pi(r'^2 - r_2'^2)}) \quad (2.21)$$

Expandindo $(1 - \exp^{-\rho\pi(r'^2 - r_2'^2)})$ na equação (2.21) em series de Taylor se chega em:

$$P(r) = 2r\rho\pi \exp^{-\rho\pi r'^2} \quad (2.22)$$

A equação (2.22) corresponde à função de distribuição de probabilidade de Weibull cujo valor esperado \bar{r}_E está dado por [64]:

$$\bar{r}_E = \frac{1}{2\sqrt{\rho}} \quad (2.23)$$

Assim, dada a definição do índice- R pela equação (2.16) e conhecendo \bar{r} e \bar{r}_E (equação (2.23)), é possível determinar quão afastada se encontra uma distribuição experimental da sua correspondente distribuição homogênea ou esperada. O índice- R cuja variância é dada por $\text{var}(R) = 0.2732/\bar{N}$ [66], pode assumir valores entre 0 e 2,149 [64]. O limite inferior ($R = 0$) corresponde a uma aglomeração perfeita, onde todos os cristais têm as mesmas coordenadas, neste caso $\bar{r} = 0$. Assim um índice- R próximo de zero está associado a um padrão de cristais similar ao padrão aglomerado mostrado na Figura 2.8(a).

De outra parte, o limite superior ($R = 2,149$) indica uma periodicidade perfeita, que corresponde a uma distribuição hexagonal de cristais numa região também hexagonal onde a distância entre cristais é maximizada, como se representa de maneira aproximada na Figura 2.8(c). No Apêndice A é apresentada uma dedução simples para chegar no valor 2,149. Por fim, para uma distribuição perfeitamente aleatória, o padrão da distribuição é similar ao da Figura 2.8(b), e $R = 1$, pois neste caso $\bar{r} = \bar{r}_E$. Pelo anterior os padrões aglomerados e periódicos da Figura 2.8 correspondem a distribuições não homogêneas, enquanto o padrão aleatório é característico de uma distribuição homogênea. Os padrões aglomerado e periódico da Figura 2.8 não são homogêneos pois não satisfazem a propriedade 2) de uma distribuição aleatória. De outra parte, a propriedade 1) é satisfeita nas distribuições periódicas, as quais apresentam uma densidade constante de cristais em diferentes regiões do sistema com a mesma área, e em diferentes subáreas. Pelo contrário, no caso das distribuições aglomeradas a propriedade 1) não é usualmente satisfeita porque a densidade numérica de cristais/pontos tem uma tendência a mudar quando áreas de um mesmo tamanho são inspecionadas em diferentes regiões do sistema analisado, ou quando diferentes subáreas são consideradas. Uma distribuição aglomerada de cristais pode acontecer, por exemplo, pela presença de cristais pré-formados na matriz vítrea que favorecem a formação de cristais “satélites” ao seu redor, como sugerido em [67]. Já uma distribuição periódica, pode ser induzida através de tratamentos térmicos guiados localmente na matriz vítrea, utilizando lasers [68]–[70], por exemplo.

2.4.2 Nucleação Transiente e Estacionaria

A taxa de nucleação (I) é determinada experimentalmente através da derivada da densidade numérica de cristais em relação ao tempo ($I = dN_V(t)/dt$) [3], [50]. Como se mostra na Figura 2.10(a), I varia com o tempo antes de atingir um valor constante.

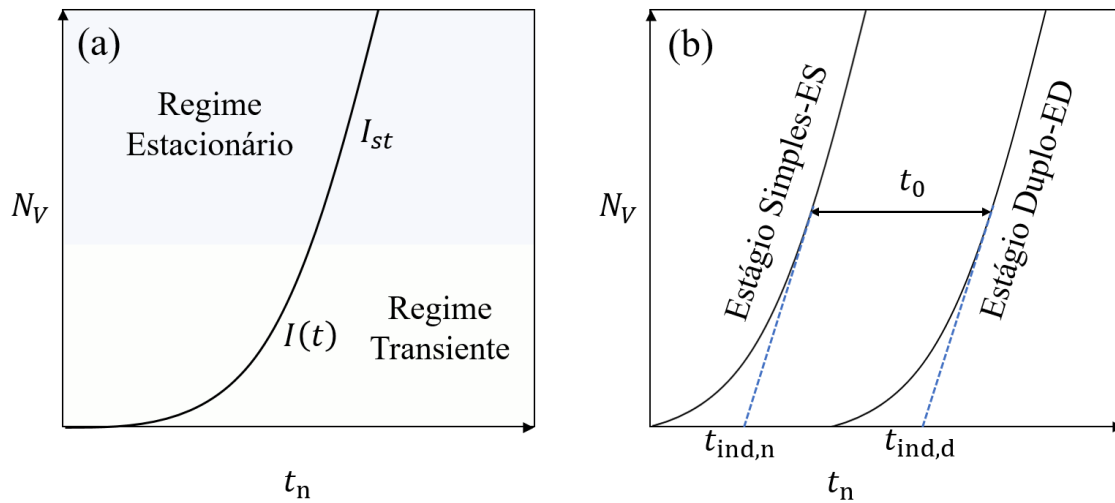


Figura 2.10 Representação esquemática da curva $N_V(t_n)$, indicando: (a) as regiões de nucleação de estado transiente (I_t) e estacionário (I_{st}), e (b) as curvas características obtidas a partir de um tratamento de estágio simples (ES) ou de estágio duplo (ED). Onde $t_{ind,n}$ e $t_{ind,d}$ são os tempos de indução em um experimento ES e ED, respectivamente. O tempo t_0 corresponde a um deslocamento no tempo na curva de um tratamento de ES por causa do tratamento em T_d .

Este comportamento origina duas regiões, uma caracterizada por uma taxa de nucleação transiente (I_t) ou dependente do tempo, e outra correspondente a uma taxa de nucleação estacionária (I_{st}) ou independente do tempo [3], [50]. O regime transiente nas curvas de $N_V(t)$ é uma consequência da evolução na distribuição do tamanho inicial dos núcleos cristalinos, quando essa distribuição atinge um valor estável para uma certa temperatura de análise a taxa de nucleação se torna constante. Entre os procedimentos experimentais para obter as curvas de $N_V(t)$ se encontram: o tratamento térmico de estágio simples (ES), e o tratamento térmico de estágio duplo (ED) ou método de Tammann [3], [19].

Em um experimento de ES as amostras são expostas a uma temperatura de nucleação (T_n) durante um determinado tempo (t_n), e posteriormente são resfriadas à temperatura ambiente com a finalidade de induzir a formação de núcleos cristalinos. Por outro lado, em um experimento de ED, a amostra é submetida a uma temperatura de desenvolvimento (T_d) além da T_n , durante um tempo (t_d), tal que $T_d > T_n$, e $t_d < t_n$ (usualmente). Com o tratamento térmico adicional em T_d se busca favorecer o crescimento dos núcleos críticos até tamanhos que possam ser detectados por meio de alguma técnica de

microscopia. T_n e T_d devem ser escolhidos cuidadosamente, garantindo que $I(T_d) \ll I(T_n)$, e $U(T_d) \gg U(T_n)$ [3], onde U é a taxa de crescimento.

O comportamento das curvas geradas com ambos os métodos é representado na Figura 2.10(b), onde se observam três tempos característicos: o tempo de indução na nucleação ($t_{ind,n}$), o tempo de indução no desenvolvimento ($t_{ind,d}$) e o tempo de incubação (t_0). Tanto $t_{ind,n}$ quanto $t_{ind,d}$ estão relacionados ao tempo de indução intrínseco para a nucleação (τ_n) que corresponde ao tempo necessário para que o sistema atinja o regime estacionário [3]. Entretanto, t_0 é o tempo necessário para que um núcleo estável formado na T_n atinja o tamanho crítico da T_d em um experimento de ED [71], segundo o esquema da Figura 2.10(b), $t_0 = 0$ para um experimento de ES e $t_i \neq 0$ para um experimento de ED.

Para muitos sistemas de interesse a taxa de crescimento de cristais associada à faixa de T_n , onde se apresentam as taxas de nucleação mensuráveis, não é suficientemente alta para o desenvolvimento de núcleos até tamanhos que possam ser detectados facilmente em um microscópio óptico, por exemplo. Por esta razão o método ED é mais utilizado que o método de ES. Não obstante, como se observa na Figura 2.10(b) o método de ED superestima o valor de $t_{ind,n}$ deslocando-o para $t_{ind,d}$ por uma quantidade correspondente a t_0 . Este deslocamento, assim como o valor de τ_n , são dependentes tanto de T_n quanto de T_d [71], já que segundo as equações (2.5) e (2.6), r^* e W^* dependem inversamente da temperatura através de $\Delta G_V \propto T - T_m$, e em consequência alguns núcleos desenvolvidos em T_n terão um r^* menor do que o r^* dos núcleos desenvolvidos em T_d , tornando-se instáveis nesta nova temperatura e sendo dissolvidos na matriz vítrea. Desta forma, o sistema atinge o regime estacionário em um tempo maior [71]. Como esquematizado na Figura 2.10(b) e demonstrado por alguns trabalhos, T_d pode ter uma influência significativa no valor de τ_n , mas não afeta o valor de I_{st} [71]. Um dos modelos geralmente usados para descrever a cinética da nucleação transiente foi desenvolvido por Kashchiev [72], [73], e corresponde à seguinte expressão:

$$\frac{N_V(t)}{I_{st}\tau_n} = \frac{t - t_0}{\tau_n} - \frac{\pi^2}{6} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(\frac{-m^2(t - t_0)}{\tau_n}\right) \quad (2.24)$$

A relação entre τ_n , $t_{\text{ind,d}}$, e t_0 no modelo de Kaschiev vem dada por [73], [74]:

$$\tau_n = \frac{6}{\pi^2} (t_{\text{ind,d}} - t_0) \quad (2.25)$$

A equação (2.24) é válida apenas para $t > t_0$.

2.4.3 Critério do Estado Estacionário

Como se observa na Figura 2.11(a), tratamentos térmicos desenvolvidos por tempos muito curtos podem levar à estimação de um I_{st} “aparente” no regime transiente que na verdade corresponde a um I_t , subestimando o valor “real” de I_{st} associado ao regime estacionário. Em vista disso, é importante estabelecer um critério que defina o tempo necessário para que N_V atinja um valor constante de I ou em outras palavras I_{st} , uma vez que o uso e a validade da CNT impõem esta condição. Em termos gerais, este tempo dependerá da T_n utilizada, sendo que para $T_n < T_g$ o sistema tardará muito mais em alcançar um valor constante da taxa de nucleação em comparação a tratamentos térmicos desenvolvidos em $T_n > T_g$.

Uma forma de estabelecer este critério é através da derivada da equação (2.24) relativa a t . Este procedimento permite obter um gráfico normalizado da taxa de nucleação ($I(t)/I_{st}$) para visualizar quão próximo o sistema se encontra do regime estacionário, como se mostra na Figura 2.11(b). De acordo com a Figura 2.11(b) a taxa de nucleação tem um comportamento assintótico, isso significa que ela se aproxima mas nunca atinge o valor de I_{st} . Apesar disso, $I(t)$ corresponde a $\sim 93\%$ de I_{st} em $(t - t_0)/\tau_n = 3,3$, um valor que pode ser utilizado como um critério razoável para definir o regime estacionário da taxa de nucleação.

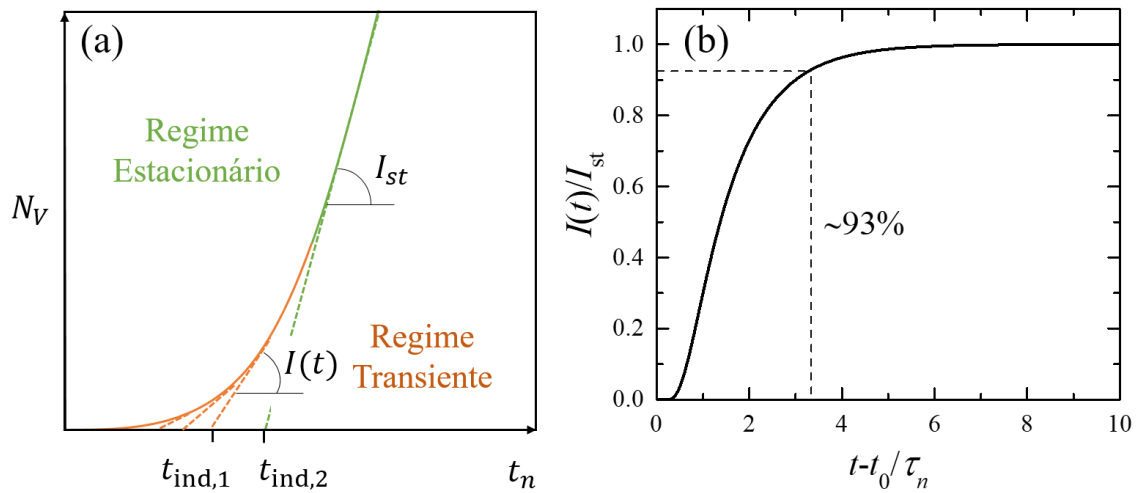


Figura 2.11 (a) Densidade numérica de cristais (N_V) em função do tempo de nucleação (t_n) mostrando a transição entre o regime transiente da taxa de nucleação (I_t) e a condição estacionária (I_{st}) para uma mesma temperatura de nucleação (T_n), com $t_{ind,1} < t_{ind,2}$, e $I_t < I_{st}$, e (b) taxa de nucleação reduzida ($I(t)/I_{st}$), em função do tempo reduzido ($t - t_0/\tau_n$) obtida a partir da equação (24).

Este critério utilizado pela primeira vez em [32] foi implementado também neste trabalho. Na prática, o ajuste da equação (2.24) aos dados experimentais de N_V não permite obter valores precisos de t_0 , nesses casos t_0 pode ser determinado de maneira aproximada a partir da seguinte relação [19], [71]:

$$t_0(T_n, T_{eff}) = \int_{r^*(T_n)}^{r^*(T_{eff})} \frac{dr}{U(T_n)} \quad (2.26)$$

onde $U(T_n)$ é a taxa de crescimento dos cristais em T_n , e $r^*(T_n)$ e $r^*(T_{eff})$ representam o tamanho crítico dos núcleos em T_n e em uma temperatura efetiva T_{eff} , respectivamente, tal que $T_n \leq T_{eff} \leq T_d$. Para um experimento de ED, $r^*(T_{eff})$ vem dado por [19], [71]:

$$r^*(T_{eff}) = r^*(T_n) + \int_{T_n}^{T_d} \frac{dr^*}{dT} dT \exp\left(-\frac{1}{q_{T_d}} \frac{dT}{d\tau_n}\right) \quad (2.27)$$

Na equação (2.27), dois limites podem ser considerados com respeito à taxa de aquecimento na temperatura de desenvolvimento (q_{T_d}). Para $q_{T_d} \rightarrow 0$ o termo exponencial se faz zero e $r^*(T_{eff}) = r^*(T_n)$, já para $q_{T_d} \rightarrow \infty$ o termo exponencial se aproxima da unidade, e $r^*(T_{eff}) = r^*(T_d)$. Assumindo essas possibilidades na equação (2.27), se chega, respectivamente, em $t_0 = 0$, e na seguinte relação [19], [24], [71]:

$$t_0(T_d, T_n) = \frac{r^*(T_d) - r^*(T_n)}{U(T_n)} \quad (2.28)$$

Na equação (2.28) $r^*(T_d)$ e $r^*(T_n)$ podem ser estimados a partir da equação (2.5) dados os valores de σ e de ΔG_V para T_d e para T_n . Para discernir entre um e outro caso uma taxa de aquecimento crítica q_c pode ser definida como [71]:

$$\frac{1}{q_c} \frac{dT}{d\tau_n} = 1 \quad (2.29)$$

a qual pode ser comparada com a q_{T_d} experimental. Desta forma, se $q_{T_d} \ll q_c$, se cumpre a primeira condição ($t_0 = 0$), e se $q_{T_d} \gg q_c$ se cumpre a segunda (equação (2.29)).

2.4.4 Aproximações Para o Coeficiente de Difusão D

2.4.4.1 Via Viscosidade

A viscosidade (η) é uma propriedade característica inerente dos fluidos que permite quantificar a sua resistência às deformações graduais produzidas por tensões de cisalhamento ou de tração. Sua unidade no S.I. corresponde ao Pascal segundo (Pa s) [75]. A viscosidade é uma função contínua da temperatura ($\eta(T)$), e no caso dos vidros esta dependência tem grande relevância, pois ela

influencia diretamente os processos cinéticos (relaxação, transição vítrea, velocidade de cristalização, etc.) cuja compreensão é necessária para uma completa caracterização nestes materiais. Os líquidos formadores de vidro se distinguem de outros fluídos, entre outras coisas, porque a sua viscosidade pode variar até 14 ordens de grandeza com a temperatura, permitindo definir diferentes faixas de processamento, associadas aos pontos de: fusão ($\eta \sim 10$ Pa s), trabalho ($\eta \sim 10^3$ Pa s), amolecimento ($\eta \sim 10^6$ Pa s), recozimento ($\eta \sim 10^{12}$ Pa s), e deformação ($\eta \sim 10^{13}$ Pa s) [75].

Alguns parâmetros derivados a partir da relação $\eta(T)$ podem ser utilizados para diferenciar um vidro de outro. Um deles é o índice de fragilidade (m) proposto por Angell [76], que classifica os vidros em fortes e frágeis, segundo a curva de $\log_{10}(\eta)$ vs a temperatura reduzida ($T_{g,12}/T$) se aproxime ou afaste de um comportamento arrheniano, respectivamente [75]. Dessa forma, m é um indicativo da sensibilidade estrutural do líquido ao aumento de T . A classificação entre vidros fortes e frágeis é esquematizada na Figura 2.12(a), onde $T_{g,12} / T_g = 1$ representa a temperatura para a qual a viscosidade do material é 10^{12} Pa s, e η_∞ é a viscosidade assintótica em uma temperatura infinita. O índice m é determinado a partir da seguinte expressão [75]:

$$m = \left. \frac{\partial \log_{10}(\eta(T))}{\partial (T_{g,12}/T)} \right|_{T=T_{g,12}} \quad (2.30)$$

Em termos gerais a mudança na concavidade das curvas $\eta(T)$ corresponde a um aumento progressivo da força de ligação, indo desde ligações fracas de Van-der-Waals em fluídos frágeis, até ligações fortes de tipo covalente em fluídos fortes [77]. Abaixo da T_f os líquidos se encontram em uma situação de não equilíbrio, pois nesta região $\tau_K \gg t$ (vide seção 2.1). Isto faz com que a viscosidade apresente um comportamento arrheniano ou isoestrutural, como representado pela linha tracejada no esquema da Figura 2.12(b). Se tempo suficiente é fornecido ao sistema, a viscosidade mudará gradualmente desde a condição isoestrutural em direção à viscosidade de equilíbrio, como se indica através da seta na Figura 2.12(b) [77].

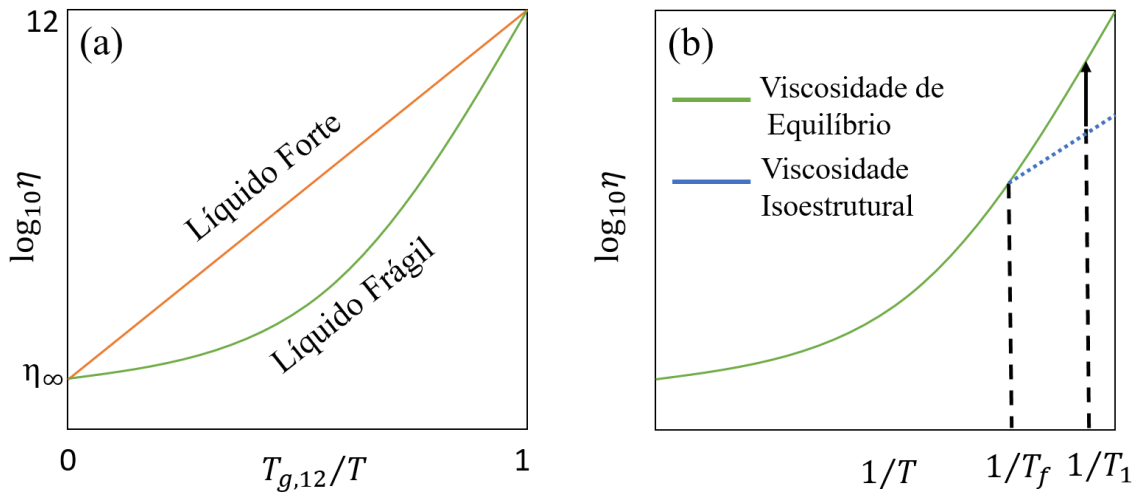


Figura 2.12 Representações esquemáticas da viscosidade ($\log_{10} \eta$) em função da temperatura reduzida ($T_{g,12}/T$), e do inverso da temperatura ($1/T$), mostrando: (a) um vidro forte (comportamento arrheniano) e um vidro frágil (comportamento não arrheniano), segundo a definição de Angell [76], e (b) as viscosidades de equilíbrio e isoestrutural abaixo de T_f . A seta indica a direção da relaxação estrutural desde a curva de não-equilíbrio até a curva de equilíbrio.

A primeira tentativa na descrição da dependência $\eta(T)$ corresponde ao modelo de Frenkel-Andrade, o qual assume que a viscosidade pode ser expressa em termos de uma energia de ativação constante (E), de acordo com [78]:

$$\eta(T) = \eta_\infty \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.31)$$

onde R é a constante dos gases ideais. Contudo, este modelo está limitado a temperaturas acima de T_m e abaixo de T_g onde o comportamento de $\eta(T)$ é principalmente arrheniano. A falha do modelo de Frenkel-Andrade para temperaturas intermediárias entre T_m e T_g , motivou o desenvolvimento de outros modelos. Entre os mais conhecidos se encontram: o modelo de Vogel–Fulcher–Tammann–Hesse (VFTH) [79], o modelo de Adam–Gibbs (AG) [80], o modelo de Avramov–Milchev (AM) [81], e o modelo de Mauro–Yue–Ellison–Gupta–Allan (MYEGA) [82]. As equações de cada um desses modelos são listadas de forma simplificada, e na ordem, a seguir:

$$\log_{10}\eta = A_1 + \frac{B_1}{T - C_1} \quad (2.32)$$

$$\log_{10}\eta = A_2 + \exp\left(\frac{B_2}{TS_c(T)}\right) \quad (2.33)$$

$$\log_{10}\eta = A_3 + \left(\frac{B_3}{T}\right)^{C_3} \quad (2.34)$$

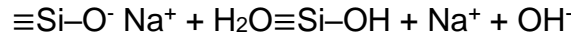
$$\log_{10}\eta = A_4 + \frac{B_4}{T} \exp\left(\frac{C_4}{T}\right) \quad (2.35)$$

onde A , B , e C , com os subscritos 1 a 4, são os parâmetros de ajuste, e $S_c(T)$ é a entropia configuracional. Embora o modelo VFTH da equação (2.32) ofereça uma boa descrição de $\eta(T)$ em temperaturas intermediárias, tem a limitação de gerar uma descontinuidade em $T = C_1$ que não é compatível com as observações experimentais. De outra parte, o modelo AG representado na equação (33) relaciona a energia de ativação do fluxo viscoso com $S_c(T) = \Delta C_p \ln(T/T_2)$, e assume que acima de T_g as moléculas têm a possibilidade de acessar a diferentes estados configuracionais com diferentes energias [75], [77], [78]. Em contraste, abaixo de T_g estas se encontram restringidas a um único estado configuracional [75], [77], [78]. O modelo de AG também apresenta uma descontinuidade devido à definição de $S_c(T)$ utilizada quando $T = T_2$. O modelo AM indicado na equação (2.34) assume que existe uma distribuição de barreiras de energia dependente da entropia total e não somente da entropia configuracional como no modelo de AG [75], [77], [78]. Por fim, o modelo MYEGA da equação (2.35) está baseado no modelo AG, mas neste caso $S_c(T)$ tem uma definição diferente, associada aos graus de liberdade topológica que cada átomo pode acessar [75], [77], [78]. A equação (2.35) pode ser reescrita em termos dos parâmetros η_∞ , T_{12} , e m com significado físico, de acordo com:

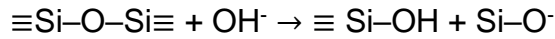
$$\log_{10} \eta(T) = \log_{10}(\eta_{\infty}) + \frac{T_{12}}{T} [12 - \log_{10}(\eta_{\infty})] \exp \left[\left(\frac{m}{12 - \log_{10}(\eta_{\infty})} - 1 \right) \left(\frac{T_{12}}{T} - 1 \right) \right] \quad (2.36)$$

onde η_{∞} , T_{12} , e m representam a viscosidade extrapolada no limite de uma temperatura infinita, a temperatura onde a viscosidade de cisalhamento é 10^{12} Pa s ($T_{12} \sim T_g$), e a fragilidade (equação (2.30)), respectivamente. Além da dependência com a temperatura a viscosidade também apresenta uma dependência com a concentração da água [36], [37], [83] e a composição [35], [84]. Como mostrado nessas referências um aumento na concentração da água, e na concentração de modificadores de rede tem um efeito despolimerizador, que leva à formação de NBO na rede (vide subseção 2.1.1) e em consequência a uma diminuição da viscosidade e um aumento em I . O efeito da água pode ser analisado para a composição $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ através das seguintes reações [75], [85]:

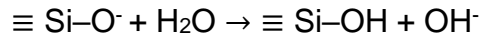
1. Reação entre a água e um NBO:



2. O íon hidroxilo (OH^-) formado reage com um BO:



3. A ligação forte entre $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ é quebrada criando um NBO. Finalmente o $\text{Si}-\text{O}^-$ pode reagir com outra molécula de água:



Na prática o parâmetro D da equação (2.13) é usualmente estimado a partir do coeficiente de difusão para o fluxo viscoso (D_{η}), o qual, segundo a equação de Einstein-Eyring [86], [87] corresponde a:

$$D_{\eta}(T) = \frac{k_B T}{d_0 \eta(T)} \quad (2.37)$$

Substituindo a equação (2.37) na equação (2.13) se chega em:

$$I_{st}(T) = \frac{\sqrt{\sigma_{\eta} k_B T}}{d_0^5 \eta(T)} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{\eta}^3}{3k_B \Delta G_V^2(T)}\right) \quad (2.38)$$

Na aproximação $D = D_{\eta}$ é assumido que a mobilidade das unidades estruturais no processo de nucleação é igual à sua mobilidade no caso do escoamento viscoso. Uma das vantagens associada ao uso de D_{η} é a possibilidade de medir a viscosidade de equilíbrio diretamente.

2.4.4.2 Difusividade Via Crescimento

O crescimento de cristais acontece espontaneamente logo após a formação de um núcleo crítico. Durante este processo uma unidade estrutural é incorporada na superfície do cristal gerando um incremento no seu tamanho. Os diferentes modelos sobre o crescimento de cristais estão baseados em diferentes considerações sobre a estrutura da interface cristal/LSR. Entre os principais modelos se encontram [57], [88]:

- **Crescimento Normal:** A interface entre o cristal e o LSR é irregular, configurando um espaço com uma alta concentração de sítios de crescimento. Neste caso, as unidades estruturais podem se aderir a qualquer sítio disponível devido à ausência de sítios preferenciais, gerando um crescimento contínuo do cristal.
- **Crescimento por Discordâncias em Hélice:** A interface entre o cristal e o LSR é lisa, mas existem imperfeições como discordâncias em hélice que favorecem o acoplamento de novas unidades estruturais, permitindo o crescimento periódico do cristal camada por camada.
- **Crescimento Superficial ou 2D:** A interface entre o cristal e o LSR é lisa e sem imperfeições. O crescimento ocorre pela formação de núcleos 2D sobre a superfície de cristais primários que crescem lateralmente.

Os três modelos supõem que a liberação de calor latente durante a cristalização não altera substancialmente a temperatura na interface cristal/LSR, essa suposição é razoável pois em [89] foi mostrado que a correção da temperatura na interface tem pouca influência em temperaturas abaixo da temperatura associada à máxima taxa de crescimento. Por outro lado, no caso de vidros estequiométricos se assume que os reordenamentos das unidades estruturais acontecem na região cristal/LSR sem precisar da difusão de longo alcance [57], dessa forma o rearranjo interfacial seria o principal responsável pelo crescimento dos cristais. Os modelos de crescimento normal e por discordâncias em hélice descrevem satisfatoriamente o processo de crescimento no caso de vidros óxidos [57], [89]–[91], a equação associada a esses modelos está dada por [44], [57]:

$$U(T) = \frac{f_U(T)D_U}{4d_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_V(T)d_0^3}{k_B T}\right) \right] \quad (2.39)$$

onde D_U é o coeficiente cinético que controla a taxa de transporte das unidades estruturais, e f_U é a fração de sítios disponíveis na interface cristal/LSR nos quais estas podem se acoplar ou desacoplar. No modelo de crescimento normal $f_U = 1$, já no modelo por discordâncias em hélice $f_U \sim T_m - T / 2\pi T_m$. Por outro lado, o modelo de crescimento superficial vem dado pela seguinte equação [44], [57]:

$$U(T) = C \frac{D_U}{d_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{B}{T\Delta G_V(T)}\right) \quad (2.40)$$

com $B = \pi d_0 \sigma^2 / \beta' k_B$, onde β' é um fator que depende do tamanho dos cristais secundários ou 2D relativo ao tamanho dos cristais primários, $\beta' = 1$ para cristais pequenos, e $\beta' = 1/3$ para cristais grandes [44], [57]. No primeiro caso $C = d_0 N_u A_0$, e no segundo $C = \left(\sqrt[3]{\pi N_u d_0^{1.6}} / \Gamma^{1.3} \right) [1 - \exp(-\Delta G_V d_0^3 / k_B T)]^{0.6}$, onde N_u é o número de moléculas por unidade de superfície, A_0 é a área da interface, e Γ é a função gama [44], [57]. Quando os cristais primários são maiores que os cristais 2D crescendo sobre eles, os cristais são considerados pequenos, e quando os cristais secundários ou 2D têm tamanhos similares aos primários, os

crístais são considerados grandes [57]. O fator termodinâmico com a função exponencial nos três modelos determina a probabilidade de que uma unidade estrutural aderida à interface cristal/LSR permaneça ali ao invés de voltar para o LSR [43]. Considerando o modelo por discordâncias em hélice (equação (2.39)), o parâmetro D da equação (2.13) também pode ser estimado a partir de D_U . De acordo com a seguinte equação:

$$D_U(T) = \frac{4d_0U(T)}{f_U(T)} \frac{1}{[1 - \exp(-\Delta G_V(T)d_0^3/k_B T)]} \quad (2.41)$$

assumindo que $D = D_U$, a equação (13) pode ser reescrita como:

$$I_{st}(T) = \frac{4U(T)}{f_U(T)d_0^3} \sqrt{\frac{\sigma_U}{k_B T}} \frac{1}{[1 - \exp(-\Delta G_V(T)d_0^3/k_B T)]} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_U^3}{3k_B\Delta G_V^2(T)}\right) \quad (2.42)$$

2.4.4.3 Difusividade Via Tempo de Indução

Outra forma de aproximar D é através do tempo de indução intrínseco para a nucleação τ_n . Esta, em princípio, é considerada como uma abordagem mais rigorosa, pois se assume que quaisquer que sejam os fatores que controlam a nucleação muito provavelmente são os mesmos que controlam τ_n , visto que τ_n está diretamente associado ao regime transiente da nucleação. Desta forma se pode considerar a seguinte relação [92]:

$$D_{\tau_n}(T) = \frac{16k_B T \sigma}{3\tau_n \Delta G_V^2(T) d_0^2} \quad (2.43)$$

Assim, assumindo que $D = D_{\tau_n}$, a equação (2.13) se transforma em [19]:

$$I_{st}(T) = \frac{16\sqrt{k_B T \sigma^3}}{3\tau_n(T) \Delta G_V^2(T) d_0^6} \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3k_B T \Delta G_V^2(T)}\right] \quad (2.44)$$

Apesar disso, a determinação de D_{τ_n} carrega várias limitações, uma delas refere-se ao fato de que τ_n é determinado através de curvas de $N_V(t)$ obtidas por meio de tratamentos térmicos de ED. Desta forma τ_n depende não somente de T_n mas também de T_d , além da taxa de aquecimento entre a temperatura ambiente e T_d [71]. Esses fatores geram erros significativos na hora de extrair τ_n a partir de $t_{\text{ind,d}}$ (vide subseção 2.4.2- equação (2.25)), principalmente em altas temperaturas onde $t_{\text{ind,d}}$ é usualmente muito curto. Além disso, o valor de τ_n depende do modelo de ajuste de $N_V(t)$ utilizado. Adicionalmente, a relaxação estrutural pode ter efeitos significativos na faixa de temperaturas (abaixo de T_{max}) onde $t_{\text{ind,d}}$ pode ser medido, mascarando ainda mais o valor real de τ_n , como tem sido sugerido em trabalhos recentes [39]–[41]. Por todos esses motivos, e para evitar erros adicionais no teste da CNT, D_{τ_n} não foi considerado como aproximação para D nesta pesquisa.

2.4.4.4 Considerações Gerais dos Coeficientes D_η , D_{τ_n} e D_U

O conhecimento ao redor do coeficiente de difusão, D , que controla o processo de nucleação de cristais é um fator crítico na avaliação da CNT. Contudo, as limitações impostas pelas escalas temporais e espaciais nas que acontece o processo de nucleação tais como a definição precisa da natureza das “unidades estruturais” que difundem assim como a falta de métodos experimentais que permitam uma medição direta de D , principalmente em sistemas multicomponentes, fazem com que seja difícil determinar a propriedade mais adequada para avaliar a barreira cinética na formulação da CNT.

Uma alternativa para estimar D é através de τ_n [27], [93], mas como foi sinalado na subseção 2.4.4.3 há muitas incertezas na definição e na determinação precisa desse parâmetro e conseqüentemente do coeficiente de difusão correspondente, D_{τ_n} . Devido ao anterior, a pratica mais comum consiste em estimar D a partir de dados de η [19], [21], na medida em que a viscosidade de equilíbrio pode ser medida diretamente e com relativa facilidade. Apesar de

que $D = D_\eta$ é uma opção adequada desde um ponto de vista prático a viscosidade corresponde a um processo de difusão cooperativo no volume, entanto a dinâmica de nucleação é governada pela transferência de átomos ou moléculas através da interface do cristal/LSR. Devido à diferença conceitual entre esses dois processos (nucleação e escoamento viscoso), se espera que D_{τ_n} leve a uma aproximação mais precisa de D do que D_η . Não obstante, há resultados contraditórios na literatura em relação a esses coeficientes, fazendo difícil discernir qual dos dois é melhor.

Embora alguns autores tenham mostrado uma divergência entre D_{τ_n} e D_η [94], [95], em [96] foi sugerido que ambos os coeficientes apresentam uma dependência similar com a temperatura no intervalo em que as taxas de nucleação são mensuráveis. De qualquer forma, as limitações para obter valores precisos de τ_n a partir de dados experimentais de nucleação transiente fazem com que η seja um parâmetro muito mais acessível e preciso para estimar a difusividade, o qual explica o seu amplo uso na literatura, incluída a presente pesquisa.

Por outro lado, embora pouco utilizada, a aproximação $D = D_U$ tem mostrado resultados satisfatórios em trabalhos com vidros metálicos [97] e orgânicos [98] e recentemente em vidros silicatos [40], [41]. Desde uma perspectiva teórica a aproximação $D = D_U$ se sustenta no fato de que os processos de nucleação e o crescimento em vidros estequiométricos acontecem de maneira simultânea e são, em princípio, controlados pela transferência das unidades estruturais através da interface cristal/LSR [94], [99]. Nessa linha de raciocínio, resultados experimentais recentes para o LS2 [40] tem mostrado que abaixo de T_g , as taxas de nucleação podem atingir valores maiores do que aqueles preditos pela CNT quando se assume $D = D_\eta$ e se aproximam aos valores preditos pela CNT considerando $D = D_U$. Adicionalmente, uma análise comparativa para o 213 em [41] indica que D_U fornece uma melhor descrição da dependência temporal e isotérmica dos dados de N_V em temperaturas abaixo de T_g .

A este respeito, simulações de dinâmica molecular em líquidos simples tais como lennard-jones, BaS, Ge e ZnSe [100]–[103], tem mostrado que os coeficientes de autodifusão descrevem bem a transferência de massa através

da interface cristal/LSR durante a nucleação. Nesses trabalhos os coeficientes de difusão foram obtidos diretamente a partir das simulações sem aproximações nem procedimentos de ajuste. Para formadores de vidro mais complexos, tais como sistemas óxidos multicomponentes, a determinação direta de D através de simulações de dinâmica molecular seria altamente recomendável para finalmente resolver a dúvida ao redor da melhor aproximação de D , contudo, como foi mencionado no início desta subseção, a falta de conhecimento preciso sobre a natureza das unidades estruturais nesses sistemas complexos tem impedido tais determinações.

2.4.4.5 Energia Interfacial

O teste da CNT a partir das equações (2.38), (2.42), e (2.44) supõe que σ é independente da temperatura, segundo a aproximação da capilaridade (vide seção 2.3). Contudo, σ é uma propriedade termodinâmica e, portanto, se espera que este parâmetro dependa da temperatura. Esta dependência é um reflexo da característica difusa da interface cristal/LSR, e da ordem que se instaura gradualmente no líquido ou no vidro ao redor dessa interface [19], [104], [105]. Uma maneira de derivar esta dependência é resolvendo para σ_η , σ_U , e σ_τ , nas equações (2.38), (2.42), e (2.44), respectivamente. Como uma solução analítica da CNT com respeito a σ nessas equações não é possível, é necessário recorrer a soluções numéricas. Uma dessas soluções é sugerida por Cassar na referencia [106] em termos da função de Lambert.

A função de Lambert (W) é uma função multivalorada definida como o inverso da função $f(z) = z \exp(z)$, com z sendo um número complexo, tal que $z = W_n(z \exp(z))$, onde o subíndice n representa o *branch* em que a função é avaliada [107]. Um *branch* é uma porção do domínio de uma função multivalorada em que esta assume um único valor. Os únicos *branches* que geram um valor real da função de Lambert correspondem a $n = 0$, e $n = -1$, sendo $n = -1$ o único coerente com um aumento monotônico de σ . Reescrevendo as equações (2.38), (2.42), e (2.44) na forma [106]:

$$a\sigma^p \exp(b\sigma^v) = 1 \quad (2.45)$$

se chega na seguinte solução [106]:

$$\sigma = \left[\frac{p}{bv} W_n \left(\frac{bv}{p} a^{-\frac{v}{p}} \right) \right]^{\frac{1}{v}} \quad (2.46)$$

onde a , b , p , e v são parâmetros constantes que dependem da forma da CNT que seja considerada, como sumarizado na Tabela 2.1 para as equações (2.38), (2.42), e (2.44).

Tabela 2.1 Parâmetros a , b , p , e v das equações (2.38), (2.42), e (2.44). Os parâmetros b , e q são iguais nas três equações.

Equação	a	p	b	v
(2.38)	$\sqrt{k_B T} (I_{st} \eta d_0^5)^{-1}$	1/2		
(2.42)	$4U [I_{st} f d_0^3 \sqrt{k_B T} (1 - \exp(-\Delta G_V d_0^3 / k_B T))]^{-1}$		$-\frac{16\pi}{3\Delta G_V^2 k_B T}$	3
(2.44)	$16\sqrt{k_B T} (3I_{st} \Delta G_V^2 \tau_n d_0^6)^{-1}$	3/2		

Utilizando a solução da equação (2.46) e substituindo em ela os parâmetros a , b , p , e v da Tabela 2.1 se chega na ordem nas seguintes expressões para σ_η , σ_U , e σ_{τ_n} :

$$\sigma_\eta = \left[-\frac{k_B T \Delta G_V^2}{32\pi} W_{-1} \left(-\frac{32\pi d_0^{30}}{\Delta G_V^2} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^4 (I_{st} \eta)^6 \right) \right]^{1/3} \quad (2.47)$$

$$\sigma_U = \left[-\frac{k_B T \Delta G_V^2}{32\pi} W_{-1} \left(-\frac{32\pi d_0^{18} f^6 (k_B T)^2}{\Delta G_V^2} \left(\frac{I_{st}}{4U} \right)^6 \left(1 - \exp \left(\frac{\Delta G_V d_0^3}{k_B T} \right) \right)^6 \right) \right]^{1/3} \quad (2.48)$$

$$\sigma_{\tau_n} = \left[-\frac{k_B T \Delta G_V^2}{16\pi} W_{-1} \left(-\frac{9\Delta G_V^2 d_0^{12} \pi}{16(k_B T)^2} (I_{st} \tau_n)^2 \right) \right]^{1/3} \quad (2.49)$$

Neste trabalho, um teste da CNT através das equações (2.47) e (2.48) foi feito, já que alguns trabalhos [29] mostram que a aparente anomalia da CNT também aparece nas curvas $\sigma(T)$, como se mostra na Figura 2.13.

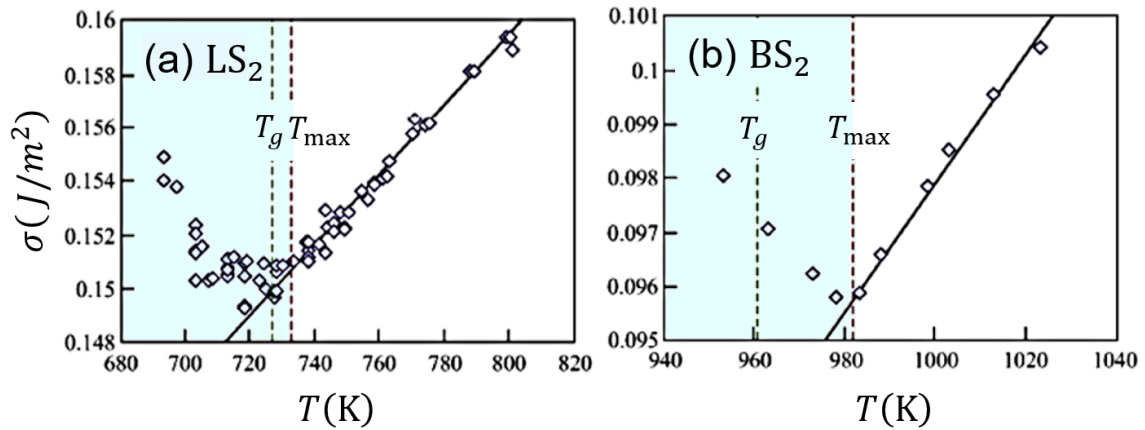


Figura 2.13 Energia interfacial em função da temperatura resultante de ajustes forçados (*force fit*) das taxas de nucleação em vidros (a) LS_2 e (b) BS_2 . Adaptado de [29].

2.5 Sistemas Escolhidos

Os vidros escolhidos neste trabalho, correspondem às composições estequiométricas⁸ do dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – LS_2 : 33,3% molar Li_2O – 66,7% molar SiO_2), e do dissilicato de bário (BaSi_2O_5 – BS_2 : 33,3% molar BaO – 66,7 % molar SiO_2). Estas composições fazem parte dos diagramas de fase binários Li_2O – SiO_2 [28], [108], e BaO – SiO_2 [109], [110] apresentados na Figura 2.14(a) e 2.14(b), respectivamente. Os vidros LS_2 e BS_2 foram escolhidos por reunirem as características que favorecem o estudo da cristalização em escalas de tempo de laboratório, entre elas uma alta viscosidade que gera taxas de cristalização relativamente baixas [18], [19], assim como uma nucleação homogênea [13]–[17], [45].

⁸ A composição da fase vítrea é igual à composição da fase cristalina precipitada. Uma composição estequiométrica é usualmente desejada nos estudos de cristalização, pois a composição química do material permanece inalterada durante a cristalização, sem a formação de um gradiente químico.

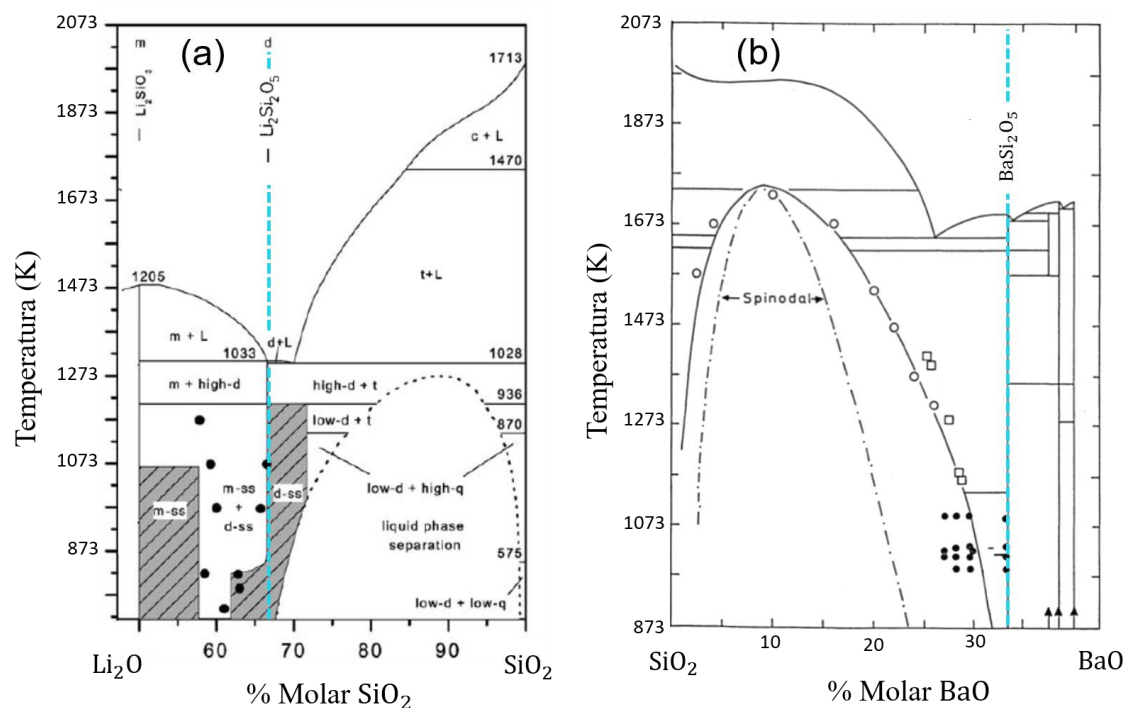


Figura 2.14 Diagramas de fase dos sistemas binários (a) $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ [108], e (b) BaO-SiO_2 [109]. As linhas tracejadas indicam a composição estequiométrica associada aos vidros LS_2 e BS_2 .

Os indícios que mostram a homogeneidade na nucleação dos vidros escolhidos se encontram em alguns resultados experimentais reportados na literatura por diversos autores. Esses resultados mostram valores similares de σ , e evidenciam a reprodutibilidade nas curvas $I(T)$, concretamente nos valores da máxima taxa de nucleação I_{\max} e de T_{\max} [30], [111], os quais acontecem entre $\sim 0.5 - 0.6T_m$. Se o BS_2 e o LS_2 apresentassem nucleação heterogênea, os I_{\max} seriam muito diferentes em cada pesquisa, pois este parâmetro é altamente dependente de σ . Um fator que favorece essa característica em alguns óxidos formadores de vidro é a sua capacidade de dissolver impurezas (exceto partículas metálicas como platina, ouro, prata e outros metais nobres), as quais propiciam uma nucleação heterogênea.

Pelo exposto anteriormente, vidros como o LS_2 e o BS_2 se constituem em sistemas adequados para testar diferentes aproximações teóricas em torno do processo de nucleação, como por exemplo a CNT. Como se observa nos diagramas de fases das Figuras 2.14 (a) e (b), para o $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ e o BaO-SiO_2 , respectivamente, uma caracterização química dos sistemas de estudo é um

aspecto crítico nos estudos concernentes ao processo de nucleação. A determinação da composição química dos vidros escolhidos permite verificar se a cristalização ocorre diretamente no LS_2 e no BS_2 , sem que aconteça o fenômeno de separação de fases líquidas característico do gap de miscibilidade presente nos diagramas de fases desses sistemas [110] ou o surgimento de outras fases cristalinas, que poderiam favorecer uma nucleação heterogênea.

2.5.1 Dissilicato de Lítio

Como se observa no diagrama de fases da Figura 2.14(a) proposto por Migge [108] o LS_2 apresenta um intervalo de fusão. Porém, esta composição é completamente líquida 1 K acima do ponto de fusão incongruente. Desta forma o ponto de fusão congruente teórico deve ser quase idêntico ao incongruente. Assim sendo, o sistema pode ser tratado como um componente com um ponto de fusão em ~ 1035 °C [3], [17].

Variações na composição do LS_2 podem levar ao surgimento de outras fases cristalinas. Se o vidro é rico em lítio (35,5 % Li_2O) a fase cristalina do metasilicato lítio (Li_2SiO_3 –LS) aparece. Se o vidro é pobre em lítio (32,5 % Li_2O) um gap de miscibilidade se desenvolve levando ao fenômeno de separação de fases líquidas indicado na Figura 15(a) [3], [110].

Ainda hoje existe uma controvérsia sobre qual fase nucleia primeiro, se o LS_2 ou o LS. Esta discussão é relevante pois se o LS tiver uma energia interfacial menor que a fase estável, nuclearia primeiro e agiria como um sítio de nucleação preferencial ou heterogêneo do LS_2 . Alguns estudos [28], [112] apontam que ambas fases (LS_2 e LS) se formam simultaneamente nos estágios iniciais do processo de nucleação, e que na medida em que o tempo de tratamento e a fração cristalizada aumentam, o número de cristais de LS diminui. Em geral, essas pesquisas concluem que a precipitação da fase metaestável LS não afeta a nucleação da fase estável LS_2 .

No LS_2 , as taxas de nucleação podem ser medidas entre ~ 698 e 803 K, apresentando um pico de máxima nucleação $I_{max} \sim 4.25 \times 10^9 m^{-3} s^{-1}$ em ~ 727

K [17]. A magnitude de I_{\max} pode variar de um vidro para outro dependendo da presença de impurezas e do conteúdo de água. Como assinalado na subseção 2.4.4 uma baixa concentração de água diminui a mobilidade das unidades estruturais devido ao aumento da viscosidade, o que pode levar a uma diminuição significativo em I_{\max} . As cinéticas de crescimento e nucleação do LS₂ têm sido estudadas extensivamente no LS₂. Parâmetros termodinâmicos como ΔH_m , ΔH_c e ΔG_V e dados experimentais de $U(t)$, $I(t)$, $\eta(T)$, têm sido reportados amplamente na literatura e são sumarizados aqui nas Tabela 2.2 a 2.5, respectivamente.

Tabela 2.2 Propriedades físicas das fases vítreas e cristalina do LS₂. Adaptado de [110].

Propriedade	Fase Vítreas	Fase Cristalina LS ₂
ρ ($kg\ m^{-3}$)	2325	-
α ($^{\circ}C^{-1}$)	120×10^{-7}	-
V_m ($m^3\ mol^{-1}$)	$64,55 \times 10^{-6}$	-
Massa Molar ($kg\ mol^{-1}$)	-	$150,08 \times 10^3$
T_m ($^{\circ}C$)	-	1034
ΔH_m ($kJ\ mol^{-1}$)	-	57,3
ΔH_c ($kJ\ mol^{-1}$)	-	61,24
$\Delta G_V = 8,40245024 \times 10^8 - 540266T - 78,511T^2\ J/m^3$ [40]		

Tabela 2.3 Dados experimentais de viscosidade reportados na literatura para o LS₂.

Viscosidade					
Shartsis (1952) [113]		Bockris (1955) [18]		Gonzales (1979) [36]	
T (K)	Log ₁₀ η (Pa s)	T (K)	Log ₁₀ η (Pa s)	T (K)	Log ₁₀ η (Pa s)
1382	2,25	1423	1,09	L1	
1466	1,93	1473	0,91		
1563	1,58	1523	0,74		
1663	1,34	1573	0,59		
		1623	0,44		
		1673	0,30	747	10,15
		1723	0,18	751	9,42
				752	9,82
				756	9,21
				757	9,26
				L5	
				734	11,51
				740	10,94
				747	10,20
				752	9,82
				757	9,47

<i>Zanotto (1982) [110]</i>		<i>Rikuo (1990) [114]</i>		<i>Matusita (1992) [115]</i>	
T (K)	Log ₁₀ η (Pa s)	T (K)	Log ₁₀ η (Pa s)	T (K)	Log ₁₀ η (Pa s)
730	11,54	717	12,02	717	10,16
735	11,13	725	11,82	722	9,99
750	10,33	734	11,42	728	9,7
758	9,98	746	10,08	732	9,55
776	9,13	754	9,95	736	9,37
801	8,33	765	9,76	741	9,13
		1317	1,39	744	8,98
		1371	0,66	749	8,76
		1421	1,02	754	8,53
		1471	0,87	758	8,36
		1524	0,73	765	8,24
		1569	0,61	775	7,82
				786	7,54
				802	6,91
				1381	1,2
				1420	0,99
				1464	0,89
				1520	0,7
				1555	0,6
				1626	0,55
				1645	0,43
				1678	0,34
				1724	0,31
				1777	0,14

Tabela 2.4 Dados experimentais de crescimento reportados na literatura para o LS₂.

<i>Crescimento</i>									
<i>Ogura 1968 [116]</i>		<i>Matusita et al. 1973 [117]</i>		<i>Gonzalez et al. 1979 [36]</i>		<i>Deubener et al. 1993 [118]</i>		<i>Burgner et al. 2000 [119]</i>	
T (K)	U (m/s)	T (K)	U (m/s)	T (K)	U (m/s)	T (K)	U (m/s)	T (K)	U (m/s)
-	$\times 10^{-8}$	-	$\times 10^{-6}$	-	$\times 10^{-8}$	-	$\times 10^{-7}$	-	$\times 10^{-5}$
893	6,46	1058	7,29	885	3,96	912	1,19	1293	1,2
862	1,70	1068	7,76	873	2,58	-	$\times 10^{-8}$	1289	1,5
-	$\times 10^{-9}$	-	$\times 10^{-5}$	860	1,04	900	7,17	1279	2,0
845	8,28	1077	1,08	-	$\times 10^{-9}$	892	5,64	1277	2,2
826	2,84	1083	1,06	846	7,01	883	4,36	1269	2,1
		1092	1,46	824	2,13	871	2,28	1268	2,5
		1097	1,53			860	1,33	1256	3,4
		1104	1,57			856	1,17	1239	3,4
		1114	2,70			-	$\times 10^{-9}$	1236	4,9
		1115	2,36			849	7,39	1230	5,3
		1130	3,16			843	5,50	1225	5,4
		1137	3,25			832	2,97	1203	5,7
		1148	3,51			-	$\times 10^{-10}$	1191	6,8
		1168	3,83			813	9,17	1170	5,4

1170	5,41	807	7,22	-	$\times 10^{-11}$
1187	6,88	797	5,28	773	8,1
1187	6,88	796	4,17	763	4,5
1203	6,80	793	3,50	750	1,9
1229	5,42	-	$\times 10^{-11}$	-	$\times 10^{-12}$
1233	5,26	763	3,89	738	7,1
1238	4,94			727	3,6
1239	3,41				
1258	3,43				
1264	2,61				
1270	2,57				
1271	2,32				
1273	3,83				
1280	2,30				
1281	2,57				
1291	1,58				
1294	1,23				

Tabela 2.5 Dados experimentais da taxa de nucleação reportados na literatura para o LS_2 .

<i>Nucleação</i>					
<i>Ito (1968) (1982) [110]</i>		<i>Filipovich (1971) [110]</i>		<i>Matusita (1973) [120]</i>	
T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)	T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)	T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)
430	0,10	440	1,28	440	0,004
450	0,92	450	1,50	460	0,783
480	2,08	460	1,34	480	0,307
500	0,80	480	0,80	500	0,061
520	0,07	500	0,25	520	0,007
<i>James (1974) [110]</i>		<i>Tuzzeo (1976) [110]</i>		<i>Fokin (1977) [110]</i>	
T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)	T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)	T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)
425	0,045	430	0,24	430	0,23
430	0,368	446	1,263	440	0,86
435	1,041	455	2,224	451	1,33
440	1,147	465	1,967	465	2,43
445	3,761	475	1,260	485	0,72
454	4,253	498	0,126		
465	2,863	528	0,009		
476	1,868				
489	0,639				
502	0,149				
516	0,025				
527	0,006				
<i>Zanotto (1982) [110]</i>		<i>Deubener (1993) [118]</i>		<i>Fokin (2021) [40]</i>	
T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)
440	1,05	490	0,41	430	4,81
455	2,63	483	1,06	440	8,46
464	1,90	471	1,61	450	6,31
481	0,80	468	2,30	465	3,23
497	0,19	452	3,59	473	1,87

445	1,31	485	0,62
442	0,92	520	0,02

2.5.2 Dissilicato de Bário

De acordo com o diagrama de fases proposto por Roth e Levin [109] mostrado na Figura 2.14 (b), o BS₂ apresenta uma fusão congruente em ~1693 K, além de uma transformação polimórfica em ~1623 K entre as formas cristalinas ortorrômbica e monoclinica de baixa (l-BS2) e alta (h-BS2) temperatura, respectivamente. Como demonstrado experimentalmente por [121]–[123], composições pobres em bário (30,4% BaO) estão dentro do gap de miscibilidade onde acontece a separação de fases, enquanto composições ricas em bário (30,4% BaO) não apresentam este fenômeno (Figura 2.14(b)).

Em relação à cristalização do BS2 estudos [121]–[124] mostram que tratamentos isotérmicos a diferentes temperaturas e tempos levam inicialmente à nucleação da fase cristalina h-BS2 na forma de pequenos esferulitos irregulares. Enquanto tratamentos posteriores levam ao surgimento de agulhas ou picos da fase cristalina l-BS2 sobre os esferulitos. Esses estudos foram feitos em uma faixa de temperatura considerável ~ 973–1123 K, que inclui a T_{\max} deste vidro ~ 983 K [17]. Estudos antigos e recentes baseados em análises de raios X e de microscopia óptica, também sugerem a presença da fase vítrea residual entre os esferulitos irregulares e as agulhas [125]–[127]. As cinéticas de crescimento e nucleação do BS₂ não têm sido tão estudadas quanto às do LS₂. Contudo, alguns parâmetros termodinâmicos como ΔH_m , ΔH_c , ΔG_V e dados experimentais de $U(t)$, $I(t)$, $\eta(T)$, podem ser encontrados na literatura e são sumarizados aqui nas Tabelas 2.6 a 2.9, respectivamente.

Tabela 2.6 Propriedades físicas das fases vítreas e cristalina do BS₂. Adaptado de [110].

Propriedade	Fase Vítrea	l-BS ₂ (ort.)	h-BS ₂ (mon.)
ρ (kg m ⁻³)	3740	3770	3730
α (°C ⁻¹)	$91,7 \times 10^{-7}$	$126,3 \times 10^{-7}$	-

$V_m(m^3 mol^{-1})$	$73,14 \times 10^{-6}$	$72,56 \times 10^{-6}$	120×10^{-7}
Massa molar ($kg mol^{-1}$)	-	$273,54 \times 10^3$	$273,54 \times 10^3$
T_m (°C)	-	-	1420
ΔH_f ($kJ mol^{-1}$)	-	-	37
ΔH_c ($kJ mol^{-1}$)	-	-	32
$\Delta G_V(T) = 2,978 \times 10^8 + 70241,841 T - 224,870 T^2 + 0,0477T^3$ [29]			

Tabela 2.7 Dados experimentais de viscosidade reportados na literatura para o BS₂.

<i>Viscosidade</i>			
<i>Bockris (1955) [18]</i>		<i>Zanotto (1982) [110]</i>	
T (K)	Log ₁₀ η (Pa s)	T (K)	Log ₁₀ η (Pa s)
1773	0,420	962,7	11,831
1823	0,260	963,2	11,799
1873	0,111	975	11,146
1923	-0,015	982	10,779
1973	-0,143	992	10,427
2023	-0,237	1005	9,951
2073	-0,347	1013	9,537
		1019	9,423
		1031	9,030
		1039	8,678
		1043	8,642

Tabela 2.8 Dados experimentais de crescimento reportados na literatura para o BS₂.

<i>Crescimento</i>			
<i>Zanotto (1982) [110]</i>		<i>Rodrigues (2014) [111]</i>	
T (K)	U (m/s)	T (K)	U (m/s)
33.3A		-	$\times 10^{-7}$
-	$\times 10^{-10}$	925	5,01
745	3,24	900	1,97
760	4,63	890	1,00
		875	1,63
		-	$\times 10^{-8}$
		850	3,90
		825	1,15
		-	$\times 10^{-9}$
		800	1,59
		-	$\times 10^{-10}$
		775	6,55
		765	4,36
		750	1,12
		-	$\times 10^{-11}$
		740	8,08

730	8,70
720	3,50
710	2,80
700	2,10

Tabela 2.9 Dados experimentais de nucleação reportados na literatura para o BS₂.

<i>Nucleação</i>					
<i>Rowlands (1976) [110]</i>		<i>Zanotto (1982) [110]</i>		<i>Ramsden et al., (1984) [111]</i>	
T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)	T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)	T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)
662	42	33.3A		662	77
680	206	718	1042	680	212
700	1870	745	461	700	1885
718	1450	760	222	718	1481
729	798	765	163	729	827
740	459			740	462
748	280	33.2C		748	289
760	134	685	125	760	115
780	27	706	1490	780	77
		731	644		
		749	415		
		765	163		
<i>Rodrigues (2014) [111]</i>		<i>Xia et al., (2019) [27]</i>			
T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)	T (°C)	I (s ⁻¹ mm ⁻³)		
680	306	650	3,5		
690	1120	675	84,0		
700	3430	700	797,3		
705	6120	712	1745,2		
710	8800	725	1246,3		
715	4080	738	860,9		
725	836	750	644,9		
730	513	775	239,7		
740	433				
750	211				
775	55,3				

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Em virtude do exposto até aqui, o objetivo geral deste trabalho consiste em validar ou refutar a hipótese de que a suposta anomalia nas taxas de nucleação em temperaturas abaixo de T_g é um artefato experimental, utilizando como sistemas modelo os vidros LS₂ e BS₂. Para tal serão identificados os aspectos teórico-experimentais que podem contribuir a sua origem, assim como as considerações que devem ser feitas em função deles para possibilitar a correta descrição da dependência da taxa de nucleação em estado estacionário (I_{st}) em função da temperatura (T) através da CNT em LSRs.

3.2 Objetivos Específicos

- a. Determinar o grau de homogeneidade química nos vidros de estudo através do índice- R ;
- b. Coletar dados de $\eta(T)$ correspondentes ao mesmo lote dos vidros utilizados nos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento, considerando a mesma faixa de temperatura dessas medidas;
- c. Determinar a taxa de crescimento de cristais $U(T)$ em um intervalo de temperaturas próximo da faixa dos tratamentos de nucleação desenvolvidos;
- d. Implementar o método de estágio duplo para obter as curvas de $N_V(t)$ em temperaturas acima e abaixo da T_g dos vidros de estudo;
- e. Ajustar o modelo de Kashchiev às curvas de $N_V(t)$ para determinar I_{st} como parâmetro de ajuste;
- f. Determinar se o sistema atingiu ou não o regime estacionário através do critério especificado na subseção 2.4.3;

- g. Utilizar as aproximações $D_I \approx D_\eta$ e $D_I \approx D_U$ no teste da CNT, para determinar qual é mais apropriado na predição de $I_{st}(T)$, tanto acima quanto abaixo de T_g .
- h. Avaliar a CNT e determinar se a suposta anomalia persiste ou não para validar ou refutar a hipótese do trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos Vidros Via Fusão

Os vidros LS₂ e BS₂, foram sintetizados previamente como parte de outras pesquisas de nosso grupo, maiores detalhes sobre os procedimentos podem ser consultados em [71] e [110] para o LS₂ e BS₂, respectivamente. A síntese dos vidros foi feita pelo procedimento convencional de resfriamento da matéria prima fundida através do método *splat-cooling*, onde o líquido obtido é vertido e pressionado entre duas placas metálicas (cobre, aço) rapidamente para evitar a cristalização. A quantidade de vidro sintetizada, os reagentes e o seu grau de pureza são sumarizados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Reagentes utilizados na preparação dos vidros Li₂Si₂O₅, e BaSi₂O₅.

Composição	Quantidade (g)	Componentes	Grau de Pureza (% p/p)
Li ₂ Si ₂ O ₅	150	SiO ₂	Zetasil, ≥ 99,9
		Li ₂ CO ₃	Merck, ≥ 99,0
BaSi ₂ O ₅	200	SiO ₂	Fisons, ≥ 99,9
		BaCO ₃	Fisons, AR grade

Assim, ~200 g das composições nominais do LS₂ e do BS₂ foram preparadas através da mistura de quartzo (Zetasil-LS₂ e Fisons-BS₂, ≥99,9% SiO₂) e carbonato de lítio e de bário (Merck-Li₂CO₃ e Fisons A.R. grade-BaCO₃, ≥99,0%) durante ~10 h. O lote correspondente ao BS₂ foi calcinado em um cadinho de Pt a 1300°C por 24 horas antes do procedimento de fusão para estimular a reação de estado sólido e favorecer a sua homogeneização, posto que a massa molar do BaO (153,33 g/mol) é consideravelmente maior do que a massa molar do SiO₂ (60,08 g/mol). Os materiais foram posteriormente depositados em cadinhos de Pt-Rh e aquecidos em 1400°C (LS₂) e 1550°C (BS₂) em um forno elétrico. Para garantir a homogeneidade dos vidros a matéria prima foi fundida, vertida, fragmentada e refundida 3 e 5 vezes no caso do LS₂ e do BS₂, respectivamente. Finalmente o material fundido foi resfriado rapidamente entre duas placas de aço obtendo assim discos de vidro de ~1-3 mm de espessura. Nenhum dos vidros foi recozido, diminuindo a influência de núcleos atômicos na determinação de I_{st} .

4.2 Caracterizações

As caracterizações química, térmica e reológica dos sistemas de estudo foram parcialmente desenvolvidas em trabalhos prévios de nosso grupo, como pode ser verificado nas referências [71] e [110], para o LS₂ e o BS₂, respectivamente, sendo necessárias para esta pesquisa somente algumas análises complementares. Um resumo da caracterização química, térmica e reológica é apresentada a seguir.

4.2.1 Caracterização Química

A análise química do LS₂ foi feita através da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente, ou ICP-OES pelas siglas em inglês (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) [71], em um espectrômetro modelo 5100 Agilent Technologies. Esta técnica aproveita a radiação emitida quando átomos e íons excitados pela radiação de um plasma retornam ao estado fundamental. Os átomos excitados emitem radiação em diferentes comprimentos de onda característicos dos elementos constitutivos da amostra. A intensidade da radiação emitida associada com um comprimento de onda específico é correlacionada às concentrações dos elementos presentes na amostra com ajuda de curvas de calibração obtidas através de padrões de referência certificados. A análise química do BS₂ foi feita através de diferentes técnicas, entre elas: gravimetria, e espectroscopia atômica de emissão e de absorção [110]. Na análise gravimétrica o elemento ou composto de interesse é separado de uma quantidade de amostra previamente conhecida. Esta separação, que permite determinar a concentração de um elemento ou composto de interesse, pode ser feita através da precipitação química, a extração, a volatilização ou a eletrodeposição. No caso da espectroscopia atômica a amostra é decomposta nos elementos constitutivos através de uma chama, um forno ou um plasma. A concentração atômica do elemento ou composto de interesse é

medida pela absorção ou emissão (como na técnica ICP-OES utilizada para o LS_2) de radiação dos elementos em comprimentos de onda específicos. No caso da absorção os elétrons dos elementos são promovidos do estado fundamental ao estado excitado.

4.2.2 Caracterização Térmica

4.2.2.1 Medidas de DSC

A determinação da T_g , T_m , e da(s) temperatura(s) de cristalização (T_c) dos vidros LS_2 e BS_2 foi feita através de um calorímetro diferencial de varredura, ou DSC pelas siglas em inglês (*Differential Scanning Calorimeter*), modelo Netzsch-404 no LaMaV.

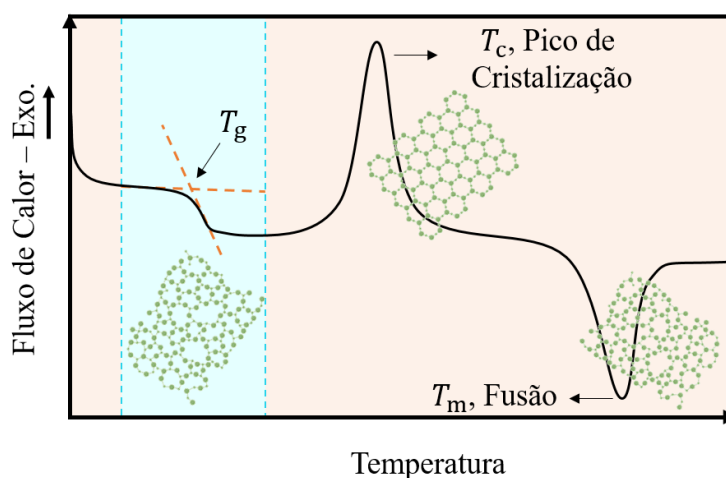


Figura 4.1 Representação esquemática de uma curva de DSC indicando o procedimento convencional para a determinação da T_g , assim como os picos característicos onde acontece a cristalização e fusão de uma amostra hipotética.

A medida foi conduzida no ar, com uma taxa de aquecimento de 10 K/min, em amostras monolíticas com formatos irregulares de ~35 mg depositadas em um cadinho de platina, desde a temperatura ambiente até a média das temperaturas de fusão reportadas na literatura [3] para esses vidros as quais correspondem a ~1306 e ~1693 K para o LS_2 e BS_2 , respectivamente. A T_g foi obtida por meio

da intersecção de duas retas traçadas na parte inicial e de inflexão da curva de DSC, como esquematizado na Figura 4.1.

4.2.2.2 Taxas de Aquecimento e Resfriamento

As medidas das taxas de aquecimento e resfriamento foram feitas em uma amostra modelo de composição $46,1 \cdot \text{Si}_2\text{O} \cdot 24,4\text{K}_2\text{O} \cdot 26,9\text{CaO} \cdot 2,6\text{P}_2\text{O}_5$ %mol. Essas medidas foram feitas com o intuito de determinar a taxa de aquecimento em uma temperatura próxima à temperatura de desenvolvimento utilizada nas medidas de nucleação, já que esse valor é necessário na implementação do critério de regime estacionário apresentado na subseção 2.4.2. A amostra foi fundida em ~ 1047 K e uma pequena quantidade desse material foi vertido sobre o extremo de um termopar tipo-K (90% Ni–10% Cr–ponta quente, e 95% Ni–5% Al–ponta fria) formando uma pequena esfera de $\sim 2,5$ mm de raio em volta dele. A variação da temperatura foi coletada em um multímetro digital ET-2800 Minipa conectado ao termopar durante o resfriamento da amostra desde a temperatura de fusão até $\sim 100^\circ\text{C}$, e durante o aquecimento desde $\sim 31^\circ\text{C}$ até 450 e 634°C , e o subsequente resfriamento desde essas temperaturas até $\sim 31^\circ\text{C}$. As curvas de aquecimento e resfriamento apresentam um comportamento de crescimento e decaimento exponencial que pode ser descrito pela lei de aquecimento e resfriamento de Newton, de acordo com a seguinte equação:

$$T(t) = T_a + (T_0 \pm T_a)\exp^{-t/k} \quad (4.1)$$

onde T_0 é a temperatura inicial, T_a é a temperatura final, e k é uma constante de proporcionalidade. O sinal entre T_0 e T_a é positivo para o aquecimento e negativo para o resfriamento. É importante mencionar que a resposta do termopar no aquecimento e resfriamento nas temperaturas mencionadas anteriormente sem a presença da amostra foi subtraída da resposta no aquecimento e resfriamento do conjunto termopar/amostra.

4.2.3 Caracterização Reológica

4.2.3.1 Viscosidade

A viscosidade do LS₂ em diferentes temperaturas foi determinada através de um viscosímetro de penetração fabricado no LaMaV. Durante a medida uma amostra com formato de paralelepípedo (~13x13x3 mm) foi inserida no interior do viscosímetro a uma temperatura constante, posteriormente um indentador cilíndrico Nimonic 80A de raio $r_c = 0,493$ mm foi posicionado sobre uma das faces da amostra.

O par indentador/amostra foi submetido à ação de uma força ou peso (F) que foi aumentada progressivamente (~10-12 N) na medida em que a temperatura de análise foi aumentada. Este procedimento permitiu obter a taxa de penetração (v) do indentador e calcular a viscosidade para as diferentes temperaturas de análise através da seguinte relação [128]:

$$\eta = \frac{8(1 - \mu)F}{3\pi^2 r_c v} \quad (4.2)$$

onde μ é o coeficiente adimensional de Poisson que mede a deformação transversal em relação à direção longitudinal de aplicação do peso, assumindo que o vidro é um material incompressível $\mu = 0.5$ [128]. Finalmente o modelo de Mauro–Yue–Ellison–Gupta–Allan (MYEGA) [82] (vide subseção 2.7.4, equação (2.36)) foi ajustado aos dados experimentais para obter a relação $\eta(T)$. As medidas de viscosidade para o BS₂ foram desenvolvidas em um trabalho prévio [110] através de um viscosímetro de penetração, seguindo um procedimento experimental muito similar a aquele implementado nas medidas de viscosidade do LS₂.

4.2.3.2 Conteúdo de Água

Medidas de absorvância foram conduzidas em duas amostras de LS₂ e de BS₂, uma sem tratar e outra tratada termicamente em ambos os casos, para avaliar o seu conteúdo de água. Os tratamentos térmicos foram feitos em $T_n = 708$ K durante 4 dias, e em $T_n = 943$ K durante 54 horas para o LS₂ e o BS₂, respectivamente. Os espectros de absorção foram obtidos em um equipamento de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, ou FTIR pelas siglas em inglês (*Fourier-transform infrared spectroscopy*), modelo Perkin Elmer-Spectrum GX no LaMaV. A faixa espectral utilizada foi desde 2000 até 4000 cm^{-1} . A equação para determinar o conteúdo de água ($C_{\text{H}_2\text{O}}$) está dada por [85], [129]:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1802P_{\text{abs}}}{d\rho\varepsilon'} \quad (4.3)$$

onde o número 1802 está relacionado à massa molar da água, P_{abs} é a intensidade do pico de absorvância associado com os grupos OH⁻ e as moléculas de H₂O, d é a espessura da amostra utilizada, ρ a sua densidade, e ε' o coeficiente de extinção ou coeficiente de absorção molar.

4.3 Medidas para a Avaliação da Homogeneidade

4.3.1 Medidas de LIBS

Medidas de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser ou LIBS pela sigla em inglês (Laser Induced-Breakdown Spectroscopy), foram conduzidas para avaliar a concentração dos elementos Li e Ba em amostras de LS₂ e do BS₂ antes e depois de serem tratadas termicamente. A LIBS é considerada uma técnica semi-quantitativa que permite analisar a variação na concentração relativa de um elemento de interesse na seção

transversal e na profundidade de uma amostra em uma escala micrométrica de acordo o *spot size* utilizado. Neste caso foram utilizadas as mesmas amostras empregadas nas medidas de FTIR (vide subseção 4.2.3.2). As medidas de LIBS foram desenvolvidas no departamento de Química da UFSCar em um espectrômetro *Applied Spectra* modelo J200 utilizando um laser pulsado Nd:YAG 1064 nm, um esquema simplificado desse equipamento é ilustrado na Figura 4.2(a).

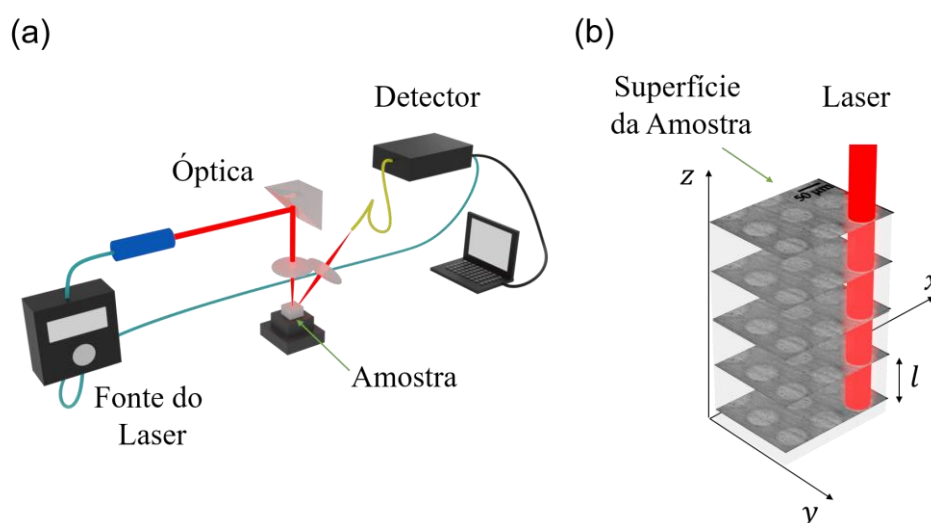


Figura 4.2 Diagrama esquemático de (a) um equipamento de LIBS convencional, e (b) da interação do laser com a amostra durante a medida em seções transversais e perpendiculares à superfície.

As configurações do feixe incidente durante a medida correspondem a um spot de diâmetro $10\ \mu\text{m}$, uma energia de $50\ \text{mJ}$, uma frequência de $5\ \text{Hz}$, e uma velocidade de $1\ \text{mm/s}$. A faixa espectral considerada foi desde 186 até $1042\ \text{nm}$. A medida foi feita em diferentes seções transversais das amostras através da incidência do laser em diversos pontos com coordenadas x, y específicas (Figura 4.2(b)). Em cada ponto da matriz x, y foram feitos um total de 10 pulsos, cada um deles penetrando na amostra na direção z a uma profundidade l de $\sim 0,05\ \text{mm}$ em relação à superfície. O anterior é ilustrado na Figura 4.2 (b). Os espectros foram analisados através da rotina apresentada na referência [130] com ajuda do software Matlab.

4.3.2 índice-*R*

4.3.2.1 Cristalização Parcial

Neste trabalho amostras de LS₂ e BS₂ de ~3x3x3 mm foram selecionadas e cristalizadas parcialmente através de um tratamento térmico de ED, para a avaliação da homogeneidade a partir da determinação do índice-*R* (vide seção 2.4). A Informação sobre os tratamentos térmicos realizados está sumarizada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Tratamentos térmicos realizados na cristalização parcial de amostras LS₂ e BS₂ para a determinação do índice-*R*.

Composição	T_n (K)	t_n (min)	T_d (K)	t_d (min)
LS ₂	708	3780	865	10
	745	4050		15
BS ₂	979	10	1088	8
	1022	30		5

A análise estatística da homogeneidade tem a vantagem de permitir uma avaliação dessa propriedade em escalas espaciais menores se comparada com as escalas espaciais da análise feita através das medidas de LIBS, as quais estão limitadas ao *spot size* utilizado. Além disso a análise estatística permite quantificar o grau de homogeneidade química do vidro e identificar se a distribuição dos elementos químicos na matriz vítrea apresenta uma tendência à periodicidade ou à aglomeração a partir da caracterização da distribuição dos cristais em uma escala específica.

4.3.2.2 Análise Microestrutural

Os tratamentos térmicos indicados na Tabela 4.2 foram seguidos pelos procedimentos de desbaste, polimento, ataque, e aquisição de micrografias que

serão descritos na seção 4.4 para as medidas de nucleação e crescimento. As micrografias foram obtidas com três ampliações ópticas diferentes, 200x, 500x, e 1000x para o LS₂, e 500x, 1000x, e 1500x para o BS₂, através de um microscópio óptico Nikon Eclipse LV 100 N Pol com uma câmera DS-fi2 acoplada. Diferentes ampliações foram consideradas pois o grau de homogeneidade pode variar dependendo da área superficial analisada. Para garantir um número de micrografias estatisticamente representativo foi estimado que ~ 385 cristais deveriam ser contabilizados para cada ampliação. Assim, um total de 12, 17, 18, e 19 micrografias foram adquiridas para as ampliações de 200x, 500x, e 1000x, e 1500x, respectivamente. O número de cristais e as coordenadas cartesianas (x, y) dos seus centros geométricos, necessários para a determinação do índice- R , foram obtidas através da análise das micrografias com ajuda do software livre ImageJ [131].

4.3.2.3 Correção de Borda

Na análise da distribuição de cristais no espaço surgem alguns efeitos de borda que devem ser considerados para evitar a sobreestimação de \bar{r} e em consequência do índice- R . Os efeitos de borda são uma consequência dos cristais que se encontram fora da área analisada e que não são considerados nos cálculos de \bar{r} . Contudo, esses cristais podem ser os vizinhos próximos de cristais que se encontram perto das bordas e que estão dentro da área analisada [132]. Neste trabalho, o método de correção de borda NN1 (*Nearest Neighbor 1*) proposto por Pommerening e Stoyan [132] foi implementado para minimizar este efeito.

Este método consiste em filtrar todos os cristais cujas distâncias aos vizinhos próximos são maiores que as suas distâncias a uma das bordas, no caso contrário os cristais não são desconsiderados. O fundamento do método baseia-se em que se a distância de um dos cristais a uma das bordas é menor do que a distância a seu vizinho mais próximo, então é mais provável que o seu vizinho

próximo real se encontre fora da área analisada. Como resultado desta correção uma nova distribuição com N' cristais é obtida, tal que $N' \leq N$. Para ilustrar este método de correção será considerada a distribuição aleatória da Figura 4.3(a) (a mesma da Figura 2.8(b)) composta por 400 cristais esféricos distribuídos aleatoriamente em uma área quadrada de unidades arbitrárias (u.a.). Uma pequena área próxima à borda da Figura 4.3(a) contendo os cristais C_1 e C_2 com seus respectivos vizinhos próximos C_1^{VP} e C_2^{VP} será analisada. Um zoom desta região é mostrado na Figura 4.3(b). A distância de C_1 e C_2 a C_1^{VP} e C_2^{VP} corresponde a r_1 e r_2 , respectivamente.

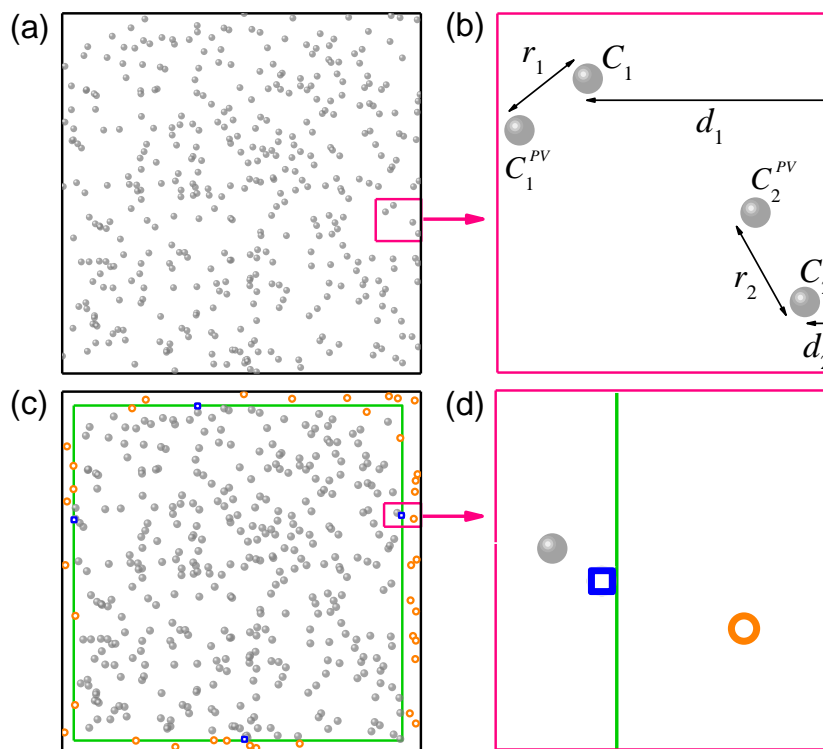


Figura 4.3 (a) Distribuição simulada com um total de $N = 400$ cristais distribuídos em uma área quadrada de unidades arbitrárias. A pequena região da Figura (a) delimitada por uma caixa rosa foi selecionada para ilustrar o procedimento de correção de borda. (b) Pequena região da Figura (a) contendo os cristais C_1 e C_2 com seus respectivos vizinhos próximos C_1^{VP} e C_2^{VP} . Seguindo as condições do método de correção de borda C_2 será descartado, enquanto C_1 permanece. (c) Depois da correção de borda um novo número de cristais é obtido $N' = 362$ os quais estão delimitados por uma nova área (contorno verde), menor do que a original. Os cristais descartados são representados pelos círculos laranjas, e os cristais mais externos da nova distribuição por quadrados azuis. (d) Zoom de uma pequena região da Figura (c) mostrando um dos cristais descartados, um dos cristais mais externos da nova distribuição, um cristal não descartado, e parte da nova borda delimitando a nova distribuição de cristais.

Para este exemplo a distância de C_1 à borda direita d_1 é maior do que r_1 , portanto o cristal C_1 não será descartado depois da correção de borda. Pelo contrário, a distância de C_2 à borda direita d_2 é menor do que r_2 , portanto o cristal C_1 será descartado depois da correção de borda. Conhecendo as coordenadas x, y da distribuição na Figura 4.3(a), é possível aplicar o método NN1 obtendo como resultado a nova distribuição da Figura 4.3(c), onde os círculos na cor laranja representam os 38 cristais descartados depois da correção de borda, e os quadrados azuis os cristais mais externos da nova distribuição, utilizados como referência para delimitar a nova distribuição (caixa verde) contendo o novo número total de cristais $N' = 362$. Finalmente, na Figura 4.3(d) é mostrado um zoom de uma pequena região da Figura 4.3(c), contendo um dos cristais descartados, um dos cristais mais externos da nova distribuição, um cristal não descartado, e parte da nova borda que delimita a nova distribuição de cristais.

4.3.2.4 Significância Estatística

A significância estatística da diferença entre \bar{r} e \bar{r}_E foi determinada através de um teste Z bicaudal [133], de acordo com a seguinte relação:

$$Z = \frac{\bar{r} - \bar{r}_E}{\sigma_{\bar{r}_E}} \quad (4.4)$$

O teste Z compara \bar{r} e \bar{r}_E tendo como referência a distribuição de Poisson e a distribuição de Weibull caracterizada por \bar{r}_E , e pelo desvio padrão $\sigma_{\bar{r}_E} = 0,26136/\sqrt{N\rho}$. Para um nível de confiança de 95 %, se tem que:

- Se $Z < 1,96$, a diferença entre \bar{r} e \bar{r}_E não é estatisticamente significativa. Isso significa que a distribuição observada pode ser considerada como aleatória/homogênea.

- Se $Z \geq 1,96$, a diferença entre \bar{r} e \bar{r}_E é estatisticamente significativa. Isso significa que a distribuição observada se afasta consideravelmente da distribuição aleatória/homogênea em um certo grau.

No segundo caso, a porcentagem de homogeneidade pode ser determinada através da seguinte relação:

$$\left[1 - \left(\frac{R_H - R}{R_H - R_i} \right) \right] \times 100\% \quad (4.5)$$

onde $R_H = 1$ é o índice- R de uma distribuição perfeitamente homogênea, e R_i com $i = C, P$, pode ser $R_C = 0$ ou $R_P = 2.149$ dependendo da tendência da distribuição experimental, com R_C e R_P representando o índice- R para uma distribuição perfeitamente aglomerada e perfeitamente periódica, respectivamente.

4.4 Medidas de Nucleação e Crescimento

Os tratamentos térmicos de nucleação e crescimento foram desenvolvidos em um forno elétrico fabricado no LaMaV. O forno, equipado com uma resistência de fio tipo Kanthal possui um cilindro metálico interno e paredes revestidas de alumina (Al_2O_3), isolados do ambiente externo através de uma tampa de gesso. Na base do cilindro se encontra um cadinho de Al_2O_3 para conter as amostras que são inseridas por meio de um tubo oco fino do mesmo material, que faz a ligação do cadinho até a tampa de gesso. Esta configuração permite a inserção das amostras evitando flutuações térmicas consideráveis, e possibilita a aferição da temperatura durante os tratamentos térmicos.

O forno conta com um controlador onde é estabelecida a temperatura de trabalho e com um sistema de referência composto por um multímetro (Keysight 34970), um termopar tipo K regularmente calibrado, e uma garrafa de água com gelo onde é inserida a ponta fria. A temperatura do tratamento térmico de nucleação ou crescimento é especificada no controlador do forno, e o sistema é

monitorado até atingir o equilíbrio térmico. Posteriormente se retira o termopar e há uma espera de ~5 minutos antes de depositar qualquer amostra, para garantir a estabilidade térmica no interior do forno. Uma vez que o tratamento térmico é concluído as amostras passam por um processo de preparação que inclui os passos descritos abaixo:

4.4.1 Desbaste e Polimento

As amostras são fixadas com resina a um conjunto metálico anel-pistão para desbaste e polimento. O desbaste é feito com lixas de Carbetto de Silício (SiC) de diferentes granulometrias (400, 500, 600, e 1200 mesh), e para o polimento é utilizada uma solução de Óxido de Cério (CeO_2) com granulometria de ~ 3 μm , a qual é vertida sobre um pano de veludo que se encontra fixo em uma politriz automática.

4.4.2 Ataque

Depois do desbaste e polimento das amostras é necessário melhorar o contraste entre a matriz vítrea e os cristais. Nesta pesquisa, as amostras de LS_2 foram submersas em água e submetidas a ultrassom em temperatura ambiente em um equipamento Elmasonic P30H a uma frequência de ~37 Hz durante ~10 minutos. Para o BS_2 foi necessário atacar quimicamente a superfície polida com uma solução de 2 % de ácido fluorídrico (HF) durante ~1 minuto.

4.4.3 Aquisição de Micrografias

Para a determinação do número de cristais por unidade de superfície (N_s), e das suas dimensões em termos dos eixos maior (a') e menor (b') dependendo

do formato, foram adquiridas ~10 micrografias de forma aleatória em diferentes regiões da superfície das amostras previamente lixadas e polidas. Neste trabalho, as micrografias foram obtidas através de dois microscópios ópticos, um deles marca Leica DMRX equipado com uma câmera digital Leica DFC-490, e outro marca Nikon Eclipse LV 100 N Pol. Para todas as medidas foi utilizada luz refletida, e objetivas de ampliações: 200x, 500x, 1000x, e 1500x principalmente.

4.4.4 Taxa de Nucleação

Os tratamentos térmicos de nucleação foram conduzidos através do método de duplo estágio apresentado na subseção 2.4.2. Assim, pequenos pedaços de amostras de $\sim 3 \times 3 \times 3$ mm foram inseridos um a um no forno em intervalos de t_n e t_d que variaram conforme a T_n e a T_d utilizadas. Todas as amostras foram retiradas simultaneamente ao final de cada tratamento, e identificadas através da sua pesagem. Na Tabela 4.3 são sumarizadas as temperaturas dos tratamentos térmicos de nucleação desenvolvidos neste trabalho para o LS₂ e o BS₂.

Tabela 4.3 Temperaturas de nucleação (T_n) e de crescimento (T_d) utilizadas nos tratamentos térmicos do LS₂ e do BS₂.

LS ₂		BS ₂	
$T_n(K)$	$T_d(K)$	$T_n(K)$	$T_d(K)$
708		943	
715		958	
723		979	
733	865	1004	1088
745		1022	
753		1038	
768		1053	

Alguns tratamentos térmicos para o BS₂ nas temperaturas 958,979,1004 e 1022 K foram desenvolvidos em um trabalho prévio [110], no entanto, como especificado nessa referência a taxa de nucleação foi subestimada, principalmente nas temperaturas $T_n = 958$ e 706 °C. Portanto, neste trabalho foi

necessário estender o tratamento térmico para essas temperaturas, com o intuito de completar as curvas de $N_V(t)$ e obter o I_{st} correspondente. Para estas medidas foram utilizadas amostras do mesmo lote de BS_2 das referências [123], e [110]. Como estratégia para garantir a reprodutibilidade nas medidas, alguns pontos das curvas $N_V(t)$ dessas referências foram repetidos. As temperaturas de nucleação mostradas na Tabela 4.3 foram escolhidas de modo a abranger a vizinhança da temperatura de máxima taxa de nucleação de cada vidro (próxima à T_g), segundo os valores reportados na literatura [17] (vide seção 2.5). Para o cálculo de N_V , foi utilizada a aproximação de De Hoff and Rhines, a qual considera o formato dos cristais em termos de a' e c' , além de N_s , segundo as seguintes relações [134]:

$$N_v = \frac{2}{\pi K(q)} N_s Z_p \quad (4.6)$$

$$K(q) = \frac{1}{q'} + \frac{q' \ln[(1 + \sqrt{1 - q'^2})/q']}{\sqrt{1 - q'^2}} \quad (4.7)$$

onde $Z_p = \pi/2b'$, e $q' = b'/a'$ é a razão de aspecto que depende do formato dos cristais, sendo que $q' = 1$ para cristais esféricos e $q' \neq 1$ para cristais com outras geometrias. Para evitar a subestimação em N_s e conseqüentemente em N_V devido à dificuldade de observar e contar os cristais com um tamanho inferior ao limite de resolução do microscópio utilizado (ε) quando luz refletida é utilizada, foi implementada a correção estereológica proposta em [34], a partir das seguintes equações:

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

$$f = \frac{(N_V - N_V^m)}{N_V} \quad (4.9)$$

onde f é a fração de cristais perdidos por causa de ε , e N_V^m é o número de cristais por unidade de volume medido. O parâmetro ε depende da abertura numérica da lente objetiva utilizada, que pela sua vez corresponde a uma magnificação específica. Nesta pesquisa as principais magnificações consideradas para as medidas de nucleação foram 500x, 1000x e 1500x, para essas magnificações ε é aproximadamente 0,69; 0,46 e 0,31 μm , respectivamente. Uma vez que as curvas $N_V(t)$ foram obtidas, foi possível ajustar a equação (2.24) a cada uma delas e verificar o critério de estado estacionário para finalmente obter $I_{st}(T)$.

4.4.5 Taxa de Crescimento

A taxa de crescimento de cristais é determinada através da dependência isotérmica da relação $r_U(t_U)$, onde r_U é o raio do eixo de maior dimensão dos maiores cristais observados nas micrografias e t_U é o tempo de crescimento. Como a dependência $r_U(t_U)$ para os vidros analisados é linear a taxa de crescimento na temperatura de estudo corresponde ao coeficiente angular da reta descrita por $r_U(t_U)$. Para as medidas de crescimento do LS₂ e do BS₂ foram utilizadas amostras com dimensões similares às utilizadas nos tratamentos de nucleação ($\sim 3 \times 3 \times 3$ mm).

Em geral, uma única amostra foi necessária para acompanhar a evolução no crescimento dos cristais em cada temperatura de crescimento escolhida, através do aumento progressivo de t_U . Os tratamentos térmicos de crescimento acima de T_g no caso do LS₂ foram precedidos por um tratamento de nucleação em $T_n = 753$ K, devido à limitada quantidade de cristais presentes nas amostras como consequência da pouca sobreposição das curvas $I(T)$ e $U(T)$ nessa região de temperaturas.

As temperaturas de crescimento analisadas correspondem a $T_U = 708, 743, 763, 773, 865, 875, e 885$ K, e $T_U = 1003, 1023, 1048, 1085, e 1133$ K para o LS₂ e o BS₂, respectivamente. Na faixa de temperaturas das taxas de nucleação

homogênea mensuráveis, próxima a T_g , a dependência $U(T)$ apresenta um comportamento arrheniano do tipo:

$$U(T) = U_0 \exp\left(-\frac{E_U}{k_B T}\right) \quad (4.10)$$

onde U_0 é um termo pre-exponencial que corresponde à máxima taxa de crescimento que o sistema pode atingir e E_U é a energia de ativação para o crescimento dos cristais. Substituindo a equação (4.10) na equação (2.41) e desconsiderando nela o termo exponencial por ser desprezível em profundos resfriamentos ($T < T_g$), se chega na ordem nas seguintes expressões:

$$D_U(T) = \frac{8\pi T_m d_0 U_0}{T_m - T} \exp\left(-\frac{E_U}{k_B T}\right) \quad (4.11)$$

$$I_{st}(T) = \frac{8\pi T_m}{(T_m - T)} \frac{U_0}{d_0^3} \exp\left(-\frac{E_U}{k_B T}\right) \sqrt{\frac{\sigma_U(T)}{k_B T}} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_U^3(T)}{3k_B\Delta G_V^2(T)}\right) \quad (4.12)$$

4.5 Avaliação da CNT

4.5.1 Primeira Avaliação da CNT

Posto que a anomalia da CNT tem sido amplamente reportada na literatura utilizando a sua representação linear e a aproximação $D = D_\eta$ de acordo com a equação (2.38), nesta pesquisa a primeira avaliação dessa teoria foi feita considerando esse procedimento. Na primeira avaliação também foi testada a consistência da CNT através da dependência $\sigma(T)$ por meio da equação (2.47). Se a teoria é consistente a dependência $\sigma(T)$ deveria ser monotônica, contrário ao observado na Figura 2.13, a qual indica um inesperado aumento em W^* abaixo de T_{\max} .

4.5.2 Segunda Avaliação da CNT

Para verificar resultados recentes em relação aos vidros LS₂ [40] e 213 [41] que mostram um aumento progressivo de I_{st} além da previsão da CNT utilizando a aproximação $D = D_\eta$ (primeira avaliação da CNT neste trabalho) e uma melhor descrição de $I_{st}(T)$ utilizando a aproximação $D = D_U$, foi feita uma segunda avaliação da CNT.

Para tal, os tratamentos térmicos que derivaram nos dados de $I_{st}(T)$ utilizados na primeira avaliação da teoria foram estendidos e a teoria foi novamente testada considerando a aproximação $D = D_U$ através da equação (4.12). Finalmente as previsões da CNT considerando as aproximações $D = D_\eta$ (equação (2.38)) e $D = D_U$ (equação (4.12)) foram comparadas, para determinar qual delas oferece uma melhor descrição dos dados de I_{st} no intervalo de temperatura considerado.

4.6 Medidas de Relaxação

4.6.1 Índice de Refração

Nas referências [40] e [41] o aumento progressivo de I_{st} é associado à simultaneidade entre os processos de nucleação e relaxação estrutural do vidro. Em [40] os autores mostram que o tempo de relaxação estrutural associado à nucleação (τ_{sr}) é diferente ao tempo de relaxação estrutural τ_K calculado com a equação (2.1). A simultaneidade entre a nucleação e a relaxação é apoiada nessa pesquisa através da comparação entre τ_{sr} e o tempo de formação do primeiro núcleo crítico (τ), cujos valores segundo esse trabalho tem aproximadamente a mesma ordem de grandeza.

Para verificar o anterior nesta pesquisa τ_K foi determinado para a temperatura de tratamento de nucleação mais baixa analisada no vidro LS₂ e comparada com o τ_{sr} determinado em [40], onde também foi utilizando o LS₂ como sistema modelo. As medidas foram feitas através da variação do índice de refração com

o tempo de tratamento isotérmico. Antes das medidas de relaxação a amostra foi tratada durante ~4 horas a uma temperatura de $\sim T_g - 5^\circ\text{C}$ para estabelecer uma T_f de referência.

Para esta medida foi utilizada uma amostra irregular com duas faces planas perpendiculares previamente desbastadas e polidas até atingir a qualidade óptica desejada. As medidas foram feitas na temperatura ambiente em um refratômetro Carl Zeiss Jena modelo Pulfrich (PR2) no LaMaV, utilizando a linha-*e* do espectro de emissão de uma lâmpada de mercúrio (Hg) com um comprimento de onda $\lambda = 546,1$ nm. Em todas as medidas foi utilizado um prisma VoF5 com índice de refração $n_p = 1,74800$ na linha-*e* da fonte de Hg. Um esquema do protótipo experimental é apresentado na Figura 4.4.

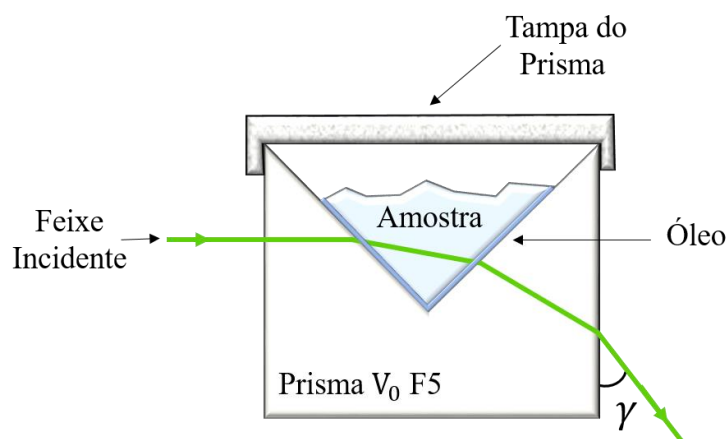


Figura 4.4 Esquema da configuração experimental para as medidas do índice de refração. Duas faces perpendiculares polidas são postas em contato com um prisma VoF5 utilizando um óleo de referência. O feixe de luz incidente com um comprimento de onda específico interage com a amostra, experimentando uma refração, a qual pode ser quantificada através do ângulo de desvio γ .

Para garantir um contato óptico apropriado entre a amostra e o prisma um óleo de imersão foi utilizado entre elas. Com o ângulo de desvio (γ) do feixe de luz fornecido pelo refratômetro, o índice de refração da amostra (n_s) foi calculado através da seguinte equação [75]:

$$n_s = \sqrt{\eta_p^2 - \cos \gamma \sqrt{\eta_p^2 - \cos^2 \gamma}} \quad (4.13)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações

5.1.1 Caracterização Química

Os resultados da análise química dos vidros LS₂ [71] e BS₂ [110] são sumarizados na Tabela 5.1. Os resultados da Tabela 5.1 mostram que os vidros utilizados nesta pesquisa são próximos das composições estequiométricas do LS₂ e do BS₂, apresentando uma pequena quantidade de impurezas provenientes dos reagentes utilizados nos processos de síntese.

Tabela 5.1 Análise química do vidro LS₂ por ICP-OES (5100 Agilent Technologies) [71], e do vidro BS₂ por gravimetria (SiO₂ e BaO) e por Espectroscopia de Emissão de Chama ou FES pelas siglas em inglês (*Flame Emission Spectroscopy*) para o SrO [110].

LS ₂		
Óxido	Analisado (% mol)	Nominal (% mol)
SiO ₂	67,09	66,67
Li ₂ O	32,76	33,33
CaO	0,06	0
MgO	0,04	0
Al ₂ O ₃	0,02	0
B ₂ O ₃	0,02	0
ZnO	0,01	0
BS ₂		
Óxido	Analisado ((% mol)	Nominal ((% mol)
SiO ₂	66,29	66,67
BaO	33,40	33,33
SrO	0,288	0

5.1.2 Caracterização Térmica

5.1.2.1 Medidas de DSC

A Figura 5.1(a) e 5.1(b) mostra as curvas de DSC para os vidros LS₂ e BS₂ utilizando uma taxa de 10 K/min. A partir dessas curvas foi possível identificar os picos de cristalização característicos dos vidros LS₂ e BS₂, assim como os valores das temperaturas T_g e T_m ⁹ (T_m somente para o LS₂), as quais são próximas das reportadas na literatura para as mesmas composições [3]. Os dois picos de cristalização no caso do BS₂ têm sido associados comumente à cristalização da fase monoclinica H-BS₂ e a sua recristalização na fase ortorrômbica L-BS₂. Contudo, tem sido sugerido recentemente que nesse sistema a primeira fase que nucleia corresponde à fase não estequiométrica Ba₅Si₈O₂₁, a partir da qual cresce a fase monoclinica H-BS₂ [135].

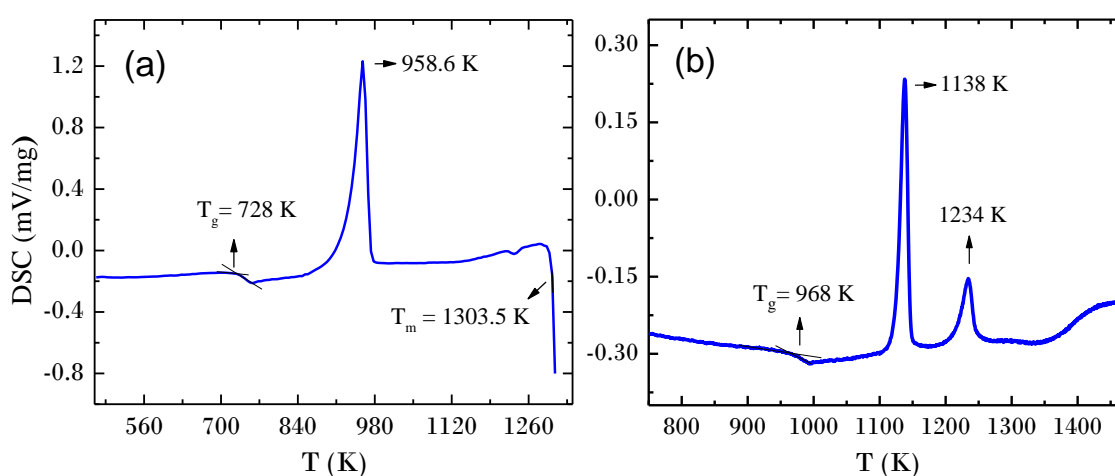


Figura 5.1 Curvas de DSC para os vidros (a) LS₂ e (b) BS₂, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 K/min. As temperaturas de transição vítrea (T_g), de picos de cristalização e de fusão (T_m) (para o LS₂) são indicadas na Figura.

Por outro lado, de acordo com [136] o segundo pico é uma consequência da cristalização de fases não estequiométricas entre elas Ba₃Si₅O₁₃ e outras sem

⁹ O intervalo de temperatura analisado nas medidas de DSC no caso do BS₂ não permitiu determinar a T_m desse vidro. Na implementação das equações que requerem desse parâmetro foi assumido um valor de 1693 K, como reportado em [3] para o mesmo sistema.

identificar, assim como da cristalização de vidro residual, além da transição da fase H-BS₂ para a fase L-BS₂. As implicações desses fatores no processo de nucleação para essa composição ainda estão sujeitas a debate, sendo necessários mais estudos que estiveram fora do escopo desta tese.

5.1.2.2 Aproximação das Taxas de Aquecimento e Resfriamento

A determinação das taxas de aquecimento e resfriamento dos vidros é importante na medida que possibilita um melhor planejamento dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento, além de ser útil para a determinação de alguns parâmetros como t_0 [71] (vide subseções 2.4.2 e 2.4.3). Na Figura 5.2 é esquematizada a história térmica dos vidros, começando desde a fusão até os tratamentos térmicos de nucleação e desenvolvimento em T_n e T_d , respectivamente. Curvas de aquecimento e resfriamento foram obtidas através do procedimento descrito na subseção 4.2.2.2 em um vidro modelo de composição 46,1·Si₂O·24,4K₂O·26,9CaO·2,6P₂O₅ %mol.

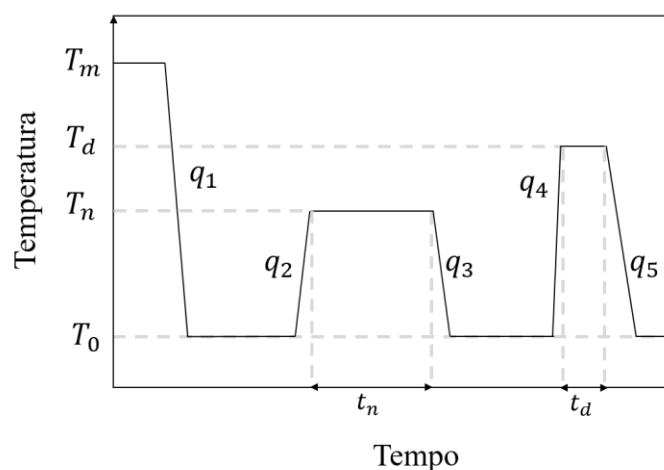


Figura 5.2 História térmica dos vidros desde a fusão em T_m até os tratamentos de nucleação e desenvolvimento em T_n e T_d , respectivamente. As taxas de aquecimento q_2 e q_4 desde a temperatura ambiente T_0 até as temperaturas T_n e T_d , respectivamente, assim como as taxas de resfriamento q_1 , q_3 e q_5 desde as temperaturas T_m , T_n e T_d até T_0 , respectivamente, são indicadas na Figura.

As medidas foram feitas nessa composição devido à limitação na quantidade dos vidros LS₂ e BS₂ utilizados nesta pesquisa. As medidas foram conduzidas desde a fusão do vidro em $\sim 1047^\circ\text{C}$ até $\sim 100^\circ\text{C}$, desde a temperatura ambiente

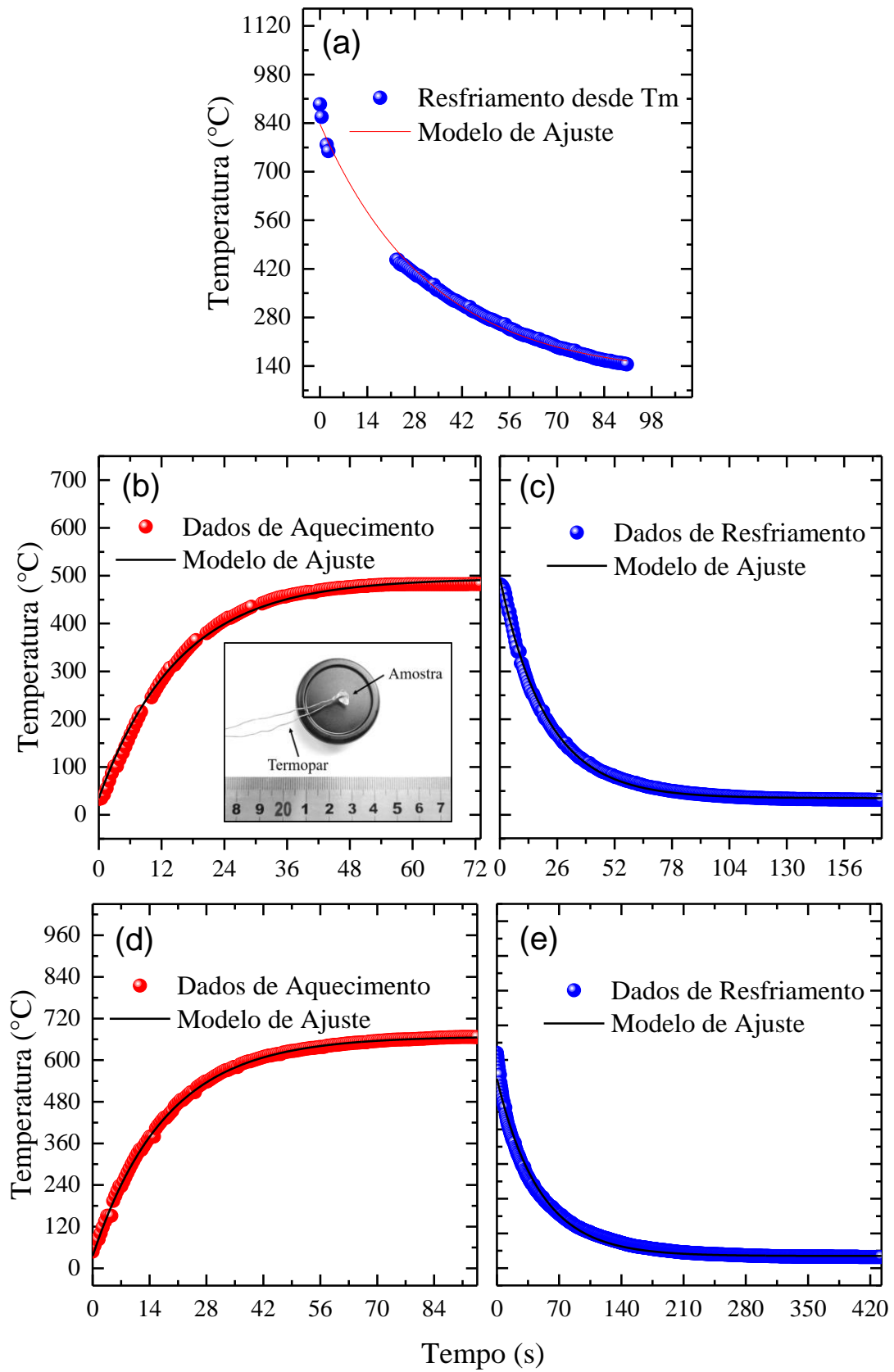


Figura 5.3 Curvas de aquecimento e resfriamento do vidro de referência. Desde (a) ~ 910°C até ~ 100°C, (b) ~ 31°C até ~ 450°C, (c) ~ 450°C até ~ 31°C, (d) ~ 31°C até ~ 634°C, e (e) ~ 634°C até ~ 31°C.

$\sim 31^\circ\text{C}$ até $\sim 450^\circ\text{C}$ e $\sim 634^\circ\text{C}$, e desde essas temperaturas até $\sim 31^\circ\text{C}$. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 5.3. Alguns trabalhos chamam a atenção sobre a influência da história térmica dos vidros nos valores de N_V e conseqüentemente da taxa de nucleação devido à formação e dissolução de núcleos críticos durante o aquecimento das amostras, principalmente no segundo estágio dos tratamentos térmicos nos experimentos de ED, que vão desde a temperatura ambiente até a T_d [71]. No entanto, é possível argumentar que tal efeito, se presente, não altera significativamente o valor de I_{st} se t_n é o suficientemente longo para atingir a nucleação de regime estacionário.

Esta condição se cumpre para o presente trabalho, na medida em que todos os tratamentos térmicos foram feitos em amostras com tamanhos similares, no mesmo forno e utilizando a mesma T_d para cada vidro, nesse caso o tempo estimado (~ 70 s) para atingir o equilíbrio térmico em T_d foi basicamente o mesmo para todas as amostras analisadas, sendo consideravelmente menor que o t_n utilizado nos tratamentos térmicos de nucleação. Na Tabela 5.2 são sumarizados os parâmetros T_0 , T_a , e k do ajuste da equação (4.1) aos dados experimentais da Figura 5.3, assim como as taxas médias de resfriamento (q_1 , q_3 , e q_5) e de aquecimento (q_2 , e q_4).

Tabela 5.2 Parâmetros de ajuste T_0 , T_a , e k obtidos a partir do ajuste da equação (4.1) aos dados experimentais da Figura 5.3, assim como as taxas médias de resfriamento (q_1 , q_3 , e q_5) e de aquecimento (q_2 , e q_4).

Figura	Parâmetros						
	$T_0(^{\circ}\text{C})$	Erro($^{\circ}\text{C}$)	$T_a(^{\circ}\text{C})$	Erro($^{\circ}\text{C}$)	k	Erro	\bar{q} (K/min)
(a)	837,58	5,52	109,82	3,52	0,0306	0,0005	$q_1 \approx 496$
(b)	35	-	494,48	1,34	0,0655	0,0007	$q_2 \approx 385$
(c)	494,87	1,04	35	-	0,0472	0,0002	$q_3 \approx 156$
(d)	35	-	668,45	0,49	0,0558	0,0002	$q_4 \approx 471$
(e)	546,04	1,88	35	-	0,0209	0,0001	$q_5 \approx 117$

5.1.3 Caracterização Reológica

5.1.3.1 Viscosidade

Os dados de viscosidade obtidos nesta pesquisa foram plotados individualmente e em conjunto com dados da literatura (Tabela 2.3 e 2.7) como se mostra nas Figuras 5.4(a) e (b) para o vidro LS₂ e (c) e (d) para o vidro BS₂, respectivamente. As medidas de viscosidade desta pesquisa foram realizadas em amostras do mesmo lote de vidro utilizado para as medidas de nucleação e crescimento, com a finalidade de evitar a influência de mudanças composicionais, variações no conteúdo de água, condições de preparação dos vidros, entre outros fatores, na avaliação da CNT.

Para determinar a dependência $\eta(T)$ o modelo MYEGA [82] (equação (2.36)) foi ajustado aos dados individuais de $\log_{10}\eta$ desta pesquisa (Figura 5.4(a) e 5.4(c)) e em conjunto com os dados da literatura apresentados nas Tabelas 2.3 e 2-7 (Figura 5.4(b) e 5.4(d)). Os parâmetros de ajuste T_{12} , m , e $\log_{10}(\eta_{\infty})$ obtidos em ambos os casos para os vidros LS₂ e BS₂ estão sumarizados na Tabela 5.3. A partir da Figura 5.4 se observa que os dados experimentais de $\log_{10}\eta(T)$ para os vidros LS₂ e do BS₂ seguem a mesma tendência dos dados de $\log_{10}\eta(T)$ reportados na literatura, as variações na ordem de grandeza de $\log_{10}\eta$ podem ser atribuídas a diferenças de composição nos diferentes lotes de vidros assim como às técnicas de medição utilizadas.

Por outro lado, o modelo de ajuste MYEGA descreve razoavelmente bem os dados de $\log_{10}(\eta)$ no intervalo de temperaturas considerado permitindo obter a dependência de $\eta(T)$ a partir da substituição dos parâmetros de ajuste T_{12} , m , e $\log_{10}(\eta_{\infty})$ apresentados na Tabela 5.3 na equação (2.36). A precisão nos valores de viscosidade maiores a 10^{12} Pa s no caso do LS₂ se sustenta no tempo experimental da medida, o qual foi de 3 h ($\eta \sim 10^{13}$ Pa s) para este vidro.

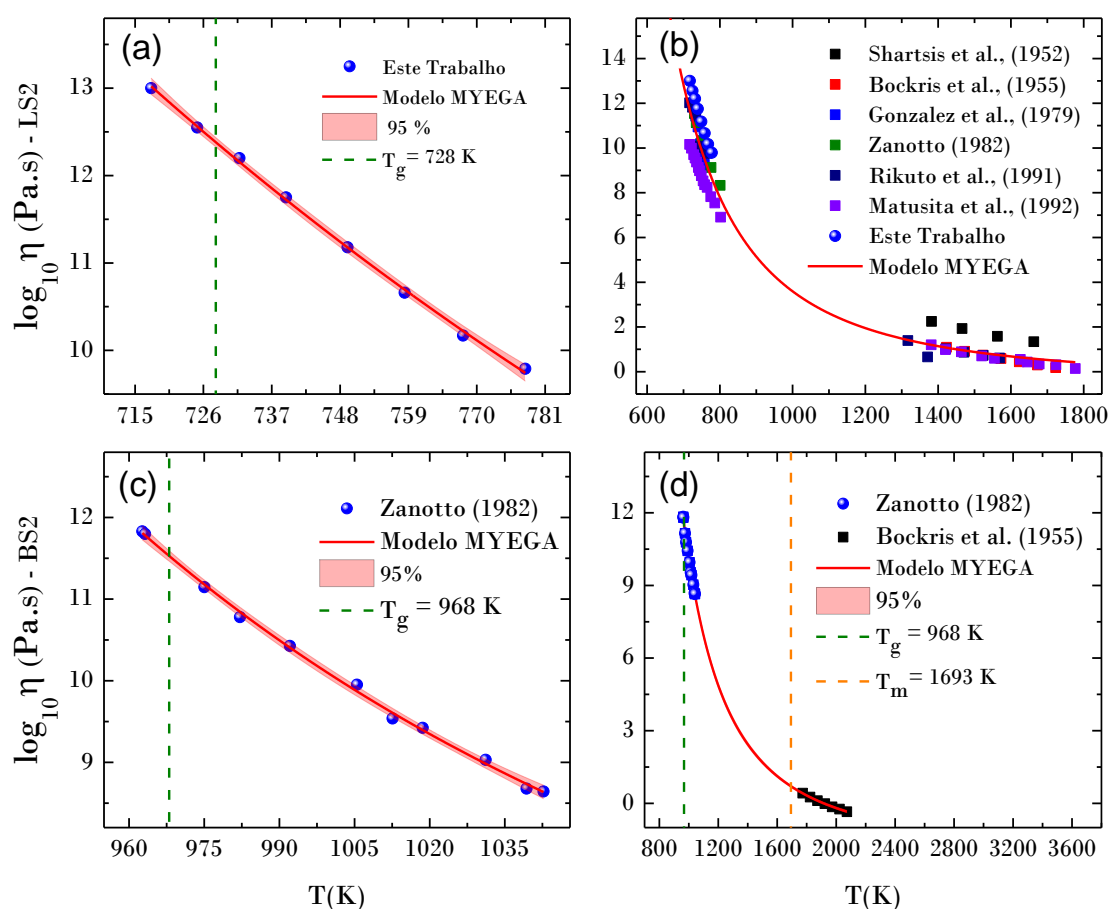


Figura 5.4 Dados experimentais de $\log_{10}\eta(T)$ para os vidros LS_2 e BS_2 obtidos neste (a-c) trabalho (círculos azuis) e (b-d) comparados com dados da literatura (quadrados coloridos). Em ambos os casos foi ajustada a equação (2.36), obtendo os parâmetros de ajuste T_g , m , e $\log_{10}(\eta_\infty)$ que descrevem a dependência $\eta(T)$.

De acordo com os valores reportados em [137], esse tempo é suficiente para atingir a viscosidade de equilíbrio em vidros silicatos. O erro associado ao parâmetro de ajuste $\log_{10}(\eta_\infty)$ é considerável no caso dos dados da Figura 5.4(a) e 5.4(c), devido à indisponibilidade de dados de $\eta(T)$ em altas temperaturas ($T > T_m$). Finalmente, os valores de T_{12} são próximos aos valores de T_{12} obtidos através das medidas de DSC (Figura 5.1).

Tabela 5.3 Parâmetros T_{12} , m , e $\log_{10}(\eta_\infty)$ obtidos a partir do ajuste da equação (2.36) aos dados experimentais de $\eta(T)$ dos vidros LS_2 e BS_2 . O erro é indicado dentro dos parênteses.

LS_2	T_{12}	m	$\log_{10}(\eta_\infty)$
Figura 5.4(a)	734,47(0,36)	42,54(1,03)	-7,27(8,83)
Figura 5.4(b)	712,38(4,30)	45,88(5,57)	-0,62(0,53)
BS_2	T_{12}	m	$\log_{10}(\eta_\infty)$
Figura 5.4(c)	959,16(0,80)	52,99(2,77)	3,46(1,48)
Figura 5.4(d)	957,90(0,61)	47,39(0,66)	-2,21(0,09)

5.1.3.2 A viscosidade Como Mecanismo de Difusão

Nesta pesquisa a avaliação da hipótese da anomalia da CNT como um artefato experimental foi desenvolvida inicialmente considerando $D \approx D_\eta$. Neste caso D_η foi determinado a partir da sua dependência com $\eta(T)$ através da relação de Einstein-Eyring, dada pela equação (2.37). Tanto para o LS₂ quanto para o BS₂ foram considerados unicamente os dados de viscosidade obtidos nesta pesquisa, aos quais correspondem os parâmetros de ajuste T_{12} , m , e $\log_{10}(\eta_\infty)$ na Tabela 5.3 associados com os dados experimentais das Figuras 5.4(a) e 5.4(c). Como a viscosidade de equilíbrio é uma propriedade que pode ser medida com relativa facilidade o uso de D_η se justifica desde um ponto de vista prático. Além disso, a escolha de $D \approx D_\eta$ é razoável neste trabalho, na medida em que a anomalia da CNT tem sido reportada para muitos óxidos formadores de vidro usando essa aproximação [13], [21], [23], [138].

Entre algumas das críticas à aproximação $D \approx D_\eta$ se encontram: a anomalia de D_η na descrição das taxas de crescimento de cristais em baixas temperaturas [57], [58]. Não obstante, este fenômeno não tem sido confirmado de maneira conclusiva no caso da nucleação de cristais. Outro motivo de receio no uso de $D \approx D_\eta$, é a diferença conceitual entre ambos os parâmetros, pois para vidros estequiométricos como as composições utilizadas nesta pesquisa, D está relacionado à transferência das unidades estruturais através da interface núcleo/LSR, enquanto D_η define um processo de transporte de longo alcance no líquido.

Apesar disso, tem sido mostrado recentemente que a aproximação $D \approx D_\eta$ é válida, pelo menos para um vidro LS₂ acima de T_{\max} onde I_{st} pode ser determinado com maior facilidade [96]. Adicionalmente, em líquidos formando uma rede tridimensional como os vidros silicatos analisados nesta pesquisa, ligações iônicas e covalentes deveriam ser quebradas durante o fluxo viscoso e os processos de autodifusão [139]. Outro argumento a favor é que a viscosidade de equilíbrio pode ser facilmente medida acima de T_g onde a relaxação estrutural ocorre rapidamente, permitindo a sua extrapolação de forma precisa na região

de baixas temperaturas ($T < T_{max}$) onde o tempo de relaxação pode ter uma influência significativa nos processos cinéticos.

Entre outras alternativas na aproximação de D se encontram $D \approx D_{\tau_n}$ (vide subseção 2.4.4.3) e $D \approx D_U$ (vide subseção 2.4.4.2). Contudo D_{τ_n} tem a desvantagem de que a maioria das curvas de nucleação são obtidas a partir de tratamentos de ED. Desta forma τ_n depende não somente de T_n mas também de T_d , assim como da taxa de aquecimento q_4 (vide subseções 2.4.2 e 2.4.3) entre uma temperatura e a outra [71]. Esses fatores geram erros significativos na hora de obter τ_n a partir dos outros tempos característicos envolvidos nos experimentos de ED, t_0 e $t_{ind,d}$ (equação (25)). De outra parte, em altas temperaturas ($T > T_{max}$) $t_{ind,d}$ é muito curto, inviabilizando a determinação de τ_n através de dados experimentais de nucleação.

Adicionalmente, na faixa de temperaturas onde os $t_{ind,d}$ podem ser medidos processos de relaxação estrutural, usualmente desconsiderados, podem estar ocorrendo, alterando significativamente o seu valor e, conseqüentemente, o valor de τ_n [39]–[41]. Devido a esses fatores, a aproximação $D \approx D_{\tau_n}$ não foi utilizada nesta pesquisa. Pelo contrário, a aproximação $D \approx D_U$ foi considerada, como será mostrado na seção 5.4, onde se examinam alguns aspectos da hipótese recente de um aumento progressivo da taxa de nucleação que ultrapassa os valores preditos pela CNT utilizando a aproximação $D \approx D_\eta$. O anterior pode ser uma consequência de processos de relaxação estrutural acontecendo de maneira simultânea à nucleação [40], [41].

5.1.3.3 Medidas de FTIR

A Figura 5.5 mostra os espectros de absorvância obtidos através de medidas de FTIR em amostras de LS₂ e BS₂ sem nenhum tratamento térmico (Figura 5.5(a) e 5.5(c)) e em amostras tratadas termicamente durante 4 dias em $T_n = 708$ K (LS₂), e 54 horas em $T_n = 943$ K (BS₂) (Figuras 5.5(b) e 5.5(d)). O cálculo da concentração de água (C_{H_2O}) em ambos os vidros com e sem tratamento

térmico foi feito através da equação (4.3) [85], [129], os valores dos parâmetros P_{abs} , ε' , ρ , d utilizados nos cálculos, assim como os resultados de $C_{\text{H}_2\text{O}}$ são sumarizados na Tabela 5.4.

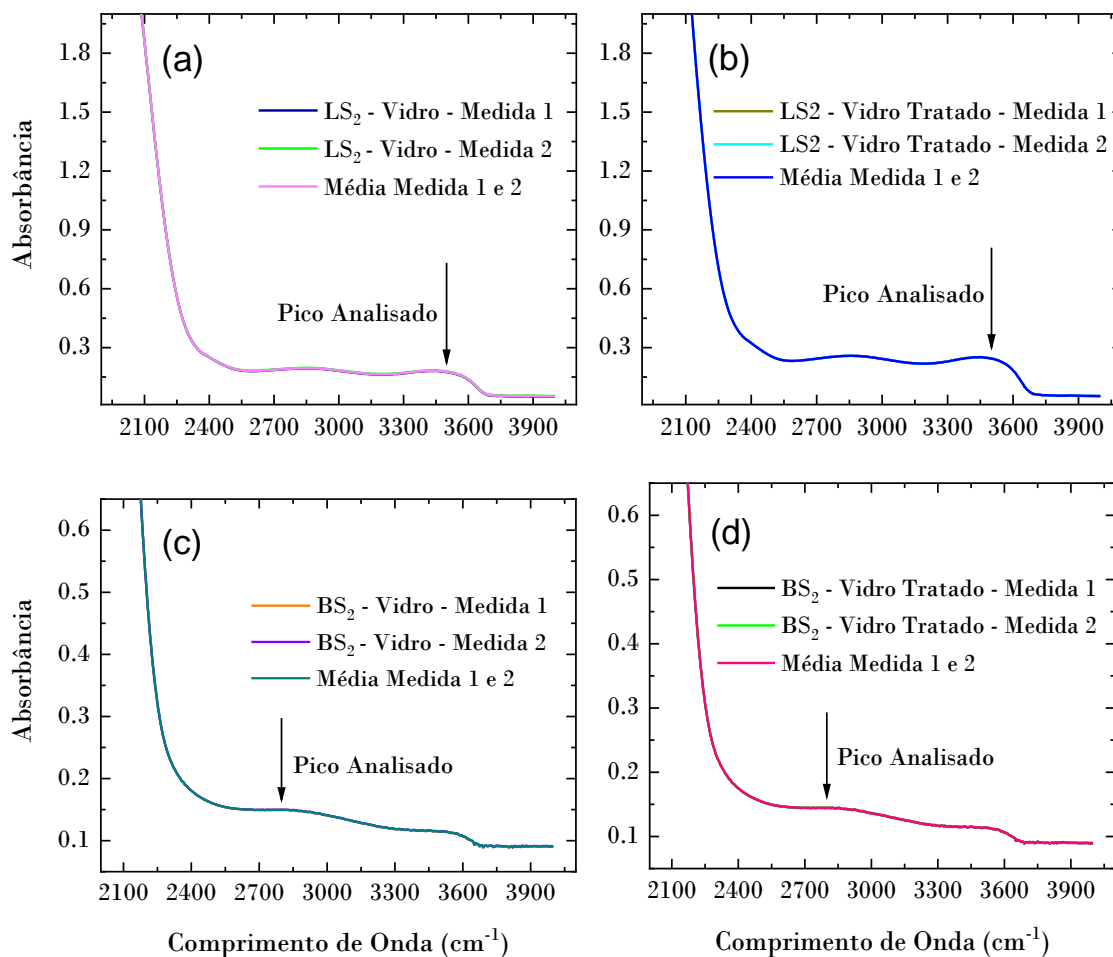


Figura 5.5 Espectros de FTIR para duas amostras de LS_2 e BS_2 (a-c) sem nenhum tratamento térmico, e (b-d) tratadas durante 4 dias em $T_n = 708 \text{ K}$ e 54 horas em $T_n = 943 \text{ K}$, respectivamente. Em cada caso foram feitas duas medidas a partir das quais foi obtido um espectro médio.

Os parâmetros P_{abs} , ε' correspondem aos valores associados aos picos das curvas de absorvância nos comprimentos de onda de 3500 e 2800 cm^{-1} para o LS_2 e o BS_2 , respectivamente, os quais estão relacionados com as ligações fortes dos grupos OH^- e as moléculas de H_2O na rede vítrea para essas composições.

Tabela 5.4 Parâmetros P_{abs} , ε' , ρ , e d utilizados no cálculo de $C_{\text{H}_2\text{O}}$ a partir da equação (4.3).

Parâmetro	LS2-Vidro (3500 cm^{-1})	LS2-Tratado (3500 cm^{-1})	BS2-Vidro (2800 cm^{-1})	BS2-Tratado (2800 cm^{-1})
P_{abs}	0,17661	0,24393	0,14939	0,14437
ε' (l/mol cm)	54	54	56	56
ρ (g/l)	2309	2320	3644	3662
d (cm)	0,125	0,158	0,091	0,086
$C_{\text{H}_2\text{O}}$ (% pp)	0,0204	0,0222	0,0145	0,0148

O parâmetro ε foi obtido das referências [37] e [129] para o LS₂ e o BS₂, respectivamente. As medidas de FTIR foram feitas para quantificar o conteúdo de água nas amostras de LS₂ e BS₂ antes e depois dos tratamentos térmicos especificados anteriormente e para estabelecer se tratamentos térmicos prolongados levam a uma perda significativa da mesma.

Como tem sido reportado na literatura, um incremento no conteúdo dos grupos OH⁻ leva a uma redução na viscosidade e na barreira cinética para a nucleação gerando em consequência um aumento significativo nas taxas de nucleação, e vice-versa, a perda de água levaria a um aumento na viscosidade e uma diminuição nas taxas de nucleação [36], [37], [83].

Como reportado em [36] um ligeiro aumento de ~0,010 % pp na $C_{\text{H}_2\text{O}}$ do LS₂ leva a aumentos significativos tanto em I quanto em U . De acordo com o anterior, os resultados de $C_{\text{H}_2\text{O}}$ na Tabela 5.4 mostram que não houve uma variação significativa no conteúdo da água depois dos tratamentos térmicos das amostras, permitindo desconsiderar a possível contribuição desse fator em uma eventual diminuição de I_{st} abaixo da T_g nesta pesquisa e consequentemente no surgimento da anomalia da CNT.

5.2 Avaliação da Homogeneidade

5.2.1 Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS)

As medidas de LIBS foram conduzidas nas mesmas amostras utilizadas para a análise de FTIR apresentada na subseção 5.1.3.3. As medidas de LIBS foram feitas com o intuito de verificar o caráter homogêneo ou heterogêneo da distribuição dos elementos Li e Ba em diferentes regiões de amostras de LS_2 e BS_2 tratadas e não tratadas termicamente. A Figura 5.6 mostra uma micrografia óptica representativa da superfície de uma das amostras depois da medida de LIBS, onde se podem observar claramente os pontos de incidência do laser.

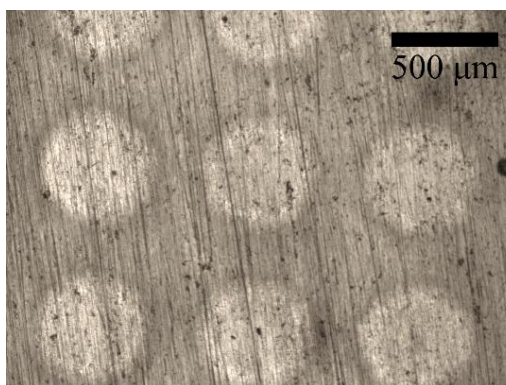


Figura 5.6 Micrografia óptica representativa da superfície de umas das amostras depois da medida de LIBS. Cada mancha circular com um diâmetro de $\sim 500 \mu\text{m}$ representa uma região de incidência do laser.

A seguir são apresentados os mapas de cores 2D, onde as cores indicam a concentração numa escala normalizada dos elementos Li e B nas amostras dos vidros LS_2 e BS_2 relativa à posição em que o feixe do laser incidiu sobre elas. A posição está dada pelas coordenadas x, y de uma matriz de dimensões específicas que corresponde à área do vidro que foi “mapeada” e à coordenada z que representa a profundidade em que a medida foi feita com respeito à superfície da amostra. Para todas as medidas foram considerados um total de 10 pulsos na direção z , cada um deles associado a uma profundidade l de $\sim 0,05$ mm (Figura 4.2(b)).

BS₂

A análise de LIBS no vidro BS₂ sem tratar (painel superior da Figura 5.7) e tratado (painel inferior da Figura 5.7) em $T_n = 943$ K durante $t_n = 54$ h, foi feita em uma matriz de 10×5, e de 7×3 às quais correspondem áreas de mapeamento de $\sim 7500 \times 3500 \mu\text{m}^2$ e $\sim 5000 \times 2000 \mu\text{m}^2$, respectivamente.

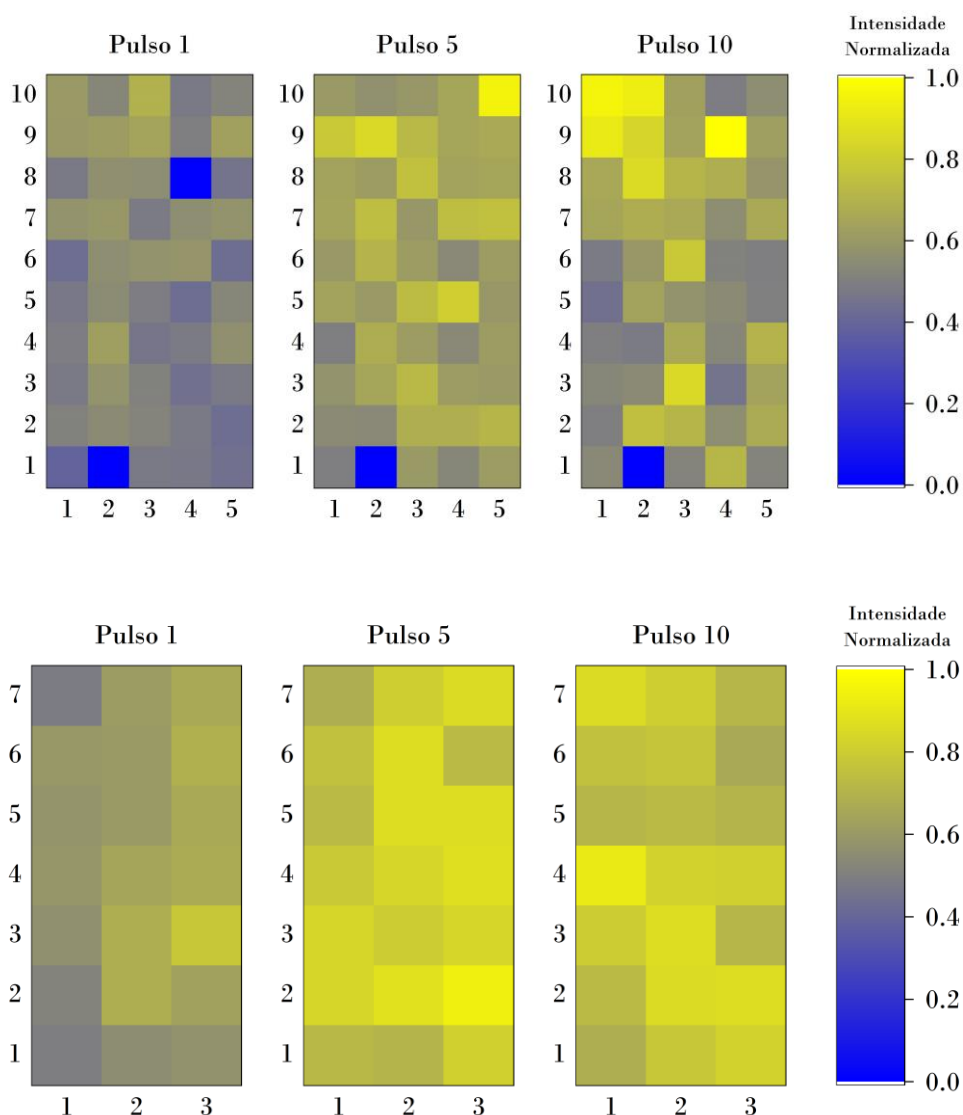
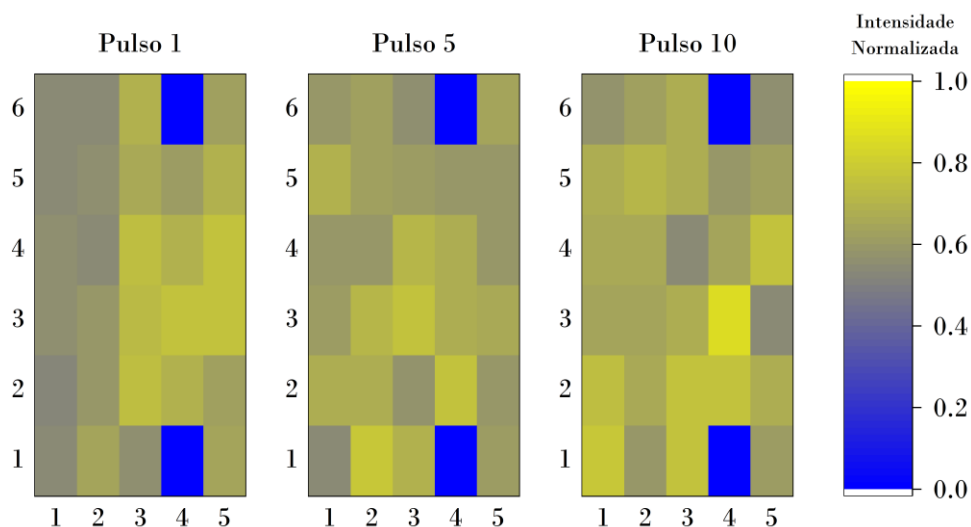


Figura 5.7 Mapa de cores em 2D indicando a concentração do elemento Ba relativa à posição da medida de LIBS em uma matriz 10×5 de uma amostra de BS₂ sem tratamento térmico (painel superior), e em uma matriz 7×3 de uma amostra de BS₂ com tratamento térmico em $T_n = 943$ K durante $t_n = 54$ h (painel inferior) para os pulsos (a) 1, (b) 5 e (c) 10.

LS₂

A análise de LIBS no vidro LS₂ sem tratar (painel superior da Figura 5.8) e tratado (painel inferior da Figura 5.8) em $T_n = 708\text{ K}$ durante $t_n = 4$ dias, foi feita em uma matriz de 6×5 e de 6×6 às quais correspondem áreas de mapeamento de $\sim 4250 \times 3500\ \mu\text{m}^2$ e $\sim 4250 \times 4250\ \mu\text{m}^2$, respectivamente. Uma inspeção visual dos mapas de cores 2D das Figuras 5.7 e 5.8, mostra que os elementos Li e Ba se distribuem de maneira uniforme na superfície e no volume das amostras de LS₂ e BS₂ antes e depois dos tratamentos térmicos considerados.

O anterior é um indício da homogeneidade química dos vidros utilizados nesta pesquisa, uma propriedade que se mantém inalterada mesmo depois das amostras serem expostas a tratamentos térmicos por períodos de tempo consideráveis, descartando a possibilidade de uma perda significativa dos elementos Li e Ba devido a uma eventual volatilização. De qualquer forma, a possível influência da volatilização dos elementos Li e Ba na determinação de N_V e conseqüentemente de I_{st} ocasionada pela exposição térmica prolongada das amostras analisadas no presente estudo para outras temperaturas e tempos é minimizada, devido aos processos de desgaste e polimento da camada mais externa da face das amostras utilizadas na aquisição das micrografias ópticas para a determinação de N_V . É importante esclarecer que as análises das medidas de LIBS são apresentadas aqui em termos qualitativos, pois uma análise quantitativa exige padrões de referência certificados que não estiveram disponíveis na época em que essas medidas foram feitas.



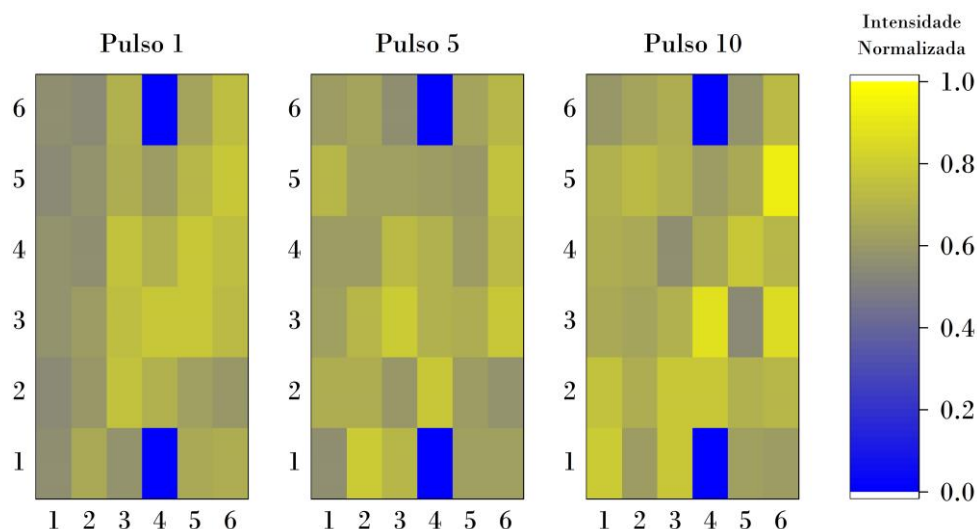


Figura 5.8 Mapa de cores em 2D indicando a concentração do elemento Li relativa à posição da medida de LIBS em uma matriz 6×5 de uma amostra de LS_2 sem tratamento térmico (painel superior), e em uma matriz 6×6 de uma amostra de LS_2 com tratamento térmico em $T_n = 708\text{ K}$ durante $t_n = 4$ dias (painel inferior) para os pulsos (a) 1, (b) 5 e (c) 10.

5.2.2 Índice R

5.2.2.1 Distribuições Simuladas

Para complementar a análise de LIBS apresentada na seção anterior, uma avaliação quantitativa da homogeneidade química dos vidros LS_2 e BS_2 foi feita através do índice- R (vide subseção 2.4.1), de acordo com o procedimento experimental especificado na subseção 4.3.2. Para testar a validade da correção de borda e do índice- R foram consideradas as distribuições de pontos da Figura 5.9, criadas em Python com ajuda das bibliotecas Scikit-learn e Matplotlib. Na Figura 5.9 se podem observar um padrão (a) aglomerado, (b) aleatório e (c) periódico de um total de $N = 448$ pontos distribuídos em uma área $A = 100 \times 100$ em unidades arbitrárias (u.a.). A partir dos padrões da Figura 5.9 duas subáreas equivalentes a um 70% e 40% da área original foram delineadas, como se mostra na Figura 5.10 antes (contorno preto) e depois (contorno verde) da

correção de borda. A análise da distribuição dos pontos na Figura 5.10 e a aplicação da correção de borda apresentada na subseção 4.3.2.3 [132] permitiu determinar os parâmetros N' , A , ρ , \bar{r} , r_E , R , assim como implementar o teste-Z [133] (equação (4.4)) para as distribuições simuladas da Figura 5.9, cujos valores são sumarizados na Tabela 5.5.

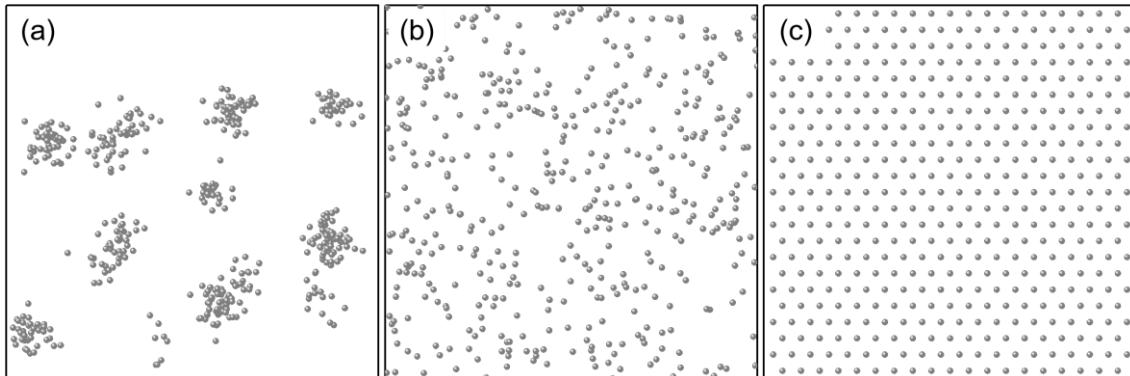
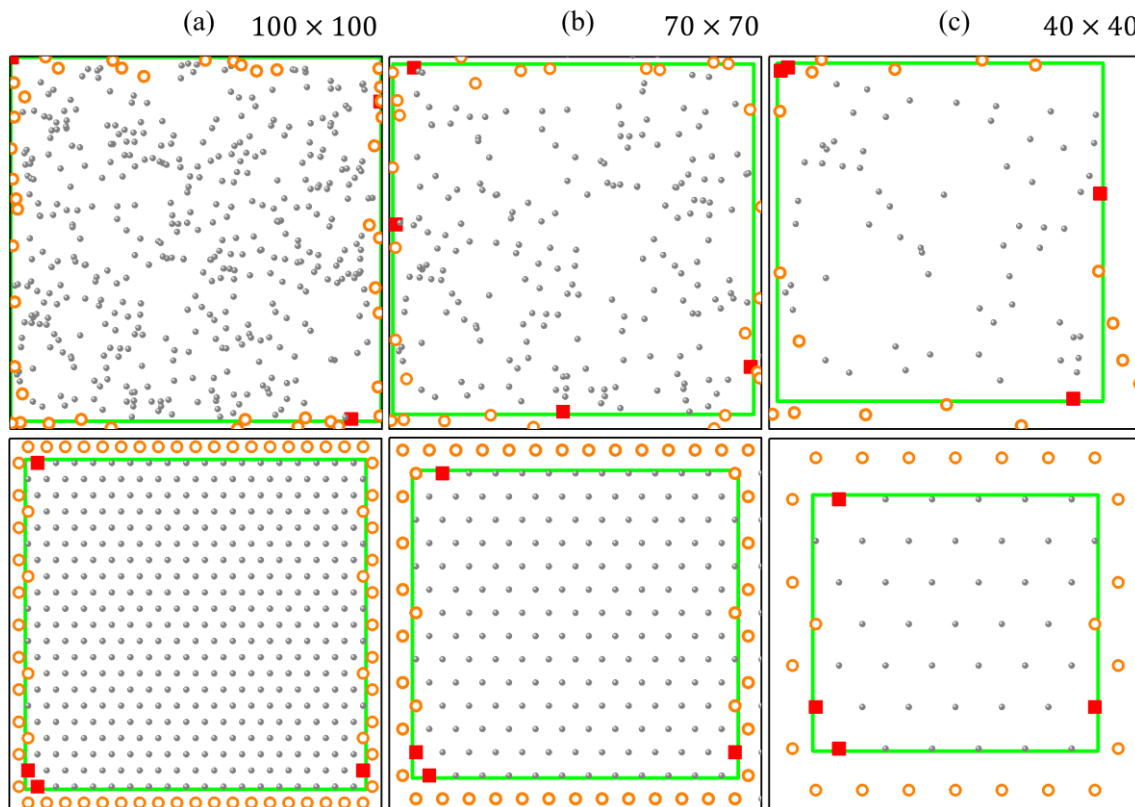


Figura 5.9 Distribuições simuladas em 2D mostrando um padrão (a) aglomerado, (b) aleatório, e (c) periódico de partículas. Cada quadrado de 100×100 , em unidades arbitrárias (u.a) contém um total 448 pontos. As simulações das três distribuições foram geradas através do software livre de programação Python, com ajuda das bibliotecas Matplotlib [61] e Scikit-learn [62].



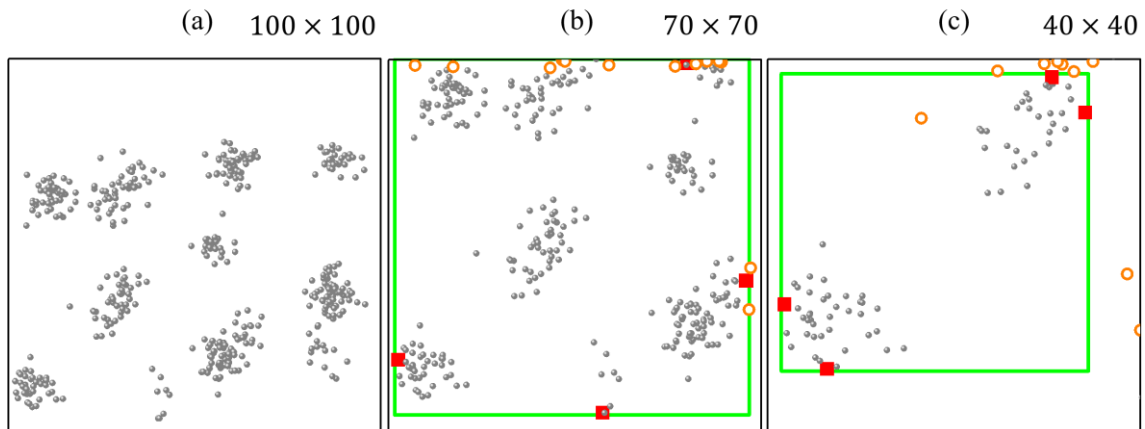


Figura 5.10 Distribuições simuladas de pontos seguindo um padrão aglomerado (parte superior), aleatório (parte média) e periódico (parte inferior) em três áreas de unidades arbitrárias (u.a) diferentes: (a) 100×100 , (b) 70×70 , e (c) 40×40 . O número total de pontos na área de maior dimensão é $N = 448$.

Tabela 5.5 Valores médios de N' , A , ρ , \bar{r} , r_E , R e do teste Z para as distribuições simuladas da Figura 5.10 depois da correção de borda (vide subsecção 4.3.2.3).

Distribuição	Parâmetro	Resultados		
		100×100	70×70	40×40
Aglomerado	N	448	296	80
	N'	448	283	71
	A ($\times 10^3$ a.u.)	10	4,49	1,19
	ρ (a.u.)	0,04	0,06	0,06
	\bar{r} (a.u.)	1,16	1,16	1,07
	r_E (a.u.)	2,36	1,99	2,05
	R	0,49	0,58	0,52
	$\text{var}(R)$ ($\times 10^{-4}$)	6,10	9,65	38,50
	Z	20,61	13,44	7,73
Aleatório	N	448	220	82
	N'	405	192	65
	A ($\times 10^3$ a.u.)	9,74	4,51	1,34
	ρ (a.u.)	0,04	0,04	0,05
	\bar{r} (a.u.)	2,35	2,45	2,33
	r_E (a.u.)	2,45	2,42	2,27
	R	0,96	1,01	1,03
	$\text{var}(R)$ ($\times 10^{-4}$)	6,75	14,20	42,00
	Z	1,58	0,27	0,41
Periódico	N	448	216	67
	N'	380	169	43
	A ($\times 10^3$ a.u.)	8,50	3,85	1,02
	ρ (a.u.)	0,04	0,04	0,04
	\bar{r} (a.u.)	5	5	5
	r_E (a.u.)	2,36	2,39	2,44

R	2,12	2,09	2,05
$\text{var}(R) (\times 10^{-4})$	7,19	16,20	63,50
Z	41,56	27,21	13,19

O grau de homogeneidade de cada uma das distribuições simuladas foi avaliado inicialmente através de uma inspeção visual e através da densidade (ρ) dos pontos. Como se mostra na Tabela 5.5 a distribuição aglomerada simulada apresenta um ρ variável indo desde 0,04 até 0,06 u.a., dependendo do tamanho da área de observação. Este resultado junto com a disposição precisa dos pontos em regiões preferenciais é um sinal da heterogeneidade do padrão aglomerado. É importante mencionar que a distribuição aglomerada de 100×100 u.a., continua igual depois da correção de borda, pois nesse caso a distância de todos os pontos aos vizinhos próximos é menor do que a distância a uma das bordas das áreas analisadas, assim $N' = N$.

Apesar de ter ρ constante ($\rho = 0,04$ u.a.) para todas as áreas analisadas, a distribuição periódica também é heterogênea. Nesse caso a posição preferencial dos pontos em regiões específicas (colunas e filas) dão conta de dita heterogeneidade. Por outro lado, a distribuição aleatória simulada com ρ quase constante, e uma disposição não preferencial dos pontos sugere uma distribuição homogênea. Embora a inspeção qualitativa exposta anteriormente pode ser utilizada como uma primeira aproximação para verificar o comportamento de uma distribuição de pontos, uma análise mais precisa pode ser obtida através do índice- R apresentado na Tabela 5.5. Na Tabela 5.5 os valores $R = 0,49$; $0,58$; e $0,52$ para a distribuição aglomerada, e $R = 2,12$; $2,09$; e $2,05$ para a distribuição periódica nas áreas avaliadas confirmam a tendência desses padrões para a aglomeração e para a periodicidade, respectivamente.

O índice- R para a distribuição periódica simulada é próximo de 2,149 mas não exatamente igual, pois nesse caso a distribuição de pontos se encontra dentro de uma área quadrada em vez de uma área hexagonal. Pelo contrário, o índice é $R = 0,96$; $1,01$; e $1,03$ para as distribuições aleatórias simuladas, valores próximos do caso ideal em que $R = 1$, indicando a sua natureza uniforme e randômica. Como o resultado do teste- Z para as distribuições aglomerada e

periódica foi maior do que 1,96, ambas se afastam da distribuição homogênea esperada com uma significância estatística considerável.

Sendo que as distribuições no painel superior e inferior da Figura 5.10 não são perfeitamente aglomeradas ou periódicas, elas possuem um certo grau de homogeneidade (equação (4.5)), o qual corresponde a ~49%, 58%, e 52% para os padrões aglomerados e a ~3%, 5%, e 9% para os padrões periódicos. Para os padrões aglomerados, a porcentagem de homogeneidade foi alta porque apesar de que os aglomerados são evidentes, existem homogeneidades locais nas distribuições de pontos dentro deles. Por outro lado, a porcentagem de homogeneidade da distribuição periódica é baixa, com $R < 2,149$, devido ao fato de que os pontos se encontram distribuídos dentro de uma área quadrada em vez de uma hexagonal.

O caso contrário acontece para a distribuição aleatória simulada, com um teste-Z menor do que 1,96, indicando que o afastamento da distribuição aleatória esperada não é estatisticamente significativo. Levando em consideração o anterior, é possível dizer que os padrões simulados são boas representações de distribuições pontuais aglomeradas, aleatórias e periódicas para as diferentes áreas selecionadas. Servindo como um exemplo prático que valida a implementação do índice- R na determinação do grau de homogeneidade, a escala associada, e a tendência para a aglomeração, a aleatoriedade, ou a periodicidade de uma distribuição de cristais em um espaço 2D.

5.2.2.2 Distribuições Experimentais

A Figura 5.11 mostra algumas micrografias ópticas representativas de amostras de LS_2 tratadas em $T_n = 708$ K, e 745 K, durante 63 e 7,5 h nos painéis superiores e inferiores, respectivamente, utilizando as ampliações (a) 200x, (b) 500x, e (c) 1000x. A partir da análise da distribuição dos cristais nas diferentes micrografias e da aplicação da correção de borda apresentada na seção 4.3.2.3 [132] foi possível determinar os parâmetros N' , A , ρ , \bar{r} , r_E , R , assim como implementar o teste-Z [133] para o LS_2 , cujos valores são sumarizados

nas Tabelas 5.6 e 5.7 para as temperaturas $T_n = 708$ K, e 745 K, respectivamente.

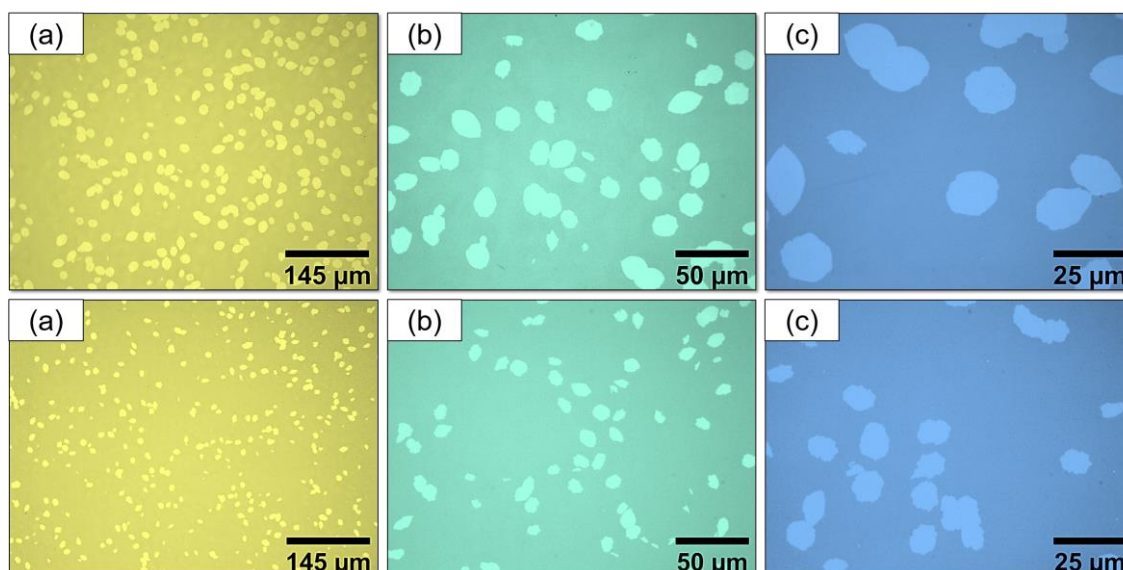


Figura 5.11 Micrografias ópticas representativas do vidro LS_2 nas temperaturas $T_n = 708$ K (parte superior) e 745 K (parte inferior) durante 63 e 7,5 h, nas magnificações (a) 200x, (b) 500x e (c) 1000x.

Tabela 5.6 Valores médios de N' , A , ρ , \bar{r} , r_E , R e do teste Z para as distribuições experimentais de cristais no LS_2 em uma amostra tratada em $T_n = 708$ K durante 63 h depois da correção de borda (vide subseção 4.3.2.3).

Parâmetros	$Li_2Si_2O_5 (T_n = 708 \text{ K})$					
	200x	Erro	500x	Erro	1000x	Erro
N'	300	20	41	7	10	4
$A (\times 10^3 \mu m^2)$	291	4	41	2	8,5	0,8
$\rho (\times 10^{-3} \mu m^{-2})$	1,0	0,1	1,0	0,2	1,2	0,6
$\bar{r} (\mu m)$	15,8	0,7	15	2	13	3
$r_E (\mu m)$	15,5	0,7	16	1	15	3
R	1,02	0,09	0,9	0,2	0,9	0,4
$\text{var}(R) (\times 10^{-4})$	9,04	-	69,00	-	313	-
Z	0,53	-	1,03	-	0,89	-

Tabela 5.7 Valores médios de N' , A , ρ , \bar{r} , r_E , R e do teste Z para as distribuições experimentais de cristais no LS_2 em uma amostra tratada a $T_n = 745$ K durante 7,5 h depois da correção de borda (vide subseção 4.3.2.3).

Parâmetros	$Li_2Si_2O_5 (T_n = 745 \text{ K})$					
	200x	Erro	500x	Erro	1000x	Erro
N'	280	10	38	5	8	3
$A (\times 10^3 \mu m^2)$	283	3	37	2	6	1
$\rho (\times 10^{-4} \mu m^{-2})$	0,99	0,06	1,0	0,2	1,4	0,8
$\bar{r} (\mu m)$	16,8	0,9	15	1	13	3
$r_E (\mu m)$	15,9	0,4	16	1	14	3

R	1,05	0,08	1	0,2	0,9	0,4
$\text{var}(R)(\times 10^{-4})$	9,75	-	73,20	-	434	-
Z	1,75	-	0,28	-	0,58	-

De maneira semelhante a Figura 5.12 mostra algumas micrografias ópticas representativas do BS₂ nas temperaturas $T_n = 979$ K, e 1022 K, durante 10 e 30 minutos nos painéis superiores e inferiores, respectivamente, utilizando as ampliações (a) 200x, (b) 500x e (c) 1000x.

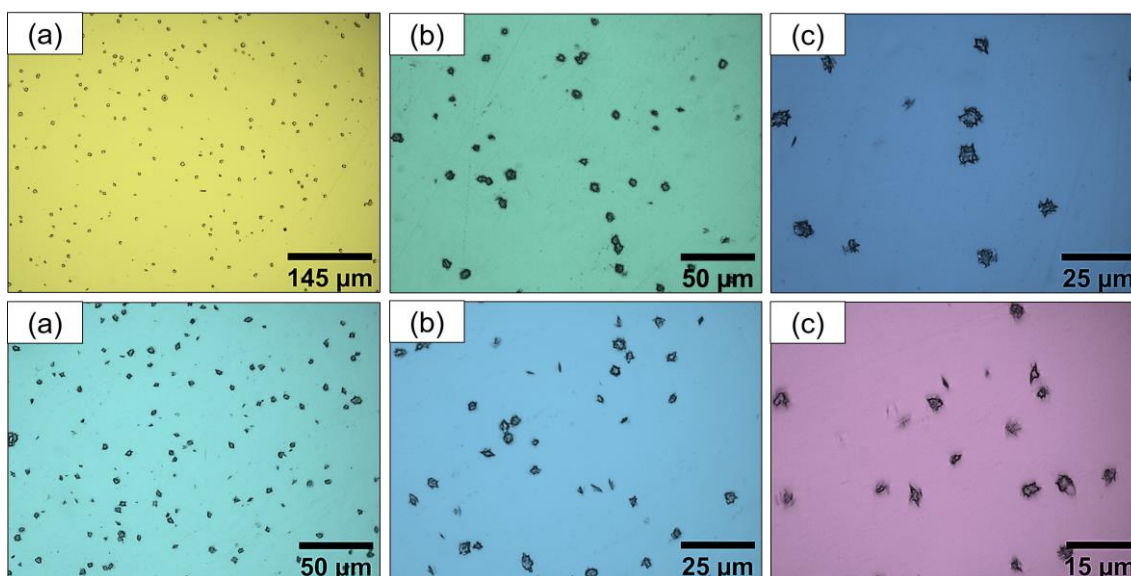


Figura 5.12 Micrografias ópticas representativas do vidro BS₂ nas temperaturas $T_n = 979$ K (parte superior) e 1022 K (parte inferior) durante 10 e 30 min, nas ampliações (a) 200x, (b) 500x e (c) 1000x (parte superior) e (a) 500x, (b) 1000x e (c) 1500x (parte inferior).

Os valores dos parâmetros N' , A , ρ , \bar{r} , r_E , R e do teste- Z obtidos para o BS₂ depois da correção de borda são sumarizados nas Tabelas 5.8 e 5.9 para as temperaturas $T_n = 979$ K, e 1022 K, respectivamente.

Tabela 5.8 Valores médios de N' , A , ρ , \bar{r} , r_E , R e do teste Z para as distribuições experimentais de cristais no BS₂ em uma amostra tratada em $T_n = 979$ K durante 10 min depois da correção de borda (vide subseção 4.3.2.3).

Parâmetros	Ba ₂ Si ₂ O ₅ ($T_n = 979$ K)					
	200x	Erro	500x	Erro	1000x	Erro
N'	160	10	26	4	7	2
$A (\times 10^3 \mu\text{m}^2)$	285	5	38	2	8	1
$\rho (\times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2})$	5,8	0,4	7	1	9	4
$\bar{r} (\mu\text{m})$	20	1	16	3	16	4
$r_E (\mu\text{m})$	20,8	0,6	19	2	18	2
R	0,96	0,08	0,8	0,2	0,9	0,4
$\text{var}(R)(\times 10^{-4})$	16,80	-	108	-	462	-
Z	1,01	-	1,66	-	0,52	-

Tabela 5.9 Valores médios de N' , A , ρ , \bar{r} , r_E , R e do teste Z para as distribuições experimentais de cristais no BS_2 em uma amostra tratada em $T_n = 1022 \text{ K}$ durante **30 min** depois da correção de borda (vide subseção 4.3.2.3).

Parâmetros	$\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (T_n = 1022 \text{ K})$					
	500x	Erro	1000x	Erro	1500x	Erro
N'	100	20	22	3	9	3
$A (\times 10^3 \mu\text{m}^2)$	43	1	9,4	0,7	3,9	0,4
$\rho (\times 10^{-3} \mu\text{m}^{-2})$	2,4	0,6	2,4	0,5	2	1
$\bar{r} (\mu\text{m})$	10,0	0,8	9,2	0,9	8	2
$r_E (\mu\text{m})$	10	1	10,4	0,7	11	2
R	1,0	0,2	0,9	0,2	0,8	0,3
$\text{var}(R) (\times 10^{-4})$	27,10	-	126	-	321	-
Z	0,62	-	0,98	-	1,28	-

Os resultados do teste do índice- R sumarizados nas Tabelas 5.6 a 5.9 mostram que a distribuição dos cristais em todas as amostras é homogênea para todas as magnificações utilizadas, pois o valor do índice- R , considerando o erro, foi próximo do valor teórico ($R = 1$) de uma distribuição perfeitamente aleatória e uniforme (vide seção 2.4). Esses resultados estão suportados pelo teste estatístico Z [133], cujo valor em todos os casos foi menor do que o valor crítico 1,96 a partir do qual se considera que a distribuição analisada se afasta significativamente, em termos estatísticos, do caso ideal de uma distribuição perfeitamente homogênea (vide subseção 4.3.2.4).

Através da determinação do índice- R foi possível comprovar quantitativamente a homogeneidade química dos vidros de estudo além de constatar a natureza estocástica do processo de nucleação [3]. Dos resultados também se segue que a distribuição de cristais nas amostras não apresenta nenhuma tendência à periodicidade ou aglomeração, o que permite refutar a formação de “núcleos satélites” ao redor de cristais pré-formados na matriz de sistemas vítreos “homogêneos” que foram obtidos a partir de simulações de dinâmica molecular, como sugerido na referência [67]. Esses resultados são particularmente importantes para esta pesquisa, pois validam o teste da CNT nos vidros analisados, indicando que a nucleação não foi afetada por gradientes de composição no vidro.

5.3 Taxas de Nucleação

As Figuras 5.13 a 5.18, e 5.19 a 5.25 mostram micrografias ópticas representativas de amostras de LS₂ e de BS₂ tratadas termicamente durante t_n progressivos em $T_n = 715, 723, 733, 745, 753, e 768$ K, e em $T_n = 943, 958, 979, 1004, 1022, 1038$ e 1056 K, respectivamente.

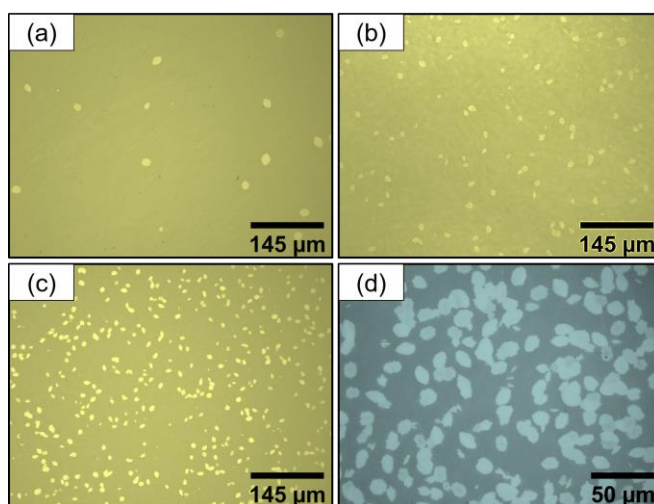


Figura 5.13 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 715$ K e $T_d = 865$ K, durante: (a) $t_n = 9$ h e $t_d = 15$ min, (b) $t_n = 22,5$ h e $t_d = 11$ min, (c) $t_n = 33$ h e $t_d = 10$ min, e (d) $t_n = 48$ h e $t_d = 10$ min, respectivamente.

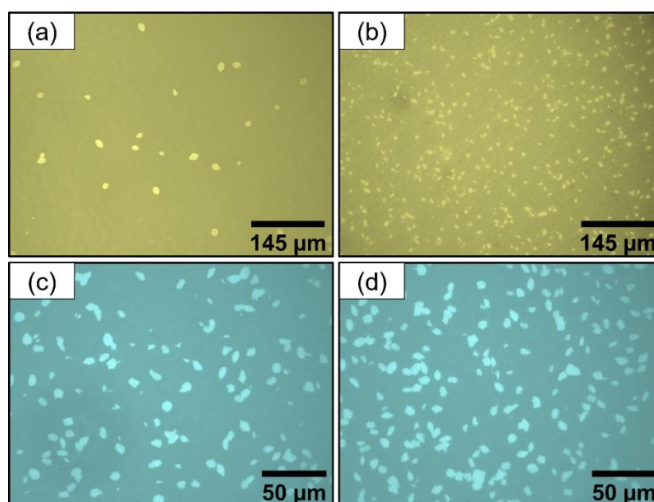


Figura 5.14 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 723$ K e $T_d = 865$ K, durante: (a) $t_n = 5$ h e $t_d = 15$ min, (b) $t_n = 21,5$ h e $t_d = 8$ min, (c) $t_n = 29$ h e $t_d = 8$ min, e (d) $t_n = 43$ h e $t_d = 8$ min, respectivamente.

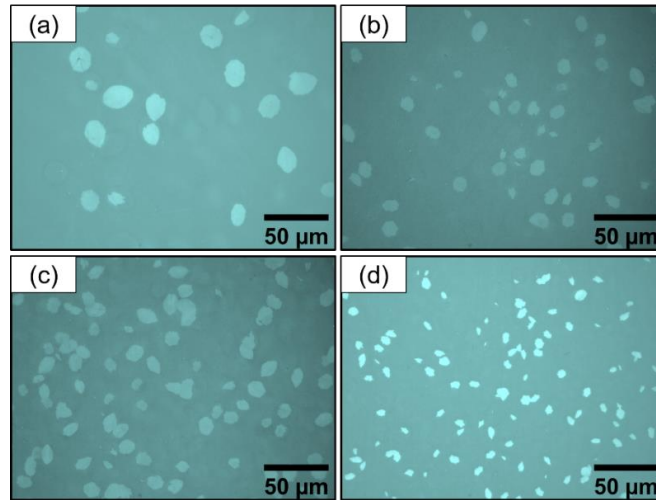


Figura 5.15 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 733\text{ K}$ e $T_d = 865\text{ K}$, durante: (a) $t_n = 2,5\text{ h}$ e $t_d = 17\text{ min}$, (b) $t_n = 8\text{ h}$ e $t_d = 12\text{ min}$, (c) $t_n = 12\text{ h}$ e $t_d = 12\text{ min}$, e (d) $t_n = 20\text{ h}$ e $t_d = 8\text{ min}$, respectivamente.

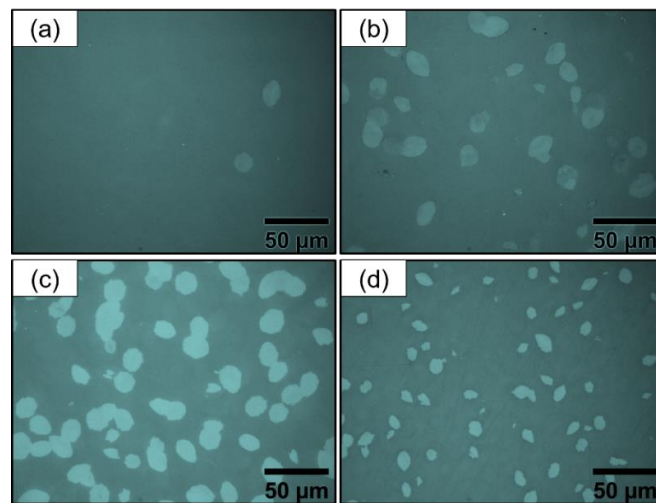


Figura 5.16 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 745\text{ K}$ e $T_d = 865\text{ K}$, durante: (a) $t_n = 0,5\text{ h}$ e $t_d = 15\text{ min}$, (b) $t_n = 5\text{ h}$ e $t_d = 15\text{ min}$, (c) $t_n = 10\text{ h}$ e $t_d = 15\text{ min}$, e (d) $t_n = 16,5\text{ h}$ e $t_d = 10\text{ min}$, respectivamente.

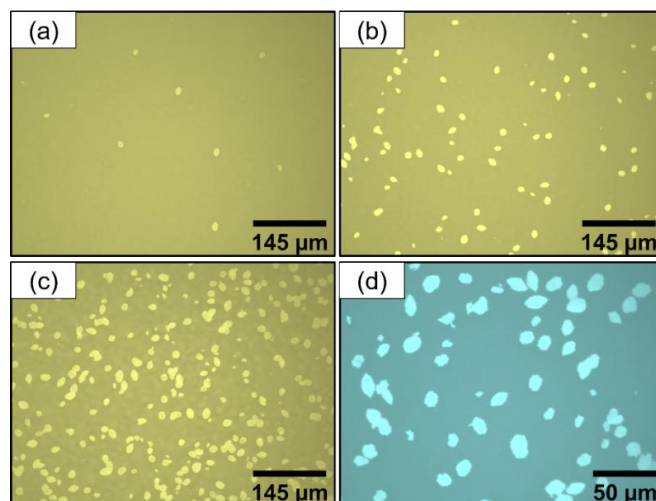


Figura 5.17 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 753\text{ K}$ e $T_d = 865\text{ K}$, durante: (a) $t_n = 0,5\text{ h}$ e $t_d = 10\text{ min}$, (b) $t_n = 5\text{ h}$ e $t_d = 10\text{ min}$, (c) $t_n = 17\text{ h}$ e $t_d = 10\text{ min}$, e (d) $t_n = 26\text{ h}$ e $t_d = 8\text{ min}$, respectivamente.

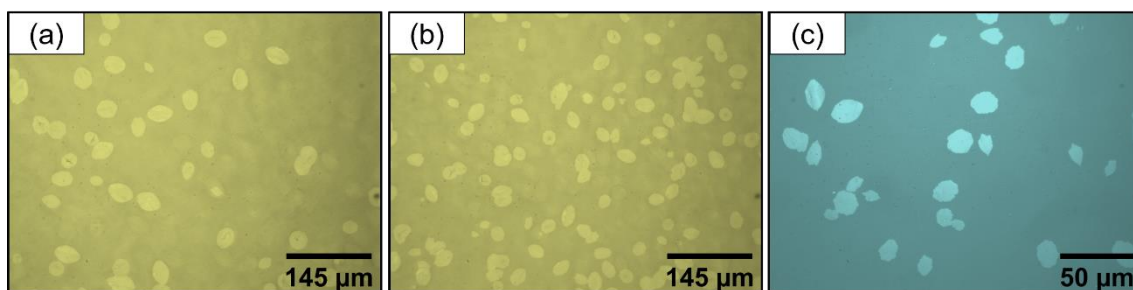


Figura 5.18 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 768\text{ K}$ e $T_d = 865\text{ K}$, durante: (a) $t_n = 2\text{ h}$ e $t_d = 19\text{ min}$, (b) $t_n = 6\text{ h}$ e $t_d = 15\text{ min}$, e (c) $t_n = 16\text{ h}$ e $t_d = 9\text{ min}$, respectivamente.

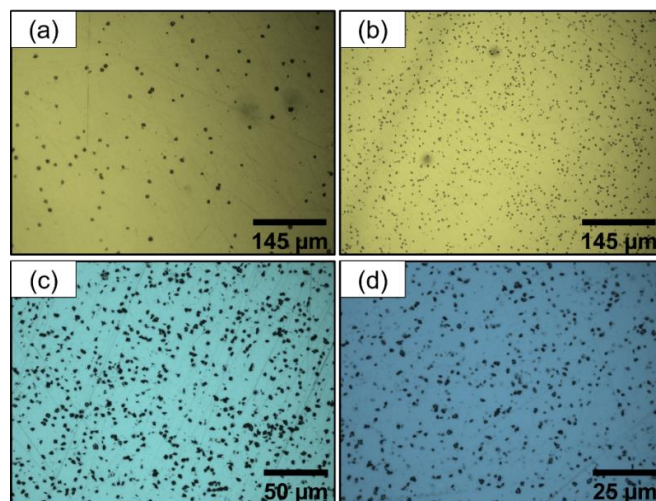


Figura 5.19 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 943 \text{ K}$ e $T_d = 1088 \text{ K}$, durante: (a) $t_n = 2 \text{ h}$ e $t_d = 9 \text{ min}$, (b) $t_n = 9 \text{ h}$ e $t_d = 6 \text{ min}$, (c) $t_n = 16 \text{ h}$ e $t_d = 6 \text{ min}$, e (d) $t_n = 29 \text{ h}$ e $t_d = 3, 20 \text{ min}$, respectivamente.

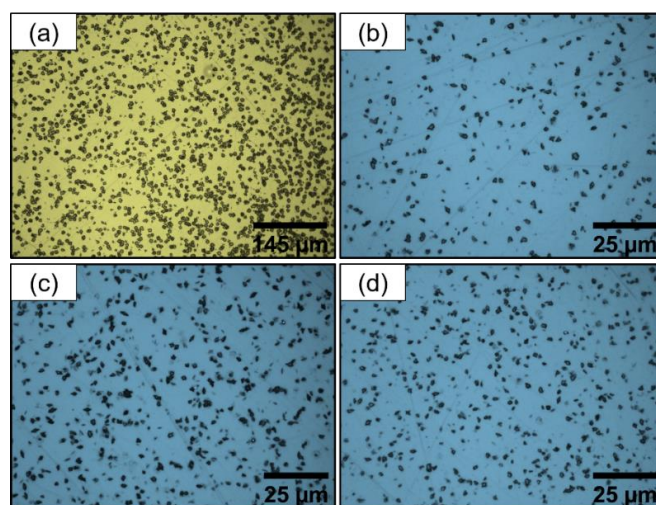


Figura 5.20 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 958 \text{ K}$ e $T_d = 1088 \text{ K}$, durante: (a) $t_n = 2 \text{ h}$ e $t_d = 9 \text{ min}$, (b) $t_n = 5 \text{ h}$ e $t_d = 4 \text{ min}$, (c) $t_n = 7 \text{ h}$ e $t_d = 4 \text{ min}$, e (d) $t_n = 9 \text{ h}$ e $t_d = 4 \text{ min}$, respectivamente.

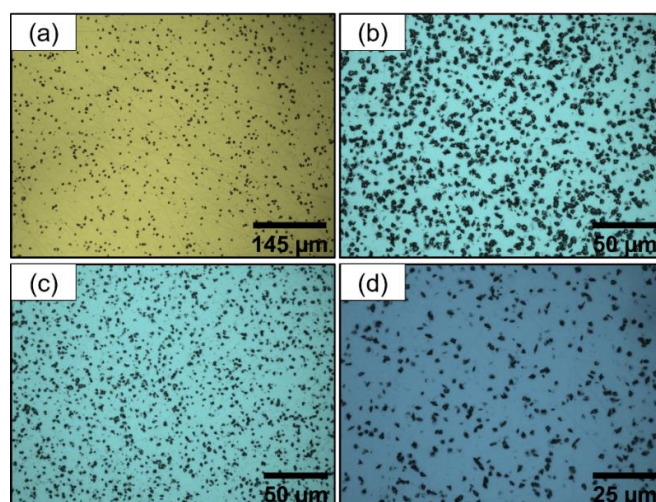


Figura 5.21 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 979$ K e $T_d = 1088$ K, durante: (a) $t_n = 25$ min e $t_d = 6$ min, (b) $t_n = 1$ h e $t_d = 5$ min, (c) $t_n = 3$ h e $t_d = 4$ min, e (d) $t_n = 4$ h e $t_d = 4$ min, respectivamente.

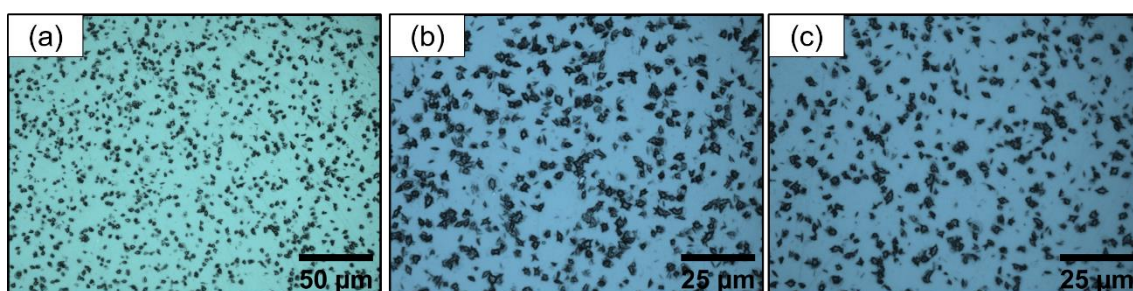


Figura 5.22 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 1004$ K e $T_d = 1088$ K, durante: (a) $t_n = 1$ h e $t_d = 5$ min, (b) $t_n = 3$ h e $t_d = 4$ min, e (c) $t_n = 4$ h e $t_d = 4$ min, respectivamente.

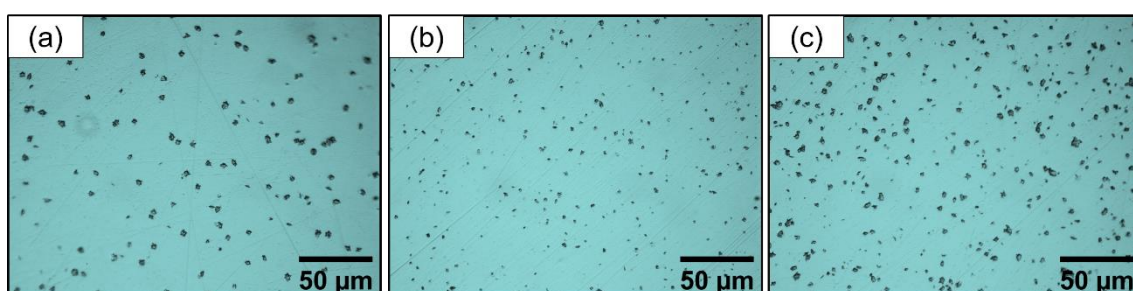


Figura 5.23 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 1022$ K e $T_d = 1088$ K, durante: (a) $t_n = 0,5$ h e $t_d = 8$ min, (b) $t_n = 1,5$ h e $t_d = 4$ min, e (c) $t_n = 2,5$ h e $t_d = 3,5$ min, respectivamente.

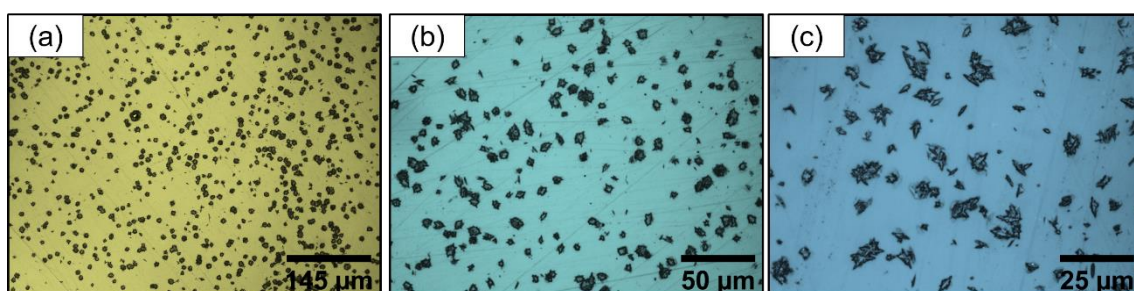


Figura 5.24 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 1038$ K e $T_d = 1088$ K, durante: (a) $t_n = 0,5$ h e $t_d = 8$ min, (b) $t_n = 1$ h e $t_d = 6$ min, e (c) $t_n = 2$ h e $t_d = 3$ min, respectivamente.

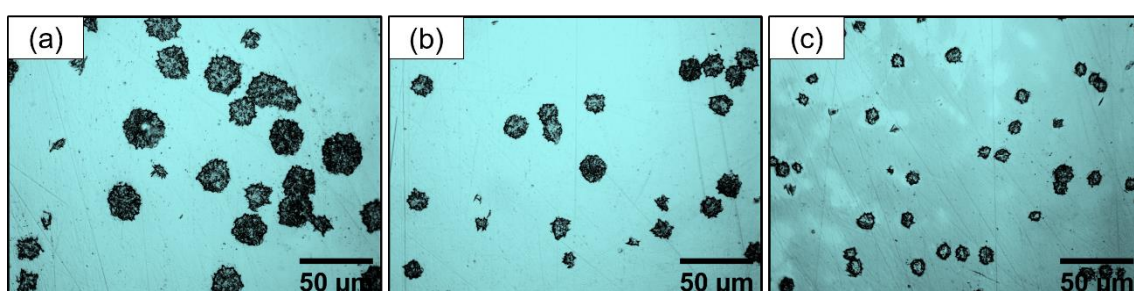


Figura 5.25 Micrografias ópticas representativas dos tratamentos de nucleação em $T_n = 1053$ K e $T_d = 1088$ K, durante: (a) $t_n = 5$ min e $t_d = 20$ min, (b) $t_n = 10$ min e $t_d = 15$ min, e (c) $t_n = 15$ min e $t_d = 10$ min, respectivamente.

5.3.1 Determinação da Taxa de Nucleação

A análise das micrografias a partir do procedimento descrito na seção 4.4 considerando as equações (4.6) a (4.9), permitiu determinar a dependência $N_V(t)$ para as diferentes T_n avaliadas nos vidros LS₂ e BS₂ como se mostra nas Figuras 5.26 e 5.27, respectivamente. Nessas Figuras é possível observar o comportamento transiente da nucleação, o qual é mais evidente nas temperaturas mais baixas do que nas temperaturas mais altas, este comportamento é condicente com a equação (2.43), onde τ_n é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão. Das Figuras 5.26 e 5.27 também se segue que o modelo de ajuste utilizado (equação (2.24)) descreve satisfatoriamente o conjunto de dados de $N_V(t)$, com a maioria deles dentro da banda de confiança considerada (95%). Os valores dos parâmetros de ajuste I_{st}

e τ_n para os vidros LS₂ e BS₂ são sumarizados na Tabela 5.10 na parte superior e inferior, respectivamente.

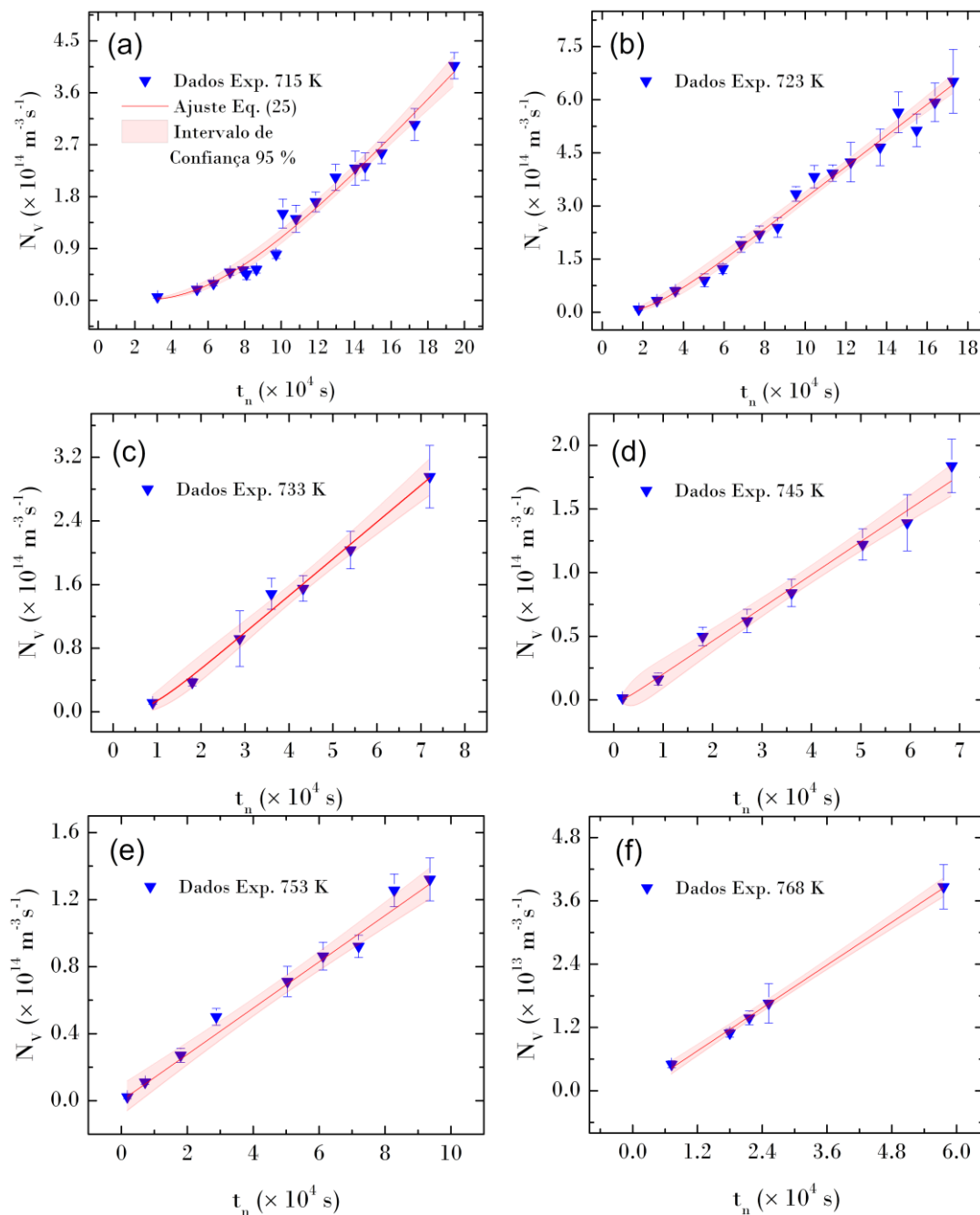


Figura 5.26 Dados experimentais de $N_V(t)$ para o vidro LS₂ nas temperaturas (a) $T_n = 715$ K, (b) $T_n = 723$ K, (c) $T_n = 733$ K, (d) $T_n = 745$ K, (e) $T_n = 753$ K, e (f) $T_n = 768$ K, respectivamente. A linha vermelha contínua corresponde ao ajuste da equação (24) aos dados experimentais.

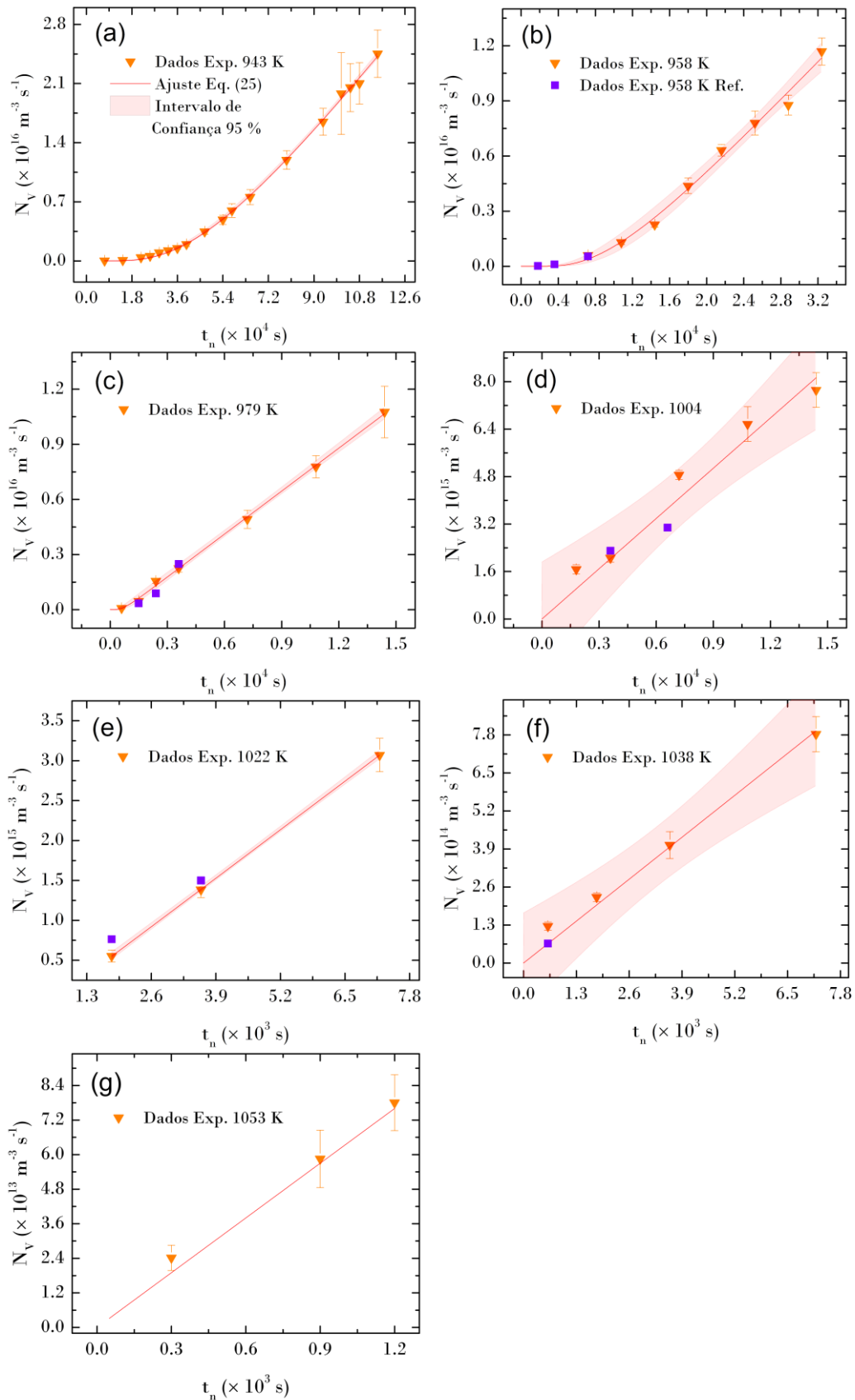


Figura 5.27 Dados experimentais de $N_V(t)$ para o vidro BS₂ nas temperaturas (a) $T_n = 943$ K, (b) $T_n = 958$ K, (c) $T_n = 979$ K, (d) $T_n = 1004$ K, (e) $T_n = 1022$ K, (f) $T_n =$

1038 K, e (g) $T_n = 1053$ K, respectivamente. A linha vermelha continua corresponde ao ajuste da equação (24) aos dados experimentais.

Com este procedimento foi possível obter a dependência $I_{st}(T)$ para os vidros analisados nesta pesquisa, a qual foi comparada com dados experimentais de $I_{st}(T)$ (Tabelas 2.5 e 2.9) disponíveis na literatura para as mesmas composições como se observa na Figura 5.28, onde a linha tracejada indica a T_{max} . A partir da Figura 5.28 pode-se verificar que os dados de I_{st} desta pesquisa e aqueles reportados na literatura apresentam a mesma dependência com a temperatura.

Tabela 5.10 Parâmetros de ajuste I_{st} e τ_n obtidos a partir da regressão não linear da equação (2.24) aos dados experimentais de $N_V(t)$ para os vidros LS₂ e BS₂ nas Figuras 5.26. e 5.27, respectivamente.

LS₂				
T (K)	I_{st} ($\times 10^9$ m ⁻³ s ⁻¹)	Erro I_{st} ($\times 10^8$ m ⁻³ s ⁻¹)	τ_n (s)	Erro τ_n (s)
715	3,46	2,94	49628,44	4813,62
723	4,41	1,83	16336,76	2398,50
733	4,63	2,67	5150,98	1351,64
745	2,60	1,39	1339,31	1338,13
753	1,38	0,69	$6,47 \times 10^{-7}$	1706,54
768	0,68	0,16	797,91	428,39

BS₂				
T (K)	I_{st} $\times 10^{11}$ m ⁻³ s ⁻¹	Erro I_{st} $\times 10^{10}$ m ⁻³ s ⁻¹	τ_n (s)	Erro τ_n (s)
943	3,77	0,95	31954,55	994,35
958	5,21	4,18	6514,06	845,04
979	7,79	1,40	435,98	84,83
1004	5,65	6,75	$8,69 \times 10^{-7}$	643,45
1022	4,67	0,12	382,76	6,50
1038	1,10	0,95	$2,16 \times 10^{-7}$	217,23
1053	0,63	0,89	$1,21 \times 10^{-8}$	75,41

contudo, existem variações significativas nas magnitudes de I_{st} , tanto acima quanto abaixo de T_{max} . De acordo com a hipótese desta pesquisa a diferença

nas magnitudes de I_{st} abaixo da T_{max} , pode ser uma consequência da subestimação deste parâmetro, devido a tratamentos térmicos de nucleação desenvolvidos por períodos de tempo muito curtos, como tem sido corroborado em estudos recentes [27], [32].

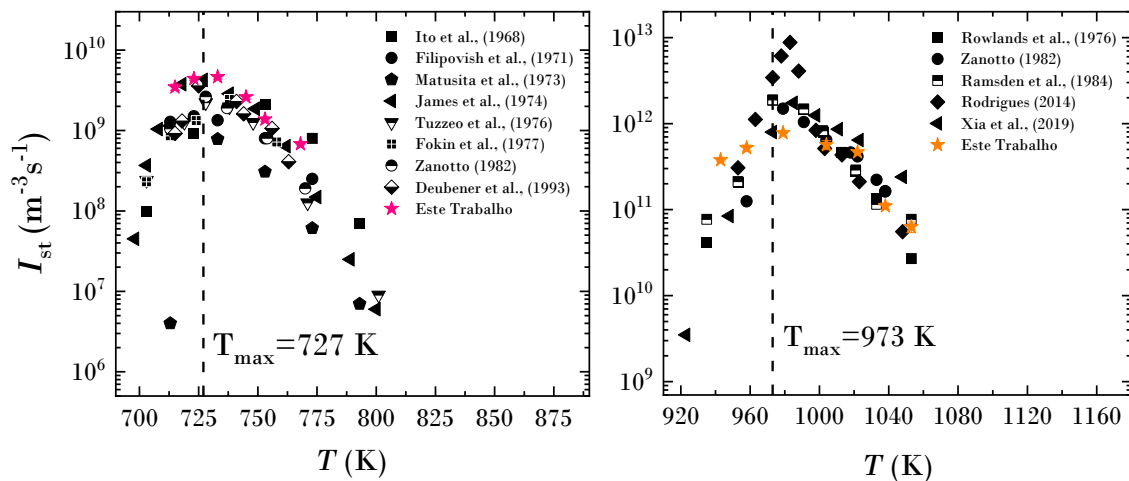


Figura 5.28 Taxas de nucleação em função da temperatura obtidas da literatura (símbolos em branco/preto) e neste trabalho (estrelas coloridas) para os vidros (a) LS₂ e (b) BS₂, respectivamente. A linha vertical tracejada indica a T_{max} .

É importante mencionar que no ajuste da equação (2.24) t_0 foi fixado em zero, devido à dificuldade de obter valores precisos deste parâmetro. Contudo, esta consideração não afeta o valor de I_{st} , dado que o efeito de t_0 está unicamente associado ao deslocamento das curvas de N_V no eixo do tempo (vide subseção 2.4.2) devido aos tratamentos térmicos em T_d . Os dados de $N_V(t)$ apresentados nas Figuras 5.26 e 5.27 são sumarizados no Apêndice B.

5.3.2 Critério de Regime Estacionário

O critério de regime estacionário segundo o qual $(t - t_0)/\tau_n = 3,3$ corresponde a um 93% de I_{st} (vide subseção 2.4.3) foi aplicado para todo o conjunto de dados de $N_V(t)$ dos vidros LS₂ e BS₂. O parâmetro t_0 foi calculado de maneira independente através da equação (2.28). Neste caso foi necessária a determinação de $r^*(T_{eff})$, para este fim $dT/d\tau_n$ na equação (2.29) foi

assumido como $\Delta T/\Delta\tau_n$. Assim, considerando o ΔT entre as temperaturas 723 e 715 K e os τ_n para essas temperaturas sumarizados na Tabela 5.10 se obteve um q_c de $\sim 0,0144$ K/min.

Como a taxa de aquecimento ($q_2 \sim 471$ K/min) utilizada durante os tratamentos de desenvolvimento (vide subseção 5.1.2.2) foi consideravelmente maior do que a q_c estimada, a aproximação $r^*(T_{eff}) = r^*(T_d)$ que leva à equação (2.28) é razoável para este estudo [71]. Os valores de $r^*(T_d)$ e $r^*(T_n)$ na equação (2.28) foram determinados a partir da equação (2.6) utilizando a dependência $\sigma(T)$ definida pela equação (2.47) e pelos parâmetros a , p , b e v da equação (2.38), e a partir dos $\Delta G_V(T)$ sumarizados nas Tabelas 2.2 e 2.6 para o LS₂ e o BS₂, respectivamente. Os valores de I_{st} , e η na equação (2.47) foram extraídos das Tabelas 5.10, e 2.3, e 2.7, respectivamente, e $U(T_d)$ foi obtido através de medidas de crescimento que serão apresentadas na subseção 5.4.3. A partir desse procedimento foi possível determinar de maneira aproximada t_0 e avaliar o critério do regime estacionário, cujos resultados são sumarizados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 Avaliação do critério de regime estacionário para os dados de $N_V(t)$ apresentados na Figuras 5.26 e 5.27 utilizando a relação $(t_n - t_0)/\tau_n$.

LS ₂				BS ₂			
T	t_n	t_0	$(t_n - t_0)/\tau_n$	T	t_n	t_0	$(t_n - t_0)/\tau_n$
715	194400	263,78	3,9	943	115200	167,94	3,6
723	172800	138,13	10,6	958	32400	55,55	5,0
733	72000	62,42	14,0	979	14400	12,16	33,0
745	68400	24,52	51,1	1004	14400	2,04	$1,7 \times 10^{10}$
753	93600	13,28	$1,4 \times 10^{11}$	1022	7200	0,56	18,8
768	57600	4,28	72,2	1038	7200	0,17	$3,3 \times 10^{10}$
				1053	1200	0,05	$9,9 \times 10^{10}$

A partir dos resultados da Tabela 5.11 se observa que $(t_n - t_0)/\tau_n$ foi maior do que 3,3 para todos os dados, indicando que a taxa de nucleação atingiu um valor constante. A importância de estabelecer um critério de regime estacionário pode ser visualizada ao comparar os resultados reportados na referência [27], os quais mostram a anomalia da CNT para os vidros BaSi₂O₅ e Ba₅Si₈O₂₁, com aqueles apresentados pelo mesmo grupo na referência [33], onde se demonstra que dita anomalia “desaparece” no vidro Ba₅Si₈O₂₁ uma vez que t_n é consideravelmente estendido (até 115 h). Similarmente, na referência [32], o

regime estacionário não foi atingido nas temperaturas de nucleação mais baixas em alguns dados experimentais de $N_V(t)$ provenientes de estudos que reportaram a anomalia da CNT nos vidros $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$.

O anterior mostra que um critério de regime estacionário é altamente recomendado para evitar conclusões erradas sobre teorias de nucleação. Porém, é importante aclarar que o critério implementado nesta pesquisa não é definitivo, este se constitui unicamente em uma aproximação, já que a determinação de parâmetros como t_0 e τ_n , está sujeita a uma considerável incerteza que influencia diretamente a avaliação de $(t_n - t_0)/\tau_n$. Assim, por exemplo, em algumas temperaturas acima de T_{max} o erro em τ_n foi maior que o valor ajustado deste parâmetro, como se pode observar na Tabela 5.10.

5.3.3 Primeira Avaliação da CNT

Levando em conta os aspectos teóricos e experimentais discutidos nas seções anteriores, a CNT foi avaliada pela primeira vez para verificar se a anomalia reportada em numerosas pesquisas [22]–[27] abaixo de T_{max} persiste ou não. Dita avaliação foi feita inicialmente no contexto da aproximação da capilaridade (vide seção 2.3), considerando σ independente da temperatura através da equação (2.38). Os resultados deste procedimento, apresentados na Figura 5.29(a) para o LS_2 e 5.29(b) para o BS_2 , mostram um comportamento linear dos dados dentro do intervalo de confiança considerado, sem sinal da anomalia abaixo de T_g .

Outra alternativa para avaliar a CNT é através da equação (2.47), a qual considera a dependência $\sigma(T)$. Esta dependência é esperada e predita pela DIT, pois σ é um parâmetro termodinâmico. Além disso, o processo de nucleação pode ser entendido como um fenômeno de superfície, devido a que o tamanho nanométrico dos núcleos críticos faz com que uma parte significativa das suas unidades estruturais se encontrem na região da interface cristal/LSR [140].

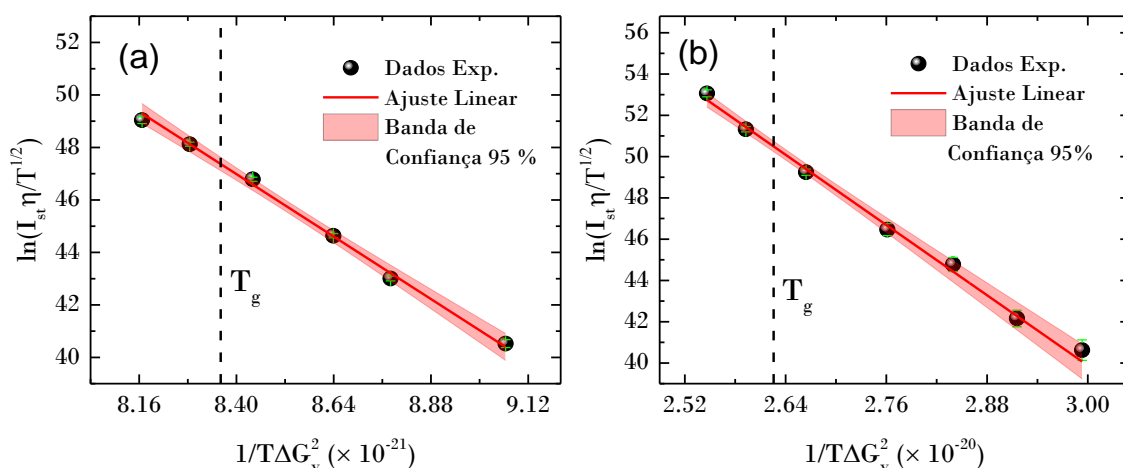


Figura 5.29 Avaliação da CNT nos vidros (a) LS₂ e (b) BS₂, através da equação (2.38). A linha vertical tracejada indica T_g .

Como se observa na Figura 5.30(a) para o LS₂ e 5.30(b) para o BS₂, $\sigma(T)$ apresenta um comportamento monotônico em todo o intervalo de temperaturas avaliadas, suportando o resultado da não existência da anomalia da CNT em temperaturas abaixo de T_g .

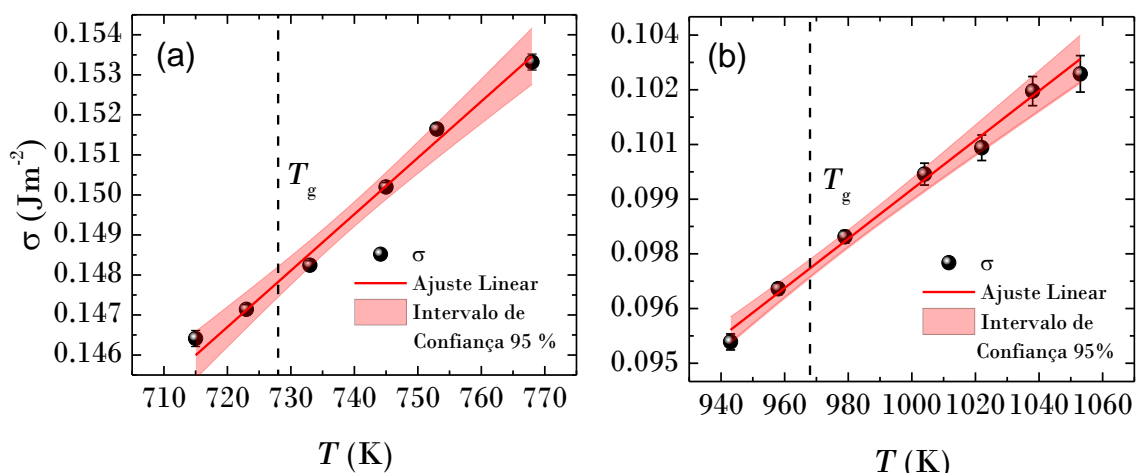


Figura 5.30 Avaliação da CNT nos vidros (a) LS₂ e (b) BS₂, através da equação (2.47). A linha vertical tracejada indica T_g .

A dependência monotônica de σ com a temperatura tem sido reportada para outros sistemas monoelementares [100], [141] e multicomponentes [142] através de simulações de dinâmica molecular e de experimentos de laboratório, respectivamente. Nesses estudos este comportamento tem sido associado com a dependência também monotônica da curvatura do núcleo crítico com a temperatura. Uma interface difusa, sugerida pela DTI, entre o núcleo crítico e o LSR também tem sido sugerida como a causa da dependência positiva de σ com

a temperatura [105]. Outros estudos também mencionam que o comportamento de $\sigma(T)$ pode estar associado com uma diminuição da entropia no LSR, cuja ordem incrementa gradualmente na vizinhança da fase cristalina em formação [19], [104]. Em termos gerais, os resultados das Figura 5.29 e 5.30 refutam a existência da anomalia da CNT abaixo de T_g , sugerindo que a sua origem em pesquisas anteriores pode estar associada à mistura de dados de viscosidade e de nucleação obtidos a partir de amostras de diferentes lotes de vidro, e mais provavelmente ao uso de taxas de nucleação fora do regime estacionário. Estes resultados suportam e/ou ampliam as conclusões dos trabalhos de Huang et al [98], Cassar et al., [32] e Xia et al., [33] em relação à anomalia da CNT. O presente trabalho e os mencionados anteriormente também se somam aos resultados recentes de simulações de dinâmica molecular de Tipeev et al., [100] (líquido Lennard-Jones), Prado et al., [101] (BaS), e Separdar et al., [103] (ZnSe) nos quais a existência da primeira discrepância da CNT relacionada à ordem de grandeza de I_{st} não foi observada no caso de LSRs de composição simples. A importância de todos esses trabalhos em conjunto é a demonstração da validade da CNT na descrição e predição das taxas de nucleação de cristais em LSRs.

5.4 Possíveis Efeitos da Relaxação na Nucleação e Mecanismo de Difusão

Trabalhos recentes nos vidros 213 [41] e LS₂ [40] tem mostrado que tratamentos térmicos prolongados (>100 h) levam a taxas de nucleação significativamente maiores do que aquelas preditas pela CNT utilizando D_η como aproximação do mecanismo de difusão. A origem de tal comportamento tem sido associada nesses trabalhos à uma possível concomitância entre os processos de nucleação e relaxação estrutural, contrário à ideia comum de que a nucleação acontece em um LSR completamente relaxado. Esses trabalhos também mostram que a aproximação $D \approx D_U$ leva a uma melhor descrição dos dados experimentais de I_{st} em todo o intervalo de temperatura, tanto acima quanto abaixo da T_{max} .

O uso de D_U é considerado como razoável nesses estudos, sob o argumento de que a difusão na interface cristal/LSR para ambos processos, nucleação e crescimento, é controlada pela transferência das unidades estruturais na interface cristal/LSR. Por outro lado, a cristalização e a nucleação são processos de agregação que acontecem simultaneamente, o que leva a pensar que ambos são controlados pelo mesmo mecanismo de difusão. Para verificar esses resultados obtidos no 213 [41] e no LS₂ [40], os tratamentos térmicos nas temperaturas 715 e 723 K para o LS₂, e 943 e 958 K para o BS₂, desenvolvidos neste trabalho, foram extendidos até o limite experimental imposto pela fração cristalizada em que ainda é possível distinguir entre um cristal e outro, assim como pela máxima resolução ($\sim 0,3 \mu\text{m}$) dos microscópios ópticos utilizados. Além disso, uma nova temperatura em 708 K foi analisada no caso do LS₂.

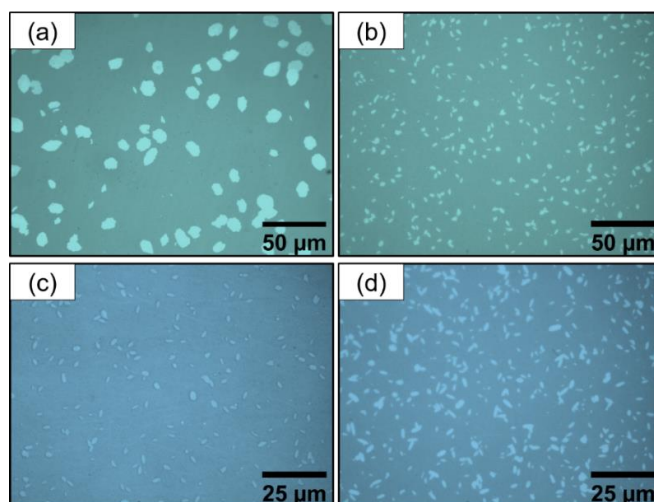


Figura 5.31 Micrografias ópticas representativas do vidro LS₂ em $T_n = 708 \text{ K}$ e $T_d = 865 \text{ K}$, durante (a) $t_n = 66 \text{ h}$ e $t_d = 10 \text{ min}$, (b) $t_n = 192 \text{ h}$ e $t_d = 3 \text{ min}$, (c) $t_n = 336 \text{ h}$ e $t_d = 2 \text{ min}$, e (d) $t_n = 792 \text{ h}$ e $t_d = 1,5 \text{ min}$, respectivamente.

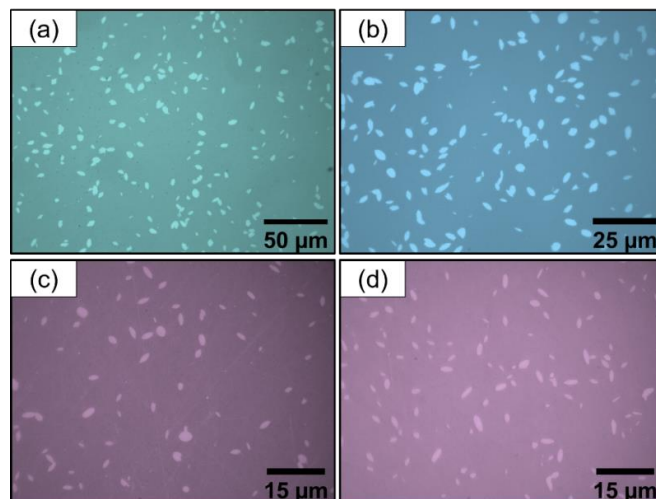


Figura 5.32 Micrografias ópticas representativas do vidro LS₂ em $T_n = 715$ K e $T_d = 865$ K, durante (a) $t_n = 65$ h e $t_d = 4$ min, (b) $t_n = 144$ h e $t_d = 3$ min, (c) $t_n = 240$ h e $t_d = 2$ min, e (d) $t_n = 432$ h e $t_d = 1,5$ min, respectivamente.

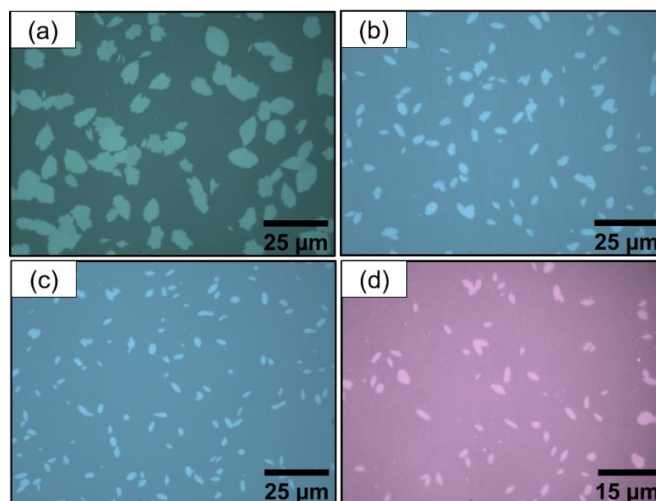


Figura 5.33 Micrografias ópticas representativas do vidro LS₂ em $T_n = 723$ K e $T_d = 865$ K, durante (a) $t_n = 90$ h e $t_d = 3,5$ min, (b) $t_n = 48$ h e $t_d = 7$ min, (c) $t_n = 120$ h e $t_d = 2,5$ min, e (d) $t_n = 168$ h e $t_d = 2$ min, respectivamente.

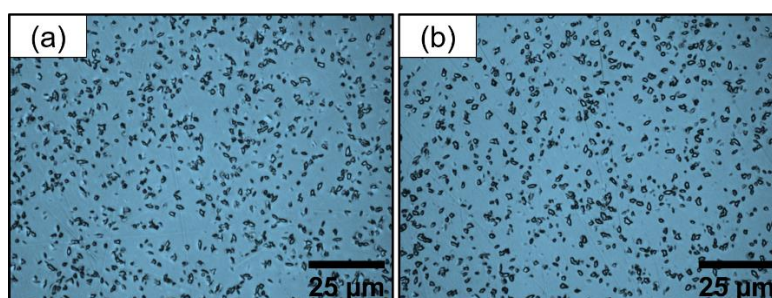


Figura 5.34 Micrografias ópticas representativas do vidro BS₂ em $T_n = 943$ K e $T_d = 1088$ K, durante (a) $t_n = 11$ h e $t_d = 3,5$ min, e (b) $t_n = 12$ h e $t_d = 3,5$ min, respectivamente.

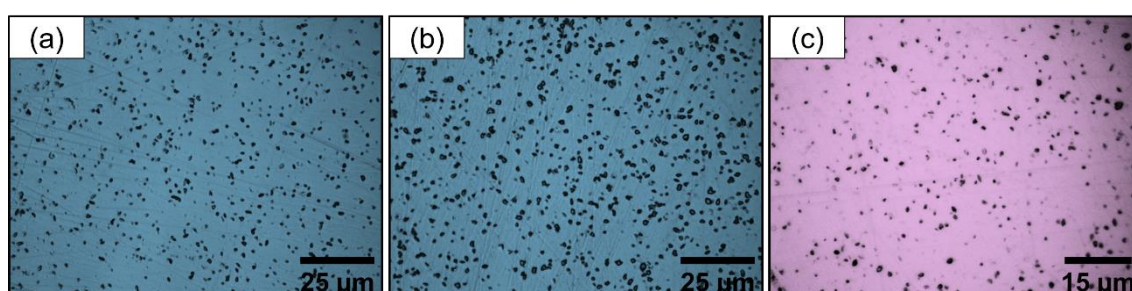


Figura 5.35 Micrografias ópticas representativas do vidro BS₂ em $T_n = 958$ K e $T_d = 1088$ K, durante (a) $t_n = 34$ h e $t_d = 5$ min, (b) $t_n = 36$ h e $t_d = 4,5$ min, e (c) $t_n = 38$ h e $t_d = 3,5$ min, respectivamente.

Em todos os casos foram implementados tratamentos térmicos de ED utilizando as mesmas T_d dos tratamentos de nucleação apresentados na seção 5.3 assim como o mesmo procedimento de preparação das amostras indicado na seção 4.4. As Figuras 5.31 a 5.33 e 5.34 a 5.35 mostram algumas micrografias ópticas representativas para esses novos tratamentos nos vidros LS₂ e BS₂, respectivamente.

5.4.1 Determinação da Taxa de Nucleação

O ajuste da equação (2.24) aos novos dados de $N_V(t)$ junto com aqueles nas Figuras 5.26 e 5.27 para os vidros LS₂ e BS₂, são apresentados nas Figuras 5.36 e 5.37, respectivamente.

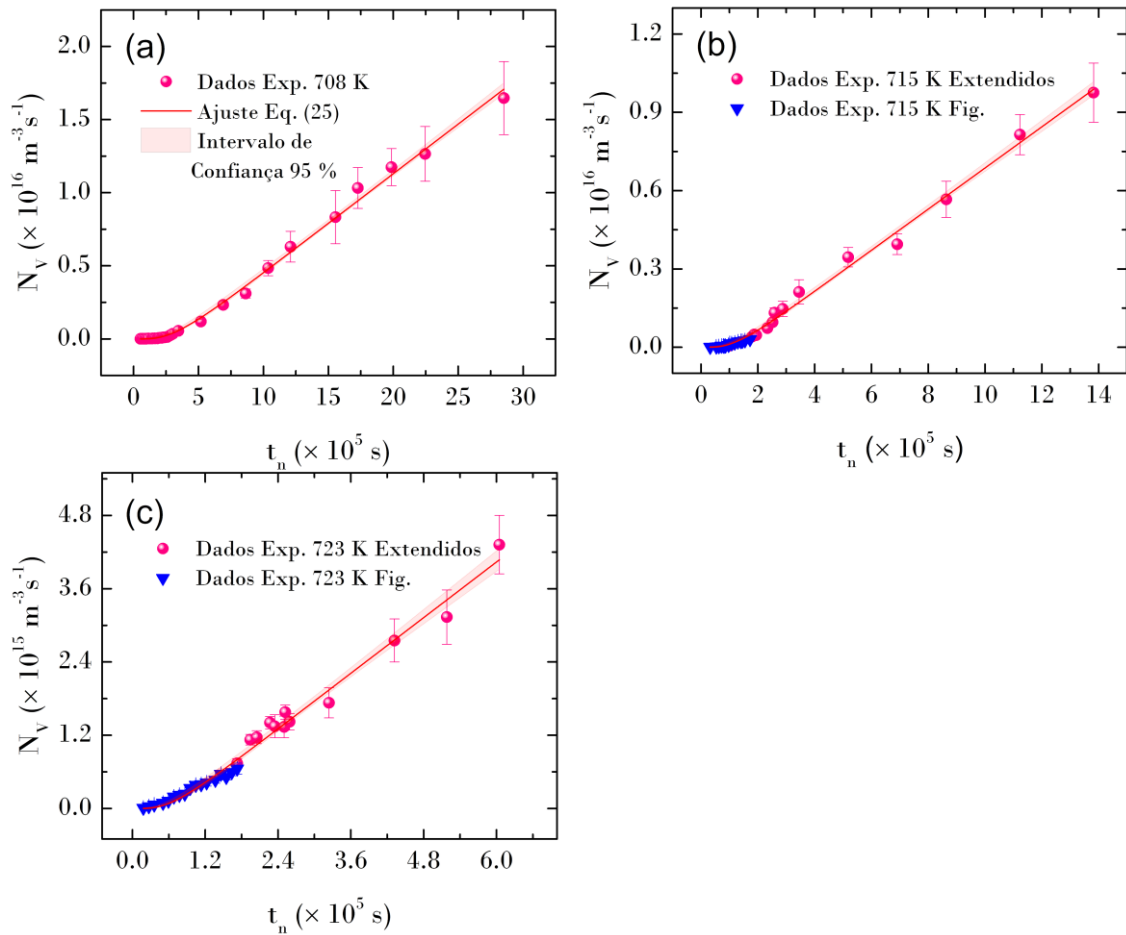


Figura 5.36 Dados experimentais de N_V em função de t_n do vidro LS₂ em (a) $T_n = 708 \text{ K}$ (b) $T_n = 715 \text{ K}$ e (c) $T_n = 723 \text{ K}$, respectivamente. Os pontos na cor rosa correspondem a novos tratamentos além de aqueles na cor azul apresentados na Figura 5.26 (b-c).

Como se pode observar nas Figuras 5.36 e 5.37 os novos tratamentos térmicos levaram a um aumento significativo nas taxas de nucleação previamente obtidas para os dados de N_V nas Figuras 5.26 e 5.27 (vide seção 5.3, Tabela 5.10) para os vidros LS₂ e o BS₂, respectivamente. As novas taxas são sumarizadas na Tabela 5.12. Os novos dados de $N_V(t)$ apresentados nas Figuras 5.36 e 5.37 são sumarizados no Apêndice B junto com aqueles utilizados na primeira avaliação da CNT.

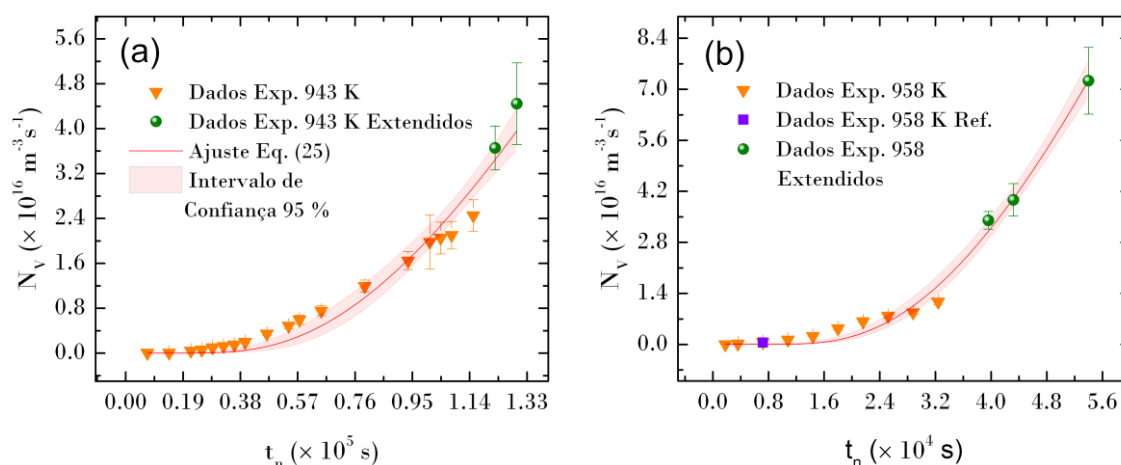


Figura 5.37 Dados experimentais de N_V em função de t_n do vidro BS₂ em (a) $T_n = 943$ K e (b) $T_n = 958$ K, respectivamente. Os pontos na cor verde correspondem a novos tratamentos além de aqueles em cor laranja apresentados na Figura 5.27(a-b).

Tabela 5.12 Parâmetro de ajuste I_{st} obtido a partir da regressão não linear da equação (2.24) aos dados experimentais de $N_V(t)$ para os vidros LS₂ e BS₂ nas Figuras 5.36 e 5.37, respectivamente.

LS ₂				
T (K)	I_{st} ($\times 10^9$ m ⁻³ s ⁻¹)	Erro I_{st} ($\times 10^8$ m ⁻³ s ⁻¹)	τ_n (s)	Erro τ_n (s)
708	6,79	1,23	204395,57	15183,73
715	7,88	1,41	78317,65	6296,58
723	7,59	2,25	41592,88	4162,23
BS ₂				
T (K)	I_{st} ($\times 10^{12}$ m ⁻³ s ⁻¹)	Erro I_{st} ($\times 10^{11}$ m ⁻³ s ⁻¹)	τ_n (s)	Erro τ_n (s)
943	1,04	2,51	67761,83	10205,84
958	4,92	6,95	29750,60	2481,47

5.4.2 Taxa de Crescimento

Para a determinação de D_U medidas de crescimento dos vidros LS₂ e BS₂ foram desenvolvidas conforme foi especificado na subseção 4.4.5. As Figuras 5.38 a 5.44 mostram algumas micrografias ópticas representativas de amostras

de LS_2 tratadas termicamente em $T_U = 708, 743, 763, 773, 865, 875,$ e 885 K, respectivamente, durante t_U progressivos.

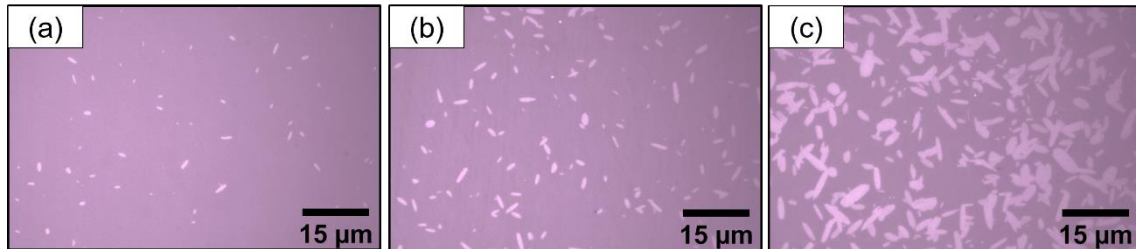


Figura 5.38 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS_2 tratado termicamente em $T_U = 708$ K durante: (a) $t_U = 47529$ min, (b) $t_U = 67680$ min, e (c) $t_U = 87840$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário.

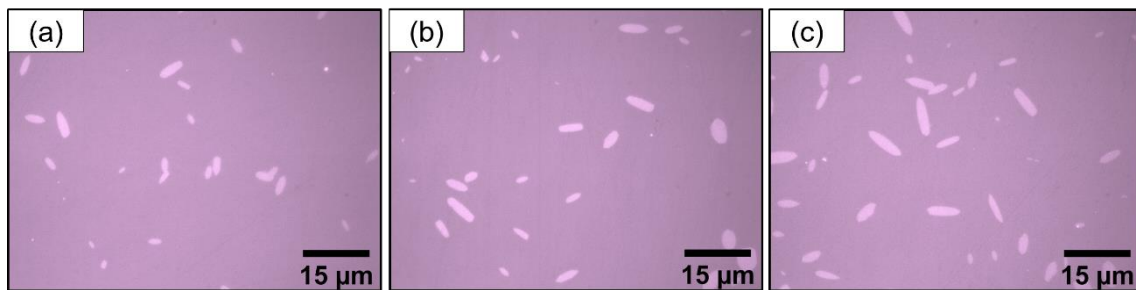


Figura 5.39 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS_2 tratado termicamente em $T_U = 743$ K durante: (a) $t_U = 8041$ min, (b) $t_U = 8954$ min, e (c) $t_U = 9889$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário.

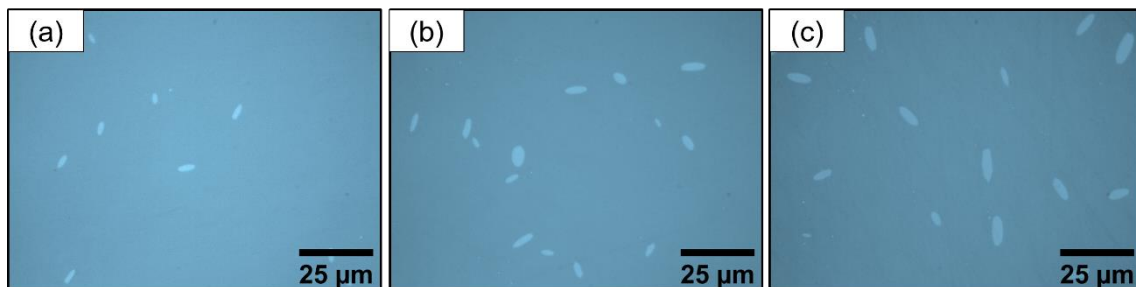


Figura 5.40 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS_2 tratado termicamente em $T_U = 763$ K durante: (a) $t_U = 1920$ min, (b) $t_U = 2760$ min, e (c) $t_U = 2940$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário.

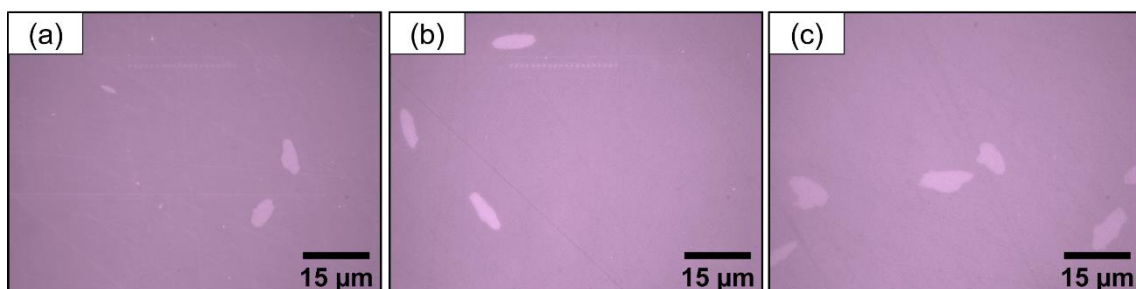


Figura 5.41 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS_2 tratado termicamente em $T_n = 753$ K durante $t_n = 120$ min, e em $T_U = 773$ K durante: (a) $t_U = 930$ min, (b) $t_U = 1080$ min, e (c) $t_U = 1230$ min.

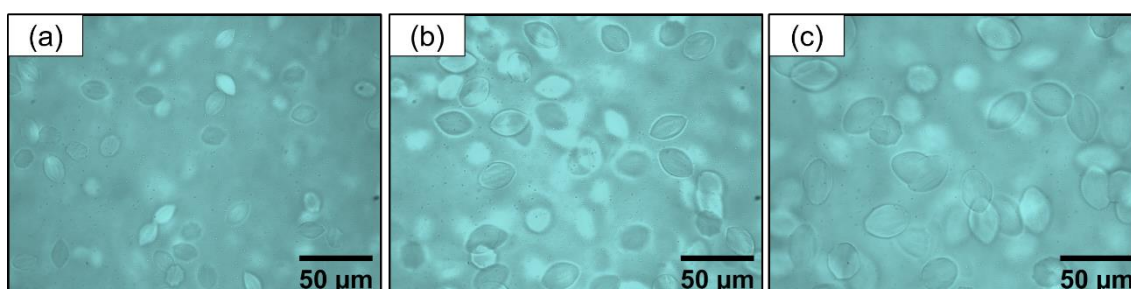


Figura 5.42 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS₂ tratado termicamente em $T_n = 703$ K durante $t_n = 1620$ min, e em $T_U = 865$ K durante: (a) $t_U = 10$ min, (b) $t_U = 13$ min, e (c) $t_U = 16$ min.

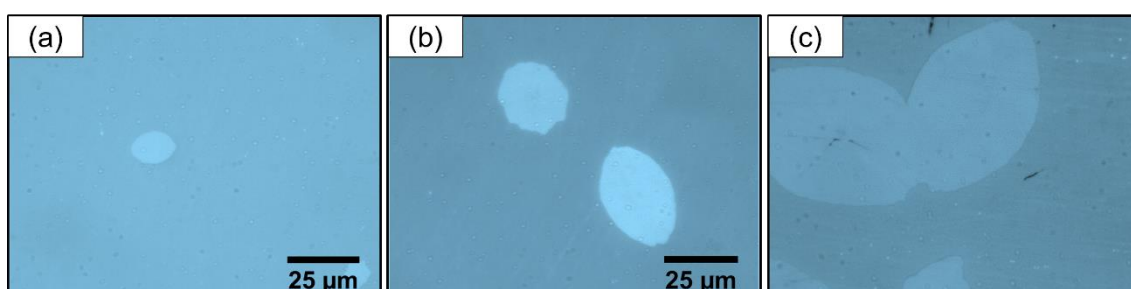


Figura 5.43 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS₂ tratado termicamente em $T_n = 753$ K durante $t_n = 120$ min, e em $T_U = 875$ K durante: (a) $t_U = 5$ min, (b) $t_U = 10$ min, e (c) $t_U = 15$ min.

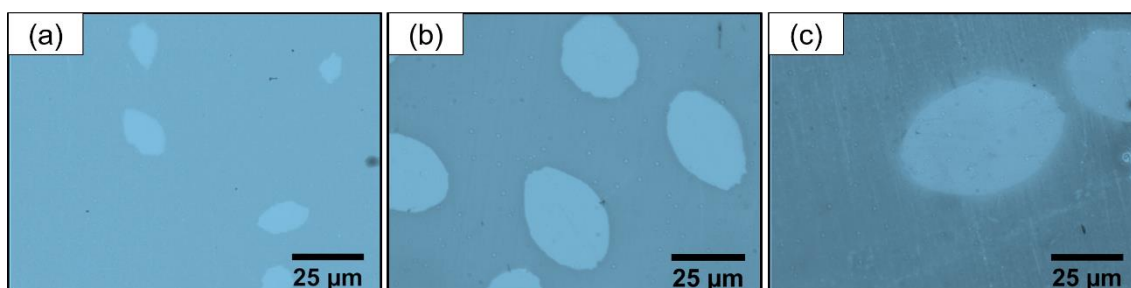


Figura 5.44 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro LS₂ tratado termicamente em $T_n = 753$ K durante $t_n = 120$ min, e em $T_U = 885$ K durante: (a) $t_U = 10$ min, (b) $t_U = 15$ min, e (c) $t_U = 20$ min.

Das micrografias apresentadas nas Figuras 5.38 a 5.44 pode-se observar o formato elipsoidal dos cristais nas amostras de LS₂, assim como o aumento progressivo do seu tamanho conforme t_U aumenta. Similarmente, as Figuras 5.45 a 5.49 mostram algumas micrografias ópticas representativas de amostras de BS₂ tratadas termicamente em $T_U = 1003, 1023, 1048, 1085, \text{ e } 1133$ K, respectivamente, durante t_U progressivos. Nessas figuras se observa o formato irregular característico dos cristais de BS₂ com uma tendência esférica.

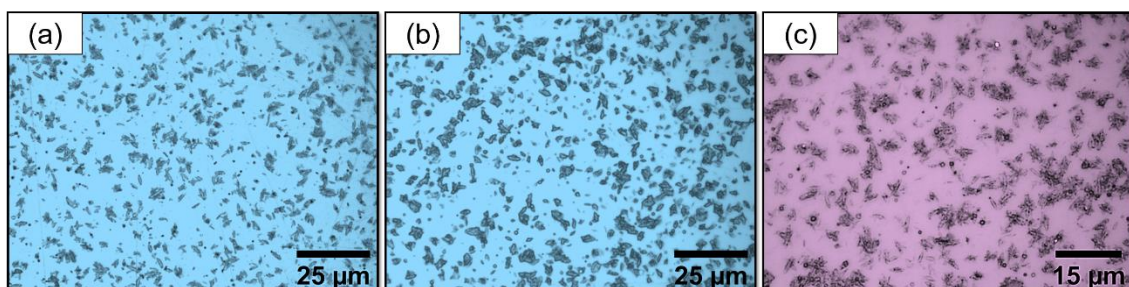


Figura 5.45 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro BS₂ tratado termicamente em $T_U = 1003$ K durante: (a) $t_U = 1170$ min, (b) $t_U = 1140$ min, e (c) $t_U = 1200$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário.

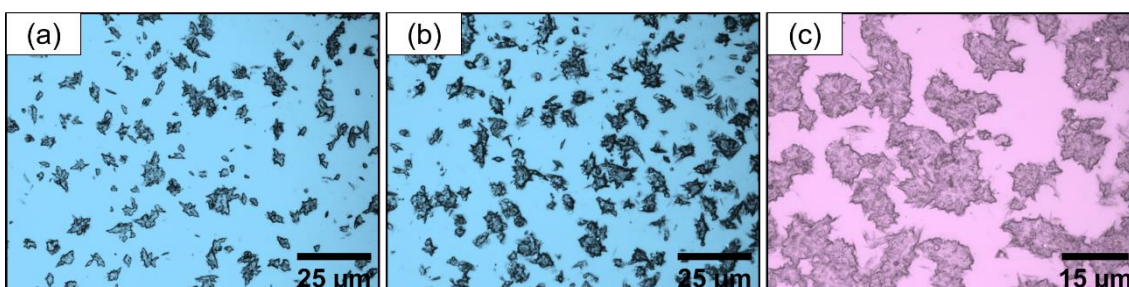


Figura 5.46 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro BS₂ tratado termicamente em $T_U = 1023$ K durante: (a) $t_U = 300$ min, (b) $t_U = 320$ min, e (c) $t_U = 360$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário.

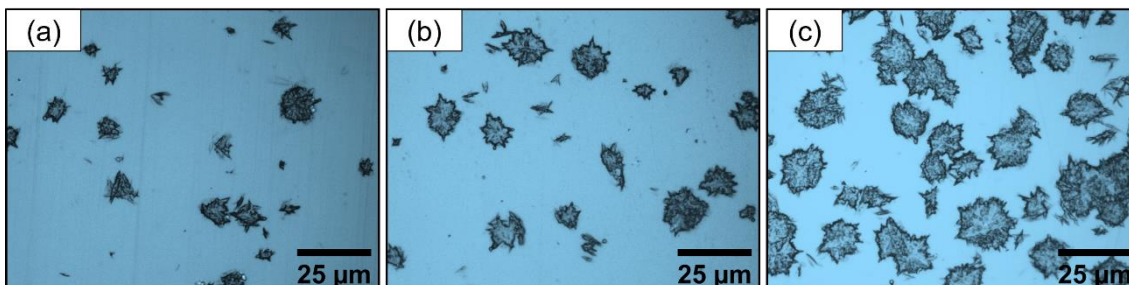


Figura 5.47 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro BS₂ tratado termicamente em $T_U = 1048$ K durante: (a) $t_U = 75$ min, (b) $t_U = 115$ min, e (c) $t_U = 135$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário.

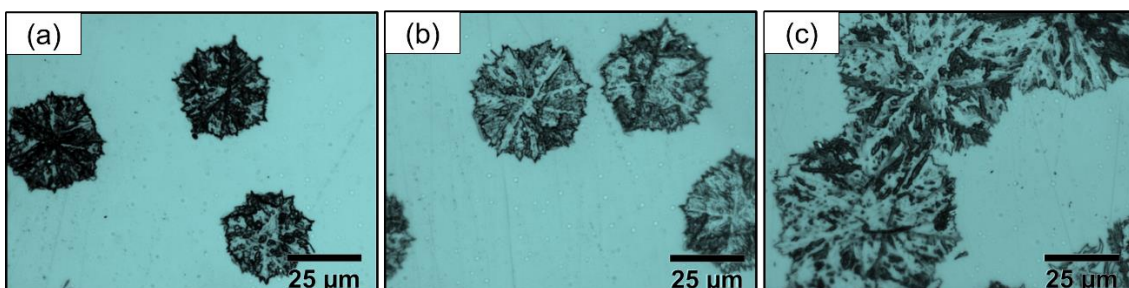


Figura 5.48 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro BS₂ tratado termicamente em $T_U = 1085$ K durante: (a) $t_U = 16$ min, (b) $t_U = 19$ min, e (c) $t_U = 25$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário.

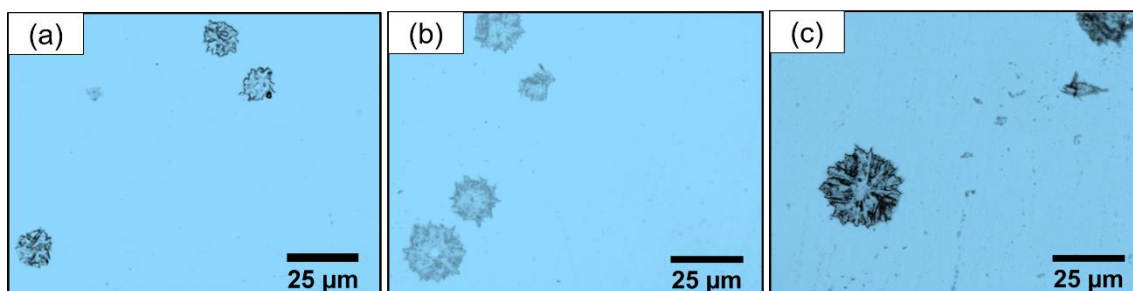


Figura 5.49 Micrografias ópticas representativas utilizando luz refletida no vidro BS₂ tratado termicamente em $T_U = 1133$ K durante: (a) $t_U = 4$ min, (b) $t_U = 5$ min, e (c) $t_U = 7$ min. Nenhum tratamento em T_n foi necessário.

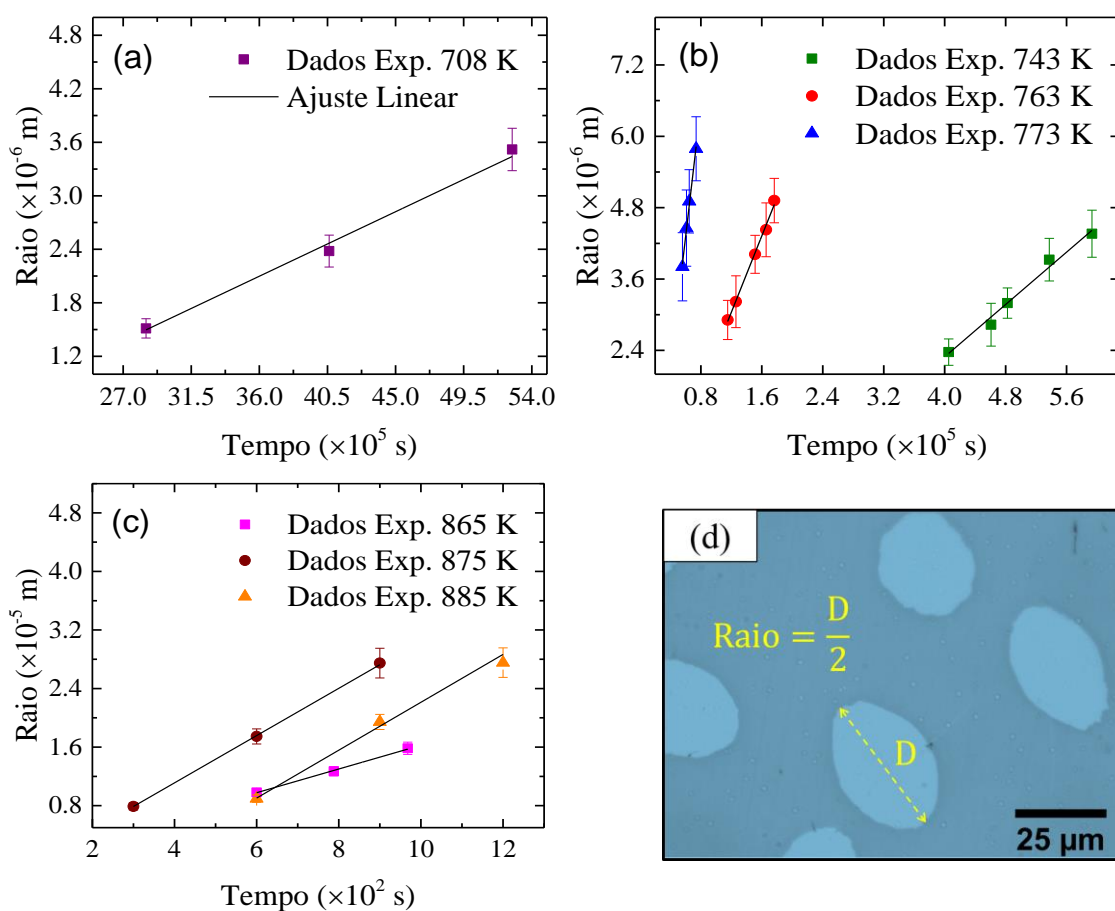


Figura 5.50 Dependência temporal do raio do eixo maior dos maiores cristais observados nas micrografias de amostras de LS₂ tratadas em: (a) $T_U = 708$ K, (b) $T_U = 743, 763,$ e 773 K, e (c) $T_U = 865, 875,$ e 885 K, durante tempos progressivos. (d) Exemplificação da medida do tamanho dos cristais de LS₂.

As Figuras 5.50 e 5.51 mostram os ajustes lineares da variação do raio do maior eixo dos cristais de maior tamanho nos vidros LS₂ e BS₂ em função do tempo de tratamento térmico de crescimento t_U , a partir dos quais foi obtida a correspondente $U(T)$.

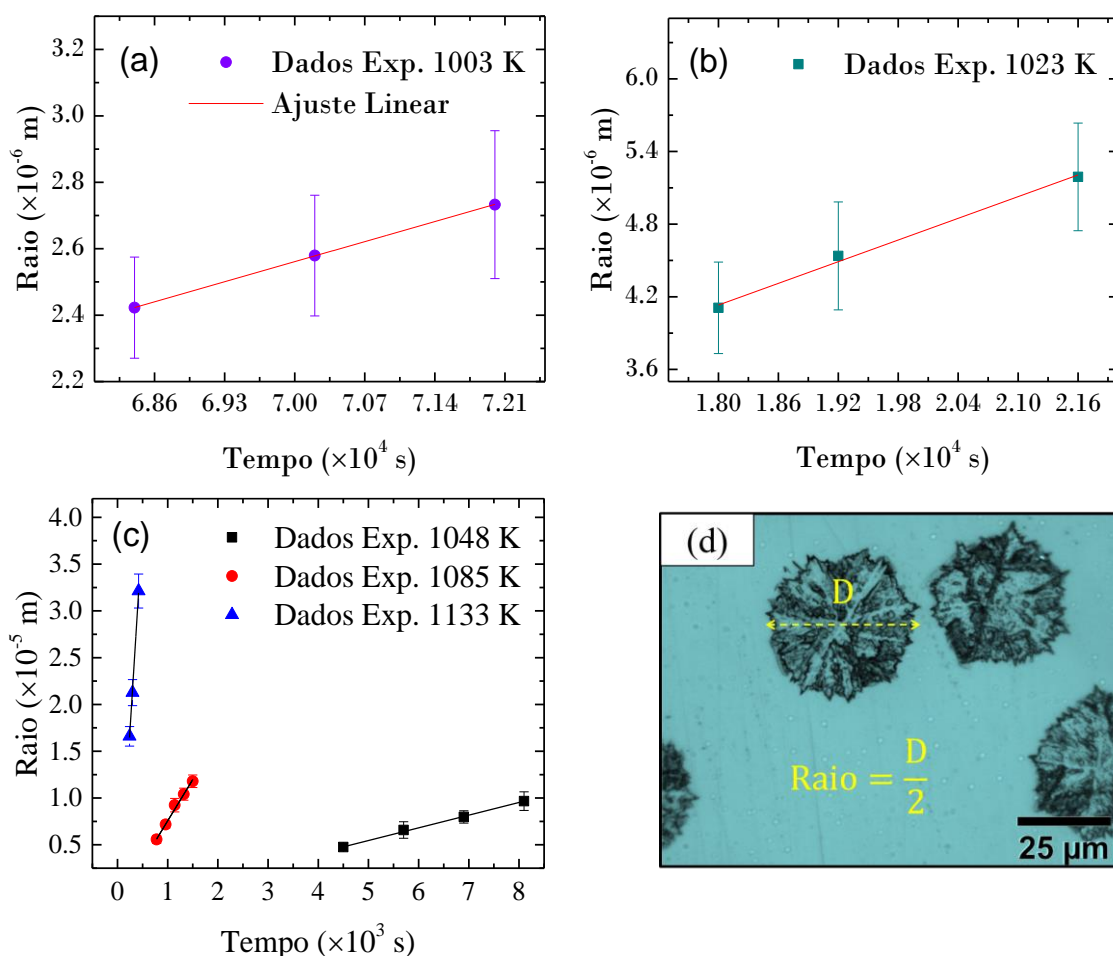


Figura 5.51 Dependência temporal do raio dos maiores cristais observados nas micrografias de amostras de BS_2 tratadas em: (a) $T_U = 1003$ K, (b) $T_U = 1023$, e (c) $T_U = 1048, 1085$, e 1133 K, durante tempos progressivos. (d) Exemplificação da medida do tamanho dos cristais de BS_2 .

Os dados de $U(T)$ obtidos nesta pesquisa para o LS_2 e o BS_2 foram comparados com dados experimentais de $U(T)$ para vidros das mesmas composições reportados na literatura (Tabelas 2.4 e 2.8), como mostra a Figura 5.52, onde apesar das diferenças no procedimento de síntese, estequiometria, grau de impurezas, e métodos de crescimento utilizados nos diferentes vidros de cada pesquisa se evidencia uma clara correspondência de U em relação à ordem de grandeza e a temperatura.

Essa correspondência indica que para as composições analisadas U é pouco sensível a pequenas variações na composição química. Os parâmetros U_0 e E_0 da equação (4.10) obtidos a partir do ajuste dessa equação aos dados

experimentais de $\ln U (1/T)$ na Figura 5.52(a) e (b) para o LS_2 , e (c) e (d) para o BS_2 , são sumarizados na Tabela 5.13.

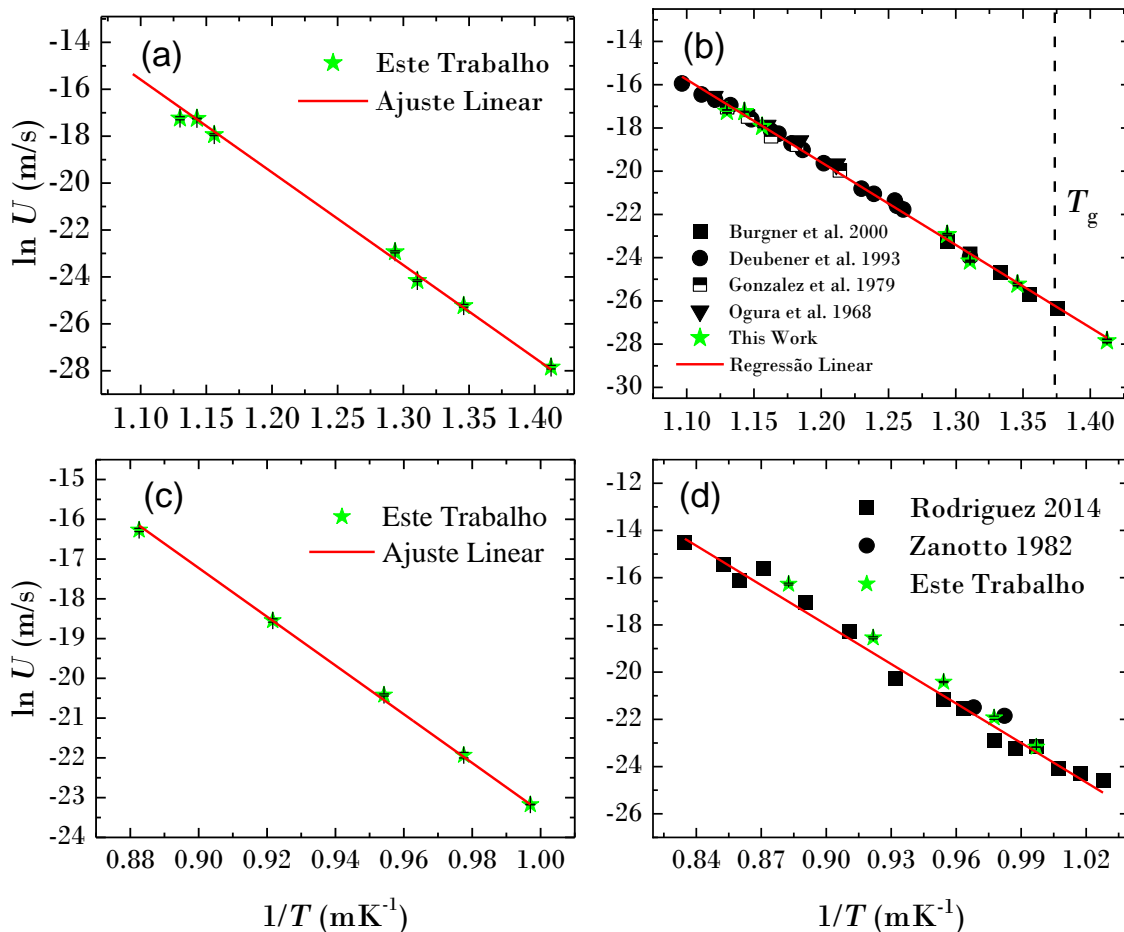


Figura 5.52 Comparação de dados experimentais de $U(T)$ reportados na literatura (Tabelas 2.4 e 2.8, símbolos em branco/preto) e medidos neste trabalho (estrelas verdes) para os vidros (a) LS_2 e (b-c) BS_2 . As linhas contínuas correspondem ao ajuste linear dos dados experimentais de $\ln U (T)$ para ambos vidros.

Tabela 5.13 Parâmetros U_0 e E_0 obtidos a partir do ajuste da equação (59) aos dados de $\ln U (1/T)$ da Figura 5.52.

Vidro	Figura 5.52	Parâmetros	
		U_0 [ms^{-1}]	E_U [J]
LS_2	(a)	$1,34 \times 10^{12}$	$5,46 \times 10^{-19}$
	(b)	$2,61 \times 10^{11}$	$5,28 \times 10^{-19}$
BS_2	(c)	$2,95 \times 10^{16}$	$8,46 \times 10^{-19}$
	(d)	$8,99 \times 10^{13}$	$7,69 \times 10^{-19}$

5.4.3 Coeficientes de Difusão D_η e D_U

Para os cálculos desta pesquisa envolvendo a dependência $\ln U(T)$ foram utilizados os ajustes das Figuras 5.52(a) e (c) que considera somente os dados de crescimento dos vidros LS₂ e BS₂ obtidos neste trabalho. As dependências de $D_\eta(T)$ e $D_U(T)$ calculadas a partir das equações (2.37) e (4.11), são comparadas na Figura 5.53(a) e 5.53(b) para o LS₂ e o BS₂, respectivamente, onde as curvas pontilhadas correspondem a $D_U(T)$ e as contínuas a $D_\eta(T)$.

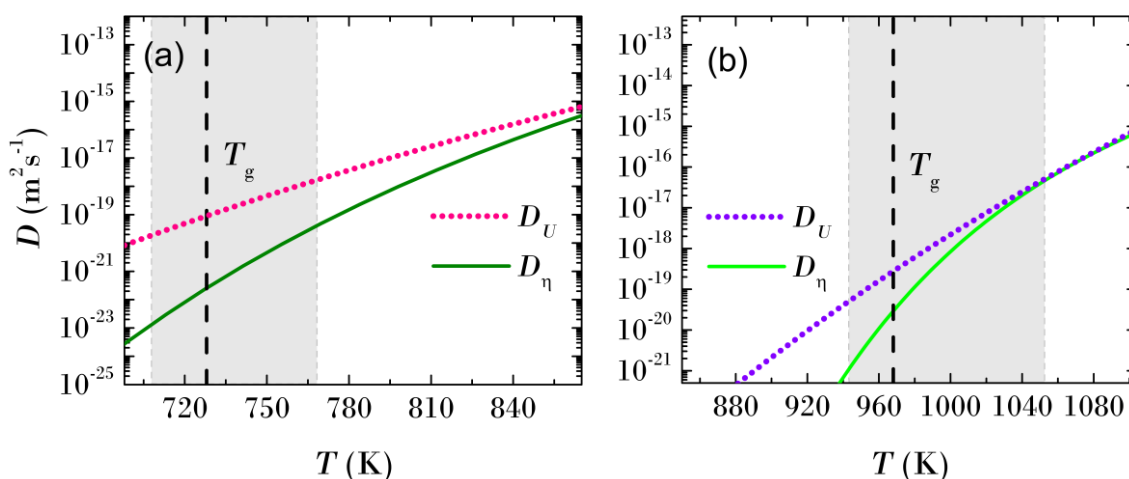


Figura 5.53 Coeficientes de difusão D_η e D_U estimados a partir da viscosidade de equilíbrio (linhas contínuas) e das taxas de crescimento de cristais (linhas pontilhadas) dos vidros (a) LS₂ e (b) BS₂, calculados através das equações (2.37) e (4.11), respectivamente. As linhas rosa e roxa pontilhadas foram calculadas considerando a dependência linear de $\ln U(T^{-1})$ na Figura 5.52(a) e 5.52(c) para o LS₂ e o BS₂, respectivamente. A faixa de temperaturas em que I_{st} foi medida para cada vidro nesta pesquisa está delimitada pela região cinza, entanto T_g é indicada pela linha vertical tracejada.

Como se observa na Figura 5.53, D_U pode ser duas (LS₂) ou uma (BS₂) ordem de grandeza maior do que D_η na faixa de temperaturas onde I_{st} foi medido (região cinza), um efeito que aumenta com a diminuição da temperatura. A esse respeito, o modelo de crescimento padrão dado pela equação (2.39) considera, entre outras coisas, que o mecanismo de difusão das unidades estruturais nos processos de escoamento viscoso e de crescimento são comparáveis, pois se assume que a barreira de energia associada a ambos os processos é equivalente [144]. Se bem diferentes pesquisas evidenciam um acoplamento

entre os coeficientes D_η e D_U [58], [145], [146], este é interrompido abaixo de uma determinada temperatura denominada temperatura de desacoplamento $\sim 1,1-1,2 T_g$ [57], [94], [143]. Este suposto fenômeno de desacoplamento tem sido associado à presença de heterogeneidades dinâmicas e ao fato de que D_η e D_U podem de fato corresponder a processos de difusão diferentes, de longo alcance no primeiro caso e na interface do cristal/LSR no segundo.

Recentemente Martin et al. [144], avaliaram de maneira crítica as suposições fundamentais do modelo padrão de crescimento (equação (2.39)), considerando-as insuficientes. A partir das suas análises Martin et al [144]. plantearam um novo modelo denominado *Transition Zone Theory of Crystallization* (TZT_c), o qual elimina a hipótese do acoplamento entre D_η e D_U e estabelece que a correspondência entre esses dois coeficientes acima da temperatura de desacoplamento não é causal, obedecendo a uma simples correlação experimental decorrente dos reordenamentos dinâmicos das ligações entre as unidades estruturais que acontecem em ambos os processos, escoamento viscoso e crescimento. Segundo o modelo TZT_c na formação de um cristal a partir de um líquido com fusão congruente, as unidades estruturais não difundem de uma região para outra, ao invés disso essas unidades se organizam desde um estado dominado por um ordenamento de curto alcance a outro com um ordenamento de longo alcance, esse processo acontece em um conjunto ou coletivo de unidades estruturais ao invés de entidades ou partículas independentes.

De acordo com o anterior, a discussão ao redor da origem fundamental de D e da relação entre os coeficientes D_η , D_{τ_n} e D_U continua sendo objeto de um intenso debate, sendo por tanto necessários mais estudos para estabelecer um consenso ao redor desse assunto. Devido à complexidade dessa discussão a presente pesquisa foi limitada unicamente à comparação entre D_η e D_U como aproximações de D no contexto da CNT para estabelecer qual das duas oferece uma melhor descrição de $I_{st}(T)$.

5.4.4 Energia Interfacial e Dependência com a Temperatura

Para a avaliação da CNT através das equações (2.38) e (4.12) foram considerados os ajustes lineares da dependência da energia interfacial com a temperatura via viscosidade ($\sigma_\eta(T)$) e via crescimento ($\sigma_U(T)$), de acordo com as equações (2.47) e (2.48) apresentadas na subseção 2.4.4.4. Para os ajustes foram consideradas unicamente temperaturas acima da T_{max} reportada na Figura 5.28 onde os efeitos de relaxação são mínimos [40], [41]. Os dados e os ajustes lineares de $\sigma_\eta(T)$ e de $\sigma_U(T)$, são apresentados na Figura 5.54(a) e (b) para o LS₂, e 5.54(c) e (d) para o BS₂.

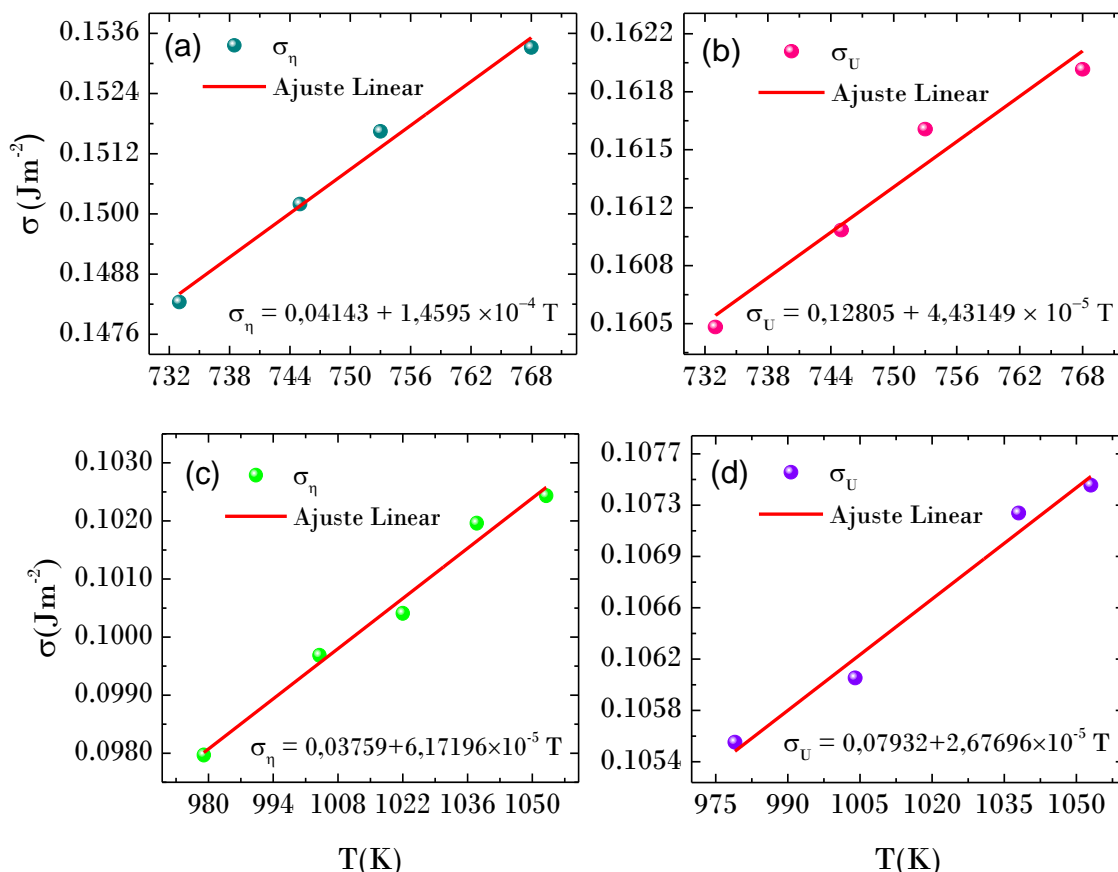


Figura 5.54 Dependência de σ com a temperatura considerando (a e c) $D \approx D_\eta$ (Eq. (47)), e (b e d) $D \approx D_U$ (Eq. (48)) para os vidros LS₂ e BS₂ na parte superior e inferior da Figura, respectivamente. O ajuste linear foi feito considerando unicamente os dados acima da T_{max} reportada na Figura 5.28 para ambos vidros.

A dependência monotônica de σ com T pode ser entendida como uma consequência da dependência monotônica do raio crítico r^* com T . Como r^* é

inversamente proporcional a $\Delta G_V \propto T_m - T$, a profundos resfriamentos deve existir uma T em que r^* é aproximadamente da ordem do tamanho da célula unitária do cristal correspondente ($\sim d_0$). Posto que a célula unitária é a unidade básica representativa de uma estrutura cristalina específica, um $r^* < d_0$ carece de sentido físico e nessas condições a CNT não teria validade. A dependência $r^*(T)$ e a temperatura em que $r^* \sim d_0$ para os vidros analisados nesta pesquisa é apresentada no Apêndice C. Em ambos os casos essa temperatura é muito menor do que as temperaturas onde foi analisada a cinética de nucleação desses vidros, o qual torna válido o uso da CNT no intervalo de temperatura considerado.

5.4.5 Segunda Avaliação da CNT

A Figura 5.55(a) e 5.55(b) mostra a predição da CNT via D_η (curvas pontilhadas) e D_U (curvas contínuas) para os vidros LS₂ e BS₂, através das equações (2.38) e (4.12) respectivamente. Essa predição foi feita a partir dos valores de I_{st} acima de T_{max} na Figura 5.28, assim como das dependências lineares de $\sigma_\eta(T)$ e de $\sigma_U(T)$ incluídas na Figura 5.54.

Como se observa na Figura 5.55 a predição da CNT a partir de D_U leva em efeito a valores maiores de I_{st} abaixo da T_g em comparação a aqueles preditos pela CNT considerando D_η . Adicionalmente, esta predição gera um deslocamento da T_{max} reportada na Figura 5.28 para temperaturas mais baixas em ambos vidros. Este resultado é esperado de certa forma, pois D_U vai se tornando cada vez maior do que D_η em temperaturas abaixo da T_{max} , como se observa na Figura 5.53(a) e 5.53(b) para os vidros LS₂ e BS₂, respectivamente.

Na Figura 5.55(a) também se pode ver que a predição da CNT a partir de D_U descreve melhor os dados experimentais I_{st} em todo o intervalo de temperaturas considerado. Contudo, para a Figura 5.55(b) é difícil chegar a uma conclusão sobre qual coeficiente permite uma melhor descrição dos dados experimentais de I_{st} , devido à falta de correspondência entre as curvas (contínua e pontilhada)

acima da T_{\max} dos antigos dados e à taxa de nucleação em $T_n = 958$ K, a qual é muito maior do que a I_{st} prevista pela CNT via D_η e D_U .

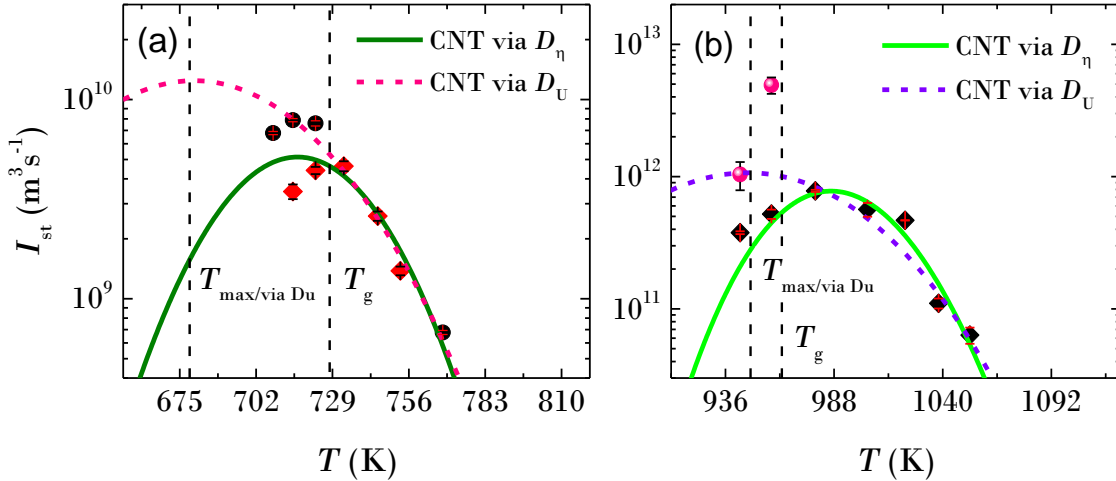


Figura 5.55 Dependência com a temperatura das taxas de nucleação dos vidros (a) LS₂ e (b) BS₂. As curvas contínuas e as pontilhadas correspondem à previsão da CNT considerando D_η e D_U como aproximações da difusão a partir das equações (2.38) e (4.11), respectivamente. Os rombos e os pontos correspondem às taxas de nucleação obtidas a partir do ajuste da equação (24) aos dados experimentais das Figura 5-26, 5-36 e 5-27,5-37, para o LS₂ e o BS₂, respectivamente. A linhas verticais tracejadas indicam a T_g e a T_{\max} , sendo a última prevista pela CNT através da equação (4.12) com D_U (equação (4.11)) como mecanismo de difusão.

Esses resultados aparentemente anômalos do BS₂ dentro do marco teórico proposto nas referências [40] e [41] pode ser uma consequência da alta taxa de nucleação desse vidro, assim como do formato irregular dos cristais que dificulta a diferenciação entre um cristal e outro em tratamentos térmicos prolongados em baixas temperaturas, favorecendo uma possível sobreestimação de I_{st} em $T_n = 958$ K. Já a falta de correspondência entre as curvas acima de T_{\max} pode ter sido ocasionada pela dispersão dos dados de $\sigma_U(T)$ na Figura 5.54(d). Contudo, para determinar a veracidade desses fatores seriam necessárias medidas mais precisas de $N_V(t)$ através de análises de microscopia eletrônica, assim como a determinação de U para um maior número de temperaturas acima de T_{\max} para esse vidro em particular.

5.4.6 Hipótese da Simultaneidade Entre a Nucleação e a Relaxação, Considerações Gerais

A hipótese da simultaneidade entre os processos de nucleação e de relaxação estrutural originalmente proposta em [39] tem adquirido suporte experimental nos trabalhos recentes de Fokin et. al., [40] e de Rodrigues et. al., [41] os quais expõem a dificuldade de ajustar as curvas de $N_V(t)$ a partir de simulações numéricas com o modelo de Dinâmica de Aglomerados ou *Cluster Dynamics* em inglês, usando valores constantes dos parâmetros D , σ , e ΔG_V . Esses trabalhos sugerem que D , σ , e ΔG_V tem uma dependência temporal que implicaria a simultaneidade entre a relaxação e a nucleação. Segundo as referências [40], [41] a variação $N_V(t)$ é uma consequência de sucessivos estados de relaxação do vidro, cada um com uma I_{st} associada, culminando em um estágio de relaxação final que corresponde ao estado metaestável do LSR onde o sistema atinge o I_{st} definitivo. Este modelo supõe uma interpretação diferente à visão clássica de $N_V(t)$ como um fenômeno de nucleação transiente devido à evolução do tamanho dos núcleos críticos em direção a uma distribuição estável, ao propor um processo de nucleação escalonado caracterizado por diferentes estados quase estacionários da taxa de nucleação ($I_{st}(t)$).

No modelo proposto nas referências [40] e [41] o tempo de relaxação característico τ_{sr} , que se supõe controla o aumento progressivo de I_{st} , é calculado, resultando maior por 1 ou 2 ordens de grandeza ao τ_n obtido nas mesmas referências a partir da equação (4.12) com $D \approx D_U$. O anterior explicaria, no contexto desses trabalhos, os diferentes regimes de nucleação quase estacionária mencionados anteriormente, em que sucessivas I_{st} se estabelecem temporalmente antes de que o vidro tenha tempo de mudar de um estado para outro. Outro aspecto importante apresentado nas referências [40] e [41] é que o τ_{sr} que aparentemente controla $I_{st}(t)$ é maior do que o τ_K característico determinado através da equação (1). Para efeitos de comparação, neste trabalho τ_K foi obtido através de medidas da variação do índice de refração de acordo com o procedimento experimental indicado na seção 4.5 em uma

amostra de LS_2 tratada isotermicamente em 708 K, como se mostra na Figura 5.56.

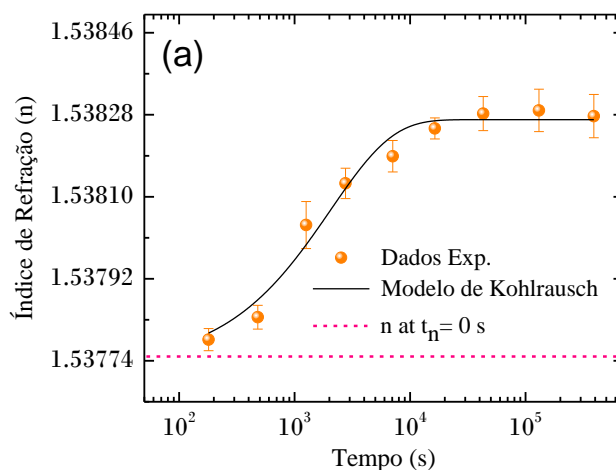


Figura 5.56 Variação do índice de refração em função do tempo de tratamento de uma amostra de LS_2 tratada isotermicamente em 708 K. A linha contínua e a horizontal tracejada correspondem ao ajuste dos dados experimentais com a equação (2.1) e o valor do índice de refração para o vidro sem nenhum tratamento térmico, respectivamente.

Os resultados do ajuste da equação (2.1) aos dados experimentais na Figura 5.56 e do cálculo de $\bar{\tau}_K$ através da equação (2.2) são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 Valores de τ_K e de $\bar{\tau}_K$ para o vidro LS_2 em $T_n = 708$ K obtidos a partir da do ajuste da equação (2.1) aos dados experimentais na Figura 5.54, e da equação (2.2), respectivamente.

Parâmetros	LS2 - 708 K
η (Pa s)	$4,40 \times 10^{13}$
G_∞ (GPa)	33,2
$\bar{\tau}_K$ (s)	1353,3
β	0,8
τ_K (s)	2050,4

Uma forma de determinar se a nucleação acontece num sistema totalmente relaxado ou se ambos processos, nucleação e relaxação, são simultâneos é através da determinação do tempo de formação do primeiro núcleo crítico (τ). Uma boa aproximação de τ pode ser obtida através da relação $\tau = \tau_n + (I_{st}V)^{-1}$ [40], onde V corresponde ao volume da amostra considerada. Utilizando os resultados de I_{st} , e τ_n do ajuste dos dados de $N_V(t)$ em $T_n = 708$ K apresentados

na Tabela 5.12 e considerando amostras de $\sim 3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ (tamanho aproximado utilizado nesta pesquisa) se chega em um valor de $\tau \approx 2,04 \times 10^5 \text{ s}$. Este valor é maior do que o τ_K obtido nesta pesquisa, e aproximadamente da mesma ordem do τ_{sr} apresentado na Figura 10 da referência [40] para a mesma composição. Resultados similares desses tempos em $T_n = 703 \text{ K}$ são utilizados na referência [40] para indicar que τ_K e τ_{sr} correspondem a dois processos de relação diferentes, e para mostrar a simultaneidade da nucleação e a relaxação.

Para entender melhor a hipótese do fenômeno simultâneo de nucleação e relaxação, pelo menos em termos qualitativos, é possível se apoiar na analogia mecânica proposta na referência [40], a qual é esquematizada na Figura 5.57.

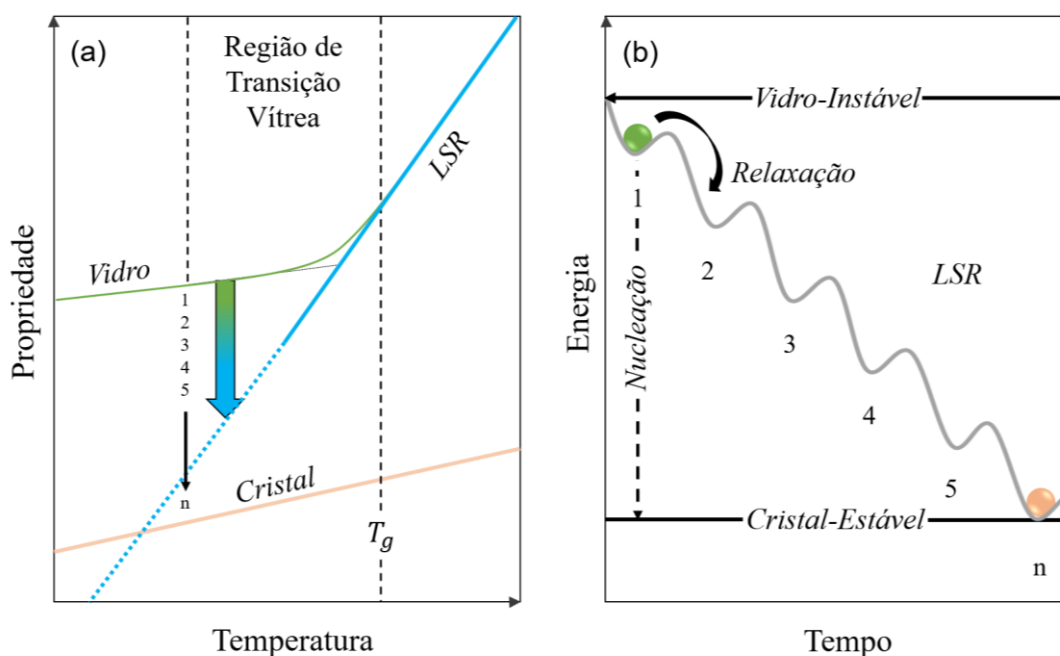


Figura 5.57 Representação esquemática da variação da energia (a) para o vidro, o LSR, e o cristal em função da temperatura e (b) do vidro em função do tempo para uma temperatura menor à T_g . Adaptado de [40].

Esta figura representa a relaxação estrutural de um vidro hipotético em direção do LSR (seta colorida) em uma temperatura específica abaixo da T_g , dita relaxação se manifesta na variação temporal da energia do sistema. Esta variação acontece espontaneamente na medida em que o vidro se encontra em um estado termodinâmico instável. A Figura 5.57(b) estabelece uma analogia entre uma esfera sujeita à ação de um campo gravitacional e o vidro da Figura 5.57(a) cujos estados energéticos variam progressivamente durante a relaxação

de maneira semelhante à energia potencial da esfera. O vidro permanece em cada um dos estados estacionários (mínimos locais 1–n da Figura 5.57(a-b)) por períodos de tempo determinados, sendo que a cada mínimo corresponde um I_{st} específico. O “salto” de um mínimo para outro é ocasionado por flutuações térmicas estocásticas que são menos intensas em baixas ($< T_g$) do que em altas temperaturas ($> T_g$). O número de mínimos locais e o tempo que o sistema permanece neles diminui com o aumento da temperatura.

Desta forma, a diminuição progressiva na energia interna do vidro devido à relaxação que leva a uma diminuição do trabalho de formação do núcleo crítico é a causante da dependência $I_{st}(t)$ que aumenta progressivamente antes de chegar no I_{st} definitivo associado ao estado metaestável do LSR (mínimo 5 da Figura 5.57). Os intervalos constantes de I_{st} , têm sido aparentemente detectados nas curvas de $N_V(t)$ da referência [40].

O anterior explicaria as diferenças nas magnitudes de I_{st} abaixo da T_g , reportadas por diferentes autores para uma mesma composição. No sentido em que cada um deles pode ter reportado um I_{st} de um estado energético intermediário do vidro que não corresponde ao I_{st} final do vidro totalmente relaxado, dando lugar à suposta anomalia da CNT.

A hipótese da relaxação e a nucleação simultânea oferece uma explicação de base ou fundamental ao problema da anomalia da CNT, da qual a hipótese proposta nesta pesquisa seria uma consequência. Entretanto, é importante enfatizar que ainda são necessários mais estudos envolvendo medidas de nucleação em outros vidros (até agora só o LS₂ e o 213 têm sido estudados sob este suposto), assim como medidas mais precisas e diretas da relaxação estrutural para que essa hipótese mais geral seja comprovada e validada. Em relação ao último requerimento um estudo recente utilizando medidas de difração de raios X com uma fonte de luz síncrotron, parece ter corroborado variações estruturais de curto alcance em amostras de LS₂ recozidas em temperaturas próximas à T_g desse vidro [147], sustentando parcialmente às ideias apresentadas com anterioridade.

6 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa, foi avaliada a hipótese da anomalia da Teoria de Nucleação Clássica como sendo um artefato experimental devido à sub estimação das taxas de nucleação experimentais abaixo da temperatura de máxima nucleação ($T_{max} \sim T_g$). Com este fim, vidros de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{LS}_2$) e de bário ($\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{BS}_2$) foram escolhidos como sistemas modelos. A análise química mostrou que esses vidros são próximos das composições nominais, as quais se encontram fora das regiões onde acontece o fenômeno de separação de fases líquida.

A caracterização térmica permitiu determinar a T_g e as temperaturas dos picos de cristalização característicos dos vidros LS_2 e BS_2 , cujos valores são próximos daqueles reportados na literatura para as mesmas composições nominais. De acordo com as medidas das taxas de aquecimento e resfriamento, as amostras tardam ~ 70 s para chegar ao equilíbrio térmico durante os tratamentos térmicos, este tempo é muito menor do que os tempos utilizados para os tratamentos de nucleação e o desenvolvimento dos cristais, minimizando uma possível influência da história térmica das amostras na determinação de N_V e, conseqüentemente, de I_{st} .

As medidas de viscosidade, crescimento e nucleação foram feitas aproximadamente na mesma faixa de temperaturas, e em amostras do mesmo lote dos vidros correspondentes para evitar a influência adicional de fatores composicionais, tais como o conteúdo de água e a presença de impurezas, nas taxas de nucleação. As medidas de viscosidade foram conduzidas por períodos de tempo consideráveis para garantir a condição de equilíbrio desta propriedade. Quando comparados com dados da literatura, os resultados da viscosidade desta pesquisa seguem similar tendência com a temperatura. Não obstante, importantes diferenças são observadas na ordem de grandeza deste parâmetro, as quais podem estar associadas a variações composicionais, conteúdo de água, e às técnicas de medida implementadas em uma pesquisa e outra.

Apesar de que a aproximação do coeficiente de difusão da nucleação (D) a partir do coeficiente do fluxo viscoso (D_η) para a avaliação da CNT é usualmente criticada—por se tratar de uma propriedade macroscópica descrevendo um fenômeno de transporte na escala atômica—o uso deste parâmetro na presente pesquisa se justifica na medida em que a anomalia da CNT tem sido extensamente reportada na literatura sob essa aproximação.

Espectros de absorção obtidos através de medidas de transmitância em um FTIR permitiram descartar a possibilidade da perda de água devido aos tratamentos térmicos prolongados aos quais foram submetidas as amostras nas temperaturas abaixo de T_{max} , o qual levaria a um aumento na viscosidade e a uma consequente diminuição da taxa de nucleação nessa região de temperaturas. Dessa forma a perda de água nos vidros analisados não está relacionada à anomalia da CNT.

Em relação à homogeneidade química, os espectros de LIBS mostraram uma concentração relativa uniforme de Li e Ba em diferentes regiões de amostras dos vidros LS₂ e BS₂ tratadas e sem tratar termicamente, indicando que uma eventual volatilização desses elementos por causa dos tratamentos térmicos prolongados é pouco provável.

Um dos principais requerimentos para a avaliação da CNT é a estocasticidade do processo de nucleação. Essa estocasticidade implica que qualquer elemento de volume do sistema tem a mesma probabilidade de gerar um núcleo, o qual significa que ditos núcleos se distribuem uniformemente no espaço, e que o surgimento e dissolução de um núcleo não afeta o surgimento e dissolução de outro. Estas condições só podem ser satisfeitas na medida em que o vidro seja homogêneo quimicamente. Para verificar o grau de homogeneidade dos vidros LS₂ e BS₂ utilizados nesta pesquisa um método estatístico foi proposto e implementado. O método consiste na análise da distribuição de cristais em amostras parcialmente cristalizadas através do índice— R , o qual está baseado na estatística de Poisson associada a processos pontuais estocásticos. Os resultados dessa análise, suportados por um teste de significância estatística, mostraram que os vidros são quimicamente homogêneos. De fato, o índice— R em ambos casos e para as diferentes magnificações ópticas consideradas foi

próximo ao valor teórico $R = 1$, indicando uma distribuição perfeitamente aleatória ou estocástica dos cristais. O anterior indica que o procedimento de fragmentar e refundir o vidro mais do que uma vez favorece a homogeneidade química das composições analisadas. Mesmo assim existem outros casos envolvendo vidros com uma baixa viscosidade na fusão, onde a homogeneidade química pode ser atingida no primeiro ciclo sem precisar fragmentar e refundir por segunda vez. Como não houve evidencia que sugerisse uma tendência nas distribuições dos cristais na direção da aglomeração, a hipótese da formação preferencial de cristais ao redor de cristais previamente formados em uma matriz vítrea homogênea proposta em alguns estudos de dinâmica molecular foi desestimada. Mesmo que a análise da homogeneidade tenha sido feita em duas dimensões, as presentes conclusões são válidas para a distribuição de cristais na matriz vítrea em 3D, entanto as distribuições bidimensionais observadas são estatisticamente representativas do sistema como um todo. Dessa forma, qualquer inhomogeneidade química no volume deveria ser detectada na análise 2D, entanto as micrografias analisadas correspondem a seções transversais do interior do material.

Uma vez que os possíveis efeitos composicionais e da história térmica foram razoavelmente desconsiderados e que a homogeneidade química dos vidros foi verificada, medidas da densidade numérica de cristais em função do tempo ($N_V(t)$) foram conduzidas a través de tratamentos térmicos de duplo estagio (nucleação e desenvolvimento), em temperaturas de nucleação acima e abaixo da T_{\max} em ambos vidros. As curvas de $N_V(t)$ evidenciaram o fenômeno da nucleação transiente, principalmente em temperaturas abaixo de T_{\max} , o qual foi satisfatoriamente descrito pelo modelo de Kashchiev. Assim foi possível obter as taxas de nucleação como parâmetro de ajuste em várias temperaturas.

De acordo com o critério de regime estacionário implementado, todo o conjunto de dados atingiu essa condição, indicando que os tratamentos térmicos efetuados permitiram chegar em um valor constante da taxa de nucleação em cada temperatura. Então, a avaliação da CNT foi feita assumindo inicialmente uma energia interfacial constante e posteriormente como uma função da temperatura. Em ambos casos não houve sinal da discrepância entre as taxas

de nucleação previstas pela CNT e os dados experimentais, o que valida a hipótese de que a suposta anomalia da CNT é realmente um artefato experimental devido ao uso dados de $N_V(t)$ que não atingiram o regime estacionário.

No estágio final desta pesquisa surgiram evidências experimentais em outros trabalhos que mostram um aumento progressivo da taxa de nucleação além dos valores previstos pela CNT, utilizando a aproximação $D = D_\eta$. Para verificar esse fenômeno os tratamentos térmicos nas temperaturas de nucleação mais baixas dos vidros LS₂ e BS₂ foram estendidas, até onde as condições experimentais associadas à fração cristalizada e ao limite de resolução dos microscópios ópticos utilizados o permitiram. Os resultados mostraram que, em efeito, nessa região de temperaturas abaixo de T_g , as taxas de nucleação estacionárias são muito maiores do que tinha sido medido e previsto inicialmente utilizando a viscosidade como aproximação para a difusividade.

Seguindo essa linha, foram realizadas medidas de crescimento de cristais para avaliar a CNT pela segunda vez, considerando agora as novas taxas de nucleação e a aproximação $D = D_U$. Os resultados mostraram que a predição da CNT utilizando D_U descreve melhor a dependência $I_{st}(T)$ do que a predição da teoria a partir de D_η em todo o intervalo de temperatura analisado. A implementação de D_U se justifica na medida em que a nucleação e o crescimento são processos de agregação que acontecem simultaneamente na interface do cristal/LSR. Outro aspecto importante é que a predição da dependência $I_{st}(T)$ a partir da CNT utilizando D_U gera um deslocamento da T_{max} a temperaturas inferiores daquelas reportadas na literatura até agora.

Os trabalhos que mostram este aumento progressivo nas taxas de nucleação argumentam que este fenômeno é uma consequência da simultaneidade entre o processo de nucleação e a relaxação estrutural, configurando uma série de intervalos de taxas de nucleação estacionárias que só chegam em um valor definitivo (o verdadeiro I_{st}) no momento em que o vidro atinge o estado metaestável do LSR. Embora este trabalho não tenha considerado os possíveis efeitos da relaxação estrutural na formulação e avaliação da CNT, os resultados indicam que essa hipótese é altamente provável, podendo se constituir, de fato,

na origem fundamental da anomalia da CNT em temperaturas abaixo da T_g . Sendo assim, a hipótese proposta nesta pesquisa (anomalia da CNT como um artefato experimental) seria uma consequência dessa hipótese mais geral (simultaneidade entre os processos de relaxação e nucleação).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Entre as sugestões para trabalhos futuros consideram-se pertinentes as seguintes:

- Avaliar a hipótese da anomalia da CNT como um artefato experimental em outros sistemas, tais como vidros orgânicos e metálicos.
- Desenvolver os tratamentos térmicos por tempos ainda maiores e determinar $N_V(T)$ com ajuda da microscopia eletrônica para verificar se a taxa de nucleação continua aumentando além da predição da CNT utilizando a aproximação $D = D_U$.
- Incluir a dependência temporal da CNT em futuras análises para constatar a veracidade da nova hipótese sobre a simultaneidade entre os processos de nucleação e relaxação.
- Determinar diretamente o mecanismo estrutural de relaxação envolvido no aumento progressivo da taxa de nucleação através de medidas de NMR ou espectroscopia Raman.
- Analisar as etapas iniciais do processo de nucleação no BS2 para determinar a possível presença de fases metaestáveis e a sua influência durante a cristalização.

8 REFERÊNCIAS

- [1] J. M. F. Navarro, *El vidrio: constitución, fabricación, propiedades*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Cerámica y Vidrio, 1985.
- [2] J. W. Mullin, *Crystallization*. Elsevier, 2001.
- [3] K. Kelton and A. L. Greer, *Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology*. Elsevier, 2010.
- [4] L. Berthier and M. D. Ediger, “Facets of glass physics,” *arXiv Prepr. arXiv1512.03540*, 2015.
- [5] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, “The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 471, pp. 490–495, 2017.
- [6] E. El-Meliegy and R. Van Noort, *Glasses and glass ceramics for medical applications*. Springer science & business media, 2011.
- [7] H. Bach and N. Neuroth, *The properties of optical glass*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [8] D. W. Richerson and W. E. Lee, *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. CRC press, 2018.
- [9] W. Holand and G. H. Beall, *Glass-ceramic technology*. John Wiley & Sons, 2019.
- [10] E. D. Zanotto, “Bright future for glass-ceramics,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 89, no. 8, pp. 19–27, 2010.
- [11] M. G. Abiad, M. T. Carvajal, and O. H. Campanella, “A review on methods and theories to describe the glass transition phenomenon: applications in food and pharmaceutical products,” *Food Eng. Rev.*, vol. 1, no. 2, pp. 105–132, 2009.
- [12] J. C. Mauro, “Grand challenges in glass science,” *Front. Mater.*, vol. 1, p. 20, 2014.
- [13] E. D. Zanotto, “Isothermal and adiabatic nucleation in glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 89, no. 3, pp. 361–370, 1987.
- [14] E. D. Zanotto and M. C. Weinberg, “Trends in homogeneous crystal nucleation in oxide glasses,” *Phys. Chem. Glas.*, vol. 30, no. 5, pp. 186–

- 192, 1989.
- [15] E. D. Zanotto and E. Müller, "A simple method to predict the nucleation mechanism in glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 130, no. 2, pp. 220–221, 1991.
- [16] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, and J. W. P. Schmelzer, "Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 321, no. 1–2, pp. 52–65, 2003.
- [17] D. Turnbull and H. Ehrenreich, *Solid state physics: advances in research and applications*. Academic Press, 1991.
- [18] J. Bockris, J. D. Mackenzie, and J. A. Kitchener, "Viscous flow in silica and binary liquid silicates," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, pp. 1734–1748, 1955.
- [19] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, N. S. Yuritsyn, and J. W. P. Schmelzer, "Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 26–27, pp. 2681–2714, 2006.
- [20] S. Sen and T. Mukerji, "A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 246, no. 3, pp. 229–239, 1999.
- [21] E. D. Zanotto and P. F. James, "Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 74, no. 2–3, pp. 373–394, 1985.
- [22] S. Manrich and E. D. Zanotto, "Nucleacao de cristais em silicatos vitreos analisada atraves de diferentes formas da teoria classica," *Ceram. PAULO-*, vol. 41, pp. 105–109, 1995.
- [23] P. F. James, "Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 73, no. 1–3, pp. 517–540, 1985.
- [24] M. C. Weinberg and E. D. Zanotto, "Re-examination of the temperature dependence of the classical nucleation rate: homogeneous crystal nucleation in glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 108, no. 1, pp. 99–108, 1989.
- [25] V. M. Fokin, A. S. Abyzov, E. D. Zanotto, D. R. Cassar, A. M. Rodrigues, and J. W. P. Schmelzer, "Crystal nucleation in glass-forming liquids: Variation of the size of the 'structural units' with temperature," *J. Non. Cryst.*

- Solids*, vol. 447, pp. 35–44, 2016.
- [26] A. S. Abyzov, V. M. Fokin, N. S. Yuritsyn, A. M. Rodrigues, and J. W. P. Schmelzer, “The effect of heterogeneous structure of glass-forming liquids on crystal nucleation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 462, pp. 32–40, 2017.
- [27] X. Xia, D. C. Van Hoesen, M. E. McKenzie, R. E. Youngman, O. Gulbiten, and K. F. Kelton, “Time-dependent nucleation rate measurements in BaO·2SiO₂ and 5BaO·8SiO₂ glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 525, p. 119575, 2019.
- [28] P. C. Soares Jr, E. D. Zanotto, V. M. Fokin, and H. Jain, “TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 331, no. 1–3, pp. 217–227, 2003.
- [29] A. S. Abyzov, V. M. Fokin, A. M. Rodrigues, E. D. Zanotto, and J. W. P. Schmelzer, “The effect of elastic stresses on the thermodynamic barrier for crystal nucleation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 432, pp. 325–333, 2016.
- [30] P. K. Gupta, D. R. Cassar, and E. D. Zanotto, “Role of dynamic heterogeneities in crystal nucleation kinetics in an oxide supercooled liquid,” *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 21, p. 211920, 2016.
- [31] D. R. Cassar and E. D. Zanotto, “Transport mechanism in crystal nucleation in oxide glass-formers.” The American Ceramic Society, Glass & Optical Materials Division (GOMD) Annual Meeting, San Antonio, TX, p. 44, 2018.
- [32] D. R. Cassar, A. H. Serra, O. Peitl, and E. D. Zanotto, “Critical assessment of the alleged failure of the Classical Nucleation Theory at low temperatures,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 547, p. 120297, 2020.
- [33] X. Xia, D. C. Van Hoesen, M. E. McKenzie, R. E. Youngman, and K. F. Kelton, “Low-temperature nucleation anomaly in silicate glasses shown to be artifact in a 5BaO·8SiO₂ glass,” *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–6, 2021.
- [34] E. D. Zanotto and P. F. James, “A theoretical and experimental assessment of systematic errors in nucleation experiments,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 124, no. 1, pp. 86–90, 1990.
- [35] J. Deubener, “Compositional onset of homogeneous nucleation in (Li, Na) disilicate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 274, no. 1–3, pp. 195–201,

- 2000.
- [36] C. J. R. Gonzalez-Oliver, P. S. Johnson, and P. F. James, "Influence of water content on the rates of crystal nucleation and growth in lithia-silica and soda-lime-silica glasses," *J. Mater. Sci.*, vol. 14, no. 5, pp. 1159–1169, 1979.
 - [37] M. J. Davis, P. D. Ihinger, and A. C. Lasaga, "Influence of water on nucleation kinetics in silicate melt," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 219, pp. 62–69, 1997.
 - [38] K. Thieme, I. Avramov, and C. Rüssel, "The mechanism of deceleration of nucleation and crystal growth by the small addition of transition metals to lithium disilicate glasses," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 25451, 2016.
 - [39] J. W. P. Schmelzer, T. V Tropin, V. M. Fokin, A. S. Abyzov, and E. D. Zanotto, "Effects of glass transition and structural relaxation on crystal nucleation: Theoretical description and model analysis," *Entropy*, vol. 22, no. 10, p. 1098, 2020.
 - [40] V. M. Fokin, A. S. Abyzov, N. S. Yuritsyn, J. W. P. Schmelzer, and E. D. Zanotto, "Effect of structural relaxation on crystal nucleation in glasses," *Acta Mater.*, vol. 203, p. 116472, 2021.
 - [41] L. R. Rodrigues, A. S. Abyzov, V. M. Fokin, and E. D. Zanotto, "Effect of structural relaxation on crystal nucleation in a soda-lime-silica glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021.
 - [42] J. Zarzycki, "Special methods of obtaining glasses and amorphous materials," *Mater. Sci. Technol.*, 2006.
 - [43] G. W. Scherer, "Glass formation and relaxation," *VCH Verlagsgesellschaft mbH, Mater. Sci. Technol. a Compr. Treat.*, vol. 9, pp. 119–173, 1991.
 - [44] D. R. Cassar, "Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de diopsídio e diborato de lítio," Federal de São Carlos, 2014.
 - [45] D. R. Neuville *et al.*, "From glass to crystal-Nucleation, growth and demixing, from research to applications; Du verre au cristal-Nucleation, croissance et demixtion, de la recherche aux applications," 2013.
 - [46] J. Clerk Maxwell, "On the dynamical theory of gases," *Philos. Trans. R.*

- Soc. London Ser. I*, vol. 157, pp. 49–88, 1867.
- [47] E. D. Zanotto and P. K. Gupta, “Do cathedral glasses flow?—Additional remarks,” *Am. J. Phys.*, vol. 67, no. 3, pp. 260–262, 1999.
- [48] S. Karthika, T. K. Radhakrishnan, and P. Kalaichelvi, “A review of classical and nonclassical nucleation theories,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 11, pp. 6663–6681, 2016.
- [49] T. H. Zhang and X. Y. Liu, “Experimental modelling of single-particle dynamic processes in crystallization by controlled colloidal assembly,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 7, pp. 2324–2347, 2014.
- [50] K. F. Kelton, “Crystal nucleation in liquids and glasses,” *Solid state Phys.*, vol. 45, pp. 75–177, 1991.
- [51] D. R. Cassar, “Crystallization driving force of supercooled oxide liquids,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 262–269, 2016.
- [52] D. Turnbull, “Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets,” *J. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 3, pp. 411–424, 1952.
- [53] J. D. Hoffman, “Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes,” *J. Chem. Phys.*, vol. 29, no. 5, pp. 1192–1193, 1958.
- [54] D. Turnbull, “Correlation of liquid-solid interfacial energies calculated from supercooling of small droplets,” *J. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 5, p. 769, 1950.
- [55] A. S. Skapski, “A theory of surface tension of solids—I application to metals,” *Acta Metall.*, vol. 4, no. 6, pp. 576–582, 1956.
- [56] A. A. Cabral, V. M. Fokin, and E. D. Zanotto, “Nanocrystallization of fresnoite glass. II. Analysis of homogeneous nucleation kinetics,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 343, no. 1–3, pp. 85–90, 2004.
- [57] M. L. F. Nascimento and E. Dutra Zanotto, “Does viscosity describe the kinetic barrier for crystal growth from the liquidus to the glass transition?,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 17, p. 174701, 2010.
- [58] D. R. Cassar, A. M. Rodrigues, M. L. F. Nascimento, and E. D. Zanotto, “The diffusion coefficient controlling crystal growth in a silicate glass-former,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 9, no. 3, pp. 373–382, 2018.
- [59] D. R. Cassar, A. H. Serra, A. M. Rodrigues, and E. D. Zanotto, “Reanalyzing crystal nucleation data: A step back to move forward.” The

- American Ceramic Society, 25th International Congress on Glass (ICG), Boston, MA:, p. 131, 2019.
- [60] M. H. Ramírez and E. D. Zanotto, "Unmasking the breakdown of the classical nucleation theory." The American Ceramic Society, editor. 25th International Congress on Glass (ICG), Boston, MA:, p. 85, 2019.
- [61] J. D. Hunter, "Matplotlib: A 2D graphics environment," *IEEE Ann. Hist. Comput.*, vol. 9, no. 03, pp. 90–95, 2007.
- [62] F. Pedregosa *et al.*, "Scikit-learn: Machine learning in Python," *J. Mach. Learn. Res.*, vol. 12, pp. 2825–2830, 2011.
- [63] P. Hertz, "Über den gegenseitigen durchschnittlichen Abstand von Punkten, die mit bekannter mittlerer Dichte im Raume angeordnet sind," *Math. Ann.*, vol. 67, no. 3, pp. 387–398, 1909.
- [64] P. J. Clark and F. C. Evans, "Distance to nearest neighbor as a measure of spatial relationships in populations," *Ecology*, vol. 35, no. 4, pp. 445–453, 1954.
- [65] A. Baddeley, E. Rubak, and R. Turner, *Spatial point patterns: methodology and applications with R*. CRC press, 2015.
- [66] M. Petrere, "The variance of the index (R) of aggregation of Clark and Evans," *Oecologia*, vol. 68, no. 1, pp. 158–159, 1985.
- [67] Y. Shibuta, S. Sakane, E. Miyoshi, S. Okita, T. Takaki, and M. Ohno, "Heterogeneity in homogeneous nucleation from billion-atom molecular dynamics simulation of solidification of pure metal," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2017.
- [68] T. Komatsu and T. Honma, "Nucleation and crystal growth in laser-patterned lines in glasses," *Front. Mater.*, vol. 3, p. 32, 2016.
- [69] V. M. Fokin, G. P. Souza, E. D. Zanotto, J. Lumeau, L. Glebova, and L. B. Glebov, "Sodium Fluoride Solubility and Crystallization in Photo-Thermo-Refractive Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 3, pp. 716–721, 2010.
- [70] I. Dyamant *et al.*, "Crystal nucleation and growth kinetics of NaF in photo-thermo-refractive glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 378, pp. 115–120, 2013.
- [71] J. Deubener, M. Montazerian, S. Krüger, O. Peitl, and E. D. Zanotto, "Heating rate effects in time-dependent homogeneous nucleation in

- glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 474, pp. 1–8, 2017.
- [72] D. Kashchiev, “Nucleation at existing cluster size distributions,” *Surf. Sci.*, vol. 18, no. 2, pp. 389–397, 1969.
- [73] D. Kashchiev, “Nucleation: basic theory with applications. 1ª edição.” Butterworth Heinemann. Grã-Britânia, 2000.
- [74] V. M. Fokin, A. M. Kalinina, and V. N. Filipovich, “Nucleation in silicate glasses and effect of preliminary heat treatment on it,” *J. Cryst. Growth*, vol. 52, pp. 115–121, 1981.
- [75] J. D. Musgraves, J. Hu, and L. Calvez, *Springer Handbook of Glass*. Springer Nature, 2019.
- [76] C. A. Angell, “Glass-formers and viscous liquid slowdown since David Turnbull: Enduring puzzles and new twists,” *MRS Bull.*, vol. 33, no. 5, pp. 544–555, 2008.
- [77] J. Deubener, “Viscosity of glass-forming melts,” *Encycl. Glas. Sci. Technol. Hist. Cult.*, vol. 1, pp. 431–451, 2021.
- [78] M. I. Ojovan, “Viscosity and glass transition in amorphous oxides,” *Adv. Condens. Matter Phys.*, vol. 2008, 2008.
- [79] G. Tammann and W. Hesse, “Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 156, no. 1, pp. 245–257, 1926.
- [80] G. Adam and J. H. Gibbs, “On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 1, pp. 139–146, 1965.
- [81] I. Avramov and A. Milchev, “Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 104, no. 2–3, pp. 253–260, 1988.
- [82] J. C. Mauro, Y. Yue, A. J. Ellison, P. K. Gupta, and D. C. Allan, “Viscosity of glass-forming liquids,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 106, no. 47, pp. 19780–19784, 2009.
- [83] N. I. Min’ko and V. V. Varavin, “Effect of water on the structure and properties of glass,” *Glas. Ceram.*, vol. 64, no. 3–4, pp. 71–74, 2007.
- [84] I. Avramov, C. Rüssel, and R. Keding, “Effect of chemical composition on

- viscosity of oxide glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 324, no. 1–2, pp. 29–35, 2003.
- [85] R. F. Bartholomew, “Water in glass,” in *Treatise on materials science & technology*, vol. 22, Elsevier, 1982, pp. 75–127.
- [86] A. Einstein, “On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat,” *Ann. Phys.*, vol. 17, no. 549–560, p. 208, 1905.
- [87] H. Eyring, “Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates,” *J. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 4, pp. 283–291, 1936.
- [88] M. Uwaha, “Growth Kinetics: Basics of Crystal Growth Mechanisms,” in *Handbook of Crystal Growth*, Elsevier, 2015, pp. 359–399.
- [89] M. L. F. Nascimento, E. B. Ferreira, and E. D. Zanotto, “Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming liquid,” *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 18, pp. 8924–8928, 2004.
- [90] M. L. Ferreira Nascimento and E. D. Zanotto, “Diffusion processes in vitreous silica revisited,” *Phys. Chem. Glas. J. Glas. Sci. Technol. Part B*, vol. 48, no. 4, pp. 201–217, 2007.
- [91] S. Reinsch, M. L. F. Nascimento, R. Müller, and E. D. Zanotto, “Crystal growth kinetics in cordierite and diopside glasses in wide temperature ranges,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 52–54, pp. 5386–5394, 2008.
- [92] J. Schmelzer, *The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization*. Springer, 1995.
- [93] V. M. Fokin, J. W. P. Schmelzer, M. L. F. Nascimento, and E. D. Zanotto, “Diffusion coefficients for crystal nucleation and growth in deeply undercooled glass-forming liquids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 23, p. 234507, 2007.
- [94] M. L. F. Nascimento, V. M. Fokin, E. D. Zanotto, and A. S. Abyzov, “Dynamic processes in a silicate liquid from above melting to below the glass transition,” *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 19, p. 194703, 2011.
- [95] D. C. Van Hoesen, X. Xia, M. E. McKenzie, and K. F. Kelton, “Modeling nonisothermal crystallization in a BaO·2SiO₂ glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 4, pp. 2471–2482, 2020.

- [96] V. M. Fokin *et al.*, “Effect of non-stoichiometry on the crystal nucleation and growth in oxide glasses,” *Acta Mater.*, vol. 180, pp. 317–328, 2019.
- [97] L. Gránásy, “Quantitative analysis of the classical nucleation theory on glass-forming alloys,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 156, pp. 514–518, 1993.
- [98] C. Huang, Z. Chen, Y. Gui, C. Shi, G. G. Z. Zhang, and L. Yu, “Crystal nucleation rates in glass-forming molecular liquids: D-sorbitol, d-arabitol, d-xylitol, and glycerol,” *J. Chem. Phys.*, vol. 149, no. 5, p. 54503, 2018.
- [99] V. M. Fokin, M. L. F. Nascimento, and E. D. Zanotto, “Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 10–11, pp. 789–794, 2005.
- [100] A. O. Tipeev, E. D. Zanotto, and J. P. Rino, “Diffusivity, interfacial free energy, and crystal nucleation in a supercooled Lennard-Jones liquid,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 50, pp. 28884–28894, 2018.
- [101] S. C. C. Prado, J. P. Rino, and E. D. Zanotto, “Successful test of the classical nucleation theory by molecular dynamic simulations of BaS,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 161, pp. 99–106, 2019.
- [102] A. O. Tipeev, E. D. Zanotto, and J. P. Rino, “Crystal Nucleation Kinetics in Supercooled Germanium: MD Simulations versus Experimental Data,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, no. 36, pp. 7979–7988, 2020.
- [103] L. Separdar, J. P. Rino, and E. D. Zanotto, “Molecular dynamics simulations of spontaneous and seeded nucleation and theoretical calculations for zinc selenide,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 187, p. 110124, 2021.
- [104] J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov, and V. G. Baidakov, “Entropy and the Tolman parameter in nucleation theory,” *Entropy*, vol. 21, no. 7, p. 670, 2019.
- [105] L. Gránásy, “Diffuse interface model of crystal nucleation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 219, pp. 49–56, 1997.
- [106] D. R. Cassar, “Solving the classical nucleation theory with respect to the surface energy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 511, pp. 183–185, 2019.
- [107] R. M. Corless, G. H. Gonnet, D. E. G. Hare, D. J. Jeffrey, and D. E. Knuth, “On the LambertW function,” *Adv. Comput. Math.*, vol. 5, no. 1, pp. 329–359, 1996.

- [108] H. Migge, "Estimation of free energies for Li_8SiO_6 and Li_4SiO_4 and calculation of the phase diagram of the Li-Si-O system," *J. Nucl. Mater.*, vol. 151, no. 2, pp. 101–107, 1988.
- [109] R. S. Roth and E. M. Levin, "Phase equilibria in the subsystem barium disilicate-dibarium trisilicate," *J. Res. Nat. Bur. Stand*, vol. 62, no. 5, pp. 193–200, 1959.
- [110] E. Dutra Zanotto, "The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation in baria-silica and lithia-silica glasses.," University of Sheffield, 1982.
- [111] A. M. Rodrigues, "Processos difusionais, cristalização e escoamento viscoso em dissilicato de bário vítreo," 2014.
- [112] F. Lodesani, M. C. Menziani, K. Maeda, Y. Takato, S. Urata, and A. Pedone, "Disclosing crystal nucleation mechanism in lithium disilicate glass through molecular dynamics simulations and free-energy calculations," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–14, 2020.
- [113] L. Shartsis, S. Spinner, and W. Capps, "Density, expansivity, and viscosity of molten alkali silicates," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 6, pp. 155–160, 1952.
- [114] R. Ota, F. Tsuchiya, K. Kawamura, S. Nakanishi, and J. Fukunaga, "High and medium range viscometers and their test with some alkali silicate glasses," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 99, no. 1146, pp. 168–172, 1991.
- [115] K. Matusita, M. Koide, and T. Komatsu, "Viscous flow mechanism of fluoride glasses over a wide temperature range," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 140, pp. 141–145, 1992.
- [116] T. Ogura, R. Hayami, and M. Kadota, "Kinetics and Mechanism of crystallization of lithium silicate glasses," *J. Ceram. Assoc.*, vol. 76, pp. 277–284, 1968.
- [117] K. Matusita, "Rate of crystal growth in $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ GLASS.," 1973.
- [118] J. Deubener, R. Brückner, and M. Sternitzke, "Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 163, no. 1, pp. 1–12, 1993.
- [119] L. L. Burgner and M. C. Weinberg, "An assessment of crystal growth

- behavior in lithium disilicate glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 279, no. 1, pp. 28–43, 2001.
- [120] K. Matusita and M. Tashiro, “Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 11, no. 5, pp. 471–484, 1973.
- [121] A. H. Ramsden and P. F. James, “The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in BaO-SiO₂ glasses: Part 1 General Survey,” *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 5, pp. 1406–1419, 1984.
- [122] A. H. Ramsden and P. F. James, “The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in BaO-SiO₂ glasses: Part 2 Isothermal heat treatments at 700°C,” *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 5, pp. 2894–2908, 1984.
- [123] E. D. Zanotto, P. F. James, and A. F. Craievich, “The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in BaO-SiO₂ glasses: Parte 3 Isothermal treatments at 718 to 760°C; small-angle x-ray scattering results,” *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 9, pp. 3050–3064, 1986.
- [124] M. H. Lewis and G. Smith, “Spherulitic growth and recrystallization in barium silicate glasses,” *J. Mater. Sci.*, vol. 11, no. 11, pp. 2015–2026, 1976.
- [125] E. D. Zanotto and A. Galhardi, “Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a Na₂O·2CaO·3SiO₂ glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 104, no. 1, pp. 73–80, 1988.
- [126] A. Herrmann, A. Simon, and C. Rüssel, “Preparation and luminescence properties of Eu²⁺-doped BaSi₂O₅ glass-ceramics,” *J. Lumin.*, vol. 132, no. 1, pp. 215–219, 2012.
- [127] M. C. C. Araujo, W. J. Botta, M. J. Kaufmann, R. S. Angelica, J. M. R. Mercury, and A. A. Cabral, “Residual glass and crystalline phases in a barium disilicate glass–ceramic,” *Mater. Charact.*, vol. 110, pp. 192–196, 2015.
- [128] E. D. Zanotto, “Viscosidade de vidros pelo método de penetração-Parte I (*)(**),” *Ceramica*, vol. 29, no. 162, pp. 135–139, 1983.
- [129] H. Behrens, R. Kappes, and P. Heitjans, “Proton conduction in glass—an impedance and infrared spectroscopic study on hydrous BaSi₂O₅ glass,” *J.*

- Non. Cryst. Solids*, vol. 306, no. 3, pp. 271–281, 2002.
- [130] V. C. Costa *et al.*, “Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applications in the chemical analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE),” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 108, pp. 65–73, 2018.
- [131] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,” *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012.
- [132] A. Pommerening and D. Stoyan, “Edge-correction needs in estimating indices of spatial forest structure,” *Can. J. For. Res.*, vol. 36, no. 7, pp. 1723–1739, 2006.
- [133] R. Bernstein and S. Bernstein, *Schaum’s outline of elements of statistics II: Inferential statistics*. McGraw Hill Professional, 1999.
- [134] R. T. DeHoff and F. N. Rhines, “Determination of Number of Particles Per Unit Volume from Measurements Made on Random Plane Sections—the General Cylinder and the Ellipsoid,” *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 221, no. 5, pp. 975–982, 1961.
- [135] Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, and T. Fujiwara, “Transmission electron microscopy and in situ Raman studies of glassy sanbornite: An insight into nucleation trend and its relation to structural variation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 6, p. 63507, 2010.
- [136] B. J. A. Moulton *et al.*, “The origin of the unusual DSC peaks of supercooled barium disilicate liquid,” *CrystEngComm*, vol. 21, no. 17, pp. 2768–2778, 2019.
- [137] A. Sipp, D. R. Neuville, and P. Richet, “Viscosity, configurational entropy and relaxation kinetics of borosilicate melts,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 211, no. 3, pp. 281–293, 1997.
- [138] G. F. Neilson and M. C. Weinberg, “A test of classical nucleation theory: crystal nucleation of lithium disilicate glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 34, no. 1, pp. 137–147, 1979.
- [139] D. Turnbull and M. H. Cohen, “Concerning reconstructive transformation and formation of glass,” *J. Chem. Phys.*, vol. 29, no. 5, pp. 1049–1054, 1958.
- [140] V. G. Baidakov and A. O. Tipeev, “Crystal nucleation and the solid–liquid

- interfacial free energy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 7, p. 74510, 2012.
- [141] Y. Sun, F. Zhang, H. Song, M. I. Mendeleev, C.-Z. Wang, and K.-M. Ho, “Temperature dependence of the solid-liquid interface free energy of Ni and Al from molecular dynamics simulation of nucleation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 149, no. 17, p. 174501, 2018.
- [142] V. M. Fokin and E. D. Zanotto, “Crystal nucleation in silicate glasses: the temperature and size dependence of crystal/liquid surface energy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 265, no. 1–2, pp. 105–112, 2000.
- [143] A. M. Rodrigues, D. R. Cassar, V. M. Fokin, and E. D. Zanotto, “Crystal growth and viscous flow in barium disilicate glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 479, pp. 55–61, 2018.
- [144] J. D. Martin, B. G. Hillis, and F. Hou, “Transition Zone Theory Compared to Standard Models: Reexamining the Theory of Crystal Growth from Melts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 34, pp. 18724–18740, 2020.
- [145] M. D. Ediger, P. Harrowell, and L. Yu, “Crystal growth kinetics exhibit a fragility-dependent decoupling from viscosity,” *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 3, p. 34709, 2008.
- [146] J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov, V. M. Fokin, C. Schick, and E. D. Zanotto, “Crystallization in glass-forming liquids: Effects of decoupling of diffusion and viscosity on crystal growth,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 429, pp. 45–53, 2015.
- [147] S. Buchner, A. S. Pereira, J. C. de Lima, and N. M. Balzaretta, “Effect of annealing close to T_g on the short-range order of lithium disilicate glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 560, p. 120729, 2021.

APÊNDICE A

Uma distribuição superficial de pontos é perfeitamente periódica quando os pontos formam um padrão hexagonal regular, como ilustrado na Figura A.1.

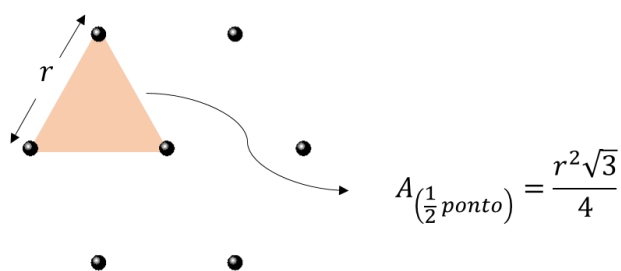


Figura A.1. Distribuição hexagonal de pontos numa área com formato hexagonal, a distância entre pontos é simbolizada com a letra r .

Cada um dos triângulos equiláteros que conformam o hexágono da Figura A.1 contém $1/2$ ponto em uma área $A_{(1/2 \text{ ponto})} = r^2\sqrt{3}/4$, portanto o dobro dessa área conterà 1 ponto, tal que:

$$A_{(1 \text{ ponto})} = \frac{r^2\sqrt{3}}{2} \quad (\text{A.1})$$

A densidade numérica superficial de 1 ponto contido na área da equação (A.1), será:

$$\rho = \frac{2}{r^2\sqrt{3}} \quad (\text{A.2})$$

Resolvendo para r em (A.2) se chega em:

$$r = \sqrt{\frac{2}{\rho\sqrt{3}}} \quad (\text{A.3})$$

Utilizando a expressão para r na equação (A.3) e a definição do índice $R = r/r_E$ com $r_E = 1/2\sqrt{\rho}$, se tem finalmente que:

$$R = 2.1491 \dots \quad (\text{A.4})$$

APÊNDICE B

Nas Tabelas B.1 e B.2, são apresentados os dados experimentais de $N_V(t)$ para os vidros LS₂ e BS₂, respectivamente. Em ambas as tabelas as linhas em fundo branco contém os dados de $N_V(t)$ que foram considerados no primeiro teste da CNT, já as linhas com fundo laranja claro contém os dados de $N_V(t)$ que foram acrescentados na segunda avaliação da teoria. No caso específico da Tabela B.2 as linhas com fundo roxo contém dados de $N_V(t)$ que foram extraídos da referência [110], nela os dados de $N_V(t)$ foram obtidos a partir de amostras do mesmo lote do vidro BS₂ utilizado neste trabalho.

Tabela B.1 Dados de $N_V(t)$ para o vidro LS₂ para cada temperatura e tempo de nucleação.

$T_n = 708 \text{ K}$		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
54000	2,85E+12	6,25E+11
64800	4,45E+12	1,04E+12
75600	5,14E+12	2,24E+12
86400	5,77E+12	1,90E+12
97200	1,49E+13	5,60E+12
108000	1,89E+13	5,29E+12
118800	2,21E+13	5,45E+12
140400	1,75E+13	3,85E+12
151200	3,04E+13	6,96E+12
162000	3,62E+13	9,96E+12
172800	3,03E+13	4,41E+12
183600	3,59E+13	8,09E+12
194400	6,10E+13	9,35E+12
205200	7,16E+13	1,27E+13
216000	6,75E+13	1,30E+13
226800	9,50E+13	9,17E+12
237600	1,04E+14	2,35E+13
248400	1,19E+14	1,28E+13
259200	1,27E+14	1,06E+13
280800	2,39E+14	1,93E+13
291600	2,88E+14	1,62E+13
302400	3,42E+14	2,26E+13
345600	5,50E+14	5,74E+13
518400	1,18E+15	1,50E+14
691200	2,33E+15	2,17E+14
864000	3,11E+15	3,10E+14
1,04E+06	4,84E+15	5,24E+14

1,21E+06	6,30E+15	1,05E+15
1,56E+06	8,33E+15	1,82E+15
1,73E+06	1,03E+16	1,40E+15
1,99E+06	1,17E+16	1,26E+15
2,25E+06	1,27E+16	1,87E+15
2,85E+06	1,65E+16	2,50E+15
$T_n = 715$ K		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
32400	6,06E+12	2,15E+12
54000	1,91E+13	4,04E+12
63000	2,94E+13	4,15E+12
72000	4,90E+13	5,37E+12
79200	5,28E+13	4,70E+12
81000	4,56E+13	9,46E+12
86400	5,36E+13	6,31E+12
97200	7,99E+13	7,14E+12
100800	1,51E+14	2,52E+13
108000	1,42E+14	2,35E+13
118800	1,71E+14	1,74E+13
129600	2,13E+14	2,27E+13
140400	2,29E+14	2,95E+13
145800	2,32E+14	2,40E+13
154800	2,56E+14	1,85E+13
172800	3,05E+14	2,77E+13
194400	4,07E+14	2,28E+13
194400	4,63E+14	5,10E+13
100800	6,30E+13	8,85E+12
180000	4,08E+14	5,19E+13
187200	4,86E+14	7,34E+13
234000	7,33E+14	6,73E+13
252000	9,56E+14	8,52E+13
259200	1,32E+15	1,85E+14
288000	1,47E+15	2,97E+14
345600	2,12E+15	4,63E+14
518400	3,45E+15	3,73E+14
691200	3,95E+15	3,98E+14
864000	5,67E+15	6,97E+14
1,12E+06	8,15E+15	7,69E+14
1,38E+06	9,75E+15	1,13E+15
$T_n = 723$ K		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
18000	8,34E+12	3,17E+12
27000	3,29E+13	6,15E+12
36000	6,09E+13	9,80E+12
50400	8,98E+13	1,83E+13
59400	1,23E+14	1,41E+13

68400	1,91E+14	2,16E+13
77400	2,20E+14	2,34E+13
86400	2,39E+14	2,78E+13
95400	3,34E+14	2,09E+13
104400	3,82E+14	3,21E+13
113400	3,93E+14	2,33E+13
122400	4,24E+14	5,59E+13
136800	4,66E+14	5,18E+13
145800	5,64E+14	5,76E+13
154800	5,14E+14	4,64E+13
163800	5,93E+14	5,43E+13
172800	6,52E+14	8,99E+13
172800	7,39E+14	7,63E+13
194400	1,13E+15	8,66E+13
205200	1,17E+15	1,06E+14
226800	1,41E+15	1,02E+14
234720	1,35E+15	1,88E+14
250200	1,34E+15	1,78E+14
252000	1,58E+15	1,17E+14
259200	1,42E+15	1,34E+14
324000	1,73E+15	2,48E+14
432000	2,75E+15	3,52E+14
518400	3,14E+15	4,45E+14
604800	4,32E+15	4,79E+14
$T_n = 733$ K		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
9000	1,14E+13	1,82E+12
18000	3,72E+13	4,74E+12
28800	9,20E+13	3,49E+13
36000	1,48E+14	1,95E+13
43200	1,55E+14	1,62E+13
54000	2,03E+14	2,35E+13
72000	2,96E+14	3,92E+13
$T_n = 745$ K		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
1800	1,51E+12	9,61E+11
9000	1,63E+13	4,83E+12
18000	4,99E+13	7,37E+12
27000	6,20E+13	9,17E+12
36000	8,41E+13	1,07E+13
50400	1,22E+14	1,23E+13
59400	1,39E+14	2,21E+13
68400	1,84E+14	2,11E+13
$T_n = 753$ K		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
1800	2,31E+12	1,11E+12

7200	1,11E+13	1,38E+12
18000	2,71E+13	4,27E+12
28800	5,01E+13	4,95E+12
50400	7,12E+13	9,01E+12
61200	8,63E+13	8,33E+12
72000	9,21E+13	6,71E+12
82800	1,26E+14	9,76E+12
93600	1,32E+14	1,29E+13
$T_n = 768$ K		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
7200	5,01E+12	6,75E+11
18000	1,09E+13	7,85E+11
21600	1,38E+13	1,31E+12
25200	1,66E+13	3,75E+12
57600	3,87E+13	4,21E+12

Tabela B.2 Densidade numérica de núcleos por unidade de volume para o vidro BS₂ para cada temperatura e tempo de nucleação.

$T_n = 943$ K		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
7200	3,40E+13	3,20E+12
14400	8,51E+13	5,39E+12
21600	4,20E+14	2,38E+13
25200	5,94E+14	2,84E+13
28800	9,98E+14	5,96E+13
32400	1,25E+15	8,63E+13
36000	1,51E+15	1,42E+14
39600	1,98E+15	2,59E+14
46800	3,47E+15	3,09E+14
54000	4,88E+15	5,54E+14
57600	5,97E+15	8,12E+14
64800	7,57E+15	8,87E+14
79200	1,19E+16	1,10E+15
93600	1,65E+16	1,59E+15
100800	1,98E+16	4,85E+15
104400	2,05E+16	2,85E+15
108000	2,10E+16	2,45E+15
115200	2,45E+16	2,81E+15
122400	3,66E+16	3,91E+15
129600	4,44E+16	7,26E+15
$T_n = 958$ K		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
1800	3,02E+13	5,43E+12
3600	2,00E+14	2,52E+13
7200	6,07E+14	3,85E+13

7200	5,46E+14	-
10800	1,30E+15	1,28E+14
14400	2,26E+15	1,39E+14
18000	4,38E+15	4,17E+14
21600	6,32E+15	3,18E+14
25200	7,80E+15	6,50E+14
28800	8,77E+15	5,38E+14
32400	1,17E+16	7,37E+14
39600	3,41E+16	2,42E+15
43200	3,96E+16	4,47E+15
54000	7,24E+16	9,16E+15
$T_n = 976$ K		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
600	8,80E+13	6,08E+13
1500	4,65E+14	4,87E+13
1500	3,45E+14	-
2400	1,56E+15	1,20E+14
2400	8,88E+14	-
3600	2,26E+15	2,05E+14
3600	2,49E+15	-
7200	4,92E+15	4,94E+14
10800	7,78E+15	6,00E+14
14400	1,08E+16	1,40E+15
$T_n = 1004$ K		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
1800	1,68E+15	1,53E+14
3600	2,06E+15	1,46E+14
3600	2,30E+15	-
6600	3,08E+15	-
7200	4,86E+15	1,53E+14
10800	6,57E+15	5,87E+14
14400	7,72E+15	5,84E+14
$T_n = 1022$ K		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
1800	5,53E+14	7,46E+13
1800	7,64E+14	-
3600	1,38E+15	9,80E+13
3600	1,50E+15	-
7200	3,07E+15	2,09E+14
$T_n = 1038$ K		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
600	1,26E+14	1,44E+13
600	6,66E+13	-
1800	2,25E+14	1,48E+13
3600	4,04E+14	4,58E+13
7200	7,82E+14	6,04E+13

$T_n = 1053 \text{ K}$		
$t(s)$	$N_V(\text{num}/m^3)$	$N_V(\text{num}/m^3)$ Error
299,88	2,42E+13	4,39E+12
900	5,85E+13	9,99E+12
1199,88	7,80E+13	9,70E+12

APÊNDICE C

Na Figura C.1(a) e C.1(b) é apresentada a dependência $r^*(T)$ de acordo com a equação (2.5) para os vidros LS₂ e BS₂, respectivamente. Nessa Figura, as curvas contínuas preta e rosa foram obtidas a partir da equação (2.5) considerando as dependências lineares $\sigma_\eta(T)$ e $\sigma_U(T)$ apresentadas na Figura 5.54(a) e 5.54(b) para o LS₂ e 5.54(c) e 5.54(d) para o BS₂, assim como as expressões correspondentes para ΔG_V sumarizadas nas Tabelas 2.2 e 2.6 para esses vidros.

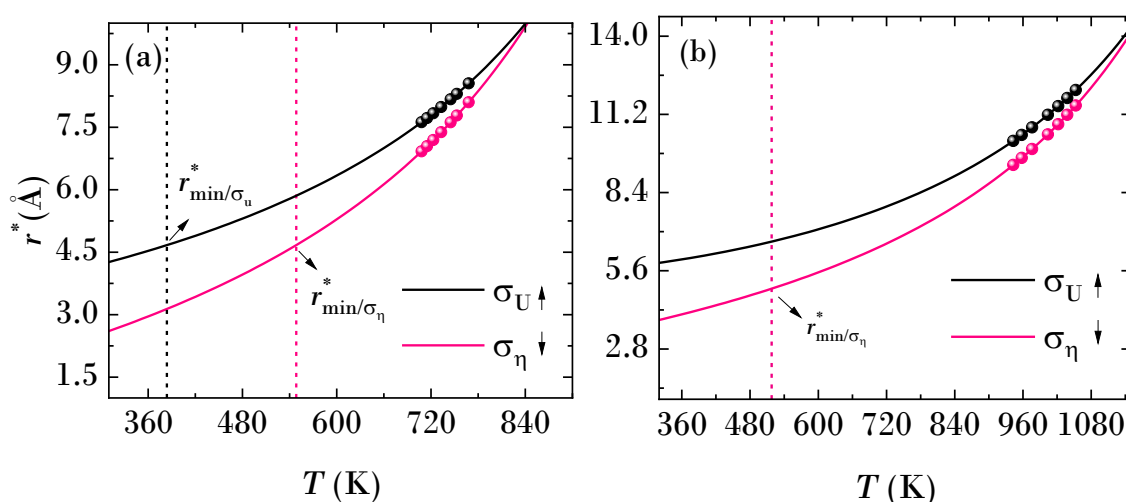


Figura C.1 Dependência do raio crítico com a temperatura ($r^*(T)$) para o LS₂ (a) e o BS₂ (b).

Na Figura C.1, os pontos pretos e rosas indicam os valores de r^* para as temperaturas de nucleação analisadas no presente trabalho. O intercepto das linhas tracejadas com as curvas da mesma cor na Figura C.1 representam o valor mínimo que r^* pode atingir (r_{\min}^*) preservando ainda o seu sentido físico, já que esse valor está associado à temperatura em que r^* possui aproximadamente a mesma dimensão do parâmetro de rede (d_0) da célula unitária que caracteriza a mínima expressão do respectivo cristal. De acordo com a aproximação $d_0 = \sqrt[3]{V_m/N_A}$, onde V_m é o volume molar e N_A o número de Avogadro, $d_0 \sim 4,67 \text{ \AA}$ para o LS₂ e $\sim 4,96 \text{ \AA}$ para o BS₂ assumindo V_m como $\sim 61,20 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $\sim 73,34 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente.

A temperatura associada ao r_{\min}^* do BS₂ calculada a partir de σ_U não é apresentada na Figura C.1, pois as soluções encontradas para T na equação (1) nesse caso carecem de sentido físico (números complexos ou valores extremamente altos). De qualquer forma, como se observa na Figura C.1, a temperatura associada ao r_{\min}^* para os dois vidros é muito menor do que as temperaturas onde foi examinada a sua cinética de nucleação, suportando a implementação e validade da CNT nesse intervalo de temperaturas.