

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

ESTABILIDADE E HABILIDADE DE FORMAÇÃO DE VIDROS ÓXIDOS

Jeanini Jiusti

São Carlos-SP
2020

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

ESTABILIDADE E HABILIDADE DE FORMAÇÃO DE VIDROS ÓXIDOS

Jeanini Jiusti

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

Coorientador: Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 141107/2016-2

São Carlos-SP
2020

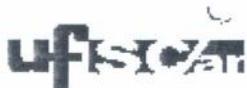
DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Luiz e Léia, afinal esta é também uma realização deles.

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade do Extremo
Sul Catarinense (2016)

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade do Extremo Sul
Catarinense (2013).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Jeanini Jiusti, realizada em 02/03/2020:

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto
UFSCar

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues
UFSCar

Prof. Dr. Oscar Peitt Filho
UFSCar

Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira
USP

Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira
USP

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à FAPESP e à CAPES pelo financiamento.

Ao Geraldo e ao Marcelo, pela ajuda com a papelada.

Ao LaMaV, todos os professores, pós-docs, docs, mestrandos e alunos de iniciação científica que fizeram parte do grupo no período do meu doutorado.

À Laurie e ao Zé, pela ajuda com as atividades do laboratório.

Ao Prof. Zanotto pela ótima orientação e paciência ao longo deste projeto.

Ao Prof. Andreetta por abrir as portas do LaMaV e pela coorientação.

Ao Prof. Hiroyuki Inoue: 井上先生、ありがとうございました！ E também ao Watanabe-san, Yanaba-san, Nakatsuka-san, Chung-kun e Takashima-san.

Ao Prof. Oscar por todas as vezes consertou o DSC, e a Profa. Ana, pelos materiais e pelas discussões interessantes, nem sempre relacionadas ao doutorado. Também pelas contribuições de ambos, como membros da banca.

Aos professores da USP, Marcelo e Eduardo, pelas importantes sugestões como membros da banca para a melhoria desta tese.

A Daniel Cassar que, além de bom amigo, colaborou muitíssimo com este trabalho.

Aos meus amigos Leo, Barca, Digs, Rafa, Trop, Tosha e Pita, principalmente à minha melhor amiga Marina, pelos conselhos, ajuda na tese, companhia nos momentos tristes e alegres, e nos momentos mais bizarros desse doc. Aos meus amigos de Sanca, Leidy, Santi, Drica, Cláudio, Pri, Daiana e Diógenes. Aos meus amigos no Japão, Rejane e Amauri, que tornaram o doutorado sanduíche muito mais fácil.

Ao meu futuro marido Matheus, meu grande confidente, que foi fiel companhia nos momentos mais difíceis deste período.

Aos meus pais Luiz e Léia, por não medirem esforços para que eu tivesse esta oportunidade – que incluiu patrocinar a pesquisa –, e aos meus irmãos, Jéssica e Jonas, que me ajudaram a descontrair em diversos momentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Também foram utilizados recursos da Fapesp - CEPID projeto #2013/07793-6, CNPq 141107/2016-2 e SWE#202646/2018-1.

RESUMO

A habilidade de formação de vidros (GFA = *glass forming ability*) é uma medida da facilidade de vitrificar um líquido durante o resfriamento a partir da temperatura *liquidus* (T_l). A GFA é inversamente proporcional à taxa crítica de resfriamento (R_c), cujos métodos de determinação são laboriosos. Inúmeros parâmetros de estabilidade vítrea contra a cristalização (GS = *glass stability*), baseados em temperaturas características de vidros (temperatura transição vítrea; T_g , início de cristalização; T_x e pico de cristalização; T_c) foram sugeridos na literatura para estimar R_c . Neste trabalho, propusemos um novo parâmetro para estimar a GFA de vidros óxidos, derivado de modelos de cristalização. 35 parâmetros de GS foram analisados quanto a sua capacidade de estimar GFA utilizando um método estatístico rigoroso. O efeito dos óxidos alcalinos (R_2O) e alcalinos terrosos (RO) na GS de formadores de vidros óxidos também foi estudado. Um novo parâmetro foi proposto, baseado apenas na viscosidade, η , e T_l ($GFA \propto [\eta(T_l)/T_l^2]$). Ele mostrou uma boa correlação com a R_c de várias composições óxidas. O estudo dos parâmetros GS revelou que $K_W=(T_x-T_g)/T_l$, $K_H=(T_x-T_g)/(T_l-T_x)$ e $\Delta T_{rg}=(T_x-T_g)/(T_l-T_g)$ apresentam boa capacidade de estimar a GFA de vidros, mas todos dependem de T_l . Dentre os parâmetros que não dependem de T_l , $K_M=(T_x-T_g)^2/T_g$ se destacou. Ainda, o novo parâmetro $\eta(T_l)/T_l^2$ mostrou um bom desempenho para os conjuntos em que ele pôde ser calculado. O estudo do efeito dos modificadores de rede apontou que o Li é o elemento alcalino que resulta em pior GS, e os elementos alcalinos terrosos possuem um efeito similar, independente do raio atômico. A ordem de GFA para os formadores puros é $B_2O_3 > SiO_2 > GeO_2 > TeO_2 > Al_2O_3$. Os melhores parâmetros GS indicaram que a composição com melhor GFA é frequentemente encontrada nos pontos eutéticos, porém pode estar associada a particularidades da estrutura do sistema vítreo.

Palavras-chave: habilidade de formação de vidro; cristalização; viscosidade; análises térmicas; temperatura *liquidus*.

ABSTRACT

GLASS STABILITY AND FORMING ABILITY OF OXIDE GLASSES

The glass-forming ability (GFA) is a measure of the easiness of vitrification of a liquid during cooling from the *liquidus* temperature. The GFA is inversely proportional to the critical cooling rate (R_c), whose determination is laborious. Numerous glass stability parameters (GS = glass stability), based on the characteristic DSC temperatures of glasses, have been suggested in the literature to facilitate the estimation of R_c . 35 GS parameters were analyzed for their ability to estimate the GFA using a rigorous statistical method. The effect of alkaline oxides (R_2O) and alkaline earth oxides (RO) on the GFA was also studied. In this work, we proposed and tested a new parameter to estimate the GFA of oxide glasses, which is based on crystallization models and depends on the viscosity, η , and *liquidus* temperature, T_l ($GFA \propto [\eta(T_l)/T_l^2]$). It showed a good correlation with the R_c of various oxide compositions. The study of the GS parameters showed that the K_W , K_H , and K_{CR} parameters estimate well the GFA of glasses, but all of them depend on T_l . Among the parameters that do not depend on T_l , the K_M parameter stood out. The study of the effect of network modifiers pointed out that Li_2O results in the worst GFA among the alkalis. In contrast, the alkaline earth elements have a similar effect, regardless of the atomic radius. The order of glass-forming ability for pure network formers is $B_2O_3 > SiO_2 > GeO_2 > TeO_2 > Al_2O_3$. The GS parameters indicated that the compositions with the best GFA are often found in the eutectic points; however, it may be associated with particularities of the structure of the vitreous system.

Keywords: glass-forming ability; crystallization; viscosity; thermal analysis; *liquidus* temperature.

PUBLICAÇÕES

JIUSTI, J.; CASSAR, D. R.; ZANOTTO, E. D. Which glass stability parameters can assess the glass-forming ability of oxide systems? **International Journal of Applied Glass Science**, 2020.

JIUSTI, J.; ZANOTTO, E. D.; CASSAR, D. R.; ANDREETA, M. R. B. Viscosity and liquidus-based parameter to estimate the glass-forming ability of oxide glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 2, p. 921-932. fev. 2020.

MÖNCKE, D.; JIUSTI, J.; SILVA, L. D.; RODRIGUES, A. C. M. Long-term stability of laser-induced defects in (fluoride-)phosphate glasses doped with W, Mo, Ta, Nb and Zr ions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 498, n. April, p. 401–414, out. 2018.

JIUSTI, J.; CASSAR, D. R.; NAKATSUKA, Y.; WATANABE, H.; INOUE, H. ANDREETA, M. R. B.; ZANOTTO, E. D. Which glass stability parameters best estimate the glass-forming ability of oxide glasses? Apresentação oral. **XII Brazglass**, Lavras, Brazil. (2019)

JIUSTI, J.; CASSAR, D. R.; ANDREETA, M. R. B.; ZANOTTO, E. D. On the glass forming ability of oxide glasses. Apresentação oral. **7th International Congress on Ceramics**, Foz do Iguaçu, Brazil. (2018).

CASSAR, D. R.; JIUSTI, J.; WATANABE, H.; INOUE, H. ANDREETA, M. R. B.; ZANOTTO, E. D. Finding the glass-forming region of a never studied ternary oxide system using artificial neural network. Poster. **XII Brazglass**, Lavras, Brazil. (2019)

JIUSTI, J.; MATTOS, M. N., ANDREETA, M. R. B.; ZANOTTO, E. D. Glass stability of alkali and alkaline earth-silicate and –germanate glasses. Poster. **7th International Congress on Ceramics**, Foz do Iguaçu, Brazil. (2018)

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	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Materiais Vítreos	5
2.1.1 Estado Vítreo	5
2.1.2 Temperatura de transição vítrea	5
2.1.3 Estrutura Vítreo	7
2.2 Viscosidade.....	11
2.2.1 Fragilidade do líquido.....	11
2.2.2 Modelos de viscosidade	13
2.2.2.1 Modelo de Frenkel e Andrade.....	13
2.2.2.2 Modelo de Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH).....	14
2.2.2.3 Modelo de Adam-Gibbs	15
2.2.2.4 Modelo de Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan	16
2.2.3 Difusão e viscosidade	16
2.3 Fenômeno de Cristalização	16
2.3.1 Nucleação	17
2.3.2 Crescimento de Cristais	21
2.3.3 Cristalização Total.....	24
2.4 Determinação da taxa de resfriamento crítica R_c ($R_c \propto 1/GFA$)	25
2.4.1 Curvas TTT e CCT.....	26
2.4.2 Métodos a partir de análises térmicas.....	28

2.4.2.1	Colmenero e Barandiarán	28
2.4.2.2	Ray et al.	30
2.4.3	Método diretos	31
2.5	Parâmetros de estabilidade vítrea.....	33
3	OBJETIVOS	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	Coleta de dados da literatura	41
4.1.1	Temperaturas características.....	42
4.1.2	Taxas críticas de resfriamento (R_c)	42
4.1.3	Viscosidade ($\eta(T)$).....	43
4.1.4	Dados de nucleação e crescimento ($I(T)$ e $U(T)$)	43
4.2	Novo parâmetro para estimar a GFA	43
4.2.1	Dedução dos parâmetros	43
4.2.2	Comparação entre taxa de resfriamento crítica considerando nucleação homogênea e heterogênea	47
4.2.3	Cálculo da taxa crítica de resfriamento	48
4.2.4	Calculando os parâmetros baseados na viscosidade	49
4.2.5	Análise estatística	49
4.3	Parâmetros de GS como estimadores de GFA	50
4.3.1	Determinação de R_c ($1/GFA$).....	51
4.3.1.1	TTT para nucleação heterogênea superficial	51
4.3.1.2	TTT para nucleação homogênea	51
4.3.1.3	R_c via levitação aerodinâmica (ADL)	52
4.3.2	Métodos estatísticos	55
4.4	Análise do efeito dos modificadores de rede na GS	59
4.4.1	Produção de novos vidros.....	60
4.4.1.1	Pesagem dos reagentes	61
4.4.1.2	Mistura dos reagentes.....	61
4.4.1.3	Fusão em cadinho.....	62
4.4.1.4	Resfriamento em molde	62
4.4.1.5	Resfriamento por prensagem de placas metálicas (<i>splat cooling</i>)	62
4.4.1.6	Resfriamento em água gelada	63

4.4.1.7	Resfriamento em rolos gêmeos	63
4.4.1.8	Obtenção de pastilhas e fusão em forno de levitação aerodinâmica .	64
4.4.2	Análises térmicas	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	Novo parâmetro para previsão de habilidade de formação de vidro	67
5.1.1	Nucleação homogênea versus heterogênea superficial.....	67
5.1.2	Parâmetro “mãe” $GFA \propto [U(T_{max}).T_i]^{-1}$	68
5.1.3	Discussão sobre os modelos de crescimento e $\eta(0,94Tl)/Tl2$	69
5.1.4	Testando o parâmetro <i>Jezica</i> $\eta(Tl)/Tl2$	72
5.1.5	Conclusões parciais da seção.....	76
5.2	Análise dos parâmetros de GS (<i>glass stability</i>) na previsão de GFA (<i>glass-forming ability</i>)	77
5.2.1	R_c determinada a partir da curva TTT para vidros que apresentam majoritariamente ou somente nucleação heterogênea superficial.....	78
5.2.2	R_c determinada a partir da curva TTT para vidros que apresentam nucleação homogênea	81
5.2.3	R_c determinada pelo método de Colmenero e Barandiarán (dados de Cabral et al. [35]).....	85
5.2.4	R_c determinada experimentalmente em forno de levitação aerodinâmica	87
5.2.5	Classificação da habilidade de formação de vidros a partir dos parâmetros de GS que melhor preveem a GFA	94
5.2.6	Conclusões parciais da seção.....	99
5.3	Influência dos modificadores de rede na habilidade de formação de vidros óxidos.....	100
5.3.1	Efeito dos modificadores de rede alcalinos e alcalinos terrosos na GS e GFA de diferentes formadores de vidro	101
5.3.1.1	Vidros silicatos	101
5.3.1.2	Vidros boratos	109
5.3.1.3	Vidros germanatos	113
5.3.1.4	Vidros teluritos	115
5.3.1.5	Vidros aluminatos.....	117

5.3.2 Efeito dos formadores de rede na estabilidade vítrea e habilidade de formação de vidro.....	122
5.3.3 Conclusões parciais da seção.....	123
6 CONCLUSÕES.....	125
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	127
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
APÊNDICE A.....	155
APÊNDICE B.....	157
APÊNDICE C	159
APÊNDICE D	165
APÊNDICE E.....	169
APÊNDICE F.....	173
APÊNDICE G	177
APÊNDICE H	199
APÊNDICE I.....	201
APÊNDICE J	207
APÊNDICE K.....	213

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1. Parâmetros de estabilidade vítrea propostos na literatura.....	33
Tabela 4.1. Tipo, media e desvio padrão do ruído adicionado às informações utilizadas durante a amostragem de <i>bootstrap</i> . Ruídos absolutos foram adicionados à informação e ruídos relativos foram multiplicados por ela.....	57
Tabela 5.1. R_c , <i>Jezica</i> e as classificações de acordo com a habilidade de formação de vidro.....	76
Tabela 5.2. Temperaturas características, $U(T_{max})$, e parâmetros da equação VFTH para os vidros do conjunto de dados de nucleação heterogênea. Análises térmicas realizada em pó fino ($<60\mu m$).	78
Tabela 5.3. Temperaturas características e parâmetros da equação de viscosidade VFTH para os vidros considerados no conjunto de dados de nucleação heterogênea. Análises térmicas realizada em amostras monolíticas (~20mg). Os dados de taxas de nucleação e crescimento estão disponíveis nas referências citadas para cada vidro.....	82
Tabela 5.4. Temperaturas características e taxas críticas de resfriamento dos vidros estudados por Cabral et al.[35] utilizando o método de Colmenero e Barandiarán.	85
Tabela 5.5. Temperaturas características e taxas críticas de resfriamento dos vidros estudados via levitação aerodinâmica. As análises térmicas e medidas de R_c são apresentadas no APÊNDICE D.	88
Tabela 5.6. Resultados do teste de Wilcoxon para o conjunto de dados de nucleação heterogênea (explicação no texto).....	90
Tabela 5.7. Resultados do teste de Wilcoxon para o conjunto de dados de nucleação homogênea (explicação no texto).	91
Tabela 5.8. Resultados do teste de Wilcoxon para o conjunto de dados Colmenero e Barandiarán (explicação no texto).	92
Tabela 5.9. Resultados do teste de Wilcoxon para o conjunto de dados de levitação (explicação no texto).	93

Tabela 5.10. Classificação de GFA de acordo com os parâmetros que apresentaram melhor desempenho nas análises deste trabalho, para amostras em pó (<60 μ m) usando T_x e taxa de aquecimento de 10K/min.....	97
Tabela 5.11. Classificação da GFA a partir do parâmetro $K_M = (T_x - T_g)^2/T_g$, para amostras em pó (<100 μ m) usando T_x , e taxa de aquecimento de 10K/min.	97
Tabela 5.12. Coeficientes das funções $\log[\eta(T_i)] = ax + bT_i + c$ para silicatos de lítio, sódio, potássio, cálcio, estrôncio e bário.	108

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Gráfico esquemático de entalpia vs temperatura para uma substância formadora de vidro mostrando quatro estados distintos: (1) Líquido, (2) Líquido super-resfriado (LSR), (3) Vidro e (4) Cristal. Adaptado de Zanotto e Mauro, 2017.	6
Figura 2.2. Representação esquemática de funções $g(r)$: (a) FDR para líquido, com demonstração das camadas de átomos em torno da partícula de referência (b) FDR vs distância radial para diversos estados da matéria. (Adaptado de VARSHNEYA, 1994).	7
Figura 2.3. Comparação entre a função de distribuição radial para a composição $45\text{CaO}-55\text{SiO}_2$ na forma líquida e vítrea. (VARSHNEYA, 1994)....	8
Figura 2.4. Desenhos esquemáticos bidimensionais de uma estrutura de (a) um formador de rede puro, no exemplo, SiO_2 e (b) um vidro de sílica sódio-cálcio. Em ambas as estruturas um outro oxigênio seria posicionado acima ou abaixo de cada átomo de silício em uma estrutura 3D.	10
Figura 2.5. Representação esquemática do gráfico de OLUA ($\log \eta$ vs T_g/T) exemplificando fluidos fortes e frágeis [44], [55].....	12
Figura 2.6. Representação esquemática da dependência da taxa de nucleação homogênea com a temperatura. A temperatura de máxima taxa de nucleação, $T(I_{\max})$ é geralmente próxima à T_g	18
Figura 2.7. Energia interfacial e espessura crítica para vidros metálicos de Cu-Zr a 800 K em função de Zr. Adaptado de Kang et al., 2014.	20
Figura 2.8. Representação esquemática da disposição dos átomos no líquido super-resfriado, na interface e no cristal. Duplo poço potencial representando o mecanismo de crescimento de cristais. v_{cl} é a frequência de salto do cristal para o líquido e v_{lc} é a frequência de salto do líquido para o cristal.	22
Figura 2.9. Representação esquemática da dependência da taxa de crescimento de cristais com a temperatura.....	23
Figura 2.10. Curvas S esquemáticas de fração cristalizada em função do tempo decorrido para três diferentes temperaturas. A temperatura com mais rápida cristalização é T_2	25

- Figura 2.11.** Representação esquemática de uma curva TTT. A curva é construída para uma fração cristalizada específica, e considera as taxas de nucleação e crescimento. A temperatura do nariz, T_n , para nucleação heterogênea é exatamente a temperatura $T(U_{max})$ enquanto para nucleação homogênea T_n é posicionada entre $T(I_{max})$ e $T(U_{max})$ 26
- Figura 2.12.** Representação esquemática de uma curva CCT em comparação com a curva TTT. A TTT sempre superestima a R_c 28
- Figura 2.13.** Esquema mostrando picos de cristalização observados em análises térmicas a diferentes taxas de resfriamento..... 29
- Figura 2.14.** Representação esquemática da determinação de R_c pelo método de Ray et al. Cada ponto no gráfico esquemático é referente a uma taxa de resfriamento. Há um máximo que indica a área do pico de cristalização no reaquecimento. Uma aproximação é feita para determinar R_c 31
- Figura 2.15.** Determinação de taxa de resfriamento crítica via método do termopar (a) ponta do termopar utilizado e (b) evolução da amostra fundida na ponta do termopar em função do tempo, a 1050 °C. Adaptado de Lin et al. [22]. 32
- Figura 2.16.** Análise térmica diferencial de amostra vítrea mostrando T_g onset, T_x , T_c e T_l 34
- Figura 4.1.** Fluxograma do procedimento a ser empregado neste projeto. As setas cinzas indicam as etapas do projeto em que as informações foram utilizadas. 41
- Figura 4.2.** Taxa de crescimento vs. temperatura reduzida para 20 composições formadoras de vidros estequiométricos (cuja fase cristalizada é isoquímica). A temperatura de máximo crescimento foi corrigida utilizando a equação de Herron and Bergeron [123]. $U(T_{max})$ sempre ocorre em temperaturas entre $0,90-0,98T_l$ (região destacada) [52–70]. 45
- Figura 4.3.** Temperatura vs tempo de uma esfera de composição estequiométrica que cristaliza em levitação. T_m é a temperatura de fusão, T_P é a temperatura de início de cristalização e T_f é a temperatura final da amostra. ... 53

- Figura 4.4.** Exemplos de curvas de resfriamento para uma mesma amostra. A cristalização foi observada a partir da curva G (pequena recalescência não visível nesta escala) [93]. 54
- Figura 4.5.** Representação esquemática do método estatístico utilizado para análise dos parâmetros de GS. Vide explicação no texto. 56
- Figura 4.6.** Fluxograma das etapas de produção dos vidros..... 60
- Figura 4.7.** Equipamento para *roller quenching* nas dependências do *Coe College*, Cedar Rapids, Iowa, EUA. 63
- Figura 4.8.** Pastilha sinterizada quebrada. As setas apontam as amostras potenciais para levitação. 64
- Figura 4.9.** Equipamento de fusão por levitação (a) Foto do equipamento disponível nas instalações do Departamento de Ciências de Materiais e Ambientais, da Universidade de Tóquio. (A) Fonte de laser CO₂, (B) Espelhos colimadores, (C) Câmara de levitação, (D) Câmera CCD, (E) Pirômetro; e (b) esquema do sistema de levitação e foto de amostra em levitação [149]. 65
- Figura 5.1.** Temperatura *versus* tempo em escala log: curvas TTT para anortita (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) (esquerda), e fresnoíta (2BaO.TiO₂.2SiO₂) (direita) considerando X_S e $X_V = 10^{-2}$. Nucleação homogênea (—). Nucleação superficial heterogênea para $N_S=10^5$ (- - -) e $N_S=10^1\text{m}^{-2}$ (.....). Apesar de os tempos nos narizes parecerem estar próximos uns dos outros, é importante lembrar que a escala de tempo é logarítmica..... 68
- Figura 5.2.** O parâmetro “mãe” $[U(T_{\max}).T_I]$ *versus* taxas críticas de resfriamento, R_c , determinadas por resfriamento contínuo. Dados experimentais de R_c para os vidros LS₂: Li₂O.2SiO₂, LS₃: Li₂O.3SiO₂, NS₂: Na₂O.2SiO₂, NS₃: Na₂O.3SiO₂, KS₂: K₂O.2SiO₂. As barras de erro verticais foram calculadas considerando um erro de 5 K em T_I e 10% em $U(T_{\max})$. Os erros de R_c experimental (eixo horizontal) não foram informados na literatura, mas eles podem facilmente chegar a uma ordem de magnitude, como observado para o NS₂. 69
- Figura 5.3.** $\eta(0,94T_I).T_I - 2$ *versus* R_c calculada pelo método TTT considerando nucleação superficial heterogênea com $X_S = 10^{-2}$, $N_S = 10^3$ e $U(T_{\max})$ com temperatura corrigida. O intervalo vermelho indica a região prevista

para vidros que mostram o mecanismo de crescimento Normal. Círculos: crescimento normal; quadrados: crescimento por discordâncias; triângulos: dados ajustaram melhor com modelo 2D. 70

Figura 5.4. Teste de *Jezica*. $\eta(Tl)/Tl2$ versus R_c em escala log a fim de cobrir as 8 o.m. (■) Vidros estequiométricos e (●) não estequiométricos, ambos com R_c calculada; (▲) Dados de R_c experimentais; (○) $Al_2O_3 = Jezica$ calculado. As linhas contínuas representam a inclinação esperada (-1) e obtida para a regressão linear entre $\log[\eta(Tl)/Tl2]$ e $\log(R_c)$ 73

Figura 5.5. Histogramas de frequência: (a) coeficiente de Spearman e (b) valor de p para o teste de monotonicidade; e (c) coeficiente de Pearson, (d) valor de p e (e) coeficiente angular dos testes de linearidade para as variáveis $x = \log(R_c)$ e $y = \log[\eta(Tl)/Tl2]$ 74

Figura 5.6. Gráficos de distribuição de *bootstrap* (definição no texto) e respectivas distribuições de linhas de tendência para os parâmetros (a) $K_W(T_c)$ e (c) T_{rg} , e distribuições de R^2 para (b) $K_W(T_c)$ e (d) T_{rg} . As linhas verticais em cinza nos histogramas de R^2 indicam a mediana da distribuição. 80

Figura 5.7. Temperatura do nariz da curva TTT (este trabalho) versus temperatura de início de cristalização extraída das análises térmicas (dados da literatura). Amostras monolíticas, 20 K/min. 83

Figura 5.8. Gráficos de distribuição de *bootstrap* (definição no texto) e respectivas distribuições de linhas de tendência para os parâmetros (a) ΔT_I e (c) T_{rg} , e distribuições de R^2 para (b) ΔT_I e (d) T_{rg} . As linhas verticais em cinza nos histogramas de R^2 indicam a mediana da distribuição. 84

Figura 5.9. Gráficos de distribuição de *bootstrap* (definição no texto) e respectivas distribuições de linhas de tendência para os parâmetros (a) ω_1 e (c) T_{rg} , e distribuições de R^2 para (b) ω_1 e (d) T_{rg} . As linhas verticais em cinza nos histogramas de R^2 indicam a mediana da distribuição. 87

Figura 5.10. Gráficos de distribuição de *bootstrap* (definição no texto) e respectivas distribuições de linhas de tendência para os parâmetros (a) ω_1 e (c) T_{rg} , e distribuições de R^2 para (b) ω_1 e (d) T_{rg} . As linhas verticais em cinza nos histogramas de R^2 indicam a mediana da distribuição. 89

Figura 5.11. Gráficos de distribuição de *bootstrap* do parâmetro ΔT_{rg} para R_c determinada via (a) curva TTT considerando nucleação heterogênea superficial, (b) curva TTT considerando nucleação homogênea, (c) método de Colmenero e Barandiarán e (d) levitação aerodinâmica..... 95

Figura 5.12. Parâmetro ΔT_{rg} (à esquerda) e K_H (à direita) vs $\log R_c$ para todos os conjuntos de dados. Quadrados e Triângulos: R_c calculada via TTT considerando nucleação homogênea e heterogênea superficial, respectivamente. Losangos: R_c determinada pelo método de Colmenero e Barandiarán e Círculos: R_c determinada experimentalmente em forno ADL.... 96

Figura 5.13. Parâmetro Log (*Jezica*) vs ΔT_{rg} para diversos vidros, incluindo os biovidros 45S5 e 13-93 e o vidro metálico $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$. O ajuste linear foi realizado sem os vidros LATP e LAGP, E-glass, vidros para encapsulamento de lixo nuclear e o-terphenyl (vidro molecular), que foram adicionados sobre a linha de tendência por não apresentarem dados de temperaturas características ou viscosidade conhecidos [196], [197], [199], [200], [202], [205], [207]..... 98

Figura 5.14. Parâmetros de GS ΔT_{rg} e K_H para vidros silicatos binários alcalinos (esquerda) e alcalinos terrosos (direita). Análises térmicas: amostras em pó, 10 ou 20 K/min. 102

Figura 5.15. Mapas de viscosidade em função da temperatura e composição de silicatos binários de Li_2O , Na_2O e K_2O . A escala de cores ao lado direito da figura mostra os valores de log de viscosidade e a linha contínua espessa mostra T_l . Os pontos pretos são os dados de viscosidade informados para o software. A escala de temperatura e percentual de óxido alcalino é a mesma para os três mapas, para facilitar a comparação. 104

Figura 5.16. Mapas de viscosidade em função da temperatura e composição de silicatos binários de Li_2O , Na_2O e K_2O a partir de 20 % mol R_2O . A escala de cores ao lado direito da figura mostra os valores de log de viscosidade e a linha contínua espessa mostra T_l . Os pontos pretos são os dados de viscosidade informados para o software. 106

Figura 5.17. Parâmetro $\log(Jezica)$ para silicatos alcalinos. Para os pontos cheios, os dados de viscosidade foram retirados do modelo VFTH ajustado aos

dados experimentais; para os pontos vazios, os dados de viscosidade em TI foram retirados da estimativa feita pelo software, no mapa de viscosidade... 107

Figura 5.18. *Jezica* aproximado a partir da função de regressão linear múltipla para silicatos binários de R₂O e RO..... 109

Figura 5.19. Parâmetros de GS ΔT_{rg} e K_H para vidros boratos modificados com óxidos alcalinos (esquerda) e óxidos alcalinos terrosos (direita). Análises térmicas: amostras em pó, 10 K/min, exceto para boratos de bário, que os dados foram coletados e os autores utilizaram 40 K/min..... 110

Figura 5.20. Mapas de viscosidade em função da temperatura e composição de boratos binários de Li₂O e Na₂O. A escala de cores ao lado direito da figura mostra os valores de log de viscosidade e a linha contínua espessa mostra T_l ...
..... 112

Figura 5.21. Parâmetro *Jezica* para boratos alcalinos. Os dados de boratos de K₂O foram retirados de medidas de viscosidade de alta temperatura, que não eram suficientes para a produção do mapa de viscosidade..... 113

Figura 5.22 Parâmetros de GS ΔT_{rg} e K_H para vidros germanatos modificados com óxidos alcalinos (esquerda) e óxidos alcalinos terrosos (direita). Análise térmica de amostras em pó a 20 K/min, exceto para as composições 5% Li₂O e 20% Na₂O, que foram realizadas a 10 K/min (dados coletados)..... 114

Figura 5.23. Parâmetros de GS ΔT_{rg} e K_H para vidros teluritos modificados com óxidos alcalinos (esquerda) e óxidos alcalinos terrosos (direita). Análises térmicas de amostras em pó, a 20K/min. 116

Figura 5.24. Parâmetros de GS ΔT_{rg} e K_H para vidros aluminatos modificados com óxidos alcalinos terrosos. Análises térmicas de amostras em pó, a 20 K/min.
..... 118

Figura 5.25. Mapa de viscosidade para o sistema CaO-Al₂O₃. Dados de Kozakevitch, 1960 [238]. 120

Figura 5.26. Detalhe à esquerda: previsão da temperatura *liquidus* para o sistema ternário Al₂O₃-CaO-TiO₂ em percentual mássico. Imagem central: Quadrados: composições totalmente cristalizadas, círculos: vítreas, e estrelas: parcialmente cristalizadas. A região amarela representa a região formadora de vidro, que foi traçada a partir dos pontos. Gás de levitação: O₂..... 121

Figura 5.27. Vidros da mesma composição química obtidos com gases de levitação N_2 e O_2 . A coloração escura pode ser resultado da incorporação de átomos de N na rede ou pela redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} 121

Figura 5.28. Parâmetro ΔT_{rg} para os sistemas modificados com modificadores Li_2O e Na_2O (esquerda) e alcalinos CaO e SrO (direita). 122

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ADL	Levitação aerodinâmica (<i>Aerodynamic Levitation</i>)
BO	Oxigênios ponteantes (<i>Bridging Oxygens</i>)
CCD	Dispositivo de carga acoplada (<i>Charge-Coupled Device</i>)
CCT	Transformação em resfriamento contínuo (<i>Continuos Cooling Transformation</i>)
C&B	Colmenero e Barandiarán
CD	Disco compacto (<i>Compact Disc</i>)
CNT	Teoria Clássica da Nucleação (<i>Classical Nucleation Theory</i>)
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTA	Análise Térmica Diferencial (<i>Differential Thermal Analysis</i>)
FDR	Função de distribuição radial
G_c	Energia livre do cristal
GFA	Habilidade de Vitrificação (<i>Glass-Forming Ability</i>)
G_l	Energia livre do líquido
G_p	Parâmetro de Tripathi et al., 2016
GS	Estabilidade do vidro contra cristalização ou estabilidade vítrea (<i>Glass Stability</i>)
h_v	Calor de evaporação molecular
I_v	Taxa de nucleação homogênea
I_s	Taxa de nucleação heterogênea
H'(T_x)	Parâmetro $(T_x - T_g)/T_g$, fonte desconhecida
H'(T_c)	Parâmetro $(T_c - T_g)/T_g$, fonte desconhecida
HD	Disco Rígido (<i>Hard Disc</i>)
k	Constante de Boltzmann
K_{CR}	Parâmetro de Polyakova
K_H(T_x)	Parâmetro de Hrübý, 1972
K_H(T_c)	Parâmetro de Hrübý modificado
K_M	Parâmetro de Rodrigues et al., 2018

K_s(T_c)	Parâmetro de Saad e Poulain, 1987
K_s(T_x)	Parâmetro de Saad e Poulain modificado
K_w(T_x)	Parâmetro de Weinberg, 1994
K_w(T_c)	Parâmetro de Weinberg modificado
K_{w2}	Parâmetro de Weinberg 2, 1994
LASER	Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação (<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>)
LSR	Líquido super-resfriado
m	Índice de fragilidade
NBO	Oxigênios não ponteantes (<i>Non-Bridging Oxygens</i>)
N_s	Número de sítios na superfície do LSR por unidade de área
N_v	Número de unidades estruturais por unidade de volume
OLUA	Oldekop–Laughlin–Uhlmann–Angell
R	Constante dos gases
RAM	Memória de Acesso Aleatório (<i>Random Access Memory</i>)
R_c	Taxa de resfriamento crítica
r_c	Raio do cátion
r_a	Raio do ânion
S_c	Entropia configuracional
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{rg}	Temperatura de transição vítrea reduzida
T_x	Temperatura de início de cristalização
T_c	Temperatura de pico de cristalização
T_l	Temperatura <i>liquidus</i>
T_m	Temperatura de fusão
T_n	Temperatura no nariz
t_n	Tempo transcorrido no nariz
t_{obs}	Tempo de observação
TTT	Tempo, Temperatura, Transformação
U	Taxa de crescimento

VFTH	Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse
v_{cl}	Frequência de salto do cristal para o líquido
v_{lc}	Frequência de salto do líquido para o cristal
V_m	Volume molar da fase cristalina
X_v	Fração cristalizada no volume
X_s	Fração cristalizada na superfície
α	Tamanho médio da partícula do líquido
$\alpha(T_c)$	Parâmetro de Wakasugi et al., 1992
$\alpha(T_x)$	Parâmetro de Wakasugi et al. modificado
β	Parâmetro de Mondal e Murty, 2005
β_1	Parâmetro de Yuan et al., 2008
β_2	Parâmetro de Dong et al., 2011
$\gamma(T_x)$	Parâmetro de Lu e Liu, 2002
$\gamma(T_c)$	Parâmetro de Lu e Liu modificado
γ_c	Parâmetro de Guo e Liu, 2010
γ_m	Parâmetro de Du et. al., 2007
δ	Parâmetro de Chen et al., 2006
ΔG^*	Barreira energética para a nucleação
ΔS_m	Entropia de Fusão
ΔT_{rg}	Parâmetro de Du et al., 2008
ΔT_c	Diferença entre T_c e T_g
ΔT_g	Diferença entre T_l e T_g
ΔT_l	Diferença entre T_l e T_x
ΔT_x	Diferença entre T_x e T_g
ΔX	Diferença de eletronegatividade de cátion e ânion
ε	Coeficiente de emissividade
ζ	Parâmetro de Du et al., 2008
η	Viscosidade

η_{∞}	Viscosidade assintótica
$\eta(T_l)$	Viscosidade em temperatura <i>liquidus</i>
θ	Parâmetro de Zhang e Chou, 2009
λ	Distância de salto
σ	Energia interfacial
σ_{SB}	constante de Stefan-Boltzmann
τ_0	Período de oscilação da partícula
τ_R	Tempo de relaxação
ϕ	Parâmetro de Fan et al., 2007
ψ	Ângulo de contato
υ	Distância média de deslocamento da partícula
ω_0	Parâmetro de Long et al., 2009a
ω_1	Parâmetro de Long et al., 2009b
ω_2	Parâmetro de Zhang et al., 2009
ω_3	Parâmetro de Ji e Pan, 2009

1 INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta, há cerca de 6.000 anos, o vidro sempre teve um papel fundamental no desenvolvimento econômico e social e no bem-estar da humanidade. Durante e após a revolução científica do século XVII, os vidros foram essenciais para o desenvolvimento do termômetro, barômetro, microscópio, telescópio e muitos outros dispositivos úteis, que revelaram os segredos do universo em escala micro e macro, obtendo merecidamente o status de “olhos da ciência” [1]. Nos últimos anos, a melhoria e a descoberta de novos vidros orgânicos, metálicos e inorgânicos com uma impressionante combinação de propriedades permitiram uma ampla gama de aplicações domésticas e de alta tecnologia. Por exemplo, as janelas de vidro foram bastante aprimoradas para proporcionar maior conforto térmico, refletindo ou absorvendo comprimentos de onda de luz específicos, pela sua capacidade autolimpante e pelas propriedades eletrocromáticas [2], [3]. Vidros e vitrocerâmicas bioativos podem ser utilizados em próteses de cavidade oftálmica, ossos do ouvido, enxertos ósseos, tratamento dentário ou na cicatrização de tecidos moles e duros [4]. Eles também podem ser utilizados para imobilizar resíduos nucleares, ou em mídias de armazenamento (RAM, HD, CD), e como precursores de vitrocerâmicas utilizadas, por exemplo, em proteções balísticas, arquitetura, utilidades domésticas, usos médico e odontológico [5]–[10]. A vasta gama de aplicações dos materiais vítreos é possível a partir do ajuste contínuo de sua composição química para atingir níveis ótimos das propriedades em questão [11].

Vidros são substâncias instáveis termodinamicamente e não cristalinas que relaxam espontaneamente em direção ao estado de líquido super-resfriado (metaestável), sem a restrição de satisfazer uma proporção química rígida (estequiometria) como a maioria das cerâmicas policristalinas [12]. Essa característica possibilita que os vidros aceitem praticamente qualquer elemento químico da tabela periódica em proporções quase sem limitações, e, portanto, existe um número quase infinito de composições vítreas a serem exploradas [13].

No entanto, um líquido somente será vitrificado se for possível manter sua estrutura atômica desorganizada em temperaturas baixas, sem se ordenar em

um arranjo cristalino, que é o estado termodinamicamente estável abaixo da temperatura de fusão ou *liquidus* (denominada como T_l nesta tese).

A habilidade de formação de vidro (GFA, do inglês *Glass-Forming Ability*) é um modo de verificar a facilidade de vitrificar um líquido no resfriamento a partir de T_l [14], [15]. Teoricamente, qualquer líquido pode ser vitrificado desde que se aplique uma taxa de resfriamento rápida o suficiente para evitar a cristalização, definida taxa de resfriamento crítica (R_c , $GFA \propto 1/R_c$) [16]. A R_c pode ser determinada a partir de (1) múltiplos resfriamentos a diferentes taxas e posterior verificação de cristalização de uma pequena fração arbitrariamente escolhida; (2) de curvas TTT ou CCT [17], [18] que precisam de dados de nucleação e crescimento; ou (3) métodos que utilizem análises térmicas. Esses métodos, no entanto, são bastante demorados e podem afetar a cristalização de forma não controlada (superfícies em contato podem agir como agentes nucleantes) [19]–[24].

Considerando a difícil tarefa de determinação da R_c , vários autores sugeriram parâmetros que determinam a estabilidade de um vidro frente a cristalização, e são baseados em temperaturas características do vidro; temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x); temperatura de pico de cristalização (T_c) e temperatura *liquidus* (T_l); determinadas por experimentos de análise térmica diferencial ou calorimetria exploratória diferencial [25]–[31]. Majoritariamente, esses critérios determinam a estabilidade vítrea, i.e., a estabilidade do vidro contra a cristalização quando aquecido acima de T_g , e não a GFA. Mais de trinta critérios já foram aplicados para as diversas classes de vidro (metálicos, poliméricos e cerâmicos) [32]. Trabalhos anteriores verificaram que alguns desses parâmetros estão correlacionados com a GFA de vidros, porém, devido à escassez de dados de R_c , consideraram apenas poucos vidros, em sua maioria silicatos. Além disso, somente parte dos parâmetros foi avaliada [33]–[38].

Dentre os fatores relacionados com a GFA, estão compreendidos fatores topológicos, químicos, termodinâmicos e cinéticos [39]–[43]. Apesar de apresentarem relações razoáveis com a GFA para grupos específicos de vidros, esses fatores não podem ser utilizados individualmente para explicar essa

propriedade, e nem prevê-la. Além disso, apesar de haver muitos estudos em torno da habilidade de formação de vidros, a influência de cátions modificadores de rede na GFA de óxidos formadores de vidro ainda não foi explorada, e também a habilidade de formação de vidro de sistemas mais conhecidos não é totalmente compreendida.

Neste trabalho, derivou-se, a partir de modelos de cristalização, um *novo parâmetro* para a estimativa da GFA de vidros óxidos, baseado em propriedades fundamentais do líquido estável. Os parâmetros de estabilidade vítrea sugeridos até o momento na literatura também foram avaliados quanto à sua capacidade de estimar a GFA, utilizando um maior número de vidros e uma análise estatística mais rigorosa. Finalmente, o efeito dos modificadores de rede alcalinos e alcalino-terrosos foi analisado para os óxidos formadores principais: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , TeO_2 e Al_2O_3 .

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais Vítreos

2.1.1 Estado Vítreo

Os vidros não podem ser considerados sólidos verdadeiros, pois apresentam relaxação espontânea e escoamento viscoso para tempos de observação suficientemente longos (iguais ou maiores do que o tempo de relaxação estrutural). E, no final, acabam se cristalizando (solidificando-se). Além disso, não possuem uma ordenação atômica de longo alcance, têm a estrutura de líquidos. Considerá-los simplesmente como líquidos, no entanto, não é possível, pois as partículas de um líquido apresentam alta mobilidade e, o vidro, possui forma e volume bem definido, riscam, trincam e ressoam como um sólido. Sendo assim, o vidro é um estado da matéria que apresenta características ambivalentes do estado sólido e do estado líquido, mas, a rigor, não podem ser classificados como nenhum desses estados [11]. Uma importante observação é que o vidro está fora do equilíbrio termodinâmico, sendo, portanto, um estado instável em relação ao líquido super-resfriado.

A definição mais atual de estado vítreo, diz que se trata de um estado condensado da matéria, de não-equilíbrio e não cristalino, que exhibe a transição vítrea. A estrutura do vidro é similar à estrutura de seu líquido super-resfriado precursor, e relaxa espontaneamente em direção ao estado de super-resfriado. Ainda, apresenta uma tendência a sofrer cristalização num tempo suficientemente longo [11].

2.1.2 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea é definida como a temperatura na qual o tempo de observação, t_{obs} , é similar ao tempo médio de relaxação estrutural do líquido super-resfriado, τ_R ($t_{obs} \sim \tau_R$) [11]. Em outras palavras, durante a transição vítrea ocorre uma mudança na ergodicidade do sistema, em que a média de uma determinada propriedade termodinâmica em função do tempo passa a ser diferente da média dessa propriedade em função do volume do

sistema [44], [45]. A maneira mais clássica de ilustrar o fenômeno é usando um gráfico esquemático de propriedade *versus* temperatura (**Figura 2.1**).

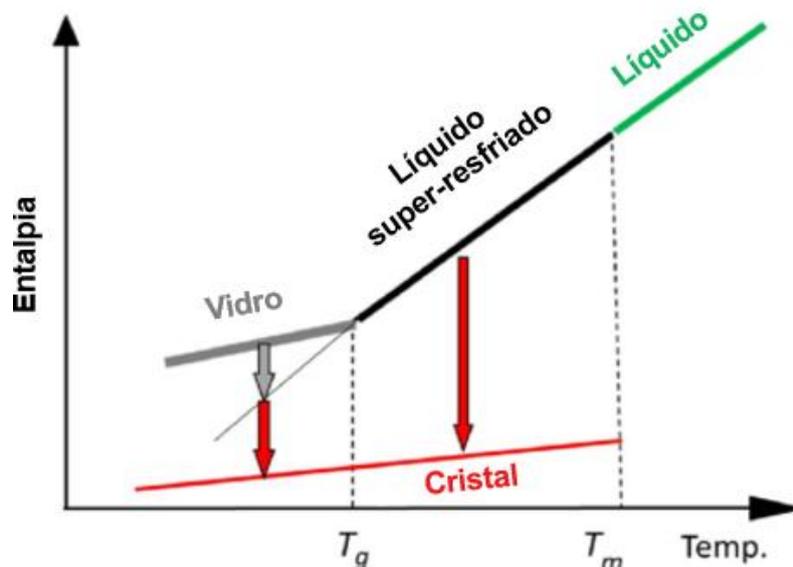


Figura 2.1 Gráfico esquemático de entalpia vs temperatura para uma substância formadora de vidro mostrando quatro estados distintos: (1) Líquido, (2) Líquido super-resfriado (LSR), (3) Vidro e (4) Cristal. Adaptado de Zanotto e Mauro, 2017.

Na representação esquemática é demonstrada a variação de entalpia para as regiões de líquido em equilíbrio termodinâmico acima da temperatura de fusão; de líquido super-resfriado, entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e T_l , cuja condição é metaestável; de cristal, condição de equilíbrio termodinâmico, e abaixo de T_g , o próprio vidro. A temperatura de transição vítrea ocorre quando o tempo de experimento (ou de observação) é similar ao tempo médio de relaxação estrutural. Em outras palavras, abaixo de T_g o tempo de relaxação para atingir o estado de líquido super-resfriado é maior que o tempo de observação e ocorre o “congelamento” da estrutura. Para qualquer temperatura, o líquido super-resfriado ou o vidro relaxam e eventualmente cristalizam.

A transição vítrea depende da taxa de variação de temperatura, ou seja, é uma transição cinética. Não há transformação de fases nessa transição. Normalmente determina-se temperatura de transição vítrea a temperatura na qual a viscosidade do fluido é 10^{12} Pa.s, mas ela também pode ser determinada via análise térmica, como abordado na seção 2.5.

2.1.3 Estrutura Vítreas

Materiais vítreos são caracterizados por uma estrutura ordenada de curto alcance, mas sem ordenação de longo alcance. A estrutura de longo alcance de um material vítreo é muito similar à de seu líquido isoquímico, mas as unidades de curto alcance são semelhantes às encontradas em cristais. A caracterização estrutural de um vidro é normalmente realizada pela função de distribuição radial (FDR) $g(r)$, que mostra a distribuição efetiva de partículas localizadas a uma distância r de uma partícula referência [44], [46]. Para maiores graus de organização, a função resulta em picos mais definidos, o que torna possível distinguir entre fases de um sistema (gás, líquido e cristal) [44]. Na **Figura 2.2a**, há uma representação da FDR para um líquido, e na **Figura 2.2b** são representadas esquematicamente as FDR para gás, líquido, vidro e cristal.

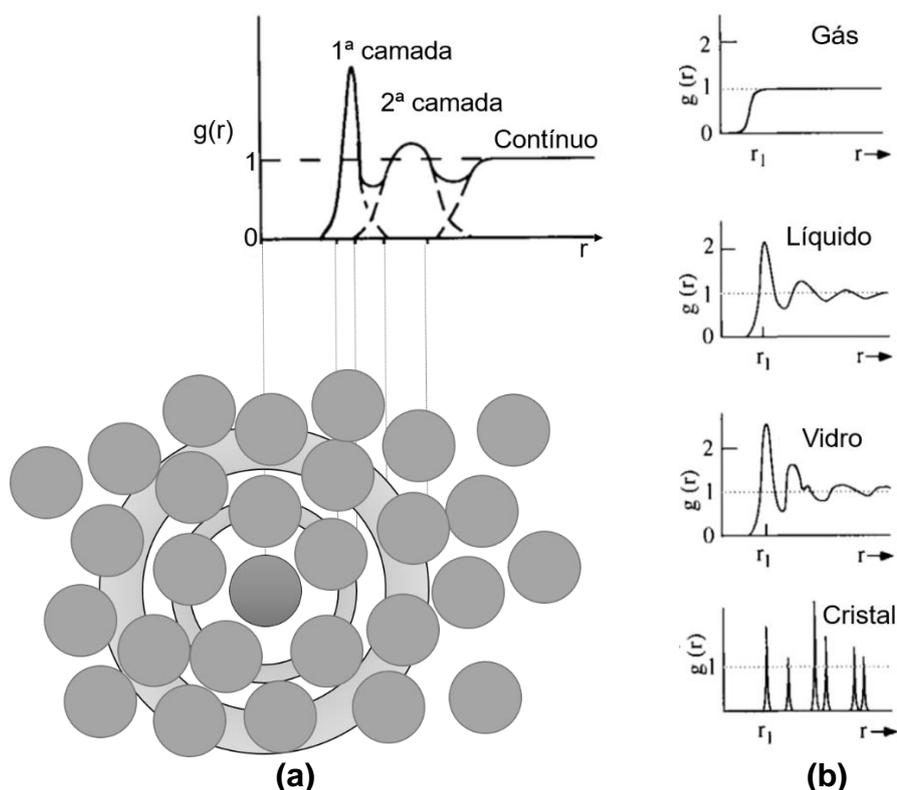


Figura 2.2. Representação esquemática de funções $g(r)$: (a) FDR para líquido, com demonstração das camadas de átomos em torno da partícula de referência (b) FDR vs distância radial para diversos estados da matéria. (Adaptado de VARSHNEYA, 1994).

Para líquidos há uma certa organização a uma pequena distância r da partícula de referência, que é representada como um pico bem definido no gráfico da função de distribuição radial. Conforme a distância r aumenta, menor a definição da FDR, representando a baixa organização a longo alcance da estrutura do líquido [44], [46], [47]. Quando a mesma função é traçada para um vidro (**Figura 2.3**), o comportamento observado é muito semelhante ao do líquido. Comparativamente, o líquido apresenta picos levemente mais alargados do que o vidro, devido à maior vibração térmica [46]. Desta forma, a estrutura das partículas em um líquido super-resfriado próximo a T_g e de um vidro abaixo de T_g é virtualmente igual à do líquido consideravelmente acima de T_g .

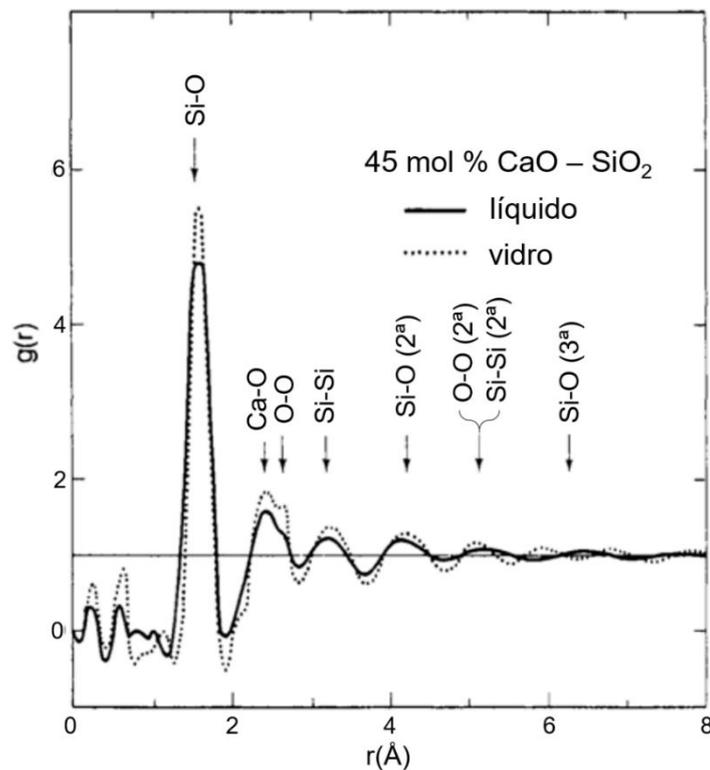


Figura 2.3. Comparação entre a função de distribuição radial para a composição $45\text{CaO}-55\text{SiO}_2$ na forma líquida e vítrea. (VARSHNEYA, 1994)

Para que essa aleatoriedade da rede vítrea seja possível, a rede precisa apresentar graus de liberdade estruturais. A primeira restrição que se tem registro a respeito da estrutura do vidro, foi feita por Goldschmidt em 1926, para vidros binários (óxidos, haletos e calcogenetos). O autor propôs que, para que a

substância seja vitrificável, a razão entre o raio do cátion e o raio do ânion (r_c/r_a) deveria ser entre 0,2 e 0,4. De maneira geral, este critério é atendido pelos formadores de vidro, porém muitos compostos iônicos que estão compreendidos nessa regra não são bons formadores [48]. O critério também foi testado para vidros metálicos, mas também não reflete de maneira linear a GFA [49].

Em 1932, Zachariasen [39] propôs algumas regras para óxidos, posteriormente revisadas por Cooper [40], à respeito da disposição que os átomos em um composto A_xO_y (onde A = elemento da tabela periódica, e O = oxigênio) devem ter para evitar a rápida cristalização. As regras dizem respeito à coordenação do oxigênio e do cátion, e ao compartilhamento de vértices, arestas e faces dos poliedros. Em suma, as regras apontam que é necessário que o cátion apresente somente coordenações triangulares e tetraedrais, para que uma desorganização de longo alcance na estrutura seja possível. Coordenações octaédrais ou cúbicas levariam a uma rápida cristalização [40]. Os valores de r_c/r_a propostos por Goldschmidt anteriormente, são similares aos determinados por Pauling para que os cátions apresentem coordenação triangular ou tetraédrica, ou seja, retornam às regras de Zachariasen [39], [50].

A cuprita (Cu_2O) obedece às regras de Zachariasen no sentido inverso, onde o oxigênio é coordenado por quatro cátions. Considerando a viscosidade baixa que o líquido apresenta, é provável que moléculas de Cu_2O , ou simplesmente íons de Cu^+ e O^{2-} estejam presentes no líquido, ao invés de tetraedros, como no caso da sílica. Sendo assim a estrutura do fundido não possui é capaz de apresentar aleatoriedade, e é muito similar à do cristal. Neste caso, as regras de Zachariasen são cumpridas no cristal de Cu_2O , mas não no líquido, provando que as regras devem ser aplicadas ao fundido [40]. O fato de não haver unidades estruturais interagindo na cuprita fundida está relacionado a outro fator topológico: a conectividade da rede.

De modo geral, sabe-se que um líquido que possui uma rede tridimensional de alta conectividade e com ligações fortes necessitará de um maior número de rearranjos por poliedro, o que dificulta a cristalização. Além disso, a conectividade da rede e força de ligação de seus constituintes são

fatores que afetam o comportamento da viscosidade do material em função da temperatura [51], [52].

A conectividade da rede é relacionada com o número de oxigênios ponteantes (BO: *bridging oxygens*) e não ponteantes (NBO: *non-bridging oxygens*) da rede, que são respectivamente, os oxigênios ligados e os não ligados entre poliedros (ou polígonos) da rede* [16]. Quanto maior o número de oxigênios não ponteantes, menor a conectividade da rede, e eles diminuem com o número de cátions modificadores de rede. A **Figura 2.4** ilustra a estrutura de dois vidros, um deles puro (**Figura 2.4a**) e outro modificado (**Figura 2.4b**) com cálcio e sódio. No caso do vidro modificado, existem diversos átomos de oxigênio que não estão “ponteando” a rede.

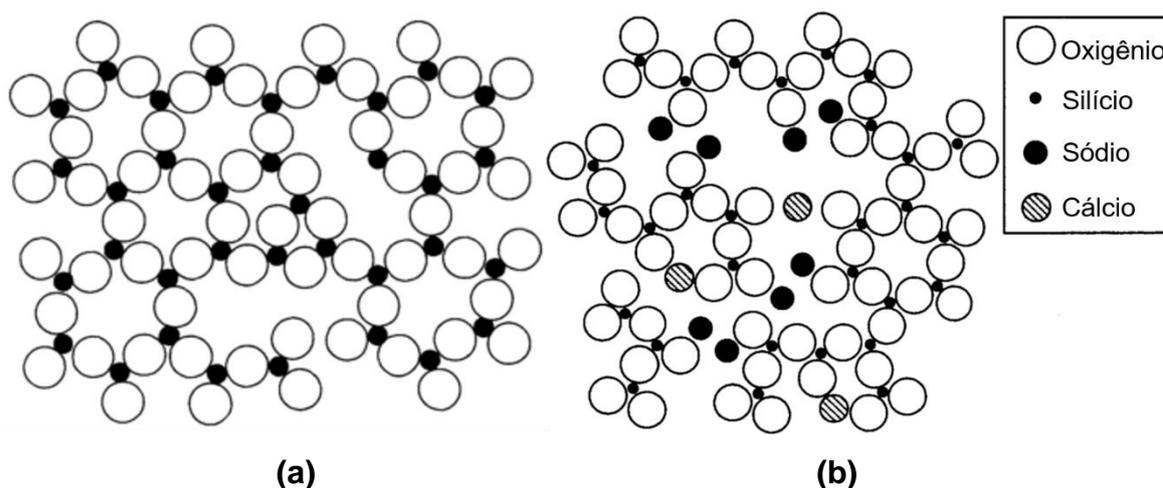


Figura 2.4. Desenhos esquemáticos bidimensionais de uma estrutura de (a) um formador de rede puro, no exemplo, SiO_2 e (b) um vidro de sílica sódio-cálcio. Em ambas as estruturas um outro oxigênio seria posicionado acima ou abaixo de cada átomo de silício em uma estrutura 3D.

Quando um elemento modificador de rede vítrea alcalino é adicionado à rede da sílica pura, a valência +1 é satisfeita a partir de uma ligação iônica com um átomo de oxigênio, e uma ponte é quebrada. Sendo assim, para cada átomo

* Assim como a estrutura dos cristais, a estrutura dos vidros óxidos também é descrita a partir de poliedros. Os poliedros são constituídos pelo elemento formador de rede na região central (Si, B, Ge, Al, etc.) coordenados por átomos de oxigênio. A conectividade da rede é relativa à conectividade desses poliedros.

alcalino adicionado, um oxigênio não ponteante é quebrada. Para átomos de elementos alcalino terrosos, duas pontes são quebradas para cada átomo adicionado [46].

Os elementos foram classificados por Sun (1947) [53] com base na energia de ligação. Os cátions formadores de vidro são B, Ge, Si, P, Te, Al, V, As, W, Sb, os modificadores são Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Hg, Cd, Sc, La, Y, Sn, Ga, In e Th e os intermediários são Zn, Pb, Zr, Th, Cd, Be, Al, Ti. O autor considerou que, como o processo de cristalização envolve a quebra e rearranjo de ligações, formadores de vidro devem possuir uma alta energia de ligação. Entretanto, o critério é usado apenas para vidros óxidos, não incluindo outros tipos de vidro. Correlações similares com a energia de ligação foram feitas por Leede e Waal, Rawson, Cohen e Turnbull e Dietzel, mas os critérios são aplicáveis apenas para condições específicas [25], [42], [43], [54].

2.2 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade característica de todos os líquidos, e é definida como a resistência que determinado líquido apresenta para escoar ou cisalhar. Essa resistência deriva de interações químicas e físicas entre os átomos do líquido, que geram fricção entre as unidades estruturais presentes [46].

A viscosidade é função da temperatura e pressão, e modelos para descrever essa dependência foram propostos por diversos autores. Neste trabalho, apenas a dependência com a temperatura será abordada.

2.2.1 Fragilidade do líquido

Antes de apresentar os modelos de viscosidade, é importante definir o conceito de fragilidade. De acordo com o comportamento viscoso do líquido com a temperatura, ele pode ser classificado como frágil ou forte [44], [55]. A classificação é baseada no gráfico logaritmo da viscosidade *versus* T_g/T , chamado gráfico de OLUA (“*Oldekop–Laughlin–Uhlmann–Angell plot*”) que é apresentado na **Figura 2.5**.

Os fluidos fortes apresentam viscosidade com comportamento Arrheniano, sendo lineares no gráfico OLUA. Exemplos destes fluidos são vidros de SiO_2 e GeO_2 . Já os fluidos frágeis apresentam uma dependência não-Arrheniana com a temperatura, não sendo lineares no OLUA *plot*. A determinação de quão forte, ou quão frágil é o fluido é feita pelo índice de fragilidade, calculado pela Equação (2.1).

$$m = \left. \frac{\partial \log_{10}(\eta)}{\partial \left(\frac{T_g}{T}\right)} \right|_{T=T_g} \quad (2.1)$$

Desta forma a fragilidade pode ser descrita como a taxa de variação da viscosidade em T_g . Maiores índices de fragilidade indicam fluidos com uma grande variação da viscosidade em função da temperatura na região de T_g , i.e., mais frágeis; menores índices apontam para fluidos com comportamento mais próximo ao arrheniano.

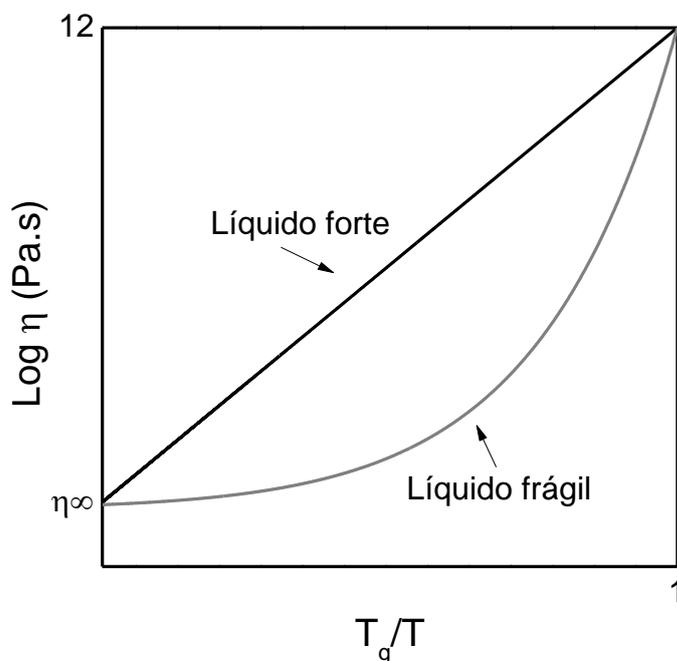


Figura 2.5. Representação esquemática do gráfico de OLUA ($\log \eta$ vs T_g/T) exemplificando fluidos fortes e frágeis [44], [55].

2.2.2 Modelos de viscosidade

Ao longo da história, diversos modelos para descrever a dependência da viscosidade de um líquido com a temperatura foram propostos. Dentre eles, os mais relevantes a esse trabalho serão abordados.

2.2.2.1 Modelo de Frenkel e Andrade

Em 1926, Frenkel foi um dos primeiros autores a propor um modelo para descrever a dependência da viscosidade com a temperatura [56]. Quatro anos mais tarde, Andrade sugeriu a mesma equação [57], [58]. Ambos os autores deduziram o modelo a partir de considerações físicas de um fenômeno já comumente observado na época, a redução da viscosidade dos líquidos com o aumento da temperatura (ao contrário do observado para gases). Em uma abordagem mais geral, Andrade considerou a transferência de momento entre camadas de moléculas, através uma interação breve, de duração não maior do que a necessária para que ambas adquiram a mesma velocidade [58]. O campo de interação entre essas camadas de moléculas é reduzido com o aumento da agitação atômica, isto é, da temperatura. Uma simples aplicação da fórmula de Boltzmann à viscosidade dá origem ao modelo [58], que considera uma dependência Arrheniana da viscosidade com a temperatura:

$$\eta(T) = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{B}{kT}\right) \quad (2.2)$$

onde B é a energia necessária para retirar a partícula da posição de equilíbrio, e k é a constante de Boltzmann. Frenkel foi mais específico que Andrade, e considerou que a velocidade de deslocamento de uma partícula é função da frequência de oscilação em sua posição de equilíbrio e da energia que a mantém naquela posição, que por sua vez, são funções da temperatura (fórmula de Boltzmann). Considerando que o deslocamento médio de cada partícula é aproximadamente o seu diâmetro, Frenkel pode determinar η_{∞} como [56]:

$$\eta_{\infty} = \frac{\tau_0 kT}{2\pi\alpha v^2}. \quad (2.3)$$

Na Equação (2.3) τ_0 é o período de oscilação, k é a constante de Boltzmann, α é o raio médio da partícula do líquido e v é a distância média de deslocamento da partícula. Como previsto por Andrade, entretanto, η_{∞} é praticamente constante com a temperatura, e o ajuste do modelo aos dados coletados de viscosidade é realizado a partir dos termos η_{∞} e B . Neste caso, η_{∞} é a viscosidade apresentada pelo líquido quando a temperatura tende ao infinito, chamada viscosidade assintótica [44].

O modelo de Frenkel e Andrade funciona muito bem para viscosidade em alta temperatura e para líquidos fortes, porém ele não descreve a viscosidade do líquido super-resfriado, em que o rearranjo dos átomos se torna mais cooperativo com a redução da temperatura. Esse efeito dá à dependência da viscosidade com a temperatura um comportamento super-arrheniano, isto é, a energia de ativação para fluxo viscoso também é função da temperatura [59].

2.2.2.2 Modelo de Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH)

Um modelo clássico e bem difundido para descrever a dependência da viscosidade com a temperatura é o modelo de VFTH (Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse) [60]–[62] apresentado na Equação (2.4). Diferentemente do modelo de Frenkel e Andrade, esse modelo de viscosidade foi deduzido empiricamente.

$$\eta(T) = A_{VFTH} 10^{\left(\frac{B_{VFTH}}{T-T_0}\right)} \quad (2.4)$$

A_{VFTH} (viscosidade assintótica), B_{VFTH} e T_0 são os parâmetros de ajuste do modelo. B_{VFTH} não apresenta sentido físico e T_0 é a temperatura de divergência do modelo [60]–[62]. Este modelo descreve o comportamento super-arrheniano observado em líquidos frágeis, porém apresenta a temperatura de divergência como limitação.

Mauro et al. [63] reescreveram a equação VFTH a partir de T_g e o índice de fragilidade:

$$\eta(T) = \eta_{\infty} 10^{\left[\frac{(12 - \log(\eta_{\infty}))^2}{m(T/T_g - 1) + (12 - \log(\eta_{\infty}))} \right]} \quad (2.5)$$

$$B_{VFTH} = \frac{T_g(12 - \log(\eta_{\infty}))^2}{m} \eta_{\infty} \quad (2.6)$$

$$T_0 = T_g \left(1 - \frac{12 - \log(\eta_{\infty})}{m} \right) \quad (2.7)$$

2.2.2.3 Modelo de Adam-Gibbs

Em 1965 Adam e Gibbs [64] introduziram o conceito de “regiões de rearranjo cooperativo” (CRR: *cooperatively rearranged regions*), cuja distribuição de tamanhos depende das limitações configuracionais do líquido super-resfriado e é função da temperatura. Utilizando um modelo físico, os autores relacionaram a viscosidade com o fenômeno, que é expresso em termos de entropia configuracional:

$$\eta(T) = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{B_e}{TS_c(T)}\right). \quad (2.8)$$

Na Equação (2.8) B_e é a barreira energética para que ocorra formação e quebra de ligação química no fluido e S_c é a entropia configuracional do material.

Apesar de depender apenas de dois termos, η_{∞} e B_e , a entropia configuracional não pode ser medida diretamente e também não há um consenso sobre como calculá-la. Desta forma, o modelo de Adam-Gibbs é pouco empregado na prática.

2.2.2.4 Modelo de Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan

Mais recentemente, Mauro et al. [63] se basearam no modelo de Adam-Gibbs para propor uma equação em que todos os parâmetros apresentassem significado físico. A Equação (2.9) depende apenas do índice de fragilidade, da temperatura de transição vítrea em $\log \eta = 12$, e da viscosidade assintótica.

$$\eta(T) = \eta_{\infty} 10^{\left[\frac{(12 - \log(\eta_{\infty}))T_g}{T} \exp\left(\left(\frac{m}{12 - \log(\eta_{\infty})} - 1 \right) \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \right) \right]} \quad (2.9)$$

2.2.3 Difusão e viscosidade

Independentemente, Einstein [65] e Eyring [66] relacionaram a difusão de partículas com a viscosidade do fluido, e derivaram a relação:

$$D_{\eta}(T) = \frac{kT}{\eta(T) \lambda(T)}. \quad (2.10)$$

Onde, λ é aproximadamente a dimensão das unidades que difundem. A Equação (2.10) prevê que as partículas em difusão apresentam dimensões semelhantes às partículas do meio, que controlam a viscosidade*, isto é, ela pode não descrever a difusão de fluidos cujas partículas em difusão difiram significativamente das unidades que controlam o fluxo viscoso. Esta equação, conhecida como equação de Stokes-Einstein-Eyring, é usada mais tarde na teoria clássica da nucleação (Equação (2.11)) substituindo o termo D_i , e nos modelos de crescimento (Equações (2.14) e (2.16)), substituindo o termo D_u .

2.3 Fenômeno de Cristalização

A cristalização consiste em processo de rearranjo atômico em que os átomos se posicionam de modo organizado em relação aos outros, apresentando uma periodicidade de longo alcance. Abaixo de T_i , a cristalização

*Einstein sugeriu que existe um termo 3π multiplicando λ , pois considera que as partículas que se difundem são relativamente maiores que as do meio.

é um fenômeno espontâneo, pois há uma redução da energia livre de Gibbs. Essa redução de energia livre é a força motriz do processo.

A cristalização é dividida em dois fenômenos: (1) a origem de um conjunto organizado de átomos estável termodinamicamente ou, nucleação de cristais e (2) o crescimento dessa região, i. e., o crescimento de cristais. O entendimento destes é importante para a compreensão da habilidade de formação de vidro, e serão detalhados nos itens a seguir.

2.3.1 Nucleação

Devido à constante vibração dos átomos na rede e flutuações térmicas localizadas, observa-se a formação de arranjos cristalinos momentâneos, denominados embriões. Se o embrião possui um tamanho crítico mínimo, ele se torna um núcleo, e qualquer acréscimo no seu volume leva a uma redução na energia livre de Gibbs total. Simultaneamente, vários núcleos se formam no líquido super-resfriado (LSR). O número de núcleos formados em determinado intervalo de tempo por unidade de volume é chamado de taxa de nucleação.

A origem dos núcleos classifica o tipo de nucleação. Quando os núcleos são formados de modo estocástico, no interior (ou superfície) do LSR, a nucleação é denominada homogênea. É possível, no entanto, que os núcleos se formem em sítios preferenciais, como na superfície do material ou em superfícies de impurezas e, neste caso, tem-se a nucleação heterogênea. Ainda, dependendo de onde o núcleo se forma, podemos distinguir entre nucleação no volume ou na superfície [67].

A taxa de nucleação homogênea, segundo Zanotto e James [68] pode ser determinada a partir da Equação (2.11).

$$I_v(T) = \frac{2N_v(T)D_l(T)}{\lambda(T)} \left(\frac{\sigma(T)}{kT} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{16\pi\sigma^3(T)V_m^2(T)}{3k\Delta G^2(T)T} \right) \quad (2.11)$$

Onde N_v é o número de unidades estruturais por unidade de volume do líquido ($\approx 10^{28-29} \text{ m}^{-3}$), λ é a distância de salto atômico, D_l é o coeficiente de difusão para nucleação, σ é a energia livre interfacial por unidade de área entre

as fases cristal (embrião) e líquido, V_m é o volume molar da fase cristalina e ΔG é a diferença de energia livre entre as fases cristal e líquido.

O termo D_l , que é de difícil determinação, pode ser substituído pelo termo D_η definido pela Equação de Stokes- Einstein-Eyring apresentada em 2.2.3.

Uma representação esquemática da dependência da taxa de nucleação homogênea com a temperatura é apresentada na **Figura 2.6**.

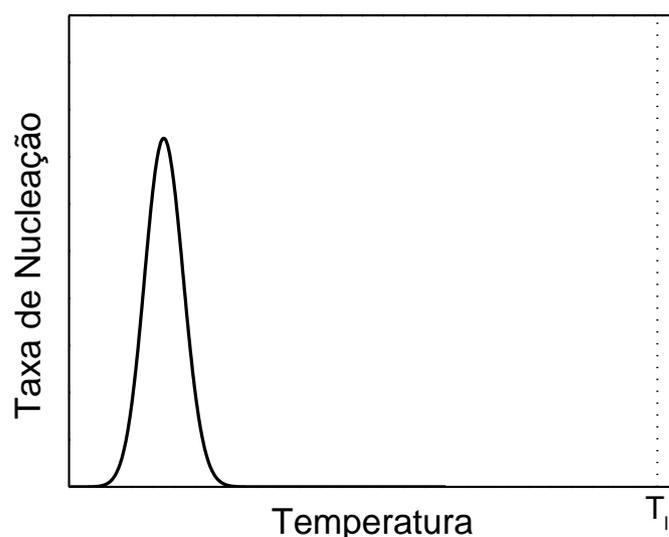


Figura 2.6. Representação esquemática da dependência da taxa de nucleação homogênea com a temperatura. A temperatura de máxima taxa de nucleação, $T(I_{max})$ é geralmente próxima à T_g .

Analisando a teoria clássica da nucleação para nucleação homogênea (Equação (2.11)), verifica-se que para maiores barreiras de nucleação (ΔG), ou seja, maior energia necessária para a formação de núcleos, menor será a taxa **máxima** de nucleação de cristais observada [70]. Por outro lado, maiores coeficientes de difusão, ou menores viscosidades do LSR, levarão a maiores taxas máximas de nucleação. As máximas taxas de nucleação ocorrem próximo a T_g para vidros óxidos, ou seja, para viscosidades próximas à 10^{12} Pa.s, para todos os vidros, e a diferença entre a ΔG para nucleação de diversas substâncias é pouco significativa. Desta forma, ambos os fatores citados não podem explicar as mais de 20 ordens de magnitude de diferença entre as taxas máximas de nucleação reportadas para vidros óxidos. O fator com maior contribuição para a determinação da máxima taxa de nucleação de cristais é a energia interfacial

líquido-embrião, que está elevada ao cubo dentro de uma função exponencial, e também aparece no termo pré-exponencial do modelo.

Russo et al [71] analisaram a habilidade de formação de vidro em um sistema monoatômico onde duas fases cristalinas eram termodinamicamente estáveis. No sistema, dois tipos de interações ocorrem: entre dois átomos, cujo arranjo é denso, e entre três átomos, com arranjo local aberto. Dependendo da interação dominante, uma fase cristalina será mais estável que a outra, e em uma certa relação “ótima” entre as interações, há uma região de baixa taxa de nucleação. Os autores verificaram que a energia interfacial normalizada por kT , σ/kT , é máxima na região de menor taxa de nucleação. O fator cinético e a força motriz de nucleação também foram estudadas pelos autores, mas se mostraram secundárias na determinação das taxas de nucleação. Os autores observaram que o aumento de σ/kT ocorre devido a uma competição entre os ordenamentos cristalinos, que é máxima quando a estrutura do líquido é o mais diferente possível das fases cristalinas estáveis adjacentes. Adicionalmente, os autores verificaram que a entropia configuracional do fundido também apresenta um aumento na região onde a nucleação é suprimida. Em resumo, os autores sugeriram que a diferença entre a estrutura do líquido super-resfriado e a estrutura das fases cristalinas estáveis é o maior contribuinte para a inibição das taxas de nucleação.

Para vidros metálicos, a nucleação de cristais ocorre em taxas muito superiores às apresentadas por vidros óxidos, e por isso é o fenômeno praticamente determinante na vitrificação. Em um estudo recente, Kang et al. [72] verificaram que a espessura crítica (a máxima espessura da amostra vítrea obtida) de vidros do sistema Zr-Cu é fortemente correlacionada com a energia interfacial cristal-líquido. Na **Figura 2.7** os autores apresentaram a variação da espessura crítica da amostra de vidro metálico obtida e a energia interfacial em função da composição para uma temperatura de 800 K. Os resultados mostraram que a espessura crítica mostra praticamente a mesma dependência com a composição do vidro do que a energia interfacial, que corrobora a teoria de Russo et al. [71].

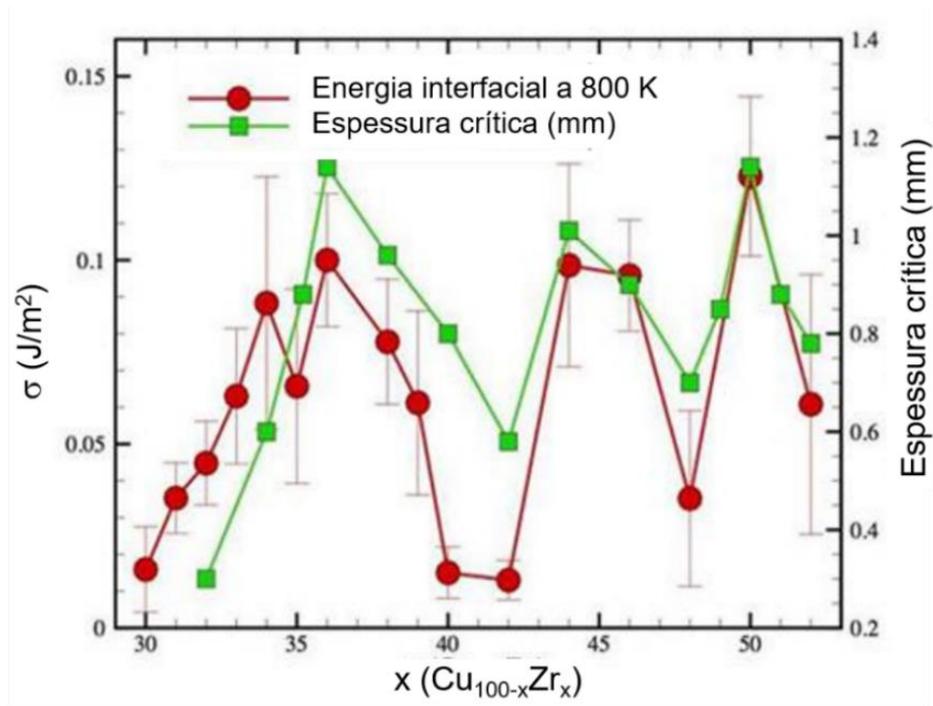


Figura 2.7. Energia interfacial e espessura crítica para vidros metálicos de Cu-Zr a 800 K em função de Zr. Adaptado de Kang et al., 2014.

Diferente da nucleação homogênea, a nucleação heterogênea ocorre em sítios preferencias como na superfície do vidro ou LSR, contorno de fases, superfícies de impurezas, interface líquido cristal, etc. Isso porque a presença de uma superfície estranha causa uma redução na barreira energética para a formação de núcleos. A taxa de nucleação heterogênea pode ser determinada pela Equação (2.12).

$$I_s(T) = \frac{N_s(T)kT}{\lambda^3(T)\eta(T)} \exp \left[- \left(\frac{16\pi\sigma^3(T)V_m^2(T)}{3kT\Delta G^2(T)f(\psi)} \right) \right] \quad (2.12)$$

Onde N_s é o número de unidades estruturais do líquido em contato com o substrato por unidade de área, $f(\psi)$ é calculado pela Equação (2.13) [73].

$$f(\psi) = \frac{2 - 3\cos\psi + \cos^3\psi}{4} \quad (2.13)$$

Sendo ψ o ângulo de contato entre o líquido e a superfície em contato. Onorato e Uhlman [70] verificaram que variações no ângulo de contato de $\psi = 40^\circ$ para $\psi = 160^\circ$ é responsável por uma variação de 5 ordens de grandeza nas taxas de resfriamento críticas do $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.

Para nucleação heterogênea, comumente se considera um número de sítios constante com a temperatura, a partir dos quais os cristais crescem. A temperatura de máxima taxa de nucleação observada considerando nucleação heterogênea é normalmente maior do que a observada para nucleação homogênea [69].

2.3.2 Crescimento de Cristais

Após a formação de um núcleo crítico, o crescimento de cristal ocorre por deposição contínua de átomos na interface líquido-cristal. Uma representação esquemática do arranjo dos átomos no LSR, na interface e no cristal está apresentada na **Figura 2.8**. Para que os átomos se desloquem a distância de salto λ , precisam superar a barreira energética ΔG_D ou, no caso da transição cristal para líquido, ambas as barreiras ΔG_D e $|\Delta G|$ (onde $\Delta G = G_l - G_c$).

A taxa de crescimento depende de quão rápido os átomos provenientes do líquido conseguem difundir e se anexar a interface do cristal em crescimento. A teoria clássica [74] considera três tipos gerais de crescimento de cristais, de acordo com a interface do cristal em crescimento (considerada plana): (1) crescimento normal, que considera-se que toda a interface líquido-cristal está disponível para que novos átomos sejam anexados, ou seja, não há sítios preferenciais; (2) crescimento por discordâncias em hélice, que considera a interface líquido-cristal lisa, e os sítios disponíveis para que novos átomos sejam acoplados são as imperfeições cristalinas na forma de discordância em hélice, e; (3) crescimento por nucleação superficial secundária, que prevê que a superfície do cristal é lisa e sem imperfeições cristalinas. Nesse caso, quando átomos se acoplam à interface, formam um tipo de núcleo na superfície, o núcleo secundário, e o crescimento ocorre de modo bidimensional.

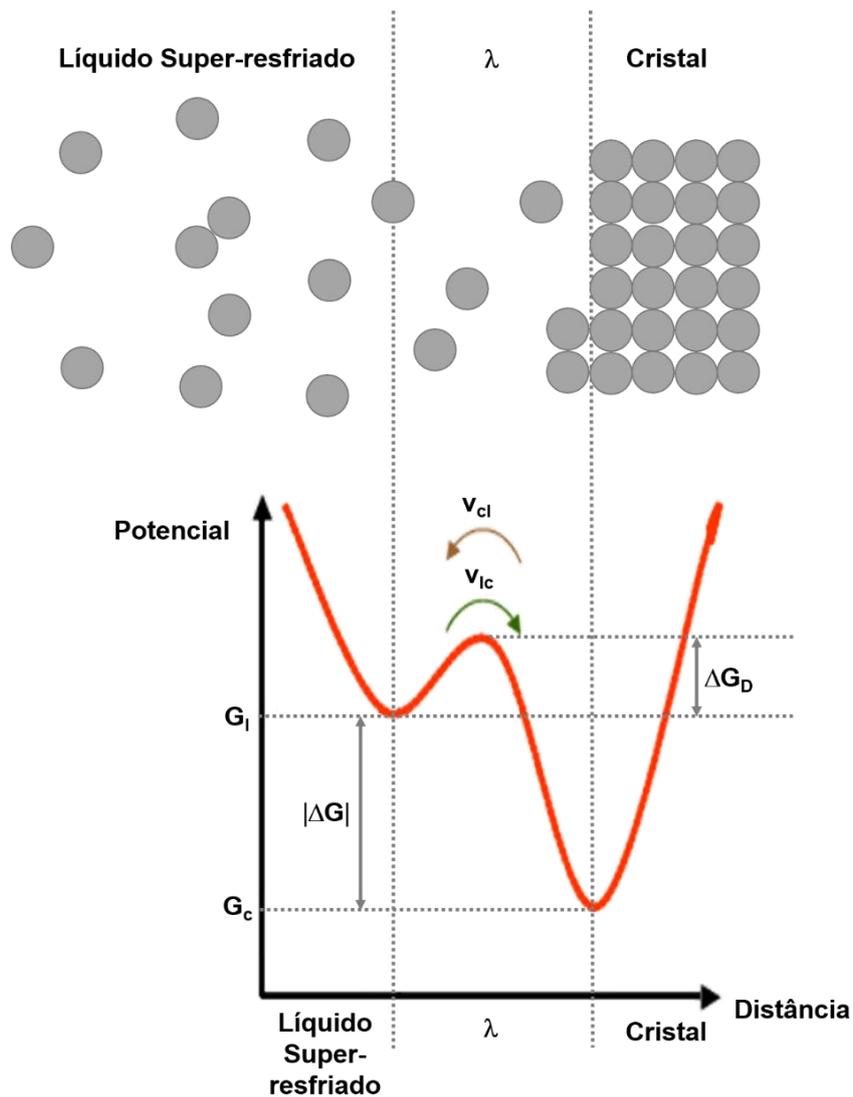


Figura 2.8. Representação esquemática da disposição dos átomos no líquido super-resfriado, na interface e no cristal. Duplo poço potencial representando o mecanismo de crescimento de cristais. v_{cl} é a frequência de salto do cristal para o líquido e v_{lc} é a frequência de salto do líquido para o cristal.

Para o crescimento normal, a taxa de crescimento pode ser descrita pela Eq. 6, onde D_U é o coeficiente de difusão para o crescimento.

$$U(T) = \frac{D_U(T)}{\lambda(T)} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right] \quad (2.14)$$

Quando o crescimento ocorre por discordância em hélice, multiplica-se a equação por um fator f de correção, relacionado ao número de sítios disponíveis para acoplamento, e pode ser calculado a partir da Equação (2.15).

$$f = -\frac{\lambda(T) \Delta G_V(T)}{4 \pi \sigma(T)} \quad (2.15)$$

O modelo para crescimento por nucleação secundária (Equação (2.16)) depende dos termos C e B , que dependem da taxa de nucleação do núcleo secundário [75], [76].

$$U(T) = \frac{C(T) D_U(T)}{\lambda^2(T)} \exp\left(\frac{B(T)}{kT}\right) \quad (2.16)$$

Os parâmetros C e B podem ser descritos por diferentes equações, dependendo da taxa relativa de crescimento. Os detalhes do modelo estão detalhados em [75], [76]. Independentemente da taxa de nucleação secundária relativa, o fator B é fortemente dependente da energia interfacial, σ , entre o cristal em crescimento e o líquido.

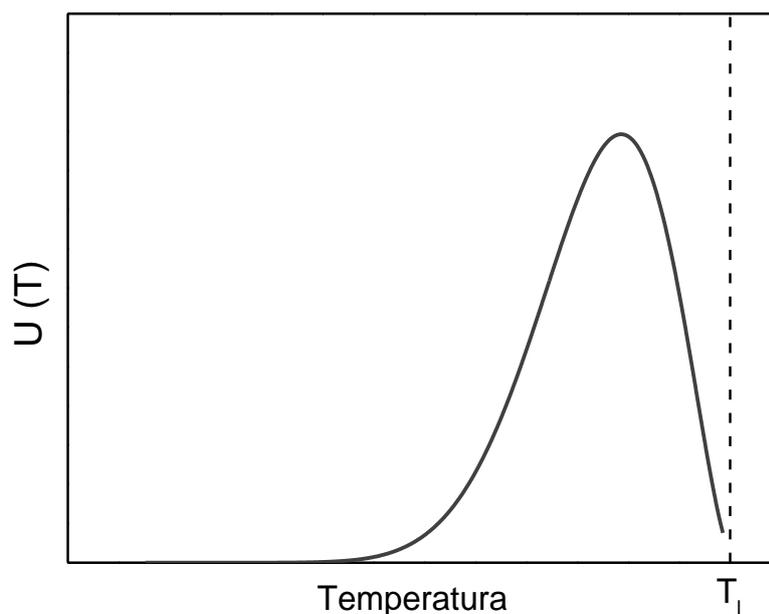


Figura 2.9. Representação esquemática da dependência da taxa de crescimento de cristais com a temperatura.

A dependência da taxa de crescimento de cristais com a temperatura é exemplificada esquematicamente na **Figura 2.9**.

2.3.3 Cristalização Total

Conhecendo o comportamento da nucleação e crescimento de cristais de determinado vidro, é possível determinar a fração cristalizada (X_v e X_s) em função do tempo para diferentes temperaturas. A determinação é realizada pela expressão proposta por Johnson–Mehl–Avrami–Komalgorov (JMAK) [77]–[79]. A Equação (2.17) é referente à fração cristalina para nucleação homogênea e Equação (2.18) para nucleação heterogênea **superficial** em sistemas estequiométricos.

$$X_v = \frac{\pi}{3} I_v U^3 t^4 \quad (2.17)$$

$$X_s = g N_s U^2 t^2 \quad (2.18)$$

Onde I_v é a frequência de nucleação por volume, U é a taxa de crescimento, g é o fator de forma que depende do cristal em crescimento, normalmente considerado $\pi/3$ (cristais esféricos), N_s é o número de núcleos (ou sítios) por unidade de área, e t é o tempo. N_s normalmente é considerado um número de núcleos constante com a temperatura e, desta forma, a taxa de nucleação heterogênea não é considerada.

A fração cristalizada em função do tempo se comporta como uma curva em “S”, como é comumente chamada. Para cada temperatura existe uma curva S de fração cristalizada. Na **Figura 2.10** as curvas S são apresentadas esquematicamente em função do tempo.

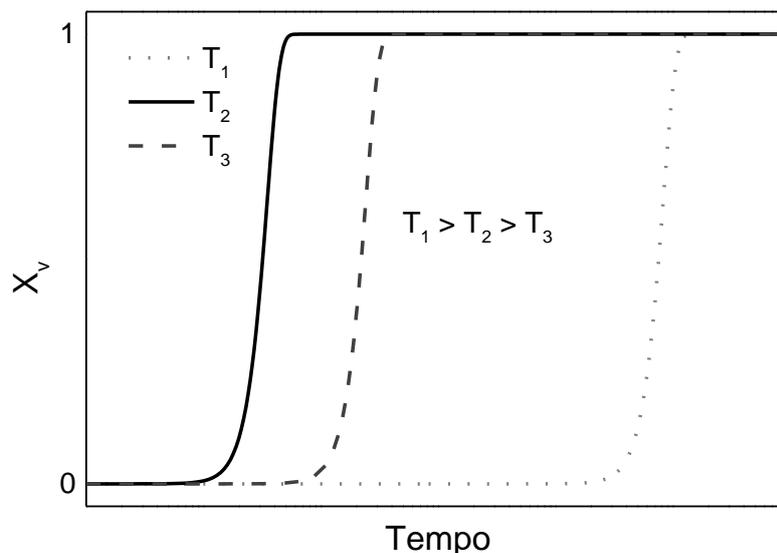


Figura 2.10. Curvas S esquemáticas de fração cristalizada em função do tempo decorrido para três diferentes temperaturas. A temperatura com mais rápida cristalização é T_2 .

2.4 Determinação da taxa de resfriamento crítica R_c ($R_c \propto 1/GFA$)

A capacidade de substâncias vitrificarem quando resfriadas a partir de temperaturas acima de T_1 é conhecida como habilidade de formação de vidro ou GFA do inglês *Glass-Forming Ability*. Para que estas substâncias vitrifiquem é necessário que se aplique uma taxa de resfriamento mínima, que impede a cristalização de uma fração pré-determinada*, chamada de taxa de resfriamento crítica (R_c) [15], [80]. Teoricamente, qualquer substância pode ser vitrificada se a taxa crítica for praticável.

A determinação da taxa de resfriamento crítica pode ser feita de diferentes maneiras, que nesta seção foram divididas em três diferentes grupos: (1) curvas TTT e CCT construídas a partir de dados de nucleação e crescimento; (2) aproximações com base em picos de cristalização observados em análises térmicas diferenciais (DTA, do inglês *Differential Thermal Analysis*) ou calorimetrias exploratórias diferenciais (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), e; (3) métodos diretos, na qual as amostras são verificadas após cada resfriamento.

* Em termos físicos, a taxa de resfriamento é considerada como a mínima taxa necessária para evitar a formação do primeiro núcleo cristalino. Na prática, no entanto, utiliza-se a definição dada no texto, que considera uma fração cristalizada arbitrária.

2.4.1 Curvas TTT e CCT

Ao assumir uma fração cristalizada pode-se calcular o tempo necessário para obtê-la para cada temperatura utilizando as Equações (2.17) e (2.18), dependendo do tipo de nucleação considerada. Um gráfico de temperatura vs tempo, chamado de diagrama TTT (Temperatura-Tempo-Transformação) apresenta uma forma característica, denominada “nariz”, e é apresentada esquematicamente na **Figura 2.11**.

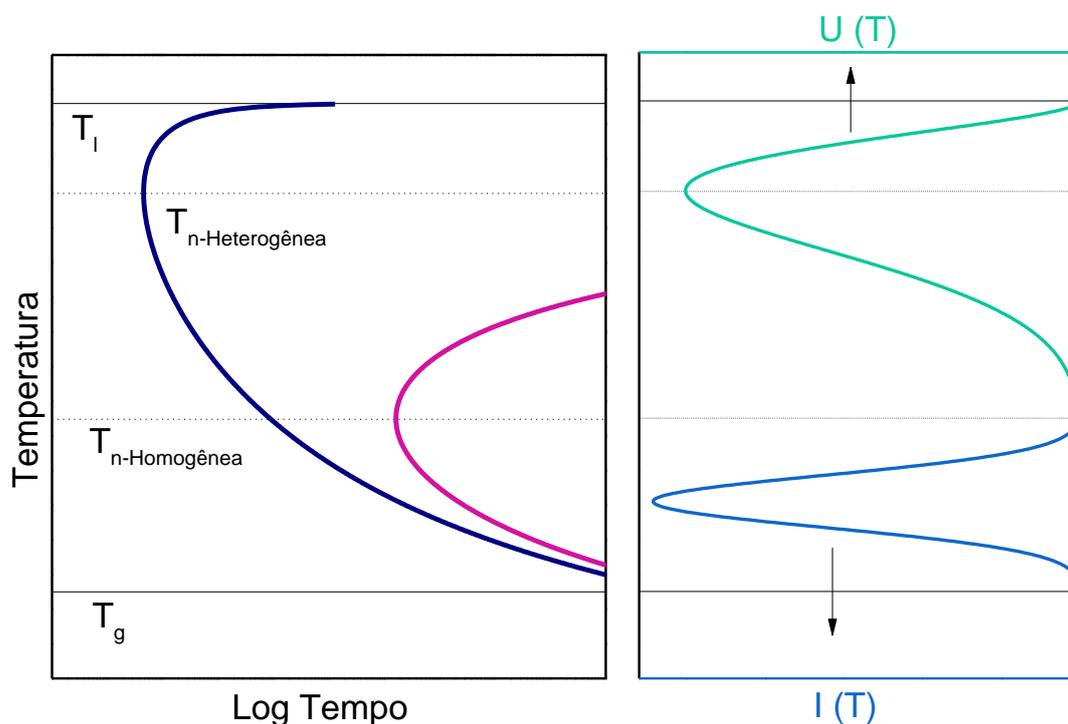


Figura 2.11. Representação esquemática de uma curva TTT. A curva é construída para uma fração cristalizada específica, e considera as taxas de nucleação e crescimento. A temperatura do nariz, T_n , para nucleação heterogênea é exatamente a temperatura $T(U_{\max})$ enquanto para nucleação homogênea T_n é posicionada entre $T(I_{\max})$ e $T(U_{\max})$.

As taxas de nucleação e crescimento são determinadas para várias temperaturas, e os modelos de nucleação e crescimento apresentados na seção 2.3 são ajustados aos dados. A fração cristalizada comumente empregada para determinação de R_c é entre 10^{-2} - 10^{-6} . A R_c é calculada a partir da Equação (2.19),

onde T_l é a temperatura de fusão, T_n é a temperatura no nariz, e t_n é o tempo decorrido no nariz da curva TTT.

$$R_c \approx \frac{T_l - T_n}{t_n}, \quad (2.19)$$

O tempo de laboratório exigido para a construção da curva TTT completa é considerável, podendo levar meses, além de não replicar fielmente o processo de obtenção do vidro, cujo resfriamento é contínuo [70], [81]. A R_c obtida neste método é, então, superestimada em torno de uma ordem de grandeza [70].

Curvas de resfriamento contínuo (CCT, do inglês *continuous cooling transformation*) representam melhor as condições de resfriamento do vidro. Elas podem ser construídas a partir da curva TTT utilizando o método de Grange e Kiefer [82]. Neste método, são consideradas pequenas mudanças de fração cristalizada para determinados intervalos de tempo e simultânea redução de temperatura. A suposição central do método é que um resfriamento contínuo até determinada temperatura (T_1) resultará em uma fração cristalizada equivalente a verificada na curva TTT para a temperatura média do intervalo de temperatura percorrido ($T = (T_l - T_1)/2$). Na **Figura 2.12** uma representação esquemática da curva CCT comparada a curva TTT é apresentada. A curva TTT sempre superestima a CCT. Diferente da curva TTT a curva CCT não apresenta nariz, pois a fração cristalizada é cumulativa.

A construção da curva CCT (temperatura vs tempo) a partir do método de Grange e Kiefer é consideravelmente laboriosa. MacFarlane [83] e Zhu et al. [84] sugeriram outros métodos de cálculo da CCT para nucleação homogênea utilizando a curva TTT, mas também são complexos comparados à curva TTT. Outras equações sugeridas por Sarjeant and Roy [85], Vreeswijk et al. [86], e Uhlmann e Yinon [87] com o intuito de facilitar a determinação de R_c por resfriamento contínuo não apresentam vantagens relevantes. Desta forma, a curva TTT é a mais comumente empregada para a determinação da R_c que consideram a nucleação homogênea.

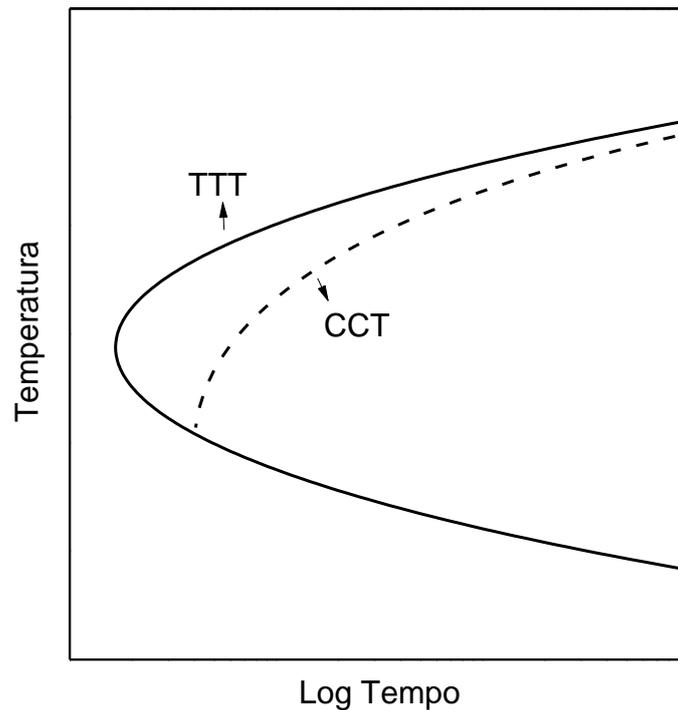


Figura 2.12. Representação esquemática de uma curva CCT em comparação com a curva TTT. A TTT sempre superestima a R_c .

Quando apenas a nucleação heterogênea é considerada, a taxa crítica de resfriamento pode ser determinada diretamente pela Equação (2.20) [33].

$$R_c = \sqrt{\frac{gN_s}{X_s}} \left| \int_{T_l}^{T_g} U(T) dT \right|. \quad (2.20)$$

2.4.2 Métodos a partir de análises térmicas

2.4.2.1 Colmenero e Barandiarán

Colmenero e Barandiarán [88] sugeririam outro método para determinar a taxa de resfriamento crítica experimentalmente a partir de análises térmicas dos caminhos de resfriamento. De acordo com os autores, as taxas de resfriamento aplicadas nas análises térmicas são proporcionais à diferença entre T_l e T_c observadas. Baseado nisso, os autores propuseram a Equação

$$\ln R = A - \frac{B}{(\Delta T_c)^2} \quad (2.21)$$

Onde $\Delta T_c = T_l - T_c$ extraídas de análises térmicas de resfriamento, exemplificadas esquematicamente na **Figura 2.13**.

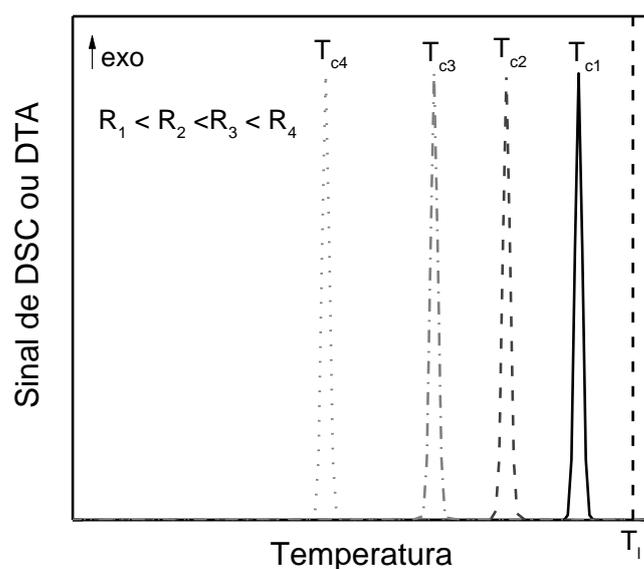


Figura 2.13. Esquema mostrando picos de cristalização observados em análises térmicas a diferentes taxas de resfriamento.

Um gráfico de $\ln R$ vs $1/(\Delta T_c)^2$ deverá ser uma linha reta, na qual A e B serão o intercepto e a constante angular da reta, respectivamente. A Equação (2.21) prevê que, quando ΔT_c aumenta tendendo ao infinito, não há cristalização, e então $\ln R_c = A$.

Entretanto, ΔT_c nunca tenderá ao infinito pois somente pode assumir um valor entre T_l e zero. Desta forma, Cabral et al. [35] sugeriam que

$$\ln R_c = A - \frac{B}{T_l^2} \quad (2.22)$$

ao invés de $\ln R_c = A$. Este seria o método de Colmenero e Barandiarán modificado.

A cristalização de vidros óxidos, no entanto, é fortemente influenciada pelo material do cadinho em contato durante a análise térmica diferencial de resfriamento. Kruger e Deubener [89] realizaram 332 medidas de DSC com o dissilicato de lítio, em cadinho de platina, utilizando a mesma taxa de resfriamento a partir de temperatura 47 K acima de T_i . O tempo para o aparecimento do pico de cristalização, ou seja, indiretamente, a temperatura de cristalização, foi determinado para cada corrida. Considerando os resultados 80% centrais, verificou-se que houve uma variação total de 384 s em comparação ao tempo médio de 1769 s, apontando que a cristalização é um processo de natureza bastante estocástica no resfriamento. Uma alternativa para evitar este problema é a utilização de cadinhos que não atuem como agentes nucleantes do vidro em estudo. Cadinhos de grafite e carbono vítreo são uma boa opção, porém precisam de atmosferas muito controladas para evitar que sejam literalmente queimados dentro do equipamento.

Além na natureza estocástica, a determinação da taxa de resfriamento crítica a partir do DSC no resfriamento muitas vezes é dificultada pela baixa cinética de cristalização ou baixo calor de cristalização que tornam os picos de cristalização no resfriamento de difícil identificação. Essa dificuldade é principalmente observada em vidros ricos em sílica [81].

2.4.2.2 Ray et al.

Em 2005 Ray e coautores propuseram um método para determinação de R_c via análise térmica diferencial que pode ser empregado para vidros com baixo calor de cristalização. Basicamente, o método consiste em analisar o pico de cristalização no aquecimento da amostra após resfriamento a diferentes taxas.

Durante o aquecimento de uma amostra totalmente vítrea, a área do pico de cristalização é calculada, considerando a linha de base sigmoideal, devido à alteração de c_p (calor específico) por conta da cristalização. A amostra é então levada à fusão, e resfriada a diferentes taxas R , e após, é aquecida novamente. Quando reaquecida, a área do pico de cristalização é proporcional à quantidade de vidro residual proveniente do resfriamento, e a fração cristalizada no resfriamento pode ser determinada.

Quando $R > R_c$, a amostra produzida após o resfriamento deve ser isenta de cristais, e a área do pico de cristalização no aquecimento subsequente deverá ser máxima. Então, a R_c é a mínima taxa de resfriamento em que a fração cristalizada é zero [81]. Uma representação esquemática da determinação de R_c por este método é apresentada na **Figura 2.14**.

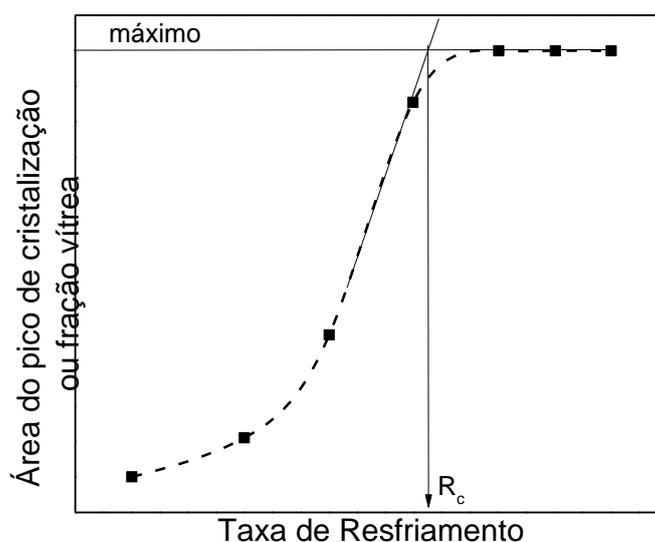


Figura 2.14. Representação esquemática da determinação de R_c pelo método de Ray et al. Cada ponto no gráfico esquemático é referente a uma taxa de resfriamento. Há um máximo que indica a área do pico de cristalização no reaquecimento. Uma aproximação é feita para determinar R_c .

2.4.3 Método diretos

Além dos métodos apresentados em 2.4.1 e 2.4.2, métodos diretos de medida podem ser empregados. Nestes métodos, uma amostra é resfriada a diferentes taxas, e o sólido resultante é analisado via difração de raios X ou por microscopia (ótica ou eletrônica) para verificação da presença de fração cristalizada.

Um dos métodos mais empregados para a determinação da R_c experimentalmente é o do termopar [19], [20], [22], [23], [90], [91]. No método, uma pequena quantidade de vidro é fundida na ponta do termopar (**Figura 2.15**) e resfriada a diversas taxas. A temperatura é adquirida com o próprio termopar

e a análise da cristalização é feita visualmente, via microscopia ótica ou de varredura, DRX (difração de raios X), ou análise térmica. A R_c é a mínima taxa em que não se observa cristalização. Esse método também pode ser utilizado para resfriamentos isotérmicos, como representado na **Figura 2.15b**, onde a amostra é mantida em uma temperatura fixa, e observada ao longo do tempo. A construção da curva TTT é possível a partir da determinação do tempo necessário para obter a fração cristalizada arbitrária para cada temperatura medida.

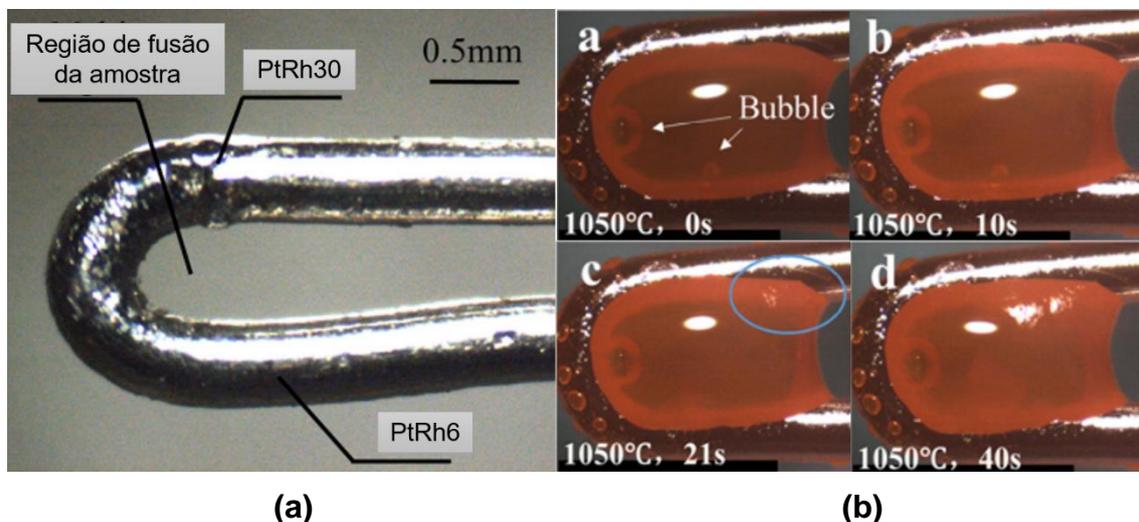


Figura 2.15. Determinação de taxa de resfriamento crítica via método do termopar (a) ponta do termopar utilizado e (b) evolução da amostra fundida na ponta do termopar em função do tempo, a 1050 °C. Adaptado de Lin et al. [22]

Ainda, mais recentemente, diversos autores têm empregado a técnica de levitação aerodinâmica, onde a amostra não está em contato com nenhuma superfície, para determinar a R_c [92]–[94]. Neste método as amostras são mantidas em levitação por um determinado gás enquanto é aquecida por um laser. As taxas de resfriamento são controladas pela redução controlada da potência do laser, e a temperatura é aferida com um pirômetro ótico. Mais detalhes desse método são apresentados em 4.3.1.3.

Uma outra possibilidade é resfriar o material fundido a diferentes taxas em calorímetros exploratórios diferenciais (DSC: *Differential Scanning Calorimetry*) ou analisadores térmicos diferenciais (DTA: *Differential Thermal Analysis*) e

verificar a menor taxa em que a cristalização não é observada. Esse método, porém, seria equivalente ao método de Colmenero e Barandiarán, apresentado em 2.4.2.1 sem a aplicação da equação sugerida pelos autores.

2.5 Parâmetros de estabilidade vítrea

Como abordado no capítulo 2.4, a determinação da habilidade de formação de vidro é realizada por técnicas bastante trabalhosas, que requerem diversos experimentos de resfriamento, ou a determinação de taxas de nucleação e crescimento para várias temperaturas. Parâmetros baseados nas temperaturas características dos vidros (T_g , T_x , T_c , T_m , T_l) foram propostos por diversos autores com intuito de estimar a habilidade de formação de vidro (vide **Tabela 2.1**).

Tabela 2.1. Parâmetros de estabilidade vítrea propostos na literatura.

Parâmetro	Ref	Parâmetro	Ref	Parâmetro	Ref
$T_{rg} = \frac{T_g}{T_m}$	[33]*	$K_H(T_x) = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x}$	[25]	$K_H(T_c) = \frac{T_c - T_g}{T_m - T_c}$	[33]*
$\Delta T_x = T_x - T_g$	[95]	$\Delta T_c = T_c - T_g$	[33]*	$K_S(T_c) = \frac{(T_c - T_x)(T_c - T_g)}{T_g}$	[96]
$K_S(T_x) = \frac{(T_c - T_x)(T_x - T_g)}{T_g}$	[33]*	$H'(T_x) = \frac{T_x - T_g}{T_g}$	[96]*	$H'(T_c) = \frac{T_c - T_g}{T_g}$	*
$\alpha(T_c) = \frac{T_c}{T_l}$	[97]	$\alpha(T_x) = \frac{T_x}{T_l}$	[33]*	$K_W(T_c) = \frac{T_c - T_g}{T_m}$	[14]
$K_W(T_x) = \frac{T_x - T_g}{T_m}$	[33]*	$K_{W2} = \frac{(T_c - T_x)(T_x - T_g)}{T_m}$	[14]	$\Delta T_g = T_l - T_g$	[33]
$\gamma(T_x) = \frac{T_x}{T_g + T_l}$	[98]	$\gamma(T_c) = \frac{T_c}{T_g + T_l}$	[98]	$\Delta T_l = T_l - T_x$	[99]
$\beta = \frac{T_x}{T_g} + \frac{T_g}{T_l}$	[31]	$\delta = \frac{T_x}{T_l - T_g}$	[100]	$\phi = T_{rg} \left(\frac{\Delta T_x}{T_g} \right)^{0.143}$	[101]
$\gamma_m = \frac{2T_x - T_g}{T_l}$	[102]	$\xi = \frac{T_g}{T_l} + \frac{\Delta T_x}{T_x}$	[29]	$\Delta T_{rg} = \frac{T_x - T_g}{T_l - T_g}$	[29]**
$\beta_1 = \frac{T_x T_g}{(T_l - T_x)^2}$	[26]	$\omega_0 = \frac{T_g}{T_x} - \frac{2T_g}{T_g + T_l}$	[103]	$\omega_1 = \frac{T_g / (T_x - 2T_g)}{T_g + T_l}$	[28]
$\omega_2 = \frac{T_g}{2T_x - T_g} - \frac{T_g}{T_l}$	[104]	$\omega_3 = \frac{T_l(T_l + T_x)}{T_x(T_l - T_x)}$	[105]	$\theta = \frac{T_x + T_g}{T_l \left(\frac{T_x - T_g}{T_l} \right)^{0.0728}}$	[106]
$\gamma_c = \frac{3T_x - 2T_g}{T_l}$	[107]	$\beta_2 = \frac{T_g}{T_x} - \frac{T_g}{1.3T_l}$	[108]	$K_{CR} = \frac{T_l - T_x}{T_l - T_g}$	[109]
$G_p = \frac{(T_x - T_g)T_g}{(T_l - T_x)^2}$	[110]	$K_M = \frac{(T_x - T_g)^2}{T_g}$	[111]		

*Variação de parâmetro sugerido anteriormente. **Referência onde foi encontrado pela primeira vez.

Normalmente, T_m é empregada somente para composições estequiométricas ou eutéicas, e T_i é a temperatura de fusão total da substância. Nesta tese, o termo T_i foi utilizado para ambos os casos. Na **Tabela 2.1** a terminação de temperatura de fusão, T_m ou T_i , utilizada pelos autores que sugeriram os parâmetros foi mantida.

A vantagem dos parâmetros de estabilidade vítrea é que eles podem ser facilmente determinados a partir de análises térmicas (DTA ou DSC) de amostras de vidro. Um exemplo de análise térmica diferencial é apresentado na **Figura 2.16**, onde as temperaturas características extraídas são indicadas.

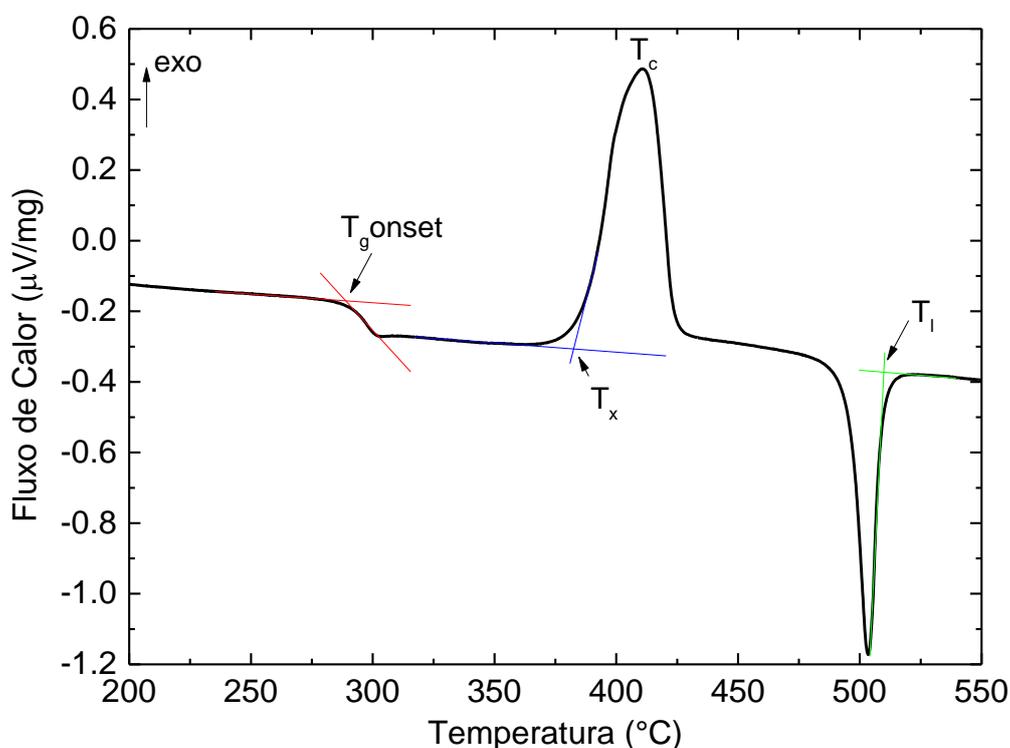


Figura 2.16. Análise térmica diferencial de amostra vítrea mostrando T_g onset, T_x , T_c e T_i .

A maioria dos parâmetros apresentados nesta seção foi deduzida como parâmetros de GFA (exceto K_S , ΔT_x , H' , ΔT_g , K_W , K_{W2} e K_M), mas as temperaturas características são extraídas no aquecimento, e por isso eles são considerados neste trabalho como parâmetros de estabilidade vítrea. Diferente da habilidade

de formação de vidro, a estabilidade vítrea é a resistência que o vidro apresenta à cristalização durante o aquecimento.

Em 1948 Kauzmann [112] propôs que a taxa de resfriamento crítica apresenta uma relação inversamente proporcional à temperatura de transição vítrea reduzida T_{rg} (T_g/T_m ou T_g/T_l). Anos mais tarde Turnbull [52] e Davis e Lewis [113] encontraram uma boa relação entre a T_{rg} e a taxa de resfriamento para materiais metálicos estudados na época. O critério falha, porém, para vidros cerâmicos nos quais a viscosidade na temperatura de fusão é ordens de grandeza maior e também para composições de vidros metálicos desenvolvidos mais recentemente [30], [52].

Em 1972 Hruby [25] propôs o parâmetro $K_H = (T_x - T_g)/(T_m - T_x)$, que utiliza as temperaturas T_g , T_x e T_m , facilmente obtidas a partir de análises térmicas. O critério utiliza o intervalo entre T_g , uma temperatura comum a todos os vidros, e a temperatura de início de cristalização, para relacionar com a viscosidade do líquido super-resfriado. O autor sugere que para vidros em que a viscosidade decai rapidamente acima de T_g , a T_x se encontra mais próxima desta. Por outro lado, um intervalo pequeno entre T_x e T_m indica uma menor estabilidade termodinâmica do cristal formado, o que estaria relacionada com uma maior habilidade de formação de vidro [25]. Na sua dedução original, o parâmetro utiliza a temperatura *solidus* (T_s) ao invés de *liquidus*, mas trabalhos recentes utilizaram o parâmetro de Hruby modificado [109]. A mudança foi realizada pois durante a manufatura do vidro deve-se atingir a temperatura na qual nenhum cristal seja estável termodinamicamente, ou seja, T_l . O emprego de T_s desta forma não faria sentido.

Julgando importante a largura do pico de cristalização, Saad e Poulain [96] sugeriram o parâmetro K_s . Uma maior largura de pico indica maior estabilidade do vidro, ou seja, maior tempo necessário para cristalização. Porém, a T_c e a largura do pico, podem ser significativamente influenciadas pelo tamanho da amostra, i. e., pela espessura da amostra no caso de placas, ou pelo tamanho de partícula, no caso de pó [114]. Essa dependência varia de acordo com a fração de cristalização superficial do material. Sendo assim este parâmetro não é muito indicado para a comparação de amostras.

A determinação da estabilidade vítrea também foi realizada a partir da diferença entre a temperatura de início de cristalização (parâmetro $\Delta T_x = T_x - T_g$). Uma maior diferença entre essas temperaturas indicaria uma maior resistência à cristalização. O parâmetro $H' = (T_x - T_g) / T_g$ é apenas uma forma normalizada por T_g de ΔT_x . Esses parâmetros foram empregados por diversos autores para avaliar a estabilidade vítrea, mas a origem de sua utilização não é clara [30], [95], [96].

Saad e Poulain [96] sugeriram que a diferença entre T_x (ou T_c) e T_g está relacionada à GFA, porque observaram um valor máximo de ΔT_g para a composição de com melhor habilidade de formação de vidro em seu estudo. A normalização por T_g permitiria a comparação entre vidros de diferentes sistemas. A vantagem deste parâmetro em relação aos demais é que ele depende apenas de duas temperaturas características.

A relação simples entre $\alpha = T_c / T_l$ foi proposta por Wakasugi et al. [97]. Em seu estudo, Nascimento et al. [33] determinaram que há uma relação entre essa e a GFA de vidros óxidos, porém parâmetros com três temperaturas características tendem a apresentar uma melhor correlação.

Em 1994, Weinberg estudou a determinação da estabilidade vítrea a partir de ΔT_x normalizado pela temperatura de fusão, ($K_W = (T_x - T_g) / T_m$). Em 2002, Lu e Liu [98], [115] propuseram o parâmetro γ que apresentou uma correlação razoável com as GFA's de sistemas metálicos e óxidos. O parâmetro $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$ possui duas derivações diferentes. O mais simples deles, foi publicado em [115] e considera a curva TTT para nucleação homogênea. Os autores sugeriram que dois aspectos da estabilidade do líquido devam ser considerados: a estabilidade do líquido no estado de equilíbrio e a estabilidade do líquido no estado super-resfriado (metaestável). Quando dois vidros têm a mesma T_g , aquele com a T_l mais baixo tem a maior estabilidade da fase líquida. Para vidros com o mesmo T_l , mas com T_g diferente, aquele com o T_g mais baixo tem a maior estabilidade do líquido no estado metaestável. Para comparar líquidos formadores de vidro com T_l e T_g distintos, pode-se usar $\frac{1}{2} (T_g + T_l)$. Sabendo que as curvas TTT tem um formato característico, T_x seria a temperatura em que um experimento de

análise térmica diferencial de aquecimento cruza a parte inferior do nariz da TTT. Desta forma T_x é proporcional ao tempo no nariz da curva TTT.

O critério β sugerido por Mondal e Murty [31] é proporcional a soma de dois fatores básicos relacionados à formação de vidro, sendo eles a tendência de formação de vidro durante o resfriamento, T_g/T_l e a estabilidade térmica do vidro expressa por T_x/T_g . O critério β apresentou boa correlação com a taxa crítica de resfriamento para vidros metálicos e óxidos estudados por Long et al. [28].

Diversos outros parâmetros foram propostos, e são apresentados na **Tabela 2.1** [26], [28], [29], [100]–[102], [107], [116]. Dentre os mais recentes está o parâmetro de Polyakova [109], que sugeriu uma modificação num dos parâmetros mais empregados, o parâmetro de Hrübý. A autora propôs uma normalização do parâmetro, onde todos os vidros apresentariam um K_{CR} de 0 a 1.

Alguns grupos que estudam vidros metálicos vêm utilizando ferramentas de programação para propor novos parâmetros [110], [117]. Neste método a ferramenta busca equações envolvendo os parâmetros e operações de entrada sugeridos pelo usuário. A partir desse método Tripathi et al. [110] propuseram seis novas equações, sendo G_p a melhor relacionada com a R_c de vidros metálicos.

Outros parâmetros propostos na literatura, como F_1 , F_2 e F_K , apresentam uma correlação boa com a R_c de alguns vidros metálicos, porém dependem de ajustes de dados experimentais, o que os tornam complexos [118]. Como o objetivo desses parâmetros é facilitar o acesso à GFA dos vidros, eles não são abordados nesse texto.

A maioria dos parâmetros apresentados não foram testados para diversos sistemas óxidos. Alguns autores propuseram que há uma correlação entre os alguns dos parâmetros [34], [35], [88], [119]–[122] e a GFA de vidros óxidos. Avramov et al. demonstraram que vidros silicatos com altos valores de K_W e K_H estão relacionados diretamente com alta GS e GFA [119]. A um certo nível, o critério γ também apresentou uma boa correlação para sistemas óxidos e calcogênicos [120]. Cabral et al. utilizaram dados de taxa de nucleação e

crescimento para estimar a R_c de quatro vidros silicatos que apresentam nucleação homogênea e concluíram que o parâmetro de Hrübý pode ser utilizado para estimar a GFA desses vidros [34]. Anos mais tarde, calculando a R_c a partir de método proposto por Barandiarán e Colmenero [88] para sete vidros silicatos, a correlação com o parâmetro de Hrübý foi reafirmada [35].

Nascimento et al. verificaram que além do K_H , os parâmetros de estabilidade vítrea K_W e γ também podem ser utilizados para estimar a habilidade de formação de vidro. Neste caso, o experimento incluiu vidros que nucleiam heterogeneamente, um vidro borato e o vidro GeO_2 . Em 2011, Ferreira et al. [121] utilizaram os parâmetros para estudar vidros do Sistema $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ e concluíram que, novamente, os parâmetros K_H , K_W e γ são úteis para estimar a GFA desses vidros. Em 2017, Iezzi et al. estudaram a estabilidade de vidros silicatos naturais complexos e relacionaram com a R_c determinada pelo método do termopar. Os indicadores γ e K_W apresentaram uma boa correlação com a R_c [122].

Apesar de alguns estudos terem sido feitos para analisar a capacidade de previsão da GFA dos parâmetros de GS, poucos vidros foram incluídos e, na maioria, silicatos. Além disso, grande parte dos parâmetros propostos não foi testada para vidros óxidos, pois foram originalmente deduzidos para vidros metálicos. Neste trabalho uma análise incluindo todos os parâmetros supracitados e um maior número de vidros é realizada. Métodos estatísticos mais robustos são empregados para a análise.

3 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral o entendimento e desenvolvimento de parâmetros que possam avaliar a habilidade de formação de vidros óxidos. De acordo com o estado da arte do tema, os objetivos específicos são:

- Deduzir, a partir de modelos de cristalização, um parâmetro que relacione propriedades fundamentais de líquidos com a GFA, sem a necessidade de produzir o vidro;
- Determinar, dentre os 35 parâmetros de GS encontrados atualmente na literatura, quais parâmetros melhor estimam a GFA de vidros óxidos;
- Verificar o efeito individual de elementos modificadores de rede alcalinos e alcalino terrosos na GS dos principais sistemas formadores de rede Al_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , SiO_2 , TeO_2 .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este projeto foi dividido em três grandes etapas: (1) dedução e teste de novos parâmetros para estimar a GFA; (2) análise da capacidade dos parâmetros de GS sugeridos na literatura estimarem a GFA; e (3) análise do efeito dos modificadores de rede na habilidade de formação de vidro dos principais formadores óxidos. Para tais etapas, foram necessários uma plethora de informações, que foram coletadas previamente. A **Figura 4.1** apresenta o fluxograma geral do projeto.

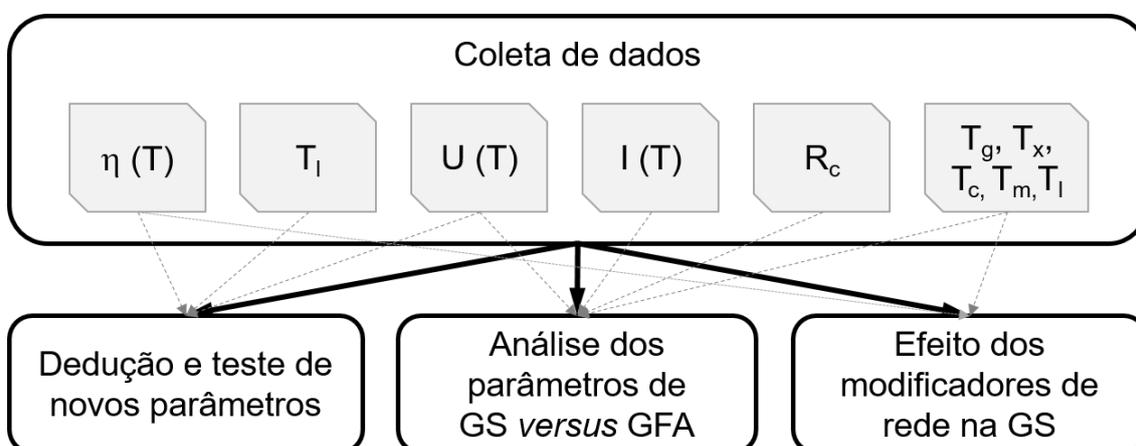


Figura 4.1. Fluxograma do procedimento a ser empregado neste projeto. As setas cinzas indicam as etapas do projeto em que as informações foram utilizadas.

4.1 Coleta de dados da literatura

Para a dedução e teste dos novos parâmetros apresentados em 4.2, foram necessários dados de viscosidade em função da temperatura, T_l e dados de crescimento de cristais. Para este caso, os dados foram coletados para todos os vidros disponíveis, incluindo vidros de formadores puros, binários, ternários e vidros comerciais, com mais de 10 componentes.

No caso da análise dos parâmetros de GS vs. GFA, foram utilizados dados de temperaturas características e dados de R_c coletados, além de dados de nucleação e crescimento para a construção das curvas TTT.

No caso da terceira etapa, foram selecionados seis óxidos formadores de vidro: SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , TeO_2 e Al_2O_3 . Com base na experiência de laboratório, sabe-se que esses óxidos abrangem uma larga faixa de taxa de resfriamento crítica, partindo do B_2O_3 , que não cristaliza, até TeO_2 e Al_2O_3 , com R_c muito alta. As composições estudadas foram binárias: $F_x\text{O}_y + \text{M}_2\text{O}$ ou MO , onde F é o elemento formador de vidro e M é o modificador de rede, podendo ser um elemento metal alcalino (Li, Na, K, Rb ou Cs) ou alcalino terroso (Mg, Ca, Sr e Ba). As temperaturas características dessas composições foram coletadas para a determinação dos parâmetros de GS. O parâmetro proposto na primeira etapa também foi aplicado para os vidros que apresentavam dados de viscosidade.

Os detalhes da coleta de cada informação são apresentados a seguir.

4.1.1 Temperaturas características

Para o cálculo dos parâmetros apresentados na seção 2.2.3 é necessário o conhecimento das temperaturas características, T_g , T_x , T_c , T_s e T_l . As três primeiras temperaturas foram obtidas da base de dados Sci-Glass® versão 7.11, para as composições aqui estudadas. Na coleta, a condição de análise (pó ou monólito) e a taxa de aquecimento empregada na análise de DTA ou DSC foram registradas. A temperatura *solidus* (T_s) e *liquidus* (T_l) foram coletadas diretamente dos diagramas de equilíbrio de fases disponíveis da base de dados *Phase Equilibria Diagram Database* versão 4.0 da *American Ceramic Society (ACerS)* e *National Institute of Standards and Technology (NIST)*.

4.1.2 Taxas críticas de resfriamento (R_c)

Visando analisar a relação dos diversos parâmetros com a taxa de resfriamento crítica, buscaram-se dados de R_c dos vidros estudados, determinada por diversos métodos. A busca foi realizada nas bases de dados *Science Direct*, *Web of Science* e *Google Scholar*.

4.1.3 Viscosidade ($\eta(T)$)

Dados de viscosidade em função da temperatura dos sistemas de interesse foram coletados na base de dados SciGlass®. Após a coleta de dados, os modelos de viscosidade apresentados em 2.2.2 foram ajustados aos dados e as equações obtidas foram empregadas.

4.1.4 Dados de nucleação e crescimento ($I(T)$ e $U(T)$)

Os dados de nucleação e crescimento dos vidros foram coletados para a construção das curvas TTT. As temperaturas de crescimento foram corrigidas utilizando as equações empíricas de Herron e Bergeron [123], para compensar o aquecimento pela liberação de calor na cristalização. As Equações (4.1) e (4.2) são aplicadas para $T(U_{max})$ e para as outras temperaturas, respectivamente. ΔT é a correção de temperatura a ser somada com a temperatura informada, ΔH_f é a entalpia de fusão. Nas equações as unidades são °C, cm/s e cal/cm³.

$$\Delta T_{imax} = 17,12(U_{max}\Delta H_f)^{0,486} \quad (4.1)$$

$$\Delta T_i = 9,67(U\Delta H_f)^{0,556} \quad (4.2)$$

Para utilizar as Equações (4.1) e (4.2) foi necessário também coletar dados de volume de célula unitária do cristal e entalpia de fusão. Além disso, o ajuste aos dados utilizando os modelos de nucleação e crescimento descritos em 2.3 foi realizado para possibilitar a construção das curvas TTT completas. Detalhes do ajuste dos modelos aos dados de nucleação e crescimento podem ser vistos nas referências [75], [76].

4.2 Novo parâmetro para estimar a GFA

4.2.1 Dedução dos parâmetros

A partir da Equação (2.18) pode-se determinar o tempo necessário para que o caminho de resfriamento isotérmico cruze a curva TTT considerando

nucleação heterogênea superficial, ou seja, o tempo necessário para cristalização de determinada fração superficial arbitrária pode ser escrito como

$$t = \sqrt{\frac{X_s}{gN_sU^2}}. \quad (4.3)$$

Considerando que a superfície de todos os líquidos próximos à temperatura de fusão é semelhante, do tipo lisa, pode-se assumir que o número de sítios na superfície, N_s , é o mesmo para os diferentes líquidos aqui estudados. Esta informação é importante porque o nariz da curva TTT para nucleação heterogênea é logo abaixo de T_i .

Com a consideração anterior, o tempo máximo que um líquido super-resfriado pode ser considerado não-cristalino logo abaixo da temperatura *liquidus* é inversamente proporcional à taxa de crescimento de cristais,

$$t(T) \propto \frac{1}{U(T)}. \quad (4.4)$$

A temperatura no nariz, T_n , para nucleação heterogênea é então localizada na temperatura de máxima taxa de crescimento de cristais, desta forma $T_n = T_{max}$, com $U(T_{max}) \equiv \max(U(T))$. Portanto, o tempo no nariz é dado por

$$t_n \propto \frac{1}{U(T_{max})} \quad (4.5)$$

A **Figura 4.2** ilustra os valores experimentais de taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para 20 composições formadoras de vidro cujas fases cristalizadas são isoquímicas à do vidro (chamados vidros estequiométricos). A máxima temperatura de crescimento, T_{max} , ocorre no intervalo de 0,90 a 0,98 T_i para todos os vidros investigados neste trabalho, ao mesmo tempo que U_{max} varia sete ordens de magnitude. Um comportamento

similar também é encontrado para vidros não estequiométricos (APÊNDICE A). Logo, pode-se considerar $T_{\max} = 0,94T_i$.

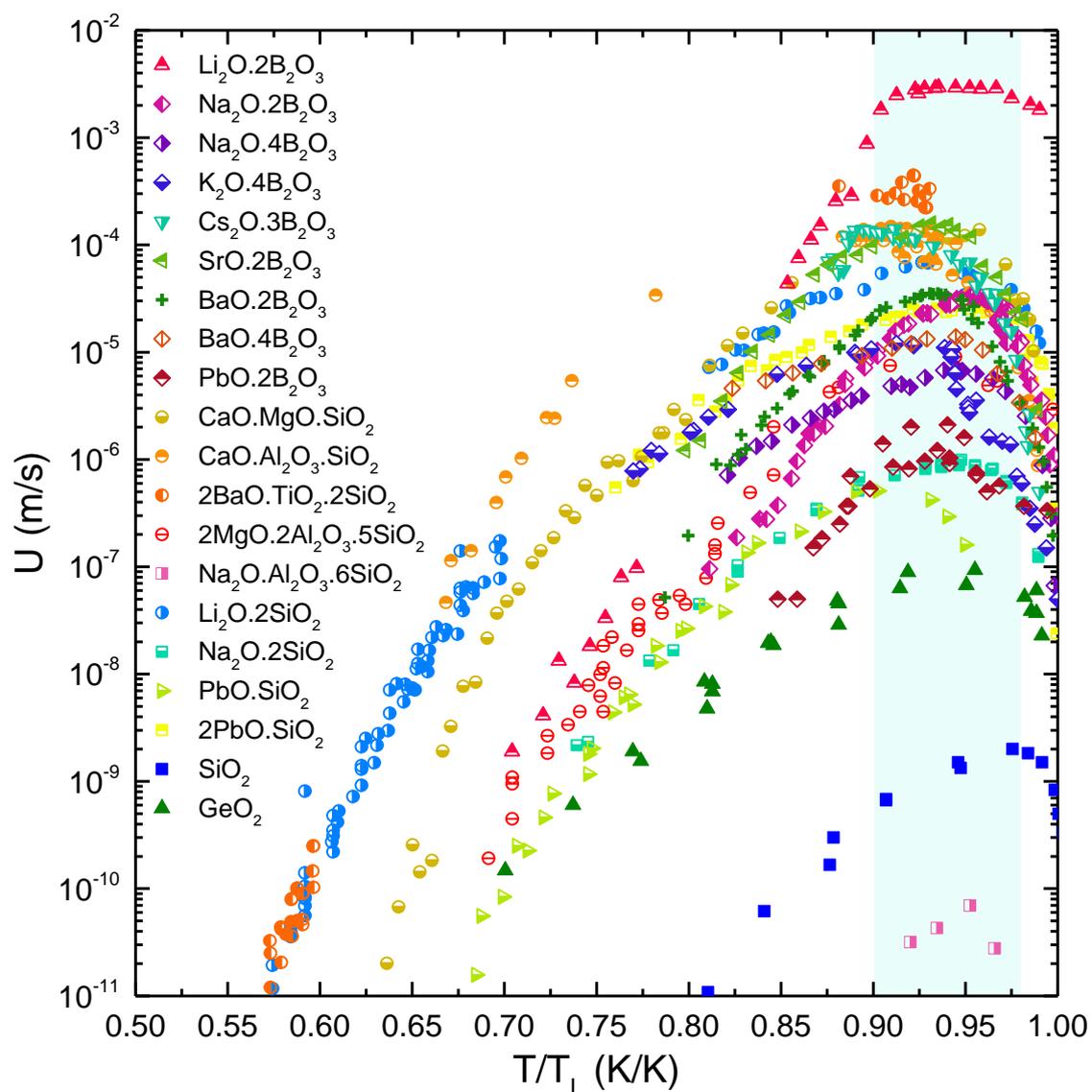


Figura 4.2. Taxa de crescimento vs. temperatura reduzida para 20 composições formadoras de vidros estequiométricos (cuja fase cristalizada é isoquímica). A temperatura de máximo crescimento foi corrigida utilizando a equação de Herron and Bergeron [123]. $U(T_{\max})$ sempre ocorre em temperaturas entre 0,90-0,98 T_i (região destacada) [52–70].

Com base nas considerações anteriores e sabendo que, originalmente, a taxa de resfriamento crítica R_c é dada por

$$R_c \approx \frac{T_l - T_n}{t_n}, \quad (4.6)$$

pode-se reescrever R_c conforme a Equação (4.7). A Equação (4.7) é chamada de parâmetro “mãe”.

$$R_c \propto T_l U(T_{max}) \therefore GFA \propto T_l U(T_{max})^{-1} \quad (4.7)$$

Infelizmente, dados de crescimento de cristais são disponíveis apenas para um número restrito de substâncias. Torna-se necessário então derivar uma equação mais simples, baseada em uma propriedade mais facilmente acessada. Dentre os modelos de crescimento de cristais descritos na seção 2.3.2, o modelo de crescimento por discordância em hélice é o mais frequentemente associado aos vidros. Além disso, em temperaturas próximas à temperatura *liquidus* a equação de Stokes-Einstein-Eyring (Equação (2.10)) descreve muito bem o coeficiente de difusão atômica, D_U . Considerando-se essas duas afirmações, encontra-se a relação apresentada na Equação (4.8).

$$U(T_{max}) \approx U(0,94T_l) = f \frac{k_{0,94} T_l}{\lambda^2 \eta(0,94T_l)} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{R_{0,94} T_l}\right) \right] \quad (4.8)$$

Uma investigação mais detalhada dos sistemas estudados apontou que a variação máxima do termo termodinâmico $[1 - \exp(\Delta G(T)/RT_{max})]$, onde $\Delta G < 0$, é de somente uma ordem de grandeza para todas as 20 composições (ver APÊNDICE C). Ainda, o valor do fator f , que corresponde à fração de sítios disponíveis para o anexo de unidades estruturais durante o crescimento, é bastante similar entre os líquidos para o baixo super-resfriamento considerado nesta derivação. Considerando as distâncias de salto λ semelhantes para todos os vidros óxidos, conclui-se que para vidros que obedeçam o modelo de crescimento SD, a máxima taxa de crescimento, $U(T_{max})$ depende majoritariamente da viscosidade, η .

A partir da Equação (4.8) e dado os argumentos apresentados, para vidros que apresentam crescimento por discordância em hélice, a GFA pode ser determinada por

$$GFA \propto \frac{\eta(0,94T_l)}{T_l^2}. \quad (4.9)$$

A viscosidade normalmente varia pouco próximo a temperatura *liquidus*, $\eta(0,94T_l) \approx \eta(T_l)$, o que leva à Equação (4.10), o parâmetro para estimar GFA simplificado. A viscosidade em T_l foi relacionada com a GFA de vidros óxidos pela primeira vez por Uhlmann [15] e é também observada na empiricamente.

$$GFA \propto \frac{\eta(T_l)}{T_l^2} \quad (4.10)$$

Para facilitar a referência a este parâmetro no texto, o parâmetro foi batizado de **JeziCa** (uma aproximação das iniciais de Jiusti, Zanotto, Cassar e Andreetta, JZCA).

Neste trabalho, os parâmetros das Equações (4.7), (4.9) e (4.10) foram testados utilizando os dados de cristalização coletados. Os detalhes do teste dos novos parâmetros propostos são apresentados nas seções 5.2.2 e 5.2.3.

4.2.2 Comparação entre taxa de resfriamento crítica considerando nucleação homogênea e heterogênea

Na derivação dos novos parâmetros, assumiu-se que a nucleação heterogênea da superfície (que é, com certeza, o mecanismo de cristalização mais comum para vidros óxidos) resulta em um valor mais alto de R_c do que a nucleação homogênea e, portanto, a nucleação heterogênea controla a GFA. No entanto, existem alguns vidros inorgânicos que também mostram taxas de nucleação interna muito altas. Para analisar as implicações de altas taxas de nucleação, diagramas TTT foram construídos considerando nucleação homogênea e heterogênea superficial para duas composições estequiométricas

para as quais as taxas de nucleação interna (homogênea) diferem em 15 ordens de grandeza: anortita e fresnoíta.

Para os diagramas TTT calculados para nucleação heterogênea superficial, assumiu-se duas densidades de sítios diferentes na superfície: 10^5 e 10^1 sítios por metro quadrado. Essas densidades são características de superfícies de vidro fraturadas e polidas [143]. O fator de forma do cristal foi considerado π para todas as substâncias, pois esse parâmetro não afeta significativamente as taxas críticas de resfriamento calculadas. Também assumimos a mesma fração cristalizada para os cenários de nucleação homo e heterogênea superficial. Finalmente, para construir as curvas TTT, foram utilizadas as Equações (2.17) e (2.18) com dados publicados de nucleação de cristais e taxas de crescimento. Em seguida, as taxas críticas de resfriamento para os vidros anortita e fresnoíta foram calculadas usando a Equação (2.19).

4.2.3 Cálculo da taxa crítica de resfriamento

Devido à escassez de dados experimentais de R_c , as taxas críticas de resfriamento considerando nucleação heterogênea na superfície foram **calculadas** para testar a validade dos parâmetros propostos que se baseiam na viscosidade. A Equação (2.18) foi utilizada e considerou-se uma média de $N_s = 10^3$ sites.m⁻² e $X_s = 10^{-2}$. A temperatura do nariz foi tomada como a temperatura de taxa máxima de crescimento, T_{max} , após a aplicação da correção de Herron e Bergeron (H-B) [123] para o aumento da temperatura - devido à liberação de calor latente - na frente de crescimento. No entanto, para os vidros não estequiométricos, utilizou-se a T_{max} reportada na literatura sem a correção H-B, pois a falta de dados na entropia da fusão impede o cálculo. Felizmente, como as taxas de crescimento para os vidros não estequiométricos são pequenas, a correção não seria maior que 2 K. O procedimento a seguir foi realizado com auxílio do *software* Python, pelo Dr. Daniel R. Cassar*.

Uma distribuição normal foi assumida para cada variável (excluindo X_s), considerando um desvio padrão de 2% em torno dos valores reportados de T_{max} ,

* https://github.com/drcassar/supp_code_jezica

$U(T_{max})$, T_I e um desvio padrão de ± 1 no log (N_s). De cada uma dessas distribuições foram sorteados números referentes a cada variável: um valor para T_{max} , um para $U(T_{max})$, um para T_I e um para N_s . A R_c foi calculada a partir destes valores para cada vidro, e um conjunto de dados foi criado. Esse procedimento numérico foi repetido 100.000 vezes para obter uma distribuição de taxas críticas de resfriamento para cada vidro. Em seguida, utilizou-se a mediana dessa distribuição e os valores nos percentis 5 e 95 como limites inferior e superior de R_c nos gráficos. Essa análise foi necessária para calcular com confiança a propagação de erros nesse problema complexo, para o qual o uso de um método simples de propagação de erros não seria suficiente.

4.2.4 Calculando os parâmetros baseados na viscosidade

Para o cálculo dos parâmetros baseados na viscosidade (Equações (4.9) e (4.10)), utilizou-se uma abordagem semelhante à apresentada na subseção anterior e com as mesmas incertezas. Cada conjunto de dados sorteado continha um valor de T_I , e com esse valor e a equação VFTH (Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse) [60], [62], [144] para cada vidro, calcularam-se os valores de $\eta(0,94T_I)/T_I^2$ e $\eta(T_I)/T_I^2$ (*Jezica*).

Fazendo isso para todos os 100.000 conjuntos de dados gerados, obteve-se uma distribuição dos parâmetros. A média e os valores dos 5° e 95° percentis dessa distribuição foram utilizados como limite central, inferior e superior no gráfico, respectivamente.

4.2.5 Análise estatística

Para verificar a validade do parâmetro da Equação (4.7), foi utilizado um teste de hipótese estatística para avaliar se o logaritmo da taxa de resfriamento crítico experimental e o logaritmo deste parâmetro são linearmente correlacionados.

Em relação aos parâmetros derivados (Equações (4.9) e (4.10)), foram utilizados dois testes estatísticos de hipóteses: um para verificar se existe uma relação monotônica entre esses parâmetros e as taxas críticas de resfriamento

calculadas; e outro para verificar se existe uma correlação linear entre o **logaritmo** dos parâmetros e o **logaritmo** da taxa de resfriamento crítico.

O primeiro teste de hipóteses utilizou o coeficiente de Spearman [145] entre os parâmetros e R_c para cada conjunto de dados gerado na seção 4.2.3. Nesse caso a hipótese nula é não existir relação monotônica entre as variáveis, e a hipótese alternativa é existência de relação monotônica entre as variáveis. O segundo teste de hipóteses foi feito calculando o coeficiente de correlação de Pearson entre o **logaritmo** dos parâmetros e o **logaritmo** de R_c para cada conjunto de dados gerado na Seção 4.2.3. A hipótese alternativa neste caso é a existência de uma relação linear entre as variáveis.

Com os procedimentos descritos, obteve-se uma distribuição do coeficiente de Spearman e outra distribuição do coeficiente Pearson. Todos os testes foram realizados com nível de significância de 95%, o que significa que não se pode rejeitar a hipótese alternativa (relação monotônica no primeiro caso, e linear no segundo) se o valor de p do teste for menor que 0,05.

4.3 Parâmetros de GS como estimadores de GFA

Nesta etapa do estudo, os parâmetros baseados em temperaturas características dos vidros são analisados quanto a sua capacidade de estimar a habilidade de formação de vidros. A maioria dos parâmetros apresentados na seção 2.5, como anteriormente mencionado, foi deduzida originalmente como parâmetros de GFA (exceto K_s , ΔT_x , H' , ΔT_g , K_w , K_{w2} e K_M). Entretanto, todos os parâmetros apresentados dependem de propriedades determinadas durante o aquecimento de pó ou pedaços de um vidro já obtido e, portanto, são considerados parâmetros de estabilidade vítrea. O parâmetro proposto na seção anterior, o *Jezica*, é a única exceção, sendo a única equação que pode estimar fenomenologicamente a GFA, sem acessar nenhuma propriedade que precisaria do vidro para ser medida. Este parâmetro também foi incluído nesta etapa, para os conjuntos em que dados de viscosidade estavam disponíveis.

Estudos analisando a correlação entre os parâmetros de GS e a GFA de vidros óxidos foram realizados no passado [33]–[35], porém incluíram apenas poucos vidros, na maioria silicatos, e basearam-se em taxas de resfriamento

crítica determinadas apenas por um método. Além disso, somente análises de correlação simples foram realizadas, sem um tratamento estatístico mais robusto.

4.3.1 Determinação de R_c (1/GFA)

Neste trabalho, analisaram-se quatro diferentes métodos para determinar a R_c foram empregados: (1) via TTT por nucleação heterogênea superficial e (2) nucleação homogênea, (3) pelo método de Colmenero e Barandiarán (dados coletados) e (4) determinadas experimentalmente, via forno de ADL (levitação aerodinâmica do inglês *Aerodynamic Levitation*). Os métodos empregados são totalmente diferentes e, portanto, deram origem a quatro conjunto de dados que foram analisados separadamente. Os vidros incluídos nestes conjuntos incluem boratos, germania, silicatos e aluminatos, com temperaturas *liquidus* diferindo mais de 1000 K.

Os métodos estatísticos utilizados e os detalhes dos procedimentos para determinação de R_c são detalhados nas subseções seguintes.

4.3.1.1 TTT para nucleação heterogênea superficial

As taxas de resfriamento críticas R_c ($R_c \propto 1/GFA$), foram determinadas da mesma maneira descrita na subseção 4.2.3, isto é, os dados utilizados para o cálculo foram sorteados de distribuições normais de U_{max} , T_i , N_s , e $T(U_{max})$. Uma R_c foi calculada para cada conjunto de dados sorteados utilizando as Equações (2.18) e (2.19). Os detalhes sobre o procedimento para sorteio dos dados são descritos em 4.3.2.

4.3.1.2 TTT para nucleação homogênea

Para o caso da TTT considerando a nucleação homogênea a simplificação realizada no item 4.3.1.1 não é possível, pois a temperatura do

nariz não é conhecida. Neste caso, a Equação (2.17) foi utilizada, e a T_n e o t_n para cálculo da R_c foram retirados diretamente da TTT em forma de gráfico.

Para a construção do diagrama TTT, os dados de nucleação e crescimento coletados na literatura foram ajustados aos modelos apresentados na seção 2.3. A curva TTT foi então calculada a partir da Equação (2.17), considerando $X_V = 10^{-2}$. A R_c foi determinada pela Equação (2.19).

Infelizmente, o método utilizado para determinação da faixa de variação da R_c por nucleação heterogênea superficial não pôde ser aplicado aqui, por se desconhecer os desvios em $I(T_n)$ e $U(T_n)$ (determinados pelo ajuste dos modelos de nucleação e crescimento). Como nessa situação a nucleação depende apenas do material e não depende da natureza da superfície, estima-se que o desvio associado a esta situação seja inferior ao observado quando se considera nucleação heterogênea superficial. Desta forma, atribuiu-se um erro arbitrário de 20% para as R_c determinadas nesta tese, para que os métodos estatísticos descritos em 4.3.2 fossem aplicados.

4.3.1.3 R_c via levitação aerodinâmica (ADL)

Uma descrição detalhada do equipamento de levitação aerodinâmica é dada em 4.4.1.9. Aqui, o método utilizado para determinação da taxa crítica de resfriamento utilizando o forno ADL é descrito.

Uma medida direta da taxa de resfriamento crítica é realizada a partir da coleta da curva de resfriamento (temperatura vs tempo), e a verificação (ou não) de pico de recalescência indicando cristalização. A taxa de resfriamento é controlada pelo decaimento da potência do laser.

A primeira etapa é a **calibração do pirômetro** que afere a temperatura da esfera em levitação. O fenômeno ótico utilizado pelo pirômetro é regido pela Equação (4.11),

$$\frac{P}{A} = \varepsilon \sigma_{SB} (T^4 - T_R^4), \quad (4.11)$$

Onde P/A é a potência irradiada por área, ε é o coeficiente de emissividade, σ_{SB} é a constante de Stefan-Boltzmann, T é temperatura da esfera em levitação, e T_R a temperatura do ambiente.

A calibração do pirômetro é realizada a partir do coeficiente de emissividade do material. Para determiná-lo é necessário registrar a cristalização total ou quase total de uma composição estequiométrica, que apresenta o comportamento ilustrado na **Figura 4.3**.

Uma composição estequiométrica dos sistemas estudados foi submetida à levitação e o coeficiente de emissividade foi ajustado até que a temperatura de recalescência medida coincidisse com a temperatura de fusão do material.

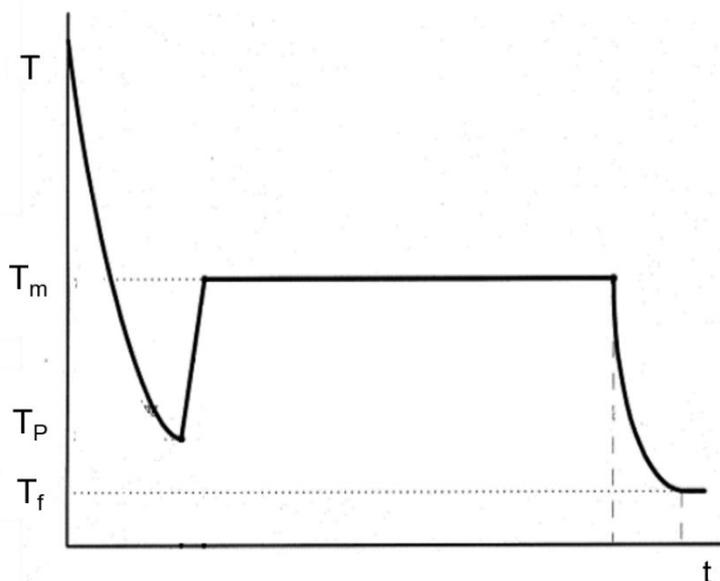


Figura 4.3. Temperatura vs tempo de uma esfera de composição estequiométrica que cristaliza em levitação. T_m é a temperatura de fusão, T_P é a temperatura de início de cristalização e T_f é a temperatura final da amostra.

Apenas as composições $Al_2O_3-50SrO$ e $SiO_2-67MgO$ apresentaram o comportamento ilustrado na **Figura 4.3**. O coeficiente de emissividade determinado para a composição $Al_2O_3-50SrO$ ($\varepsilon \sim 0,65$) foi utilizado para todos os aluminatos e o determinado para $SiO_2-67MgO$ ($\varepsilon \sim 0,85$) foi usado para todos os silicatos. Uma análise verificou que a consideração de um erro de 0,20 no coeficiente de emissividade causa um erro menor que 3% na determinação da

taxa de resfriamento pelo método utilizado. Como as substâncias são semelhantes, estima-se que o erro causado pela inserção do mesmo ε para todos os vidros de um mesmo sistema corresponda a um erro inferior a 3%.

Após a calibração, amostras com massas entre 14-20 mg foram submetidas ao forno ADL e resfriadas a diferentes taxas. A potência do laser foi aumentada até que as esferas fossem totalmente fundidas ($\sim 1,1T_i$) e houvesse eliminação de bolhas, depois foram resfriadas controladamente.

O controle da velocidade de resfriamento foi realizado indiretamente pelo decaimento da potência do laser, que ocorre a cada ~ 20 ms. Um decaimento de 5, por exemplo, significa uma redução de 5 pontos percentuais da potência do laser a cada ~ 20 ms. Resfriamentos “padrões” com decaimento total (desligar o laser), de 10, 5, 1, 0,5, 0,1, 0,05, 0,01, 0,005, 0,001, 0,0005 e 0,0001 foram realizados 5 vezes cada, nesta sequência. Quando a cristalização era observada, decaimentos entre os “padrões” foram realizados para determinar com maior precisão a R_c . O procedimento foi realizado em ao menos duas amostras da mesma composição.

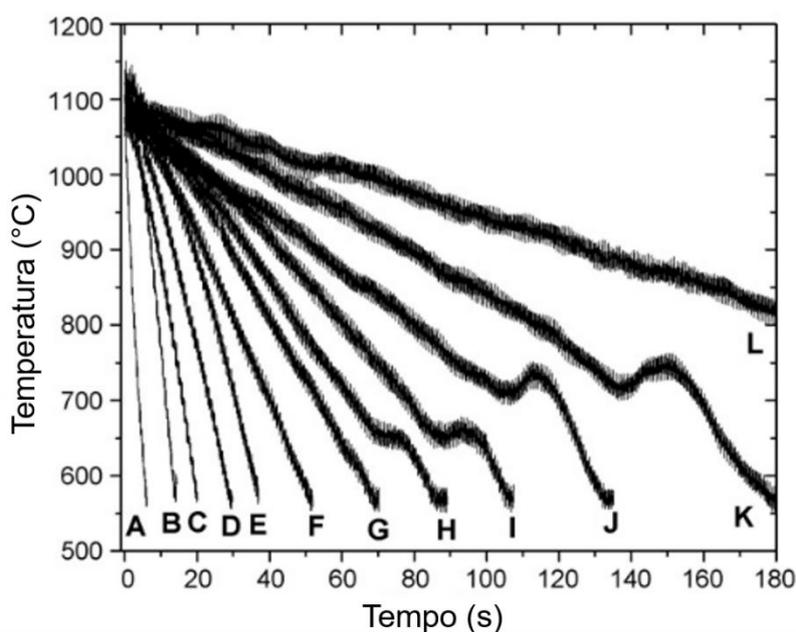


Figura 4.4. Exemplos de curvas de resfriamento para uma mesma amostra. A cristalização foi observada a partir da curva G (pequena recallescência não visível nesta escala) [93].

A **Figura 4.4** ilustra o comportamento esperado das curvas de resfriamento. A cristalização ocorre a partir da curva G, cujo pico de recalescência não pode ser observado nessa escala. A taxa de resfriamento crítica está, portanto, entre as curvas F e G.

As curvas temperatura vs tempo extraídas do software foram analisadas individualmente para cada amostra. A taxa de resfriamento de cada curva foi calculada a partir da Equação (4.12),

$$R = \frac{T_i - T_f}{t_f - t_i}, \quad (4.12)$$

onde T_i é a temperatura inicial de resfriamento (aproximadamente T_I), T_f é a temperatura final considerada (aproximadamente T_P) e t_f e t_i são os tempos registrados nas respectivas temperaturas.

Para as amostras estudadas neste trabalho, considerou-se taxa de resfriamento crítica a média entre as taxas de resfriamento das curvas equivalentes a F e G na **Figura 4.4**. Como cada taxa de resfriamento foi realizada 5 vezes, considerou-se amostra cristalizada para taxas de resfriamento em que a cristalização ocorreu em pelo menos 2 eventos. A R_c foi determinada pela Equação (4.13), onde R_F é a taxa de resfriamento calculada pela Equação (4.12) em que não foi observada cristalização, e R_G é a maior taxa de resfriamento em que a cristalização foi observada.

$$R_c = \frac{\frac{\sum_{n=1}^5 R_{Fn}}{n} + \frac{\sum_{n=1}^5 R_{Gn}}{n}}{2} \quad (4.13)$$

4.3.2 Métodos estatísticos

Para a determinação dos parâmetros que melhor preveem (estatisticamente) a GFA utilizou-se o método de *bootstrapping* [146]–[148], que é um método bastante difundido em diversas áreas de pesquisa, e o teste estatístico de Wilcoxon. O procedimento para análise foi dividido em cinco etapas: reamostragem, adição de ruído, cálculo, correlação e previsão. Uma

esquemática é apresentada na **Figura 4.5**. As etapas foram realizadas no *software* Python, pelo Dr. Daniel R. Cassar*.

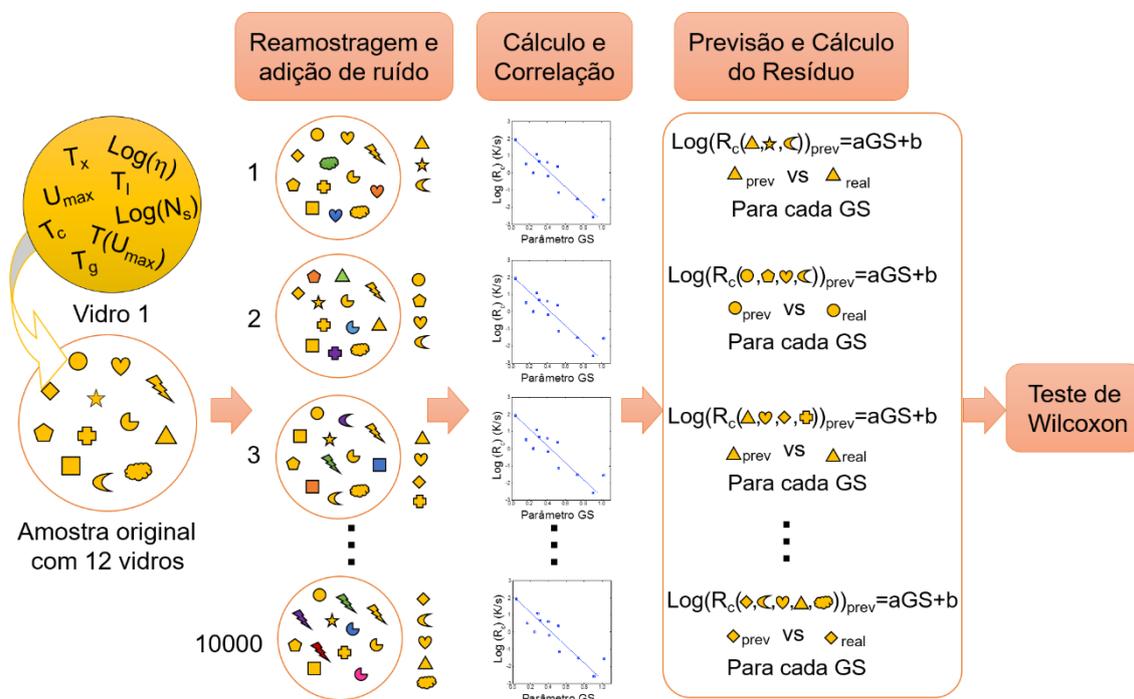


Figura 4.5. Representação esquemática do método estatístico utilizado para análise dos parâmetros de GS. Vide explicação no texto.

A *reamostragem* foi o processo de criação de uma “amostra de *bootstrap*” (AB) a partir de uma amostragem aleatória de um conjunto de dados original com reposição. Isso significa que após sortear um vidro do conjunto de dados, ele volta para o conjunto e pode ser sorteado mais vezes. Uma restrição da “amostra de *bootstrap*” é que ela tem o mesmo tamanho da amostra original. A amostra ilustrada na **Figura 4.5**, por exemplo, contém 12 vidros, então o tamanho da amostra de *bootstrap* será 12. Devido à natureza aleatória da amostragem, a AB será, na maioria das vezes, diferente do conjunto original, e alguns vidros não farão parte de AB. Esses vidros são os “vidros não selecionados”. Esse processo é representado na **Figura 4.5** pelos círculos contendo 12 formas, cada forma representa um vidro, e algumas formas se repetem no mesmo círculo. Os vidros não selecionados estão fora da amostra de *bootstrap*.

* https://github.com/drcassar/supp_code_glass_stability

A *adição de ruído* foi o processo de simular a incerteza das medidas experimentais. Cada entrada na AB e cada vidro não selecionado incorporam uma quantidade aleatória de ruído na reamostragem. O ruído pode ser absoluto, onde um valor sorteado de uma distribuição normal com média zero e desvio padrão especificado na **Tabela 4.1** é adicionado à informação; ou relativo, no qual um valor sorteado de uma distribuição normal com média 1 e desvio padrão especificado na **Tabela 4.1** é multiplicado pela informação. Somente os valores de T_{max} (utilizados para o cálculo de R_c via TTT por nucleação heterogênea superficial) precisaram de intervenção manual, já que o erro associado à T_{max} pode resultar em valores superiores a T_I , o que é impossível termodinamicamente. Desvios que resultaram em $T_{max} > T_I$ foram novamente sorteados da distribuição. Na **Figura 4.5**, a adição de ruído é representada por formas com diferentes cores na amostra de *bootstrap* - mesmo que um vidro apareça mais de uma vez, ele não necessariamente apresentará o mesmo valor de T_g , T_x , T_c , T_I e das outras variáveis.

Tabela 4.1. Tipo, media e desvio padrão do ruído adicionado às informações utilizadas durante a amostragem de *bootstrap*. Ruídos absolutos foram adicionados à informação e ruídos relativos foram multiplicados por ela.

Informação	Tipo de ruído	Média	Desvio padrão
T_g	Absoluto	0	5
T_I	Absoluto	0	5
T_c	Absoluto	0	8
T_x	Absoluto	0	8
T_{Umax}	Absoluto	0	8
U_{max}	Relativo	1	0,02
$\log_{10}(N_s)$	Absoluto	0	1
$\log_{10}(\eta)$	Absoluto	0	0,2
R_c levitação	Absoluto	0	individual
R_c C&B	Absoluto	0	individual
R_c TTT-homo	Relativo	1	0,2

Para os conjuntos em que o desvio em R_c foi determinado para cada vidro, o valor de R_c foi sorteado de uma distribuição normal que tem como média a R_c informada e como desvio padrão o erro informado. Este foi o caso do conjunto de dados de R_c coletados e o conjunto de dados com R_c determinada experimentalmente em forno ADL. Os erros de R_c são apresentados nos resultados.

A etapa de *cálculo* foi o processo de computar os parâmetros de GS para os vidros presentes na amostra de *bootstrap* e também para os vidros não selecionados. Os parâmetros de GS foram apresentados na seção 2.5. A viscosidade na temperatura *liquidus* somente foi utilizada para calcular o parâmetro *Jezica* (Equação (2.4)). Para a R_c calculada considerando nucleação heterogênea superficial, utilizou-se o mesmo procedimento descrito na seção 4.2.3: Utilizou-se fração cristalizada $X_S = 10^{-2}$ e $N_S = 10^3 \text{ m}^{-2}$.

Após o cálculo dos parâmetros foram realizadas regressões lineares entre cada GS e R_c calculadas utilizando a amostra de *bootstrap*, e o coeficiente de correlação R^2 foi determinado. Uma regressão linear para cada parâmetro GS foi obtida considerando o parâmetro GS como variável independente e $\log(R_c)$ como variável dependente. O $\log(R_c)$ foi considerado como variável dependente para que a comparação da capacidade de previsão de R_c dos parâmetros fosse possível. Desta forma, foram obtidas 36 equações lineares para cada amostra de *bootstrap*, referente aos 36 parâmetros de GS (nos casos em que *Jezica* foi incluído).

A última etapa do processo foi a *previsão*. As equações lineares obtidas para cada parâmetro de GS foram utilizadas para prever o $\log(R_c)$ dos vidros não selecionados para aquela amostra de *bootstrap*. Com o $\log(R_c)$ previsto a partir da equação linear e o $\log(R_c)$ “real” para os vidros não selecionadas (determinado pelos diferentes métodos já abordados), pôde-se calcular o resíduo absoluto da previsão de cada parâmetro, que é a diferença absoluta entre o $\log(R_c)$ previsto e o “real”.

Os cinco passos descritos acima foram repetidos 10000 vezes, e todas as vezes os resíduos absolutos e o coeficiente de correlação para cada parâmetro

foram armazenados em uma lista individual, i.e., ao final, cada parâmetro teve sua própria lista de coeficientes de correlação e sua própria lista de resíduos absolutos.

Com a lista de coeficientes de correlação determinou-se a mediana de R^2 para cada parâmetro. Com a lista de resíduos, pôde-se testar quais parâmetros apresentaram o menor resíduo absoluto de log (R_c), ou seja, quais parâmetros apresentam o maior poder de predição de R_c . Para tal, o método de Wilcoxon foi utilizado, com uma confiança estatística de 99%. Este teste é feito com pares de parâmetros de GS. Primeiro uma hipótese nula testou se a diferença entre o resíduo absoluto do par de parâmetros tem uma distribuição ao redor do zero. Uma distribuição ao redor do zero significa que não há diferença estatística entre o poder de predição dos dois parâmetros analisados (a análise é feita em pares). Se não se pode rejeitar a hipótese nula, então não se pode afirmar que há uma diferença estatística na previsão de log (R_c) para o par de parâmetros considerado. No caso de a hipótese nula ser rejeitada, então o teste de Wilcoxon é realizado novamente, analisando a hipótese alternativa de que os resíduos absolutos de um dos parâmetros GS é menor que o do outro. Realizando este teste para cada par de parâmetros, pode-se determinar qual é o melhor parâmetro baseado no número de “vitórias” que ele obteve.

O resultado deste teste é uma tabela com a classificação dos parâmetros, de melhor para pior capacidade de previsão. O procedimento descrito acima foi realizado para quatro diferentes conjuntos de dados e, portanto, quatro tabelas foram obtidas.

4.4 Análise do efeito dos modificadores de rede na GS

O efeito dos óxidos alcalinos (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O e Cs_2O) e alcalinos terrosos (MgO , CaO , SrO e BaO), que são modificadores de rede vítrea, em sistemas formadores de vidro foram estudados a partir dos parâmetros de GS. Para tal, as temperaturas características dos vidros binários (óxido formador + óxido modificador) foram coletadas utilizando a base de dados SciGlass® v.7.11,

como abordado na seção 4.1. Os sistemas formadores de vidro estudados foram: Al_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 e TeO_2 .

4.4.1 Produção de novos vidros

Após a coleta de dados, algumas composições chave para análise do efeito dos modificadores de rede não apresentavam dados das temperaturas características do vidro reportadas ou, as análises foram realizadas em condições em que a comparação com as outras não era possível.

Estas composições foram produzidas neste trabalho utilizando diferentes métodos, devido à peculiaridade de cada composição. Um fluxograma dos processos de fabricação utilizados é apresentado na **Figura 4.6**.

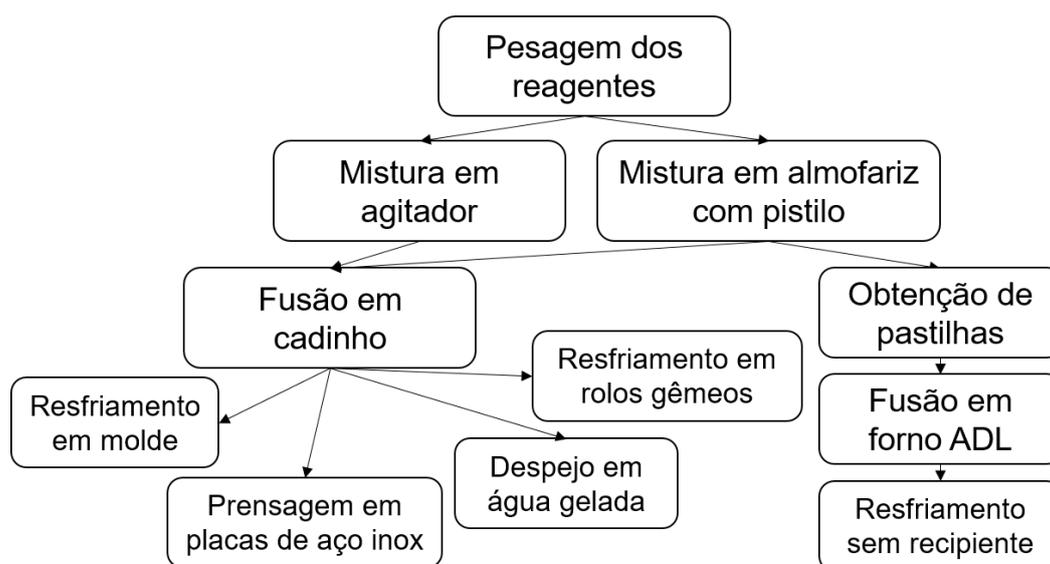


Figura 4.6. Fluxograma das etapas de produção dos vidros.

Os vidros germanatos e silicatos foram preparados no LaMaV (UFSCar). O forno mufla disponível no LaMaV possui um limite máximo de temperatura de 1550°C . Os silicatos com temperatura de fusão acima desse limite foram produzidos no Laboratório de Materiais Vítreos, na Universidade de Tóquio, Japão, utilizando o forno de levitação aerodinâmica (ADL) (detalhado em 4.4.1.8). Estes silicatos serão citados a partir daqui como “silicatos de alta temperatura”. Os vidros aluminatos também foram preparados no Japão,

utilizando o forno ADL, parte pela Dr. Yuko Nakatsuka e pelo Prof Hiroyuki Inoue, e em parte pela autora.

Os boratos foram preparados por Hayley Austin e Prof. Steve Feller, no Coe College, Cedar Rapids, EUA. O TeO_2 puro foi preparado Bruno Vallim, também no Coe College. Os teluritos modificados foram preparados pelo Prof. Danilo Manzani, na Universidade Estadual de Londrina (UEL), Brasil.

4.4.1.1 Pesagem dos reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: Li_2CO_3 (Sigma Aldrich, 99,0%; Oregon Labware, 99,99%), Na_2CO_3 (Fischer Chemical, 99,5%, Sigma Aldrich, 99,5%), K_2CO_3 (Fischer Chemical, 99,9%; Sigma Aldrich, 99,0%; Merck 99.0%), Rb_2CO_3 (Sigma Aldrich, 99.0%), Cs_2CO_3 (Sigma Aldrich, 99.0%; Alpha Aesar, 99,0%), MgO (Sigma Aldrich, 99,0%; Wako, 99,9%), CaCO_3 (JT Baker, 99,5%; Wako, 99,5%; Merck, 99,0%), SrCO_3 (Alfa Aesar, 99%; Wako, 99,9%; Sigma Aldrich, 98,0%), BaCO_3 (Sigma Aldrich, 99,0%; Wako, 99,9%), SiO_2 (Zetasil, 99,99%), TeO_2 (Prichem, 99,99%), Al_2O_3 (High Purity Chemicals, 99,99%), GeO_2 (Alfa Aesar, 99,99%), H_3BO_3 (Wako, 99,5%) e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Sigma Aldrich, 98,0%).

Os reagentes secos em estufa a $\sim 110^\circ\text{C}$ foram pesados nas proporções para obtenção das estequiometrias desejadas. Para amostras preparadas em quantidade de 20 g (silicatos de baixa T_1), a balança utilizada possui precisão de 0,001g. Para as outras amostras, uma balança com precisão de 0,0001g foi utilizada. Foram preparados 20 g de cada silicato, 6 g de cada borato, 5 g de cada germanato, 3 g de teluritos, 2 g de cada aluminato e de cada silicato de alta temperatura. Em seguida, o material seguiu para etapa de mistura.

4.4.1.2 Mistura dos reagentes

Os pós para as composições de silicatos e germanatos foram misturados dentro de recipientes cilíndricos plásticos, em um misturador disponível no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar, durante, no mínimo, 4 h. Os pós de boratos e teluritos foram misturados no próprio cadinho

utilizado na fusão. Os fosfatos, aluminatos e silicatos de alta T_f foram misturados em almofariz e pistilo, com acetona, por no mínimo 10 min.

4.4.1.3 Fusão em cadinho

A fusão para todos os vidros binários, exceto silicatos de alta temperatura e aluminatos, foi realizada em cadinho de platina (ou ouro, no caso dos boratos) em forno. Os cadinhos contendo boratos e teluritos foram levados diretamente ao forno. A segunda etapa de aquecimento e o resfriamento dos boratos de sódio foi realizada dentro de uma *glove box*. No caso de fosfatos, germanatos e silicatos, os pós misturados foram adicionados pouco a pouco no cadinho para a liberação dos gases, e em seguida a temperatura foi elevada até a temperatura final de fusão. A temperatura final de fusão é em torno de 50 a 100°C acima da T_f reportada nos diagramas de equilíbrio de fase. As informações da etapa de fusão para cada vidro são apresentadas no APÊNDICE B.

4.4.1.4 Resfriamento em molde

Os reagentes já bem misturados foram fundidos em cadinho de platina, em forno elétrico, e vertidos em moldes metálicos. Esse método só pode ser aplicado para bons formadores de vidro, pois possui uma taxa de resfriamento baixa. Os vidros fosfatos foram resfriados em moldes com dimensão de aproximadamente 4 x 4 x 1 cm³.

4.4.1.5 Resfriamento por prensagem de placas metálicas (*splat cooling*)

Composições mais relutantes em vitrificar foram vertidas em pequenas porções sobre uma superfície metálica à temperatura ambiente. Em seguida, uma placa de aço inox era pressionada sobre o vidro para acelerar o resfriamento (em inglês o processo chama-se *splat cooling*). Como produto final, tem-se discos de vidro com aproximadamente um milímetro de espessura. A taxa de resfriamento com este método pode chegar a 10⁵ K/s [85]. Esse método foi empregado para os silicatos, germanatos e a maioria dos teluritos.

4.4.1.6 Resfriamento em água gelada

Amostras de teluritos que devitrificaram no resfriamento por prensagem de placas foram vertidas diretamente em água gelada. O intuito desse método é aplicar uma maior variação de temperatura e utilizar um meio com maior difusividade térmica para acelerar a dissipação de calor do fundido. Com este método, obtém-se cacos de vidro, ou o chamado material “fritado”.

4.4.1.7 Resfriamento em rolos gêmeos

A técnica de resfriamento em rolos gêmeos (*twin-roller quenching* em inglês) permite a obtenção de composições com alta taxa de resfriamento crítica, já que apresenta um resfriamento mais rápido do que os outros métodos aqui citados. A técnica consiste em resfriar pequenas gotas de líquido fundido entre dois rolos metálicos que se mantêm girando. A distância entre os rolos é variável, possibilitando controlar a espessura da amostra resfriada e assim a taxa de resfriamento. Com o método também é possível controlar a atmosfera de fusão/resfriamento, utilizando um gás inerte, que é importante para certas composições altamente higroscópicas, no caso deste trabalho, foram os boratos de sódio.



Figura 4.7. Equipamento para *roller quenching* nas dependências do *Coe College*, Cedar Rapids, Iowa, EUA.

4.4.1.8 Obtenção de pastilhas e fusão em forno de levitação aerodinâmica

Devido à alta T_f e propensão à cristalização, alguns vidros foram obtidos por fusão a LASER em forno de levitação aerodinâmica. O equipamento foi utilizado no Laboratório de Materiais Vítreos, na Universidade de Tóquio.

As amostras precisam estar compactas para serem levitadas. Dessa forma, os pós obtidos na etapa 4.4.1.2 foram prensados, para obtenção de uma pastilha de aproximadamente 1 cm de diâmetro. Em seguida elas foram sinterizadas a 1100 °C durante 12 h. As amostras foram quebradas e os pedaços com ~20 mg foram levados ao forno (**Figura 4.8**).



Figura 4.8. Pastilha sinterizada quebrada. As setas apontam as amostras potenciais para levitação.

No método, as amostras são levitadas por um fluxo de CO_2 e fundidas utilizando um laser de 100 W, atingindo temperaturas de até 2300 °C. O fundido é rapidamente resfriado a uma taxa de aproximadamente $1000 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ para esferas de 20 mg. Além de atingir altas temperaturas de fusão, o método de levitação permite que o resfriamento ocorra inicialmente sem contato com nenhuma superfície sólida, minimizando a nucleação heterogênea superficial. Na **Figura 4.9** são apresentados uma foto do equipamento no Japão, onde as amostras foram produzidas, e um esquema do equipamento, mostrando todos os seus componentes.

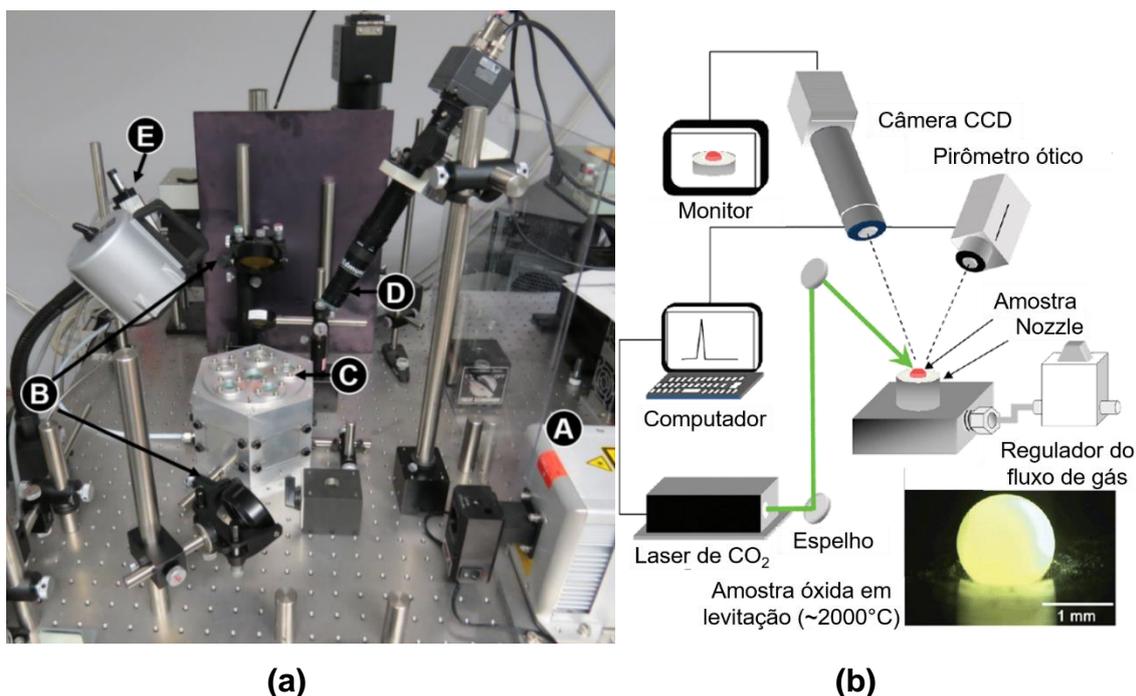


Figura 4.9. Equipamento de fusão por levitação (a) Foto do equipamento disponível nas instalações do Departamento de Ciências de Materiais e Ambientais, da Universidade de Tóquio. (A) Fonte de laser CO₂, (B) Espelhos colimadores, (C) Câmara de levitação, (D) Câmera CCD, (E) Pirômetro; e (b) esquema do sistema de levitação e foto de amostra em levitação [149].

4.4.2 Análises térmicas

As amostras foram submetidas a análises térmicas diferenciais (ATD) para determinação das temperaturas características de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x) e pico de cristalização (T_c) e, para quando indisponível, temperatura *liquidus* (T_l). Os pontos onde as informações foram extraídas estão demonstrados na **Figura 2.16**. Foram analisadas amostras monolíticas, cujas superfícies foram preparadas com lixa 400 mesh, para que o número de sítios por área seja equivalente para as diferentes amostras; e amostras em pó, peneiradas entre malhas 32 e 60 μm . A condição de análise é citada nos resultados. As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de 10 K/min no caso dos boratos e 20 K/min para todas as outras amostras, até a temperatura próxima da fusão completa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Novo parâmetro para previsão de habilidade de formação de vidro

Nesta seção são discutidos os resultados dos procedimentos descritos em 4.2, onde parâmetros para estimar a GFA foram sugeridos. Todos os dados utilizados para os cálculos desta sessão estão disponíveis no APÊNDICE C.

5.1.1 Nucleação homogênea versus heterogênea superficial

A **Figura 5.1** ilustra as curvas TTT para anortita, formador de vidro com a menor taxa máxima de nucleação já medida ($\sim 10^2 \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), e fresnoíta, formador de vidro óxido com a maior taxa de nucleação conhecida ($\sim 10^{17} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$). A diferença entre as máximas taxas de nucleação destes vidros é de 15 ordens de grandeza. Mesmo com uma pequena densidade de núcleos superficiais, o nariz da curva TTT para nucleação superficial heterogênea leva a tempos mais curtos comparada à curva TTT de nucleação homogênea. O número de sítios superficiais N_s equivalente para que a mesma taxa crítica de resfriamento seja observada para as duas condições de nucleação seria entre 10^{-2} e 10^{-1} sites/ m^2 para os vidros anortita e fresnoíta, respectivamente.

Esta diferença entre os dois modos de nucleação é porque a nucleação heterogênea ocorre em sítios já existentes na superfície, que estão disponíveis para crescimento de cristais para todo o intervalo abaixo de T_i , inclusive quando as taxas de crescimento são máximas. Esta análise reforça a abordagem para cálculo de R_c considerando nucleação heterogênea superficial para vidros óxidos porque: 1) já é bem aceito que a maioria dos formadores de vidro não exibem nucleação homogênea mensurável; e 2) mesmo para fresnoíta, o formador de vidro óxido com as maiores taxas de nucleação homogênea conhecida, a nucleação heterogênea superficial domina a R_c . No entanto, é importante enfatizar que este cenário pode ser diferente para materiais com taxas de nucleação interna extremamente altas, como líquidos de Lenard-Jones, metais puros, líquidos iônicos e algumas ligas metálicas ($I(T_{\max}) \sim 10^{30} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)[150].

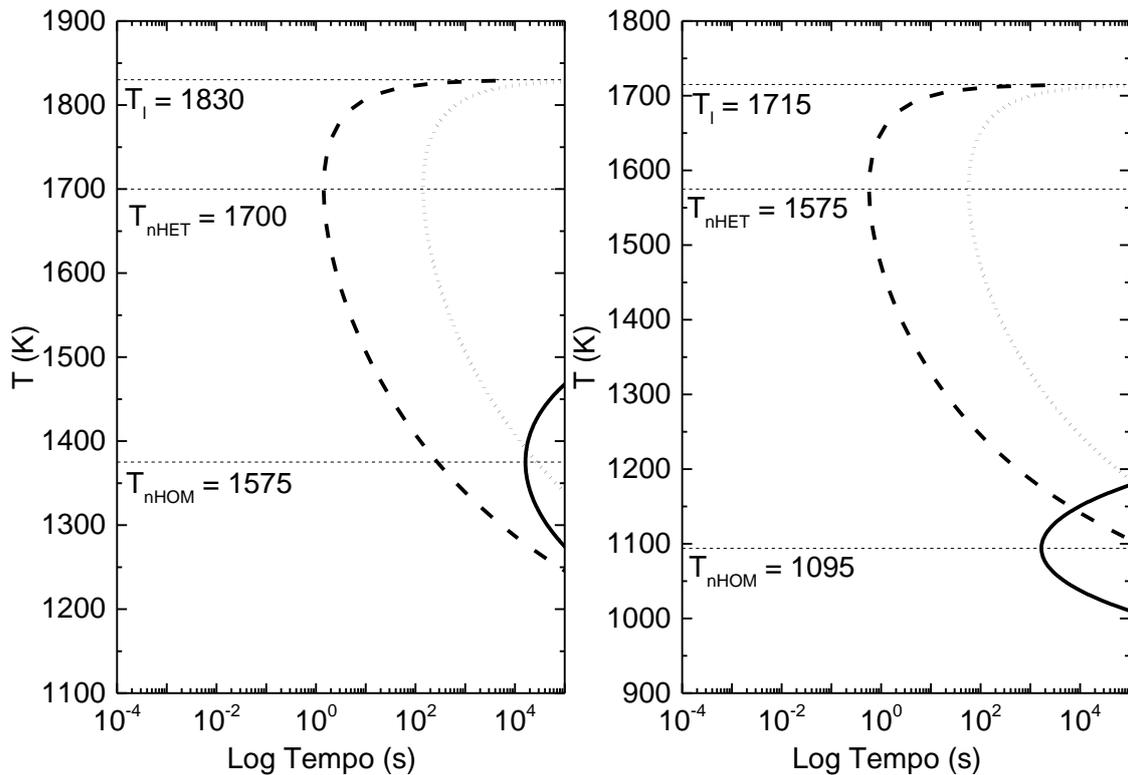


Figura 5.1. Temperatura *versus* tempo em escala log: curvas TTT para anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (esquerda), e fresnoíta ($2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$) (direita) considerando X_S e $X_V = 10^{-2}$. Nucleação homogênea (—). Nucleação superficial heterogênea para $N_S=10^5$ (- - -) e $N_S=10^1\text{m}^{-2}$ (.....). Apesar de os tempos nos narizes parecerem estar próximos uns dos outros, é importante relembrar que a escala de tempo é logarítmica.

5.1.2 Parâmetro “mãe” $\text{GFA} \propto [\text{U}(\text{T}_{\text{max}}) \cdot \text{T}_i]^{-1}$

A Figura 5.2 ilustra o teste da Equação (4.2) que é o parâmetro $[\text{U}(\text{T}_{\text{max}})\text{T}_i]$ *versus* taxas de resfriamento crítica medidas experimentalmente. Todos os sete pontos [19], [24] são de vidros silicatos binários, onde LS_2 , NS_2 e KS_2 são estequiométricos, e LS_3 e NS_3 são não estequiométricos. É visível que as R_c 's reportada por diferentes autores apresentam valores distintos. A R_c do vidro NS_2 , por exemplo, difere mais de uma ordem de magnitude, evidenciando as dificuldades em medir essa propriedade. De qualquer modo, estes dados foram muito úteis para ilustrar as incertezas típicas.

Apesar da escassez de dados experimentais para R_c , os dados apresentados por meio da **Figura 5.2** indicam uma correlação linear entre R_c e o parâmetro $[\text{U}(\text{T}_{\text{max}})\text{T}_i]$. Para confirmar essa suposição, uma regressão linear

com coeficiente linear igual a 1 teria que se ajustar aos dados. O pequeno valor de p de 4×10^{-3} indica que nós não podemos rejeitar a hipótese que R_c é proporcional a $[U(T_{\max}) \cdot T_l]$, com boa confiança estatística. O intercepto da linha de tendência é $-1,6 \pm 0,1 \text{ m}^{-1}$, que retorna para uma densidade média de sítios na superfície de 10^0 - 10^3 por m^2 para um X_s de 10^{-6} - 10^{-2} . Este valor de N_s é a mesma densidade de sítios reportada para superfícies fraturadas e polidas [143].

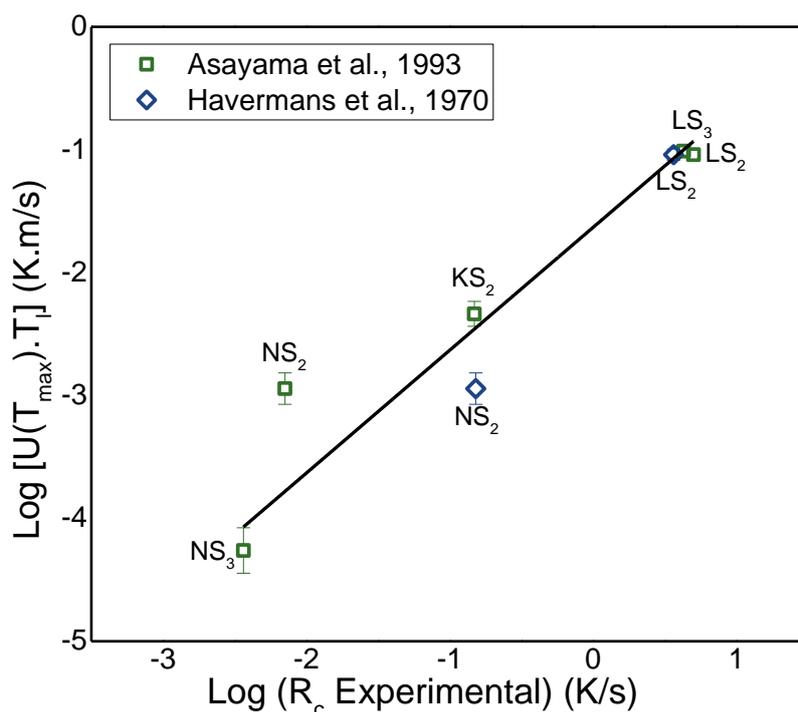


Figura 5.2. O parâmetro “mãe” $[U(T_{\max}) \cdot T_l]$ versus taxas críticas de resfriamento, R_c , determinadas por resfriamento contínuo. Dados experimentais de R_c para os vidros LS₂: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, LS₃: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, NS₂: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, NS₃: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, KS₂: $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. As barras de erro verticais foram calculadas considerando um erro de 5 K em T_l e 10% em $U(T_{\max})$. Os erros de R_c experimental (eixo horizontal) não foram informados na literatura, mas eles podem facilmente chegar a uma ordem de magnitude, como observado para o NS₂.

5.1.3 Discussão sobre os modelos de crescimento e $\eta(0,94T_l)/T_l^2$

Devido à falta de dados experimentais de velocidades máximas de crescimento ($U(T_{\max})$) para a maioria dos vidros, utilizou-se o modelo de crescimento SD para deduzir o parâmetro $\eta(0,94T_l)/T_l^2$ e estimar a GFA. Nesta

seção a sensibilidade dessa dedução em relação aos modelos de cristalização é analisada. Na **Figura 5.3**, o parâmetro $\eta(0,94T_l)/T_l^2$ é analisado para vidros estequiométricos, para os quais há dados de velocidade de crescimento suficientes para possibilitar inferências sobre o modelo de crescimento. Os modelos de crescimento atribuídos para cada vidro são identificados no gráfico. É importante enfatizar que é difícil diferenciar os mecanismos de crescimento 2D e SD, porque, em muitas situações, os dois modelos se ajustam aos dados experimentais de modo muito similar. Os pontos identificados como mecanismo de crescimento SD na **Figura 5.3** foram atribuídos a este modelo porque eles mostraram um melhor ajuste, mas esses resultados ainda são discutidos na literatura [132], [141], [151].

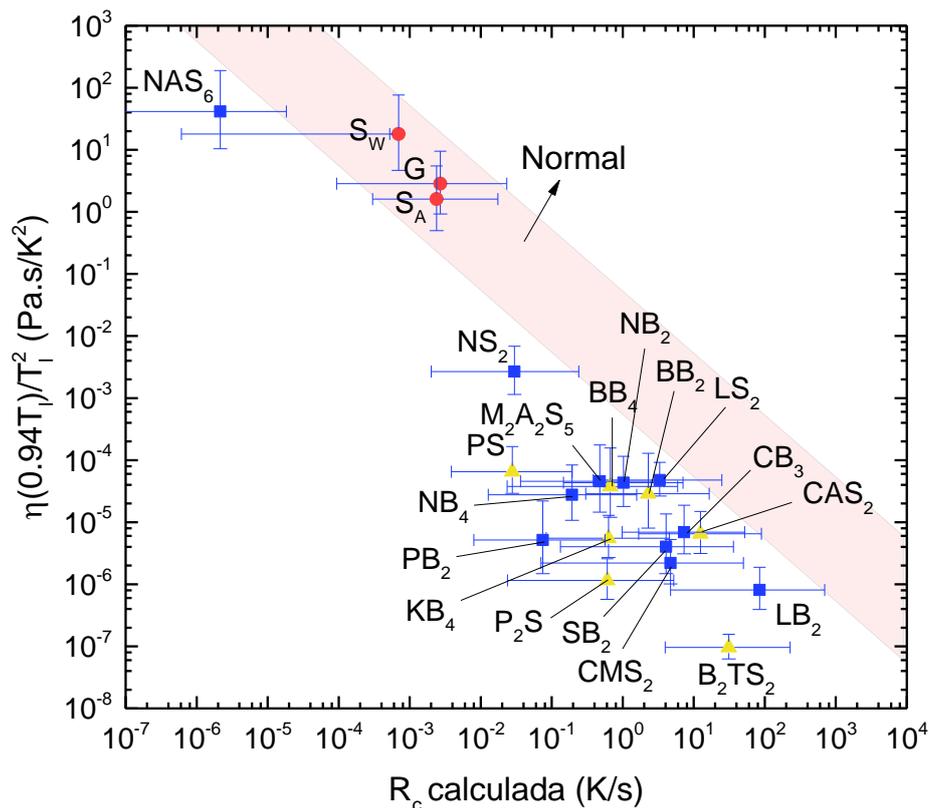


Figura 5.3. $\eta(0,94T_l).T_l^{-2}$ versus R_c calculada pelo método TTT considerando nucleação superficial heterogênea com $X_s = 10^{-2}$, $N_s = 10^3$ e $U(T_{max})$ com temperatura corrigida. O intervalo vermelho indica a região prevista para vidros que mostram o mecanismo de crescimento Normal. Círculos: crescimento normal; quadrados: crescimento por discordâncias; triângulos: dados ajustaram melhor com modelo 2D.

Para o mecanismo de crescimento normal prevalecer, a entropia de fusão deve ser inferior a $2R$ ($\Delta S_m < 2R$) [152], portanto, neste estudo, este mecanismo é dominante apenas para os vidros SiO_2 e GeO_2 . O mecanismo mais frequente, o de discordância em hélice, difere do modelo Normal somente pelo fator f , que é a fração de sítios disponível na superfície do cristal para anexo atômico durante o crescimento. Em $0,94T_1$, $f \sim 10^{-2}$, o que significa que é esperado que, para vidros que apresentam mesma viscosidade, a $U(T_{\max})$ seja cem vezes menor para SD do que para o mecanismo de crescimento normal. Por outro lado, substâncias que apresentam crescimento normal apresentam menor entropia de fusão do que SD ou 2D. No apêndice uma tabela mostra que o fator $1 - \exp(\Delta G/RT)$ para esses vidros é em torno de uma ordem de grandeza menor do que para os outros vidros, o que levaria a uma menor R_c .

Considerando esses dois aspectos, vidros que apresentam crescimento por mecanismo normal devem exibir R_c aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que o mecanismo de crescimento SD. No gráfico, os vidros que mostram crescimento Normal estão em uma região com taxas de resfriamento crítica maiores, o que corrobora essa estimativa. A diferença, no entanto, é uma ordem de grandeza ou mais, pois nós ignoramos o efeito da distância de salto λ em nossas suposições, que pode assumir valores diferentes para estes vidros.

Já no modelo 2D, além da influência da distância de salto, as velocidades máximas de crescimento podem variar consideravelmente entre vidros com a mesma viscosidade pois há uma forte dependência entre $U(T)$ e a energia interfacial cristal-líquido. Dentre os formadores de vidro estudados, os resultados da literatura apontaram que as taxas de crescimento dos vidros SB_2 , BB_2 , BB_4 , LB_2 , PS_2 , PS e B_2TS_2 também se ajustam ao modelo 2D [132], [135], [142], [151], [153]. A **Figura 5.3** mostra que estes pontos estão distribuídos em uma região mais ampla do que para o SD, sendo assim impossível estimar uma região para cada modelo.

Além disso, é importante ter em mente que várias suposições foram feitas durante a dedução dos modelos de crescimento conhecidos, incluindo a hipótese de que apenas um mecanismo domina o crescimento de cristal em todo o

intervalo de temperatura abaixo de T_l . De qualquer modo, a análise dos modelos é necessária para que fique clara a limitação do parâmetro proposto, que se baseou apenas no modelo SD e ignorou o efeito de λ . No entanto, a correlação entre a GFA e o novo parâmetro é bastante razoável para os dados experimentais estudados aqui, independente do mecanismo de crescimento que governa.

5.1.4 Testando o parâmetro *Jezica* $\eta(T_l)/T_l^2$

A **Figura 5.4** mostra o teste do parâmetro *Jezica* sugerido, Equação (4.10)(4.2). O conjunto de dados total inclui 20 vidros estequiométricos e 13 não estequiométricos. Como um teste complementar, foram incluídos 35 vidros cujas R_c foram determinadas experimentalmente por diferentes autores (via resfriamento contínuo em termopar ou em forno) e as viscosidades na temperatura *liquidus* eram conhecidas. Adicionou-se também a informação de Al_2O_3 puro, que é um formador de vidro extremamente ruim (em condições práticas ele não forma vidro), mas a viscosidade em T_l é conhecida. O ponto de Al_2O_3 foi adicionado sobre a linha de tendência, pois nem a taxa máxima de crescimento é conhecida, nem a R_c em condições comparáveis. Como a alumina é um formador de vidro intermediário, as taxas de nucleação interna podem ser bastante elevadas, e neste caso o parâmetro pode não funcionar, já que ele considera apenas nucleação superficial, então provavelmente, a R_c é maior do que a predita pelo *Jezica*. Mas o ponto de Al_2O_3 foi adicionado pois dá uma referência próxima ao limite inferior de *Jezica*.

O espalhamento dos pontos é de certo modo considerável, mas, como mostrado anteriormente, esta variação é comum em dados de R_c já que os dados foram medidos por diferentes pesquisadores e condições de medida. Independente disso, o parâmetro proposto mostra uma relação visível com R_c em todo o intervalo estudado, aproximadamente 8 ordens de magnitude. Além disso, os dados experimentais estão de acordo com os dados calculados.

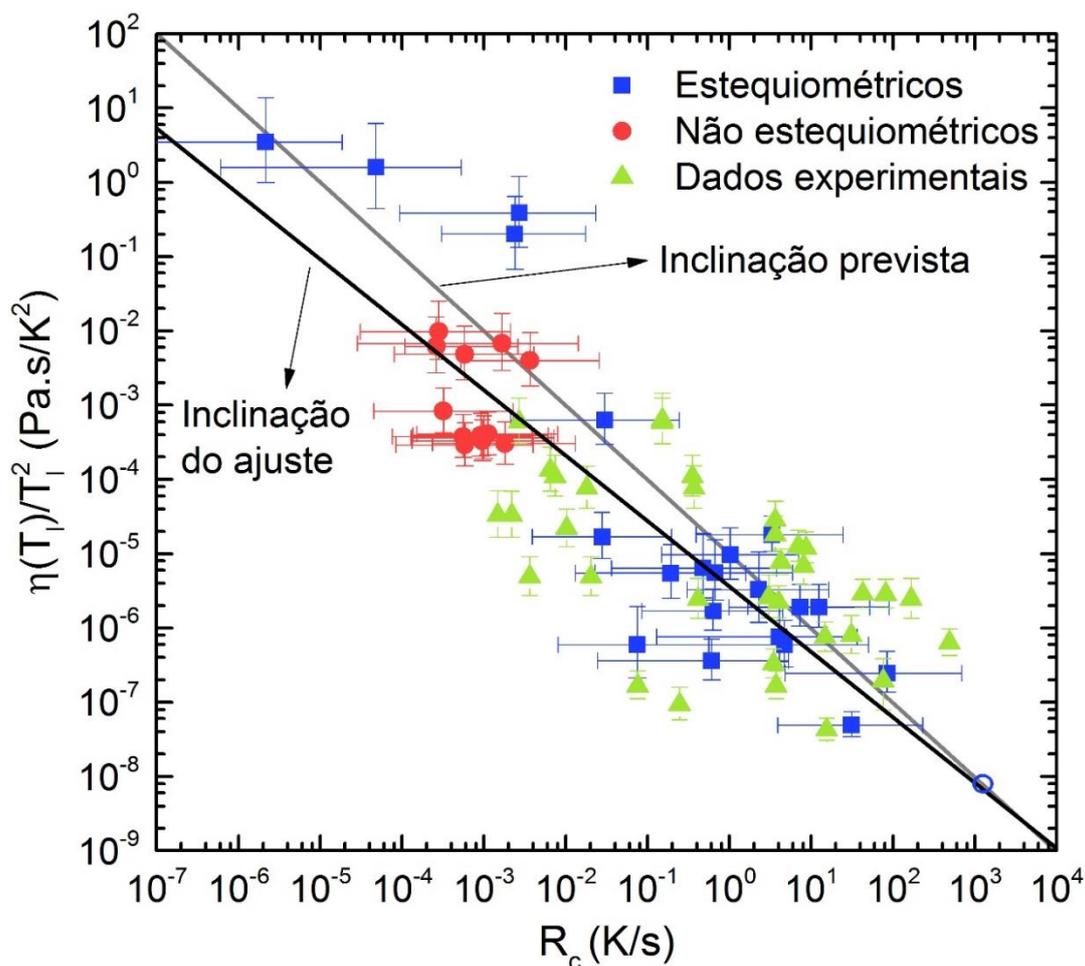


Figura 5.4. Teste de *Jezica*. $\eta(T_l)/T_l^2$ versus R_c em escala log a fim de cobrir as 8 o.m. (■) Vidros estequiométricos e (●) não estequiométricos, ambos com R_c calculada; (▲) Dados de R_c experimentais; (○) $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Jezica}$ calculado. As linhas contínuas representam a inclinação esperada (-1) e obtida para a regressão linear entre $\log[\eta(T_l)/T_l^2]$ e $\log(R_c)$.

Como a relação do gráfico é apresentado em escala logarítmica, uma boa correlação pode ser observada em uma simples regressão linear. Entretanto, é possível analisar os dados originais, sem aplicar a escala log, através do coeficiente de Spearman. Este coeficiente avalia apenas se há uma tendência monotônica entre as variáveis, e, quanto mais próximo de 1 esse coeficiente, maior a indicação de monotonicidade. O teste de hipótese realizado considerou como hipótese nula (H_0) a inexistência de monotonicidade, e para rejeitar essa hipótese, o valor de p deve ser menor que 0,05 para um nível de significância de 95%. Em seguida, realizou-se o teste de linearidade com os dados em escala

$\log(\text{Log } R_c \text{ vs Log } Jezica)$, para o qual a hipótese nula (H_0) foi a inexistência de linearidade. Para essas duas análises, foram incluídos os 33 pontos com R_c calculadas (os pontos experimentais não foram considerados por serem condições diferentes). Na possibilidade de o predictor de GFA funcionar de acordo com a dedução realizada neste trabalho (seção 4.2) a inclinação da reta ajustada aos pontos deve ser próxima de -1.

A **Figura 5.5** mostra os histogramas de frequência para os coeficientes de Spearman e o valor de p para o teste de monotonicidade, o coeficiente de regressão linear (Pearson), o valor de p para o teste de linearidade e a inclinação da reta ajustada aos pontos.

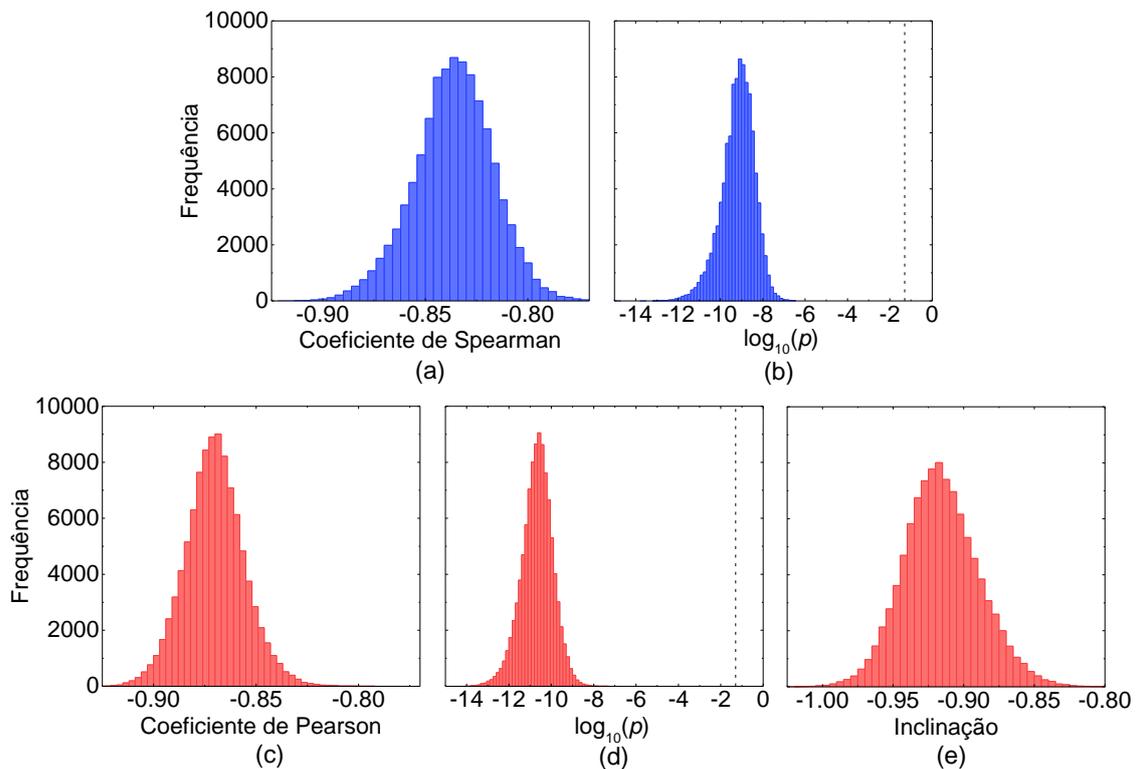


Figura 5.5. Histogramas de frequência: (a) coeficiente de Spearman e (b) valor de p para o teste de monotonicidade; e (c) coeficiente de Pearson, (d) valor de p e (e) coeficiente angular dos testes de linearidade para as variáveis $x = \log(R_c)$ e $y = \log[\eta(T_i)/T_i^2]$.

O coeficiente de Spearman na **Figura 5.5a** mostra maior frequência na região próxima a **-0,80** e o valor de p (**Figura 5.5b**) para o teste de monotonicidade está bem abaixo de 0,05, com maior frequência em $p \sim 10^{-10}$, o

que significa que não se pode rejeitar a hipótese de monotonicidade entre as variáveis R_c e *Jezi*ca. Esses resultados reforçam a existência de uma relação entre as variáveis mesmo sem aplicar a escala log.

Figura 5.5c-e mostram os histogramas de frequência para os parâmetros estatísticos do teste de linearidade entre $\log(R_c)$ e $\log(\textit{Jezi}ca). O coeficiente de Pearson e o valor de p mostram uma distribuição ao redor de **-0,87** e $\sim 10^{-10}$, respectivamente, o que significa que não se pode rejeitar a suposição de que a taxa de resfriamento crítica é correlacionada com o parâmetro *Jezi*ca. A inclinação da reta ajustada é de **-0,92**, que é próximo ao valor esperado de -1,00 com as suposições feitas na seção 4.2. A análise do parâmetro $\eta(0,94T_l)/T_l^2$ (APÊNDICE C – Figura 1) retornou um coeficiente de correlação similar, com uma inclinação de -0,95. Como o *Jezi*ca é uma aproximação, já era esperado que o parâmetro $\eta(0,94T_l)/T_l^2$ retornasse uma inclinação mais próxima do valor previsto.$

Em resumo, o parâmetro mãe (Equação (4.7)) pode ser utilizado para acessar a GFA se a $U(T_{\max})$ estiver acessível, já que ele possui menos suposições do que os parâmetros derivados em seguida. Entretanto, se $U(T_{\max})$ não está disponível – que é geralmente o caso – o parâmetro $\eta(0,94T_l)/T_l^2$ é um pouco mais preciso, mas os resultados mostraram que a aproximação $\eta(T_l)/T_l^2$ (*Jezi*ca) pode ser igualmente utilizada, com a grande vantagem de ser mais facilmente determinado, mesmo para composições extremamente maus formadoras, que não podem ser vitrificadas.

A **Figura 5.5** proporciona uma ferramenta muito útil para distinguir R_c de vidros em um intervalo abrangente. Uma classificação da GFA é sugerida na **Tabela 5.1**. É relevante informar os limites superior e inferior de *Jezi*ca. A T_l máxima reportada é para o carbeto de háfnio (HfC) = 4232 K [154], [155]. Se o limite mínimo de viscosidade de líquidos é $\sim 10^{-3}$ Pa.s [156], então o valor mínimo possível $\text{Log}(\textit{Jezi}ca) seria em torno de **-11**. Para óxidos, a T_l máxima é do ThO_2 = 3363 K, para qual o valor de $\text{Log}(\textit{Jezi}ca) = -10. De fato, a região abaixo do mínimo valor avaliado neste trabalho (-8) inclui substâncias que exibem outros mecanismos de crescimento, como por exemplo, o crescimento ultra rápido reportado para alguns metais puros [157], e também substâncias com taxas de$$

nucleação internas extremamente altas, para quais o *Jezica* pode não funcionar. Em relação ao limite superior, o vidro de albita mostra o maior valor, $\text{Log}(\text{Jezica})$ é aproximadamente 0,5, e é provavelmente próximo ao máximo. Portanto, de acordo com os limites de viscosidade e temperatura das substâncias, o *Jezica* pode variar aproximadamente 12 ordens de magnitude, de extremamente bons formadores para extremamente relutantes: $+1 < \text{Log}(\text{Jezica}) < -11$ (*Jezica* em unidades SI). Neste trabalho, o intervalo de +1 a -8 foi abrangido.

O parâmetro *Jezica* é baseado somente em uma informação termodinâmica e uma cinética, T_I e η , ambas intrinsecamente carregando informações químicas e estruturais de cada material. Além disso, esse parâmetro tem a grande vantagem de não precisar acessar a região de líquido super-resfriado para medir a viscosidade, ele depende apenas de propriedades do líquido estável. *Jezica* corrobora o conceito empírico bem difundido na literatura de que líquidos com alta viscosidade e baixa T_I podem ser facilmente vitrificados.

Tabela 5.1. R_c , *Jezica* e as classificações de acordo com a habilidade de formação de vidro.

Log (R_c) (K/s)	Log [$\eta(T_I)/T_I^2$], <i>Jezica</i> (Pa.s/K ²)	GFA
<-4	> -1	muito boa
-4 a -1	-1 a -4	boa (vidros comerciais)
-1 a 2	-4 a -7	razoável a ruim
>2	< -7	Muito ruim

5.1.5 Conclusões parciais da seção

Os parâmetros derivados e testados mostraram-se capazes de prever a habilidade de formação de vidros a partir de líquidos óxidos. O primeiro parâmetro derivado, $\text{GFA} \propto [U (T_{\text{max}}) * T_I]^{-1}$, correlaciona-se fortemente com as taxas de resfriamento críticas determinadas experimentalmente para formadores de vidro de óxido. No entanto, são necessários dados da taxa de crescimento de cristais (escassos) para usar esse parâmetro.

Um parâmetro simplificado, que combina uma propriedade cinética e termodinâmica, $\text{GFA} \propto \eta(T_I)/T_I^2$, não precisa de dados de crescimento de cristais e funciona igualmente bem. Ele mostra uma correlação robusta com as taxas

críticas de resfriamento de vários formadores de vidro óxido, abrangendo várias ordens de magnitude. Este parâmetro possui outra característica essencial; não é necessário fabricar um vidro para medir a viscosidade do líquido e a respectiva temperatura *liquidus*. Finalmente, esse predictor de GFA corrobora o conceito geral de que substâncias com alta viscosidade no líquido e baixa T_I são facilmente vitrificadas, fornecendo uma poderosa ferramenta preditiva para a busca e o design de novos vidros de óxido.

As conclusões dessa etapa do trabalho apontam a T_I como propriedade crucial para a tecnologia de vidros, tanto para sua manufatura já é necessário aquecer o fundido acima de T_I ; quanto para a previsão da GFA. Os resultados reforçam a importância da busca de ferramentas para previsão de T_I , seja por inteligência artificial, ou modelos termodinâmicos.

5.2 Análise dos parâmetros de GS (*glass stability*) na previsão de GFA (*glass-forming ability*)

Nesta seção é apresentada a análise da capacidade de previsão de $\log_{10}(R_c)$ dos diferentes parâmetros de estabilidade vítrea e habilidade de formação de vidro propostos na literatura. Quatro diferentes modos de determinação de R_c foram considerados: taxa de resfriamento crítica calculada a partir da curva TTT considerando (1) nucleação heterogênea superficial e (2) nucleação homogênea, (3) taxa de resfriamento crítica determinada pelo método de Colmenero e Barandiarán, a partir de análises térmicas e (4) taxa de resfriamento determinadas experimentalmente em forno de levitação aerodinâmica, em que não há superfície em contato com a amostra. Os diferentes conjuntos abrangem métodos completamente diferentes de determinação de R_c , já que as curvas TTT utilizam medidas isotérmicas de cristalização e os métodos 3 e 4 utilizam resfriamento contínuo. Desta forma, a análise aqui apresentada é bastante abrangente, onde pela primeira vez são incluídos vidros de baixa temperatura de fusão (como os boratos) e vidros de alta temperatura, como os aluminatos e silicatos com alto teor de modificador.

Para os conjuntos de dados em que a viscosidade dos vidros é conhecida, conjuntos 1 e 2 (calculados via TTT), o parâmetro proposto e testado na seção

anterior, $Jezica$ ($\eta(T_i)/T_i^2$), também foi comparado aos outros parâmetros da literatura.

5.2.1 R_c determinada a partir da curva TTT para vidros que apresentam majoritariamente ou somente nucleação heterogênea superficial

Na **Tabela 5.2** são apresentados os vidros utilizados neste conjunto de dados e as respectivas informações necessárias para a análise aqui discutida. O conjunto de dados compreende cinco vidros boratos, seis silicatos e germânia, que são vidros para os quais existem dados de crescimento e temperaturas características do vidro. O resultado do procedimento estatístico utilizado nesta análise é apresentado na **Tabela 5.6** (pág. 90), em *layout* paisagem para facilitar a leitura dos dados.

Tabela 5.2. Temperaturas características, $U(T_{max})$, e parâmetros da equação VFTH para os vidros do conjunto de dados de nucleação heterogênea. Análises térmicas realizada em pó fino ($<60\mu m$).

Vidro	T_g (K)	T_x (K)	T_c (K)	T_i (K)	U_{max} ($m.s^{-1}$)	$T(U_{max})$ (K)	A	B	T_0	Ref.
$Li_2O \cdot 2B_2O_3$	764	821	830	1190	$2,90 \times 10^{-3}$	1114	-3,74	1685	657	[33], [127], [132], [158]
$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	730	813	825	1016	$3,34 \times 10^{-5}$	972	-3,03	1279	677	[128], [132], [159], [160]
$SrO \cdot 2B_2O_3$	900	1004	1023	1264	$1,60 \times 10^{-4}$	1215	-3,48	1614	818	Este estudo, [132], [161]
$BaO \cdot 2B_2O_3$	866	972	988	1181	$4,31 \times 10^{-5}$	1083	-5,01	2816	686	Este estudo, [132], [133], [162], [163]
$PbO \cdot 2B_2O_3$	710	826	866	1047	$2,10 \times 10^{-6}$	979	-3,74	1685	657	[132], [134], [164]
GeO_2	819	1090	1174	1388	$9,33 \times 10^{-8}$	1327	-7,21	17516	49	[33], [124], [165]-[167]
$PbO \cdot SiO_2$	677	859	901	1037	$5,11 \times 10^{-7}$	936	-2,69	1899	556	[33], [137], [168]-[171]
$Li_2O \cdot 2SiO_2$	740	819	886	1303	$6,87 \times 10^{-5}$	1210	-2,40	3082	510	[33], [138], [172]-[179]
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	713	897	918	1148	$9,92 \times 10^{-7}$	1087	-3,00	4254	429	[33], [139], [169], [180]
$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	1072	1203	1238	1740	$9,05 \times 10^{-6}$	1533	-3,97	5316	762	[33], [141], [181]-[183]
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1127	1280	1301	1833	$1,48 \times 10^{-4}$	1664	-3,32	3939	867	[33], [142], [184]-[188]
$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	988	1148	1187	1664	$2,21 \times 10^{-4}$	1614	-4,79	4875	690	[33], [75], [142], [185], [189], [190]

A **Tabela 5.6** mostra os resultados dos testes de Wilcoxon para todos os pares de parâmetros de GS. O número “-1” indica que o parâmetro na coluna é melhor que o da linha, “1” indica que o parâmetro na linha é melhor que o da coluna e “0” indica que os parâmetros não diferem em termos de previsão do $\log_{10}(R_c)$. O leitor pode observar uma diagonal de “zeros” (destacada na tabela) que se refere à comparação entre o parâmetro com ele mesmo. Na **Tabela 5.6**, os parâmetros são classificados do melhor ao pior (da esquerda para a direita).

No geral, com o procedimento numérico e estatístico proposto, a melhor expressão de GS para o conjunto de dados com R_c calculada a partir da curva TTT considerando nucleação heterogênea superficial foi o parâmetro de Weinberg $K_W(T_c) = (T_c - T_g)/T_l$. Os parâmetros GS subsequentes foram $K_W(T_x)$, $\gamma(T_c)$, $H'(T_x)$, $K_H(T_c)$, $H'(T_c)$, $K_H(T_x)$, ΔT_{rg} e K_{CR} . Nascimento et al. [33] também concluíram que K_W , K_H e γ mostram uma boa correlação com o GFA dos vidros óxidos. Neste estudo, mesmo incluindo muitas outras expressões de GS e testando-as quanto à capacidade de previsão estatística, K_W , K_H e γ ficaram também nas primeiras posições juntamente com H' (que não foi testado em [33]). O parâmetro K_H também foi revisado por Kozmidis-Petrovic e Šestác [38], que apontaram que este é realmente um dos melhores para estimar a estabilidade do vidro e a capacidade de vitrificação.

O parâmetro *Jezica*, na décima primeira posição no ranking (ou na sexta se considerarmos apenas uma das variações $-T_c$ ou T_x – e que ΔT_{rg} e K_{CR} são o mesmo parâmetro), é o único com capacidade de prever fenomenologicamente (além de estatisticamente) a GFA sem obter o vidro. Além do *Jezica*, o único parâmetro que não considera o T_c ou T_x é o T_{rg} que, no entanto, teve o pior desempenho. O T_{rg} foi o primeiro parâmetro de estabilidade do vidro proposto e foi deduzido considerando apenas a nucleação homogênea interna [52]. No entanto, a GFA calculada neste conjunto foi obtido com a suposição de que a nucleação de heterogênea superficial prevalece sobre a homogênea. Devido a isso, não é surpresa que o T_{rg} não tenha tido um bom desempenho em nossa análise. Para vidros metálicos, onde a nucleação homogênea é predominante, esse parâmetro geralmente mostra resultados razoáveis, embora muitas vezes não esteja listado entre os melhores [26], [103], [116].

Devido à natureza aleatória das amostras de *bootstrap*, uma visualização do método estatístico empregado não é direta. As **Figura 5.6a e c** foram plotadas com o objetivo de proporcionar uma melhor compreensão deste procedimento. Estes “gráficos de distribuição de *bootstrap*” foram feitos para os parâmetros GS que obtiveram o melhor (**Figura 5.6a**) e o pior (**Figura 5.6c**) nesta análise, $K_w(T_c)$ e T_{rg} , respectivamente.

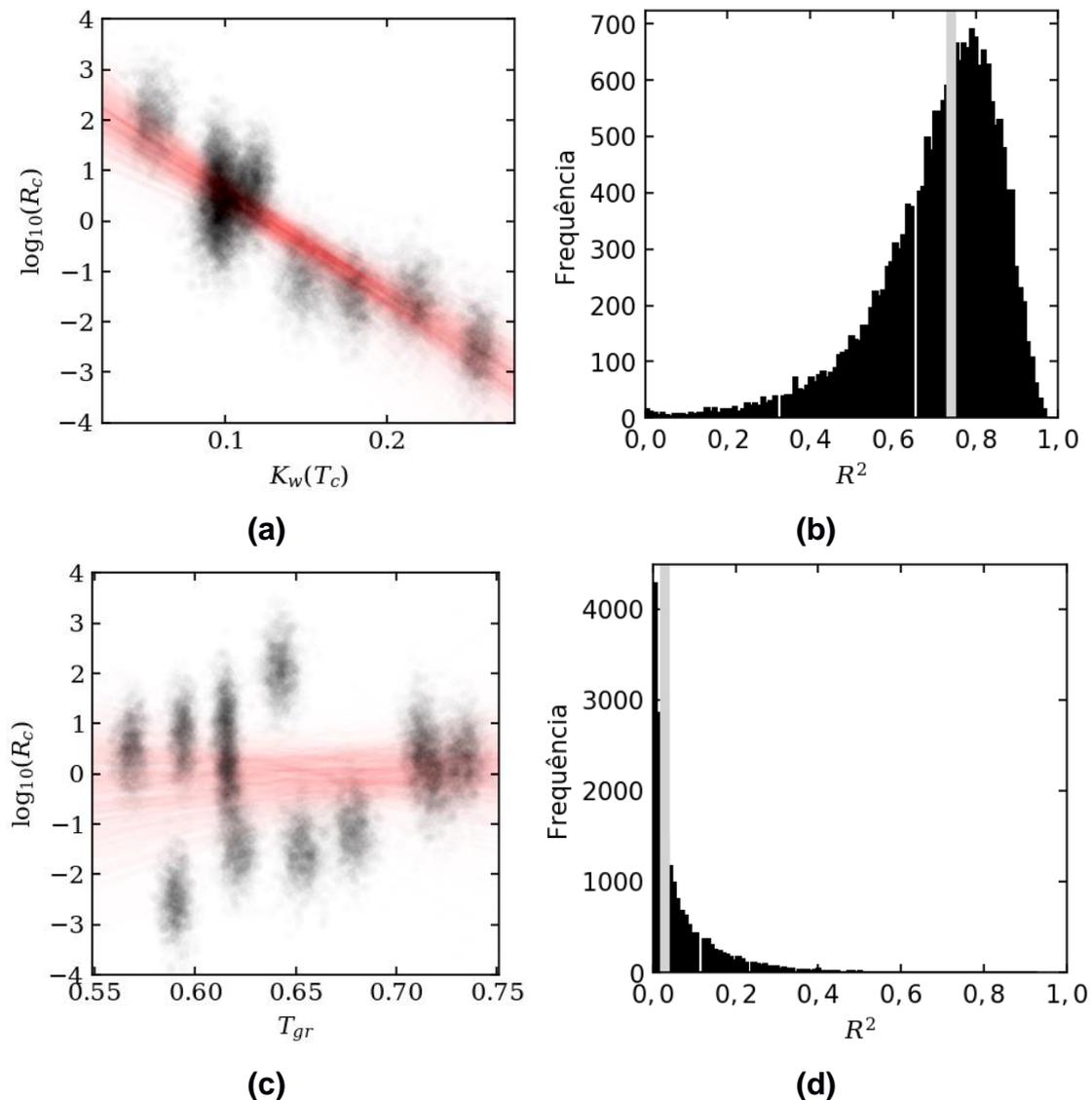


Figura 5.6. Gráficos de distribuição de *bootstrap* (definição no texto) e respectivas distribuições de linhas de tendência para os parâmetros (a) $K_w(T_c)$ e (c) T_{gr} , e distribuições de R^2 para (b) $K_w(T_c)$ e (d) T_{gr} . As linhas verticais em cinza nos histogramas de R^2 indicam a mediana da distribuição.

O gráfico de distribuição do *bootstrap* foi construído plotando as amostras do *bootstrap* (GS como variável independente e GFA como variável dependente) como círculos pretos, quase transparentes. A posição desses círculos pode ser revelada apenas se houver uma sobreposição razoável. Quanto mais círculos se sobrepuserem, mais escura e mais frequente será essa combinação específica de GS e GFA. Essa é uma maneira de obter informações visuais sobre a distribuição das amostras do *bootstrap*.

De maneira semelhante, a regressão linear para cada amostra do *bootstrap* é plotada como uma linha quase transparente. O mesmo raciocínio usado para os círculos também se aplica a essas linhas. Assim, as regiões mais saturadas representam os locais com mais linhas sobrepostas. As linhas na **Figura 5.6a** são muito mais visíveis e contidas em uma área muito menor do gráfico em comparação com a **Figura 5.6c**. Isso ocorre porque o parâmetro $K_W(T_c)$ é muito mais robusto na previsão do GFA do que o T_{rg} . Como informação complementar, a distribuição dos valores de R^2 é mostrada na **Figura 5.6b** e **d** para $K_W(T_c)$ e T_{rg} , respectivamente.

No APÊNDICE F, o ranking pelo teste de Wilcoxon é comparado com o ranking por uma análise de correlação simples (R^2) sem o uso de amostragem por *bootstrap*. Como regra geral, quanto maior a classificação de Wilcoxon, maior a classificação de correlação. No entanto, essas classificações não são exatamente as mesmas, o que mostra que uma boa correlação não implica necessariamente em um poder de previsão (estatístico) igualmente bom. Os gráficos de distribuição de R^2 para os outros parâmetros, similarmente aos gráficos mostrados na **Figura 5.6b** e na **Figura 5.6d**, são mostrados no APÊNDICE G.

5.2.2 R_c determinada a partir da curva TTT para vidros que apresentam nucleação homogênea

Na **Tabela 5.3** são apresentados os vidros utilizados neste conjunto de dados e suas respectivas informações necessárias para a análise aqui discutida. As curvas TTT de cada vidro são apresentadas no APÊNDICE H. O conjunto de dados compreende seis silicatos, que são vidros para os quais existem dados de

nucleação e crescimento e temperaturas características do vidro. Como apenas os valores de T_x foram informados no trabalho em que as informações foram coletadas, os parâmetros que possuem T_c na equação não foram determinados. O resultado do procedimento estatístico utilizado nesta análise é apresentado na **Tabela 5.7** (pág. 91), em *layout* paisagem.

Tabela 5.3. Temperaturas características e parâmetros da equação de viscosidade VFTH para os vidros considerados no conjunto de dados de nucleação heterogênea. Análises térmicas realizada em amostras monolíticas (~20mg). Os dados de taxas de nucleação e crescimento estão disponíveis nas referências citadas para cada vidro.

Vidro	T_g (K)	T_x (K)	T_l (K)	T_n (K)	A	B	T_0	Ref.
$Li_2O \cdot 2SiO_2$	733	937	1303	826	-2,4	3082	510	[35], [138], [172]–[179]
$BaO \cdot 2SiO_2$	975	1147	1686	1097	-3,0	4254	429	[35], [139], [169], [180]
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1133	1350	1833	1375	-3,3	3939	867	[35], [142], [184]–[188]
$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$	854	1016	1557	1017	-5,7	5967	492	[35], [191]
$2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$	755	883	1418	865	-2,3	2189	605	[35], [192], [193]
$2BaO \cdot TiO_2 \cdot 2SiO_2$	980	1068	1703	1094	-2,9	1767	866	[35], [126], [194]

A **Tabela 5.7** mostra os resultados dos testes de Wilcoxon para todos os pares possíveis de parâmetros de GS. Assim como na **Tabela 5.6** (seção anterior), os parâmetros são classificados do melhor ao pior (da esquerda para a direita).

A melhor expressão de GS para o conjunto de dados com R_c calculada a partir da curva TTT considerando nucleação homogênea foi o parâmetro $\Delta T_l = T_l - T_x$, que é a simples medida do intervalo de temperatura em que o líquido super-resfriado se manteria sem cristalizar caso a temperatura de início de cristalização T_x observada no resfriamento fosse a mesma que a observada na análise térmica diferencial (que se realiza no aquecimento). Em outras palavras, o bom desempenho deste parâmetro simples para este conjunto de dados pode ser explicado pela similaridade entre a posição do nariz na curva TTT para nucleação homogênea e a temperatura de cristalização observada na análise térmica diferencial no aquecimento do vidro (**Figura 5.7**). É importante ressaltar que estas análises foram realizadas com pedaços de vidro, e não com pó fino

como no conjunto de dados anterior, o que tende a “atrasar” o pico de cristalização. Outro fator que justifica o bom desempenho de ΔT_i é a semelhança dos vidros estudados neste conjunto, que são todos silicatos com *liquidus* próximas. Este mesmo parâmetro obteve um péssimo desempenho na seção anterior, por exemplo, onde o conjunto contém vidros de três sistemas diferentes. Infelizmente, não se pode explorar a validade deste parâmetro para R_c calculada via TTT considerando nucleação homogênea em outros sistemas vítreos, devido à falta de informação de taxas de nucleação para outros sistemas.

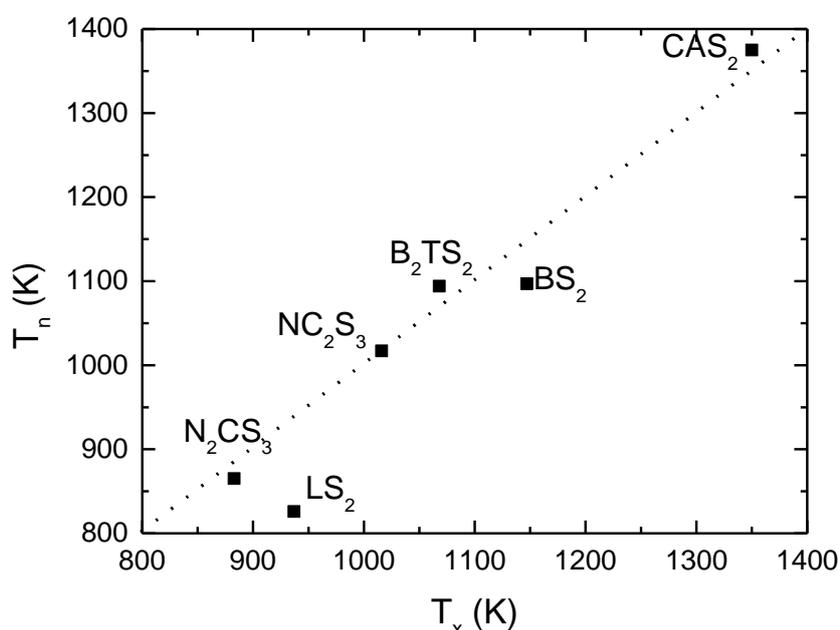


Figura 5.7. Temperatura do nariz da curva TTT (este trabalho) *versus* temperatura de início de cristalização extraída das análises térmicas (dados da literatura). Amostras monolíticas, 20 K/min.

Os parâmetros subsequentes foram $K_H(T_x)$, *Jezica*, K_{CR} , ΔT_{rg} e $K_W(T_x)$. Novamente os parâmetros de Hrůbý, Weinberg, K_{CR} e ΔT_{rg} ficaram bem posicionados, indicando que eles são eficientes em ambos os conjuntos estudados até aqui. Além disso, o parâmetro *Jezica*, que foi deduzido considerando nucleação heterogênea superficial ficou na terceira posição. Um estudo fenomenológico mais aprofundado é necessário para verificar se o parâmetro *Jezica* funcionaria para prever a R_c de outros vidros quando se considera exclusivamente nucleação homogênea.

Da mesma forma que no conjunto anterior, o parâmetro T_{rg} teve o pior desempenho nessa análise. Como já discutido anteriormente, o T_{rg} foi deduzido considerando apenas a nucleação homogênea interna [52]. No entanto, mesmo para o GFA calculado neste conjunto, que considera a nucleação interna, T_{rg} apresentou o pior desempenho e, portanto, não deve ser utilizado para estimar a GFA para nenhum conjunto de dados.

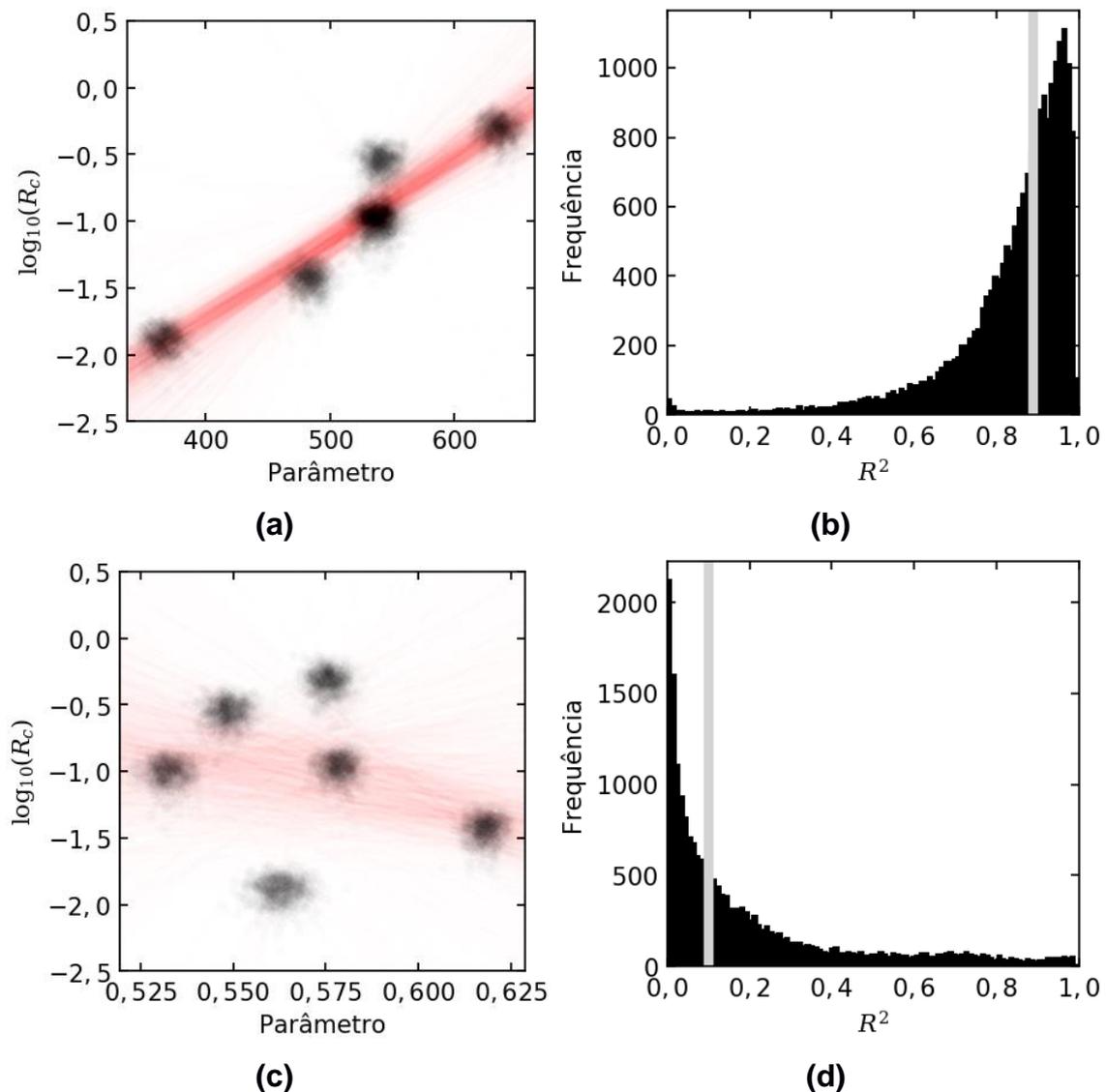


Figura 5.8. Gráficos de distribuição de *bootstrap* (definição no texto) e respectivas distribuições de linhas de tendência para os parâmetros (a) ΔT_l e (c) T_{rg} , e distribuições de R^2 para (b) ΔT_l e (d) T_{rg} . As linhas verticais em cinza nos histogramas de R^2 indicam a mediana da distribuição.

Os gráficos de distribuição de *bootstrap* foram feitos para os parâmetros GS que obtiveram o melhor (**Figura 5.8a**) e o pior (**Figura 5.8c**) nesta análise, ΔT_l e T_{rg} , respectivamente. Como informação complementar, a distribuição dos valores de R^2 é mostrada na **Figura 5.8b e d** para ΔT_l e T_{rg} , respectivamente.

5.2.3 R_c determinada pelo método de Colmenero e Barandiarán (dados de Cabral et al. [35])

Na **Tabela 5.4** são apresentados os vidros utilizados neste conjunto de dados e suas respectivas taxas críticas de resfriamento determinadas pelo método de Colmenero e Barandiarán. O conjunto de dados compreende sete silicatos. Assim como para o conjunto de dados anterior, apenas os valores de T_x foram informados no trabalho em que as informações foram coletadas, então os parâmetros que possuem T_c na equação não foram determinados. Taxas de resfriamento coletadas na literatura que foram determinadas por outros métodos infelizmente não puderam ser analisadas por se tratarem de conjuntos de dados ainda menores, cujos dados de temperatura características não foram determinados, ou devido a uma diferença significativa entre dados de autores diferentes para um mesmo vidro. Apesar de não terem sido empregados neste trabalho, os dados estão disponíveis no APÊNDICE E.

Tabela 5.4. Temperaturas características e taxas críticas de resfriamento dos vidros estudados por Cabral et al.[35] utilizando o método de Colmenero e Barandiarán.

Vidro	T_g (K)	T_x (K)	T_l (K)	R_c (K/s)
44Na ₂ O.56SiO ₂	694	903	1208	0,4 ± 0,1
Li ₂ O.2SiO ₂	733	937	1303	0,6 ± 0,1
Li ₂ O.2SiO ₂ – OH	733	932	1303	1,2 ± 0,3
BaO.2SiO ₂	975	1147	1686	3,3 ± 1
Na ₂ O.2CaO.3SiO ₂	854	1016	1557	12 ± 2
2Na ₂ O.CaO.3SiO ₂	755	883	1418	20 ± 3
2BaO.TiO ₂ .2SiO ₂	980	1068	1703	60 ± 40

A **Tabela 5.8** (pág. 92) mostra os resultados dos testes de Wilcoxon para todos os pares possíveis de parâmetros de GS. A melhor expressão de GS para o conjunto de dados com R_c determinada pelo método de Colmenero e Barandiarán foi o parâmetro $\omega_1 = \frac{T_g/(T_x - 2T_g)}{T_g + T_i}$, de acordo com o teste de Wilcoxon.

O parâmetro ω_1 é deduzido a partir de curva TTT para nucleação homogênea, onde a temperatura do nariz está localizada em aproximadamente $0,5(T_g + T_i)$. Os autores também consideraram que, para vidros com a mesma T_g , aquele que apresentar a menor R_c também apresentará uma menor relação T_g/T_x , já que a T_x observada na análise térmica diferencial será mais alta. Outras considerações feitas pelos autores e testadas com dados experimentais determinou que o $\log R_c$ é indiretamente proporcional a T_g/T_n . A associação das relações resulta no parâmetro ω_1 . A boa correlação entre o parâmetro e $\log(R_c)$ e seu bom desempenho no teste de Wilcoxon, entretanto, é inesperada, já que o método de Colmenero e Barandiarán utiliza resfriamentos contínuos e não a curva TTT como base para determinação de R_c .

Os parâmetros subsequentes a ω_1 no teste de Wilcoxon foram ΔT_i , ΔT_g , $H'(T_x)$, $K_W(T_x)$, K_{CR} , ΔT_{rg} e $K_H(T_x)$, com mediana de coeficientes de correlação linear $> 0,80$. O parâmetro T_{rg} teve o pior desempenho novamente. Os “gráficos de distribuição de *bootstrap*” foram feitos para os parâmetros GS que obtiveram o melhor (**Figura 5.8a**) e o pior (**Figura 5.8c**) nesta análise, ω_1 e T_{rg} , respectivamente. Como informação complementar, a distribuição dos valores de R^2 é mostrada na **Figura 5.8b e d** para ω_1 e T_{rg} , respectivamente.

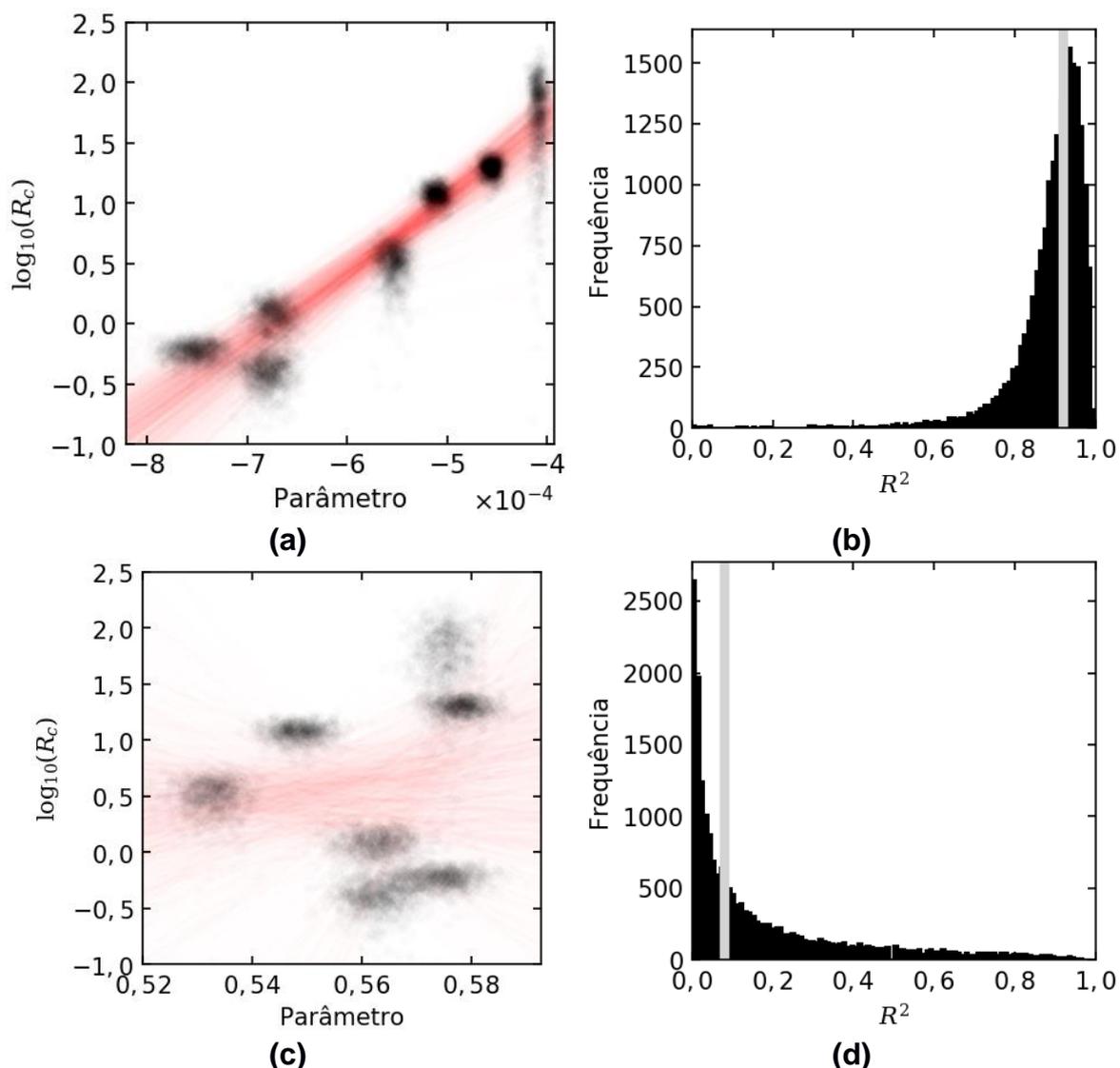


Figura 5.9. Gráficos de distribuição de *bootstrap* (definição no texto) e respectivas distribuições de linhas de tendência para os parâmetros (a) ω_1 e (c) T_{rg} , e distribuições de R^2 para (b) ω_1 e (d) T_{rg} . As linhas verticais em cinza nos histogramas de R^2 indicam a mediana da distribuição.

5.2.4 R_c determinada experimentalmente em forno de levitação aerodinâmica

Os dados utilizados e resultados obtidos para o conjunto de dados de R_c determinada experimentalmente via forno ADL são apresentados na **Tabela 5.5**, **Tabela 5.9** (pág. 93) e no APÊNDICE D. Este conjunto compreende composições de vidros aluminatos e silicatos de alta temperatura de fusão, cuja temperatura *solidus* difere significativamente da *liquidus*. Sendo assim, foi

possível calcular os parâmetros de GS que possuem T_I na equação substituindo por T_s . Os resultados das análises de correlação simples entre os parâmetros e os valores de $\log(R_c)$ são apresentados no APÊNDICE F, e o termo “ T_s ” é adicionada a nomenclatura dos parâmetros calculados com *solidus*. Todos os parâmetros calculados com T_s apresentaram uma correlação menor com $\log(R_c)$ do que os que utilizam a T_I . A taxa crítica de resfriamento é calculada utilizando a máxima temperatura em que a presença de alguma fase cristalina é termodinamicamente estável, ou seja, a temperatura *liquidus*. Analogamente, durante a produção do vidro, é necessário aquecer a mistura até a dissolução total dos cristais, ou seja, acima de T_I , desta forma é esperado que parâmetros utilizando T_s apresentem um pior resultado. Na análise estatística utilizando o teste de Wilcoxon os parâmetros que utilizaram T_s não foram considerados.

Tabela 5.5. Temperaturas características e taxas críticas de resfriamento dos vidros estudados via levitação aerodinâmica. As análises térmicas e medidas de R_c são apresentadas no APÊNDICE D.

Vidro	T_g (K)	T_x (K)	T_c (K)	T_I (K)	R_c ($\times 10^1$ K/s)
60MgO·40SiO ₂	1044	1151	1169	2109	7 ± 1
67MgO·33SiO ₂	1035	1133	1169	2163	11 ± 3
60CaO·40SiO ₂	1083	1123	1143	2166	16 ± 5
40CaO·60Al ₂ O ₃	1140	1216	1233	2013	15 ± 1
45CaO·55Al ₂ O ₃	1147	1225	1240	1976	11 ± 3
50CaO·50Al ₂ O ₃	1147	1219	1232	1875	7 ± 2
35SrO·65Al ₂ O ₃	1152	1229	1231	2042	19 ± 3
45SrO·55Al ₂ O ₃	1177	1228	1242	2161	25 ± 1

O intervalo de R_c deste conjunto de dados é bastante estreito, a R_c varia apenas entre ~70 a 250 K/s, ou seja, menos de uma ordem de grandeza. Por esta razão, os coeficientes de correlação obtidos entre os valores de R_c e os parâmetros de GS para este conjunto foram bem inferiores aos observados nos conjuntos de dados anteriores, que incluem uma variação de até 5 ordens de grandeza em R_c . Da mesma forma que no conjunto anterior, o parâmetro ω_1 apresentou o melhor desempenho, o que não pode ser explicado pela derivação feita pelos autores que o sugeriram, já que ela utilizou a curva TTT e a medida de R_c para este método foi por resfriamento contínuo. Além disso, o parâmetro ω_1 ficou após a décima posição nos dois primeiros conjuntos. De qualquer

maneira, os parâmetros subsequentes ao ω_1 são os mesmos parâmetros que apresentaram bom desempenho em todos os conjuntos até o momento: o parâmetro de Hrübý, Weinberg e ΔT_{rg} e K_{CR} .

Os gráficos de distribuição de *bootstrap* para o melhor e o pior parâmetro GS nesta análise, ω_1 e T_{rg} , respectivamente são apresentados na **Figura 5.8a e c**. Como informação complementar, a distribuição dos valores de R^2 é mostrada na **Figura 5.8b e d** para ω_1 e T_{rg} , respectivamente.

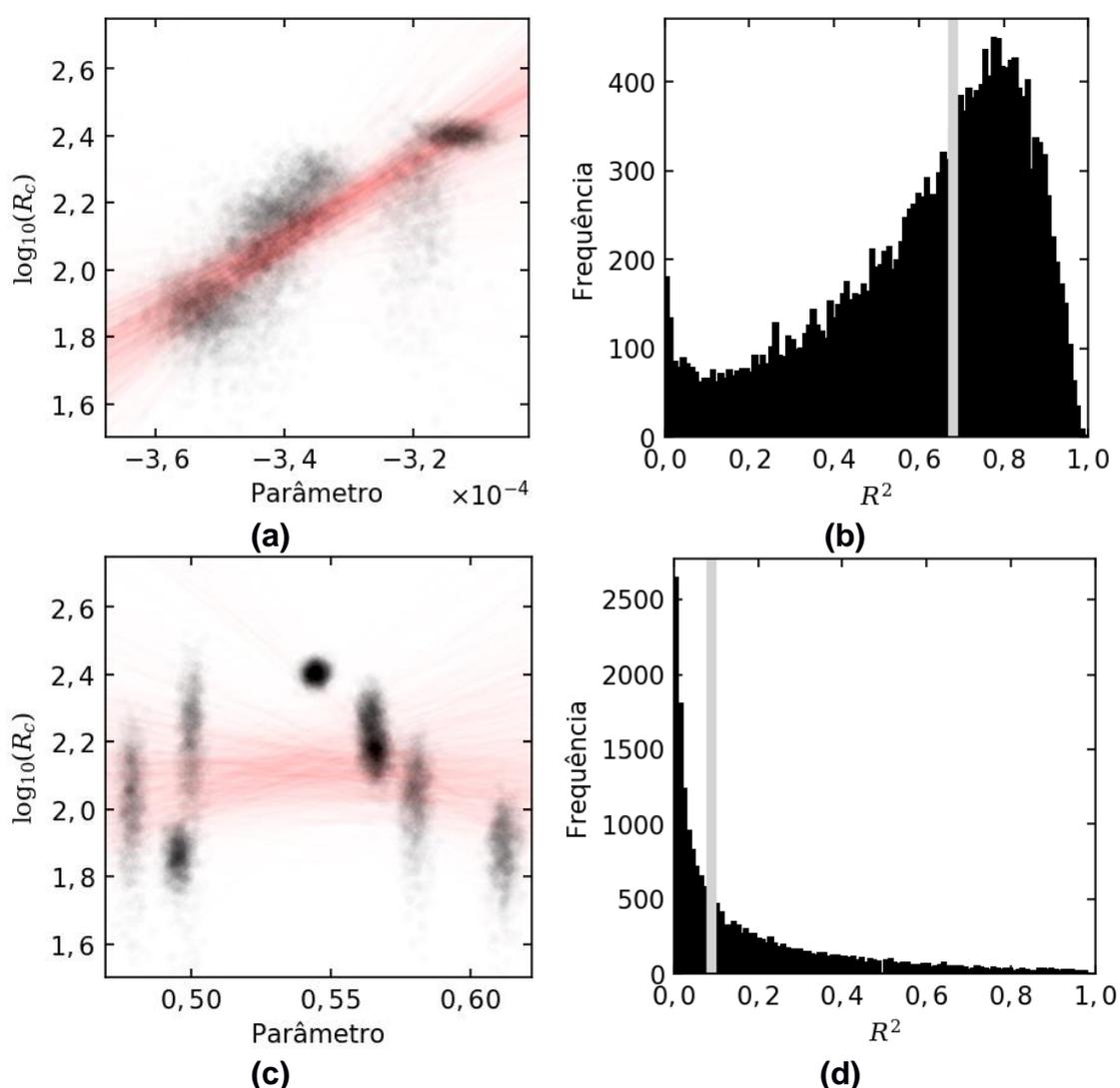


Figura 5.10. Gráficos de distribuição de *bootstrap* (definição no texto) e respectivas distribuições de linhas de tendência para os parâmetros (a) ω_1 e (c) T_{rg} , e distribuições de R^2 para (b) ω_1 e (d) T_{rg} . As linhas verticais em cinza nos histogramas de R^2 indicam a mediana da distribuição.

Tabela 5.8. Resultados do teste de Wilcoxon para o conjunto de dados Colmenero e Barandiarán (explicação no texto).

	ω_1	ΔT_l	ΔT_g	$H'(T_x)$	$K_W(T_x)$	K_M	K_{CR}	ΔT_{rg}	$K_H(T_x)$	γ_c	ω_2	β	β_2	ω_0	γ_m	G_p	$\gamma(T_x)$	ξ	ΔT_x	ω_3	$\alpha(T_x)$	θ	ϕ	β_1	δ	T_{rg}	Media -na R ²
ω_1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,92
ΔT_l	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,86
ΔT_g	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,87
$H'(T_x)$	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,83
$K_W(T_x)$	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,80
K_M	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,76
K_{CR}	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,77
ΔT_{rg}	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,77
$K_H(T_x)$	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,76
γ_c	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,74
ω_2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,74
β	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,73
β_2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,73
ω_0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,72
γ_m	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,71
G_p	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,70
$\gamma(T_x)$	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,69
ξ	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,69
ΔT_x	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0,63
ω_3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	1	0,62
$\alpha(T_x)$	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	1	0,61
θ	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	1	0,60
ϕ	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	1	0,60
β_1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	1	0,59
δ	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	0,34
T_{rg}	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	1	0,08

5.2.5 Classificação da habilidade de formação de vidros a partir dos parâmetros de GS que melhor preveem a GFA

Para os diferentes conjuntos de dados avaliados nas seções anteriores, a posição no *ranking* obtido com o teste de Wilcoxon variou. Entretanto, independentemente da forma como foram deduzidos, os parâmetros K_W , K_H , ΔT_{rg} e K_{CR} (esses dois últimos são equivalentes estatisticamente) sempre se apresentaram em boas posições. Os parâmetros de Weinberg e Hrübý (K_W e K_H) já foram estudados na literatura e apontados como bons parâmetros para estimar a GFA, como já comentado anteriormente. Os parâmetros ΔT_{rg} e K_{CR} nunca haviam sido estudados para vidros óxidos e apresentam a vantagem de serem normalizados de 0 a 1. Os gráficos de distribuição de *bootstrap* do parâmetro ΔT_{rg} para os conjuntos de dados estudados são apresentados na **Figura 5.11**.

Para o conjunto de dados de R_c calculada via TTT considerando nucleação heterogênea superficial (**Figura 5.11a**), a distribuição dos pontos é mais difusa, pois o erro assumido à variação de número de sítios na superfície é de duas ordens de grandeza. Para os conjuntos de R_c calculada via TTT homogênea e determinada pelo método de Colmenero & Barandiarán, os pontos estão mais concentrados, já que há um menor erro atribuído aos valores de R_c . Em consequência, a linha de tendência de relação linear entre parâmetro de GS e R_c também estão mais concentradas. No caso do conjunto de dados para R_c determinada em forno ADL, o erro associado à medida de R_c é pequeno, porém apenas um pequeno intervalo de R_c pode ser determinado, $\log(R_c)$ é entre 1,6 a 2,6 ou seja, apenas uma ordem de grandeza. Apesar de um resultado pouco satisfatório observado na **Figura 5.11d**, todos os vidros deste conjunto de dados não podem ser obtidos por métodos convencionais, e apresentam valores de ΔT_{rg} muito baixos. Para uma comparação entre os conjuntos de dados, um gráfico de parâmetro ΔT_{rg} versus $\log(R_c)$ é apresentado na **Figura 5.12**. O parâmetro K_H , que é bastante difundido na literatura, também é apresentado para comparação.

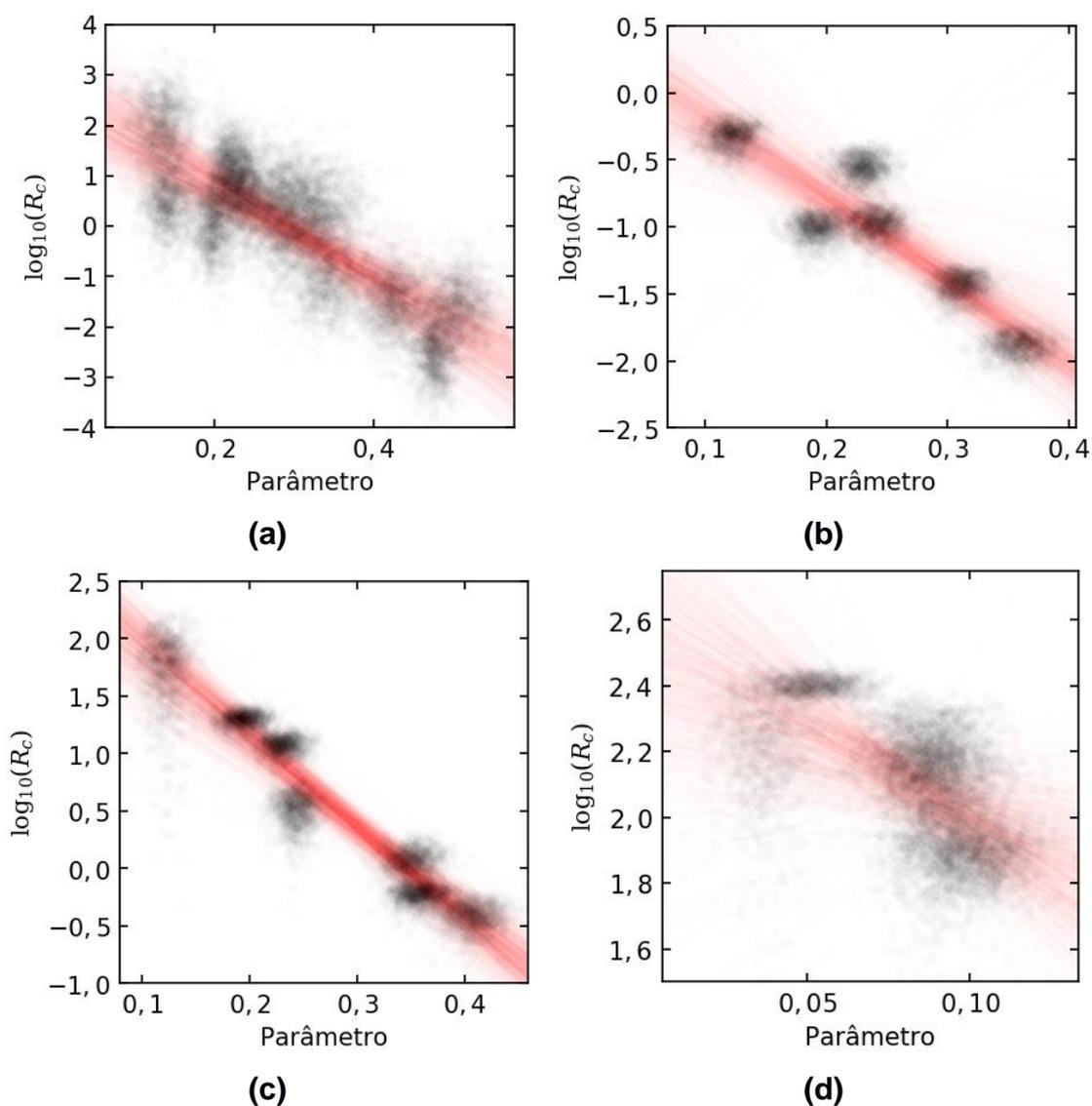


Figura 5.11. Gráficos de distribuição de *bootstrap* do parâmetro ΔT_{rg} para R_c determinada via (a) curva TTT considerando nucleação heterogênea superficial, (b) curva TTT considerando nucleação homogênea, (c) método de Colmenero e Barandiarán e (d) levitação aerodinâmica.

Na **Figura 5.12** todos os conjuntos mostraram inclinações de linha de tendência parecidas e também praticamente se apresentam na mesma região do gráfico, exceto pelo conjunto de dados com R_c calculada via TTT considerando nucleação homogênea. O deslocamento dos pontos para a região de maior R_c , onde se encontram os outros conjuntos é possível apenas mudando a fração cristalizada arbitrária, X_v , considerada no cálculo de R_c .

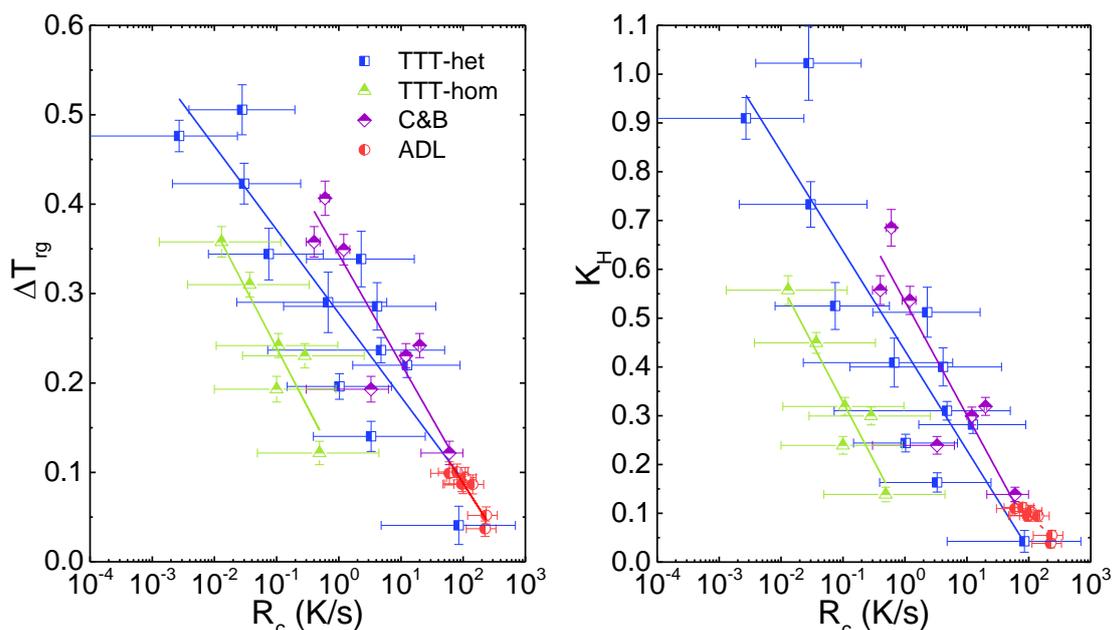


Figura 5.12. Parâmetro ΔT_{rg} (à esquerda) e K_H (à direita) vs $\log R_c$ para todos os conjuntos de dados. Quadrados e Triângulos: R_c calculada via TTT considerando nucleação homogênea e heterogênea superficial, respectivamente. Losangos: R_c determinada pelo método de Colmenero e Barandiarán e Círculos: R_c determinada experimentalmente em forno ADL.

Baseando-se nos dados obtidos é sugerimos uma classificação de GFA para os vidros utilizando os parâmetros com melhor desempenho, apresentada na **Tabela 5.10**. A classificação considerou as análises de amostras em pó ($<100\mu\text{m}$) utilizando T_x , desta forma, os vidros analisados apenas em forma monolítica não foram incluídos na tabela.

Todos os parâmetros destacados nessa análise são inversamente proporcionais a T_I . Isso significa que vidros com alta T_I (e T_g e T_x similares), apresentarão baixa GS e baixa GFA, que é a relação observada empiricamente em laboratório e industrialmente. Assim como na seção 5.1, os resultados apontam que T_I é uma propriedade fundamental na tecnologia e ciência de vidros.

Eventualmente a T_I não está disponível ou não pode ser acessada a partir de análises térmicas (como por exemplo o método proposto por Ferreira et al. [195]) para possibilitar a comparação dos vidros utilizando os parâmetros da **Tabela 5.10**.

Tabela 5.10. Classificação de GFA de acordo com os parâmetros que apresentaram melhor desempenho nas análises deste trabalho, para amostras em pó (<60 μ m) usando T_x e taxa de aquecimento de 10K/min.

GFA	ΔT_{rg}	K_H	K_W	Vidros	Tamanho
Ruim	<0,1	<0,2	<0,05	Li ₂ O.2B ₂ O ₃ , Li ₂ O.2SiO ₂ , Fresnoíta e aluminatos	mm
Moderada a Boa	0,1-0,4	0,2-0,7	0,05-0,15	Li ₂ O.2SiO ₂ , CaO.MgO.2SiO ₂ , 2MgO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂ , CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ , SrO.2B ₂ O ₃ , BaO.2B ₂ O ₃ , PbO.2B ₂ O ₃ , 2Na ₂ O.CaO.3SiO ₂ , BaO.2SiO ₂	cm
Boa	0,4-0,6	0,7-1,1	0,15-0,20	GeO ₂ , Na ₂ O.2SiO ₂ , PbO.SiO ₂	dm
Excelente	>0,6	>1,1	>0,20	Sílica, Albita, B ₂ O ₃	m

Dentre os parâmetros que não dependem de T_I , o parâmetro K_M apresentou um desempenho satisfatório em todos os conjuntos estudados, nunca ficando entre as 5 melhores posições, mas algumas vezes estando melhor colocado do que alguns dos parâmetros citados na **Tabela 5.10**. K_M depende apenas de T_x e T_g . Esse parâmetro possibilita a comparação de vidros produzidos, cuja T_I não é conhecida ou não pode ser acessada. Uma sugestão da classificação da GFA utilizando K_M é apresentada na **Tabela 5.11**.

Tabela 5.11. Classificação da GFA a partir do parâmetro $K_M = (T_x - T_g)^2/T_g$, para amostras em pó (<100 μ m) usando T_x , e taxa de aquecimento de 10K/min.

GFA	K_M	Vidros
Ruim	<10	Li ₂ O.2B ₂ O ₃ , Na ₂ O.2B ₂ O ₃ , e aluminatos
Moderada a Boa	10-40	Li ₂ O.2SiO ₂ , CaO.MgO.2SiO ₂ , 2MgO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂ , CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ , SrO.2B ₂ O ₃ , BaO.2B ₂ O ₃ , PbO.2B ₂ O ₃ , BaO.2SiO ₂ , 60MgO.40SiO ₂
Boa	40-100	GeO ₂ , Na ₂ O.2SiO ₂ , PbO.SiO ₂
Excelente	>100	Sílica, Albita, B ₂ O ₃

Na **Figura 5.13** um gráfico do parâmetro *Jezica* versus ΔT_{rg} é apresentado. Valores acima de $\sim 0,6 \Delta T_{rg}$ dificilmente serão observadas, pois seriam relacionados a vidros com alta GFA, que não cristalizam durante a análise térmica. Como ambos os parâmetros são aproximações, há uma dispersão considerável dos pontos, e o coeficiente de correlação da regressão linear deste gráfico é de apenas 0,67. Duas amostras de biovidro [4], [196], [197] com

aplicação comercial e uma amostra de vidro metálico ($\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$) [103], [198] foram adicionadas ao gráfico e participaram da regressão linear. Para a maioria dos vidros comerciais apenas a análise térmica diferencial para determinação das temperaturas características ou a determinação da viscosidade em função da temperatura é realizada. Os vidros LATP e LAGP [199], [200], E-glass [201], vidros para encapsulamento de lixo nuclear [202], [203] e o vidro molecular o-terphenyl [204]–[206] foram adicionados ao gráfico a partir da equação da reta de tendência, e por isso aparecem exatamente sobre ela.

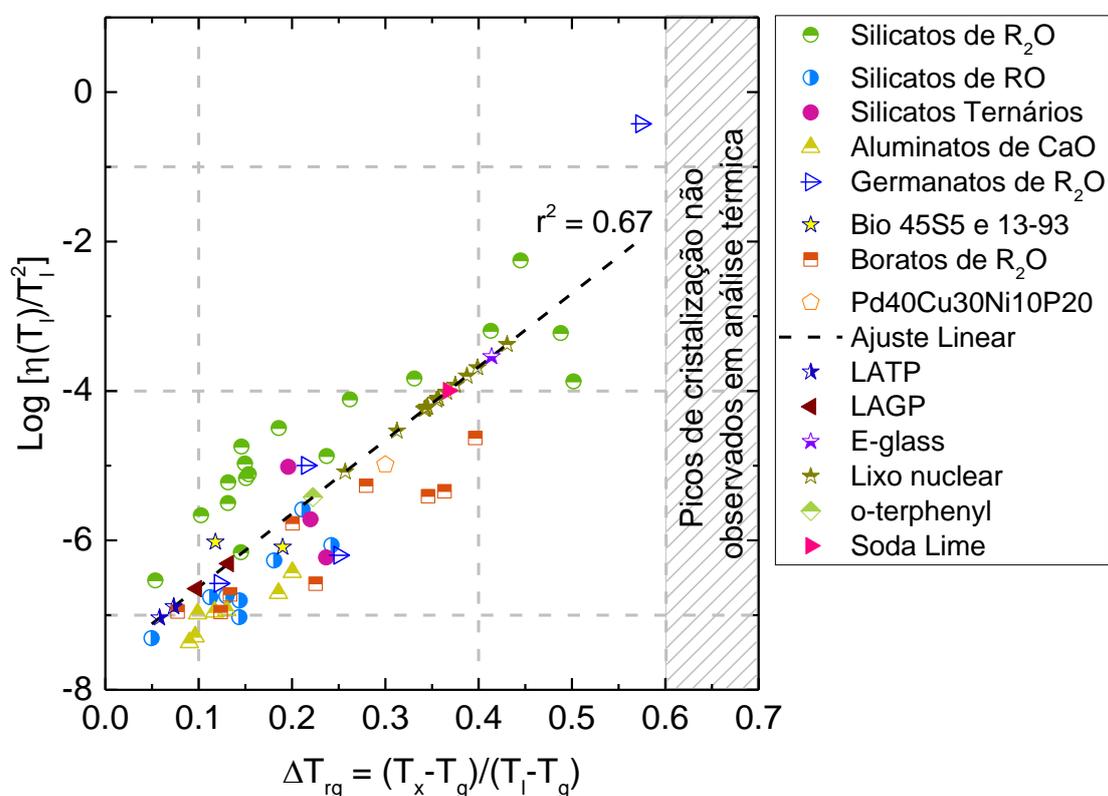


Figura 5.13. Parâmetro Log (*Jezica*) vs ΔT_{rg} para diversos vidros, incluindo os biovidros 45S5 e 13-93 e o vidro metálico $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$. O ajuste linear foi realizado sem os vidros LATP e LAGP, E-glass, vidros para encapsulamento de lixo nuclear e o-terphenyl (vidro molecular), que foram adicionados sobre a linha de tendência por não apresentarem dados de temperaturas características ou viscosidade conhecidos [196], [197], [199], [200], [202], [205], [207].

O gráfico da **Figura 5.13** possibilita a visualização da que região de GFA em que os vidros com diferentes aplicações estão posicionados. Vidros para encapsulamento de lixo nuclear, por exemplo, estão em uma região de boa GFA e GS já que estas são propriedades fundamentais para evitar que a radioatividade do rejeito atinja o ambiente por conta da cristalização indesejada do vidro. Já vidros com aplicações mais tecnológicas, como os LAGP e LATP, utilizados em eletrólitos sólido, e os biovidros 45S5 e 13-93, utilizados em enxertos ósseos, apresentam uma GFA muito menor, e apenas pequenas peças podem ser produzidas.

5.2.6 Conclusões parciais da seção

Nesta etapa, a amostragem de *bootstrap* e o teste de Wilcoxon foram usados para determinar, de maneira estatisticamente robusta, qual parâmetro de estabilidade vítrea pode prever com significância estatística a capacidade de formação de vidro. O teste foi realizado para quatro conjuntos de dados, que inclui vidros silicatos, boratos, germânia e aluminatos, com T_i diferindo mais de 1000 K. Pela primeira vez um teste estatístico exaustivo e rigoroso foi usado para verificar a capacidade de 35 parâmetros GS para acessar a GFA de vidros óxidos.

Os resultados apontaram que os parâmetros K_W , K_H , ΔT_{rg} , e K_{CR} apresentam uma boa capacidade de prever a GFA de vidros óxidos, enquanto a maioria apresenta um desempenho ruim. Os resultados corroboram com relatos anteriores realizados com um número menor de vidros, muito menos parâmetros de GS e análise estatística menos rigorosa.

Finalmente, o único parâmetro considerado que prevê a GFA sem exigir que a produção de uma peça de vidro, o *Jezica*, classificou-se razoavelmente bem nas análises em que foi incluído, mesmo que não dependa de nenhuma informação de cristalização para prever a GFA.

Todos os parâmetros bem correlacionados dependem de T_i , o que reforça mais uma vez a importância dessa propriedade termodinâmica para a ciência e tecnologia do vidro. Comumente, porém, as composições de vidro são complexas e os equipamentos para análises térmicas não atingem altas

temperaturas; a T_1 é desconhecida. Para essas situações, o parâmetro K_M é o melhor candidato para estimar a GFA.

Uma classificação de GFA para cada parâmetro pôde ser sugerida, separando os vidros em ruins, moderados a bons, bons e excelentes formadores. A partir do gráfico *Ježica* vs ΔT_{rg} foi possível posicionar algumas composições de uso industrial e comercial. Esse gráfico poderá servir de base para comparação de vidros que venham a ser estudados para aplicações semelhantes.

5.3 Influência dos modificadores de rede na habilidade de formação de vidros óxidos

Um dos objetivos deste estudo foi determinar o efeito dos modificadores de rede vítrea mais comumente empregados em composições óxidas (elementos químicos alcalinos e alcalinos terrosos) na estabilidade vítrea e habilidade de formação de vidro dos sistemas óxidos formadores de rede: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , TeO_2 e Al_2O_3 . Infelizmente poucas amostras do sistema P_2O_5 puderam ser produzidas, então ele não foi analisado. Os resultados da seção 5.2 mostraram que alguns parâmetros de GS são melhores em prever a GFA e por isto os parâmetros ΔT_{rg} e K_H foram escolhidos para esta análise. O primeiro foi escolhido por ser um parâmetro normalizado de 0 a 1, e permite que se possa atribuir um valor de 1 para vidros que não cristalizam durante a análise térmica, e o valor 0 para composições que não formam vidro. O segundo parâmetro, K_H , foi escolhido por ser bastante utilizado em trabalhos anteriores a este. É importante ressaltar que os parâmetros K_W e K_{CR} também poderiam ter sido escolhidos para esta análise. Além disso, para os silicatos e boratos de lítio, sódio e potássio, um mapa da viscosidade foi construído sobre o diagrama de *liquidus* destes sistemas. Uma explicação detalhada deste gráfico é apresentada posteriormente. A partir deste mapa, pode-se extrair o parâmetro *Ježica* e compará-lo com os parâmetros ΔT_{rg} e K_H . Ressalta-se que todos os parâmetros usados aqui são inversamente proporcionais a T_1 . Ainda, os valores de T_x são mais frequentes na literatura, e, portanto, os parâmetros para todos os vidros

estudados nessa seção foram calculados com T_x . As temperaturas características coletadas e determinadas neste trabalho encontram-se no APÊNDICE I desta tese.

Como a GS e GFA são medidas de resistência à cristalização (a primeira no aquecimento e a segunda no resfriamento) a discussão dos resultados dessa seção deve considerar os fenômenos de nucleação e crescimento de cristais. Os parâmetros que influenciam cada fenômeno já foram definidos no capítulo 2.

5.3.1 Efeito dos modificadores de rede alcalinos e alcalinos terrosos na GS e GFA de diferentes formadores de vidro

5.3.1.1 Vidros silicatos

A GS de silicatos alcalinos e alcalinos terrosos é apresentada na **Figura 5.14**. A GS da sílica pura é considerada = 1 porque nenhum pico de cristalização é observado durante a análise térmica. A sílica é muito estável contra cristalização e também é facilmente vitrificada quando resfriada a partir de sua temperatura de fusão, alguns trabalhos já reportaram taxas críticas de resfriamento em torno de $\sim 10^{-6}$ K/s [74], [86]. Estruturalmente esta estabilidade pode ser explicada pelo alto grau de conectividade das unidades tetraedrais de SiO_4 (Q^4) na rede vítrea [208].

Nos sistemas silicatos alcalinos binários existem regiões de imiscibilidade metaestável, i.e., abaixo da linha de *solidus*, até 31% mol de Li_2O e 23% mol de Na_2O [209]. Apenas quatro pontos no sistema lítia-sílica estão no *gap* de miscibilidade, e de fato, as amostras produzidas neste intervalo apresentaram caráter translúcido (indicando separação de fases líquidas). Todas as composições estudadas no sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ estão fora da região de imiscibilidade. No caso dos silicatos alcalinos terrosos, os sistemas MgO-SiO_2 , CaO-SiO_2 e SrO-SiO_2 apresentam um *gap* de miscibilidade até 40,1, 28,9 e 19,9% mol de RO, respectivamente [210]. Os pontos no gráfico começam a partir destas composições e, portanto, estão fora da região de imiscibilidade. No sistema de BaO , não é reportado imiscibilidade na região acima de *solidus*, mas

existe uma região de imiscibilidade metaestável até 29% mol de RO [209]. A tendência de separação de fases no sistema BaO-SiO₂, no entanto, é bem inferior à apresentada pelo sistema Li₂O-SiO₂, e as amostras deste sistema não apresentam separação de fases visível.

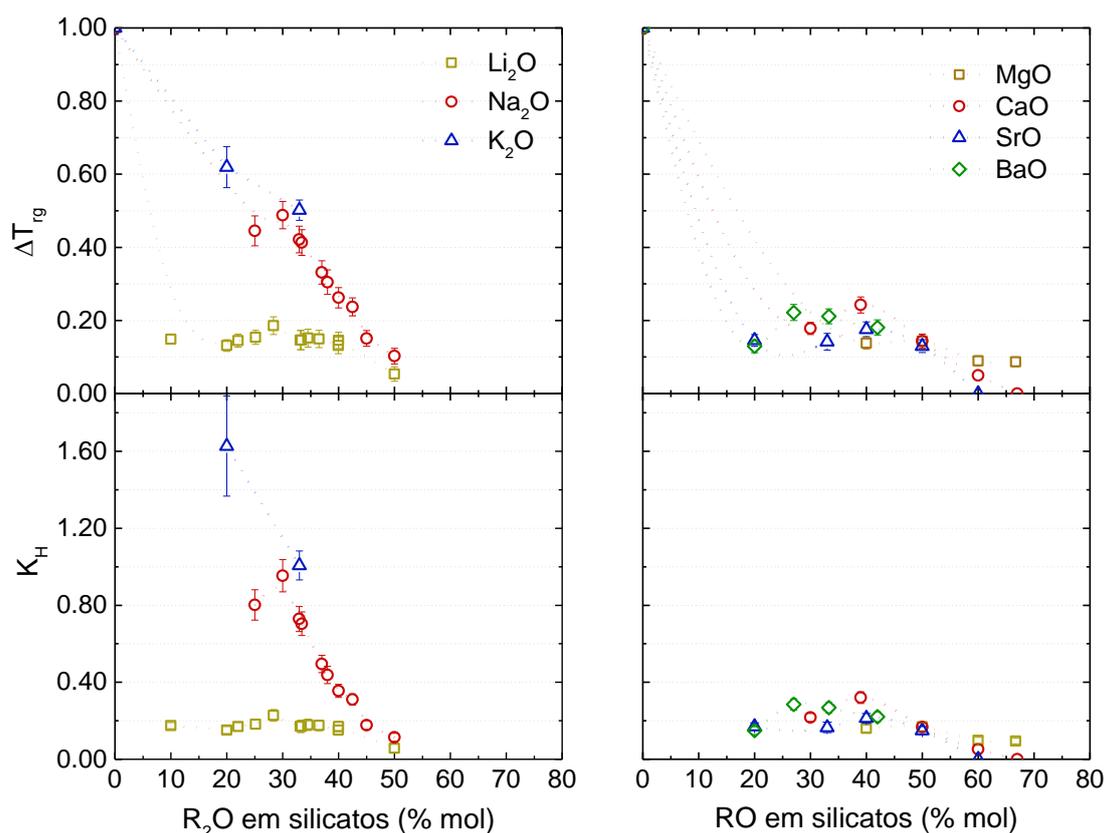


Figura 5.14. Parâmetros de GS ΔT_{rg} e K_H para vidros silicatos binários alcalinos (esquerda) e alcalinos terrosos (direita). Análises térmicas: amostras em pó, 10 ou 20 K/min.

A **Figura 5.14** mostra que a adição de modificadores alcalinos resulta em uma redução gradual e significativa da GS, devido à redução na conectividade da rede vítrea a partir da criação de oxigênios não ponteantes. Os silicatos de lítio são os menos estáveis contra a cristalização, apresentando valores de ΔT_{rg} e K_H (ambos) abaixo de 0,20 para teores de Li₂O superiores a 30% mol. Há apenas duas composições de silicatos de potássio com informação de GS, a de 20% mol de K₂O, para qual a GS é muito superior à apresentada pelo vidro de 20% mol de Na₂O, e a composição de 33% mol de K₂O, que tem GS um pouco

superior à GS do dissilicato de Na_2O . Com base nesses dados, os silicatos de potássio apresentam uma maior GS (e GFA) do que os silicatos de sódio, e desta forma, a GS da sílica é mais fortemente influenciada quanto menor o raio iônico do elemento alcalino adicionado. Dentre os dissilicatos alcalinos, o $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ é o único que mostra taxas de nucleação homogênea mensuráveis, porém, como as amostras utilizadas para a comparação foram amostras em pó, esse efeito não é importante nessa análise (a nucleação superficial predomina durante a análise térmica diferencial em todas as amostras).

O gráfico da direita na **Figura 5.14** mostra os parâmetros ΔT_{rg} e K_H para os silicatos alcalinos terrosos. Os vidros com RO acima de 60% mol foram obtidos via forno ADL, e o restante via *splat cooling*. Devido à alta volatilidade do óxido de bário, silicatos com quantidades superiores a 50% mol de BaO não puderam ser produzidos. Para todos os elementos modificadores alcalinos terrosos há uma rápida redução da GS até uma região de baixa estabilidade ($\Delta T_{rg} < 0,3$), indicando que Mg, Ca, Sr e Ba tem aproximadamente o mesmo efeito na GS e GFA da sílica. A região formadora de vidro atinge um maior teor de RO para o MgO, já que este sistema apresenta temperaturas *liquidus* na ordem de 2100 K até a região de ~70% mol de MgO, região limite para obtenção de vidro, enquanto os sistemas de Ca e Sr apresentam temperaturas significativamente maiores nesta região (APÊNDICE J – Figura 1)

Uma análise da influência da composição na viscosidade deste sistema pode explicar estes resultados (como discutido anteriormente, a viscosidade é a propriedade com maior impacto na taxa de crescimento de cristais). O mapa de viscosidade apresentado na **Figura 5.15** mostra a variação da viscosidade com temperatura e percentual de óxido modificador. A temperatura *liquidus* também é mostrada. Neste mapa, o software é alimentado com dados conhecidos de viscosidade em função da temperatura de algumas composições e estima a viscosidade para as outras regiões. Os dados informados são os pontos pretos, que foram determinados a partir das equações de VFTH para cada vidro.

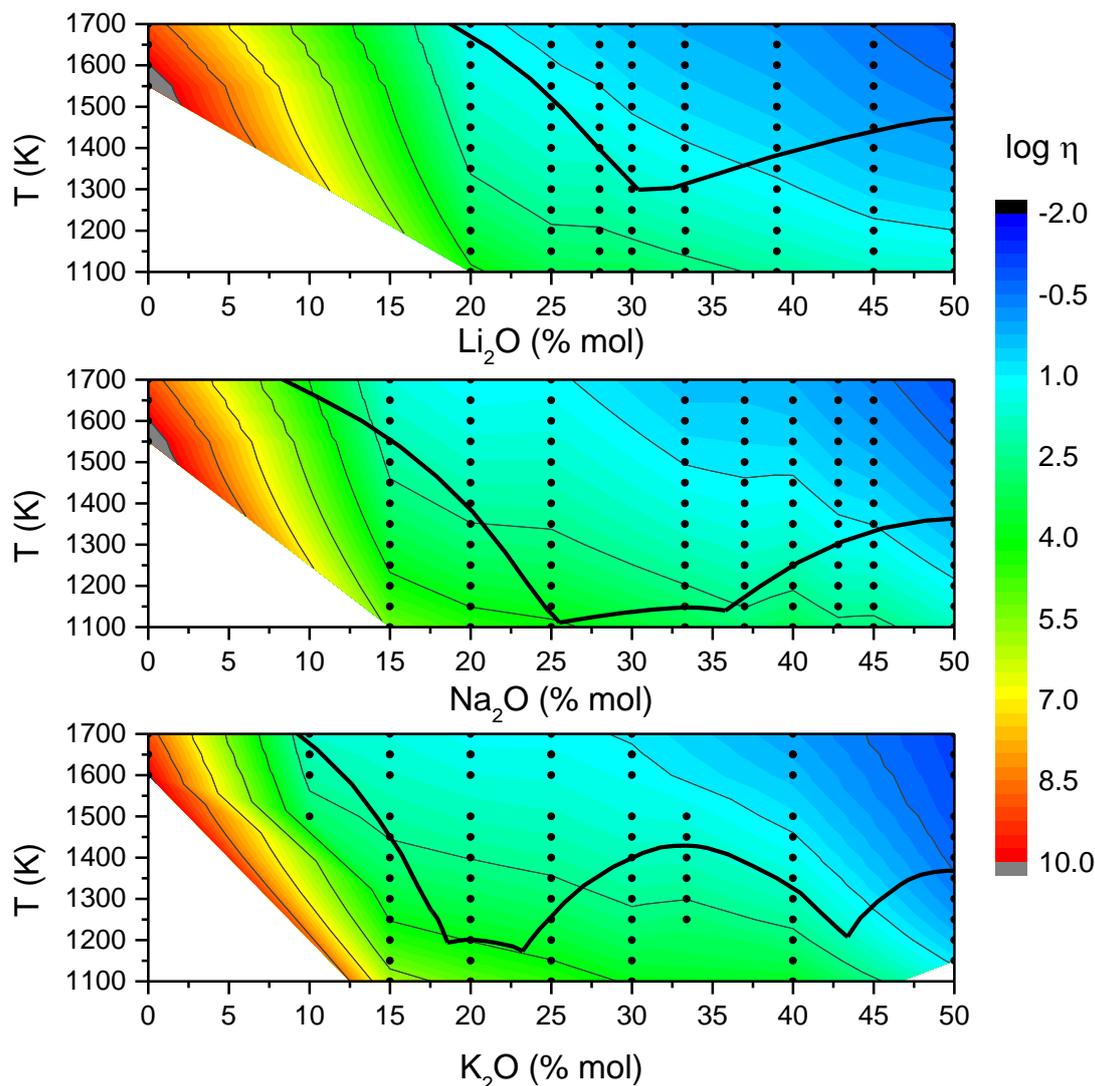


Figura 5.15. Mapas de viscosidade em função da temperatura e composição de silicatos binários de Li_2O , Na_2O e K_2O . A escala de cores ao lado direito da figura mostra os valores de $\log \eta$ e a linha contínua espessa mostra T_g . Os pontos pretos são os dados de viscosidade informados para o software. A escala de temperatura e percentual de óxido alcalino é a mesma para os três mapas, para facilitar a comparação.

Para os silicatos de lítio, os dados começam a partir de 20% mol de Li_2O , enquanto para os mapas de sódio e potássio começam em 15 e 10% mol de R_2O , respectivamente. Neste caso, a região entre sílica pura (informada) e estas primeiras informações é o maior intervalo de interpolação para o software, portanto a confiabilidade é menor e não foi considerada nesta análise. De maneira geral, a viscosidade sofre uma variação semelhante para todos os

óxidos alcalinos: há uma abrupta redução da viscosidade com a adição dos elementos modificadores de rede, de aproximadamente oito ordens de grandeza de sílica pura para a composição de 30% mol de R_2O . Na região de metassilicatos, a viscosidade em alta temperatura já se aproxima ao limite mínimo de viscosidade observada para líquidos (em torno de $\log \eta = -3$, em Pa.s), o que explica a péssima habilidade de formação de vidros de composições binárias com teores inferiores a 50% mol de SiO_2 .

Na **Figura 5.16** os mapas são apresentados novamente, porém a partir de 20% R_2O , o que possibilita uma comparação mais precisa das viscosidades das composições. Na região de menor teor de R_2O , a viscosidade apresentada pelos silicatos de lítio é em torno de uma ordem de grandeza menor do que as apresentadas pelos silicatos de sódio e potássio. Para a região de mais alto teor de modificador de rede, os mapas de viscosidade são mais similares. Além disso, a temperatura *liquidus* dos silicatos de lítio são mais altas, entre 1700 e 1300 K, enquanto os silicatos de sódio e potássio apresentam *liquidus* inferiores a 1400 K. Conseqüentemente, espera-se que os parâmetros *Jezica* para os silicatos de lítio sejam menores. Os valores de *Jezica* extraídos a partir dos mapas de viscosidade são apresentados na **Figura 5.17**.

Assim como na **Figura 5.14**, observa-se uma redução da habilidade de formação de vidro com o aumento de teor de modificadores de rede. As tendências também são similares em relação aos pequenos máximos: o parâmetro *Jezica* prevê máximos em ~30% Li_2O , ~25% Na_2O e ~20% de K_2O . Na **Figura 5.14** os máximos foram de ~30% Li_2O , ~30% Na_2O e a maior GS medida para os silicatos de potássio foi para ~20% de K_2O . Os pequenos máximos estão próximos ao eutético do diagrama de equilíbrio de fases, corroborando o conhecimento empírico de que composições eutéticas tendem a apresentar melhor GFA [52]. No APÊNDICE J a variação T_l com a composição é colocada em comparação com a variação de T_x e T_g . É visível que T_l é a maior contribuinte na determinação dos parâmetros de GS.

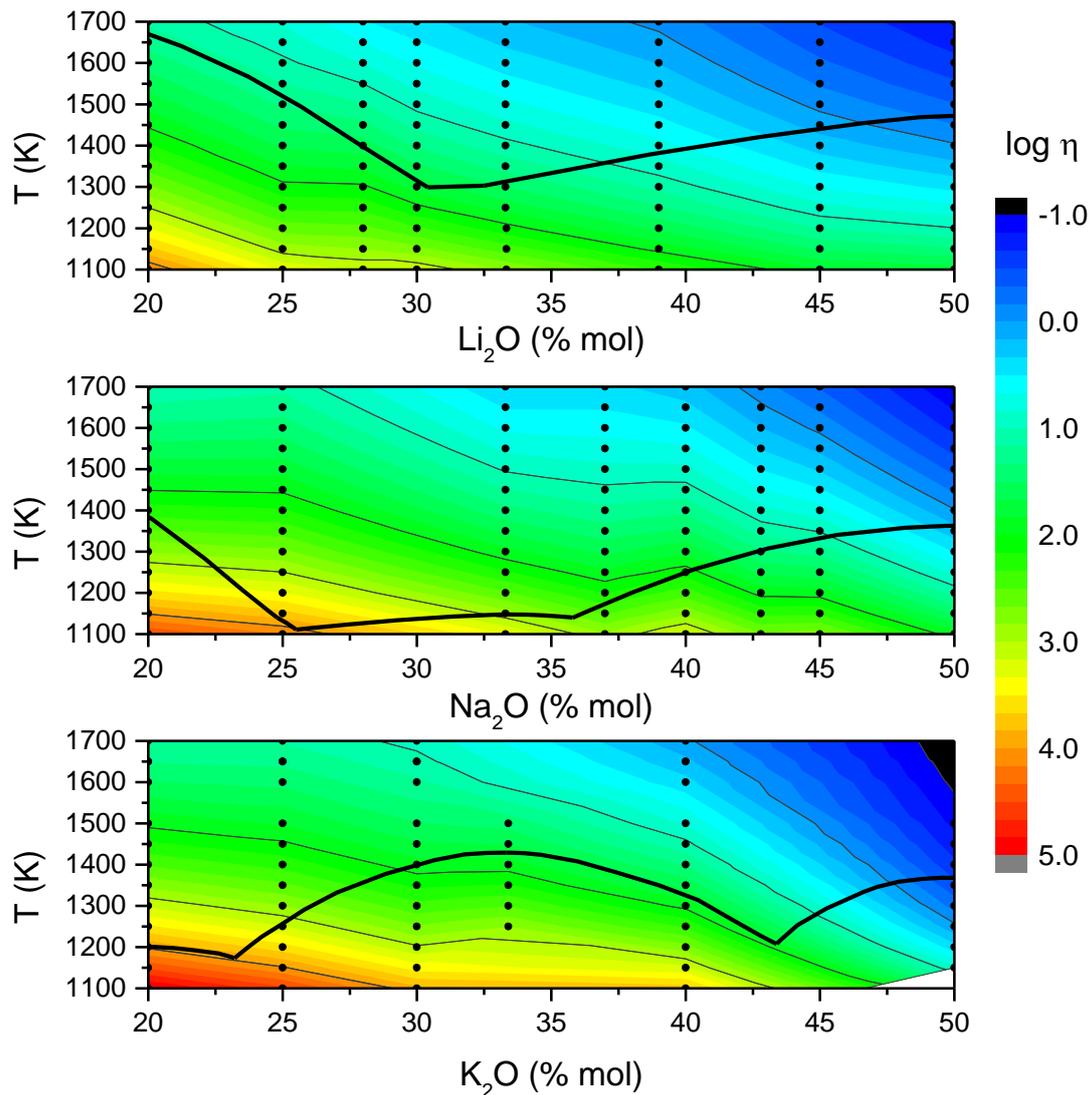


Figura 5.16. Mapas de viscosidade em função da temperatura e composição de silicatos binários de Li_2O , Na_2O e K_2O a partir de 20 % mol R_2O . A escala de cores ao lado direito da figura mostra os valores de log de viscosidade e a linha contínua espessa mostra T_i . Os pontos pretos são os dados de viscosidade informados para o software.

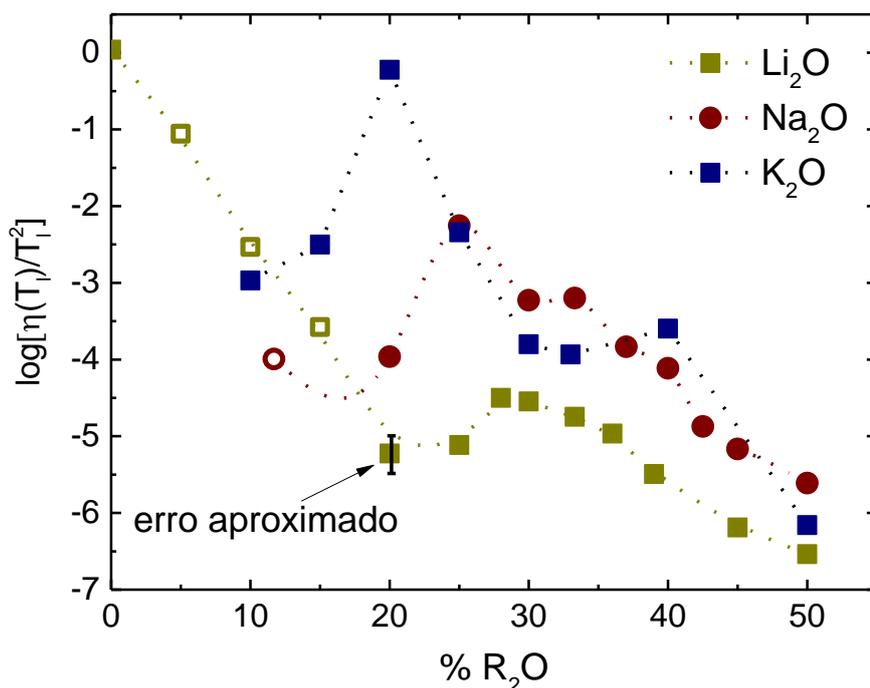


Figura 5.17. Parâmetro $\log(Jezica)$ para silicatos alcalinos. Para os pontos cheios, os dados de viscosidade foram retirados do modelo VFTH ajustado aos dados experimentais; para os pontos vazios, os dados de viscosidade em T_i foram retirados da estimativa feita pelo software, no mapa de viscosidade.

As amostras de silicato de Rb e Cs produzidas são extremamente higroscópicas, e não existem dados suficientes de viscosidade para a análise do parâmetro *Jezica*. Infelizmente não se pode fazer inferências a partir dos parâmetros de GS, mas, baseando-se em observações experimentais, os silicatos de Rb e Cs são mais facilmente vitrificáveis do que composições com Li, Na e K.

Na literatura existem poucos dados de viscosidade disponíveis para os sistemas silicatos de alcalinos terrosos, desta forma os mapas de viscosidade completos não puderam ser construídos (os mapas parciais estão apresentados no APÊNDICE K). A partir dos dados de viscosidade em alta temperatura, no entanto, foi possível criar uma função para descrever a dependência aproximada da viscosidade em T_i com a composição do vidro binário e sua respectiva *liquidus*. Neste procedimento, o valor de x em $xRO.(100-x)SiO_2$, a T_i e a viscosidade em T_i de cada composição são informados, e uma regressão linear múltipla é realizada para encontrar uma função que descreve a viscosidade em

cada sistema na forma $\log[\eta(T_i)] = ax + bT_i + c$. A validade de cada parâmetro é analisada estatisticamente pelo valor de p , que deve ser menor que 0,05 para que os coeficientes descrevam o comportamento com ao menos 95% de significância.

Tabela 5.12. Coeficientes das funções $\log[\eta(T_i)] = ax + bT_i + c$ para silicatos de lítio, sódio, potássio, cálcio, estrôncio e bário.

	x	Coeficientes			Valores de p			R ²
		a	b x 10 ³	c	a	b	c	
Li ₂ O	20-55	-0,083	-3,25	8,43	4 x 10 ⁻¹⁵	2 x 10 ⁻¹⁰	3 x 10 ⁻¹³	0,99
Na ₂ O	20-60	-0,081	-6,64	13,3	4 x 10 ⁻⁵	4 x 10 ⁻⁴	1 x 10 ⁻⁵	0,97
K ₂ O	10-50	-0,109	-8,37	16,5	6 x 10 ⁻⁴	3 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻⁴	0,94
CaO	30-60	-0,038	-0,941	3,27	2 x 10 ⁻²⁰	4 x 10 ⁻³	2 x 10 ⁻⁷	0,80
SrO	20-50	-0,051	-1,47	4,91	5 x 10 ⁻⁷	5 x 10 ⁻³	9 x 10 ⁻⁵	0,96
BaO	3-55	-0,039	-3,12	7,28	9 x 10 ⁻⁶	3 x 10 ⁻³	3 x 10 ⁻⁴	0,73

De acordo com os modelos apresentados em 2.2.2, o logaritmo da viscosidade é diretamente proporcional a $1/T_i$, porém as regressões lineares múltiplas com $1/T_i$, ao invés de T_i , resultaram em piores correlações e valores de p . Para a função $\log[\eta(T_i)] = ax + bT_i + c$, todos os valores de p foram inferiores a 0,05, indicando que os coeficientes da função apresentam significância superior a 95%. Os coeficientes de correlação R^2 para todas as três funções foram superiores a 0,7. Conhecendo T_i em todo o intervalo de x e utilizando essas funções para o cálculo aproximado de $\log[\eta(T_i)]$ foi possível determinar (aproximadamente) o parâmetro *Jezi* para esses vidros.

A **Figura 5.18** mostra o *Jezi* em função da percentual em mol de óxido modificador. Fica evidente que para a região rica em sílica, o efeito dos RO na GFA é muito mais acentuado do que dos R₂O, o que é esperado já que íons 2⁺ reduzem mais rapidamente a conectividade da rede vítrea. Para os silicatos de bário, por exemplo, uma adição de 3% de BaO já reduz o parâmetro *Jezi* para ~-6, enquanto que o da sílica pura é aproximadamente -0,5. Acima de 50% de RO o $\log(\textit{Jezi})$ já é inferior a -7, classificando-os como formadores de vidro muito ruins. A **Figura 5.18** também indica que o efeito do Li₂O na sílica é similar ao dos RO.

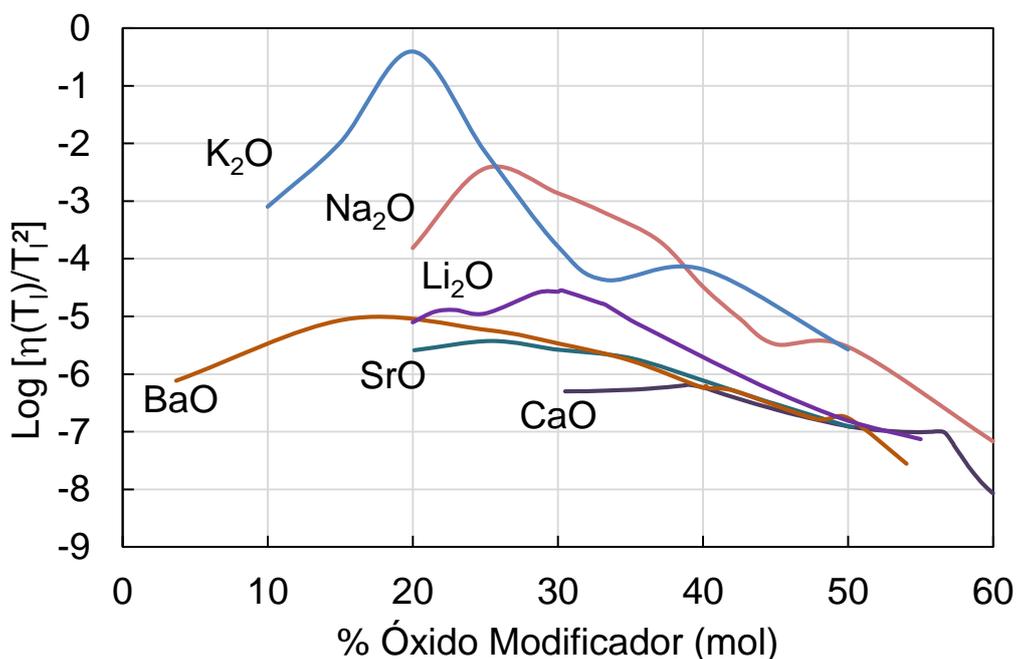


Figura 5.18. Jezica aproximado a partir da função de regressão linear múltipla para silicatos binários de R₂O e RO.

5.3.1.2 Vidros boratos

Os parâmetros ΔT_{rg} e K_H para os vidros boratos são apresentados na **Figura 5.19**. Assim como para a sílica pura, a análise térmica diferencial do B₂O₃ puro não revelou nenhum pico de cristalização, e por isso o valor $\Delta T_{rg} = 1$ foi assumido para o B₂O₃. Este vidro é conhecido por apresentar uma habilidade de formação de vidro excepcional, e até o momento, com base nas pesquisas realizadas para este trabalho, a cristalização deste vidro em pressão atmosférica nunca foi reportada. A alta viscosidade em T₁ e significativa diferença de volume de seu cristal isoquímico justificam a alta GFA que B₂O₃ apresenta [211].

Os sistemas boratos alcalinos também apresentam *gaps* de miscibilidade na região sublíquida entre 2-20% Li₂O, 8-24% Na₂O e 2-22% mol de K₂O [212]. A tendência observada na **Figura 5.19**, no entanto, parece não ter sido afetada pela imiscibilidade. No geral, os modificadores de rede alcalinos afetaram a GS do B₂O₃ da mesma maneira, quase sem diferença entre os valores de GS considerando os erros. Existem algumas exceções, por exemplo; o diborato de lítio apresenta a menor GS, seguida pelo diborato de potássio e sódio ($GS_{Li} < GS_K < GS_{Na}$). Esta é a mesma relação observada para a *liquidus* nos

diagramas de equilíbrio de fases para estas composições. Adicionalmente, a GS atinge um valor mínimo de aproximadamente $\Delta T_{rg} = 0,1$ em $\sim 50\%$ de R_2O , e mantém-se constante até o fim da região formadora de vidro. De fato, o dissilicato de lítio é dificilmente obtido por métodos convencionais, e espera-se que boratos binários com maiores teores de modificadores de rede sejam ainda mais difíceis de serem obtidos. Neste trabalho, os vidros boratos alcalinos foram obtidos via *twin-roller quenching*. Esta observação experimental reforça a classificação sugerida na seção 4.2.5, de que composições com $\Delta T_{rg} < 0,1$ precisam de métodos de resfriamento rápido para serem vitrificadas.

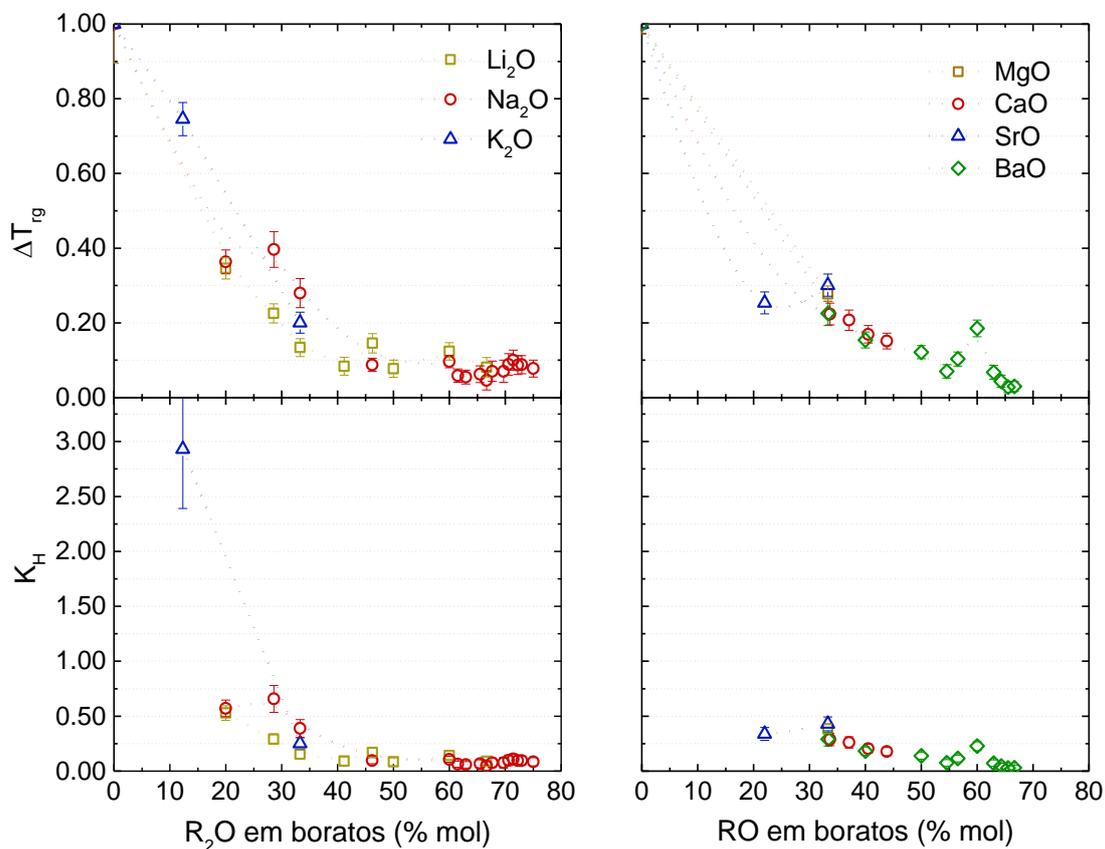


Figura 5.19. Parâmetros de GS ΔT_{rg} e K_H para vidros boratos modificados com óxidos alcalinos (esquerda) e óxidos alcalinos terrosos (direita). Análises térmicas: amostras em pó, 10 K/min, exceto para boratos de bário, que os dados foram coletados e os autores utilizaram 40 K/min.

Os parâmetros ΔT_{rg} e K_H para os boratos alcalinos terrosos são apresentados **Figura 5.19** (direita). A região de imiscibilidade líquida é localizada na área rica em B_2O_3 , e termina em 33% MgO , 30% CaO , 20% SrO e 15% mol de BaO , aproximadamente [162], [213]–[215]. A região formadora de vidro no sistema $MgO-B_2O_3$ é bem estreita, e há apenas um ponto, em 33% mol de MgO , que apresenta uma GS muito similar aos outros boratos com o mesmo teor de RO. Como observado para os R_2O , a GS dos vidros boratos também diminui quase que monotonicamente com o teor de RO no intervalo estudado, sem diferença estatística entre os modificadores de rede. O ΔT_{rg} diminui em uma velocidade muito parecida com a observada para os boratos alcalinos, chegando a valores $\Delta T_{rg} < 0,2$ para $RO > 30$. Na composição eutética próximo a 60% mol de BaO , há um pequeno aumento de GS pelo motivo já comentado.

A estrutura do B_2O_3 puro é composta por unidades triangulares de BO_3 (sendo que 70% delas estão dispostas em anéis). A adição de óxidos modificadores de rede resulta na criação de unidades estruturais de BO_4 (tetraedrais) até ~35% mol de R_2O e RO (o teor de óxido modificador exato depende do cátion em questão), sem formação significativa de oxigênios não ponteantes [216]. Em composições com maior teor de modificadores, a proporção de unidades de BO_4 diminui e o número de NBO aumenta, despolimerizando a rede vítrea. A anomalia do boro (mudança de coordenação do boro) ocorre simultaneamente com o aumento da temperatura *liquidus* e tem como resultado um contínuo declínio de ΔT_{rg} .

O efeito da anomalia do boro também pode ser observado no mapa de viscosidade, na **Figura 5.20**. Para os sistemas boratos, há poucos dados de viscosidade disponíveis para K_2O e, portanto, apenas os boratos de lítio e sódio são apresentados. O intervalo com dados disponíveis para os boratos de sódio é menor, mas a escala foi mantida a mesma para os dois sistemas, para facilitar a comparação. Diferente dos silicatos, não há uma redução abrupta da viscosidade com a adição de elementos modificadores, e sim uma pequena redução inicial e depois aumento da viscosidade até o a região de máxima concentração de unidades tetraédricas. Isso é um indicativo de que as unidades tetraédricas BO_4 contribuem mais para a viscosidade do que as triangulares BO_3 ,

o que é razoável, já que unidades tetraédricas conectam à rede tridimensionalmente, enquanto os triângulos conectam apenas conectam no plano [217].

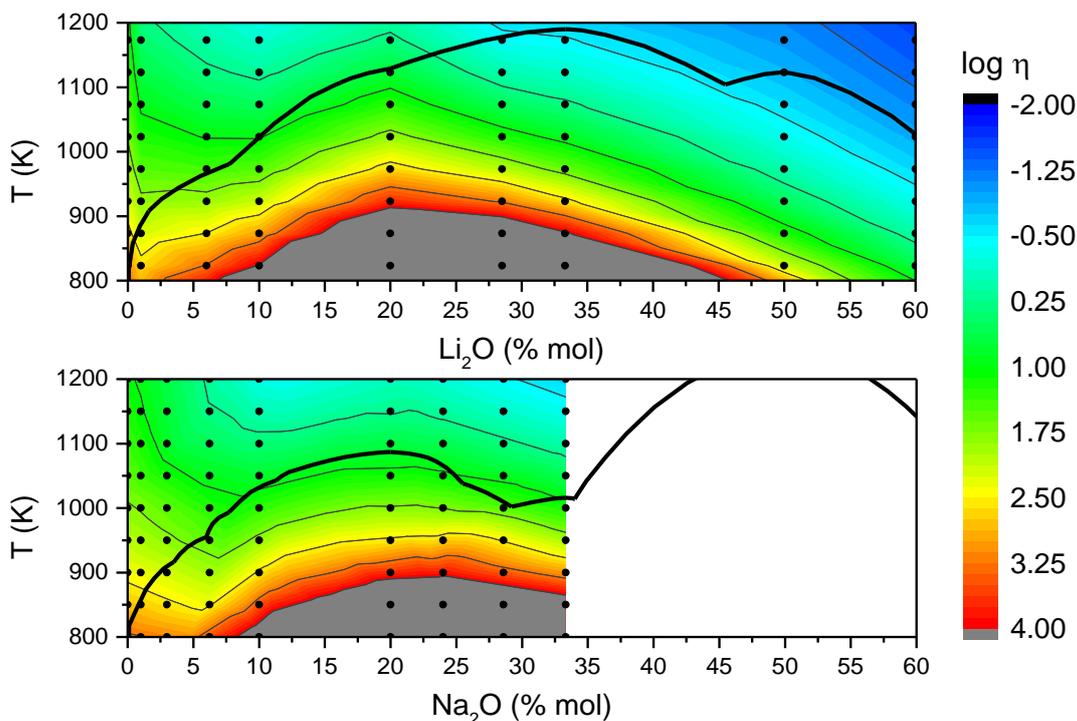


Figura 5.20. Mapas de viscosidade em função da temperatura e composição de boratos binários de Li_2O e Na_2O . A escala de cores ao lado direito da figura mostra os valores de $\log \eta$ e a linha contínua espessa mostra T_g .

O parâmetro *Jezi* para os boratos alcalinos é apresentado na **Figura 5.21**. A mesma tendência observada nos parâmetros de GS é reproduzida pelo parâmetro *Jezi*: os óxidos de lítio, sódio e potássio têm efeito semelhante na GS e GFA do B_2O_3 . No gráfico de *Jezi* existem mais pontos do sistema B_2O_3 - K_2O na região rica em B_2O_3 do que nos gráficos de GS e, nesta região, a GFA deste sistema é superior à dos boratos de lítio e sódio. O parâmetro *Jezi* indica então, que para pequenas adições de R_2O , o óxido de potássio apresenta menor influência na GFA da bória do que os óxidos de lítio e sódio, e a partir de 20% mol de R_2O , as GFA dos boratos de lítio são inferiores. Os pequenos máximos apresentados em 28% mol de Na_2O e 25% K_2O coincidem com composições eutéticas. Acima de 50% mol de R_2O não existem dados de *Jezi*, mas os

parâmetros de GS indicam que os três sistemas apresentam estabilidade vítrea semelhante.

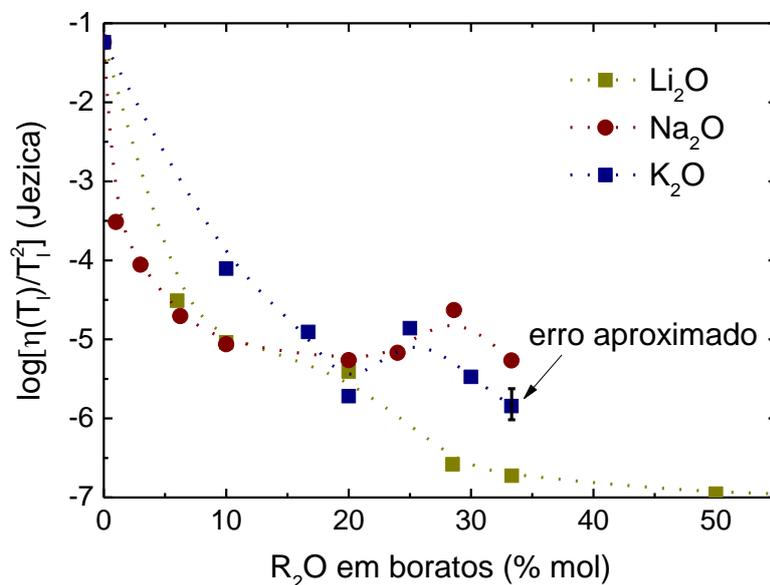


Figura 5.21. Parâmetro *Ježica* para boratos alcalinos. Os dados de boratos de K₂O foram retirados de medidas de viscosidade de alta temperatura, que não eram suficientes para a produção do mapa de viscosidade.

5.3.1.3 Vidros germanatos

A estabilidade vítrea dos germanatos alcalinos e alcalinos terrosos é apresentada na **Figura 5.22**. O vidro GeO₂ puro apresenta uma ótima estabilidade vítrea e habilidade de formação de vidro, mas menor que a sílica. Como no vidro de sílica, a estrutura de GeO₂ puro é uma rede aleatória contínua de unidades tetraédricas que compartilham vértices, mas uma maior distorção dos tetraedros é observada e os anéis são compostos por menos unidades tetraédricas [218], [219]. Essa diferença estrutural é responsável por uma conversão mais fácil para os cristais [218]. Adicionalmente, o GeO₂ puro apresenta uma menor viscosidade do que SiO₂, o que promove uma maior difusão e, portanto, uma menor GS. A taxa crítica aproximada da germânia é de 10⁻⁴ K/s (um valor aproximado, que varia dependendo das condições consideradas no cálculo), duas ordens de grandeza superior à do vidro SiO₂.

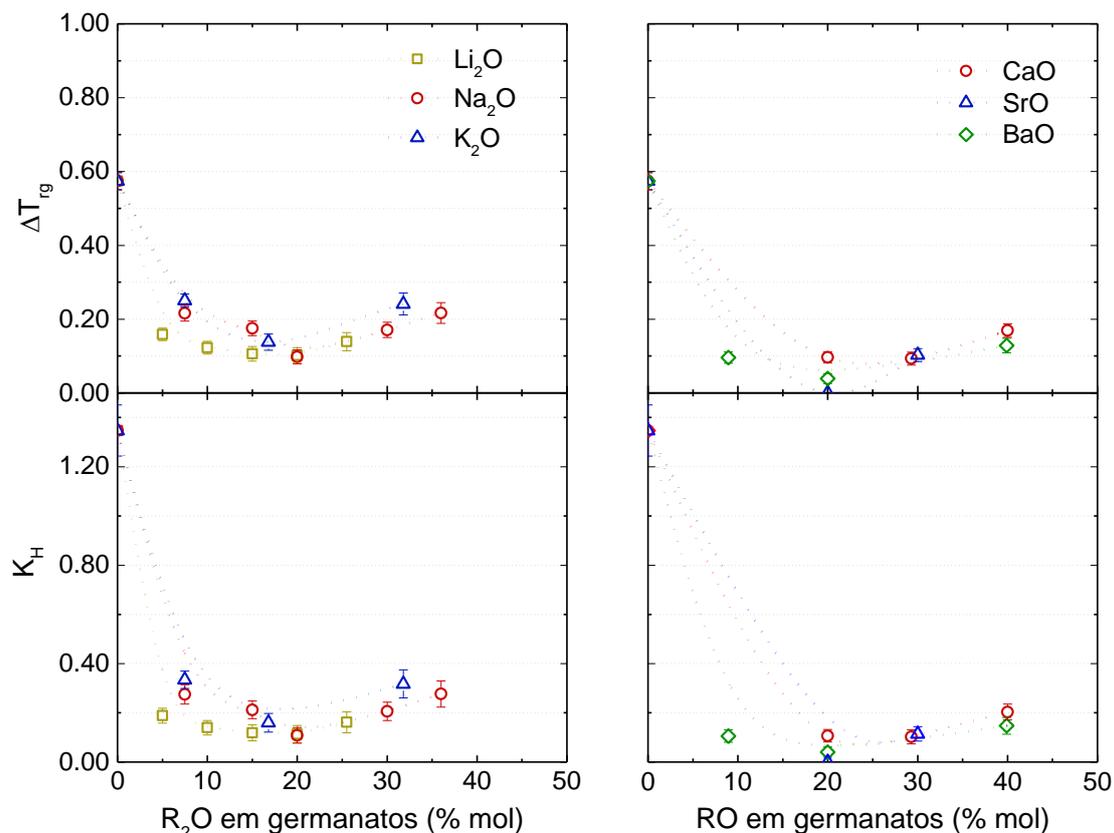


Figura 5.22 Parâmetros de GS ΔT_{rg} e K_H para vidros germanatos modificados com óxidos alcalinos (esquerda) e óxidos alcalinos terrosos (direita). Análise térmica de amostras em pó a 20 K/min, exceto para as composições 5% Li_2O e 20% Na_2O , que foram realizadas a 10 K/min (dados coletados).

Os germanatos também apresentam imiscibilidade líquida e metaestável nos diagramas binários com alcalinos terrosos. Tabata et al. [220] determinaram que os intervalos de imiscibilidade vão até 30% MgO , 24% CaO , 16% SrO e 10% BaO . A ocorrência de imiscibilidade na região estudada dos sistemas binários $\text{GeO}_2\text{-R}_2\text{O}$ é pouco provável [221].

Como observado para os silicatos, a adição de elementos alcalinos e alcalinos terrosos causa uma redução na estabilidade vítrea e GFA, com pequenos máximos nos pontos eutéticos. Apesar de haver certa contradição na literatura [222], [223], parece ser bem aceito que a adição de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos em GeO_2 puro leva a um aumento da coordenação média do Ge como principal mecanismo para incorporação dos oxigênios excedentes, em um primeiro momento, ao invés da criação de NBO's. Essa alteração da

coordenação de Ge se reflete na GS e GFA, assim como em outras propriedades, como uma anomalia. Dependendo de como as propriedades são afetadas por essa anomalia, elas mostram um máximo ou mínimo próximo a 20% de R₂O e RO. No caso da GS, há um mínimo ao menos para os sistemas germanatos de Li₂O, Na₂O, K₂O, SrO, CaO e BaO, para os quais há dados suficientes para esta verificação. Isso acontece devido à maior facilidade de cristalização do Ge com maior número de coordenação. Para concentrações de óxidos modificadores de rede superiores a 20%, ocorre a formação de oxigênios não ponteantes, e a coordenação média do Ge passa a diminuir novamente, reduzindo a propensão à devitrificação. Infelizmente não há dados de viscosidade na literatura para os sistemas germanatos, provavelmente devido à alta volatilidade do Ge em altas temperaturas, que impossibilita uma medida precisa.

Em resumo, nos germanatos, o efeito do lítio na GS também é mais acentuado do que dos outros modificadores. Durante a produção dos vidros a menor GFA desses em relação aos modificados com Na, K, Rb e Cs foi visível. Não há uma distinção clara entre o efeito dos diferentes elementos alcalino-terrosos, mas os resultados mostraram que a estabilidade vítrea dos germanatos de RO é, em geral, menor que as modificadas R₂O.

5.3.1.4 Vidros teluritos

A **Figura 5.23** mostra os parâmetros ΔT_{rg} e K_H para os vidros teluritos. Diferente dos três formadores de vidro anteriores, o TeO₂ puro é uma substância extremamente relutante em formar vidro, e precisa ser vitrificada por métodos especiais, por exemplo, utilizando o *twin-roller quencher* [224], que pode atingir taxas de resfriamento de 10⁵ K/s [225] ou outros métodos [226].

Na **Figura 5.23** o TeO₂ puro apresenta um valor de ΔT_{rg} muito pequeno, e de fato, nas análises térmicas, o pico de cristalização foi observado logo em seguida da transição vítrea. Diferentemente das unidades tetraédrica (SiO₂, GeO₂ e B₂O₃) e triangular (B₂O₃) dos formadores de vidro comuns, o vidro de TeO₂ é composto por bipirâmides trigonais de TeO₄, com um par de elétrons em um dos sítios equatoriais [224], [227], [228]. Os pares de elétrons de cada

unidade estrutural repelem a si mesmos e também repelem os átomos de oxigênio, diminuindo os graus de liberdade da estrutura [229]. Por essa razão a estabilidade do vidro TeO_2 é muito baixa.

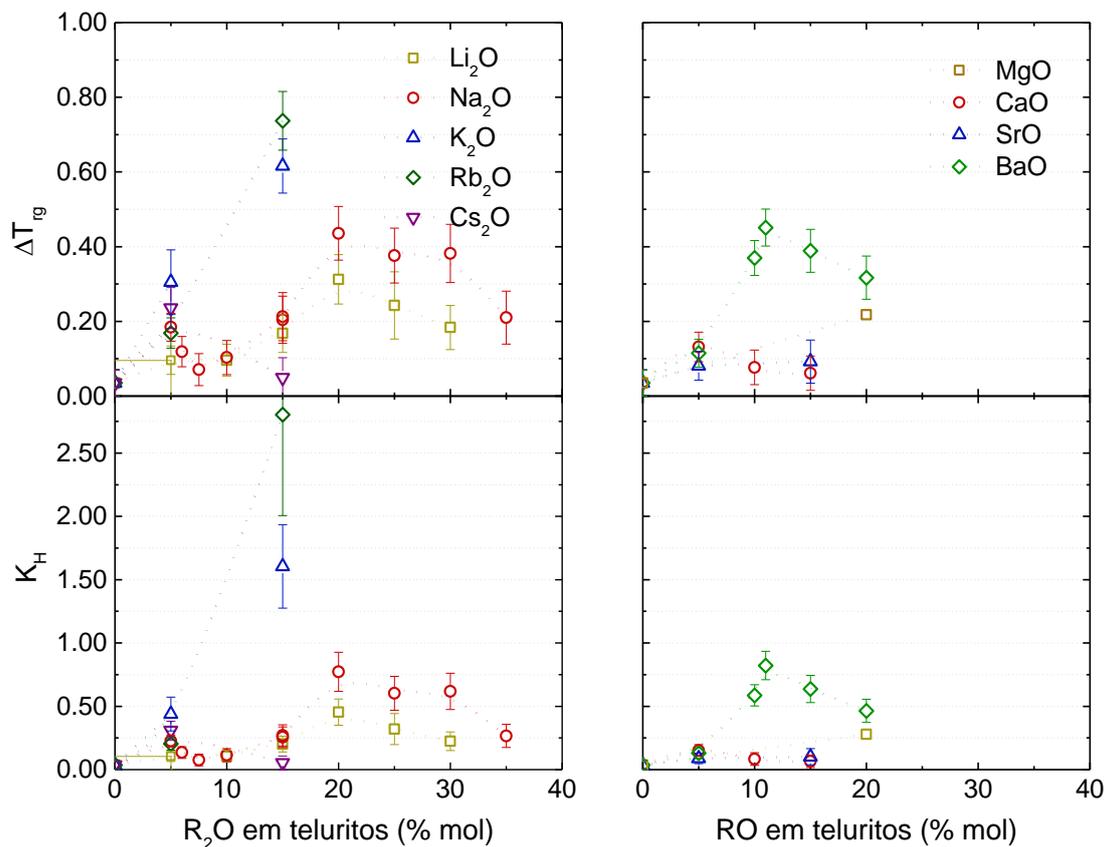


Figura 5.23. Parâmetros de GS ΔT_{rg} e K_H para vidros teluritos modificados com óxidos alcalinos (esquerda) e óxidos alcalinos terrosos (direita). Análises térmicas de amostras em pó, a 20K/min.

Quando os modificadores são adicionados à estrutura, algumas ligações $\text{Te}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ (eq = site equatorial e ax = site axial) são quebradas e NBO's são formados [224], [228], [230]. Como resultado, mais configurações são possíveis, e a estabilidade vítrea e GFA aumentam, como indica o parâmetro ΔT_{rg} . A adição de modificadores em TeO_2 possibilita a obtenção de amostras vítreas utilizando a técnica de *splat cooling*. No entanto, a máxima GS ocorre próximo a 20% mol de Li_2O e Na_2O (não há informação suficiente dos outros sistemas para inferir sobre o máximo), o que vai ao encontro com o observado por Heo's et al. [231] e McLaughlin et al. [232].

A explicação proposta por McLaughlin et al. [232] é que a estrutura de segunda ordem, ou de médio alcance, dos vidros teluritos com 20% mol de R_2O difere substancialmente de seu cristal isoquímico. Enquanto os cristais de $Na_2Te_4O_9$, por exemplo, apresentam anéis contendo quatro unidades estruturais de TeO_4 , o vidro isoquímico possui uma distribuição de tamanhos de anel, na qual estes pequenos anéis não são os componentes majoritários da estrutura. Portanto, é necessário um rearranjo considerável da rede vítrea para que a cristalização ocorra. Além disso, os teluritos são sistemas de baixa T_i , e as variações de T_i com a composição não são significativas como nos sistemas silicatos, por exemplo. Desta forma, a diferença entre as estruturas cristal e líquido tem mais significância nos sistemas teluritos.

O telurito com 5% mol de Cs_2O tem GS e GFA apenas um pouco melhor que o TeO_2 puro, e ela diminui novamente para a GS da telúria quando o teor de Cs_2O atinge 15% mol. De fato, Mochida et al. [233] observaram um intervalo de formação de vidro menor para os teluritos de Cs_2O do que para teluritos de outros elementos alcalinos. Eles reportaram o intervalo de ~3-11% mol de Cs_2O ; enquanto Kalampounias e Boghosian [230] reportaram de 0-20% mol de Cs_2O . Sekiya et al. [228] sugeriram que uma quebra de ligações Te-O devido ao grande raio do Cs resulta na formação de TeO_3 com $Te = O$, reduz a conectividade da rede e, conseqüentemente, reduz a estabilidade térmica.

Os teluritos de alcalinos terrosos, na **Figura 5.23** (direita), mostram um pequeno aumento na GS de TeO_2 puro, que se mantém quase constante na região estudada, em geral, menor do que as dos teluritos de R_2O . O sistema BaO- TeO_2 , no entanto, mostra uma maior GS, com um máximo em torno de 10% mol de BaO, que não coincide com a composição eutética [234]. Entretanto, há pouca informação na literatura sobre a estrutura dos teluritos de bário, que parece ter um efeito oposto ao observado para os cátions alcalinos, em que o Césio resultou em menor GS.

5.3.1.5 Vidros aluminatos

Na **Figura 5.24** a estabilidade vítrea dos aluminatos de alcalinos terrosos é apresentada. Apesar de a alumina líquida apresentar uma proporção

dominante de tetraedros AlO_4 , a coordenação do Al-O e a presença de poliedros compartilhando arestas cresce rapidamente com a diminuição da temperatura [235]. Portanto, vidros de alumina pura ainda não puderam ser obtidos com os métodos de resfriamento disponíveis a partir do fundido (). Com a adição de elementos alcalino terrosos, a coordenação média de Al-O diminui em direção à $n_{AlO}=4$, e a vitrificação é possível.

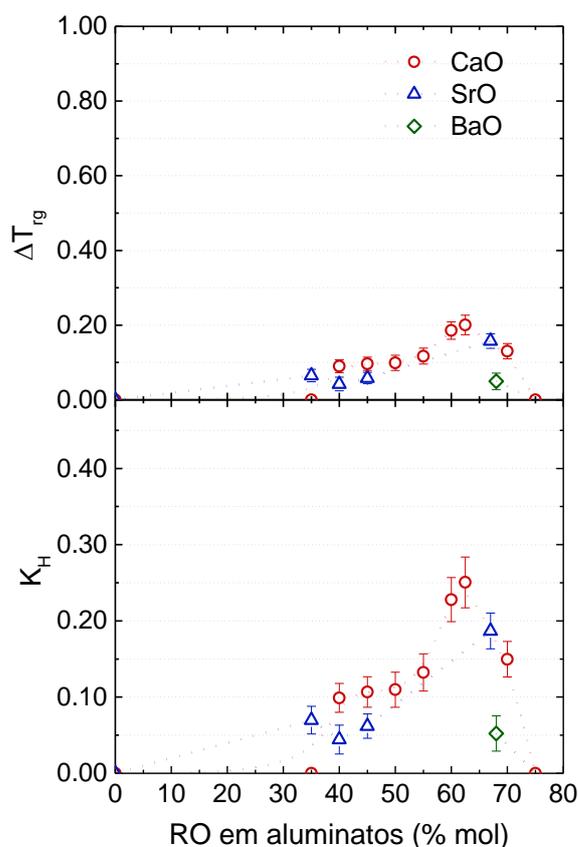


Figura 5.24. Parâmetros de GS ΔT_{ig} e K_H para vidros aluminatos modificados com óxidos alcalino-terrosos. Análises térmicas de amostras em pó, a 20 K/min.

A região formadora de vidro dos aluminatos alcalino-terrosos já foi explorada por Licheron e co-autores [236], e neste trabalho obteve-se resultados semelhantes. As tentativas de obter vidros de aluminato de magnésio por outros autores e neste trabalho não foram bem-sucedidas [236]. A região formadora de vidro para os aluminatos de CaO, SrO e BaO é aproximadamente 45-75; 35-45/55-75 e 55-75% mol de RO, respectivamente. Em seu trabalho, Kalamponias

et al. [237] reportaram vidros de aluminatos de cálcio com até 80% mol de CaO usando a mesma técnica (ADL). Análises estruturais apontam que a conectividade da rede vítrea é reduzida quando a quantidade de RO é aumentada a estes níveis, e a influência do raio do cátion é menor, ou seja, não há diferença significativa entre a estrutura de primeira ordem em composições com a mesma quantidade de CaO, SrO e BaO.

De fato, a estabilidade dos vidros aluminatos binários de RO não difere significativamente entre os modificadores da rede alcalino terrosos, no entanto, é maior em torno de 65% mol de RO (a composição exata depende do elemento alcalino terroso), onde ocorre o eutético profundo. A conectividade máxima tetraédrica de AlO_4 nos sistemas de aluminatos ocorre em 50% mol RO, o que, em uma perspectiva estrutural, refletiria em uma maior GS e GFA. Isso implica que o T_1 pode ser mais importante para a estabilidade do vidro e GFA desses aluminatos do que a conectividade de rede dos vidros finais.

A **Figura 5.25** mostra o mapa de viscosidade para o sistema CaO- Al_2O_3 , de acordo com os dados de Kozakevitch [238]. Pode-se perceber que a viscosidade é pouco afetada pelo teor de CaO, e apresenta valores inferiores aos observados para metassilicatos de R_2O em todo o intervalo. A mudança na viscosidade é mais significativa com a temperatura do que com o aumento do teor de RO, e explica porque as composições eutéticas profundas mostram uma melhor capacidade de formação e estabilidade do vidro. A variação de temperatura *liquidus* entre CaO e o eutético mais profundo é de aproximadamente 1150 K.

Com base nos mapas de viscosidade dos sistemas silicatos, boratos e também dos aluminatos de CaO, foi possível observar que a viscosidade apresenta um intervalo de variação muito maior para os sistemas contendo óxidos bons formadores de vidro, do que para o sistema aluminato. Pensando no parâmetro *Jezica*, neste caso a T_1 é uma propriedade de maior importância para sistemas sem bons formadores de vidro. Tendo isso em vista, uma rede neural produzida pelo Dr. Daniel R. Cassar, ainda em fase experimental, foi utilizada para prever a T_1 do sistema ternário Al_2O_3 -CaO- TiO_2 , cuja região formadora de vidro nunca foi estudada. Utilizando o procedimento descrito em

4.4.18, composições do sistema foram produzidas a fim de verificar a região formadora de vidro do sistema.

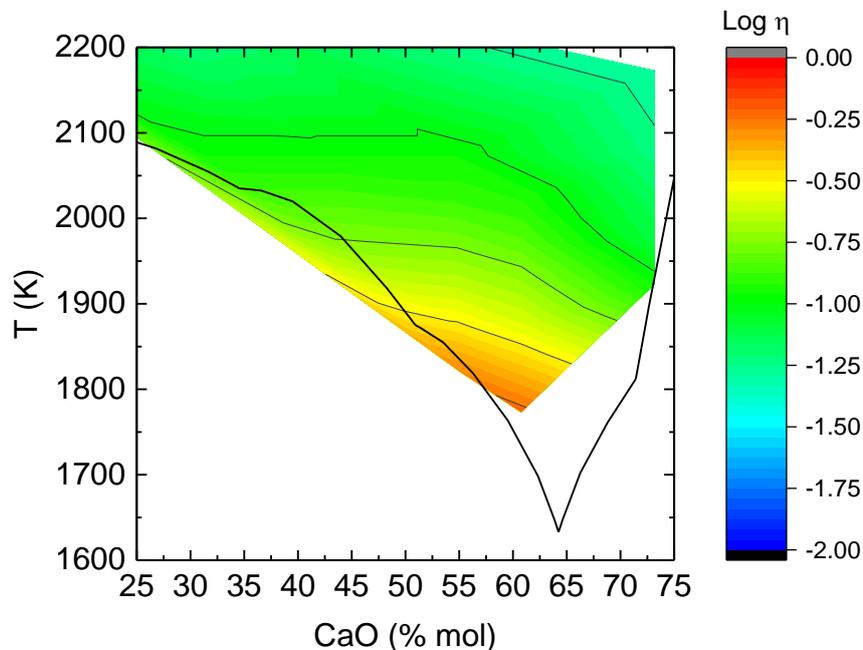


Figura 5.25. Mapa de viscosidade para o sistema CaO-Al₂O₃. Dados de Kozakevitch, 1960 [238].

A **Figura 5.26** mostra a previsão da T_1 pela rede neural (detalhe à esquerda) e a região formadora de vidro do sistema estudado. A região com menor T_1 prevista pela rede é próxima ao eutético profundo do eixo Al₂O₃-CaO, e se estende a uma região com 30% em massa de TiO₂. Uma pequena região com temperaturas mais baixas também é observada próxima a TiO₂ no eixo CaO-TiO₂, porém esta não foi explorada. As amostras levitadas com N₂ apresentaram coloração escura, por conta da redução do titânio. Os vidros foram então levitados com O₂, e obteve-se amostras incolores (ver **Figura 5.27**). A região formadora de vidro determinada via ADL coincidiu de maneira satisfatória com a região de baixa T_1 prevista pela rede.

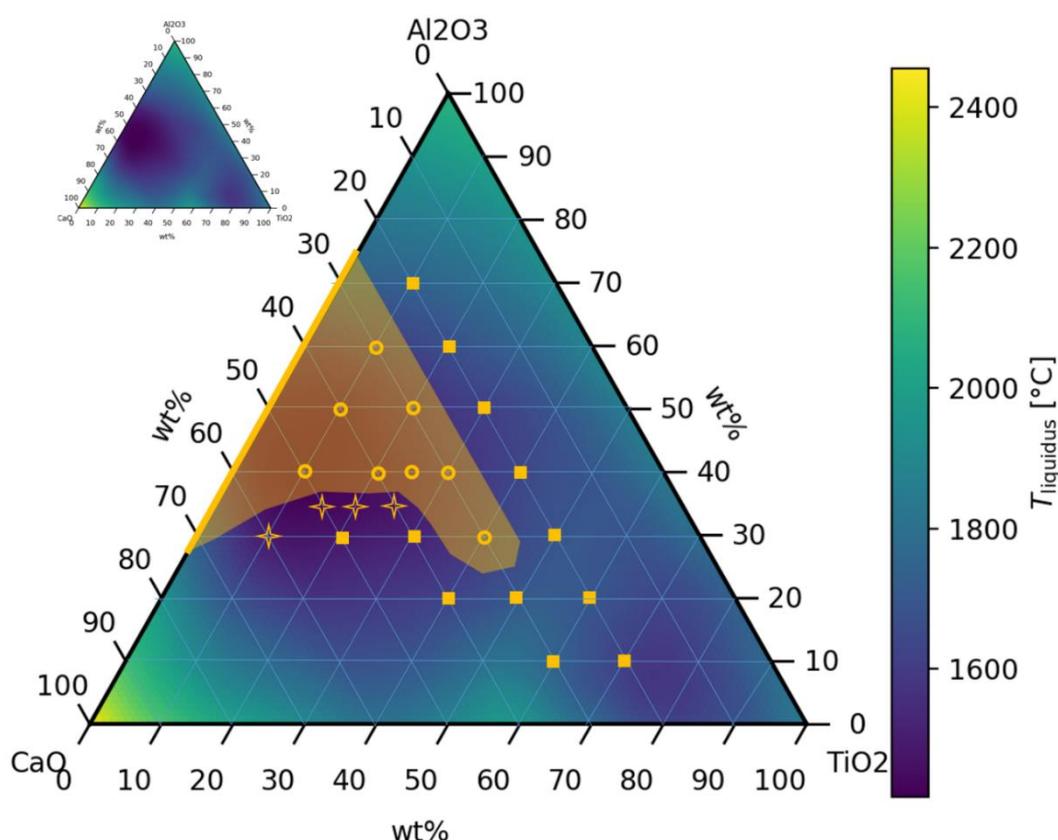


Figura 5.26. Detalhe à esquerda: previsão da temperatura *liquidus* para o sistema ternário Al_2O_3 - CaO - TiO_2 em percentual mássico. Imagem central: Quadrados: composições totalmente cristalizadas, círculos: vítreas, e estrelas: parcialmente cristalizadas. A região amarela representa a região formadora de vidro, que foi traçada a partir dos pontos. Gás de levitação: O_2 .

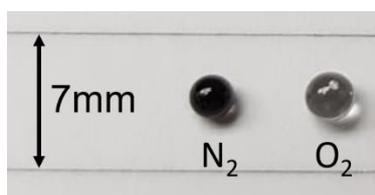


Figura 5.27. Vidros da mesma composição química obtidos com gases de levitação N_2 e O_2 . A coloração escura pode ser resultado da incorporação de átomos de N na rede ou pela redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} .

5.3.2 Efeito dos formadores de rede na estabilidade vítrea e habilidade de formação de vidro

Na **Figura 5.28** é apresentado o parâmetro de estabilidade vítrea ΔT_{rg} das composições modificadas pelos óxidos de Li, Na, Ca e Sr, agrupados por cada modificador.

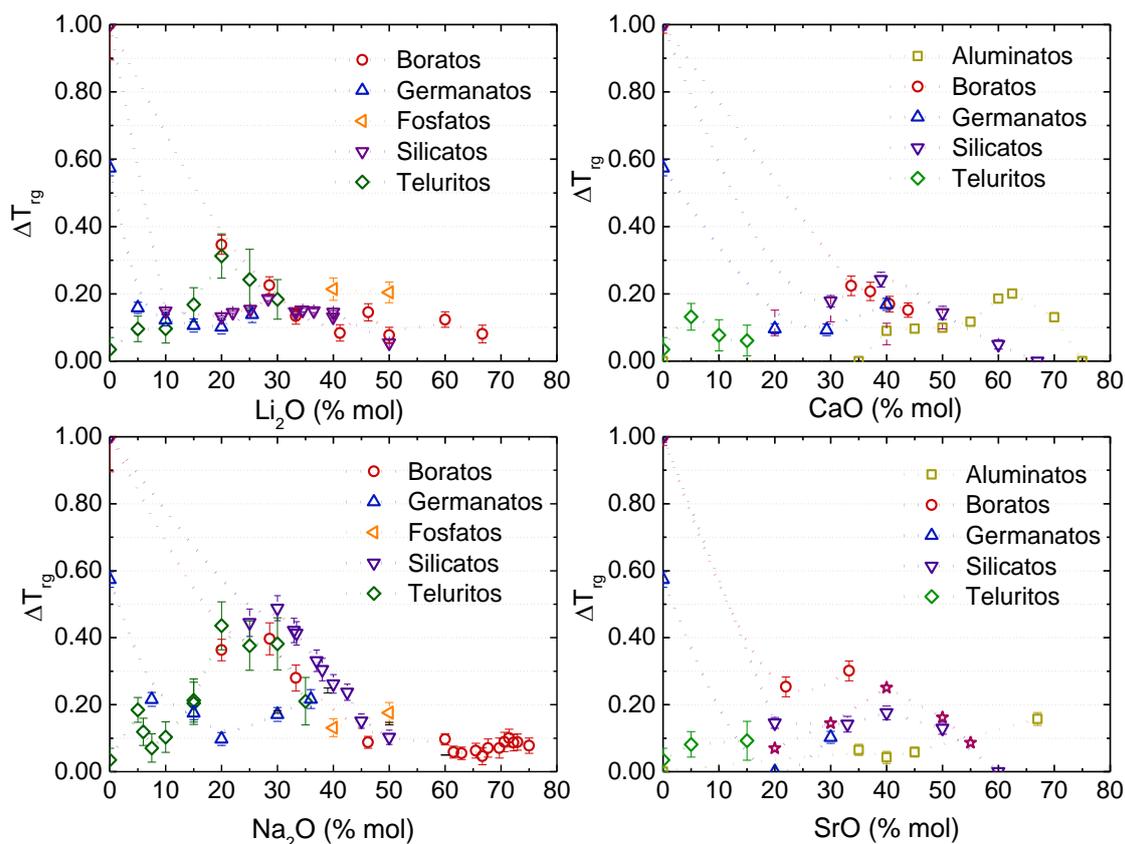


Figura 5.28. Parâmetro ΔT_{rg} para os sistemas modificados com modificadores Li_2O e Na_2O (esquerda) e alcalinos CaO e SrO (direita).

Geralmente, como observado na última seção, quanto maior o raio do modificador alcalino, maior a estabilidade vítrea. Isso também é visível na **Figura 5.28**, pois o ΔT_{rg} tende a ser maior para os vidros modificados com sódio, onde o parâmetro atinge valores de 0,5 para os vidros silicatos. Para composições de vidros de lítio com dados disponíveis, o ΔT_{rg} máximo é de cerca de 0,3. Na faixa de imiscibilidade de silicatos com baixo teor de lítio (alto teor de SiO_2), onde não há dados, o parâmetro pode assumir valores mais altos, embora não seja

provável, devido à sua alta temperatura *liquidus*. Os fosfatos são uma exceção a essa regra, porque o metafosfato de sódio tem uma GS mais baixo que o metafosfato de lítio. Como observado na seção 5.3.1, para os bons formadores de vidro, sílica, bória e germânia, o GS diminui com o aumento de R_2O , enquanto para os maus formadores de vidro (TeO_2 e Al_2O_3), a GS aumenta e atinge um máximo em torno de 20% de R_2O para Te, por razões estruturais, e em torno de 65% mol RO para aluminatos, na região eutética. Diferentemente dos álcalis, os elementos alcalino-terrosos têm o mesmo efeito na GS dos formadores de vidro estudados, independentemente de seu raio. Para os bons formadores de vidro, é observada uma diminuição acentuada de GS para todos os íons alcalino-terrosos, um efeito semelhante ao modificador de lítio, onde todos os vidros têm um ΔT_{rg} menor que 0,3. Em relação aos formadores de vidro, em geral, a GS de vidros boratos e silicatos é maior, com boratos apresentando uma pequena vantagem, seguida de germanatos, teluritos e, como sistema menos estável, aluminatos. (B > Si > Ge > Te > Al). Essas observações baseadas no parâmetro ΔT_{rg} estão de acordo com o observado em laboratório. Algumas peculiaridades de cada sistema podem alterar a ordem relativa de GS proposta, por exemplo, os vidros germanatos e teluritos têm regiões de GS mínima e máxima, respectivamente, nas mesmas quantidades de modificador. Nesta região, os teluritos serão mais estáveis termicamente do que os germanatos.

Em 50% mol de R_2O , todos os sistemas apresentam estabilidades vítreas semelhantes. Nesta concentração de modificadores de rede, a probabilidade de formação de grandes cadeias resistentes ao movimento do fluido, isto é, que contribuam para o aumento da viscosidade, é pequena. A GFA e GS apresentadas a partir daí dependerão, então, da presença de eutéticos profundos. Nos teluritos a T_l é da ordem de 900 K, e T_g e T_x da ordem de 500 e 600 K, respectivamente, e pequenas variações em T_x são mais significativas do que para outros sistemas.

5.3.3 Conclusões parciais da seção

Dois dos melhores parâmetros de GS para estimar a GFA encontrados neste trabalho foram utilizados para determinar o efeito dos elementos

modificadores alcalinos e alcalinos terrosos e de diferentes óxidos formadores na GS e GFA. Em respeito ao efeito dos álcalis, vidros contendo lítio mostraram as menores GS e GFA, enquanto vidros contendo cátions alcalinos maiores se apresentaram mais estáveis, porém mais higroscópicos. Dentre os elementos alcalino terrosos não foi observada diferença significativa.

Em geral, composições com *liquidus* mais baixa mostram melhores GS, mas essa não é a única razão para o aumento da GS com conteúdo modificador; quando o eutético não é profundo algumas condições estruturais também são importantes, como no caso do sistema telurito.

Em relação aos formadores de rede vítrea, os óxidos puros mostram a seguinte ordem de GS/GFA: $B_2O_3 > SiO_2 > GeO_2 > TeO_2 > Al_2O_3$, mas essa ordem não é necessariamente mantida com a adição de modificadores. Algumas particularidades estruturais de cada sistema podem alterar essa ordem, como por exemplo para teluritos e germanatos, que mostram o máximo e mínimo de GS, respectivamente, no mesmo teor de R_2O .

6 CONCLUSÕES

Propusemos um parâmetro simples, que diferentemente dos parâmetros GS, não demanda a confecção de um vidro, e combina uma propriedade cinética e uma termodinâmica do líquido mãe, $\eta(T_I)/T_I^2$ (*Jezica*), para prever a habilidade de formação de vidros. O parâmetro mostrou uma correlação robusta com as taxas críticas de resfriamento de vários formadores de vidro óxidos, abrangendo várias ordens de magnitude. O *Jezica* possui um intervalo de variação de cerca de $-11 < \log[\eta(T_I)/T_I^2] < 1$, determinados pelos limites de variação das propriedades que o definem, T_I e η . Por depender de propriedades características, apresenta potencial para ser aplicado para líquidos de outras naturezas, que não óxidos. Isso ainda deverá ser testado.

Em relação aos 35 parâmetros de GS testados nesta tese, verificamos que o K_W , K_H , ΔT_{rg} e K_{CR} apresentam boas estimativas da GFA, independentemente do método utilizado para determinar a taxa de resfriamento crítica. O parâmetro K_M é a melhor opção para os casos em que a T_I é desconhecida. Os resultados obtidos com os parâmetros estudados (incluindo o novo parâmetro proposto), apontam a T_I como uma propriedade crucial para a tecnologia de vidros, o que reforça a importância da busca de ferramentas para previsão de T_I , seja por inteligência artificial, ou modelos termodinâmicos.

A respeito do efeito dos álcalis nos formadores de vidro, composições contendo lítio mostraram as menores GS e GFA, enquanto vidros contendo cátions alcalinos maiores se apresentaram mais estáveis frente à cristalização, porém bem mais higroscópicas. Dentre os elementos alcalinos terrosos, não observamos diferença significativa de seu efeito na GS/GFA dos vidros. Em geral, composições com *liquidus* mais baixas mostram melhores GS, mas essa não é a única razão para o aumento da GS com conteúdo modificador; quando o eutético não é profundo, algumas condições estruturais também são importantes. Os óxidos puros mostram a seguinte ordem de GS/GFA: $B_2O_3 > SiO_2 > GeO_2 > TeO_2 > Al_2O_3$, mas essa ordem não é necessariamente mantida com a adição de modificadores.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O parâmetro *Jezica* é a princípio limitado para vidros em que a nucleação heterogênea superficial é dominante e para vidros óxidos. Verificar a validade desse parâmetro para sistemas em que as taxas nucleação internas sejam mais significativas, como em vidros metálicos, é uma sugestão para trabalho futuro.

Neste trabalho, alguns vidros não estequiométricos foram estudados na seção de análise dos parâmetros, e indicou que eles também podem ser analisados pelos parâmetros aqui descritos. Adicionalmente, a análise de vidros não estequiométricos na seção de efeito de modificadores corroborou o conhecimento empírico em relação à GFA dos sistemas. Porém, um estudo mais aprofundado em relação aos parâmetros de GS para vidros não estequiométricos é ainda necessário.

Ainda, apenas vidros óxidos de composição binária foram estudados. A análise de sistemas mais complexos é necessária para verificar se as mesmas tendências observadas neste trabalho ocorrerão.

Como a viscosidade e a temperatura *liquidus* se destacaram como importantes propriedades, sugere-se a realização de estudos para modelá-las em função da composição. Isso seria um grande passo para a busca de novas composições formadoras de vidro.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Bolt, "Glass: The eye of science," *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 4–22, 2017.
- [2] Y. Paz, Z. Luo, and A. Heller, "Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass," *J. Mater. Res.*, vol. 10, no. 11, pp. 2842–2848, 1995.
- [3] R. J. Mortimer, "Organic electrochromic materials," *Electrochim. Acta*, vol. 44, no. 18, pp. 2971–2981, 1999.
- [4] M. C. Crovace, M. T. Souza, C. R. Chinaglia, O. Peitl, and E. D. Zanotto, "Biosilicate® - A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. in vitro, in vivo and clinical trials," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 432, pp. 90–110, 2016.
- [5] D. Şopu, K. Albe, and J. Eckert, "Metallic glass nanolaminates with shape memory alloys," *Acta Mater.*, vol. 159, pp. 344–351, 2018.
- [6] J. Pan, Y. X. Wang, and Y. Li, "Ductile fracture in notched bulk metallic glasses," *Acta Mater.*, vol. 136, pp. 126–133, 2017.
- [7] G. Wegner, "Functional polymers," *Acta Mater.*, vol. 48, no. 1, pp. 253–262, 2000.
- [8] T. Srichana and A. J. Domb, "Polymeric biomaterials," *Biomed. Mater.*, vol. 48, pp. 83–119, 2009.
- [9] Y. Chen *et al.*, "Intermediate Crystallization Kinetics in Germanium-Tellurides," *Acta Mater.*, 2018.
- [10] A. Dahshan and K. A. Aly, "Optical constants of new amorphous As-Ge-Se-Sb thin films," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 17, pp. 4869–4875, 2008.
- [11] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, "The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 471, no. May, pp. 490–495, 2017.
- [12] J. C. Mauro, "Decoding the glass genome," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 22, no. 2, pp. 58–64, 2018.
- [13] E. D. Zanotto, "A bright future for glass-ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 89, no. 8, pp. 19–27, 2010.
- [14] M. C. Weinberg, "Glass-forming ability and glass stability in simple systems," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 167, no. 1–2, pp. 81–88, 1994.

- [15] D. R. Uhlmann, "A kinetic treatment of glass formation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 7, pp. 337–348, 1972.
- [16] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, vol. 208, no. Part_1_2. 1999.
- [17] M. C. Weinberg, B. J. Zelinski, D. R. Uhlmann, and E. D. Zanotto, "Critical cooling rate calculations for glass formation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 123, no. 1–3, pp. 90–96, 1990.
- [18] N. Clavaguera, "Non-equilibrium crystallization, critical cooling rates and transformation diagrams," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 162, no. 1–2, pp. 40–50, 1993.
- [19] E. Asayama, H. Takebe, and K. Morinaga, "Critical cooling rates for the formation of glass for silicate melts," *ISIJ Int.*, vol. 33, no. 1, pp. 233–238, 1993.
- [20] C. Y. Fang, H. Yinnon, and D. R. Uhlmann, "A kinetic treatment of glass formation. VIII: Critical cooling rates for Na₂OSiO₂ and K₂OSiO₂ glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 57, no. 3, pp. 465–471, 1983.
- [21] W. Huang, C. S. Ray, and D. E. Day, "Dependence of the critical cooling rate for lithium-silicate glass on nucleating agents," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 86, no. 1–2, pp. 204–212, 1986.
- [22] B. Lin, H. Wang, X. Zhu, Q. Liao, and B. Ding, "Crystallization properties of molten blast furnace slag at different cooling rates," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 96, pp. 432–440, 2016.
- [23] S. Esfahani and M. Barati, "Effect of slag composition on the crystallization of synthetic CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags: Part i - Crystallization behavior," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 436, pp. 35–43, 2016.
- [24] A. C. J. Havermans, H. N. Stein, and J. M. Stevels, "Critical cooling rates in alkali silicate systems," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 5, pp. 66–69, 1970.
- [25] A. Hrubý, "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA," *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 22, no. 11, pp. 1187–1193, 1972.
- [26] Z. Z. Yuan, S. L. Bao, Y. Lu, D. P. Zhang, and L. Yao, "A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 459, no. 1–2, pp. 251–260, 2008.

- [27] 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.
- [28] Z. Long *et al.*, "On the new criterion to assess the glass-forming ability of metallic alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 509, no. 1–2, pp. 23–30, 2009.
- [29] X. H. Du and J. C. Huang, "New criterion in predicting glass forming ability of various glass-forming systems ability," *Chinese Phys. B*, vol. 17, p. 249, 2008.
- [30] B. Yang, Y. Du, and Y. Liu, "Recent progress in criteria for glass forming ability," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 19, no. 1, pp. 78–84, 2009.
- [31] K. Mondal and B. S. Murty, "On the parameters to assess the glass forming ability of liquids," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 16–17, pp. 1366–1371, 2005.
- [32] C. Chattopadhyay, K. S. N. Satish Idury, J. Bhatt, K. Mondal, and B. S. Murty, "Critical evaluation of glass forming ability criteria," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 4, pp. 380–400, 2016.
- [33] M. L. F. Nascimento, L. A. Souza, E. B. Ferreira, and E. D. Zanotto, "Can glass stability parameters infer glass forming ability?," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 40–42, pp. 3296–3308, 2005.
- [34] A. A. Cabral, C. Fredericci, and E. D. Zanotto, "A test of the Hruby parameter to estimate glass-forming ability," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 219, pp. 182–186, 1997.
- [35] A. A. Cabral, A. A. D. Cardoso, and E. D. Zanotto, "Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. I. Experimental test," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 320, no. 1–3, pp. 1–8, 2003.
- [36] T. V. R. Marques and A. A. Cabral, "Influence of the heating rates on the correlation between glass-forming ability (GFA) and glass stability (GS) parameters," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 390, pp. 70–76, 2014.
- [37] A. F. Kozmidis-Petrović, "Theoretical analysis of relative changes of the Hruby, Weinberg, and Lu-Liu glass stability parameters with application on some oxide and chalcogenide glasses," *Thermochim. Acta*, vol. 499, no. 1–2, pp. 54–60, 2010.

- [38] A. Kozmidis-Petrovic and J. Šesták, "Forty years of the Hrubý glass-forming coefficient via DTA when comparing other criteria in relation to the glass stability and vitrification ability," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 110, no. 2, pp. 997–1004, 2012.
- [39] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [40] A. R. Cooper, "Zachariasen's rules, Madelung constant and network topology," *Phys. Chem. Glas.*, vol. 19, pp. 60–68, 1978.
- [41] P. K. Gupta and A. R. Cooper, "Topologically disordered networks of rigid polytopes," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 123, no. 1–3, pp. 14–21, 1990.
- [42] A. Dietzel, "Glastechnische berichte," *Glas. Berichte*, vol. 54, no. 1932, pp. 81–88, 1948.
- [43] G. de Leede and H. de Waal, "Evaluation of glass formation criteria," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 104, pp. 45–51, 1988.
- [44] A. Cavagna, "Supercooled liquids for pedestrians," *Phys. Rep.*, vol. 476, no. 4–6, pp. 51–124, 2009.
- [45] J. C. Mauro, P. K. Gupta, and R. J. Loucks, "Continuously broken ergodicity," *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 18, 2007.
- [46] A. K. Varshneya, *Fundamentals of inorganic glasses*, vol. 170, no. 1. 1994.
- [47] J. M. Rincon, "Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 31, no. 3–4, pp. 309–357, 1992.
- [48] I. Gutzow, I. Avramov, and K. Kästner, "Glass formation and crystallization," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 123, no. 1–3, pp. 97–113, 1990.
- [49] Z. P. Lu, C. T. Liu, and Y. D. Dong, "Effects of atomic bonding nature and size mismatch on thermal stability and glass-forming ability of bulk metallic glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 341, no. 1–3, pp. 93–100, 2004.
- [50] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd ed. London, Sidney, Toronto, 1976.
- [51] P. K. Gupta, "Rigidity, connectivity, and glass-forming ability," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 5, pp. 1088–1095, 1993.
- [52] D. Turnbull, "Under what conditions can a glass be formed?," *Contemp. Phys.*, vol. 10, no. 5, pp. 473–488, 1969.

- [53] K. H. Sun, "Fundamental condition of glass formation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 9, pp. 277–281, 1947.
- [54] M. H. Cohen and D. Turnbull, "Composition requirements for glass formation in metallic and ionic systems," *Nature*, vol. 189, no. 4759, pp. 131–132, 1961.
- [55] C. A. Angell, "Formation of glasses from liquids and biopolymers," *Science (80-.)*, vol. 267, no. 5206, pp. 1924–1935, 1995.
- [56] D. Frenkel, "Nature 581," vol. 125, no. 3154, pp. 581–582, 1930.
- [57] E. N. da C. Andrade, "The viscosity of liquids," *Nature*, vol. 125, no. 3148, pp. 309–310, 1930.
- [58] E. N. da C. Andrade, ".,," *Nature*, vol. 125, no. 3154, pp. 582–584, 1930.
- [59] A. Singh and Y. Singh, "Super-Arrhenius behavior of molecular glass formers," *Phys. Rev. E*, vol. 99, no. 3, pp. 1–4, 2019.
- [60] H. Vogel, "Das temperatureabhängigketsgesetz der viskosität von flüssigkei- ten," *Phys. Zeitschrift*, vol. 22, pp. 645–646, 1921.
- [61] G. S. Fulcher, "Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 5, pp. 1043–1055, 1992.
- [62] G. Tammann and W. Hesse, "Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bie unterkühlten Flüssigkeiten," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 156, no. 1, pp. 245–257, 1926.
- [63] J. C. Mauro, Y. Yue, A. J. Ellison, P. K. Gupta, and D. C. Allan, "Viscosity of glass-forming liquids.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 106, no. 47, pp. 19780–19784, 2009.
- [64] 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.
- [65] A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen," pp. 549–560, 1905.
- [66] H. Eyring, "Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates," *J. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 4, pp. 283–291, 1936.
- [67] V. M. Fokin, E. D. Zanutto, 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.
- [68] 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.
- [69] R. Müller, E. D. Zanotto, and V. M. Fokin, “Surface crystallization of silicates glasse : nucleation and kinetics,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 274, pp. 208–231, 2000.
- [70] P. I. K. Onorato and D. R. Uhlmann, “Nucleating heterogeneities and glass formation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 22, no. 2, pp. 367–378, 1976.
- [71] J. Russo, F. Romano, and H. Tanaka, “Glass forming ability in systems with competing orderings,” *Phys. Rev. X*, vol. 8, no. 2, p. 21040, 2018.
- [72] D. H. Kang *et al.*, “Interfacial free energy controlling glass-forming ability of Cu-Zr alloys,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–5, 2014.
- [73] P. F. James, “Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 73, no. 1–3, pp. 517–540, 1985.
- [74] D. R. Uhlmann, “Crystal growth in glass forming systems - A review.,” *Adv. nucleation Cryst. Glas.*, vol. 5, pp. 91–115, 1972.
- [75] D. R. Cassar, “Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de dióxido de silício e diborato de lítio,” Ph.D. Thesis. Federal University of São Carlos, Brazil, 2014.
- [76] M. Luis Ferreira Nascimento, “Problemas correntes sobre nucleação, crescimento de cristais e difusão em vidros,” Ph.D. Thesis. Federal University of São Carlos, 2013.
- [77] W. A. Johnson and R. Mehl, “Reaction kinetics in processes of nucleation and growth,” *Trans. AIME*, vol. 135, pp. 416–442, 1939.
- [78] M. Avrami, “Kinetics of phase change. I General theory,” *J. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, 1939.
- [79] A. N. Kolmogorov, “On the statistical theory of crystallization of metals [in Russian],” *Izv. Akad. Nauk SSSR*, vol. Ser. Mat., no. 3, pp. 355–359, 1937.
- [80] K. S. Dubey, P. Ramachandrarao, and S. Lele, “Thermodynamic and

- viscous behaviour of undercooled liquids," *Thermochim. Acta*, vol. 280–281, no. SPEC. ISS., pp. 25–62, 1996.
- [81] C. S. Ray, S. T. Reis, R. K. Brow, W. Höland, and V. Rheinberger, "A new DTA method for measuring critical cooling rate for glass formation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 16–17, pp. 1350–1358, 2005.
- [82] R. A. Grange and J. M. Kiefer, "Transformation of austenite on continuous cooling and its relation to transformation at constant temperature," *Trans. Am. Soc. Met.*, vol. 29, p. 29, 1941.
- [83] D. R. Macfarlane, "Continuous cooling (CT) diagrams and critical cooling rates: A direct method of calculation using the concept of additivity," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 53, no. 1–2, pp. 61–72, 1982.
- [84] Z. Dongmei, Z. Wancheng, C. S. Ray, and D. E. Day, "Method for estimating the critical cooling rate for glass formation from isothermal TTT data," *Key Eng. Mater.*, vol. 336-338 II, pp. 1874–1877, 2007.
- [85] P. T. Sarjeant and R. Roy, "A new approach to the prediction of glass formation," *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, pp. 265–279, 1968.
- [86] J. C. A. Vreeswijk, R. G. Gossink, and J. M. Stevels, "Nucleation kinetics and critical cooling rate of glass-forming liquids," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 16, no. 1, pp. 15–26, 1974.
- [87] D. R. Uhlmann and H. Yinnon, "The formation of glasses," *Glas. Sci. Technol.*, vol. 1, p. 1, 1983.
- [88] J. M. Barandiarán and J. Colmenero, "Continuous cooling approximation for the formation of a glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 46, no. 3, pp. 277–287, 1981.
- [89] S. Krüger and J. Deubener, "Stochastic nature of the liquid-to-crystal heterogeneous nucleation of supercooled lithium disilicate liquid," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 388, pp. 6–9, 2014.
- [90] Y. Qin, X. Lv, and J. Zhang, "Effect of composition on the crystallisation behaviour of blast furnace slag using single hot thermocouple technique," *Ironmak. Steelmak.*, vol. 44, no. 1, pp. 23–27, 2017.
- [91] S. Esfahani and M. Barati, "Effect of slag composition on the crystallization of synthetic CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags: Part II - Measurement and

- prediction of critical cooling rate," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 436, pp. 35–43, 2016.
- [92] S. Mukherjee, H. G. Kang, W. L. Johnson, and W. K. Rhim, "Noncontact measurement of crystallization behavior, specific volume, and viscosity of bulk glass-forming Zr-Al-Co-(Cu) alloys," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 17, pp. 1–6, 2004.
- [93] J. J. Wall, R. Weber, J. Kim, P. K. Liaw, and H. Choo, "Aerodynamic levitation processing of a Zr-based bulk metallic glass," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 446, pp. 219–222, 2007.
- [94] K. Kato, A. Masuno, and H. Inoue, "Containerless solidification of undercooled SrO-Al₂O₃ binary melts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 9, pp. 6495–6500, 2015.
- [95] A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto, "Glass-forming ability of alloys," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 158, pp. 49–144, 1993.
- [96] M. Saad and M. Poulain, "Glass-forming ability criterion," *Mater. Sci. Forum*, vol. 19–20, pp. 11–18, 1987.
- [97] T. Wakasugi, R. Ota, and J. Fukunaga, "Glass-forming ability and crystallization tendency evaluated by the DTA method in the Na₂O–B₂O₃–Al₂O₃ system," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 11, pp. 3129–3132, 1992.
- [98] Z. P. Lu and C. T. Liu, "A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 13, pp. 3501–3512, 2002.
- [99] Y. Zhang, D. Q. Zhao, M. X. Pan, and W. H. Wang, "Relationship between glass forming ability and thermal parameters of Zr based bulk metallic glasses," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 7, pp. 973–976, 2003.
- [100] Q. Chen, J. Shen, D. Zhang, H. Fan, J. Sun, and D. G. McCartney, "A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk metallic glasses," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 433, no. 1–2, pp. 155–160, 2006.
- [101] G. J. Fan, H. Choo, and P. K. Liaw, "A new criterion for the glass-forming ability of liquids," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 1, pp. 102–107, 2007.
- [102] X. H. Du, J. C. Huang, C. T. Liu, and Z. P. Lu, "New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 8, pp. 1–4, 2007.

- [103] Z. Long, H. Wei, Y. Ding, P. Zhang, G. Xie, and A. Inoue, "A new criterion for predicting the glass-forming ability of bulk metallic glasses," *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1–2, pp. 207–219, 2009.
- [104] P. Zhang, H. Wei, X. Wei, Z. Long, and X. Su, "Evaluation of glass-forming ability for bulk metallic glasses based on characteristic temperatures," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 43–44, pp. 2183–2189, 2009.
- [105] X. Ji and Y. Pan, "A thermodynamic approach to assess glass-forming ability of bulk metallic glasses," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 19, no. 5, pp. 1271–1279, 2009.
- [106] G. H. Zhang and K. C. Chou, "A criterion for evaluating glass-forming ability of alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 9, 2009.
- [107] S. Guo and C. T. Liu, "New glass forming ability criterion derived from cooling consideration," *Intermetallics*, vol. 18, no. 11, pp. 2065–2068, 2010.
- [108] B. S. Dong *et al.*, "A new criterion for predicting glass forming ability of bulk metallic glasses and some critical discussions," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 21, no. 2, pp. 164–172, 2011.
- [109] I. G. Polyakova, "Structure of glass near eutectics of phase diagrams on the example of the barium-borate system according to the DTA data," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 41, no. 1, pp. 48–53, 2015.
- [110] M. K. Tripathi, P. P. Chattopadhyay, and S. Ganguly, "A predictable glass forming ability expression by statistical learning and evolutionary intelligence," *Intermetallics*, vol. 90, no. June, pp. 9–15, 2017.
- [111] A. M. Rodrigues, L. D. Silva, R. Zhang, and V. O. Soares, "Structural effects on glass stability and crystallization," *CrystEngComm*, pp. 2–7, 2018.
- [112] W. Kauzmann, "The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures," *Chem. Rev.*, vol. 43, no. 2, pp. 219–256, 1948.
- [113] H. A. Davies and B. G. Lewis, "A generalised kinetic approach to metallic glass formation," *Scr. Metall.*, vol. 9, pp. 1107–1112, 1975.
- [114] R. M. C. V. Reis, "Avaliação de modelos de sinterização por fluxo viscoso e determinação da taxa de crescimento de cristais e fração cristalizada em vidros," 2012.
- [115] Z. P. Lu and C. T. Liu, "A new approach to understanding and measuring

- glass formation in bulk amorphous materials,” *Intermetallics*, vol. 12, no. 10-11 SPEC. ISS., pp. 1035–1043, 2004.
- [116] B. Gu, F. Liu, Y. Jiang, and K. Zhang, “Evaluation of glass-forming ability criterion from phase-transformation kinetics,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 15, pp. 1764–1771, 2012.
- [117] M. K. Tripathi, S. Ganguly, P. Dey, and P. P. Chattopadhyay, “Evolution of glass forming ability indicator by genetic programming,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 118, pp. 56–65, 2016.
- [118] A. F. Kozmidis-Petrović, “Dynamic fragility and reduced glass transition temperature as a pair of parameters for estimating glass forming ability,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 417–418, pp. 1–9, 2015.
- [119] I. Avramov, E. D. Zanutto, and M. O. Prado, “Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. II. Theoretical demonstration,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 320, no. 1–3, pp. 9–20, 2003.
- [120] M. F. Pércio, S. D. De Campos, R. Schneider, and E. A. De Campos, “Effect of the addition of TiO₂, ZrO₂, V₂O₅ and Nb₂O₅ on the stability parameters of the Li₂O-BaO-SiO₂ glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 411, pp. 125–131, 2015.
- [121] E. B. Ferreira *et al.*, “Critical analysis of glass stability parameters and application to lithium borate glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 11, pp. 3833–3841, 2011.
- [122] G. Iezzi *et al.*, “Glass stability (GS) of chemically complex (natural) sub-alkaline glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 477, no. July, pp. 21–30, 2017.
- [123] L. W. Herron and C. G. Bergeron, “Measurement of melt-crystal interface temperature during crystallisation in melts of binary borate glasses,” *Phys. Chem. Glas.*, vol. 19, no. 5, pp. 89–94, 1978.
- [124] P. J. Vergano and D. R. Uhlmann, “Crystallisation kinetics of germanium dioxide: the effect of stoichiometry on kinetics,” *Phys.Chem.Glasses*, vol. 11, no. 2, pp. 30–38, 1970.
- [125] F. E. Wagstaff, “Crystallization and melting kinetics of cristobalite,” *Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, no. 12, pp. 650–654, 1969.
- [126] Dib and Keding Apud Nascimento M.L.F., “Problemas correntes sobre

- nucleação, crescimento de cristais e difusão em vidros. Universidade Federal de São Carlos.," Ph.D. Thesis. Federal University of São Carlos., 2004.
- [127] S. R. Nagel, L. W. Herron, and C. G. Bergeron, "Crystal growth of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 60, pp. 172–173, 1977.
- [128] S. R. Nagel and C. G. Bergeron, "Crystallization of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ from its melt," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, no. 3, pp. 129–131, 1974.
- [129] C. J. Leedecke and C. G. Bergeron, "Crystallisation of $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ in selected $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ melts," *Phys.Chem.Glasses*, vol. 18, no. 6, pp. 166–120, 1977.
- [130] C. J. Leedecke and C. G. Bergeron, "The growth of $\text{K}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ in its stoichiometric melt," *J. Cryst. Growth*, vol. 32, no. 3, pp. 327–331, 1976.
- [131] A. J. Marlor, H. S. A. Kumar, and C. G. Bergeron, "Crystallisation of caesium hexaborate from its undercooled melt," *Phys.Chem.Glasses*, vol. 16, no. 5, pp. 108–111, 1975.
- [132] C. G. Bergeron, "Crystal growth kinetics in binary borate melts," *Mater. Sci. Res.*, vol. 12, no. Borate Glasses, pp. 445–462, 1978.
- [133] J. A. Laird and C. G. Bergeron, "Chain-folding mechanism for growth of $\text{BaO}-2\text{B}_2\text{O}_3$ crystal in its melt.," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53, pp. 482–485, 1970.
- [134] M. R. Chialanza, J. Castiglioni, and L. Fornaro, "Crystallization as a way for inducing thermoluminescence in a lead borate glass," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 5, pp. 2339–2344, 2012.
- [135] R. A. Rita and C. G. Bergeron, "Crystallization of Pb_2SiO_4 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, pp. 274–275, 1976.
- [136] N. A. Vakhrameev, "Thermal effects at heating of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ (in Russian)," in *Fiziko-Khimicheskie Svoistva Troinoi Sistemy $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$* , 1949, pp. 139–146.
- [137] T. Neiman, H. Yinnon, and D. R. Uhlmann, "Crystallization kinetics of lead metasilicate," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 48, pp. 393–403, 1982.
- [138] K. Matusita and M. Tashiro, "Rate of crystal growth in $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass," *J. Ceram. Assoc. Japan*, vol. 81, pp. 500–506, 1973.
- [139] G. S. Meiling, "Crystallization kinetics of sodium disilicate," Massachusetts

Institute of Technology, 1966.

- [140] D. R. Uhlmann, H. Yinnon, and D. Cranmer, "Crystallization behavior of albite," *Lunar Planet. Sci. Conf.*, pp. 1178–1180, 1980.
- [141] 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, pp. 5386–5394, 2008.
- [142] R. J. Kirkpatrick, G. R. Robinson, and J. F. Hays, "Kinetics of crystal growth from silicate melts: Anorthite and diopside," *J. Geophys. Res.*, vol. 81, pp. 5715–5720, 1976.
- [143] R. Müller, E. D. Zanotto, and V. M. Fokin, "Surface crystallization of silicates glasses: Nucleation and kinetics," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 274, pp. 208–231, 2000.
- [144] G. S. Fulcher, "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 6, pp. 339–355, 1925.
- [145] C. Spearman, "The proof and measurement of association between two things," *Am. J. Psychol.*, vol. 15, no. 1, pp. 72–101, 1904.
- [146] B. Efron, "Bootstrap methods: another look at the jackknife," *Ann. Stat.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–26, 1979.
- [147] A. C. Davison and D. V. Hinkley, *Bootstrap methods and their application*. Cambridge, UK: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1997.
- [148] L. Wasserman, *All of statistics: a concise course in statistical inference*. New York: Springer, 2010.
- [149] A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto, and Y. Watanabe, "Thermal and optical properties of La₂O₃-Nb₂O₅ high refractive index glasses," *Opt. Mater. Express*, vol. 4, no. 4, p. 710, 2014.
- [150] 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*, p. acs.jpcc.8b10637, 2018.
- [151] 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, pp. 1–17, 2011.
- [152] K. A. Jackson, "Current concepts in crystal growth from the melt," *Prog.*

- Solid State Chem.*, vol. 4, pp. 53–56, 1967.
- [153] D. R. Cassar *et al.*, “Elemental and cooperative diffusion in a liquid , supercooled liquid and glass resolved,” *J. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 014501, 2017.
- [154] L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*. New York and London: Academic Press, 1971.
- [155] O. Cedillos-Barraza *et al.*, “Investigating the highest melting temperature materials: A laser melting study of the TaC-HfC system,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. October, pp. 1–11, 2016.
- [156] I. Avramov, “Viscosity activation energy,” *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B*, vol. 48, no. 1, pp. 61–63, 2007.
- [157] G. Sun, J. Xu, and P. Harrowell, “The mechanism of the ultrafast crystal growth of pure metals from their melts,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 10, pp. 881–886, 2018.
- [158] H. Yu, Z. Jin, Q. Chen, and M. Hillert, “Thermodynamic assessment of the lithium-borate system,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 12, pp. 3082–88, 2000.
- [159] B. Chen, U. Werner-Zwanziger, J. W. Zwanziger, M. L. F. Nascimento, L. Ghussn, and E. D. Zanotto, “Correlation of network structure with devitrification mechanism in lithium and sodium diborate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 44–49, pp. 2641–2644, 2010.
- [160] C. Wang, H. Yu, H. Liu, and Z. Jin, “Thermodynamic optimization of the Na₂O-B₂O₃ pseudo-binary system,” *J. Phase Equilibria*, vol. 24, no. 1, pp. 12–20, 2003.
- [161] X. M. Pan, C. Wang, and Z. P. Jin, “Assessment of the thermodynamics and phase diagram of the SrO-B₂O₃ system,” *Zeitschrift für Met. Int. J. Mater. Res. Adv. Tech.*, vol. 95, no. 1, pp. 40–44, 2004.
- [162] H. Yu and Q. Chen, “Thermodynamic reassessment of the BaO-B₂O₃ system,” *J. Phase Equilibria*, vol. 20, no. 5, pp. 479–484, 1999.
- [163] I. G. Polyakova and P. B.Z., “Crystallization of a barium diborate glass (in Russian),” *Fiz. i Khimiya Stekla*, vol. 31, no. 2, pp. 187–195, 2005.
- [164] D. J. Liedberg, C. G. Ruderer, and C. G. Bergeron, “Evidence of metastable

- immiscibility in the system $\text{PbO—B}_2\text{O}_3$,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, no. 8, pp. 440–440, 1965.
- [165] R. C. Weast, Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 60th ed. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1979.
- [166] P. Richet, “ GeO_2 vs SiO_2 : Glass transitions and thermodynamic properties of polymorphs,” *Phys. Chem. Miner.*, vol. 17, pp. 79–88, 1990.
- [167] S. V. Nemilov, “Viscosity and structure of glasses in binary germanate systems in the softening temperature range (in Russian),” *Zh. Prikl. Khim.*, vol. 43, no. 12, pp. 2602–2610, 1970.
- [168] I. Y. Pashkeev and V. N. Vlasov, “Phase equilibria in the PbO—SiO_2 system,” *Izv. Vyss. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Met.*, no. 4, pp. 3–6, 1999.
- [169] I. Barin and In collab. with Gregor Platzki, *Thermochemical data of pure substances. Part I+II.*, 3rd ed. New York: Wiley Online Library, 1995.
- [170] V. P. Klyuev and A. V. Bulaeva, “The viscosity and thermal expansion of lead-silicate glasses in the glass transition range (in Russian),” *Fiz. i Khimiya Stekla*, vol. 9, no. 5, pp. 635–640, 1983.
- [171] A. S. Konovalov and K. S. Evstropiev, “Konovalov A.S. and Evstropiev K.S., Viscosity of the $\text{SiO}_2\text{—PbO}$ system (in Russian),” *Zh.Fiz.Khim.*, vol. 15, no. 1, pp. 109–115, 1941.
- [172] S. S. Kim and T. H. Sanders, “Thermodynamic modeling of phase diagrams in binary alkali silicate systems,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 8, pp. 1833–1840, 1991.
- [173] K. Takahashi and T. Yoshio, “Thermodynamic quantities of alkali silicates in the temperature range from 25°C to melting point,” *J. Ceram. Assoc.*, vol. 81, pp. 524–533, 1973.
- [174] R. Ota and J. Fukunaga, “Glass-forming tendency and crystallization behavior in the mixed alkali silicate system,” in *Advances in Fusion of Glass*, American Ceramic Soc., 1988, vol. 31.
- [175] J. O. Bockris, J. D. Mackenzie, and J. A. Kitchener, “Viscous flow in silica and binary liquid silicates,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, no. 12, pp. 1734–1748, 1955.
- [176] 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.
- [177] G. A. Sycheva, "Phase separation and crystallization in glasses of the lithium silicate system $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(100 - x)\text{SiO}_2$ ($x = 23.4, 26.0, 33.5$)," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 37, no. 2, pp. 135–149, 2011.
- [178] E. D. Zanotto, "Isothermal and adiabatic nucleation in glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 89, no. 3, pp. 361–370, 1987.
- [179] K. Matusita and M. Tashiro, "Effect of added oxides on the crystallisation of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glasses," *Phys. Chem. Glas.*, vol. 14, no. 4, pp. 77–80, 1973.
- [180] P. Wu, G. Eriksson, and A. D. Pelton, "Optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$ and $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$ systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 8, pp. 2059–2064, 1993.
- [181] P. Richet and Y. Bottinga, "Anorthite, andesine, wollastonite, diopside, cordierite and pyrope: thermodynamics of melting, glass transitions, and properties of the amorphous phases," *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 67, no. 3, pp. 415–432, 1984.
- [182] T. Hubert, R. Muller, and M. Kirsch, "Untersuchungen zur oberflächenkristallisation von glas mit der zusammensetzung des cordierits ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)," *Silikattechnik*, vol. 38, no. 6, pp. 183–185, 1988.
- [183] W. Schreyer and J. F. Schairer, "Compositions and structural states of anhydrous Mg-Cordierites: A re-investigation of the central part of the system $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$," *J. Petrol.*, vol. 2, no. 3, pp. 324–406, 1961.
- [184] M. Cukierman and D. R. Uhlmann, "Viscosity of liquid anorthite," *J. Geophys. Res.*, vol. 78, no. 23, pp. 4920–4923, 1973.
- [185] D. R. Neuville and P. Richet, "Viscosity and entropy of liquid mixtures in the $\text{SiO}_2\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{MgO}$ system," *Riv. Staz. Sper. Vetro.*, vol. 20, no. 6, pp. 213–220, 1990.
- [186] W. Hummel and J. Arndt, "Variation of viscosity with temperature and composition in the plagioclase system," *Contrib. to Mineral. Petrol.*, vol. 90, no. 1, pp. 83–92, 1985.
- [187] K. Kani, "Viscosity phenomena of the system $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{--}\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ and of perthite at high temperatures.," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 23, no. 10, pp.

- 375–377, 1944.
- [188] O. B. Fabrichnaya and I. Nerád, “Thermodynamic properties of liquid phase in the $\text{CaO.SiO}_2\text{-CaO.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2\text{-2CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ system,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, pp. 505–515, 2000.
- [189] S. Kozu and K. Kani, “Viscosity measurements of the ternary system diopside-albite-anorthite at high temperatures,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 23, no. 10, pp. 377–378, 1944.
- [190] W. Huang, M. Hillert, and X. Wang, “Thermodynamic assessment of the CaO-MgO-SiO_2 system,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 26, no. September, pp. 2293–2310, 1995.
- [191] C. J. R. Gonzalez-Oliver and P. F. James, “Crystal nucleation and growth in a $\text{Na}_2\text{O.2CaO.3SiO}_2$ glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 38–39, no. PART 2, pp. 699–704, 1980.
- [192] A. Kalinina, V. Filipovich, and V. Fokin, “Stationary and non-stationary crystal nucleation rate in a glass of $2\text{Na}_2\text{O.CaO.3SiO}_2$ stoichiometric composition,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 38 & 39, pp. 723–728, 1980.
- [193] 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, pp. 1–12, 1993.
- [194] A. A. Cabral, V. M. Fokin, and E. D. Zanotto, “Nanocrystallization of fresnoite glass. II. Analysis of homogeneous nucleation kinetics,” vol. 343, pp. 85–90, 2004.
- [195] E. B. Ferreira, M. L. Lima, and E. D. Zanotto, “DSC method for determining the liquidus temperature of glass-forming systems,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 11, pp. 3757–3763, 2010.
- [196] S. Fagerlund, J. Massera, M. Hupa, and L. Hupa, “T-T-T behaviour of bioactive glasses 1-98 and 13-93,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 11, pp. 2731–2738, 2012.
- [197] H. Ylähen, *Bioactive glasses. Materials, properties and applications.*, 1st ed. Cambridge, UK: Woodbridge publishing limited., 2011.
- [198] T. Yamasaki *et al.*, “Viscosity measurements of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ and $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ supercooled liquid alloys by using a penetration

- viscosimeter," *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 12, pp. 2746–2750, 2005.
- [199] A. M. Cruz, E. B. Ferreira, and A. C. M. Rodrigues, "Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO₄ glass-ceramic," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 45–47, pp. 2295–2301, 2009.
- [200] J. L. Narváez-Semanate and A. C. M. Rodrigues, "Microstructure and ionic conductivity of Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ NASICON glass-ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 25–26, pp. 1197–1204, 2010.
- [201] I. Wakasa, S. Yamazaki, and H. Taguchi, "Glass composition," 4234342, 1978.
- [202] P. Hrma, B. M. Arrigoni, and M. J. Schweiger, "Viscosity of many-component glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 14–15, pp. 891–902, 2009.
- [203] P. Hrma and A. A. Kruger, "High-temperature viscosity of many-component glass melts," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 437, pp. 17–25, 2016.
- [204] M. Hanaya, T. Hikima, M. Hatase, and M. Oguni, "Low-temperature adiabatic calorimetry of salol and benzophenone and microscopic observation of their crystallization: Finding of homogeneous-nucleation-based crystallization," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 34, no. 8, pp. 1173–1193, 2002.
- [205] R. J. Greet and D. Turnbull, "Test of Adam-Gibbs liquid viscosity model with o-terphenyl specific-heat data," *J. Chem. Phys.*, vol. 47, no. 6, pp. 2185–2190, 1967.
- [206] G. Scherer, D. R. Uhlmann, C. E. Miller, and K. A. Jackson, "Crystallization behavior of high purity o-terphenyl," *J. Cryst. Growth*, vol. 23, pp. 323–330, 1974.
- [207] Q. Fu, M. N. Rahaman, B. S. Bal, W. Huang, and D. E. Day, "Preparation and bioactive characteristics of a porous 13-93 glass, and fabrication into the articulating surface of proximal tibia," *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, vol. 82, no. 1, pp. 222–229, 2007.
- [208] B. E. Warren and J. Bisce, "The structure of silica glass by X-ray diffraction studies," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 2, pp. 49–54, 1938.
- [209] R. J. Charles, "Metastable liquid immiscibility in alkali metal oxide–silica

- systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 49, no. 2, pp. 55–62, 1966.
- [210] P. Hudon and D. R. Baker, "The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses part 3: Borate and germanate systems," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 303, pp. 354–371, 2002.
- [211] E. D. Zanotto and D. R. Cassar, "The microscopic origin of the extreme glass-forming ability of Albite and B_2O_3 ," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. January, p. 43022, 2017.
- [212] R. R. Shaw and D. R. Uhlmann, "Subliquidus immiscibility in binary alkali borates," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 51, no. 7, pp. 377–382, 1968.
- [213] S. Miyagawa, S. Hirano, and S. Somiya, "Phase relations in the system $MgO-B_2O_3$ and effects of boric oxide on grain growth of magnesia," *Yogyo Kyokaishi*, vol. 80, no. 2, pp. 53–63, 1972.
- [214] H. Yu, Q. Chen, and Z. Jin, "Thermodynamic assessment of the $CaO-B_2O_3$ system," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 23, no. 1, pp. 101–111, 1999.
- [215] X. M. Pan, C. P. Wang, and Z. Jin, "Assessment of the thermodynamics and phase diagram of the $SrO-B_2O_3$ system," *Zeitschrift für Met.*, vol. 95, no. 1, pp. 40–44, 2004.
- [216] L. Cormier, O. Majerus, D. R. Neuville, and G. Calas, "Temperature-induced structural modifications between alkali borate glasses and melts," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 1, pp. 13–19, 2006.
- [217] S. V. Nemilov, "Viscosity of borate glass-forming melts: Specific features of the BO_4 tetrahedron as a kinetic unit," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–26, 1997.
- [218] M. Micoulaut, L. Cormier, and G. S. Henderson, "The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2 ," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 45, 2006.
- [219] J. A. E. Desa, A. C. Wright, and R. N. Sinclair, "A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous germania," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 99, pp. 276–288, 1988.
- [220] Y. Tabata, Y. Ohta, K. ji Morinaga, and T. Yanagase, "Immiscible Region in Binary Germanate Systems.," *Yogyo Kyokai Shi/Journal Ceram. Soc.*

- Japan*, vol. 91, no. 11, pp. 509–516, 1983.
- [221] R. R. Shaw and D. R. Uhlmann, “Effect of phase separation on the properties of simple glasses I. Density and molar volume,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 1, no. 6, pp. 474–498, 1969.
- [222] G. S. Henderson, “The Germanate Anomaly: What do we know?,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 18–21, pp. 1695–1704, 2007.
- [223] O. L. G. Alderman, A. C. Hannon, S. Feller, R. Beanland, and D. Holland, “The Germanate Anomaly in Alkaline Earth Germanate Glasses,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 17, pp. 9462–9479, 2017.
- [224] E. R. Barney *et al.*, “Terminal oxygens in amorphous TeO₂,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 14, pp. 2312–2316, 2013.
- [225] A. J. Havel, S. A. Feller, M. Affatigato, and M. Karns, “Design and operation of a new roller quencher for rapidly cooling melts into glasses,” *Glas. Technol. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part A*, vol. 50, no. 4, pp. 227–229, 2009.
- [226] N. S. Tagiara, D. Palles, E. D. Simandiras, V. Psycharis, A. Kyritsis, and E. I. Kamitsos, “Synthesis, thermal and structural properties of pure TeO₂ glass and zinc-tellurite glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 457, pp. 116–125, 2017.
- [227] O. Lindqvist, “Refinement of the structure of cac-TeO₂,” *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 22, no. 3, pp. 977–982, 1968.
- [228] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, and M. Tonokawa, “Raman spectra of MO_{1/2}-TeO₂ (M=Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 144, pp. 128–144, 1992.
- [229] R. A. Narayanan and J. W. Zwanziger, “The glass forming ability of tellurites: A rigid polytope approach,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 316, no. 2–3, pp. 273–280, 2003.
- [230] A. G. Kalampounias and S. Boghosian, “Distribution of tellurite polymorphs in the xM₂O-(1 - X)TeO₂ (M = Li, Na, K, Cs, and Rb) binary glasses using Raman spectroscopy,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 59, pp. 18–22, 2012.
- [231] J. Heo, D. Lam, G. H. Sigel, E. A. Mendoza, and D. A. Hensley, “Spectroscopic analysis of the structure and properties of alkali tellurite

- glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 2, pp. 277–281, 1992.
- [232] J. C. McLaughlin, S. L. Tagg, J. W. Zwanziger, D. R. Haefner, and S. D. Shastri, "Structure of tellurite glass: A combined NMR, neutron diffraction, and X-ray diffraction study," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 274, no. 1, pp. 1–8, 2000.
- [233] N. Mochida, K. Takahashi, K. Nakata, and S. Shibusawa, "Properties and containing structure of the binary tellurite cations glasses containing mono- and di-valent Cations," *Yogyo Kyokai Shi*, vol. 86, no. 7, pp. 316–326, 1978.
- [234] R. Mishra, S. Phapale, P. Samui, A. Nagaraj, and S. R. Dharwadkar, "Partial phase diagram of BaO-TeO₂ system," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 35, no. 2, pp. 127–136, 2014.
- [235] C. Shi *et al.*, "The structure of amorphous and deeply supercooled liquid alumina," *Front. Mater.*, vol. 6, no. March, pp. 1–15, 2019.
- [236] M. Licheron, V. Montouillout, F. Millot, and D. R. Neuville, "Raman and ²⁷Al NMR structure investigations of aluminate glasses: (1 - X)Al₂O₃ - x MO, with M = Ca, Sr, Ba and 0.5 < x < 0.75)," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 15, pp. 2796–2801, 2011.
- [237] A. G. Kalampounias, N. Nasikas, Y. Pontikes, and G. N. Papatheodorou, "Thermal properties of calcium aluminate xCaO-(1-x)Al₂O₃ glasses," *Phys. Chem. Glas.*, vol. 53, no. 5, pp. 205–209, 2012.
- [238] P. Kozakevitch, "Viscosite et elements structuraux des alumino-silicates fondus: leitiers CaO-Al₂O₃-SiO₂ entre 1600 et 2000 °C," *Rev. Métallurgie*, vol. 57, no. 2, pp. 149–160, 1960.
- [239] J. A. Battigelli, F. Bouquet, and J.-J. Massol, "Glass composition and fibers," No.4203774 Cl 2 C 03 C 13/00, 1980.
- [240] P. Brix and W. Linz, "Aluminosilicate glass for flat display services," EP0879800, 1998.
- [241] M. S. Aslanova, L. F. Chernov, and V. A. Kulakov, "Study of viscosity and crystallization characteristics of silica glasses with alloying additions of aluminium (in Russian)," *Steklo Keram.*, vol. 6, pp. 19–21, 1974.
- [242] M. L. F. Nascimento and E. D. Zanotto, "Mechanisms and dynamics of crystal growth, viscous flow, and self-diffusion in silica glass," *Phys. Rev. B*

- *Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 2, pp. 1–7, 2006.
- [243] G. Brebec, R. Seguin, C. Sella, J. Bevenot, and J. C. Martin, "Diffusion of silicon in amorphous silica," *Acta Met*, vol. 28, pp. 327–333, 1980.
- [244] R. A. Rita, C. G. Bergeron, and J. M. Lukacs, "Enthalpy of fusion of Pb_2SiO_4 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. January, pp. 47–48, 1973.
- [245] S. V. Nemilov, "Viscosity and structure of glasses in the system PbO-SiO_2 (in Russian)," *Neorg. Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 952–956, 1968.
- [246] R. Robie and B. S. Hemingway, *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15K and 1 Bar*. 1995.
- [247] S. Sakaguchi, "Evaluation of the critical cooling rate in glass-forming materials based on viscosity," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 185, no. 3, pp. 268–273, 1995.
- [248] R. Ota, T. Wakasugi, W. Kawamura, B. Tuchiya, and J. Fukunaga, "Glass formation and crystallization in $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 188, no. 1–2, pp. 136–146, 1995.
- [249] K. Tsutsumi, J. Ohtake, T. Nagasaka, and M. Hino, "Crystallization behavior of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ glasses," *Tetsu-to-Hagane*, vol. 84, no. 6, pp. 464–469, 1998.
- [250] R. K. Mishra and K. S. Dubey, "Glass forming ability of materials: A thermodynamic approach," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 45–47, pp. 2199–2204, 2009.
- [251] R. K. Osterheld and E. W. Bahr, "Liquidus diagram for the sodium orthophosphate-sodium pyrophosphate system," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 32, no. 8, pp. 2539–2541, 1970.
- [252] M. K. Murthy and J. Ip, "Studies in germanium oxide systems: I, phase equilibria in the system $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, pp. 328–331, 1964.
- [253] M. K. Murthy and J. Aguayo, "Studies in germanium oxide systems: II, Phase equilibria in the system $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, no. 9, pp. 444–447, 1964.
- [254] M. K. Murthy, L. Long, and J. Ip, "Studies in germanium oxide systems: IV, phase equilibria in the system $\text{K}_2\text{O-GeO}_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 51, no.

- 11, pp. 661–662, 1968.
- [255] M. K. Murthy and L. Angelone, “Studies in germanium oxide systems: V, Phase equilibria in the system $\text{Cs}_2\text{O-GeO}_2$,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 54, pp. 173–173, 1971.
- [256] D. Saulov, “Application of the modified quasichemical model to solutions with strong short-range ordering,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 30–31, pp. 2845–2851, 2007.
- [257] V. Safonov, V. Kravchenko, N. Filatkina, M. Bryksina-Lyamina, and N. Chaban, “34 [11] 2920-2923 (1989);” *Zh. Neorg. Khim.*, vol. 34, pp. 2920–2923, 1989.
- [258] D. Zhu, W. Zhou, C. Ray, and D. Day, “Crystalline phase ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{TeO}_2$) formed during heat-treatment of $\text{Na}_2\text{O-TeO}_2$ system,” *Wuji Cailiao Xuebao/Journal Inorg. Mater.*, vol. 17, pp. 465–469, 2002.
- [259] V. I. Mazepova, K. K. Samplavskaya, M. K. Karapet’yants, and V. I. Grachev, “=,” *Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst.*, vol. 67, pp. 45–47, 1970.
- [260] E. Cordfunke and V. Smit-Groen, “A DSC study of the phase diagram of the system $\text{TeO}_2\text{-CsTeO}_3$,” *Thermochim. Acta*, vol. 80, pp. 181–183, 1984.
- [261] H. Mao, M. Selleby, and B. Sundman, “A re-evaluation of the liquid phases in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ systems,” *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 28, no. 3, pp. 307–312, 2004.
- [262] X. Ye, W. Zhuang, J. Wang, W. Yuan, and Z. Qiao, “Thermodynamic description of $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ system and comparison with similar systems,” *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 28, pp. 362–368, 2007.
- [263] X. Ye, W. Zhuang, C. Deng, W. Yuan, and Z. Qiao, “Thermodynamic investigation on the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ binary system,” *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 30, pp. 349–353, 2006.
- [264] A. Shirvinskaya, R. Grebenschikov, and N. Toropov, “Phase transitions in Ca_2GeO_4 ,” *Nauk SSSR Negor. Mater.*, vol. 2, p. 332, 1966.
- [265] R. Grebenschikov, N. Toropov, and V. Shitova, “Crystalline phases in the system barium oxide-germanium dioxide,” *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, vol. 1, pp. 1130–1142, 1965.
- [266] O. B. Fabrichnaya, “Thermodynamic modelling of melting in the system

- FeO-MgO-SiO₂-O₂,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 24, pp. 113–131, 2000.
- [267] R. G. Berman and B. Thomas H., “A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system CaO-Al₂O₃-SiO₂,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 48, no. 4, pp. 661–678, 1984.
- [268] M. Huntelaar, H. Cordfunke, and A. Scheele, “Phase relations in the SrO-SiO₂-ZrO₂ system I. The system SrO-SiO₂,” *J. Alloys Compd.*, vol. 191, pp. 87–90, 1993.
- [269] A. Romero-Serrano, A. Cruz-Ramirez, B. Zeifert, M. Hallen-Lopez, and A. Hernandez-Ramirez, “Thermodynamic modeling of the BaO-SiO₂ and SrO-SiO₂ binary melts,” *Glas. Phys. Chem.*, vol. 36, no. 2, pp. 171–178, 2010.
- [270] R. Mishra, P. N. Namboodiri, S. N. Tripathi, and S. R. Dharwadkar, “Partial phase diagram of CaO-TeO₂ system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 280, no. 1–2, pp. 56–64, 1998.
- [271] S. Malyutin, K. Samplavskaya, and M. Karapet'yants, “S. A. Malyutin, K. K. Samplavskaya, and M. Kh. Karapet'yants,” *Zh. Neorg. Khim.*, vol. 16, no. 6, pp. 1732–1733, 1971.
- [272] O. Inoue, S. Hasegawa, Y. Nakada, and T. Koshizuka, “WO Patent No.2007114084 Int.Cl C 03 C 8/04, H 01 B 3/08, H 01 J 11/02,” 2007.
- [273] M. Kim, H. W. Choi, H. W. Park, C. H. Song, Y. S. Yang, and Y. H. Rim, “Crystallization process and mixed alkali effect in lithium-potassium borate glass,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 49, p. S495, 2006.
- [274] P. Pernice, A. Aronne, and A. Marotta, “Crystallizing phases and kinetics of crystal growth in Li₂O.19GeO₂ glass,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 11, no. 7, pp. 427–429, 1992.
- [275] J. E. Shelby and J. Ruller, “Properties and structure of lithium germanate glasses,” *Phys. Chem. Glas. Chemistry*, vol. 28, no. 6, pp. 262–268, 1987.
- [276] M. Catauro, F. De Gaetano, and A. Marotta, “Non-isothermal devitrification of sodium germanate glasses,” *Thermochim. Acta*, vol. 404, pp. 55–61, 2003.
- [277] T. Ogura, R. Hayami, and M. Kadota, “Kinetics and mechanism of crystallization of lithium silicate glasses,” *J. Ceram. Assoc. Japan*, vol. 76, no. 8, pp. 277–284, 1968.

- [278] S. M. Lee *et al.*, “Dielectric and conduction behaviors of lithium germanium silicate glasses,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 58, no. 3, pp. 616–621, 2011.
- [279] N. A. Vakhrameev, “Thermal effects at heating of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ (in Russian),” in *Fiziko-Khimicheskie Svoistva Troinnoi Sistemy Na2O-PbO-SiO2*, 1949, pp. 139–146.
- [280] K. H. Lee, T. H. Kim, Y. S. Kim, Y. J. Jung, Y. H. Na, and B. K. Ryu, “Structural modification of alkali tellurite binary glass system and its characterization,” *Korean J. Mater. Res.*, vol. 18, no. 5, pp. 235–240, 2008.
- [281] K. Yukimitu, R. C. Oliveira, E. B. Araujo, J. C. S. Moraes, and L. H. Avanci, “DSC studies on crystallization mechanisms of tellurite glasses,” *Thermochim. Acta*, vol. 426, no. 1–2, pp. 157–164, 2005.
- [282] P. Balaya and C. S. Sunandana, “Crystallization studies of $30\text{Li}_2\text{O}.70\text{TeO}_2$ glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 162, no. 3, pp. 253–262, 1993.
- [283] J. S. Wang, E. M. Vogel, and E. Snitzer, “Tellurite glass: a new candidate for fiber devices,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 3, no. 3, pp. 187–203, 1994.
- [284] D. Holland, J. Bailey, G. Ward, B. Turner, P. Tierney, and R. Dupree, “A ^{125}Te and ^{23}Na NMR investigation of the structure and crystallisation of sodium tellurite glasses,” *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 27, no. 1–2, pp. 16–27, 2005.
- [285] S. S. Rojas, K. Yukimitu, A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, and A. C. Hernandez, “Undoped and calcium doped borate glass system for thermoluminescent dosimeter,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 32–35, pp. 3608–3612, 2006.
- [286] A. V. Cherepakhin, N. S. Koroleva, A. I. Zaitsev, M. S. Molokeev, and A. V. Zamkov, “Phase formation upon crystallization of $\text{SrO}.2\text{B}_2\text{O}_3$ glasses,” *Crystallogr. Reports*, vol. 56, no. 1, pp. 44–51, 2011.
- [287] R. Vaish and K. B. R. Varma, “Thermal characteristics of $\text{SrO}-2\text{B}_2\text{O}_3$ glasses,” *Adv. Sci. Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 319–323, 2009.
- [288] M. Yoshida *et al.*, “JP Patent No.2003192378 Int.Cl C 03 C 3/14, 3/12, 8/10, 8/22, H 01 L 23/10,” 2003.
- [289] B. Z. Pevzner, V. P. Klyuev, and I. G. Polyakova, “Thermal expansion of $\text{BaO}2\text{B}_2\text{O}_3$ in vitreous and crystalline states. Report 1. Thermal expansion

- and density of barium diborate obtained from monolithic glass of the same composition (in Russian).," *Fiz. i Khimiya Stekla*, vol. 31., no. 5, pp. 851–864, 2005.
- [290] O. B. Petrova, L. N. Dmitruk, and V. E. Shukshin, "Study of crystallization of barium-borate glasses (in Russian)," *Vestn. Mordovck. Gosuniv.*, vol. 3, pp. 53–58, 2007.
- [291] S. A. M. Abdel-Hameed, N. A. Ghoniem, E. A. Saad, and F. H. Margha, "Effect of fluoride ions on the preparation of transparent glass ceramics based on crystallization of barium borates," *Ceram. Int.*, vol. 31, no. 4, pp. 499–505, 2005.
- [292] Q. Zhang, Y. Zhao, and Z. Jiang, "Preparation and second harmonic generation of grain-oriented transparent BaO-B₂O₃ glass-ceramics," in *Proc. SPIE 2897, Electro-Optic and Second Harmonic Generation Materials, Devices, and Applications*, 1996, vol. 2897, pp. 2–8.
- [293] S. Kapoor, H. B. George, A. Betzen, M. Affatigato, and S. Feller, "Physical properties of barium borate glasses determined over a wide range of compositions," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 270, no. 1–3, pp. 215–222, 2000.
- [294] K. Aida, Y. Benino, V. Dimitrov, T. Komatsu, and R. Sato, "Kinetics of Enthalpy Relaxation at the Glass Transition in Ternary Tellurite Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 5, pp. 1192–1198, 2004.
- [295] A. Chagraoui, A. Tairi, K. Ajebli, H. Bensaid, and A. Moussaoui, "New tellurite glasses and crystalline phases in the Bi₂O₃-CaO-TeO₂ system: Synthesis and characterization," *J. Alloys Compd.*, vol. 495, no. 1, pp. 67–71, 2010.
- [296] T. Komatsu, H. Tawarayama, and K. Matusita, "Preparation and optical properties of transparent TeO₂-based glasses containing BaTiO₃ crystals," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 101, pp. 48–52, 1993.
- [297] G. Urbain, "Viscosite de liquides du systeme CaO-Al₂O₃," *Rev. Int. des hautes temperatures des réfractaires*, vol. 20, no. 2, pp. 135–139, 1983.

APÊNDICE A

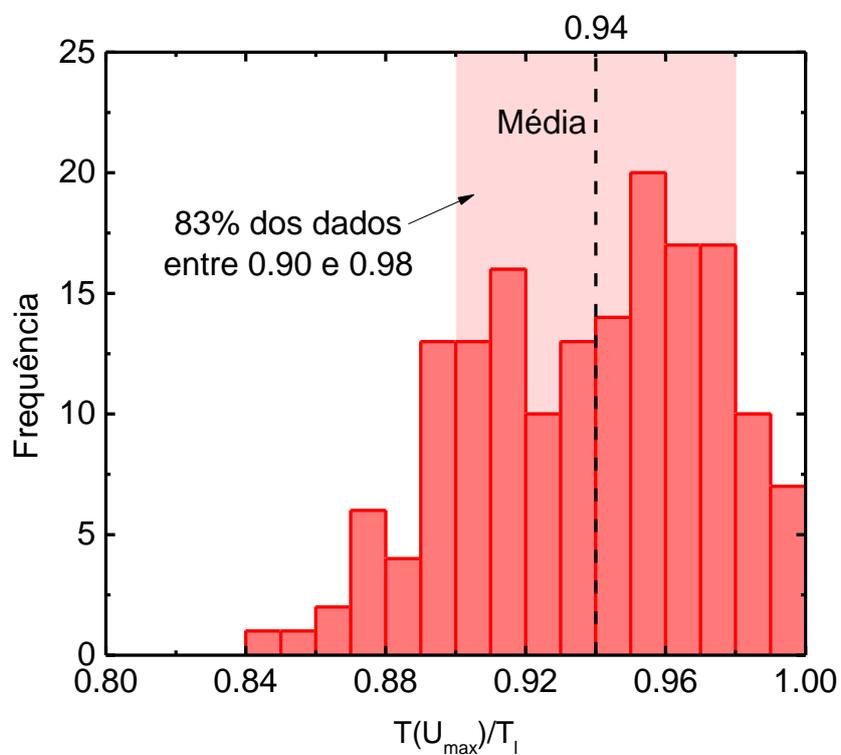
DADOS DE $T(U_{\max})$ DE VIDROS NÃO ESTEQUIOMÉTRICOS

Figura A1 – $T(U_{\max})/T_l$ para vidros não estequiométricos. Dados de 164 vidros coletados na base de dados SciGlas® versão 7.11. A média do conjunto todo é 0,94.

APÊNDICE B

CONDIÇÕES DE FABRICAÇÃO DOS VIDROS

Tabela B1 - Condições de obtenção dos silicatos: $(100-x).SiO_2 \cdot x.A_2O$ e $(100-x).SiO_2 \cdot x.BO$

A	x (% mol)	Temp. de Fusão (°C)	Resf.	B	x (% mol)	Temp. de Fusão (°C)	Resf.
	10,0	1580		Mg	50	1600	
Li	20,0	1400		Ca	38	1550	
	33,3	1400			50	1600	
	40,0	1400			Sr	34	1450
	20,0	1530		50		1630	
K	33,3	1530	<i>Splat Cooling</i>	27	1590		
	43,3	1250		Ba	33	1550	
	50,0	1250			42	1550	
Rb	15,7	1550*					
	20,0	1550*					
Cs	15,0	1550*					
	50,0	1550*					

*Temperatura aproximada

Tabela B2 - Condições de obtenção dos teluritos: $(100-x).TeO_2 \cdot x.A_2O$ e $(100-x).TeO_2 \cdot x.BO$

A	x (% mol)	Temp. de Fusão (°C)	Resf.	B	x (% mol)	Temp. de Fusão (°C)	Resf.
Li	5,0	760	Água Gelada	Ca	5,0*	850	Água Gelada
	15,0				15,0*		
Na	5,0	780		Sr	5,0	880	<i>Splat Cooling</i>
	15,0				15,0		
K	5,0	800	<i>Splat Cooling</i>	Ba	5,0	900	
	15,0				15,0		
Rb	5,0	820					
	15,0						
Cs	5,0	840					
	15,0						

*Amostras devitrificaram

Tabela B3 - Condição de obtenção dos fosfatos $(100-x).P_2O_5 \cdot xA_2O$.

A	% mol	Temp. (°C)	Resfriamento
Li	50,0	800	
	40,0		
Na	50,0	800	Molde
	40,0		
K	50,0*	800	
	40,0		

*Amostra devitrificou

Tabela B4 - Condições de obtenção dos germanatos: $(100-x).GeO_2 \cdot x.A_2O$ e $(100-x).GeO_2 \cdot x.BO$

A	x (% mol)	Temp. de Fusão (°C)	Resf.	B	x (% mol)	Temp. de Fusão (°C)	Resf.
	10,0	1100		Mg	4,5	1650	
Li	15,0	1050			20,0	1320	
	25,5	1080		Ca	29,3	1330	
					40,0	1300	
Na	7,5	1180		Sr	20,0	1400	<i>Splat Cooling</i>
	15,0	1180			30,0	1260	
	30,0	1180			9,0	1400	
	36,0	1000	<i>Splat Cooling</i>	Ba	20,0	1380	
7,5	1080	39,9			1400		
K	16,8	1000					
	31,8	1000					
Rb	10,0	1000					
	30,0	1000					
Cs	7,0	950					
	30,0	950					

BORATOS: Todos os vidros boratos foram aquecidos a 1000°C, resfriados para pesagem, e novamente aquecidos a 1000°C. O primeiro e o segundo patamar foram de quinze e dez minutos, respectivamente. Para os boratos de sódio, o segundo aquecimento ocorreu dentro de uma *glove box*. Os boratos de lítio e potássio não foram produzidos dentro de uma *glove box*.

ALUMINATOS: Todos os aluminatos foram produzidos via levitação aerodinâmica. O aquecimento foi gradual, a partir da temperatura ambiente. A temperatura final, controlada a partir do pirômetro, foi sempre acima da T_i , na qual a amostra permaneceu por alguns segundos até que ficasse homogênea.

APÊNDICE C

DADOS DOS VIDROS ESTUDADOS NO TESTE DO PARÂMETRO *JEZICA*

Tabela C1 – Temperatura *liquidus*, taxa de crescimento máxima $U(T_{\max})$, temperatura de máximo crescimento (T_{\max}) para os 13 vidros não-estequiométricos estudados.

Autores	Vidro*	T_l (K)	$U(T_{\max})$ (m.s ⁻¹)	T_{\max} (K)	R_c (K.s ⁻¹)	$\text{Log}\eta(T_l)$ (Pa.s)	Ref
Battigelli et al.	0	1243	1.55×10^{-8}	1128	1.0×10^{-3}	2.7	[239]
	1	1293	8.67×10^{-9}	1173	5.8×10^{-4}	2.8	
	2	1233	5.00×10^{-9}	1113	3.4×10^{-4}	3.1	
	3	1288	7.67×10^{-9}	1073	9.2×10^{-4}	2.8	
	4	1288	1.83×10^{-8}	1173	1.2×10^{-3}	2.8	
	5	1313	6.67×10^{-9}	1153	6.0×10^{-4}	2.7	
	6	1293	1.80×10^{-8}	1188	1.1×10^{-3}	2.8	
Brix et al.	7	1298	3.27×10^{-8}	1193	1.9×10^{-3}	2.7	[240]
	1	1473	4.53×10^{-8}	1323	3.8×10^{-3}	3.9	
	3	1473	1.19×10^{-8}	1423	3.3×10^{-4}	4.1	
	4	1473	5.47×10^{-9}	1373	3.1×10^{-4}	4.3	
	5	1493	4.97×10^{-8}	1423	2.0×10^{-3}	4.2	
	6	1523	7.19×10^{-9}	1373	6.0×10^{-4}	4.0	

*De acordo com a identificação no documento original. .

Tabela C2 – Temperatura *liquidus* , taxa de crescimento máxima, temperatura de máximo crescimento reportada e corrigida usando a equação de Herron e Bergeron [123] para os 20 vidros estequiométricos estudados.

Vidro	Abreviação	T _l (K)	U(T _{max}) (m.s ⁻¹)	T _{max} (K)	T _{max} corrigida (K)	Ref
GeO ₂	G	1388	9.33 x 10 ⁻⁸	1326	1327	[124]
SiO ₂ (Wagstaff et al.)	S _W	2007	2.00 x 10 ⁻⁹	1950	1950	[125]
SiO ₂ (Aslanova et al.)	S _A	2007	2.92 x 10 ⁻⁸	1851	1851	[241]
2PbO.SiO ₂	P ₂ S	1017	2.83 x 10 ⁻⁵	960	972	[135], [136]
PbO.SiO ₂	PS	1037	5.11 x 10 ⁻⁷	934	936	[137]
Li ₂ O.2SiO ₂	LS ₂	1303	6.87 x 10 ⁻⁵	1188	1210	[138]
Na ₂ O.2SiO ₂	NS ₂	1148	9.92 x 10 ⁻⁷	1085	1087	[139]
Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂	NAS ₆	1391	6.96 x 10 ⁻¹¹	1326	1326	[140]
2MgO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂	M ₂ A ₂ S ₅	1740	9.05 x 10 ⁻⁶	1523	1533	[141]
CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	CAS ₂	1823	1.48 x 10 ⁻⁴	1628	1664	[142]
CaO.MgO.2SiO ₂	CMS ₂	1664	2.21 x 10 ⁻⁴	1559	1614	[142]
2BaO.TiO ₂ .2SiO ₂	B ₂ TS ₂	1715	4.46 x 10 ⁻⁴	1529	1581	[126]
Li ₂ O.2B ₂ O ₃	LB ₂	1173	2.9 x 10 ⁻³	987	1114*	[127]
Na ₂ O.2B ₂ O ₃	NB ₂	1015	3.34 x 10 ⁻⁵	957	972	[128]
Na ₂ O.4B ₂ O ₃	NB ₄	1089	6.92 x 10 ⁻⁶	1023	1030	[129]
K ₂ O.4B ₂ O ₃	KB ₄	1130	1.20 x 10 ⁻⁵	1022	1031	[130]
Cs ₂ O.3B ₂ O ₃	CB ₃	1110	1.40 x 10 ⁻⁴	990	1012	[131]
SrO.2B ₂ O ₃	SB ₂	1270	1.60 x 10 ⁻⁴	1166	1215	[132]
BaO.2B ₂ O ₃	BB ₂	1183	4.31 x 10 ⁻⁵	1065	1083	[132], [133]
BaO.4B ₂ O ₃	BB ₄	1162	1.50 x 10 ⁻⁵	1088	1098	[132]
PbO.2B ₂ O ₃	PB ₂	1048	2.10 x 10 ⁻⁶	973	979	[132], [134]

*Temperatura estimada baseada na curva U versus T.

Tabela C3 – R_c , viscosidade em $0,94T_i$ e T_i , energia livre de Gibbs em T_{max} corrigida e o fator termodinâmico do modelo de crescimento.

Vidro	R_c corrigida T_{max}	Log $\eta(0,94T_i)$ (Pa.s)	Log $\eta(T_i)$ (Pa.s)	$ \Delta G $ na T_{max} corrigida (J.mol ⁻¹)	1- $\exp(\Delta G/RT_{max})$	Ref.
G	$2,7 \times 10^{-3}$	6,7	5,9	$7,4 \times 10^2$	$6,5 \times 10^{-2}$	[166], [167]
S _W	$4,8 \times 10^{-5}$	7,9	6,8	$2,2 \times 10^2$	$1,3 \times 10^{-2}$	[242], [243]
S _A	$2,4 \times 10^{-3}$	6,8	5,9	$2,2 \times 10^2$	$1,3 \times 10^{-2}$	[241]
P ₂ S	$6,0 \times 10^{-1}$	0,078	-0,43	$2,1 \times 10^3$	$2,3 \times 10^{-1}$	[135], [171], [244], [245]
PS	$2,9 \times 10^{-2}$	1,8	1,3	$3,4 \times 10^3$	$3,5 \times 10^{-1}$	[169]–[171]
LS ₂	$3,3 \times 10^0$	1,9	1,5	$4,4 \times 10^3$	$3,5 \times 10^{-1}$	[173]–[179]
NS ₂	$3,0 \times 10^{-2}$	3,5	2,9	$1,9 \times 10^3$	$1,9 \times 10^{-1}$	[139], [169]
NAS ₆	$2,2 \times 10^{-6}$	7,9	6,8	$5,5 \times 10^4$	$4,0 \times 10^{-1}$	[211], [246]
M ₂ A ₂ S ₅	$1,0 \times 10^0$	2,1	1,5	$1,9 \times 10^4$	$7,8 \times 10^{-1}$	[181], [182]
CAS ₂	$1,2 \times 10^1$	1,3	0,80	$1,2 \times 10^4$	$5,7 \times 10^{-1}$	[184]–[187]
CMS ₂	$4,7 \times 10^0$	0,79	0,21	$4,1 \times 10^3$	$2,7 \times 10^{-1}$	[75], [185], [189]
B ₂ TS ₂	$3,1 \times 10^1$	-0,55	-0,83	$8,3 \times 10^3$	$4,7 \times 10^{-1}$	[194]
LB ₂	$8,5 \times 10^1$	0,04	-0,47	$9,8 \times 10^2$	$9,6 \times 10^{-2}$	[127], [132]
NB ₂	$6,7 \times 10^{-1}$	1,6	0,75	$3,2 \times 10^3$	$3,3 \times 10^{-1}$	[128], [132]
NB ₄	$1,9 \times 10^{-1}$	1,5	0,81	$7,1 \times 10^3$	$5,6 \times 10^{-1}$	[129], [132]
KB ₄	$6,3 \times 10^{-1}$	0,85	0,33	$1,3 \times 10^4$	$7,8 \times 10^{-1}$	[130], [132]
CB ₃	$7,3 \times 10^0$	0,93	0,37	$6,4 \times 10^3$	$5,3 \times 10^{-1}$	[131], [132]
SB ₂	$4,1 \times 10^0$	0,81	0,088	$6,0 \times 10^3$	$4,5 \times 10^{-1}$	[132]
BB ₂	$2,3 \times 10^0$	1,6	0,66	$7,4 \times 10^3$	$5,6 \times 10^{-1}$	[132], [133], [163]
BB ₄	$4,8 \times 10^{-1}$	1,8	0,94	$6,4 \times 10^3$	$5,0 \times 10^{-1}$	[132]
PB ₂	$7,5 \times 10^{-2}$	0,75	-0,18	$8,7 \times 10^3$	$6,6 \times 10^{-1}$	[132], [134]

Tabela C4 – Dados de R_c e viscosidade coletados de Asayama et al., 1993 [19]. As temperaturas *liquidus* foram coletadas dos respectivos diagramas.

Modificador de rede	% Modificador (mol)	Log R_c Experimental (K.s)	T_l (K)	Log $[\eta(T_l)/T_l^2]$ (Pa.s/K ²)
Li ₂ O	25	0,63	1521	-5,1
	30	0,56	1315	-4,5
	35	0,84	1333	-4,9
	40	1,63	1394	-5,5
Na ₂ O	20	-2,13	1385	-4,0
	30	-2,57	1138	-3,2
	40	-1,74	1251	-4,1
	50	-0,38	1281	-5,6
	60	1,19	1397	-7,4
K ₂ O	35	-1,99	1419	-4,7
	40	-2,83	1326	-3,9
	45	-2,44	1285	-5,3
	50	-1,12	1368	-6,8
CaO	50	-0,61	1817	-7,0
SrO	40.5	0,54	1817	-6,5
	44.4	1,88	1837	-4,4
BaO	30.7	0,60	1682	-5,7
	33.5	0,48	1693	-5,6
	40.2	1,17	1726	-6,1
	42	1,49	1709	-6,1

Tabela C5 – Dados de vidros silicatos coletados de Havermans et al., 1970 [24]. As temperaturas *liquidus* foram coletadas dos respectivos diagramas.

Modificador de rede	% Modificador (mol)	Log R _c Experimental (K.s)	T _l (K)	Log [$\eta(T_l)/T_l^2$] (Pa.s/K ²)
Li ₂ O	30	0,56	1315	-4,5
	33,5	0,56	1303	-4,7
	35,2	0,94	1338	-4,9
	40	1,91	1394	-5,5
	45	2,69	1442	-6,2
Na ₂ O	20	-0,45	1385	-4,0
	30	-0,82	1138	-3,2
	33,3	-0,82	1148	-3,2
	40	-0,43	1251	-4,1
	45	0,91	1332	-5,2
K ₂ O	50	2,22	1281	-5,6
	33,5	-2,19	1319	-3,9
	40	-2,66	1326	-4,5
	45	-1,69	1285	-5,3
	50,2	0,57	1368	-6,8

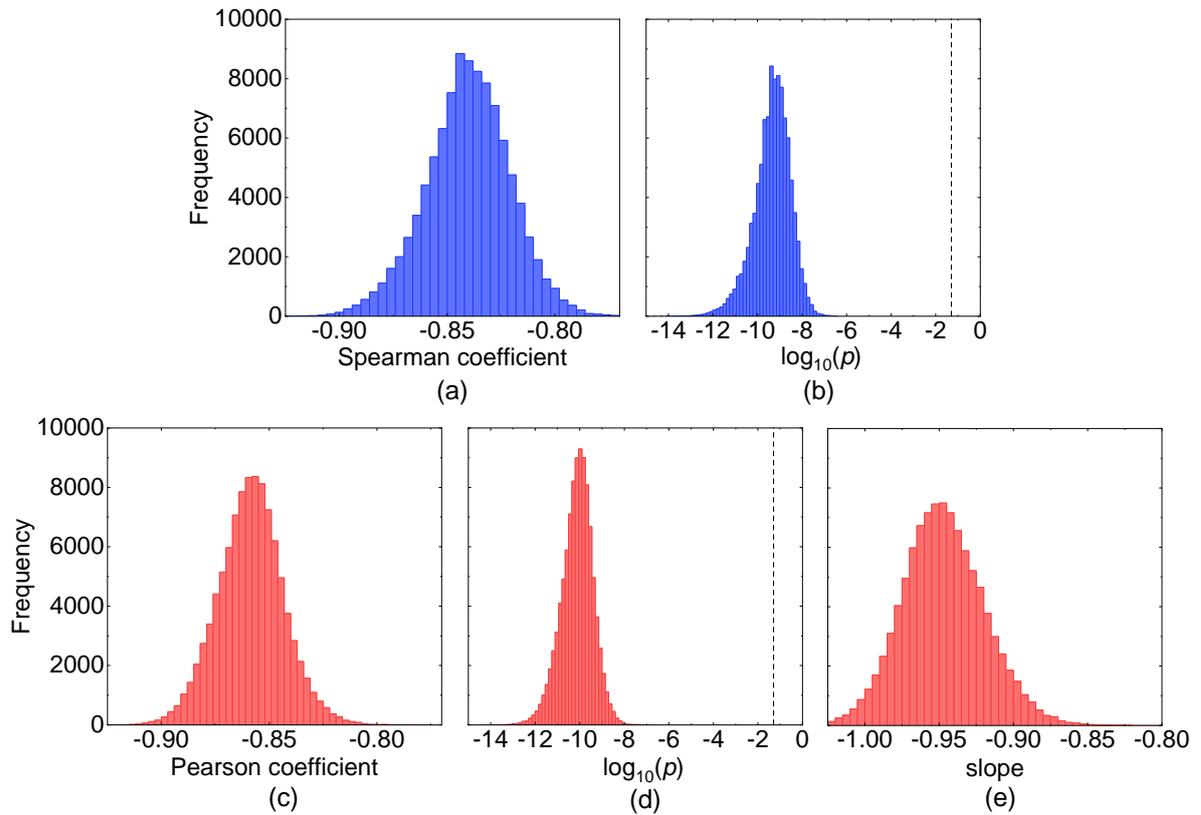


Figura C1 – Histogramas de frequência: (a) coeficiente de Spearman e (b) valor de p do teste de hipótese de monotonicidade; e (c) coeficiente de Pearson, (d) valor de p do teste de hipótese de linearidade e (e) coeficiente angular da regressão linear das variáveis $x = \log(R_c)$ e $y = \log[\eta(0,94T_l)/T_l^2]$.

APÊNDICE D

ANÁLISES TÉRMICAS E CURVAS DE RESFRIAMENTO PARA AS AMOSTRAS DE LEVITAÇÃO AERODINÂMICA

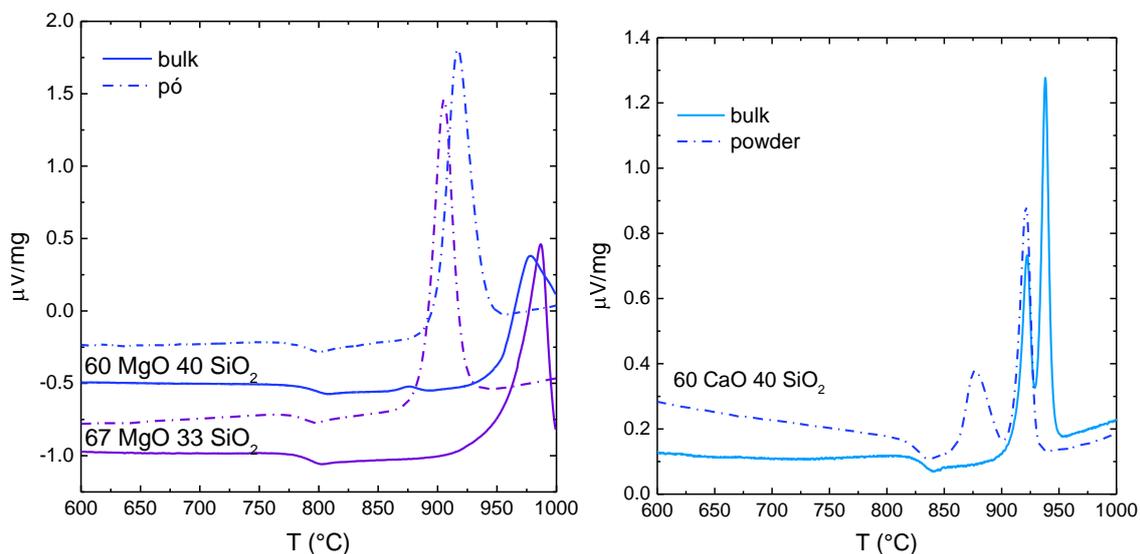


Figura D1 – Análises térmicas dos silicatos para os quais a R_c foi determinada via ADL. Esquerda: 60MgO-40SiO₂ e 67MgO-33SiO₂. Direita: 60CaO-40SiO₂. Taxa de aquecimento: 20 K/min. Amostras em bulk: ~15mg; amostras em pó: ~15 mg com tamanho de partícula <100µm.

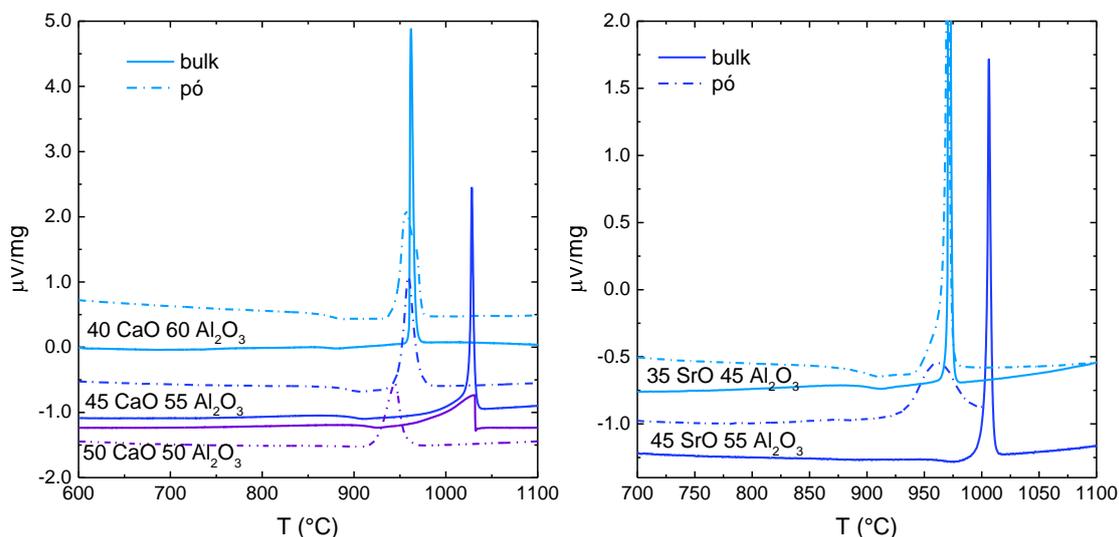


Figura D2 – Análises térmicas dos aluminatos para os quais a R_c foi determinada via ADL. Esquerda: 40CaO-60Al₂O₃, 45CaO-55Al₂O₃ e 50CaO-50Al₂O₃. Direita: 35SrO-65Al₂O₃ e 45SrO-55Al₂O₃. Taxa de aquecimento: 20 K/min. Amostras em bulk: ~15mg; amostras em pó: ~15 mg com tamanho de partícula <100µm.

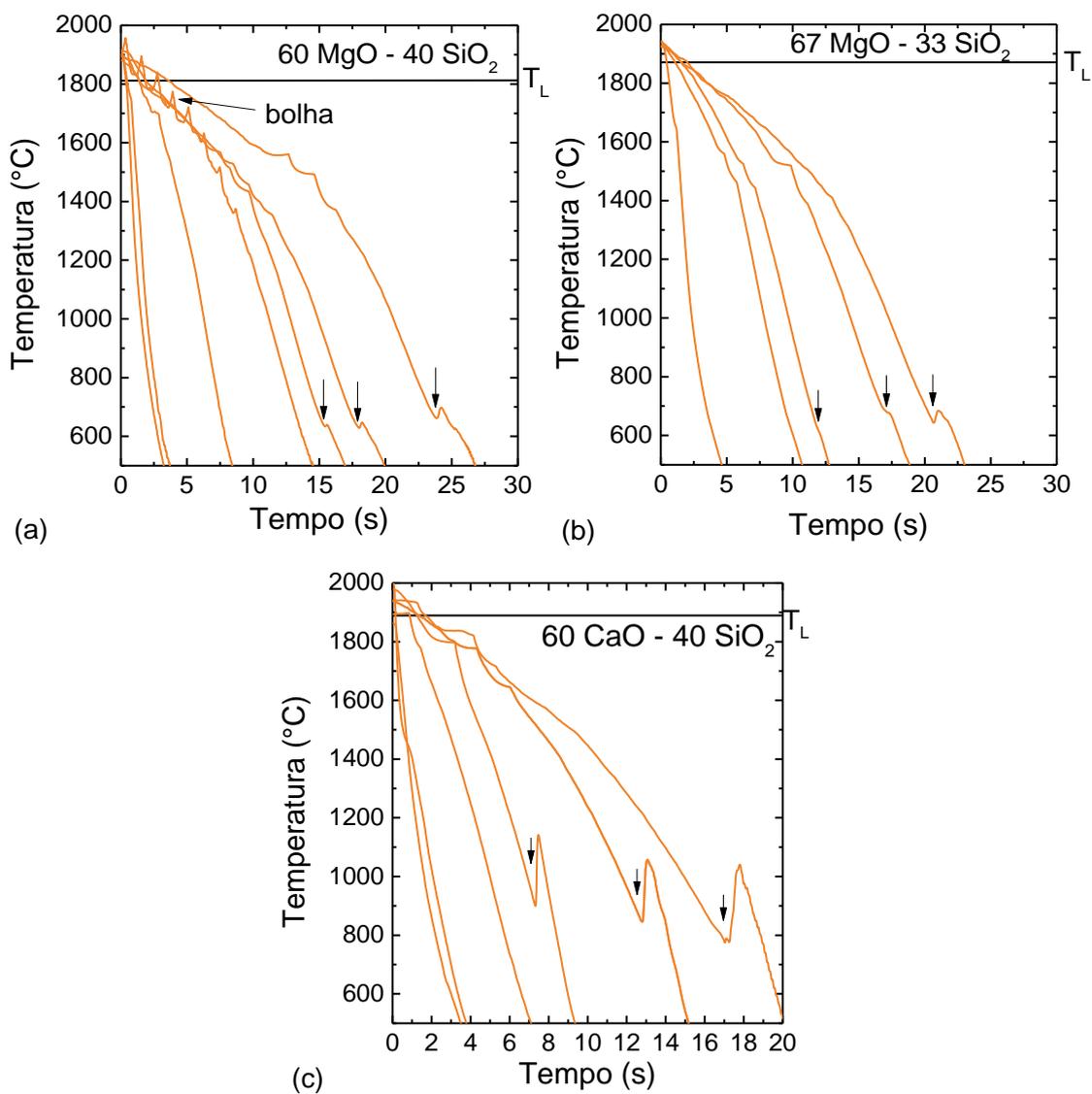


Figura D3 – Curvas de resfriamento dos silicatos para determinação de R_c via levitação aerodinâmica. As setas indicam a cristalização. (a) 60MgO-40SiO₂, (b) 67MgO-33SiO₂ e (c) 60CaO-40SiO₂. Gás: N₂. Massa da amostra: 14-20 mg.

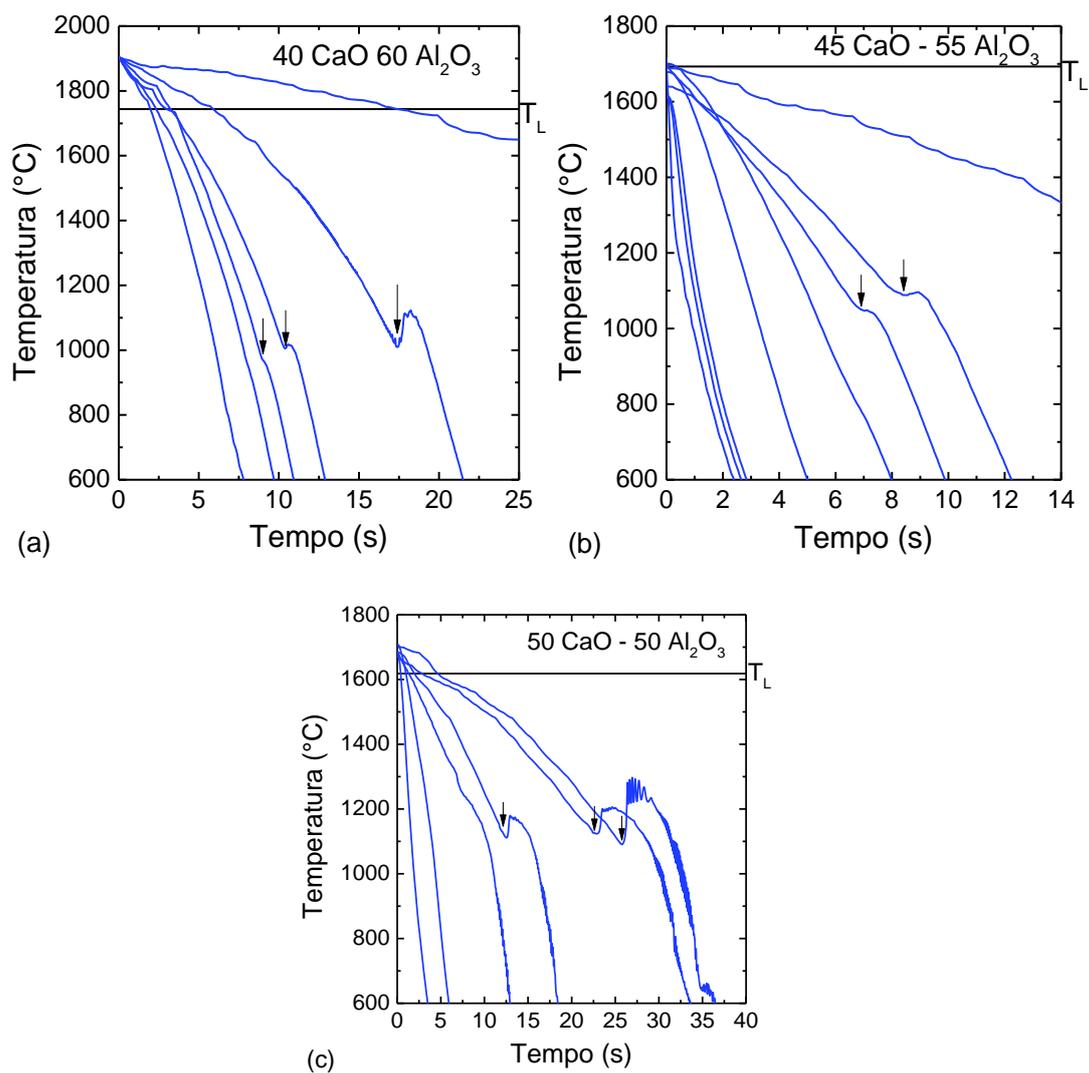


Figura D4 – Curvas de resfriamento dos silicatos para os quais a R_c foi determinada via levitação aerodinâmica. As flechas indicam a cristalização. (a) 40CaO-60Al₂O₃, (b) 45CaO-55Al₂O₃ e (c) 55CaO-45Al₂O₃. Gás: N₂. Massa da amostra: 14-20 mg.

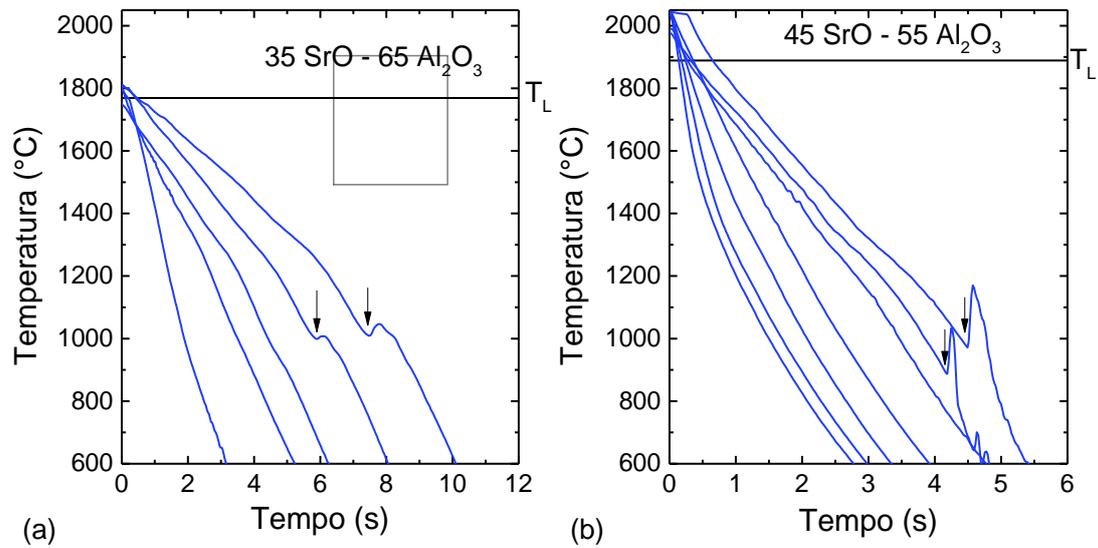


Figura D5 – Curvas de resfriamento dos silicatos para os quais a R_c foi determinada via levitação aerodinâmica. As flechas indicam a cristalização. (a) 35SrO-65Al₂O₃ e (b) 45SrO-55Al₂O₃. Gás: N₂. Massa da amostra: 14-20 mg.

APÊNDICE E

R_c COLETADAS E NÃO EMPREGADAS NESTE TRABALHO

Tabela E1 – Dados de R_c de vidros retiradas da literatura.

<i>Vidro</i>	<i>R_c</i>	<i>Método</i>	<i>Referência</i>
SiO ₂	4.00E+00	Equação de Sarjeant e Roy	[85]1968
MgO.SiO ₂	8.50E+04		
2MgO.SiO ₂	5.60E+05		
BaO.TiO ₂	1.30E+06		
MgO.Al ₂ O ₃	6.60E+09		
SiO ₂	2.00E-04	TTT- Nucleação Homogênea	[15]1972
GeO ₂	7.00E-02		
SiO ₂	1.00E+00	Equação de Vreeswijk	[86]1974
B ₂ O ₃	1.00E-15		
P ₂ O ₅	1.00E-22		
GeO ₂	1.00E-10		
As ₂ O ₃	1.00E+08		
SiO ₂	9.00E-06	TTT - Nucleação Homogênea	[70]1976
GeO ₂	3.00E-03		
Na ₂ O.2SiO ₂	6.00E-03		
SiO ₂	8.00E-03	TTT - Nucleação Heterogênea	
GeO ₂	1.00E+00		
Na ₂ O.2SiO ₂	1.00E+01		
15Na ₂ O-85SiO ₂	1.10E+01	Termopar	[20]1983
20Na ₂ O-80SiO ₂	5.01E-01		
25Na ₂ O-75SiO ₂	9.12E-03		
29Na ₂ O-71SiO ₂	5.13E-02		
33.3Na ₂ O-66.7SiO ₂	1.45E-01		
10.3K ₂ O-89.7SiO ₂	7.08E+00		
15K ₂ O-85SiO ₂	1.70E-01		
25K ₂ O-75SiO ₂	8.32E-03		
33.3K ₂ O-66.7SiO ₂	1.82E-01		
40Li ₂ O-60SiO ₂	1.30E+01	Termopar	[21]1986
25Li ₂ O-75SiO ₂	4.47E+00	Termopar	[19]1993
30Li ₂ O-70SiO ₂	3.09E+00		
35Li ₂ O-65SiO ₂	6.76E+00		
40Li ₂ O-60SiO ₂	3.02E+01	Equação de Ota	
25Li ₂ O-75SiO ₂	1.95E+02		
30Li ₂ O-70SiO ₂	2.82E+01		
35Li ₂ O-65SiO ₂	7.24E+01	Equação de Uhlmann	
40Li ₂ O-60SiO ₂	3.16E+02		
25Li ₂ O-75SiO ₂	2.00E+01		
30Li ₂ O-70SiO ₂	2.45E+00	Equação de Uhlmann	
35Li ₂ O-65SiO ₂	6.46E+00		
40Li ₂ O-60SiO ₂	3.31E+01		
20Na ₂ O-80SiO ₂	5.50E+00	Equação de Uhlmann	
30Na ₂ O-70SiO ₂	1.26E-01		
40Na ₂ O-60SiO ₂	4.90E+00		
50Na ₂ O-50SiO ₂	2.34E+03		
60Na ₂ O-40SiO ₂	1.74E+06		
20Na ₂ O-80SiO ₂	7.24E-01		
30Na ₂ O-70SiO ₂	2.40E-02	Equação de Ota	
40Na ₂ O-60SiO ₂	5.89E-01		
50Na ₂ O-50SiO ₂	1.58E+02		
60Na ₂ O-40SiO ₂	5.50E+04		

Tabela E1 continuação – Dados de R_c de vidros retiradas da literatura.

20Na ₂ O-80SiO ₂	8.51E-03		
30Na ₂ O-70SiO ₂	2.63E-03		
40Na ₂ O-60SiO ₂	2.14E-02	Termopar	
50Na ₂ O-50SiO ₂	4.17E-01		
60Na ₂ O-40SiO ₂	1.55E+01		
30K ₂ O-70SiO ₂	6.61E-01		
35K ₂ O-60SiO ₂	3.16E+00		
40K ₂ O-60SiO ₂	3.16E-01	Equação de Uhlmann	
45K ₂ O-55SiO ₂	6.46E-02		
50K ₂ O-50SiO ₂	1.02E+01		
30K ₂ O-70SiO ₂	7.24E-02		
35K ₂ O-60SiO ₂	3.80E-01		
40K ₂ O-60SiO ₂	6.76E-02	Equação de Ota	[19]1993
45K ₂ O-55SiO ₂	4.68E-02		
50K ₂ O-50SiO ₂	2.69E+00		
30K ₂ O-70SiO ₂	1.26E-02		
35K ₂ O-60SiO ₂	8.71E-03		
40K ₂ O-60SiO ₂	2.04E-03	Termopar	
45K ₂ O-55SiO ₂	5.50E-03		
50K ₂ O-50SiO ₂	7.08E-02		
38.8CaO-61.2SiO ₂	7.24E+00		
41.6CaO-58.4SiO ₂	3.16E+01		
43.6CaO-56.4SiO ₂	6.31E+01		
48.7CaO-51.3SiO ₂	1.91E+02		
49.7CaO-50.3SiO ₂	2.40E+02	Equação de Uhlmann	
50.7CaO-49.3SiO ₂	2.04E+02		
51.7CaO-48.3SiO ₂	2.24E+02		
52.7CaO-47.3SiO ₂	1.95E+02		
53.7CaO-46.3SiO ₂	1.58E+02		
38.8CaO-61.2SiO ₂	3.98E-01		
41.6CaO-58.4SiO ₂	1.62E+00		
43.6CaO-56.4SiO ₂	3.72E+00		
48.7CaO-51.3SiO ₂	9.33E+00		
49.7CaO-50.3SiO ₂	1.15E+01	Equação de Ota	
50.7CaO-49.3SiO ₂	9.77E+00		
51.7CaO-48.3SiO ₂	1.15E+01		
52.7CaO-47.3SiO ₂	1.02E+01		
53.7CaO-46.3SiO ₂	9.33E+00		
38.8CaO-61.2SiO ₂	9.12E-03		
41.6CaO-58.4SiO ₂	1.74E-02		
43.6CaO-56.4SiO ₂	3.24E-02		
48.7CaO-51.3SiO ₂	1.51E-01		
49.7CaO-50.3SiO ₂	2.51E-01	Termopar	[19]1993
50.7CaO-49.3SiO ₂	4.47E-01		
51.7CaO-48.3SiO ₂	7.59E-01		
52.7CaO-47.3SiO ₂	1.32E+00		
53.7CaO-46.3SiO ₂	3.09E+00		
40.5SrO-59.5SiO ₂	2.51E+01		
44.4SrO-55.6SiO ₂	8.51E+01	Equação de Uhlmann	
50.3SrO-49.7SiO ₂	2.19E+02		
40.5SrO-59.5SiO ₂	1.55E+00		
44.4SrO-55.6SiO ₂	4.90E+00	Equação de Ota	
50.3SrO-49.7SiO ₂	1.23E+01		
40.5SrO-59.5SiO ₂	3.98E+00		
44.4SrO-55.6SiO ₂	5.01E+01	Termopar	
50.3SrO-49.7SiO ₂	4.07E+02		

Tabela 1 continuação – Dados de R_c de vidros retiradas da literatura.

30.7BaO-69.3SiO ₂	2.75E+00		
33.5BaO-66.5SiO ₂	5.37E+00		
40.2BaO-59.8SiO ₂	2.95E+01	Equação de Uhlmann	
42BaO-58SiO ₂	2.69E+01		
49.8BaO-50.2SiO ₂	1.35E+03		
30.7BaO-69.3SiO ₂	2.45E-01		
33.5BaO-66.5SiO ₂	4.68E-01		
40.2BaO-59.8SiO ₂	1.62E+00	Equação de Ota	[19]1993
42BaO-58SiO ₂	1.41E+00		
49.8BaO-50.2SiO ₂	3.55E+01		
30.7BaO-69.3SiO ₂	2.82E+00		
33.5BaO-66.5SiO ₂	3.24E+00		
40.2BaO-59.8SiO ₂	2.04E+01	Termopar	
42BaO-58SiO ₂	3.80E+01		
49.8BaO-50.2SiO ₂	2.04E+03		
SiO ₂	6.50E-03		[247]1995
GeO ₂	5.70E-01		
Li ₂ O.2SiO ₂	1.00E+00		
0.9Li ₂ O.0.1Na ₂ O.2SiO ₂	1.38E-01		
0.8Li ₂ O.0.2Na ₂ O.2SiO ₂	1.00E-01		
0.7Li ₂ O.0.3Na ₂ O.2SiO ₂	5.75E-02		
0.6Li ₂ O.0.4Na ₂ O.2SiO ₂	8.13E-03	Resfriamentos consecutivos em cadinho de platina	[248]1995
0.5Li ₂ O.0.5Na ₂ O.2SiO ₂	3.16E-03		
0.4Li ₂ O.0.6Na ₂ O.2SiO ₂	1.23E-03		
0.3Li ₂ O.0.7Na ₂ O.2SiO ₂	5.01E-04		
0.2Li ₂ O.0.8Na ₂ O.2SiO ₂	5.25E-04		
0.1Li ₂ O.0.9Na ₂ O.2SiO ₂	1.15E-03		
Na ₂ O.2SiO ₂	1.74E-03		
Li ₂ O.2SiO ₂	0.2-0.3		
Na ₂ O.2CaO.3SiO ₂	3.3-4.3	TTT (Nucleação homogênea)	[34]1997
2Na ₂ O.CaO.3SiO ₂	5.0-6.0		
BaO.2SiO ₂	3.00E+00		
35.5Na ₂ O-64.5SiO ₂	7.01E-01		
42.5Na ₂ O-57.7SiO ₂	1.45E-01		
50Na ₂ O-50SiO ₂	6.31E+01		
33.3Li ₂ O-66.7SiO ₂	2.34E+00	Termopar	[249]1998
39.3Li ₂ O-60.7SiO ₂	5.13E+01		
44.8Li ₂ O-55.2SiO ₂	1.82E+02		
LS2	4.00E-01		
44NS	6.00E-01		
L2S-OH	1.20E+00		
N2CS3	3.30E+00	DSC, Colmenero e Barandiarán	[35]2003
NC2S3	1.20E+01		
BS2	2.00E+01		
B2TS2	6.00E+01		
GeO ₂	7.30E-02		
N2S	2.80E-01		
CMS2	2.43E+00		
PbO.SiO ₂	1.13E+01	TTT (Nucleação heterogênea)	[33]2005
M2A2S5	7.06E+01		
CAS2	1.69E+02		
Li ₂ O.2SiO ₂	2.36E+02		
Li ₂ O.2B ₂ O ₃	1.52E+03		
38Na ₂ O-62SiO ₂	33-53	Método de Ray et al.	[81]2005
SiO ₂	2.32E-04	Abordagem termodinâmica de Mishra e Dubey	[250]2009
B ₂ O ₃	1.35E+01		

APÊNDICE F

COMPARAÇÃO MÉTODO *BOOTSTRAP* E ANÁLISE DE CORRELAÇÃO SIMPLES

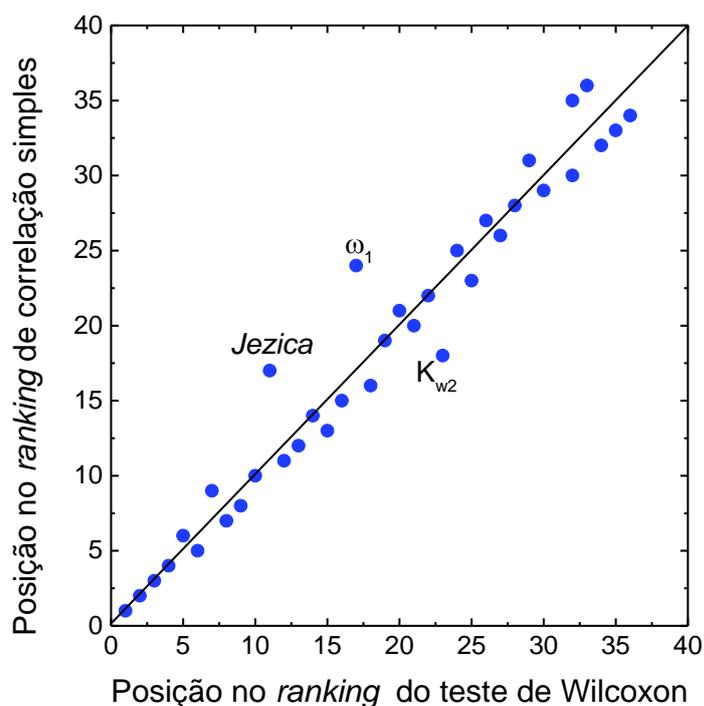


Figura F1. Posição em um teste de correlação simples (R^2) vs. posição no teste de Wilcoxon para R_c calculadas considerando nucleação heterogênea.

Tabela F1. Coeficientes de correlação R^2 de uma regressão linear simples entre os parâmetros de GS e R_c calculada a partir da curva TTT considerando nucleação heterogênea.

Par.	$K_w(T_c)$	$K_w(T_x)$	$\gamma(T_c)$	$H'(T_x)$	$H'(T_c)$	$K_H(T_c)$	ΔT_{rg}	K_{CR}	$K_H(T_x)$	γ_c	K_M	ω_2
R^2	0.86	0.83	0.80	0.80	0.80	0.79	0.77	0.77	0.77	0.75	0.69	0.66

Par.	β	γ_m	ω_0	$\gamma(T_x)$	<i>Jezica</i>	$K_{w2}(T_x)$	β_2	ΔT_c	G_p	ΔT_x	$K_s(T_x)$	ω_1
R^2	0.64	0.64	0.62	0.61	0.60	0.60	0.60	0.60	0.58	0.58	0.57	0.54

Par.	$\alpha(T_c)$	$K_s(T_c)$	ξ	$\alpha(T_x)$	ω_3	ϕ	ΔT_l	ΔT_g	δ	T_{rg}	θ	β_1
R^2	0.52	0.51	0.46	0.32	0.30	0.28	0.25	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00

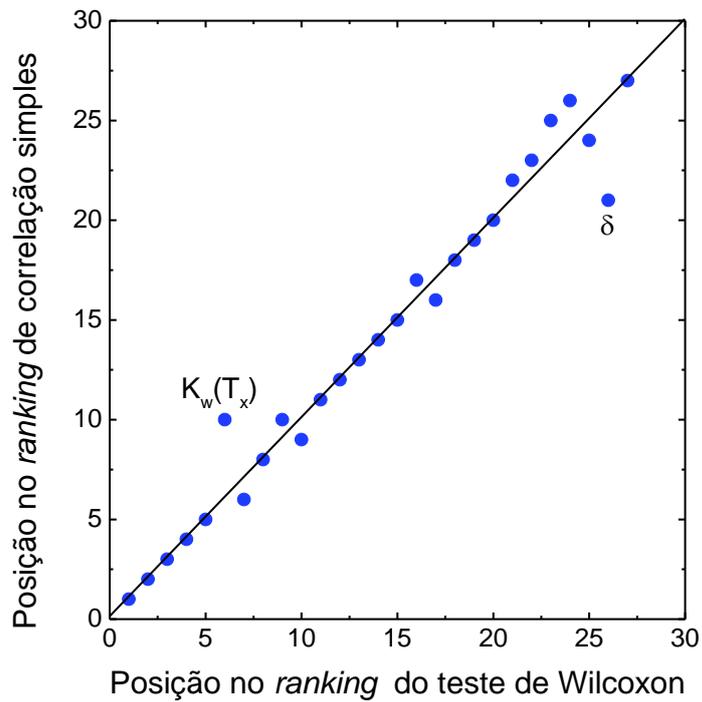


Figura F2. Posição em um teste de correlação simples (R^2) vs. posição no teste de Wilcoxon para R_c calculadas via TTT considerando nucleação homogênea.

Tabela F2. Coeficientes de correlação R^2 de uma regressão linear simples entre os parâmetros de GS e R_c calculada a partir da curva TTT considerando nucleação homogênea.

Par	ΔT_1	$K_H(T_x)$	<i>Jezica</i>	ΔT_{rg}	K_{CR}	γ_c	Gp	K_M	β
R^2	0.90	0.86	0.86	0.84	0.84	0.82	0.82	0.82	0.81

Par.	$K_w(T_x)$	ω_2	β_2	γ_m	ω_0	$\gamma(T_x)$	ξ	$H'(T_x)$	ΔT_x
R^2	0.81	0.80	0.79	0.79	0.79	0.77	0.75	0.75	0.66

Par.	ω_3	$\alpha(T_x)$	ΔT_g	ϕ	ω_1	δ	β_1	θ	T_{rg}
R^2	0.65	0.64	0.63	0.61	0.38	0.32	0.18	0.07	0.06

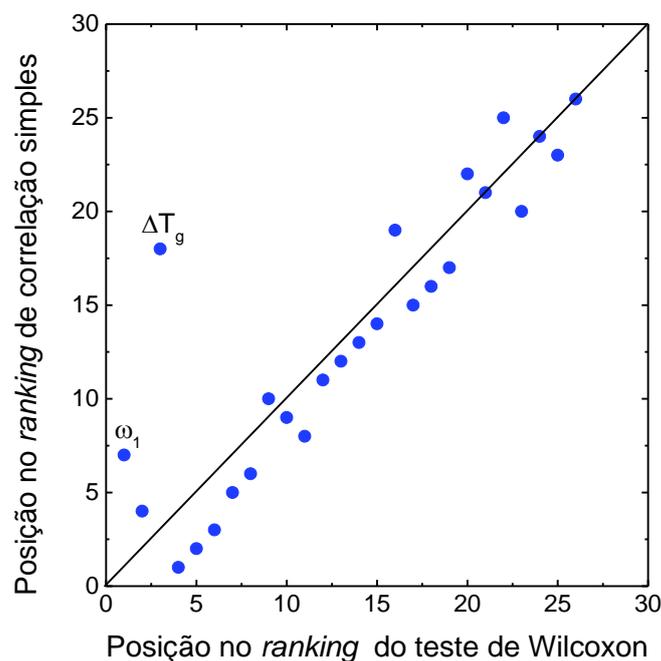


Figura F3. Posição em um teste de correlação simples (R^2) vs. posição no teste de Wilcoxon para R_c determinadas pelo método de Colmenero e Barandiarán [35].

Tabela F3. Coeficientes de correlação R^2 de uma regressão linear simples entre os parâmetros de GS e R_c determinada pelo método de Colmenero e Barandiarán.

Par	$H'(T_x)$	$K_w(T_x)$	K_M	ΔT_l	ΔT_{rg}	K_{CR}	ω_1	ω_2	γ_c
R^2	0.92	0.90	0.90	0.87	0.87	0.87	0.86	0.85	0.85

Par.	$K_H(T_x)$	β	β_2	ω_0	γ_m	$\gamma(T_x)$	ξ	ΔT_x	ΔT_g
R^2	0.84	0.84	0.83	0.82	0.81	0.80	0.79	0.79	0.77

Par.	G_p	ϕ	$\alpha(T_x)$	ω_3	δ	β_1	θ	T_{rg}
R^2	0.76	0.70	0.70	0.69	0.39	0.14	0.01	0.00

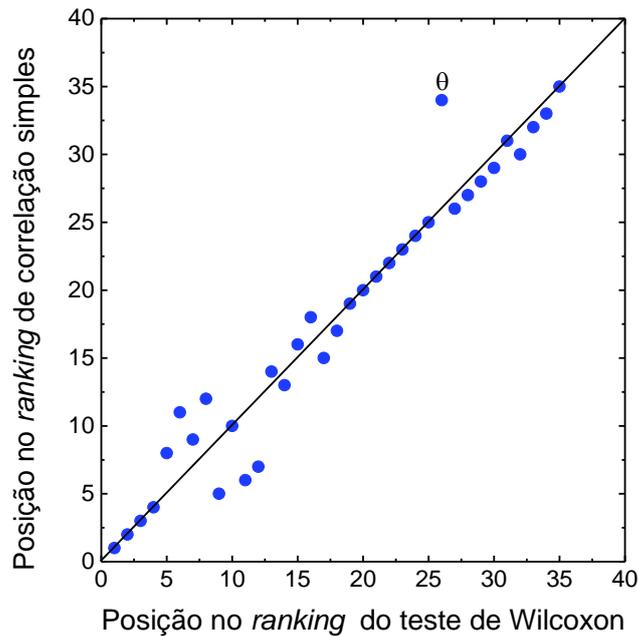


Figura F4. Posição em um teste de correlação simples (R^2) vs. posição no teste de Wilcoxon para R_c determinadas experimentalmente em forno ADL.

Tabela F4. Coeficientes de correlação R^2 de uma regressão linear simples entre os parâmetros de GS e R_c medida por resfriamento contínuo em forno ADL.

Par.	ω_1	$K_H(T_c)$	$K_W(T_c)$	$K_W(T_x)$	$K_H(T_x)$	ΔT_{rg}	K_{CR}	$K_W(T_x T_s)$	K_M	ΔT_x	$K_W(T_c T_s)$
R^2	0.83	0.66	0.57	0.54	0.54	0.53	0.53	0.48	0.47	0.47	0.46
Par.	ΔT_c	$\omega_1(T_s)$	G_p	$\Delta T_{rg}(T_s)$	$K_{CR}(T_s)$	K_{W2}	$K_H(T_x T_s)$	$K_H(T_c T_s)$	ω_2	$K_{W2}(T_s)$	$K_S(T_x)$
R^2	0.46	0.35	0.33	0.28	0.28	0.27	0.26	0.25	0.24	0.23	0.23
Par.	γ_c	ΔT_x	$K_S(T_c)$	β_2	ϕ	β	ω_0	$\omega_2(T_s)$	$\gamma(T_c)$	γ_m	$\gamma_c(T_s)$
R^2	0.18	0.17	0.17	0.15	0.13	0.12	0.11	0.11	0.10	0.10	0.09
Par.	ξ	$\theta(T_s)$	$G_p(T_s)$	$\phi(T_s)$	$\gamma(T_x)$	ΔT_1	ω_3	$\omega_0(T_s)$	$\beta_2(T_s)$	$\alpha(T_c)$	$\gamma(T_c T_s)$
R^2	0.09	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04
Par.	$\gamma_m(T_s)$	$\beta(T_s)$	$\alpha(T_x)$	β_1	$\gamma(T_x T_s)$	$T_{rg}(T_s)$	$\xi(T_s)$	ΔT_g	δ	θ	ΔT_s
R^2	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
Par.	$\alpha(T_c T_s)$	$\beta_1(T_s)$	$\delta(T_s)$	$\alpha(T_x T_s)$	$\Delta T_g(T_s)$	$\omega_3(T_s)$	T_{rg}				
R^2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				

APÊNDICE G

DISTRIBUIÇÕES DE R^2 DOS PARÂMETROS

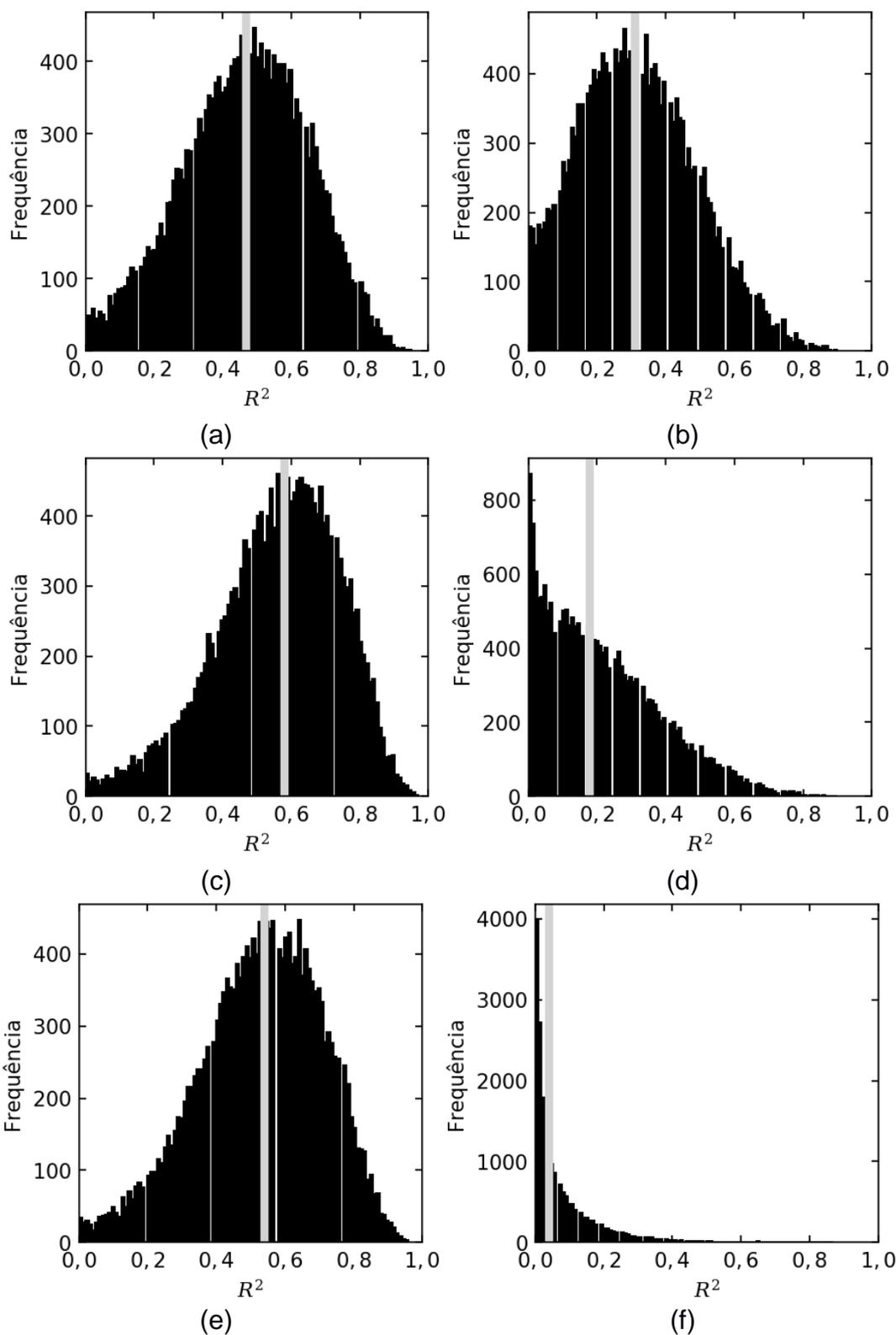


Figura G1 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para TTT considerando nucleação heterogênea (a) $\alpha(T_c)$, (b) $\alpha(T_x)$, (c) β , (d) β_1 , (e) β_2 e (f) δ .

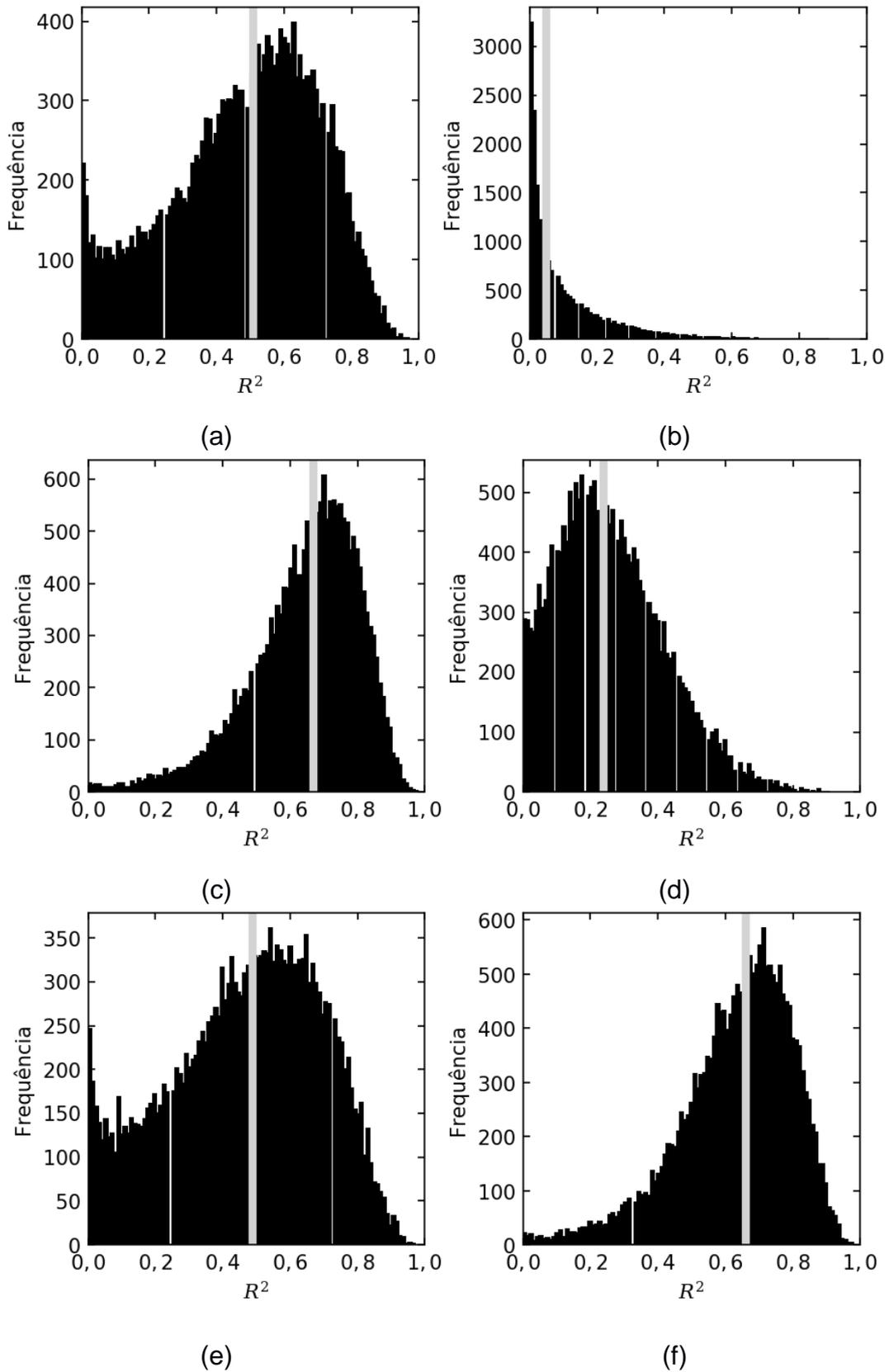


Figura G2 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para TTT considerando nucleação heterogênea (a) ΔT_c , (b) ΔT_g , (c) ΔT_{gr} , (d) ΔT_l , (e) ΔT_x e (f) γ_c .

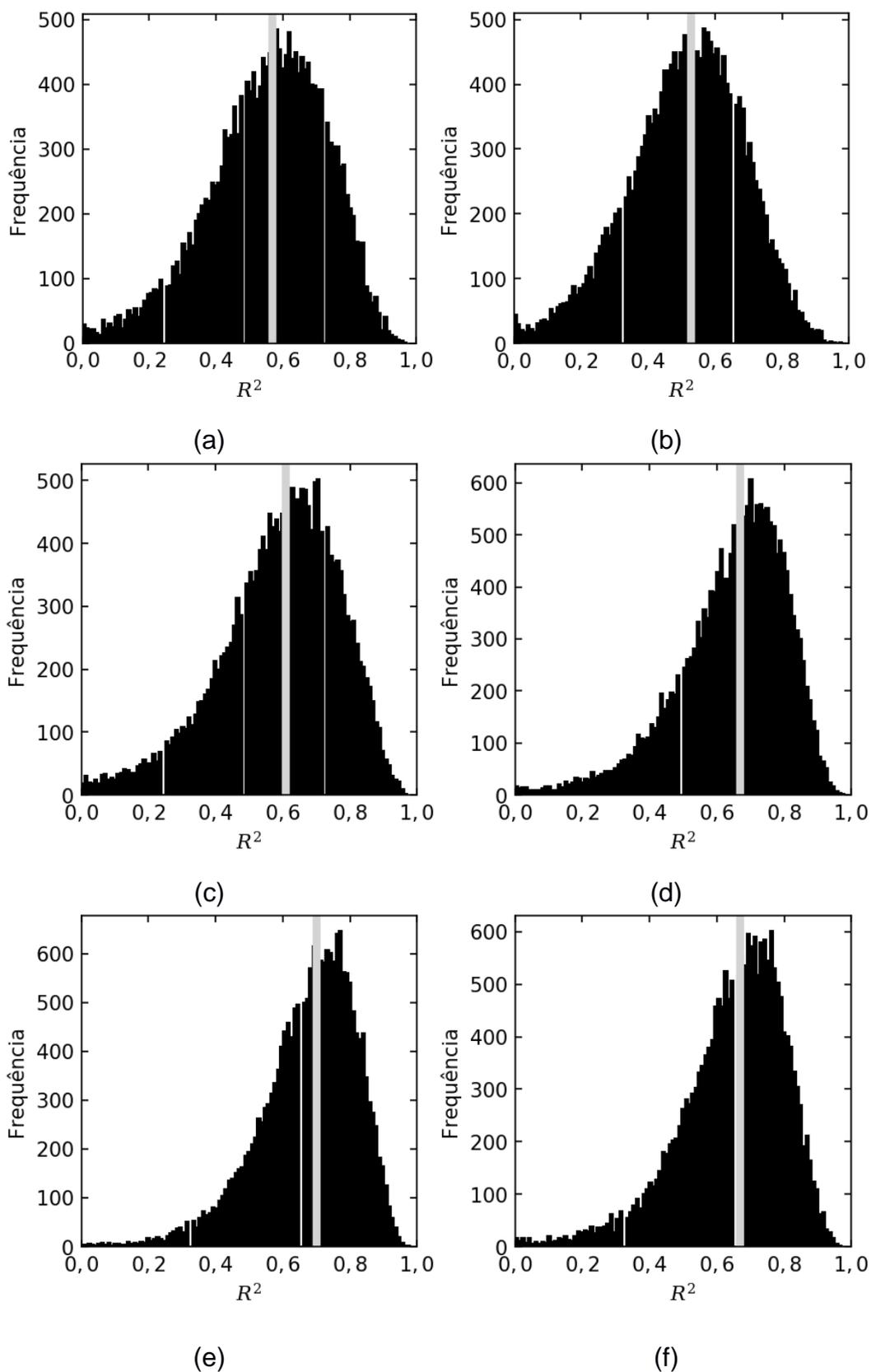


Figura G3 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para TTT considerando nucleação heterogênea (a) γ_m , (b) G_p , (c) $Jezica$, (d) K_{CR} , (e) $K_H(T_c)$ e (f) $K_H(T_x)$.

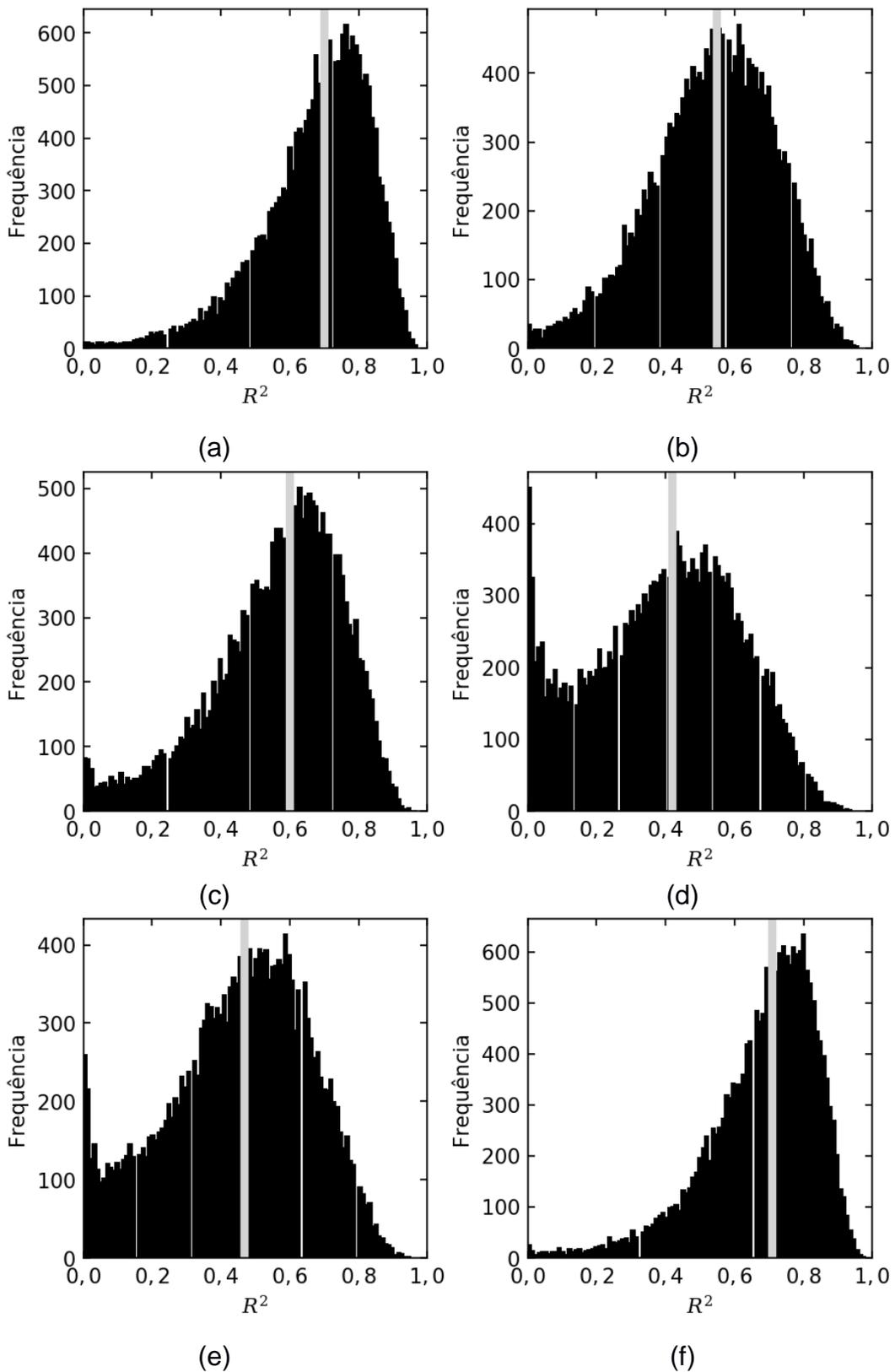


Figura G4 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para TTT considerando nucleação heterogênea (a) $\gamma(T_c)$, (b) $\gamma(T_x)$, (c) K_M , (d) $K_S(T_c)$, (e) $K_S(T_c)$ e (f) $K_w(T_x)$.

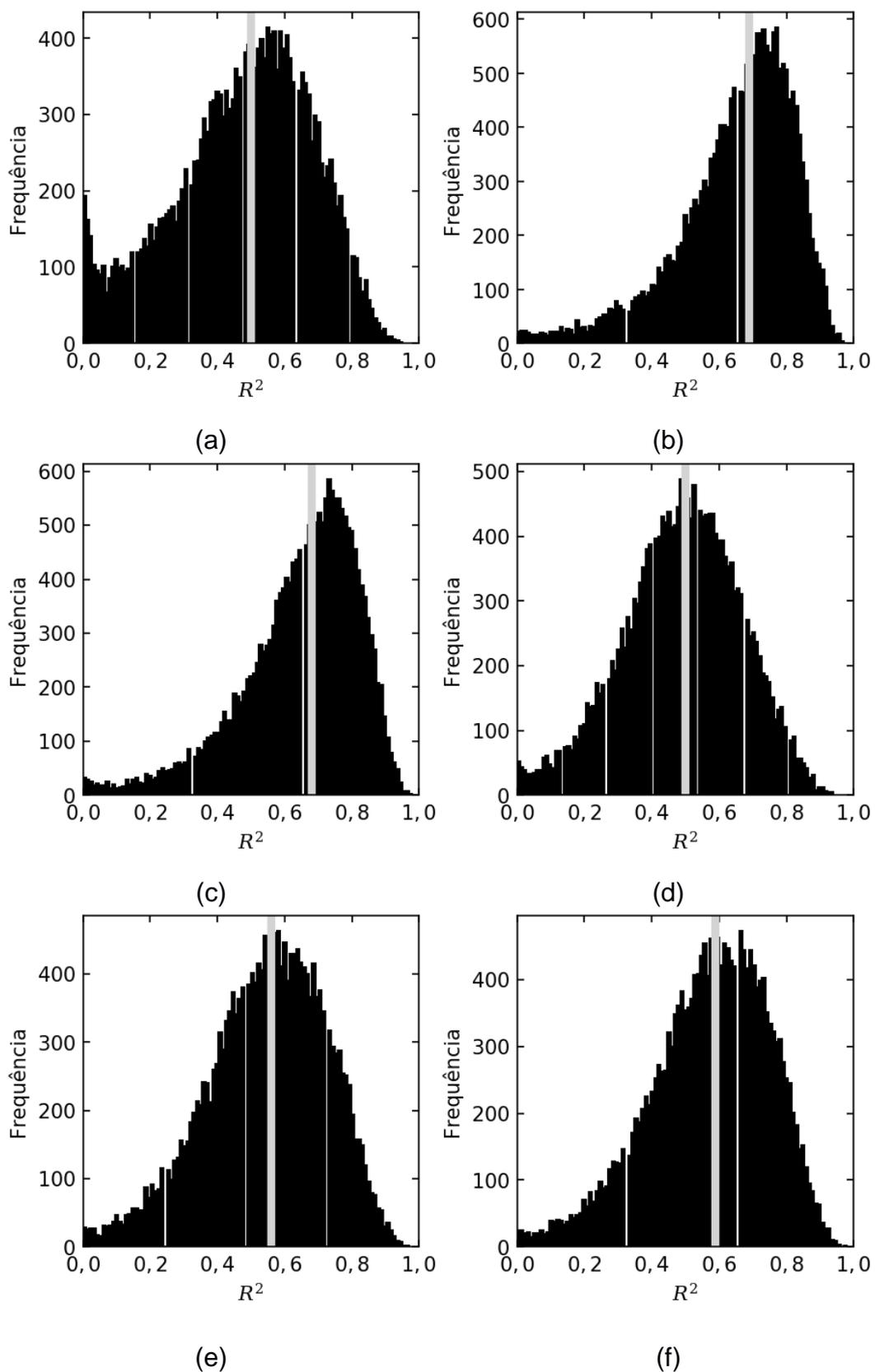


Figura G5 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para TTT considerando nucleação heterogênea (a) K_{W2} , (b) $H'(T_c)$, (c) $H'(T_x)$, (d) ω_0 (e) ω_1 e (f) ω_2 .

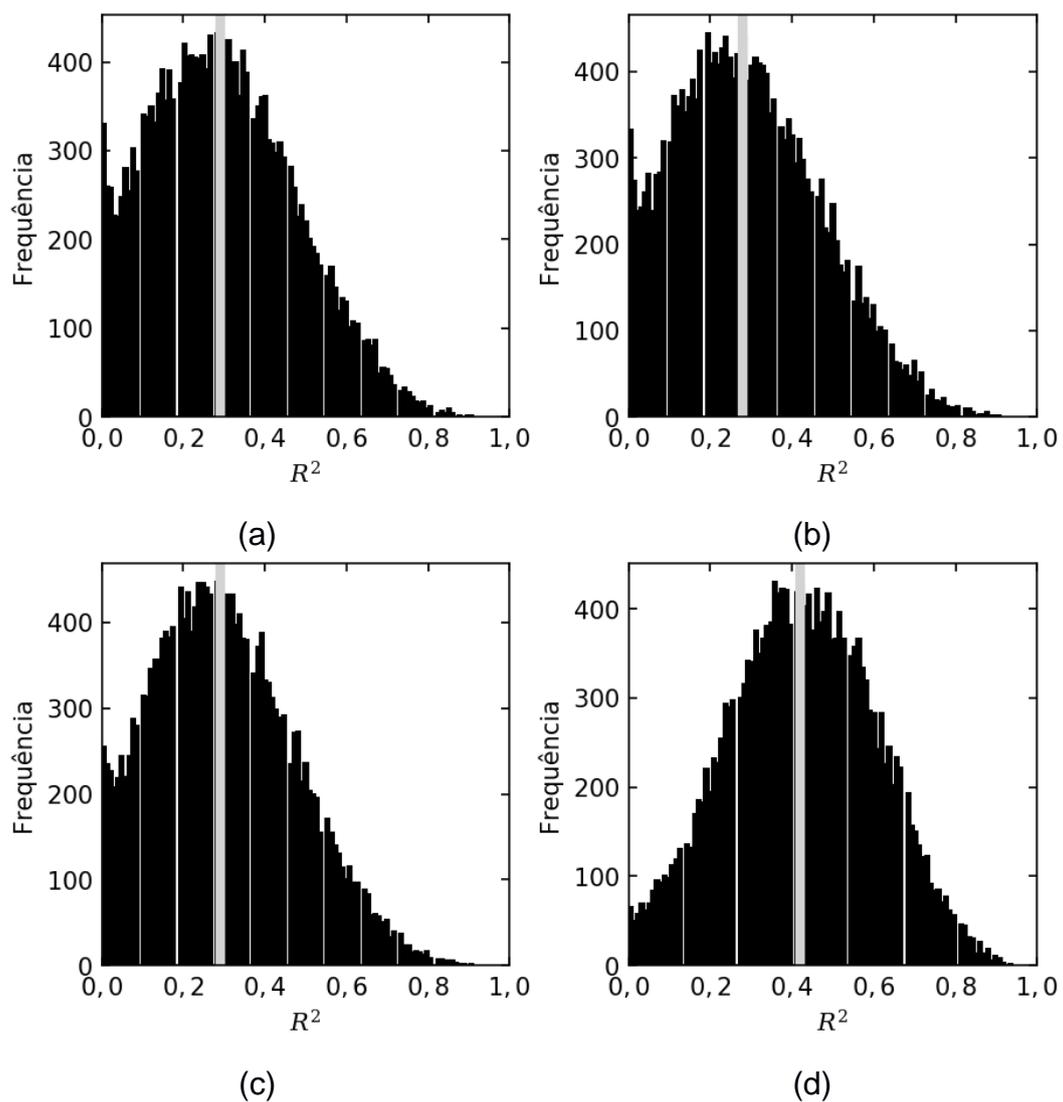


Figura G6 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para TTT considerando nucleação heterogênea (a) ω_3 , (b) ϕ , (c) θ e (d) ξ .

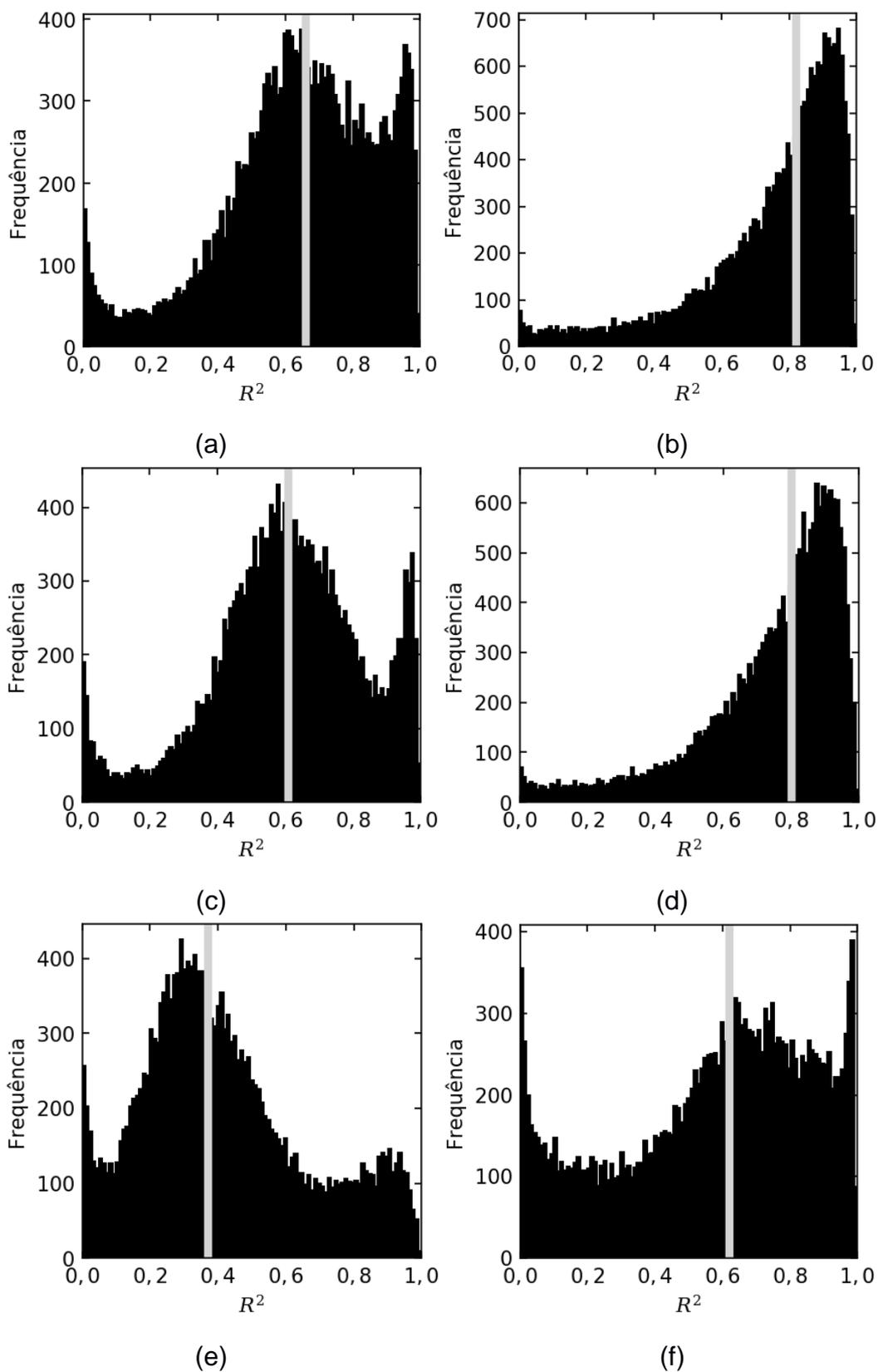


Figura G7 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para TTT considerando nucleação homogênea (a) $\alpha(T_x)$, (b) β , (c) β_1 , (d) β_2 , (e) δ e (f) ΔT_g .

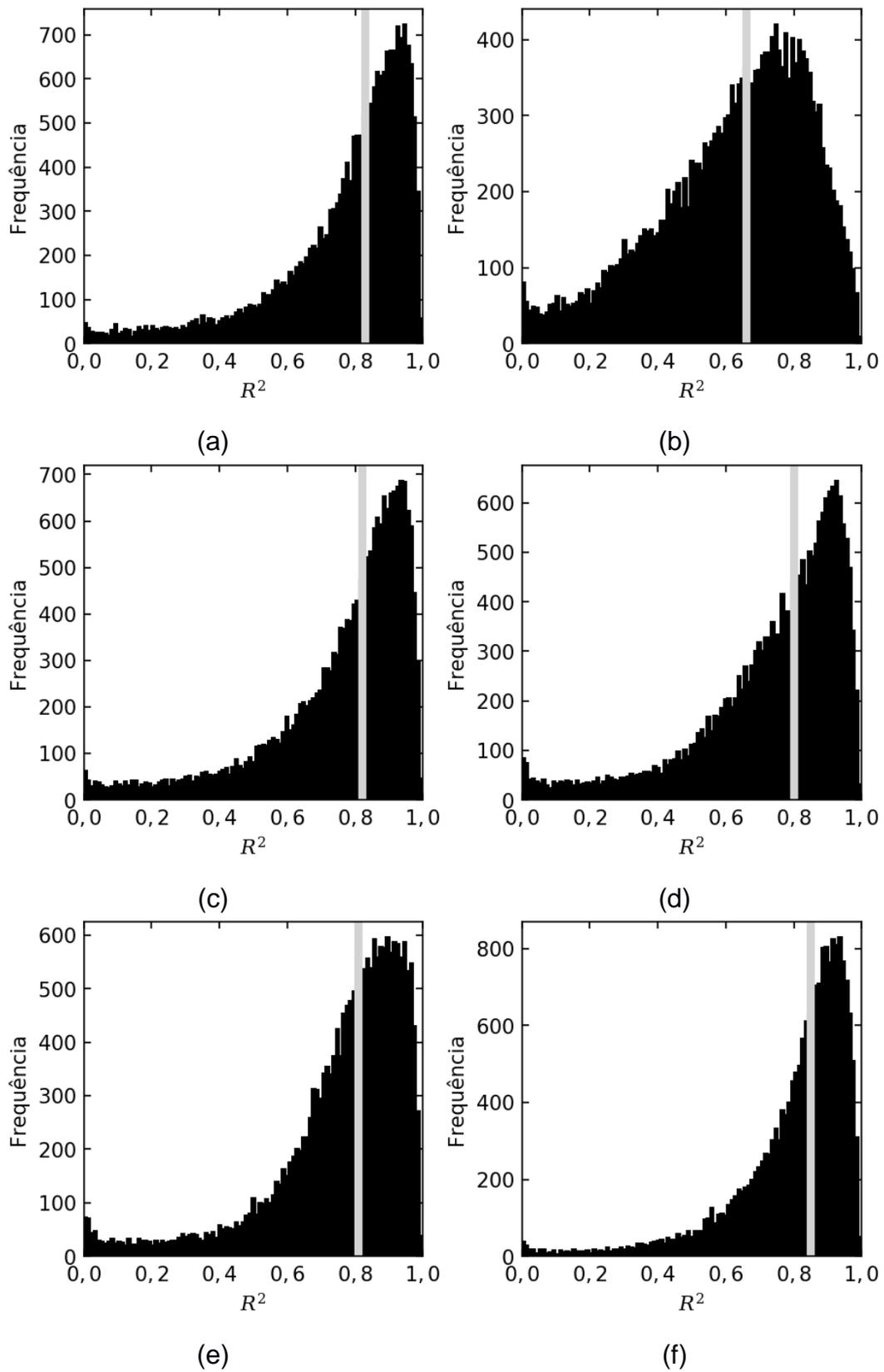


Figura G8 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para TTT considerando nucleação homogênea (a) ΔT_{rg} , (b) ΔT_x , (c) γ_c , (d) γ_m (e) G_p e (f) *Jezica*

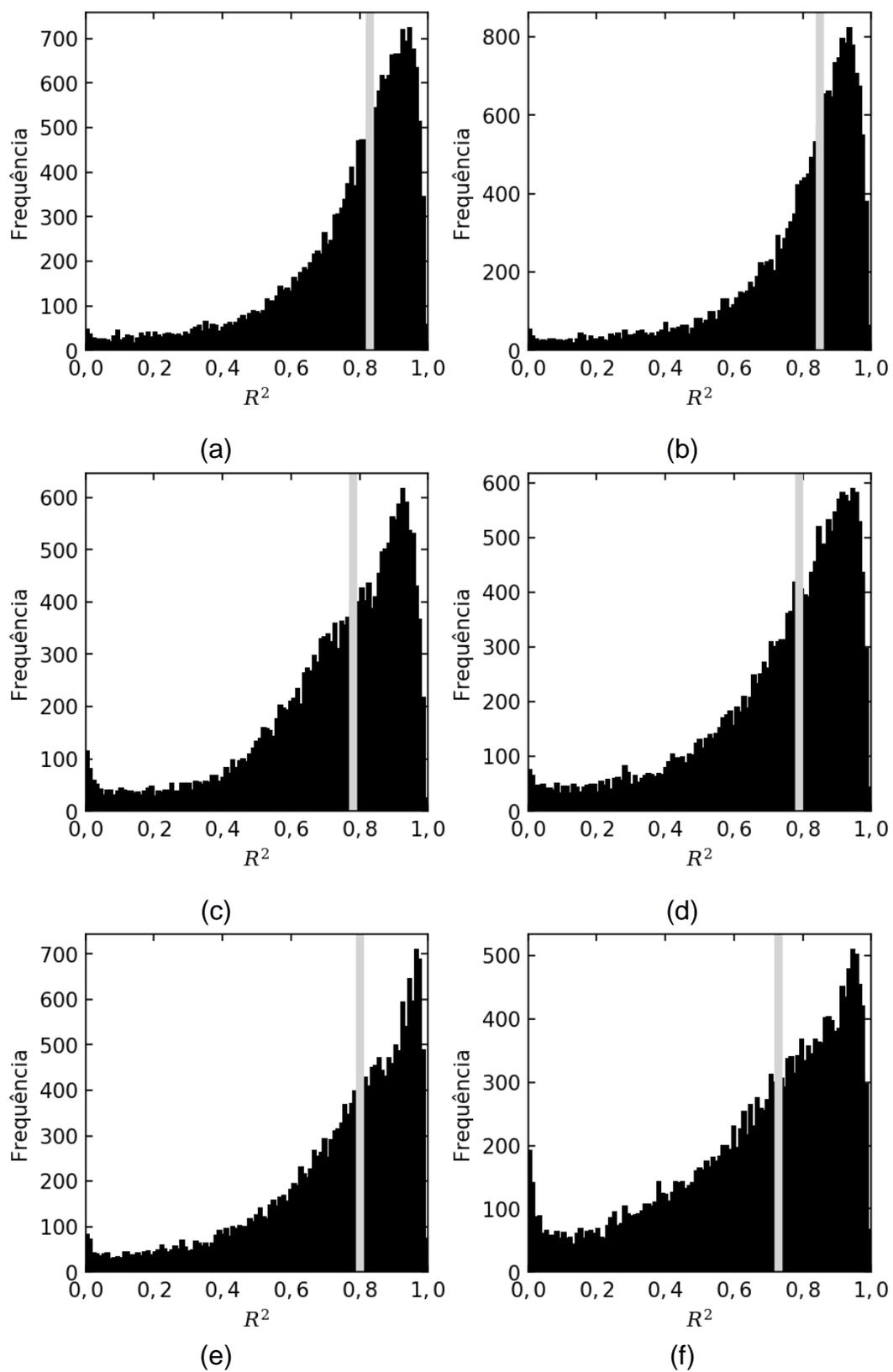


Figura G9 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para TTT considerando nucleação homogênea (a) K_{CR} , (b) $K_H(T_x)$, (c) $\gamma(T_x)$, (d) K_M , (e) $K_W(T_x)$ e (f) $H'(T_x)$.

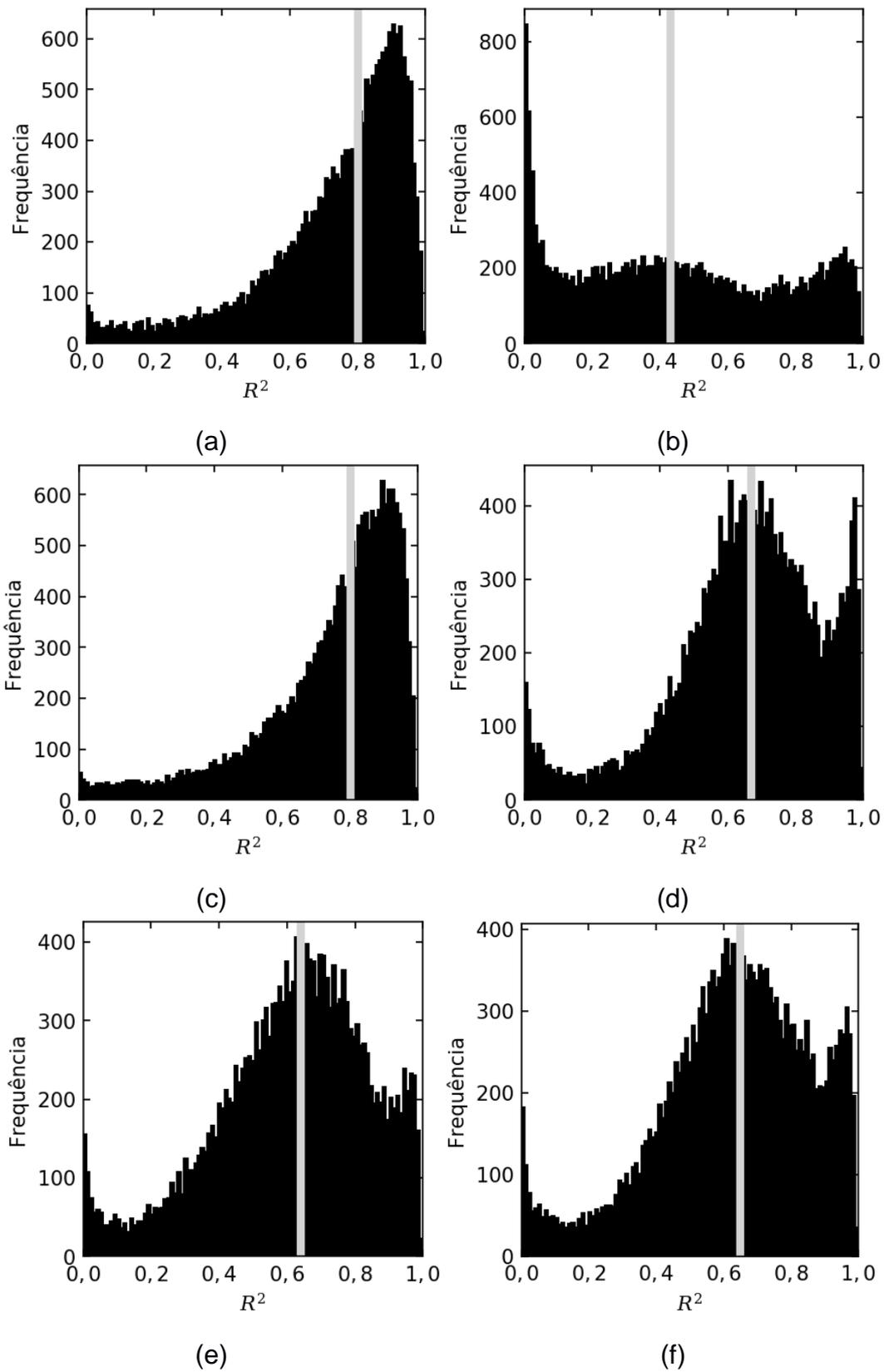


Figura G10 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para TTT considerando nucleação homogênea (a) ω_0 , (b) ω_1 , (c) ω_2 , (d) ω_3 , (e) ϕ e (f) τ .

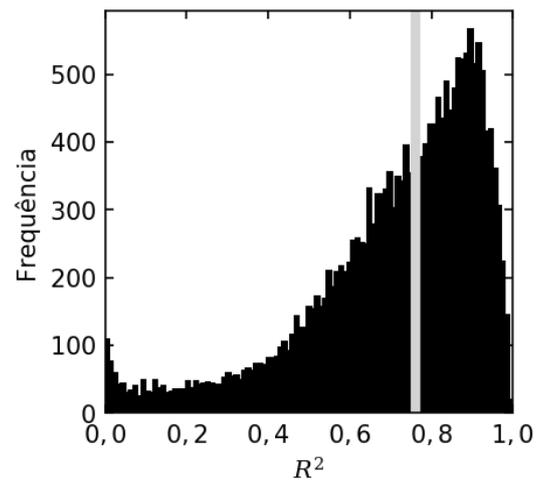


Figura G11 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para TTT considerando nucleação homogênea parâmetro ξ .

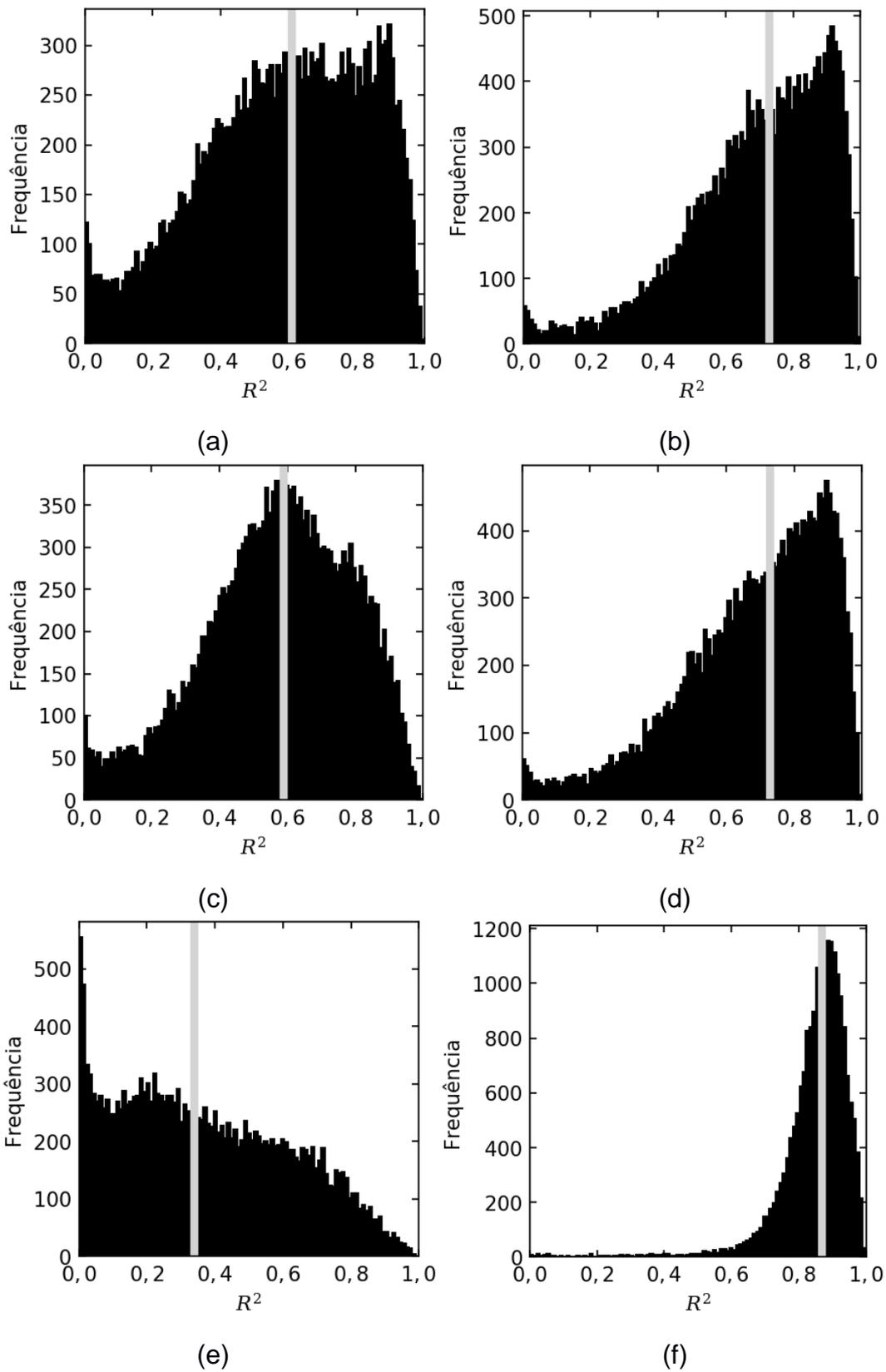


Figura G12 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para R_c determinada pelo método de Colmenero e Barandiarán (a) $\alpha(T_x)$, (b) β , (c) β_1 , (d) β_2 , (e) δ e (f) ΔT_g .

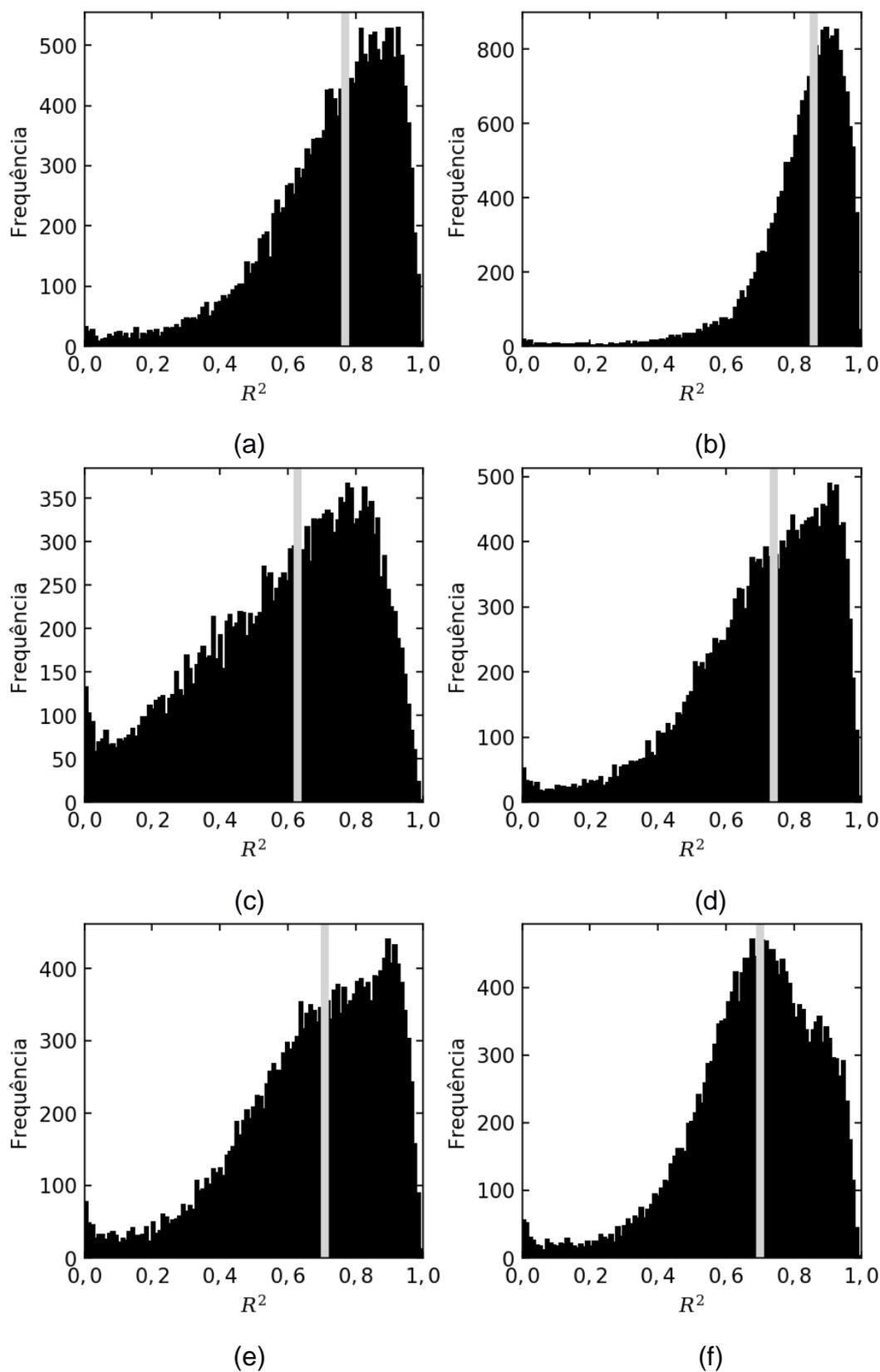


Figura G13 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para R_c determinada pelo método de Colmenero e Barandiarán (a) ΔT_{rg} , (b) ΔT_l , (c) ΔT_x , (d) γ_c , (e) γ_m (f) G_p .

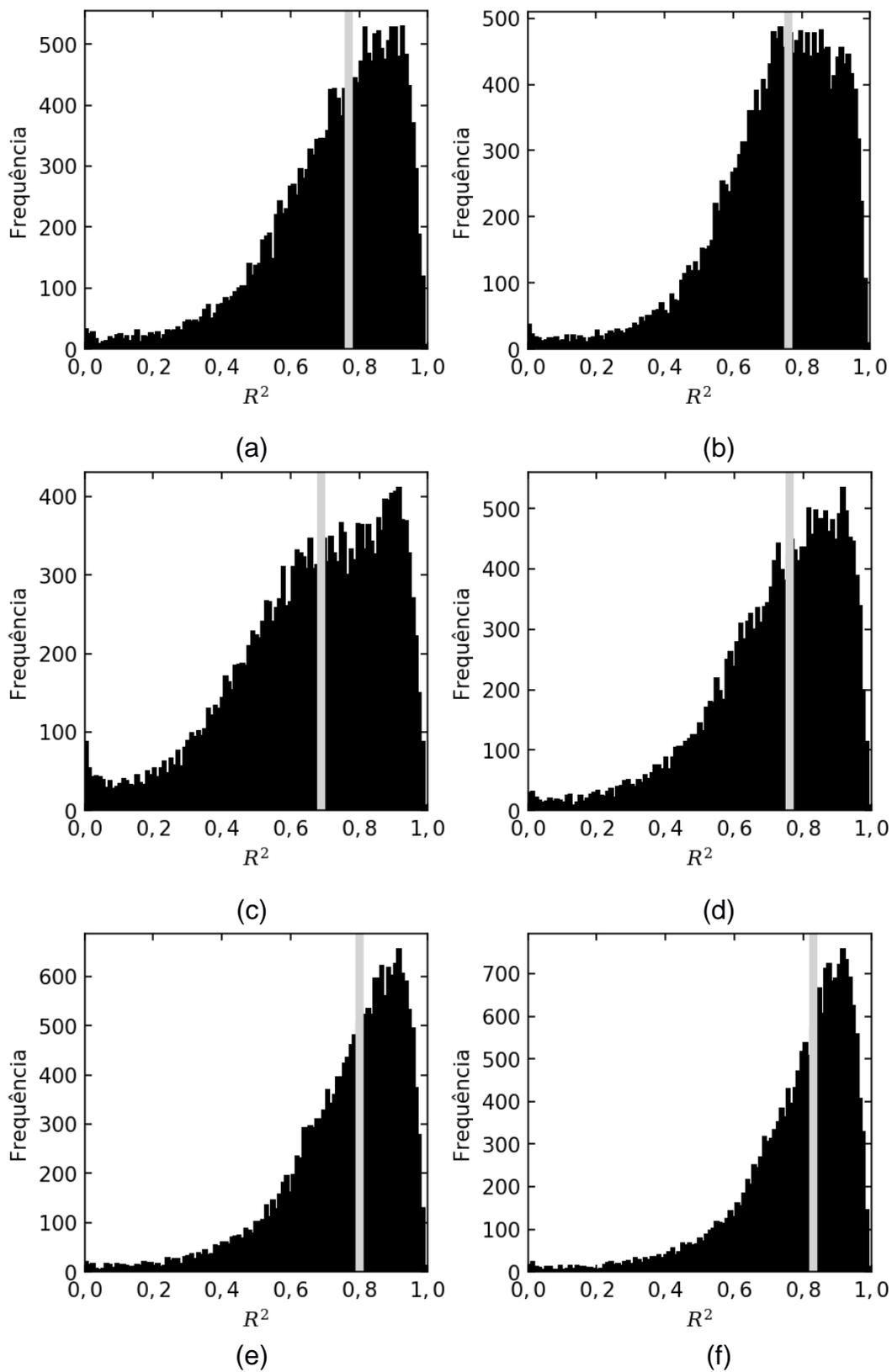


Figura G13 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para R_c determinada pelo método de Colmenero e Barandiarán (a) K_{CR} , (b) $K_H(T_x)$, (c) $\gamma(T_x)$, (d) K_M , (e) K_W e (f) H' .

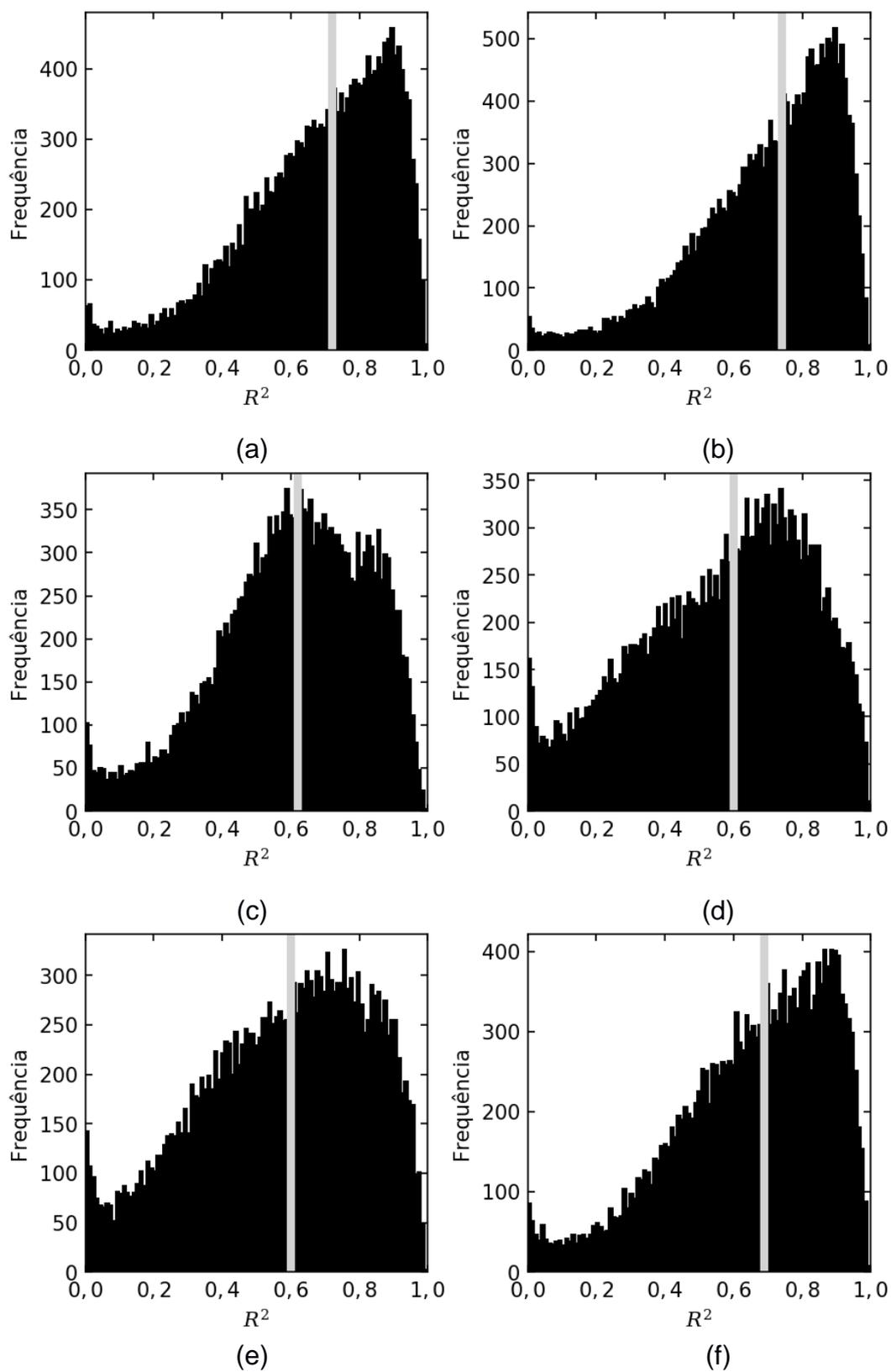


Figura G14 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para R_c determinada pelo método de Colmenero e Barandiarán (a) ω_0 , (b) ω_2 , (c) ω_3 , (d) ϕ , (e) θ e (f) ξ .

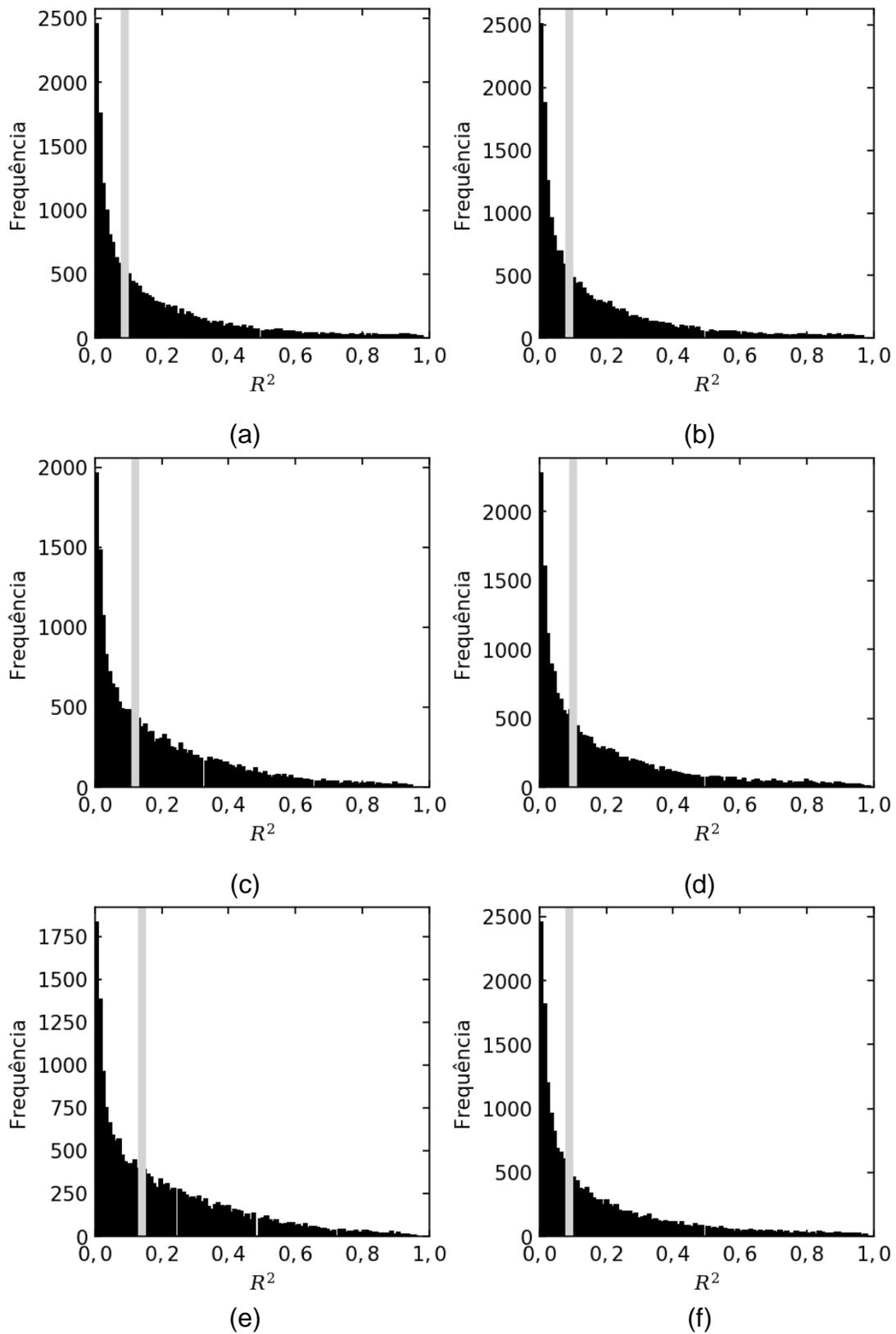


Figura G15 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para R_c medida experimentalmente em forno de levitação (a) $\alpha(T_c)$, (b) $\alpha(T_x)$, (c) β , (d) β_1 , (e) β_2 e (f) δ .

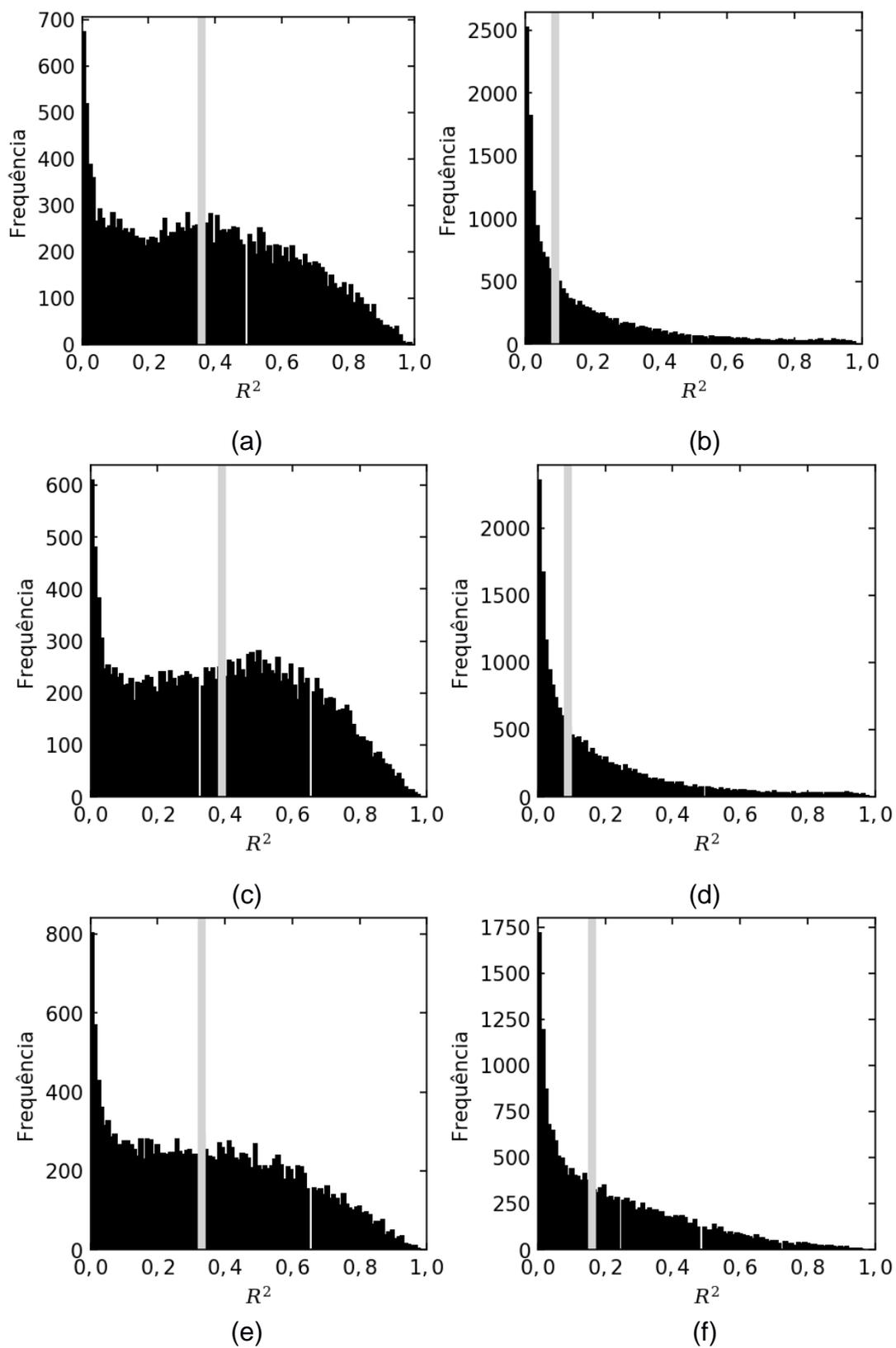


Figura G16 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para R_c medida experimentalmente em forno de levitação (a) ΔT_c , (b) ΔT_g , (c) ΔT_{gr} , (d) ΔT_i , (e) ΔT_x e (f) γ_c .

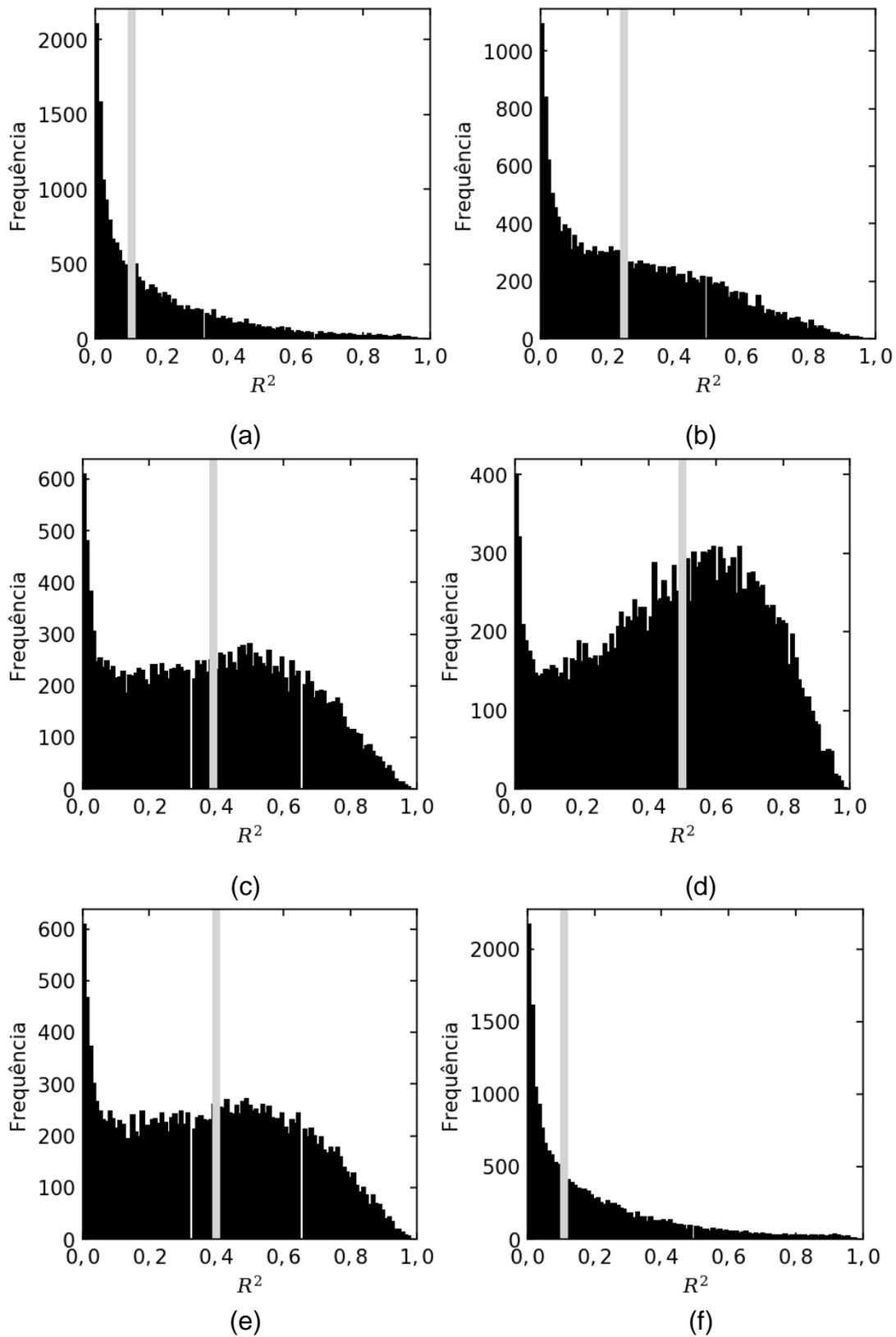


Figura G17 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para R_c medida experimentalmente em forno de levitação (a) γ_m , (b) G_p , (c) K_{CR} , (d) $K_H(T_c)$, (e) $K_H(T_x)$ e (f) $\gamma(T_c)$.

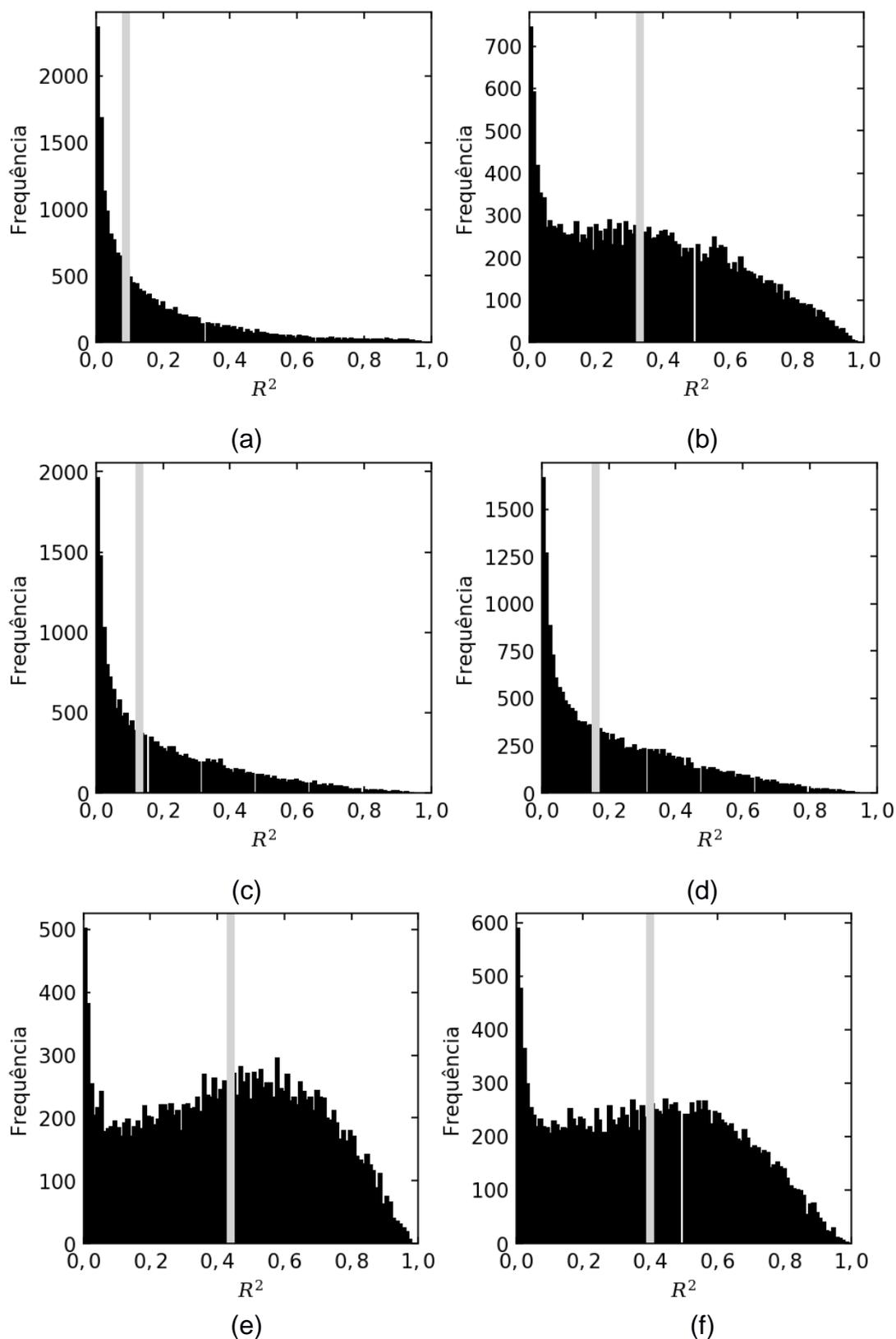


Figura G18 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para R_c medida experimentalmente em forno de levitação (a) $\gamma(T_x)$, (b) K_M , (c) $K_S(T_c)$, (d) $K_S(T_c)$, (e) $K_W(T_c)$ e (f) $K_W(T_x)$.

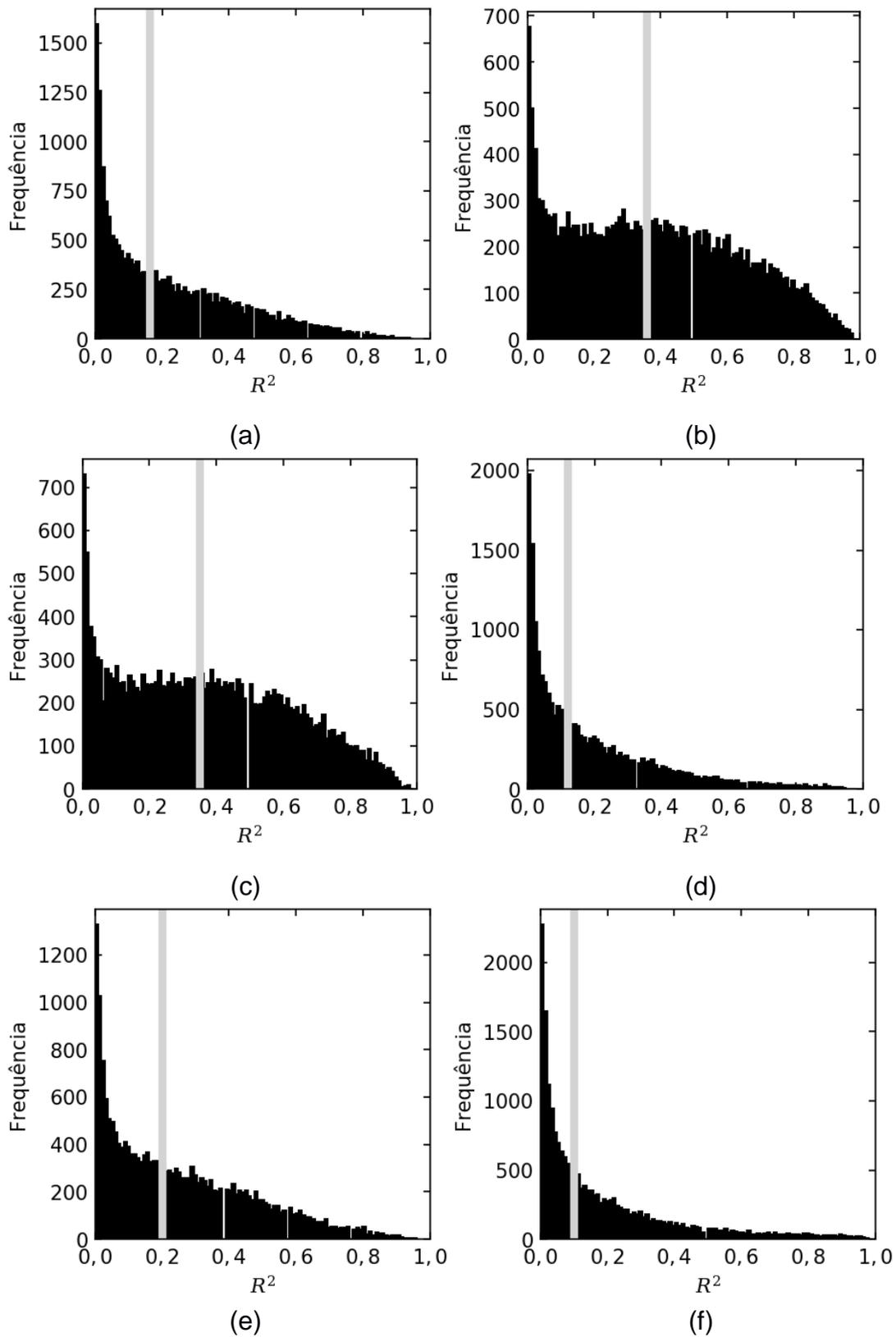


Figura G19 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para R_c medida experimentalmente em forno de levitação (a) K_{W2} , (b) $H'(T_c)$, (c) $H'(T_x)$, (d) ω_0 (e) ω_2 e (f) ω_3 .

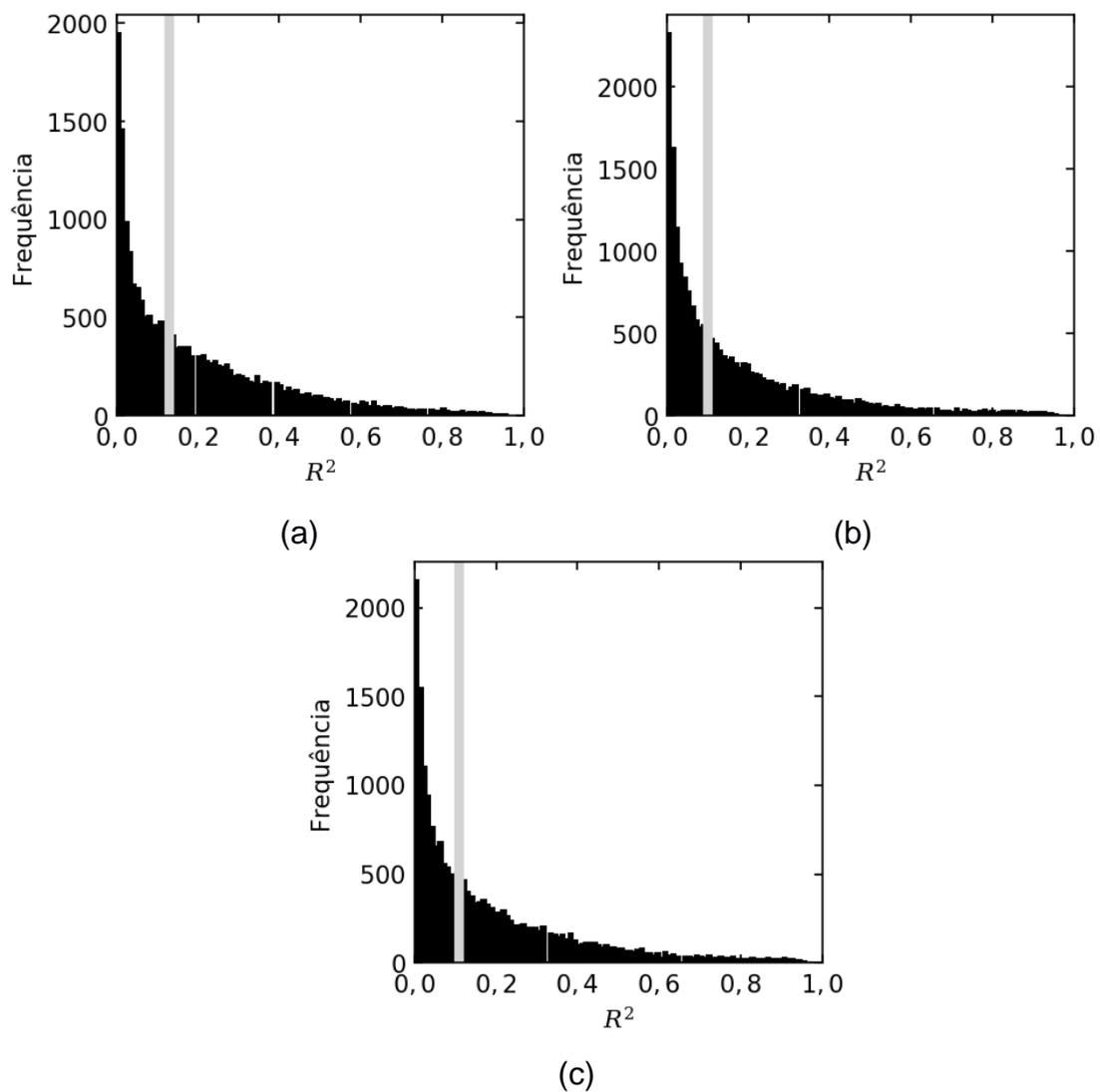


Figura G20 - Distribuição de R^2 para os parâmetros para R_c medida experimentalmente em forno de levitação (a) ϕ , (b) θ e (c) ξ .

APÊNDICE H

CURVAS TTT CONSIDERANDO NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

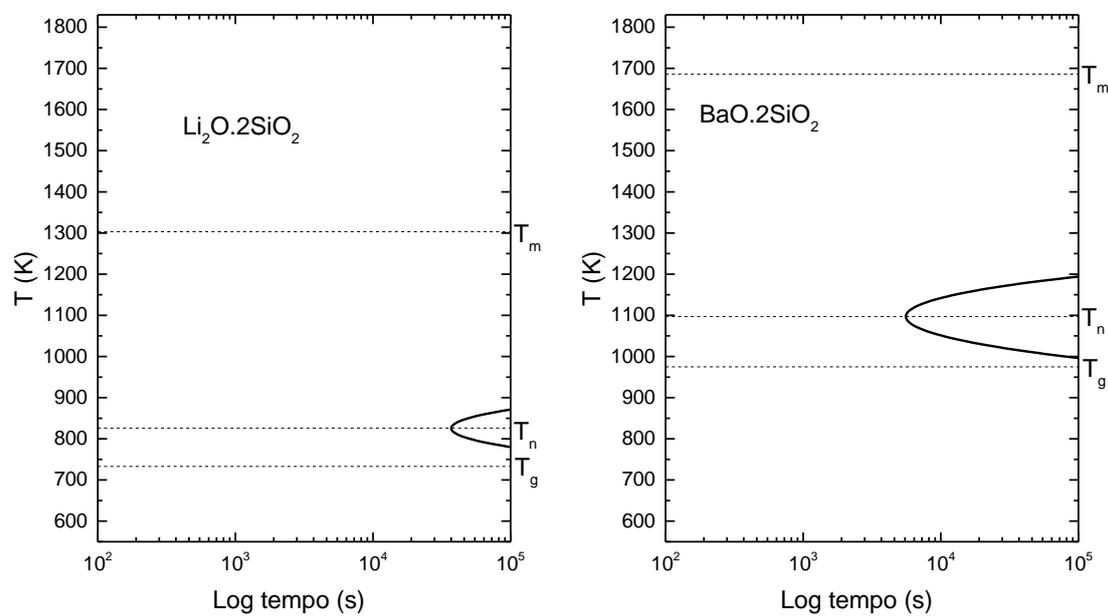


Figura H1 – Curvas TTT para $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (esquerda) e $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (direita). $X_v = 10^{-2}$.

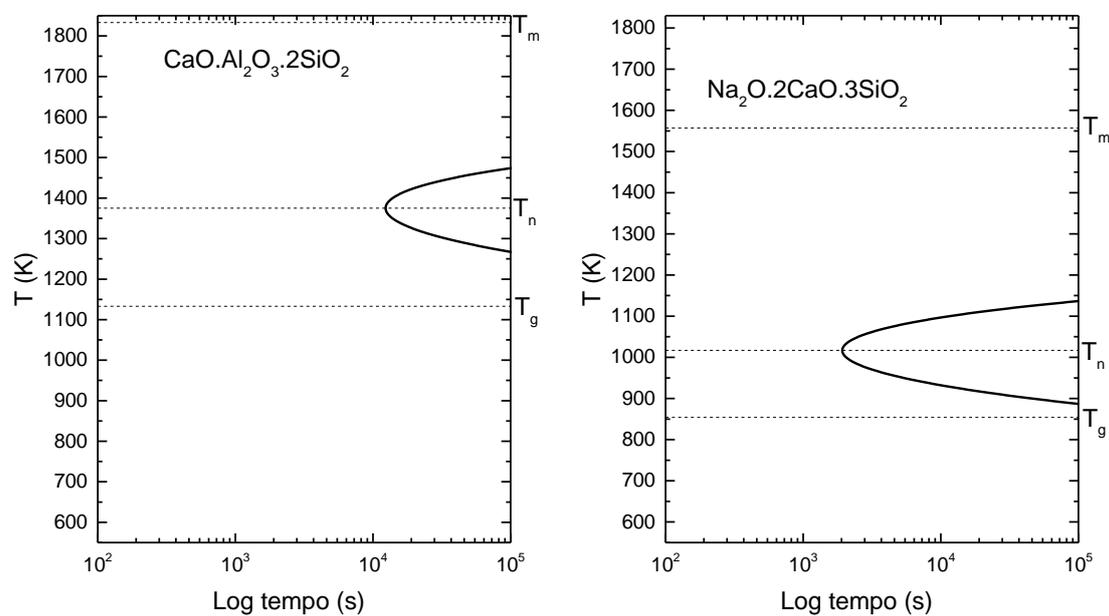


Figura H2 – Curvas TTT para $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (esquerda) e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (direita). $X_v = 10^{-2}$.

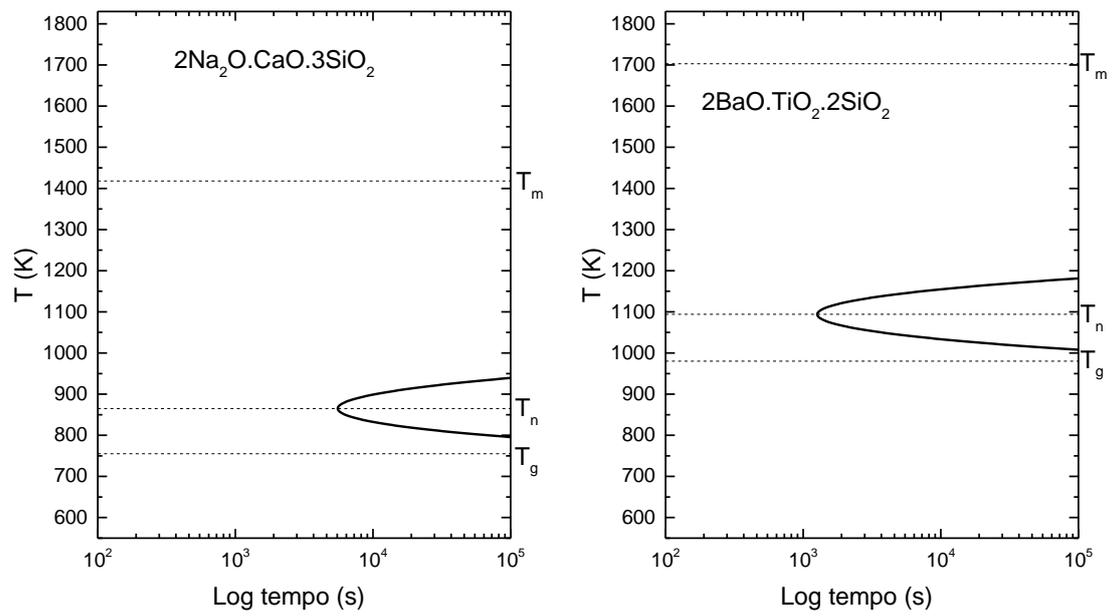


Figura H3 – Curvas TTT para 2Na₂O.CaO.3SiO₂ (esquerda) e 2BaO.TiO₂.2SiO₂ (direita). X_v = 10⁻².

APÊNDICE I

TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS BINÁRIOS ESTUDADOS

Tabela I1 – Temperaturas características dos vidros modificados por óxidos alcalinos produzidos neste trabalho. ADL = levitação aerodinâmica; SC = *splat cooling*, CW = derramado em água gelada e TW = *twin-roller quenching*.

	Oxide modificador	% mol	Método de Preparação	T_g (K)	T_x (K)	T_i (K)
Boratos	Li ₂ O	20.0	TW	733	870	1129[158]
	Li ₂ O	28.6	TW	762	856	1179
	Li ₂ O	33.3	SC	764	821	1190
	Li ₂ O	33.3	TW	736	783	1190
	Li ₂ O	41.2	TW	732	767	1149
	Li ₂ O	46.2	TW	709	767	1108
	Li ₂ O	50.0	TW	684	718	1123
	Li ₂ O	60.0	TW	588	642	1025
	Li ₂ O	66.7	TW	545	576	928
	Na ₂ O	20.0	TW	732	861	1087[160]
	Na ₂ O	28.6	TW	765	861	1008
	Na ₂ O	33.3	TW	737	815	1016
	Na ₂ O	46.2	TW	656	706	1229
	Na ₂ O	60.0	TW	530	589	1140
	Na ₂ O	61.5	TW	549	582	1111
	Na ₂ O	63.0	TW	526	556	1067
	Na ₂ O	65.5	TW	520	549	974
	Na ₂ O	66.7	TW	532	550	920
	Na ₂ O	67.7	TW	529	555	898
	Na ₂ O	69.7	TW	524	547	861
Na ₂ O	70.6	TW	516	547	866	
Na ₂ O	71.4	TW	517	555	896	
Na ₂ O	72.2	TW	508	543	916	
Na ₂ O	73.0	TW	515	552	931	
Na ₂ O	75.0	TW	509	544	950	
Fosfatos	Li ₂ O	40	CD	502	569	815[251]
	Li ₂ O	50	CD	596	665	934
	Na ₂ O	40	CD	493	543	874[251]
	Na ₂ O	50	CD	552	611	888
	K ₂ O	40	SC		Cristalizou	
	K ₂ O	50	SC		Cristalizou	

Tabela I1 continuação – Temperaturas características dos vidros modificados por óxidos alcalinos produzidos neste trabalho. ADL = levitação aerodinâmica; SC = *splat cooling*, CW = derramado em água gelada e TW = *twin-roller quenching*.

Germanatos	Li ₂ O	10	SC	759	831	1347[252]
	Li ₂ O	15	SC	781	836	1300
	Li ₂ O	25.5	SC	776	834	1193
	Na ₂ O	7.5	SC	749	858	1254[253]
	Na ₂ O	15	SC	808	899	1328
	Na ₂ O	30	SC	727	812	1225
	Na ₂ O	36	SC	689	770	1063
	K ₂ O	7.5	SC	754	903	1349[254]
	K ₂ O	16.8	SC	814	878	1279
	K ₂ O	31.8	SC	702	789	1063
	Rb ₂ O	10	SC	779	928	1104
	Rb ₂ O	30	SC	720	785	1037
	Cs ₂ O	7	SC	755	968	1110[255]
	Cs ₂ O	30	SC	Higroscópico		
Silicatos	Li ₂ O	10	SC	711	880	1846[172]
	Li ₂ O	20	SC	734	857	1668
	Li ₂ O	40	SC	718	816	1392
	Li ₂ O	50	SC	700	741	1463
	K ₂ O	20	SC	785	964	1074[256]
	K ₂ O	33	SC	749	1035	1319
	K ₂ O	43	SC	Altamente higroscópico		
	Rb ₂ O	15.6	SC	Altamente higroscópico		
	Rb ₂ O	20	SC	Altamente higroscópico		
	Cs ₂ O	15	SC	Altamente higroscópico		
Cs ₂ O	33.3	SC	Altamente higroscópico			
Teluritos	Li ₂ O	5	CW	561	599	957[257]
	Li ₂ O	15	CW	544	606	842
	Na ₂ O	5	SC	598	673	778[258]
	Na ₂ O	15	SC	543	593	778
	K ₂ O	5	SC	567	621	744*
	K ₂ O	15	SC	531	669	755*
	Rb ₂ O	5	SC	565	628	938[259]
	Rb ₂ O	15	SC	525	682	738
	Cs ₂ O	5	SC	563	628	839[260]
Cs ₂ O	15	SC	515	529	798	

*definidas via DSC pela autora.

Tabela I2 – Temperaturas características dos vidros modificados com óxidos alcalinos terrosos produzidos neste trabalho. ADL = levitação aerodinâmica; SC = *splat cooling* e CW = derramado em água gelada.

	Óxido Modificador	% mol	Método de Preparação	T_g (K)	T_x (K)	T_i (K)
Aluminatos	MgO	30	ADL		Cristalizou	
	CaO	35	ADL		Cristalizou	
	CaO	40	ADL	1136	1215	2013[261]
	CaO	45	ADL	1146	1226	1976
	CaO	50	ADL	1147	1219	1875
	CaO	55	ADL	1153	1235	1854
	CaO	60	ADL	1118	1239	1770
	CaO	62.5	ADL	1106	1222	1685
	CaO	70	ADL	1058	1155	1803
	CaO	75	ADL		Cristalizou	
	CaO	80	ADL		Cristalizou	
	SrO	35	ADL	1152	1210	2042[262]
	SrO	40	ADL	1173	1208	1998
	SrO	45	ADL	1166	1224	2161
	SrO	50	ADL		Cristalizou	
	SrO	67	ADL	1057	1179	1832
	BaO	68	ADL	1081	1115	1765[263]
Germanatos	MgO	4.5	SC	Fundido não homogêneo		
	CaO	20	SC	961	961	1593[264]
	CaO	29.3	SC	952	1006	1533
	CaO	40	SC	944	1041	1518
	SrO	20	SC	864	864	1523
	SrO	30	SC	938	997	1513
	BaO	9	SC	864	927	1523[265]
	BaO	20	SC	911	940	1653
	BaO	39.9	SC	864	930	1378

Tabela I2 continuação – Temperaturas características dos vidros modificados com óxidos alcalinos terrosos produzidos neste trabalho. ADL = levitação aerodinâmica; SC = *splat cooling* e CW = derramado em água gelada.

Silicatos	MgO	40	ADL	1030	1161	1979[266]
	MgO	50	SC	1045	1162	1858
	MgO	60	ADL	1045	1140	2109
	MgO	66.7	ADL	1035	1133	2163
	MgO	70	ADL	Parcialmente Cristalizado		
	CaO	30	SC	1028	1189	1931[267]
	CaO	39	SC	1020	1187	1709
	CaO	50	SC	1044	1155	1817
	CaO	60	ADL	1069	1123	2155
	CaO	67	ADL	Cristalizou		
	SrO	20	ADL	996	1133	1937[268]
	SrO	33	SC	982	1074	1631[268]
	SrO	50	SC	1006	1116	1853[268]
	SrO	60	ADL	Cristalizou		
	BaO	20	SC	980	1091	1837[269]
	BaO	27	SC	952	1105	1642[269]
	BaO	33.3	SC	948	1105	1691[269]
	BaO	42	SC	973	1106	1708[269]
	BaO	50	SC	962	1065	1877[269]
Teluritos	CaO	5	CW	Cristalizou		
	CaO	15	CW	Cristalizou		
	SrO	5	SC	585	617	979[271]
	SrO	15	SC	603	627	863
	BaO	5	SC	583	629	984[234]
	BaO	15	SC	594	699	864

Tabela I3 – Temperaturas características e referências dos vidros modificados por óxidos alcalinos para os quais os dados foram coletados.

	<i>Modifier Oxide</i>	<i>% mol</i>	<i>T_g (K)</i>	<i>T_x (K)</i>	<i>T_i (K)</i>
<i>Boratos</i>	K ₂ O	12,3[272]	638	890	976
	K ₂ O	33,3[273]	687	761	1056
<i>Germinatos</i>	Li ₂ O	5[274]	732	828*	1338[252]
	Li ₂ O	20[275]	792	841	1274
	Na ₂ O	20[276]	816	867	1338[253]
<i>Silicatos</i>	Li ₂ O	22,0[277]	737	858	1572[172]
	Li ₂ O	25,2[277]	734	855	1521
	Li ₂ O	28,4[277]	733	849	1357
	Li ₂ O	33,2[277]	731	814	1298
	Li ₂ O	33,3[278]	728	812	1303
	Li ₂ O	34,5[277]	713	806	1326
	Li ₂ O	36,5[277]	723	818	1358
	Li ₂ O	40,0[277]	721	810	1398
	Na ₂ O	25[279]	753	923	1135
	Na ₂ O	30[279]	718	923	1138
	Na ₂ O	33,0[279]	721	901	1148
	Na ₂ O	33,4[279]	705	888	1148
	Na ₂ O	37[279]	693	853	1176
	Na ₂ O	38[279]	749	888	1205
	Na ₂ O	40[279]	698	843	1251
	Na ₂ O	42,5[279]	675	823	1299
	Na ₂ O	45[279]	626	733	1335
Na ₂ O	50[279]	661	733	1135	
<i>Teluritos</i>	Li ₂ O	10[280]	561	599	957[257]
	Li ₂ O	15[280]	544	582	842
	Li ₂ O	20[281]	537	609	769
	Li ₂ O	25[280]	529	570	698
	Li ₂ O	30[282]	519	566	775
	Na ₂ O	6[283]	567	611	937[258]
	Na ₂ O	7.5[284]	564	589	917
	Na ₂ O	10[284]	552	586	881
	Na ₂ O	15[284]	538	587	778
	Na ₂ O	20[284]	525	620	743
	Na ₂ O	25[284]	512	591	722
	Na ₂ O	30[284]	499	575	698
	Na ₂ O	35[284]	492	537	706

Tabela I4 – Temperaturas características e referências dos vidros modificados por óxidos alcalinos terrosos para os quais os dados foram coletados.

	Óxido Modificador	% mol	T_g (K)	T_x (K)	T_i (K)
Boratos	MgO	33.3	903	1049	1428[213]
	CaO	33.65[285]	912	993	1274[214]
	CaO	37.09[285]	914	994	1300
	CaO	40.49[285]	916	991	1359
	CaO	43.84[285]	912	985	1394
	SrO	33.3[286]	908	1025	1264[215]
	SrO	33.3[287]	898	1010	1264
	BaO	23.24[288]	834	873	1152[162]
	BaO	33.33[289]	858	968	1179
	BaO	40[290]	777	851	1257
	BaO	40.81[291]	859	959	1270
	BaO	50[292]	793	863	1369
	BaO	50[290]	785	858	1369
	BaO	54.55[293]	785	824	1340
	BaO	56.52[293]	770	826	1313
	BaO	60[293]	758	844	1223
	BaO	62.96[293]	757	794	1303
	BaO	64.29[293]	753	780	1373
	BaO	65.52[293]	757	776	1435
	BaO	66.67[293]	757	779	1490
Teluritos	MgO	20[294]	629	723	1061[271]
	CaO	5[295]	613	663	993[270]
	CaO	10[295]	632	657	957[270]
	CaO	15[295]	515	529	798
	BaO	10[296]	614	736	944[234]
	BaO	20[296]	613	697	878

APÊNDICE J

TEMPERATURAS DE SISTEMAS SILICATOS E ALUMINATOS DE ALCALINOS TERROSOS

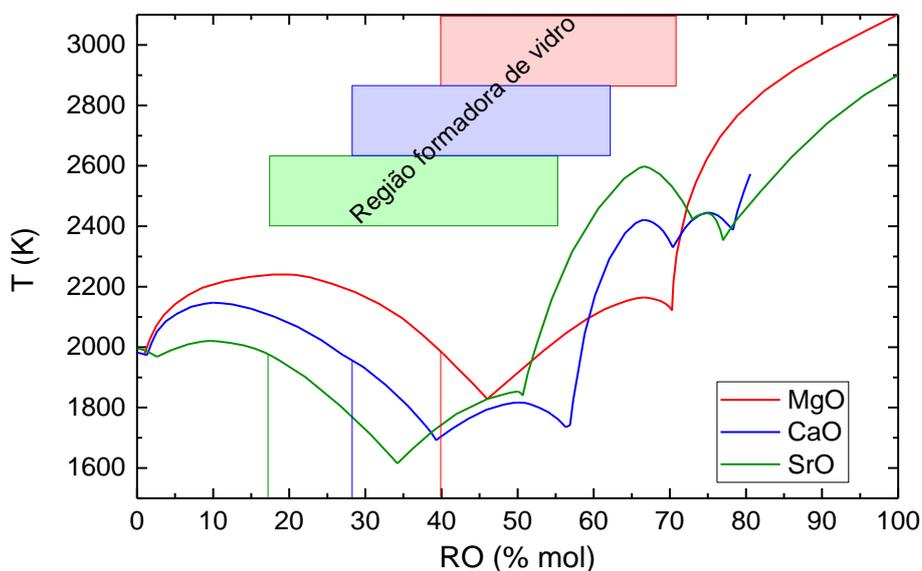


Figura J1 - Região formadora de vidro e *liquidus* dos sistemas silicatos de MgO, CaO e SrO. As linhas verticais indicam o final do *gap* de miscibilidade.

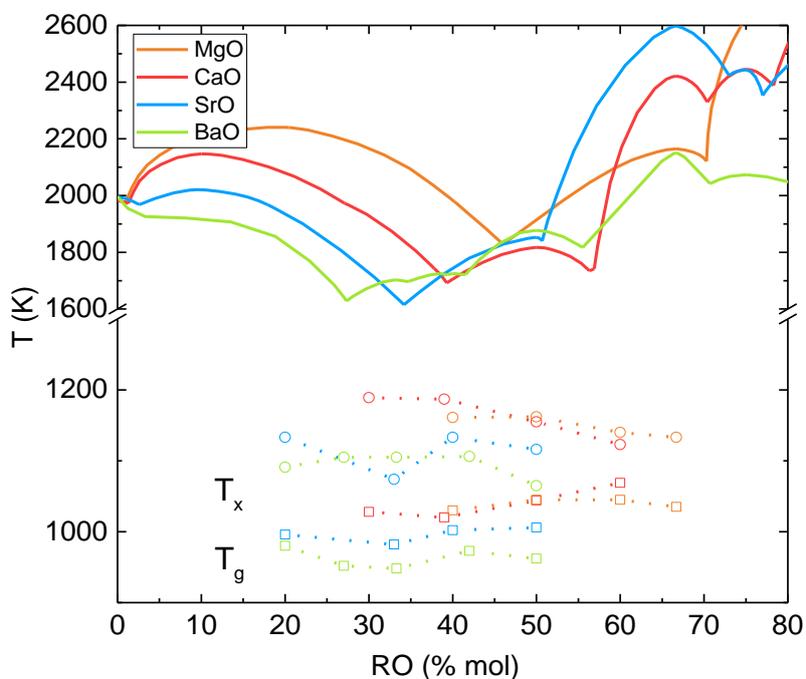


Figura J2 - Temperaturas características dos silicatos de RO. As linhas contínuas são as T_l retiradas dos diagramas de fases. As linhas pontilhadas são apenas guias aos olhos. Observe que a escala inferior do gráfico representa metade da variação de temperatura do que a escala superior.

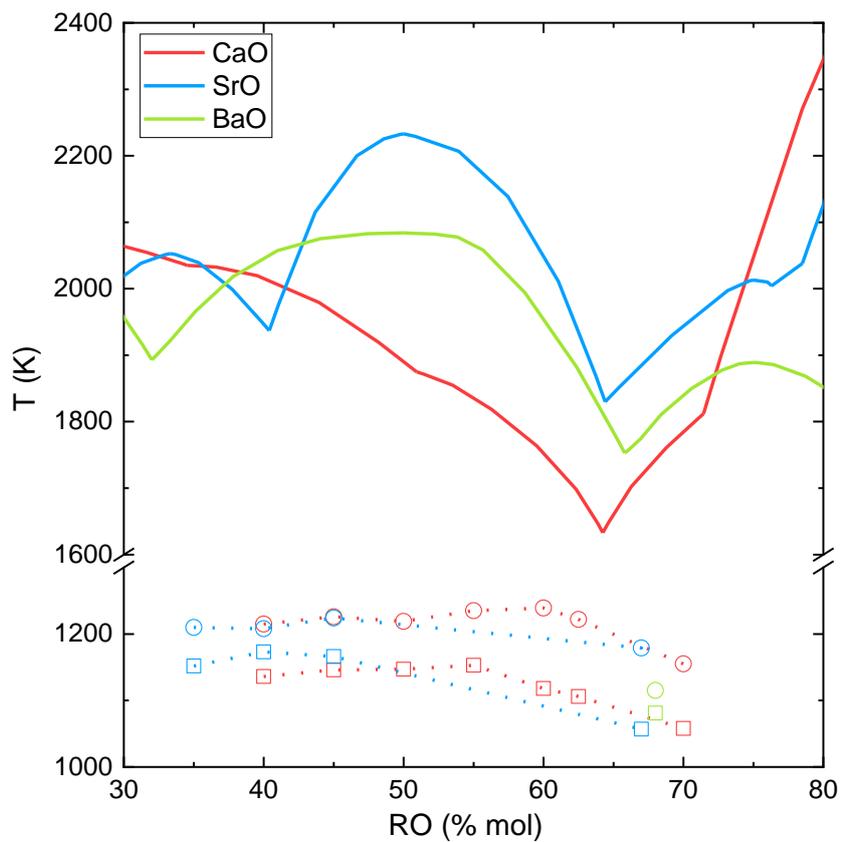


Figura J3 - Temperaturas características dos aluminatos modificados com metais alcalinos terrosos. As linhas contínuas são as temperaturas de *liquidus* retiradas dos diagramas de fases, os círculos são as temperaturas de início de cristalização e os quadrados as temperaturas de transição vítrea. As linhas pontilhadas são apenas guias aos olhos.

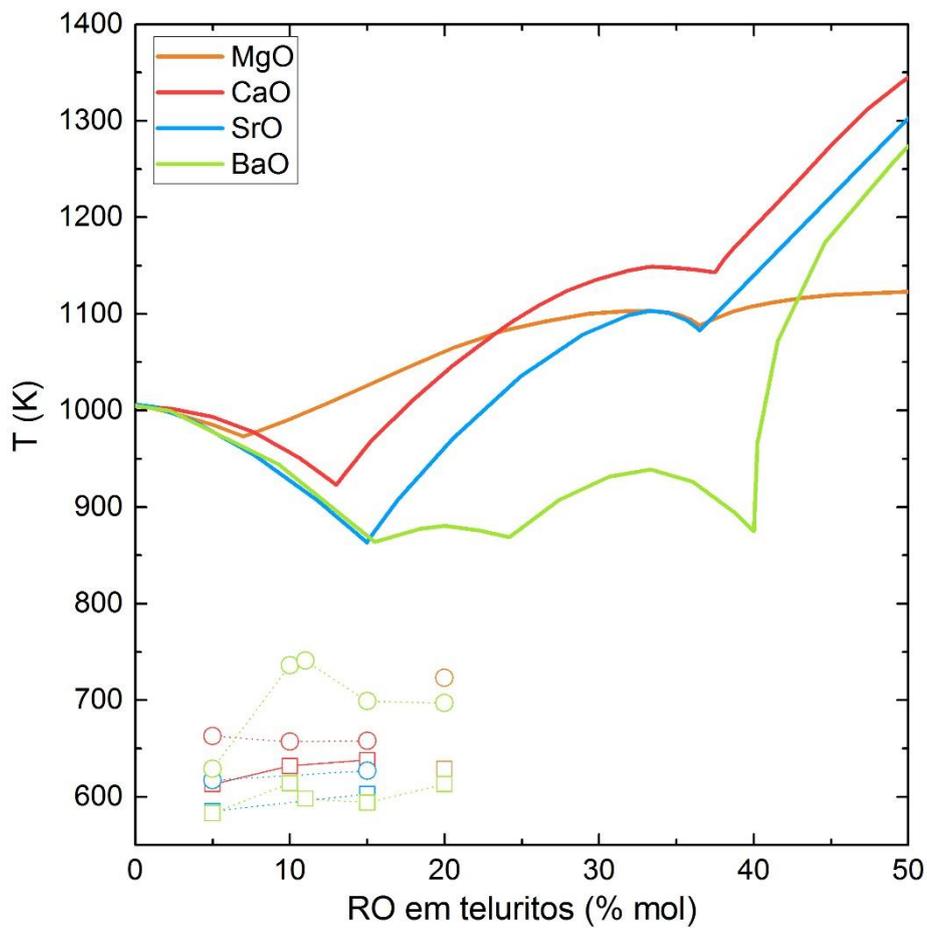


Figura J4 - Temperaturas características dos teluritos modificados com metais alcalinos terrosos. As linhas contínuas são as temperaturas de *liquidus* retiradas dos diagramas de fases, os círculos são as temperaturas de início de cristalização e os quadrados as temperaturas de transição vítrea. As linhas pontilhadas são apenas guias aos olhos.

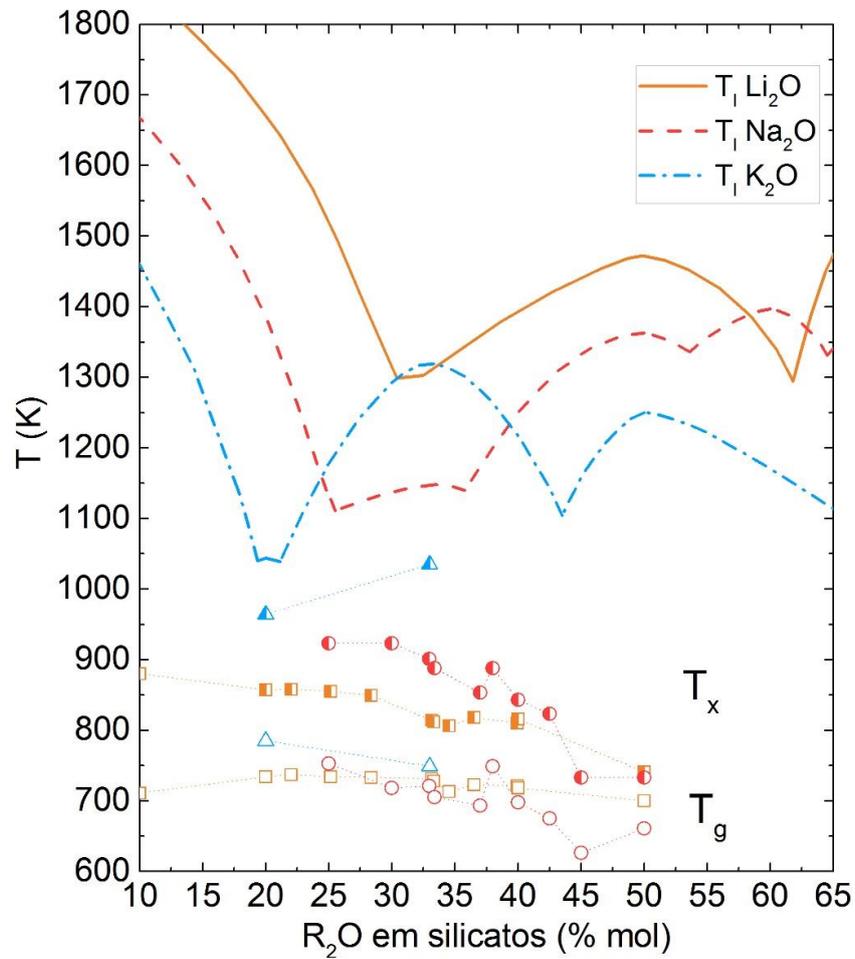


Figura J5 - Temperaturas características dos silicatos modificados com metais alcalinos. As linhas contínuas são as temperaturas de *liquidus* retiradas dos diagramas de fases, os símbolos metade preenchidos são as temperaturas de início de cristalização e os vazios as temperaturas de transição vítrea. As linhas pontilhadas são apenas guias aos olhos.

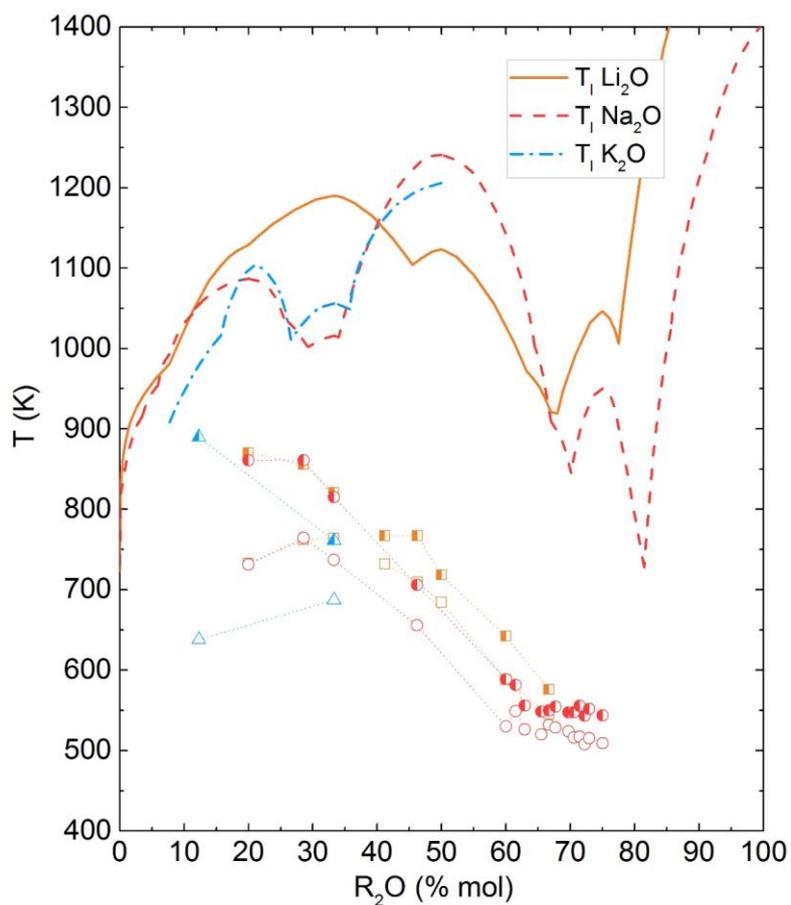


Figura J6 - Temperaturas características dos boratos modificados com metais alcalinos. As linhas contínuas são as temperaturas de *liquidus* retiradas dos diagramas de fases, os símbolos metade preenchidos são as temperaturas de início de cristalização e os vazios as temperaturas de transição vítrea. As linhas pontilhadas são apenas guias aos olhos.

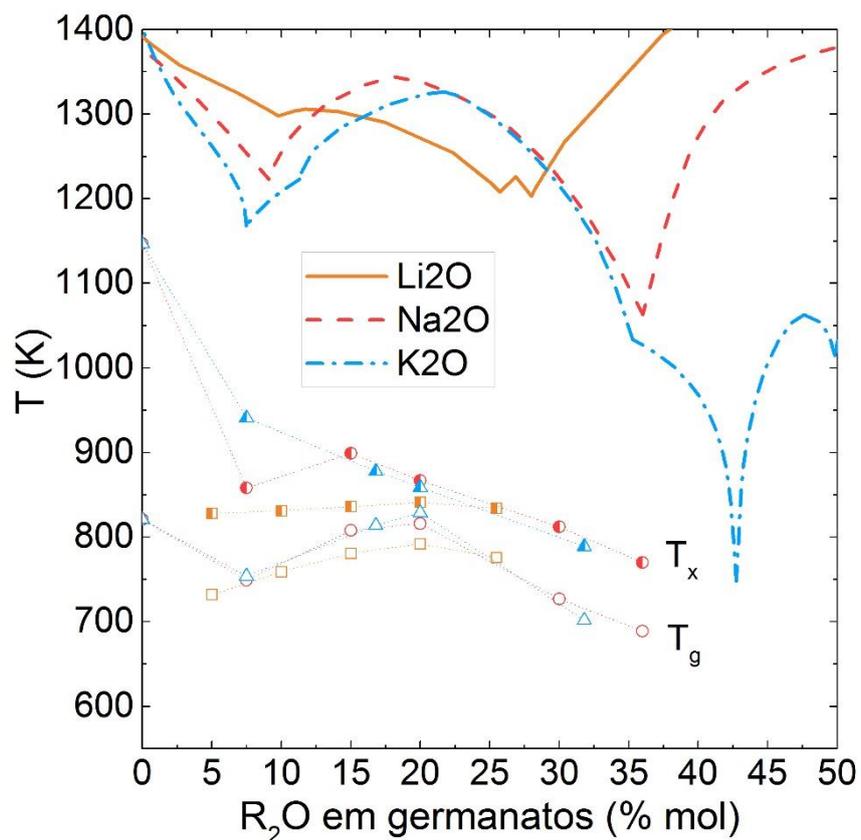
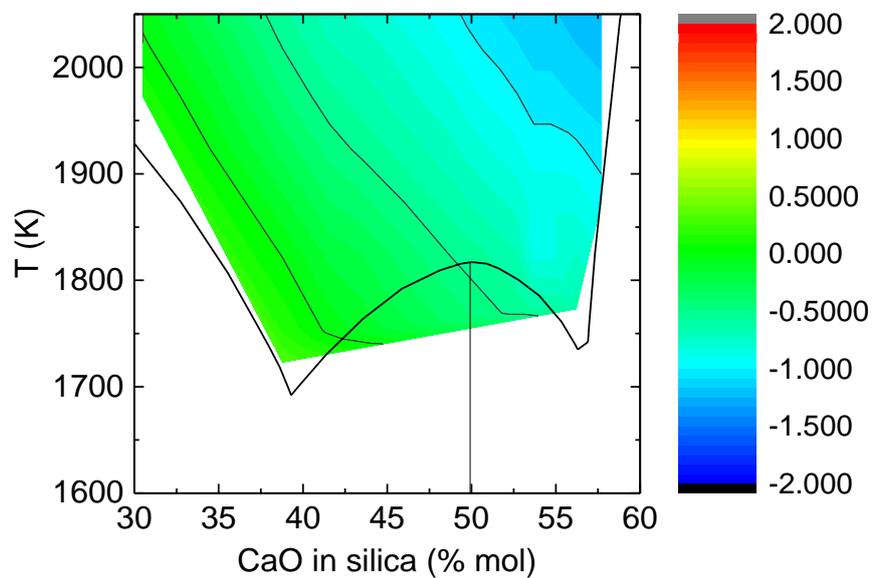
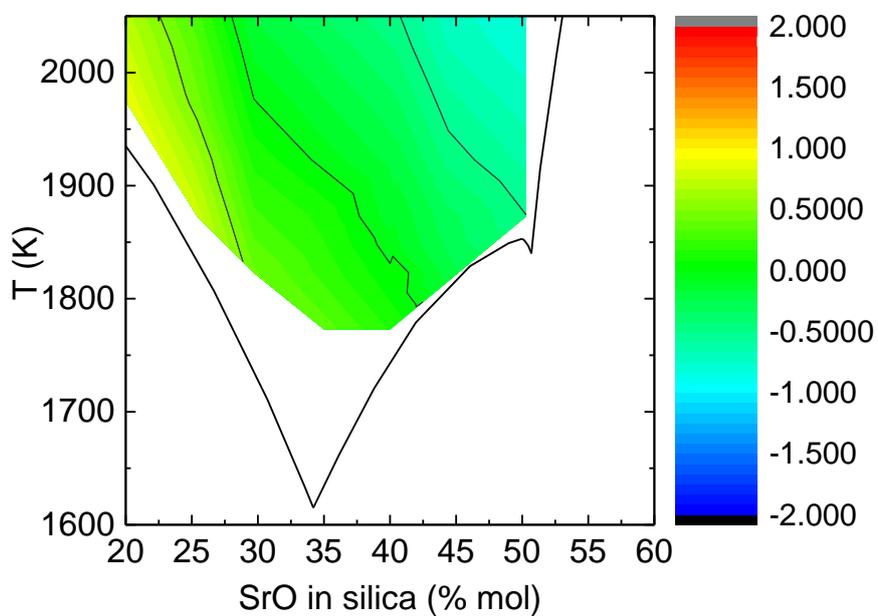
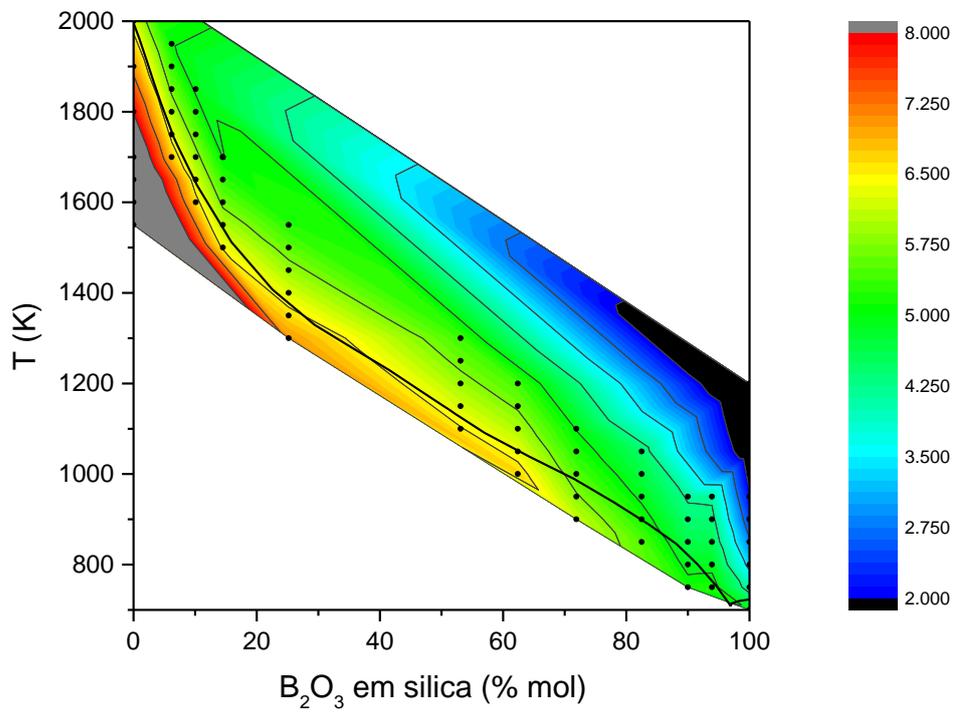
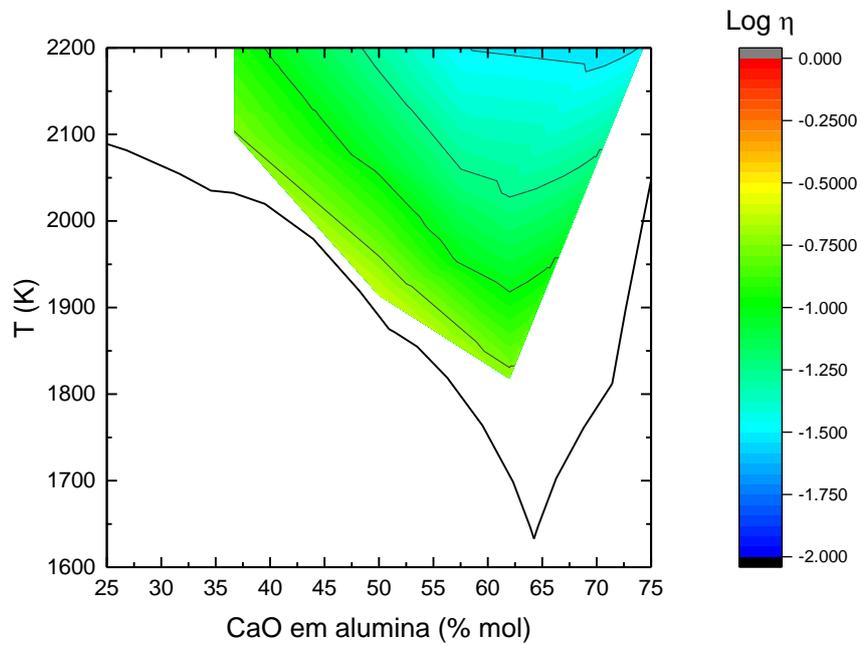


Figura J7 - Temperaturas características dos germanatos modificados com metais alcalinos. As linhas contínuas são as temperaturas de *liquidus* retiradas dos diagramas de fases, os símbolos metadois são as temperaturas de início de cristalização e os vazios as temperaturas de transição vítrea. As linhas pontilhadas são apenas guias aos olhos.

APÊNDICE K

MAPAS DE VISCOSIDADE E PARÂMETRO *JEZICA*Figura K1 - Mapa de viscosidade para o sistema CaO-SiO₂.Figura K2 - Mapa de viscosidade para o sistema SrO-SiO₂.

Figura K3 - Mapa de viscosidade para o sistema $B_2O_3-SiO_2$.Figura K4 - Mapa de viscosidade para o sistema $CaO-Al_2O_3$. Urbain [297].