

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

**CRISTALIZAÇÃO E RELAXAÇÃO EM VIDROS ÓXIDOS
UMA TENTATIVA DE SOLUÇÃO DO PARADOXO DE KAUZMANN**

Rodrigo Cardoso dos Passos

São Carlos-SP
2021

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

CRISTALIZAÇÃO E RELAXAÇÃO EM VIDROS ÓXIDOS
UMA TENTATIVA DE SOLUÇÃO DO PARADOXO DE KAUZMANN

Rodrigo Cardoso dos Passos

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

Orientador: Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto

Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Roberto Cassar

Agência Financiadora: FAPESP – Processo: 2019/20978-1 e CNPq – Processo:
134276/2019-1

São Carlos-SP
2021

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos professores, que através de muita paciência e dedicação me ensinaram o que é aprender. Aos meus pais que trabalharam duro para que eu tivesse essa oportunidade. A minha namorada que ouve carinhosamente todos os meus desabafos e está sempre ao meu lado.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2019).



Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rodrigo Cardoso dos Passos, realizada em 03/09/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto (UFSCar)

Profa. Dra. Laís Dantas Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento (UFBA)

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

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

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao LaMaV pela oportunidade de trabalhar neste projeto fornecendo a infraestrutura necessária. Às pessoas que me orientaram desde o início, cujo papel foi de extrema importância. Assim, manifesto minha gratidão ao Daniel Roberto Cassar e Edgar Dutra Zanotto, e também aos companheiros de laboratório que tornaram o trabalho o mais prazeroso possível.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 2019/20978-1.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 134276/2019-1.

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

RESUMO

A procura da solução do Paradoxo de Kauzmann tem sido um projeto de carreira para muitos cientistas de vidros e líquidos super-resfriados nos últimos setenta anos. A possibilidade de violar a Terceira Lei da Termodinâmica é o que o torna este um assunto tão interessante, tema de centenas de estudos. O objetivo deste projeto de pesquisa foi testar uma possível solução ao paradoxo; solução previamente proposta pelo próprio Walter Kauzmann em seu famoso estudo de 1948. Se a extrapolação de entropia realizada por ele estiver correta, então um líquido super-resfriado teria a mesma entropia que sua fase cristalina estável em uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea laboratorial, conhecida como Temperatura de Kauzmann (T_K). Extrapolando ainda mais a entropia do líquido super-resfriado, ela se anularia em uma temperatura acima do zero absoluto, o que violaria a Terceira Lei da Termodinâmica, constituindo o verdadeiro paradoxo. Ao comparar a cinética de relaxação do líquido (via viscosidade) com a cinética de cristalização, ambas extrapoladas até T_K , se a cristalização for mais rápida que a primeira não existirá um líquido na temperatura de Kauzmann e o paradoxo será negado. Neste caso, o limite de estabilidade do líquido (conhecido como temperatura “espinoidal cinética”, T_{KS}) deve ser maior do que T_K . Testamos dois líquidos formadores de vidro frágeis (dióxido de silício e wollastonita) e dois líquidos fortes (sílica e germânia). Para as substâncias frágeis, descobrimos que $T_{KS} \gg T_K$, tal que o líquido super-resfriado não pode existir em T_K , e a crise de entropia é evitada. Por outro lado, os resultados para os líquidos fortes foram inconclusivos. Esses resultados avançam o conhecimento existente sobre a dinâmica de líquidos formadores de vidro super-resfriados. Esperamos que instiguem outros pesquisadores a investigar a dinâmica de cristalização e relaxação de diferentes sistemas formadores de vidro fortes em super-resfriamento profundo.

Palavras-chave: cristalização; relaxação; viscosidade; crescimento de cristais; estado vítreo; silicatos; dióxido de silício; sílica vítrea; Kauzmann

ABSTRACT

RELAXATION AND CRYSTALLIZATION KINETICS AN ATTEMPT TO SOLVE THE KAUZMANN PARADOX

The quest for a solution to Kauzmann's Paradox has been a lifelong journey for many glass scientists over the last seventy years. The idea that this paradox may violate the Third Law of Thermodynamics is what makes it such an exciting topic for study, even more so, with some possible solutions proposed on the literature. The aim of this work is to find a possible solution to the paradox formulated by Kauzmann in his 1948 paper by using his very same hypothesis. If Kauzmann's extrapolations of entropy were correct, then a supercooled liquid would have the same entropy as the stable isochemical crystalline phase at some temperature below the laboratory glass transition temperature, T_g , known as Kauzmann's temperature, T_K . If we extrapolate the liquid's entropy even further, it becomes zero at a temperature above zero Kelvin, which violates the Third Law constituting a paradox. By comparing the relaxation kinetics with crystallization rates, both extrapolated down to T_K , if the crystallization kinetics are faster than the relaxation kinetics there is no liquid at Kauzmann's temperature, which would deny the paradox. In this case, the liquid stability limit or kinetic spinodal temperature should be higher than T_K . We tested two fragile glass-forming liquids (diopside and wollastonite) and two strong liquids (silica and germania). For the fragile substances, $T_{ks} \gg T_K$, so a supercooled liquid cannot exist at T_K , and the entropy crisis is averted. On the other hand, the results for the strong liquids were inconclusive. We hope these findings entice glass researchers to further investigate the crystallization and relaxation dynamics of different strong glass-forming systems at deep supercoolings.

Keywords: crystallization; relaxation; viscosity; crystal growth; vitreous state; silicates; diopside; vitreous silica; Kauzmann

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Breve introdução e definição de vidros	3
2.2 Princípios da formação de vidros e cristalização	7
2.2.1 Nucleação de cristais	8
2.2.2 Crescimento de cristais	12
2.3 Viscosidade.....	14
2.4 Relaxação	17
2.5 Paradoxo de Kauzmann.....	20
2.6 Materiais de interesse	29
2.6.1 Diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).....	29
2.6.2 Wollastonita (CaSiO_3)	31
2.6.3 Sílica (SiO_2).....	34
2.6.4 Germânia (GeO_2)	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Estimando a temperatura de Kauzmann e sua distribuição de temperaturas	41
3.2 Estimando o tempo de cristalização.....	43
3.3 Estimando o tempo de relaxação estrutural.....	45
3.4 Analisando o Paradoxo de Kauzmann	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Estimando a distribuição de temperaturas de Kauzmann	49

4.1.1 Líquidos frágeis	49
4.1.2 Líquidos fortes	51
4.2 Estimando o tempo de relaxação em T_K	53
4.2.1 Líquidos frágeis	54
4.2.2 Líquidos fortes	56
4.3 Estimando o tempo de cristalização em T_K	58
4.3.1 Líquidos frágeis	59
4.3.2 Líquidos fortes	61
4.3.1 Analisando a influência do tempo de indução para crescimento de cristais	64
4.4 Analisando o paradoxo	67
4.4.1 Líquidos frágeis	67
4.4.2 Líquidos fortes	69
5 CONCLUSÕES	77
6 TRABALHOS FUTUROS	79
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1: Parâmetros da estratégia de amostragem utilizada para entender o quanto sensível é a distribuição de T_K em relação a pequenas incertezas nas propriedades físicas utilizadas para calcular esta temperatura.....	43
Tabela 2: Medidas de tendência central obtidas dos gráficos de distribuição de temperatura de Kauzmann.....	53
Tabela 3: Comparação entre os tempos de cristalização para o diopsídio e wollastonita, considerando o tempo de indução para crescimento de cristais.	67

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Representação da variação do volume com a temperatura para um determinado formador de vidro.	5
Figura 2: Variação da energia livre de uma substância vítrea com o tempo numa temperatura abaixo de T_g	9
Figura 3: Gráfico de Angell representando a dependência da viscosidade com a temperatura de um líquido forte e de um líquido frágil.	17
Figura 4: Variação da entropia com a temperatura para um líquido formador de vidro. A curva em laranja representa a fase cristalina, enquanto a curva em azul representa o vidro derivado do líquido super-resfriado (SCL, em inglês), que está representado pela curva amarela. A curva tracejada corresponde a extrapolação da entropia do líquido super-resfriado.	22
Figura 5: Variação da entropia com a temperatura representando uma possível solução ao Paradoxo de Kauzmann. Esta solução foi originalmente proposta pelo próprio Kauzmann e é a hipótese que estamos testando.	24
Figura 6: Variação da entropia com a temperatura para um formador de vidro qualquer representando a hipótese da transição vítrea ideal.	25
Figura 7: Variação da entropia com a temperatura para um formador de vidro qualquer representando a hipótese da extrapolação errônea da entropia.	27
Figura 8: Calor específico do cristal de diopsídio com a temperatura [53]. O calor específico do líquido de diopsídio corresponde a 334,6 J/mol.K.	29
Figura 9: Dados experimentais de viscosidade versus temperatura medidos por diversos autores [54–56].	30
Figura 10: Dados experimentais da taxa de crescimento de cristais para o diopsídio em altas e baixas temperaturas [54,57].	31
Figura 11: Comportamento do calor específico com a temperatura para a wollastonita [53,58].	32
Figura 12: Dados experimentais de viscosidade para a wollastonita versus temperatura medidos por diversos autores [59–61].	33
Figura 13: Dados experimentais da velocidade de crescimento de cristais na wollastonita em comparação com os do diopsídio [61].	34

Figura 14: Viscosidade versus temperatura para a sílica vítrea medida por diversos autores. Estes dados foram previamente coletados em [62].	36
Figura 15: Velocidade de crescimento de cristais versus temperatura medida por diversos autores para o vidro de sílica tipo I. Mostramos apenas os valores superiores e inferiores. Estes dados experimentais foram previamente coletados em [62].	36
Figura 16: Dados experimentos de crescimento de cristais para a germânia em comparação com os dados de U para a sílica [66].	38
Figura 17: Dados experimentais de viscosidade para a germânia em comparação com a sílica [67–69].	39
Figura 18: Representação de uma solução ao Paradoxo de Kauzmann. A curva em azul representa o tempo de relaxação mais curto possível; as linhas laranjas representa o tempo de cristalização mais longo, assumindo $N = 1$ sítio/m ² . A intersecção entre essas duas curvas fornece a menor temperatura cinética espinoidal possível, dada pela linha cheia cinza. Por fim, a linha tracejada cinza corresponde ao limite superior de T_K decorrente do como o $C_{p,liq}$ foi tratado.	48
Figura 19: Frequência da T_K calculada para o diopsídio. As curvas laranjas tracejadas correspondem ao intervalo de 67% dos valores de temperatura de Kauzmann que assumimos como limites superior e inferior dos dados.	49
Figura 20: Frequência da T_K calculada para a wollastonita. As curvas laranjas tracejadas correspondem ao intervalo de 67% dos valores de temperatura de Kauzmann que assumimos como limites superior e inferior dos dados.	50
Figura 21: Frequência da T_K calculada para a sílica. As curvas laranjas tracejadas correspondem ao intervalo de 67% dos valores de temperatura de Kauzmann que assumimos como limites superior e inferior dos dados.	51
Figura 22: Frequência da T_K calculada para a germânia. As curvas laranjas tracejadas correspondem ao intervalo de 67% dos valores de temperatura de Kauzmann que assumimos como limites superior e inferior dos dados.	52
Figura 23: Tempo de relaxação extrapolado até a T_K através dos modelos VFT e AM para o diopsídio.	54

Figura 24: Tempo de relaxação extrapolado até a T_K através dos modelos VFT e AM para a wollastonita.	55
Figura 25: Tempo de relaxação extrapolado até a T_K através dos modelos VFT E AM para a sílica: limite inferior de dados experimentais (a) e limite superior de dados experimentais de viscosidade (b).	57
Figura 26: Tempo de relaxação extrapolado até a T_K através dos modelos VFT e AM para a germânia.	58
Figura 27: Velocidade de crescimento de cristais versus temperatura para o diopsídio. O gráfico apresenta dados experimental obtidos da literatura em conjunto com o modelo de crescimento de cristais em hélice calculado para o sistema.	59
Figura 28: Tempo para cristalizar 10^{-6} da superfície do vidro de diopsídio estimada usando a equação de JMAK para nucleação superficial extrapolada até T_K	60
Figura 29: Tempo para cristalizar 10^{-6} da superfície de um vidro wollastonita estimada utilizando a equação de JMAK para nucleação superficial extrapolada até a T_K	61
Figura 30: Tempo para cristalizar 10^{-6} da superfície de um vidro sílica estimado utilizando a equação de JMAK para nucleação superficial, correspondente ao limite superior dos dados de crescimento de cristais.	62
Figura 31: Tempo para cristalizar 10^{-6} da superfície de um vidro sílica estimado utilizando a equação de JMAK para nucleação superficial, correspondente ao limite inferior dos dados de crescimento de cristais.	63
Figura 32: Tempo para cristalizar 10^{-6} da superfície de um vidro germânia estimado utilizando a equação de JMAK para nucleação superficial extrapolada até a T_K	64
Figura 33: Espessura da camada cristalina versus tempo para um vidro diopsídio. O tempo de indução para crescimento é obtido através de regressão linear dos dados experimentais.	65
Figura 34: Tempo de indução para crescimento estimado para os vidros diopsídio e wollastonita. A linha tracejada vermelha representa a regressão linear utilizada na análise.	66

- Figura 35: Análise do paradoxo de Kauzmann para o sistema diopsídio. As curvas em azul e verde representam a extrapolação dos tempos de relaxação, enquanto as retas laranjas representam o tempo de cristalização extrapolado. 68
- Figura 36: Análise do paradoxo de Kauzmann para o sistema wollastonita. As curvas em azul e verde representam a extrapolação dos tempos de relaxação, enquanto as retas laranjas representam o tempo de cristalização extrapolado. 69
- Figura 37: Análise do paradoxo de Kauzmann para o sistema sílica, combinando dados de menor taxa de crescimento de cristais com maior viscosidade. As curvas em azul e verde representam a extrapolação dos tempos de relaxação, enquanto as retas laranjas representam o tempo de cristalização extrapolado. Neste caso, a região hachurada corresponde a faixa de T_K , que coincide com a faixa de T_{ks} 70
- Figura 38: Análise do paradoxo de Kauzmann para um formador de vidro do sistema sílica, combinando dados de maior taxa de crescimento de cristais com menor viscosidade. As curvas em azul e verde representam a extrapolação dos tempos de relaxação, enquanto as retas laranjas representam o tempo de cristalização extrapolado. 71
- Figura 39: Análise do paradoxo de Kauzmann para a germânia. As curvas em azul e verde representam a extrapolação dos tempos de relaxação, enquanto as retas laranjas representam o tempo de cristalização extrapolado. 73

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AM	Equação Avramov-Milchev
CNT	Teoria clássica da nucleação, em inglês
$C_{p,c}$	Calor específico do cristal
$C_{p,liq}$	Calor específico do líquido
D	Coeficiente de difusão
f	Fração de sítios disponíveis para o crescimento de cristais
g	Fator de forma
G_{∞}	Módulo de cisalhamento a uma frequência infinita
I	Taxa de nucleação de cristais
JMAK	Equação Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov
k	Constante de Boltzmann
LSR	Líquido super-resfriado
m	Índice de fragilidade
\bar{N}	Número de sítios disponíveis para a cristalização
N_A	Número de Avogadro
p	Propriedade estrutural qualquer
p_0	Propriedade estrutural qualquer no tempo inicial
p^{∞}	Propriedade estrutural qualquer quando o tempo tende ao infinito
r	Raio do núcleo
r^*	Raio crítico do núcleo
$S_{cristal}$	Entropia do cristal
S_{exc}	Entropia de excesso
$S_{líquido}$	Entropia do líquido
T	Temperatura absoluta
t	Tempo
T_0	Temperatura de Vogel (temperatura de divergência)
T_2	Temperatura onde ocorre a transição vítrea ideal
t_{cr}	Tempo necessário para cristalizar determinado α^*
T_g	Temperatura de transição vítrea
$T_{g,12}$	Temperatura de transição vítrea na viscosidade de 12 Pa s
τ_{relax}	Tempo de relaxação
T_K	Temperatura de Kauzmann
U	Taxa de crescimento de cristais
VFT	Equação Vogel-Fulcher-Tammann
V_m	Volume molar
W^*	Trabalho crítico para a nucleação
α^*	Fração cristalizada
β	Parâmetro da equação de Kohlrausch
γ	Energia superficial
ΔG_D	Barreira cinética para a nucleação
ΔG_U	Barreira termodinâmica para o crescimento de cristais
ΔG_V	Variação volumétrica da energia livre de Gibbs
ΔH_m	Variação da entalpia de fusão

ΔS_m	Varição da entropia com a fusão
ΔS_{phase}	Varição da entropia com a mudança de fase
η	Viscosidade
η^∞	Viscosidade assintótica no limite da temperatura tendendo ao infinito
λ	Distância de salto da unidade estrutural
τ_K	Tempo característico para a relaxação
$\tau_{\text{relaxation}}$	Tempo médio para a relaxação
ψ	Função relaxação

1 INTRODUÇÃO

Vidros são materiais fora do equilíbrio termodinâmico e não-cristalinos, cuja estrutura está temporariamente congelada (para tempos de observação laboratoriais) [1]. Eles apresentam características tanto de líquidos quanto de sólidos: possuem estrutura atômica não-periódica, e volume e forma bem consolidadas, tal que, recentemente, foram definidos como um estado da matéria condensada [2]. Ademais, apresentam uma faixa de temperatura de transição vítrea (T_g), na qual ocorre uma queda da entropia configuracional do material no resfriamento (líquido→vidro), sendo que esta é restaurada no aquecimento (vidro→líquido).

Os materiais vítreos estão constantemente relaxando em qualquer temperatura acima do zero absoluto. Isto ocorre pois eles estão fora do equilíbrio termodinâmico. Relaxação é um processo irreversível e dependente do tempo, onde a estrutura do material se reorganiza em busca do equilíbrio metastável (em relaxação ao estado cristalino) de líquido super-resfriado [3], com variação na energia livre de Gibbs do sistema durante o processo. A equação de Maxwell [4] conecta o tempo de relaxação com a viscosidade de cisalhamento do material. Outro fenômeno que baliza o estado vítreo é a cristalização, que é regido por uma barreira termodinâmica e uma barreira cinética. O processo de cristalização é geralmente dividido em outros dois processos: nucleação e crescimento de cristais [5]. Nesta pesquisa, focaremos nos processos de cristalização e relaxação.

Em conjunto com análises da viscosidade e crescimento de cristais, usando resultados previamente obtidos por diversos autores, propomos uma tentativa de solução do Paradoxo de Kauzmann. Há 70 anos, Kauzmann concebeu a existência de uma temperatura T_K (temperatura de Kauzmann), onde a entropia do cristal é igual a entropia do líquido super resfriado de mesma composição [6]. Isso é incomum, mas não é impedido pelas leis da termodinâmica. O paradoxo surge quando a entropia do líquido super-resfriado é extrapolada para temperaturas inferiores a T_K . Em algum momento durante esta extrapolação atingi-se uma temperatura onde a entropia do líquido super-resfriado se iguala a zero acima do zero absoluto, o que fere a Terceira Lei da

Termodinâmica. Algumas tentativas de solução do paradoxo estão disponíveis na literatura [7–10], inclusive pelo próprio Kauzmann [6], porém a questão continua em aberto visto que uma conclusão definitiva deve englobar diferentes classes de líquidos formadores de vidro, além de ser verificável.

A fim de tentar solucionar o paradoxo, trabalhamos com a hipótese de que numa temperatura mais baixa do que a temperatura de transição vítrea laboratorial denominada T_K , o processo de cristalização se torna mais rápido do que o processo de relaxação implicando na não-existência de um líquido super-resfriado em T_K , e assim a situação paradoxal é evitada. Este é o principal objetivo desta dissertação.

Importante ressaltar que esta pesquisa utilizou dados experimentais disponíveis na literatura. Não se inclui nos objetivos deste trabalho a aferição dos calores específicos, por exemplo, uma vez que estas medidas já foram realizadas por Richet [52], cuja *expertise* na área é notoriamente conhecida; além do fato de que não é esperado que exista uma diferença significativa entre os C_p de amostras diferentes de um mesmo material. No caso de outros parâmetros, como medidas de velocidade de crescimento de cristais e viscosidade, utilizamos dados de diferentes autores. O modo como estes resultados foram trabalhados aqui será explicado nas próximas sessões.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Breve introdução e definição de vidros

Esta dissertação trata de um paradoxo. Um problema muito interessante apresentado há mais de 70 anos por um químico americano, que na época era orientado pelo famoso Henry Eyring em Princeton. Um paradoxo por si só é uma discussão filosófica cuja procura por uma resposta, pode constituir um novo paradoxo, como será apresentado posteriormente neste texto. Logo, paradoxos são complexos. Porém, não somente os paradoxos são complexos. Uma das memórias que tenho estudando vidros diz respeito a um gibi. Tínhamos um projeto de divulgação científica em nosso laboratório e gibis educativos foram elaborados para apresentar o que são vidros e o método científico para jovens alunos do ensino fundamental. Em uma das edições deste gibi, a última fala de um personagem a outro dizia algo como: “É, vidros são complicados mesmo”. E de fato são. Esta dissertação tem o intuito de tornar um assunto complexo, em algo que pode ser lido por todos da forma mais didática possível. Tarefa pretensiosa, mas espero que ao longo das cem páginas seguintes, este objetivo seja atingido.

A história dos vidros pode se resumir à história do desenvolvimento humano. Os primeiros indícios da utilização deste material estão são objetos estéticos, como adornos ou louças, mas também como objetos para a caça como facas e pontas de lanças. Os artigos vítreos mais antigos datam de cerca de 2000 a 3000 anos antes de Cristo, na região entre o Oriente Médio e o que é hoje o Líbano, na forma de vidrados sobre joalheria e peças decorativas [11]. Materiais vítreos eram até então vistos como objetos de luxo reservados apenas àqueles que podiam pagar por eles. O início da indústria vidreira se deu durante o Império Romano, cujos artesãos logo aprenderam as técnicas para produzir peças vítreas através do sopro uma vez que o Império dominou parte do Oriente Médio. Avancemos muitos séculos, e vidros se tornam um material comum, encontrado desde os vitrais sacros da Basílica de São Pedro no Vaticano até a única janela de vidro que impedia o frio de entrar na casa de uma família plebeia. O vidro deixava, portanto, seu status exclusivo e se tornava universal. Nos séculos seguintes os materiais vítreos se estabeleceram como imprescindíveis

ao desenvolvimento humano, seja iluminando o cais para que as caravelas atraiam com segurança às docas, seja esclarecendo o mistério das estrelas ou desvendando o universo microscópico. Hoje, é impossível pensar o mundo sem o vidro.

Definir o que é o vidro parece uma tarefa simples dado às aplicações onde o encontramos no cotidiano. Sua transparência, que é uma de suas características de destaque, parece ser imprescindível na sua definição, porém a transparência não é exclusiva dos materiais vítreos (aliás, vidros opacos também existem!) Talvez uma outra forma de defini-los possa ser através do modo de processamento, isto é, um material obtido pela fusão de reagentes, seguido do seu resfriamento. Entretanto vidros podem ser obtidos através de outras técnicas de processamento como por exemplo, via sol-gel. A grande maioria dos materiais vítreos comuns ao dia-a-dia é baseada em sílica, pertencente à família dos vidros inorgânicos [5]. Todavia, defini-los somente a partir de sua composição é uma tarefa impossível. Vidros metálicos e vidros orgânicos têm ganhado cada vez mais espaço, seja na academia ou em aplicações comerciais. Além disso, diversos outros grupos de sistemas vítreos compõem a família dos vidros inorgânicos, tais como os calcogenetos e fluoretos.

A Enciclopédia Britannica define vidros como um “material sólido e inorgânico”, que é “obtido a partir do resfriamento - rápido o suficiente para prevenir a formação de cristais - de material fundido, como sílica” [12]. Quase todos os problemas com esta definição foram elucidados no parágrafo anterior, entretanto ela traz algumas questões interessantes, ao estabelecer vidros como um material sólido e introduzindo o estado vítreo, que deverá ser apresentado ao longo desta revisão bibliográfica. O fenômeno de formação de cristais é concorrente ao processo de vitrificação e por isso deve ser evitado quando pensamos na obtenção do vidro, que apresenta um intervalo de temperatura conhecido como temperatura de transição vítrea (T_g). Apesar de introduzir o estado vítreo, esta definição é modesta à ciência dos vidros. J.E. Shelby, em seu livro *Introduction to Glass Science and Technology*, define os vidros como “um sólido amorfo com uma estrutura atômica não-periódica e sem ordem de curto

alcance, e que apresentam comportamento de transição vítrea” [5]. A definição dada por Shelby é mais pertinente ao estudo do estado vítreo e traz a principal característica destes materiais: a presença de uma temperatura de transição vítrea. A T_g é importante para a ciência dos vidros, pois além de estar ligada ao fenômeno de formação do vidro, também é responsável por balizar diversos processos relacionados a transformação de produtos vítreos, como por exemplo a têmpera térmica.

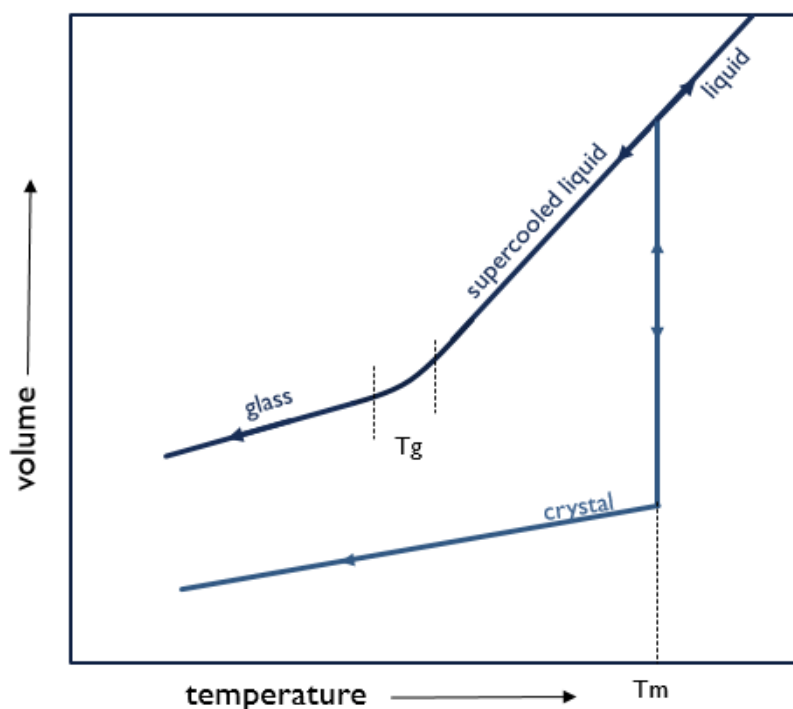


Figura 1: Representação da variação do volume com a temperatura para um determinado formador de vidro.

O gráfico da Figura 1 representa o fenômeno de transição vítrea, portanto, a sua compreensão é fundamental ao estudo do estado vítreo e ao próprio processo de obtenção do vidro. Sendo assim, devemos analisá-lo cuidadosamente. No eixo da abcissa, temos a variável temperatura e no eixo das ordenadas, uma variável relacionada à estrutura do sistema, que no caso é o volume. No gráfico, observamos duas temperaturas características: a temperatura de fusão (T_m) e a faixa de temperaturas correspondente a temperatura de transição vítrea (T_g). As linhas em azul escuro representam o caminho feito pelo material fundido até a formação do vidro, enquanto as linhas

em azul claro representam a formação de um sólido cristalino. Ou seja, conforme um líquido é resfriado, este pode seguir por dois caminhos diferentes ao atingir sua T_m : pode cristalizar, tornando-se um material sólido com um arranjo atômico periódico e de longo alcance; ou, caso o líquido seja resfriado rápido o suficiente, este passa por sua T_m e se transforma em um líquido super-resfriado (LSR). Continuando o resfriamento, o LSR atravessa o intervalo da temperatura de transição vítrea e sua estrutura é temporariamente congelada, transformando-se enfim em um vidro. Ao seguir este caminho, a cristalização é evitada e a estrutura do líquido é mantida. Sendo assim, podemos pensar na T_g como uma propriedade cinética representada por uma faixa de temperatura onde abaixo dela os átomos do líquido super-resfriado estão temporariamente congelados [1]. Como já falamos extensivamente ao longo desta seção, a compreensão da T_g é fundamental para o entendimento do que é um vidro, porém não é o suficiente.

A definição trazida pela Enciclopedia Britannica diz que vidros são materiais sólidos da mesma forma que Shelby o fez e ainda adiciona que estes são sólidos amorfos [5]. É fácil imaginar o vidro como um material sólido uma vez que este sempre se apresenta rígido e de forma e volume bem definidos. Entretanto, a ideia do vidro como um sólido está em discussão na campo da ciência dos vidros há algum tempo [13]. Um sólido verdadeiro deve apresentar ordem atômica de curto, médio e longo alcance além de ser termodinamicamente estável abaixo da temperatura de fusão. Esta definição de um sólido traz tudo o que um vidro não é. Uma das definições mais recentes diz que o vidro é um **“estado condensado da matéria fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exhibe transição vítrea. A estrutura de vidros é similar ao do líquido super-resfriado (LSR) progenitor e eles relaxam espontaneamente até o estado de um LSR. Seu destino final é a cristalização”** [2]. Esta definição é importante ao estado vítreo, pois além de englobar todos os aspectos deste, caracterizando o vidro como um todo, evitando termos como “sólido” e “amorfo”. O problema com este último termo é devido a confusão que é feita com materiais não-cristalinos. Vidros são materiais não-cristalinos, porém não são amorfos, uma vez que um material amorfo não apresenta ordem atômica de curto alcance e também não apresenta transição vítrea [14]. Portanto é recomendado cuidado

ao definir um material como amorfo como encontramos extensivamente até mesmo em textos científicos. Muito embora esta seja uma definição atual, não podemos dizer que há um consenso no campo da ciência dos vidros sobre a mesma [15]. O vidro em si é um material inegavelmente complexo, mas a ciência trabalha para compreender todas suas complexidades.

Esta breve seção introdutória teve como objetivo atualizar o leitor ao que é o vidro hoje para este campo da ciência e, por consequência, introduzir o estado vítreo, que será explorado com maior profundidade nas páginas seguintes. A fim de compreendê-lo, é necessário entender os fenômenos que regem a física dos materiais vítreos. Nesta pesquisa, cujo principal objetivo é tentar encontrar uma possível solução para o Paradoxo de Kauzmann, deveremos nos atentar a dois principais fenômenos, sendo eles a relaxação e o processo de cristalização.

2.2 Princípios da formação de vidros e cristalização

Antes de falarmos em viscosidade (que está relacionada à relaxação), devemos compreender como um vidro é formado. Como já exemplificado nos parágrafos anteriores, hoje podemos obter um vidro dos mais diferentes materiais, sejam eles poliméricos ou metálicos. A pergunta já não é mais se determinado material forma um vidro, mas sim o que devemos fazer para que este material se torne um vidro.

As primeiras teorias acerca dos princípios de formação de vidro eram fundamentadas em grande parte no conhecimento já existente acerca de silicatos [5], uma vez que estes materiais há muito têm grande interesse geológico. Sendo assim, as primeiras teorias são todas agrupadas dentro do tópico *“Teorias Estruturais da Formação de Vidros”* e a que se destacou é aquela descrita por Zachariasen [16]. A teoria desenvolvida por Zachariasen para a formação de vidros óxidos pode ser resumida em quatro pontos principais: (i) a coordenação dos átomos de oxigênio em torno de um cátion deve ser 3 ou 4; (ii) os poliedros formados pelos cátion compartilham somente vértices; (iii) átomos de oxigênio podem se conectar a no máximo dois cátions; (iv) ao menos três vértices são compartilhados [1]. A primeira, a segunda e a quarta regra resultam

em uma estrutura aberta, contínua e tridimensional formada por tetraedros e triângulos. Enquanto a terceira regra implica na existência de um número de ligações suficiente para a continuidade da rede vítrea. É importante notar que o próprio autor desta teoria reconhecia que estas regras não são requisitos para a formação de um material vítreo, uma vez que as condições sob as quais o líquido é resfriado também devem ser consideradas no processo. Zachariasen, portanto, introduziu os aspectos cinéticos da teoria de formação de vidros. Outros pesquisadores também buscaram correlacionar aspectos atômico-estruturais com o fenômeno de formação vítrea. Smekal [17] correlacionou o caráter iônico do líquido formador com sua habilidade de formar ou não um vidro; Sun [18] se utilizou do conceito de força de ligações, tal que uma ligação mais forte torna mais difícil a cristalização durante o resfriamento; e Rawson [19] se utilizou do modelo de Sun com a adição do fator temperatura, uma vez que uma maior temperatura de fusão resulta em uma maior quantidade de energia para quebrar a ligação, logo um material composto por ligações fortes e uma baixa temperatura de fusão tende a ser um bom formador de vidro.

Como Shelby [5] muito bem escreveu, as teorias estruturais de formação de vidro são fundamentadas no quão fácil se dá a formação de um vidro e ignoram os aspectos cinéticos envolvidos no processo. Hoje é perfeitamente aceito que todos os materiais que podem ser fundidos também podem formar um vidro [20], tal que a questão é o quão rápido devemos resfriar este líquido abaixo de sua T_m para que a cristalização seja evitada. A fim de evitar a cristalização, deve-se impedir ou o processo de nucleação de cristais ou o processo de crescimento de cristais ou ambos. Um cristal é um arranjo atômico periódico e regular com planos de crescimento bem determinados e um núcleo, por sua vez, precede o surgimento de um cristal. Desta forma, um núcleo também apresenta um arranjo periódico de átomos, mas não tem um plano preferencial de crescimento cristalino [21].

2.2.1 Nucleação de cristais

O fenômeno de nucleação de cristais é função de duas barreiras, como apresentado na Figura 2: a primeira delas é cinética e a segunda é

termodinâmica. A barreira cinética está relacionada com a própria movimentação de átomos, que estão vibrando a todo momento de acordo com a energia térmica do sistema. A nucleação envolve, portanto, a ruptura de ligações atômicas e a definição de uma estrutura periódica e regular quando o átomo busca transpor a barreira cinética, isto é, cruzar a interface líquido-sólido. A barreira termodinâmica, por sua vez, corresponde a energia resultante do sistema ao formar um núcleo [21]. A nucleação precede o crescimento de cristais e o primeiro deve existir para que o último ocorra.

Este processo pode ser classificado em nucleação heterogênea ou homogênea. A nucleação heterogênea ocorre em superfícies favoráveis à nucleação (regiões de menor energia livre como impurezas, parede do cadinho, interfaces, etc.). Por outro lado, a nucleação homogênea corresponde a formação espontânea de um núcleo no volume do material, tal que, a probabilidade de formação de um núcleo é a mesma [1].

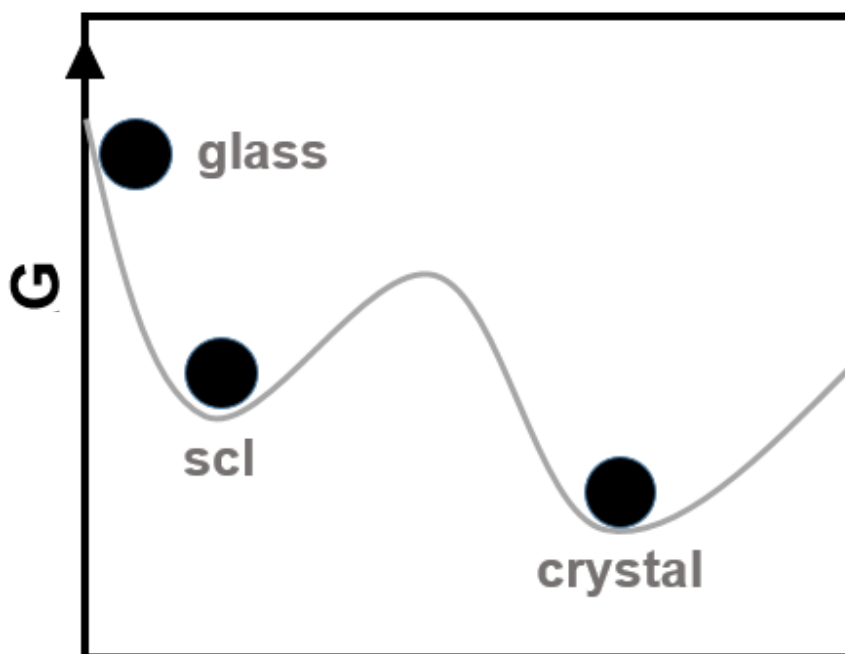


Figura 2: Variação da energia livre de uma substância vítrea com o tempo numa temperatura abaixo de T_g .

A Teoria Clássica da Nucleação (CNT, em Inglês) descreve o processo de nucleação homogênea e é representada pela Equação 1 [5]. A taxa de nucleação I (número de núcleos por unidade de volume por unidade de tempo)

é função de uma constante A , que representa uma função do número de unidades estruturais por unidade de volume em uma determinada temperatura, da constante de Boltzmann k e das barreiras termodinâmica W^* e cinética ΔG_D .

$$I(T) = A \cdot \exp \left[- \frac{(W^* + \Delta G_D)}{kT} \right] \quad (1)$$

O gráfico da Figura 2 apresenta o comportamento da energia livre do sistema durante a formação de um vidro e durante a cristalização. O vidro se encontra fora do equilíbrio, tal que, para cristalizar, deve vencer uma barreira termodinâmica, que é dada pela Equação 2. Superada esta barreira, a formação do primeiro núcleo resulta no abaixamento da energia livre resultante do sistema, que por sua vez, é balanceada com o aumento da energia superficial derivada da introdução de uma nova interface no sistema. Na Equação 2 o primeiro termo é negativo ($\Delta G_V < 0$ para $T < T_m$) e representa a mudança na energia livre no volume devido à nucleação; e o segundo termo γ é positivo, correspondendo à variação da energia superficial no sistema.

$$W = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma \quad (2)$$

Conforme o raio do núcleo r aumenta, o valor de W também aumenta até que o núcleo se torne instável. Então, dois caminhos podem ser seguidos: ou o núcleo colapsa ou torna-se estável. Se o núcleo crescer até um tamanho crítico r^* , o primeiro termo se torna maior do que o segundo, e a energia correspondente a barreira termodinâmica é reduzida até que o núcleo se torne estável. O valor do raio crítico pode ser obtido a partir da derivada de W em função do raio igualado a zero, tal que se obtém a Equação (3).

$$r^* = - \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (3)$$

Substituindo o raio crítico para a formação do primeiro núcleo na Equação 2, obtemos o valor crítico da barreira termodinâmica para o processo de nucleação W^* (Equação 4).

$$W^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2} \quad (4)$$

Por fim, a CNT utiliza uma barreira cinética ΔG_D , que é função de um coeficiente de difusão D que, por sua vez, pode ser relacionado à equação de Stokes-Einstein (Equação (5)), onde η é a viscosidade e λ a distância de salto. Vale ressaltar que essa hipótese é alvo de discussão na comunidade vidreira, uma vez que estabelece que a viscosidade é responsável por reger o fenômeno de nucleação e pode ser a causadora do principal problema da CNT, que descreve muito bem o fenômeno de nucleação de cristais, porém falha em estimar a magnitude do fenômeno [22]. Deve-se comentar que a equação da CNT pode ser modificada para nucleação heterogênea.

$$D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta} \quad (5)$$

A CNT, portanto, descreve todo o processo de formação de um núcleo cristalino, tal que a taxa de nucleação I é regida pela viscosidade do sistema e, conseqüentemente, pela temperatura. Próximo à temperatura de fusão, ΔG_V é muito baixa, tal que r^* deve ser muito alto. Um raio crítico tão alto é difícil de ser atingido, logo o sistema deve permanecer livre de núcleos em altas temperaturas. Conforme a temperatura do sistema é reduzida ΔG_V também aumenta e, portanto, r^* diminui, o que aumenta a probabilidade de formação de núcleos. A redução da temperatura provoca um aumento da viscosidade, que, se muito alta, dificulta a formação do núcleo uma vez que a mobilidade atômica no sistema é reduzida. Entretanto, se baixa o suficiente, favorece a nucleação uma vez que há pouca ou nenhuma obstrução cinética a formação dos núcleos.

Esta pesquisa busca uma solução ao Paradoxo de Kauzmann comparando as cinéticas de crescimento de cristais e de relaxação estrutural em formadores vítreos que apresentam nucleação heterogênea. Sendo assim este texto não se aprofundará nos aspectos da CNT (que são muitos!), mas reconhece a importância da teoria para o entendimento dos resultados que serão

apresentados. Sendo assim, uma descrição mais detalhada será dada ao fenômeno de crescimento de cristais.

2.2.2 Crescimento de cristais

O pré-requisito para o crescimento de cristais é a existência de um núcleo cristalino estável, tal que em qualquer temperatura abaixo da temperatura de fusão pode haver crescimento, desde que um núcleo estável esteja presente. Assim, como o fenômeno de nucleação descrito anteriormente, o crescimento de cristais é função de um aspecto termodinâmico, uma vez que o crescimento de cristais é termodinamicamente favorável a partir do momento em que o núcleo atinge o tamanho do raio crítico pois promove um abaixamento da energia livre do sistema; e de um aspecto cinético, uma vez que deve haver mobilidade atômica suficiente para que ocorra o crescimento. A taxa de crescimento de cristais U é descrita pela Equação (6). Nesta equação, o termo f corresponde a fração de sítios disponíveis para crescimento e é função do mecanismo de crescimento predominante no material. Assim como na CNT, alguns pesquisadores que utilizam esta equação usam a viscosidade como o aspecto cinético que fenômeno de crescimento de cristais [21], tal que a viscosidade é representada pelo coeficiente de difusão D . A componente termodinâmica é representada pelo termo ΔG_U , que corresponde à variação da energia livre do sistema com o crescimento de cristais. Por fim, λ é a distância de salto da unidade estrutural e pode ser aproximada pela Equação (7), onde V_m é o volume molar do material e N_A , o número de Avogadro; k é a constante de Boltzmann; e T , a temperatura absoluta do sistema.

$$U(T) = f \frac{D}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_U}{kT}\right) \right] \quad (6)$$

$$\lambda = \sqrt[3]{\frac{V_m}{N_A}} \quad (7)$$

O fenômeno de crescimento de cristais é modelado por três mecanismos distintos, descritos em seguida. O **modelo normal de crescimento de cristais** assume que existe, através da interface líquido-sólido, a mesma probabilidade

de acoplamento atômico. Isto é, um átomo em difusão tem a mesma chance de se ligar a qualquer sítio atômico disponível na interface sólido-líquido. O crescimento normal é raramente observado em líquidos inorgânicos formadores de vidros, tal que a literatura apresenta apenas a sílica (SiO_2) e a germânia (GeO_2) como materiais que apresentam este mecanismo. Neste caso $f \approx 1$, uma vez que toda a superfície do cristal tem aproximadamente a mesma probabilidade de acoplamento atômico.

O **modelo de crescimento em hélice**, por sua vez, descreve a maioria dos sistemas inorgânicos formadores de vidro e pressupõe que uma interface apresenta imperfeições como discordâncias e vazios, e no caso deste modelo, discordâncias em formato de espiral (ou hélice). Estas regiões apresentam menor energia livre e, portanto, são mais favoráveis ao acoplamento atômico. Para este mecanismo, o termo f pode ser aproximado pela Equação (8).

$$f \approx \frac{\Delta T}{2\pi T_m} \quad (8)$$

Enfim, o **modelo de crescimento 2D** assume uma interface pristina em níveis atômicos, tal que os átomos em difusão preferem ligar-se na superfície dos átomos que acoplaram-se primeiramente. Logo, o crescimento se dá por camadas na interface. Diferentemente dos outros modelos, o modelo de crescimento 2D é regido por parâmetros diferentes dos demais, e como nenhum dos sistemas a serem estudados neste projeto de pesquisa apresentam-o, este não será visto com maior profundidade.

A fim de estudar o fenômeno de cristalização como um todo, a comunidade vidreira utiliza a equação JMAK (Equação (9)) para descrever uma relação entre taxa de nucleação, crescimento e fração cristalizada com o tempo. A equação JMAK foi desenvolvida independentemente por Johnson e Mehl, Avrami e Kolmogorov [23], para descrever transformações de fases. Esta equação assume diferentes formas de acordo com o processo em questão, isto é, se estamos tratando de nucleação homogênea ou heterogênea, o formato dos cristais, o mecanismo de crescimento, dentre outros. Nesta equação, α^* corresponde a fração cristalizada (no caso que estamos estudando, a fração da superfície cristalizada), g é um fator de forma, \bar{N} é o número de sítios disponíveis

para a cristalização e $t_{crystal}$, o tempo necessário para cristalizar determinado α^* a partir de um \bar{N} específico.

$$\alpha^* = 1 - \exp(-g\bar{N} \cdot U^2 \cdot t_{crystal}^2) \quad (9)$$

2.3 Viscosidade

Podemos pensar na viscosidade como uma das propriedades mais importantes para o processamento de vidros, uma vez que ela define o intervalo de temperaturas onde o vidro se torna um líquido, além de definir os intervalos onde o vidro pode ser trabalhado e a temperatura adequada à formação do artigo vítreo, tal qual ele deve manter suas dimensões e formato. Durante o processo de formação de vidros, conforme a temperatura é reduzida, a viscosidade do líquido super-resfriado aumenta uma vez que a mobilidade da rede vítrea diminui e a estrutura é congelada [5].

É de se imaginar que uma propriedade como esta é um ponto de grande interesse da área, uma vez que por dezenas de anos, pesquisadores buscam encontrar a melhor forma de descrevê-la. O estudo da viscosidade tem início com Newton [24], passa por Stokes [25], e diversos pesquisadores até que no começo do século 20, Bingham [26] cunha o termo **reologia**, uma ciência que estuda a relação entre a aplicação de uma força e a deformação gerada por esta em algum material [27], que é, sucintamente, a definição de viscosidade como veremos mais adiante.

Modelar o comportamento reológico de um líquido é, portanto, uma ciência secular e de suma importância. Uma curva de Arrhenius [28] por exemplo, pode muito bem descrever a viscosidade de um líquido formador de vidro em um curto intervalo de temperaturas, porém quando analisamos toda a curva de viscosidade em uma faixa extensa de temperatura, vemos que uma arrheniana dificilmente a descreve adequadamente – salvo alguns casos específicos que serão apresentados adiante no texto. Os desvios do comportamento arrheniano são justamente o que torna o estudo da viscosidade tão interessante, sejam eles devido a ligações quebradas, diferentes níveis de polimerização da rede vítrea e dos defeitos atômicos.

Viscosidade de equilíbrio é a medida da resistência de um líquido à deformação por cisalhamento em função do tempo, tal que sua unidade em S.I. corresponde a Pa•s [27]. A taxa de deformação $\dot{\epsilon}_{xy}$ de um fluido é linearmente proporcional à tensão de cisalhamento σ_{xy} , como apresentado na Equação (10).

$$\sigma_{xy} = \eta \dot{\epsilon}_{xy} \quad (10)$$

Nesta equação o coeficiente η corresponde à viscosidade de equilíbrio. É claro que se falamos em viscosidade de equilíbrio, deve haver uma viscosidade de não-equilíbrio. Esta última não será abordada neste estudo e, portanto, não será mencionada novamente. Se a viscosidade de um fluido independe da taxa de deformação $\dot{\epsilon}_{xy}$, o fluido é classificado como newtoniano. Por outro lado, quando há efeito da taxa de deformação no sistema o fluido pode ser classificado em tixotrópico e reopéxico (dependência com o tempo) e pseudoplástico ou dilatante (dependência com a taxa de cisalhamento) [27]. Materiais vítreos comportam-se como fluidos newtonianos.

São inúmeras as equações disponíveis na literatura para modelar a dependência da viscosidade com a temperatura. Elas são de grande importância científica, pois pode haver faixas de temperaturas onde medidas experimentais de viscosidade são extremamente complicadas, como medidas de viscosidade abaixo de T_g que são demasiadamente demoradas; e medidas de viscosidade próximo ao máximo da curva de cristalização (se houver) são complicadas, pois a cristalização costuma acontecer antes do tempo necessário para medir a viscosidade.

Cunhada independentemente por diferentes pesquisadores (Fulcher, Vogel, Tammann [29–31]) a equação VFT (Equação (11)) é uma das equações mais utilizadas na comunidade vítrea, uma vez que pode prever a viscosidade em mais de 10 ordens de grandeza [32]. Como já muito bem colocado por Scherer [33], a equação VFT é tão popular que poderia ser considerada domínio público. Na área de polímeros o mesmo modelo de viscosidade é amplamente utilizado e conhecido por equação Williams-Landel-Ferry (WLF) [32]. Este modelo de viscosidade descreve melhor vidros fortes ou intermediários [32] (a classificação de vidros entre fortes ou frágeis será apresentada mais adiante ainda nesta seção). O grande problema desta equação é o modelamento de

dados em baixas temperaturas, quando superestima comportamento da viscosidade com a temperatura devido a um impedimento matemático quando $T=T_0$.

$$\eta(T) = \eta_{\infty} 10^{\left(\frac{A_{VFT}}{T-T_0}\right)} \quad (11)$$

Onde η_{∞} corresponde à viscosidade assintótica quando a temperatura tende ao infinito e T_0 é a temperatura de divergência, onde a viscosidade tende ao infinito em uma temperatura $T > 0$ K; e A_{VFT} é um parâmetro de ajuste [29–31].

A equação Avramov-Milchev (AM, Equação (12)) [34] também é um modelo de viscosidade compreendido por três parâmetros, como a equação VFT. O termo θ é um parâmetro de ajuste e α_{AM} é um parâmetro exponencial relacionado com o calor específico do material.

$$\eta(T) = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{\theta}{T}\right)^{\alpha_{AM}} \quad (12)$$

Porém, diferentemente da primeira, descreve tanto líquidos fortes como líquidos frágeis e baseia-se em pressupostos teóricos. O modelo assume que em um sistema formado por uma estrutura desorganizada, como em materiais não-cristalinos, a energia de ativação (para o fluxo viscoso) consiste em uma distribuição de probabilidade. Uma partícula pode saltar através de N caminhos diferentes a fim de ir para outro sítio dentro de seu espaço de coordenação e, para que isso ocorra, a partícula deve vencer barreiras energéticas distribuídas ao longo destes N caminhos com uma determinada probabilidade de ocorrência. A partícula deve, sempre, superar a barreira de menor energia para que haja escoamento viscoso.

De acordo com Angell [35], um líquido pode ser classificado entre forte e frágil de acordo com o comportamento de sua viscosidade com a temperatura, tal que esta classificação nada tem a ver com propriedades mecânicas. Na ciência dos vidros, a viscosidade é comumente apresentada em um gráfico de Angell, onde o eixo da coordenada representa o logaritmo da viscosidade ($\log_{10} \eta$) e o eixo da abscissa corresponde a razão entre a T_g do material e a

temperatura de interesse. A derivada da curva do logaritmo da viscosidade em função do inverso da temperatura calculada em $T_{g,12}$ e dividida por $T_{g,12}$ indica o índice de fragilidade m do material, tal como apresentado na Equação (13).

$$m_{T_g} = \frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial (T_g/T)} \quad (13)$$

O conceito de fragilidade pode ser interpretado como quanto a estrutura de um líquido muda durante o resfriamento através da temperatura de transição vítrea [35]. Um líquido forte apresenta viscosidade com dependência arrheniana com a temperatura, enquanto o comportamento de um líquido frágil foge da linearidade. O gráfico da Figura 3 apresenta o comportamento esquemático de um líquido frágil e de um líquido forte.

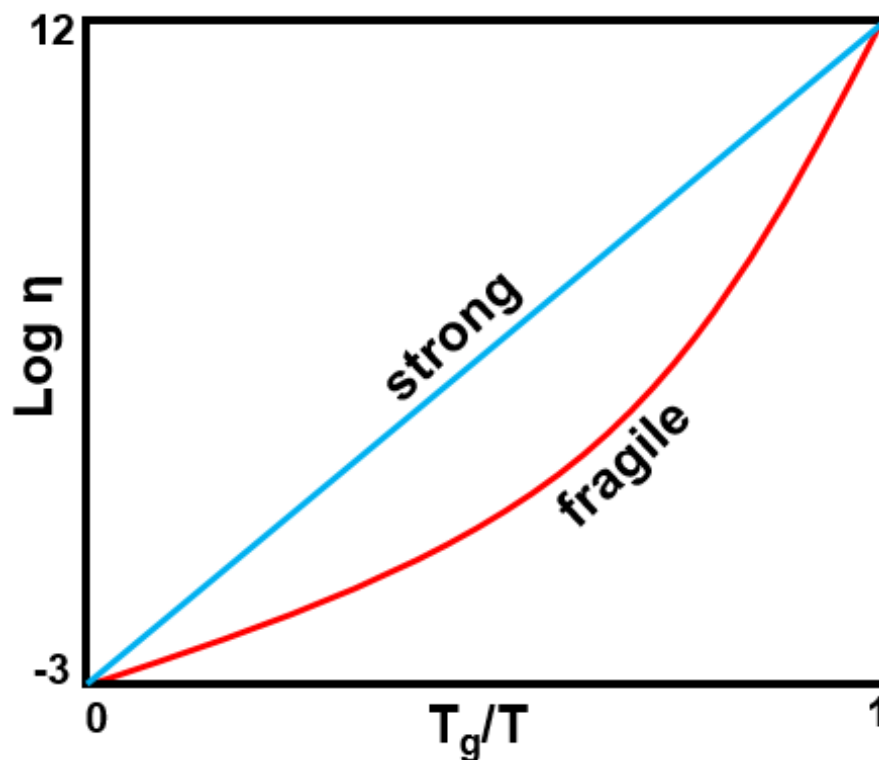


Figura 3: Gráfico de Angell representando a dependência da viscosidade com a temperatura de um líquido forte e de um líquido frágil.

2.4 Relaxação

Fenômenos mecânicos newtonianos são processos reversíveis dependentes do tempo. A relaxação, por sua vez, é um processo irreversível e

que também depende do tempo, acompanhado de alterações físicas ou termodinâmicas de um estado para outro dentro de um sistema. Generalizando, o processo de relaxação envolve a mudança de um estado inicial em direção a outro estado como consequência de um fator externo [35]. Nesta pesquisa relacionamos a relaxação do tipo α com o escoamento viscoso, uma vez que o processo difusional também pode ser entendido como um tipo de relaxação. E são vários os tipos de relaxação observáveis: mecânica, elétrica, química e estrutural são alguns exemplos. Uma suspensão cerâmica tixotrópica, por exemplo, quando submetida a uma força cisalhante com determinada frequência constante tem sua estrutura quebrada até atingir um equilíbrio quando a estrutura original da suspensão já não está mais presente. Ao remover a força cisalhante, pode haver alguma recuperação, porém a nova estrutura não será como a original.

Em sistemas formadores de vidros, o fenômeno de transição vítrea é intrínseco ao de relaxação [3]. Conforme a temperatura do sistema é reduzida, o tempo de relaxação estrutural τ aumenta. Em dado momento, as unidades estruturais não conseguem mais se movimentar no intervalo de tempo de observação e a estrutura é congelada, formando um vidro. Entretanto, deve-se ressaltar que mesmo após formado o vidro, o material continua relaxando, continuamente, mesmo que de forma extremamente lenta. O vidro permanece relaxando até cristalizar-se, processo que, sem nenhuma influência externa, levaria milhões e milhões de anos [13] (dependendo de pressão, temperatura e tipo de vidro, claro). A relaxação estrutural envolve uma movimentação cooperativa e uma alteração da estrutura global do sistema [36]. A relaxação estrutural é um dos tipos de relaxação α , tal que o outro tipo é a relaxação de tensões, que é a resposta dependente do tempo de um material a uma deformação – ambos os fenômenos são caracterizados por rearranjos estruturais. É interessante notar que a ciência da relaxação em líquidos é um campo em desenvolvimento, e de acordo com Ngai [37] não há consenso na literatura quanto aos fatores que regem a desaceleração dos processos cinéticos de relaxação com a diminuição da temperatura.

Um dos modelos que propõe descrever o comportamento da relaxação estrutural foi publicado por Kohlrausch (Equação (14)) [37,38]. Apesar de empírica, a equação descreve muito bem a cinética de relaxação para diversos processos. Nesta equação, φ é a função de relaxação, p é a propriedade que está variando com o tempo t , p_0 é o valor de p para $t = 0$, p_∞ é o limite de p quando t tende ao infinito, β é um parâmetro relacionado com a distribuição do tempo de relaxação das diferentes unidades estruturais e que possui valores entre zero e um, e τ_k é o tempo de relaxação característico e está relacionado com a viscosidade do material através da expressão de fluidos de Maxwell (Equação (15)), onde G_∞ é o módulo de cisalhamento determinado a uma frequência infinita. Foi Maxwell [4] que, em 1867, introduziu a ideia de um tempo de relaxação na ciência moderna, quando observou que geleiras se comportavam como sólidos em tempos de observação curtos, enquanto que para longos tempos de observação, comportavam-se como líquidos. A relação de Maxwell baseia-se em um teste de relaxação quando um sistema viscoso é submetido a uma determinada tensão, esta desaparece gradualmente com o tempo; e um teste de fluência, onde uma tensão constante resulta em uma taxa de deformação [39]. O tempo de relaxação, por sua vez, é derivado de um coeficiente comum a ambos os testes, que quando associado à viscosidade dá origem à relação de Maxwell.

Ao estimar o tempo de relaxação de um formador de vidro através da relação de Maxwell, estudos recentes [36,40] mostraram que o tempo de relaxação estrutural (a propriedade de interesse neste trabalho) é mais longo do que o primeiro. Desta forma, a equação de Maxwell fornece um limite inferior para o tempo de relaxação estrutural.

$$\varphi(t) = \frac{p(t) - p_\infty}{p_0 - p_\infty} = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_k(t)}\right)^\beta\right) \quad (14)$$

$$\tau_{relax} = \frac{\eta(T)}{G_\infty} \quad (15)$$

2.5 Paradoxo de Kautzmann

Para falar sobre um paradoxo, precisamos inicialmente defini-lo. Para tentar definir um paradoxo, trazemos a caracterização de Quine [41] sobre um paradoxo, que está intrinsecamente relacionada com o antinômio do mentiroso. O mentiroso afirma: *“Esta sentença é uma mentira”*. Tentar analisar esta frase através de uma medida binária leva sempre a uma contradição, visto que se o mentiroso estiver de fato, mentindo, ele estará falando uma verdade. Segundo Quine [41,42], um paradoxo é um argumento satisfatório cuja conclusão é absurda ou falsa. Como por exemplo a sentença:

“Yields falsehood when preceded by its quotation” yields falsehood when preceded by its quotation.

A expressão ***yields falsehood when preceded by its quotation***, quando precedida por aspas, dá origem a uma nova expressão que quando verdadeira, torna-se falsa. E que se for falsa, torna-se verdadeira. A ideia de paradoxo estabelecida por Quine é, portanto, uma releitura do paradoxo do mentiroso. Segundo Quine, para resolver este quebra-cabeças devemos demonstrar o porquê e como a conclusão é verdadeira ou falaciosa, e como as aparências e diferentes caminhos para a solução do problema são falaciosos.

Ainda de acordo com Quine [42], um paradoxo pode ser classificado em três diferentes subtipos:

- i. Paradoxo verídico: independente de quão absurda é sua conclusão ou sua proposição, este é inegavelmente verdadeiro;
- ii. Paradoxo falsídico: sua conclusão ou proposição é inevitavelmente falsa ou contraditória, e contém uma falácia que indica esta característica.
- iii. Paradoxo intratável: a proposição/argumento não é capaz de se apresentar ou convencer o interlocutor de que é verdadeira e também não se apresenta como falsa. Este tipo de paradoxo leva a uma “crise em pensamento” que faz com que o interlocutor reveja o modo como observa eventos similarmente cotidianos.

Podemos ainda discorrer sobre um quarto tipo de paradoxo não mencionado por Quine, mas implícito em sua literatura:

iv. Inverso do paradoxo verídico: a proposição tem uma conclusão que **parece** absurda/falsa, mas não encontramos nenhuma falácia/erro de argumentação que explicitamente este absurdo qualquer que seja a sutileza deste erro. E desta forma, a proposição permanece verdadeira até que a própria proposição se auto-apresente falsa. Para mais informações, procure por [42].

A definição de paradoxo é, de fato, um tópico em constante desenvolvimento filosofia. Há de se pensar se uma definição exata e precisa do que é um paradoxo não seja por si só uma busca interminável e quiçá, um paradoxo em si.

No final dos anos 30, Walter Kauzmann, aluno de Eyring, estudando relaxação dielétrica em nível molecular em baixas frequências, já demonstrava interesse por extrapolar dados experimentais de altas temperaturas para baixas. Logo se interessou pelo fenômeno em líquidos, observando que dito fenômeno poderia demorar dias ou décadas para se realizar uma medida dado o tempo de relaxação dielétrica. Ao entrar em contato com o conceito de transição vítrea, Kauzmann percebeu a proximidade do fenômeno de relaxação dielétrica com o conceito de T_g e um trabalho que deveria ter sido publicado no início dos anos 40, foi adiado devido a questões mais urgentes envolvendo a Segunda Guerra. Em 1948 Walter Kauzmann publicou "*The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures*" [6], artigo este que veio a se tornar um importante tópico de discussão no estudo da ciência dos vidros. Ao longo das trinta e oito páginas que compreendem o artigo, Kauzmann tece definições e conceitos que descrevem o estado vítreo. Até o momento do *grand-finale* quando introduz o que posteriormente viria a ser conhecido como o Paradoxo de Kauzmann. Sobre isso, é interessante comentar que somente em 1977, Angell trouxe à tona a problemática levantada por Kauzmann com a alcunha de paradoxo [43].

Voltando ao paradoxo em si, seria possível um líquido existir em equilíbrio metaestável em temperaturas tão baixas quanto o zero absoluto sem que este se tornasse um vidro ou cristalizasse? Kauzmann observou que a entropia de líquidos formadores de vidro como glicose, ácido láctico e B_2O_3 quando extrapoladas abaixo de sua temperatura de transição vítrea se tornam nulas

muito acima de 0 Kelvin, se a cristalização ou vitrificação fossem evitadas durante o resfriamento. O mesmo poderia ser observado para outros formadores de vidro, como propanol e glicerol, porém em menor grau. Para que esta situação ocorra, o líquido deve apresentar uma entropia mais baixa do que o cristal, o que apesar de inusitado mas não fere nenhuma lei da termodinâmica. O paradoxo em si consiste na entropia do líquido parecer se assumir valor nulo em uma temperatura acima do zero absoluto.

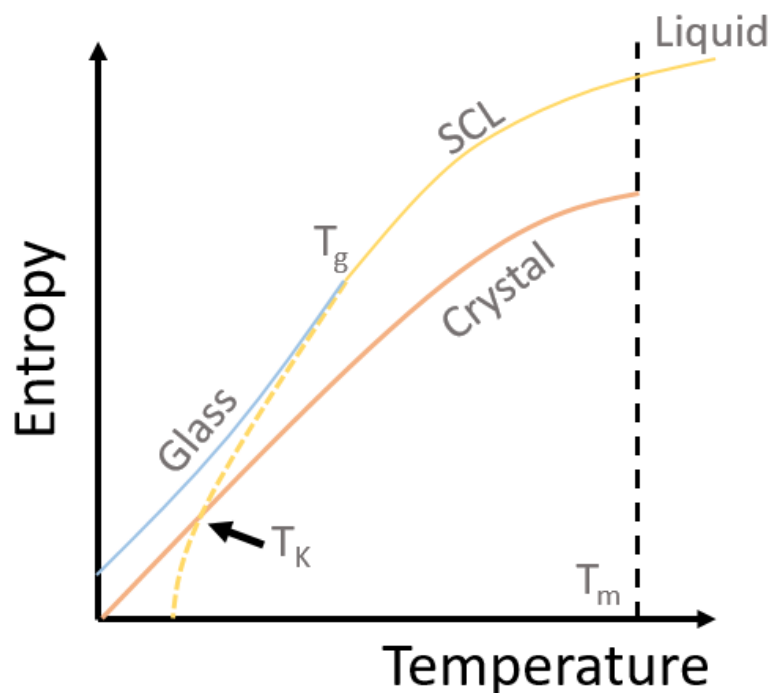


Figura 4: Variação da entropia com a temperatura para um líquido formador de vidro. A curva em laranja representa a fase cristalina, enquanto a curva em azul representa o vidro derivado do líquido super-resfriado (SCL, em inglês), que está representado pela curva amarela. A curva tracejada corresponde a extrapolação da entropia do líquido super-resfriado.

A temperatura de Kauzmann T_K é resultado de relações termodinâmicas como será apresentado na Seção 3.1. A entropia de excesso corresponde a diferença entre a entropia do cristal (S_{cristal}) e a entropia do líquido ($S_{\text{líquido}}$), como apresentado na Equação (16) [44].

$$S_{exc} = S_{liq}(T_k) - S_{cr}(T_k) \quad (16)$$

No caso do Paradoxo, quando a entropia do líquido super-resfriado é extrapolada para temperaturas abaixo de T_K , sua entropia se iguala a zero antes do zero absoluto, o que é um absurdo quando se considera a Terceira Lei da Termodinâmica. O paradoxo é exemplificado no gráfico da Figura 4.

A temperatura de Kauzmann, T_K , pode ser estimada a partir de dados termodinâmicos disponíveis na literatura, tais quais a temperatura de fusão T_m , a entalpia de fusão H_m e o calor específico do líquido ($C_{p,l}$) e do cristal ($C_{p,c}$) igualando a equação da entropia de excesso (S_{exc}), apresentada por Richet em [44], a zero, como mostrado abaixo (Equação (17)).

$$S_{exc}(T_K) = \frac{\Delta H_m}{T_m} - \int_{T_K}^{T_m} \frac{C_{p,l}(T) - C_{p,c}(T)}{T} dt = 0 \quad (17)$$

No mesmo artigo, Kauzmann propõe uma possível solução à situação paradoxal [6]. A fim de evitar o paradoxo, Kauzmann observou que conforme a temperatura do sistema é reduzida, a barreira energética associada à formação do primeiro núcleo cristalino é também reduzida, enquanto a barreira energética que corresponde à movimentação das partículas é aumentada. Em outras palavras, a cristalização se torna favorável em detrimento da relaxação. Portanto, em uma certa temperatura ambas as barreiras têm a mesma altura e espera-se que o líquido se cristalize. A temperatura onde o tempo médio para o surgimento do primeiro núcleo é igual ao tempo de relaxação do líquido super-resfriado corresponde a temperatura cinética espinoïdal (T_{ks}). Em suma o líquido deve relaxar em direção ao estado cristalino, isto é, cristalizar-se antes de atingir a temperatura de Kauzmann --- o tempo de cristalização é mais curto do que o tempo de relaxação e $T_{ks} > T_K$ --- como apresentado no gráfico da Figura 5. **Dessa forma não existe líquido abaixo de T_K e portanto, o paradoxo é evitado. Esta é a hipótese de solução ao paradoxo via cristalização, que testamos nesta dissertação.**

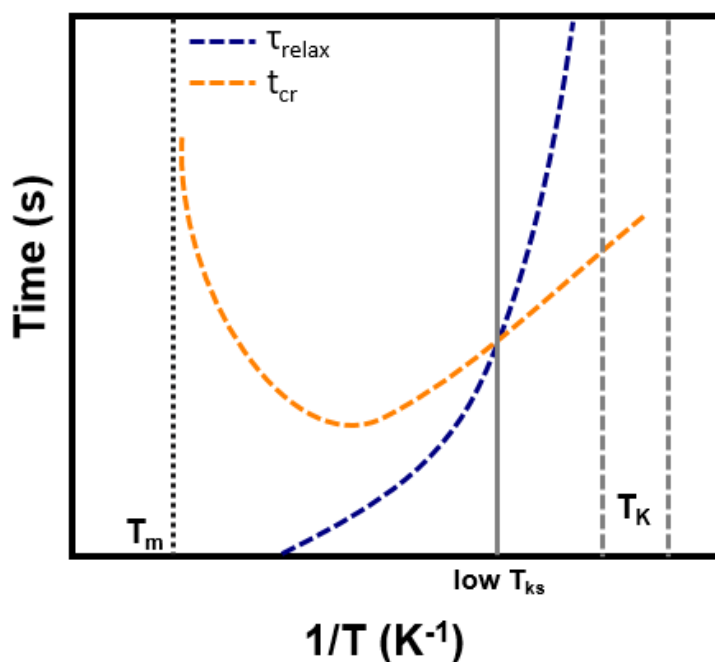


Figura 5: Variação do tempo com a temperatura representando uma possível solução ao Paradoxo de Kauzmann. Esta solução foi originalmente proposta pelo próprio Kauzmann e é a hipótese que estamos testando.

Uma das soluções mais controversas (e conseqüentemente, discutida) do paradoxo é a da transição vítrea ideal (*ideal glass transition*, em inglês). Primeiramente descrita por Julian Gibbs [7], e posteriormente discutida por diversos autores [8–10,32]. Sua hipótese propunha a existência de uma transição de segunda ordem em temperaturas muito baixas (T_2) onde o “número possível de estados configuracionais do sistema diminui significativamente, tal que deve haver alterações drásticas em propriedades cinéticas” [7]. Para tanto, Gibbs assume que a existência de um ponto experimental da T_g deve ser próximo o suficiente do ponto teórico onde ocorre a transição de segunda ordem (T_2), que é termodinâmica. Um dos problemas com esta teoria, é que, segundo Gibbs, para que um material apresentar a transição de segunda ordem, este deve ter assimetria e rigidez moleculares, o que não é característica de qualquer material formador de vidro, e portanto, restringe sua teoria a polímeros de cadeia linear. Ao resfriar um polímero real até temperaturas muito baixas, Gibbs observou que conformações moleculares de baixa energia se tornavam mais presentes, isto é, havia uma diminuição do número de modos como as cadeias podiam se

rearranjar, assim como uma redução no volume do material. Ao atingir T_2 , já não havia mais mudanças na configuração estrutural com redução do volume e, portanto, assumiu-se que o sistema havia atingido a configuração de mais baixa energia, isto é, uma estrutura amorfa. Agora, restava aos pesquisadores testar a hipótese de que a temperatura T_2 é próxima a temperatura de transição vítrea. Ao final, os pesquisadores concluem que, embora parecidas qualitativamente (uma vez que em ambas há uma desaceleração de fenômenos cinéticos), T_2 e T_g não são necessariamente idênticas, mas que a temperatura onde ocorre a transição de segunda ordem é um limite inferior da T_g . O paradoxo é evitado pois, ao atingir T_2 , o líquido super-resfriado vitrifica, tal que não existe LSR abaixo de T_2 , como exemplificado pela Figura 6. Nos anos seguintes, a temperatura T_2 passou a ser chamada na literatura como temperatura de transição vítrea ideal.

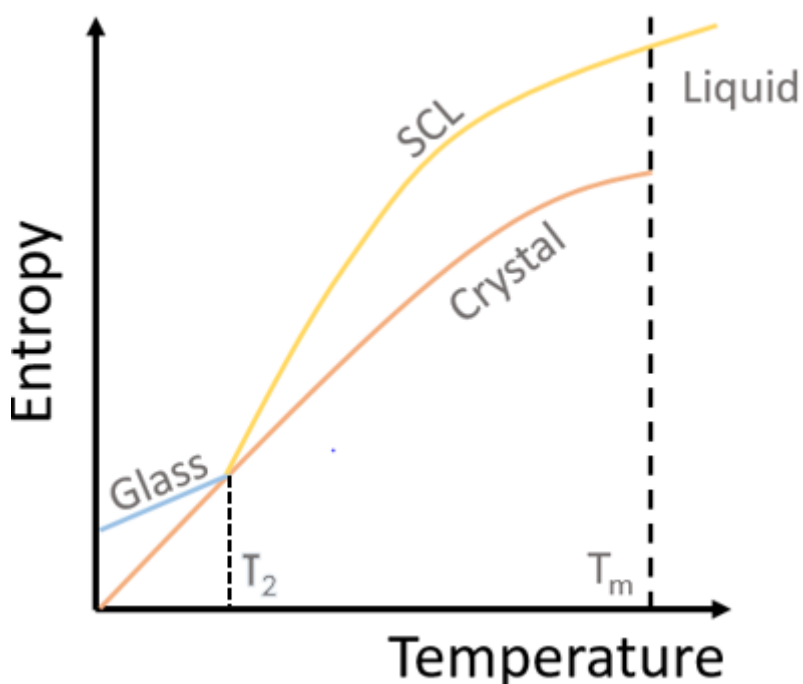


Figura 6: Variação da entropia com a temperatura para um formador de vidro qualquer representando a hipótese da transição vítrea ideal.

Trinta anos após Gibbs, Stillinger [8] revisitou o paradoxo e a teoria da transição vítrea ideal. Combinando um modelo de *landscape energy* com termodinâmica e a relaxação em materiais formadores de vidro, Stillinger questiona a possibilidade da existência de uma temperatura T_2 para formadores

de vidro convencionais (levando em conta um peso molecular limitado e interações moleculares padrão). Entretanto, o estudo publicado por Stillinger em 1988 não impediu que outros pesquisadores observassem o fenômeno de transição vítrea ideal em diferentes materiais. Interessante notar que a descrição do fenômeno feita por Stillinger também sugere que a extrapolação da entropia do líquido para baixas temperaturas proposta por Kauzmann é simplória [8]. Stillinger apresenta, teoricamente, que a entropia do líquido super-resfriado tende a ser nula na temperatura de zero absoluto, o que inviabilizaria a existência do Paradoxo de Kauzmann. Sendo assim, uma das possíveis soluções ao paradoxo é de que a extrapolação do líquido super-resfriado até baixas temperaturas foi realizada de maneira inadequada por Kauzmann, o que, se verdade, refuta a existência do fenômeno. Esta solução é esquematizada no gráfico da Figura 7.

Na ciência dos vidros, há poucos artigos buscando alguma possível solução ao paradoxo. Após realizar uma extensa pesquisa na base de dados Scopus, encontramos cerca de 130 artigos que buscam alguma solução à questão introduzida por Kauzmann, tal que quase um terço destes referem-se à transição vítrea ideal. Se pensarmos em toda a comunidade vidreira, é um número muito pequeno, porém, é notável a importância do paradoxo para a comunidade vidreira, uma vez que para estudá-lo, diversos aspectos do estado vítreo devem ser entendidos: processos de relaxação, de cristalização, formação vítrea e viscosidade são alguns deles. E ao estudar o fundamento do que é o estado vítreo, avanços tecnológicos podem assim ser alcançados.

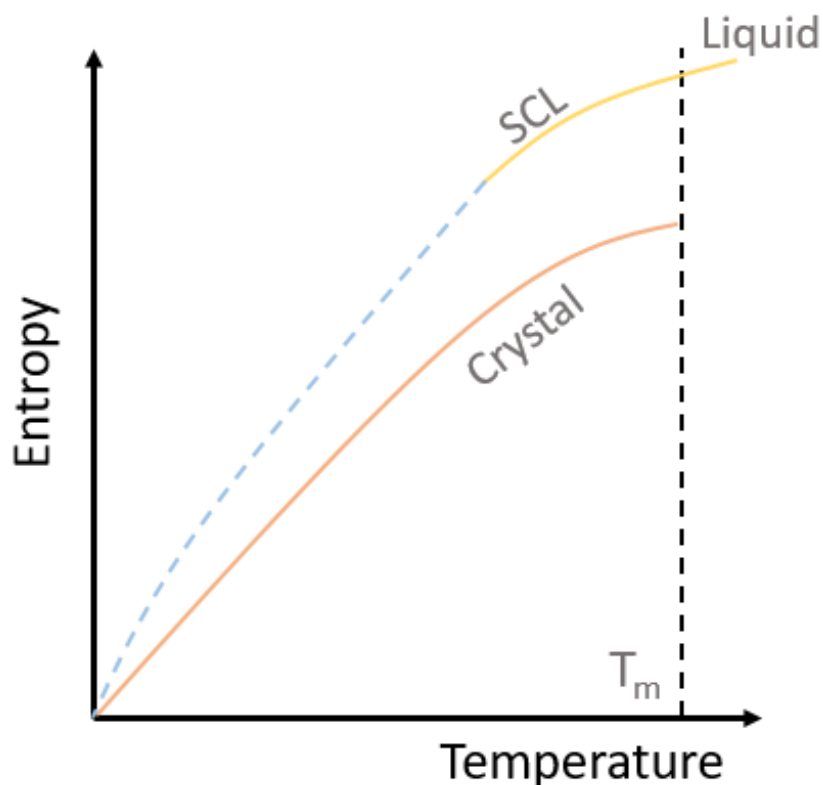


Figura 7: Variação da entropia com a temperatura para um formador de vidro qualquer representando a hipótese da extrapolação errônea da entropia.

O estudo de Tanaka publicado em 2003 [45] fornece uma breve análise das possíveis soluções para o paradoxo, focando principalmente na estabilidade de líquidos super-resfriados em baixos *undercoolings*, que é a mesma hipótese testada nesta dissertação. Ao comparar os tempos de relaxação estrutural com tempos de cristalização utilizando os modelos VFT e CNT, respectivamente, Tanaka conclui que os tempos de cristalização deveriam ser menores que os de relaxação na faixa de T_K . Tanaka ainda descreve uma temperatura característica que ele chama de temperatura do limite metaestável inferior (T_{LML}) que se encontra entre T_K e uma temperatura de desacoplamento da relação de Stokes-Einstein. Em T_{LML} , o tempo de relaxação é igual ao tempo de cristalização para o LSR, e é demonstrada para o formador de vidro metálico $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$.

Assim como Tanaka, Mitrofanov [46] e colegas encontrou indícios de um limite metaestável ao investigar a relaxação estrutural de um vidro metálico, que suporta a solução ao paradoxo de Kauzmann baseada na relação tempos de

cristalização-relaxação. Esta ideia de um limite metaestável foi investigada novamente por Cavagna et al [47], cujo estudo chamou esta temperatura de temperatura cinética espinoidal (T_{KS}). E esta corresponde a temperatura abaixo de T_g onde o tempo de relaxação excede o tempo de nucleação e o líquido super-resfriado deixa de existir. Cavagna combinou o *breakdown* da relação de Stokes-Einstein com a CNT utilizando o comportamento viscoelástico de sistemas formadores de vidros e ao fazer isso, chega à mesma conclusão de que Tanaka: a crise entrópica é evitada através da cristalização inevitável em uma temperatura muito maior do que a temperatura de Kauzmann.

Saika-Voivod et al [48] buscou uma solução ao paradoxo utilizando o limite de cristalização para líquidos super-resfriados, que ele denominou de limite de nucleação homogênea (HNL, *homogeneous nucleation limit* em inglês). Aplicando dinâmica molecular em uma sílica modelo, ele também chega à conclusão obtida por Tanaka, de que o *breakdown* da relação de Stokes-Einstein leva a existência de um HNL em baixos *undercoolings* mas ainda em temperaturas superiores a T_K . Entretanto, é interessante notar que a ausência deste *breakdown* admite a existência de um líquido super-resfriado em T_K .

Recentemente, Cassar e colegas [49] buscaram uma solução ao paradoxo de um modo muito similar à nossa análise, com a diferença em que utilizou-se vidros que apresentam nucleação homogênea --- dissilicato de lítio e silicato de boro. Ambos os sistemas cristalizavam antes de T_K . Rino et al [50] também publicaram recentemente um estudo utilizando dinâmica molecular para avaliar a solução do paradoxo via cristalização para um líquido de sulfeto de bário. Da mesma forma, Separdar et al [51] também analisaram um líquido superesfriado de seleneto de zinco. Ambos concluíram que o paradoxo é evitado devido à cristalização do líquido antes de T_K .

Este breve sumário do paradoxo busca apresentar sua notável importância para a comunidade vidreira, uma vez que para estudá-lo, diversos aspectos do estado vítreo devem ser entendidos: processos de relaxação, de cristalização, formação vítrea e viscosidade entre eles. E ao estudar o fundamento do que é o estado vítreo, avanços científicos e até tecnológicos podem ser alcançados.

2.6 Materiais de interesse

2.6.1 Diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)

O diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) é um material do grupo dos piroxenos e de grande interesse geológico, uma vez que junto com a forsterita e a anortita compõe a maior parte da crosta terrestre (quando pensamos apenas em silicatos). Sua estrutura cristalina consiste de redes de tetraedros de SiO_4 ligadas umas às outras por íons Ca^{2+} e Mg^{2+} [52]. Também é um material de importante interesse tecnológico: vitrocerâmicas de diopsídio têm resultados positivos na regeneração de tecido ósseo, com propriedades biológicas aceitáveis e boas propriedades mecânicas [53]. Mas este material foi selecionado por outra razão, isto é, por apresentar os dados experimentais necessários para o estudo do paradoxo (velocidade de crescimento de cristais e viscosidade).

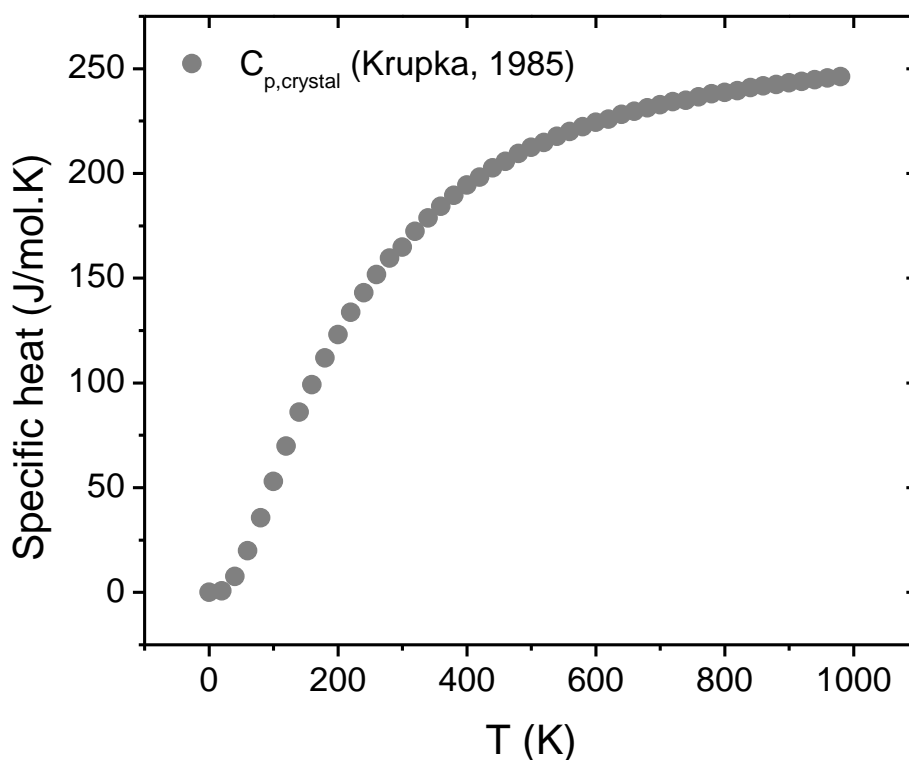


Figura 8: Calor específico do cristal de diopsídio com a temperatura [54]. O calor específico do líquido de diopsídio corresponde a $334,6 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

É um material que apresenta nucleação heterogênea superficial, cujos cristais apresentam a mesma composição química do líquido. Isto é, apresenta composição estequiométrica. Sua temperatura de fusão (T_m) corresponde a 1670 K [52] e sua temperatura de transição vítrea (T_g) a 1000 K. A fim de calcular a temperatura de Kauzmann, são necessários dados de calor específico (C_p) do líquido e do cristal, além da entalpia de fusão (ΔH_m). O calor específico do líquido de diopsídio corresponde a 334,6 J/mol.K e é constante com a temperatura [44]. O gráfico da Figura 8 mostra os dados experimentais do calor específico para o cristal de diopsídio medidos por Krupka [54]. Sua entalpia de fusão corresponde a 137,7 kJ/mol [54].

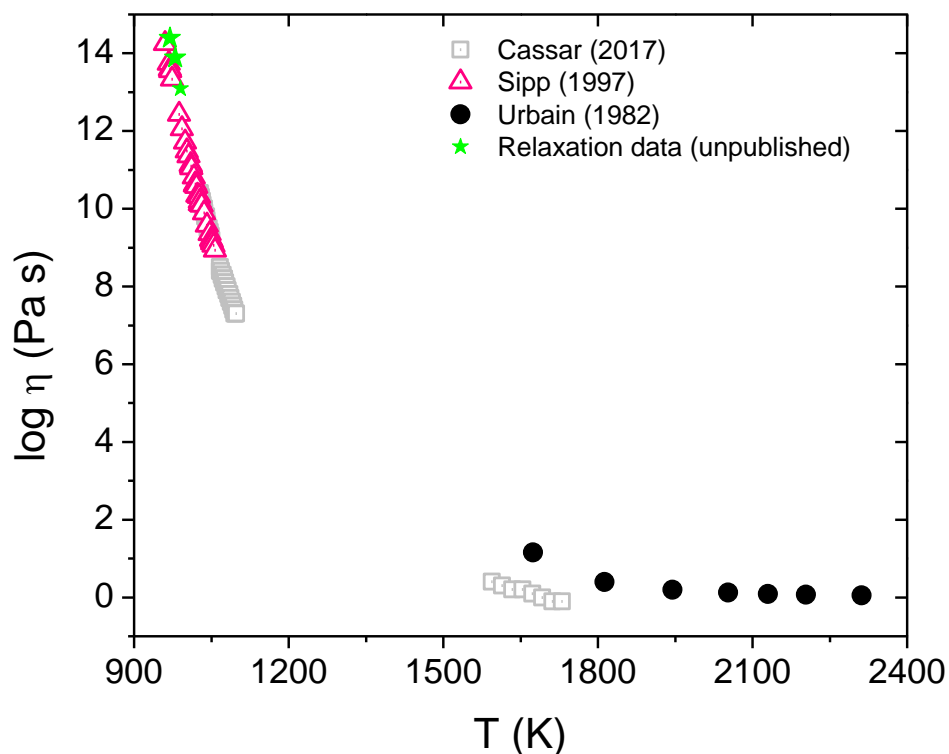


Figura 9: Dados experimentais de viscosidade versus temperatura medidos por diversos autores [55–57].

A viscosidade do diopsídio líquido foi medida por Urbain [56], Sipp [57] e Cassar [55], tanto em baixas temperaturas, como em altas (em torno de T_m). Os dados experimentais de viscosidade são apresentados na Figura 9. Por fim, Kirkpatrick [58] mediu as velocidades de crescimento de cristais em

temperaturas próximas à fusão, enquanto Cassar [55] as mediu em temperaturas mais baixas. O diopsídio é um vidro frágil, tal que seu índice de fragilidade m corresponde a 59. O gráfico da Figura 10 apresenta os dados de crescimento de cristais para o diopsídio.

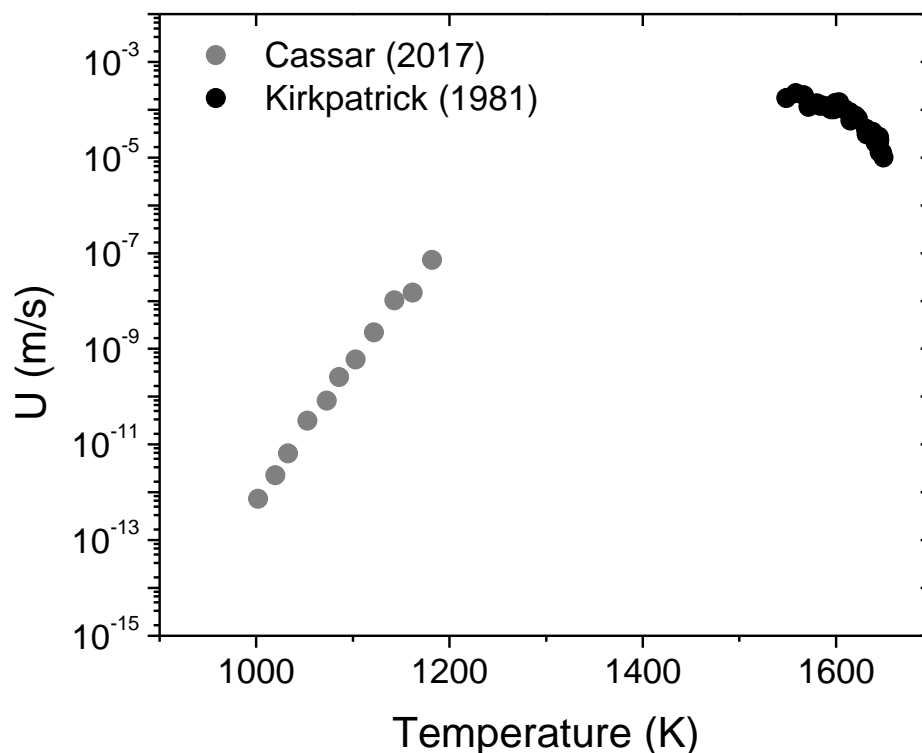


Figura 10: Dados experimentais da taxa de crescimento de cristais para o diopsídio em altas e baixas temperaturas [55,58].

2.6.2 Wollastonita (CaSiO_3)

Assim como o diopsídio, a wollastonita é um silicato de grande interesse comercial dada sua aplicação em diversas áreas: seja como *filler* em materiais poliméricos ou como fertilizante na agricultura, dado seu elevado pH quando misturada a soluções aquosas. Aplicações em tecnologia de ponta também são encontradas, como em próteses dentárias. Sua estrutura cristalina se assemelha a dos piroxenos a qual o diopsídio faz parte, porém apresenta um terceiro tetraedro de silício ligado à cadeia, colocando-o em uma nova classe de

minerais: piroxenóides. Ainda em similaridades com o diopsídio, é um material que apresenta extensa caracterização na literatura: dados experimentais de viscosidade, crescimento de cristais, além de propriedades físicas e termodinâmicas.

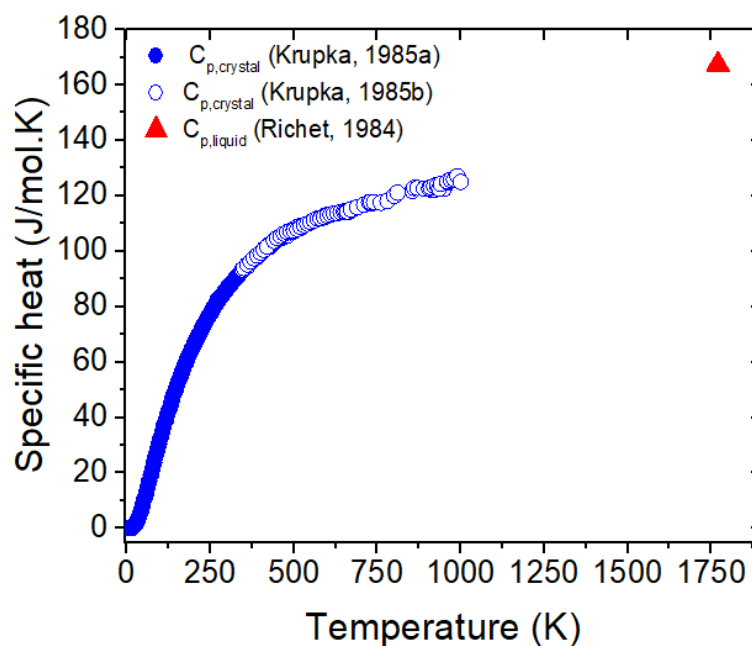


Figura 11: Comportamento do calor específico com a temperatura para a wollastonita [54,59].

No que diz respeito às propriedades de interesse para este estudo, este material apresenta tanto nucleação heterogênea superficial como nucleação homogênea. Sua temperatura de fusão (T_m) corresponde a 1821 K [52] e sua temperatura de transição vítrea (T_g) a 1065 K. O calor específico da wollastonita líquida equivale a 146,4 J/mol.K e é constante com a temperatura [44]. O gráfico da Figura 11 apresenta o comportamento do calor específico para o cristal de wollastonita medido por Krupka [54]. Sua entalpia de fusão corresponde a 137,7 kJ/mol [54].

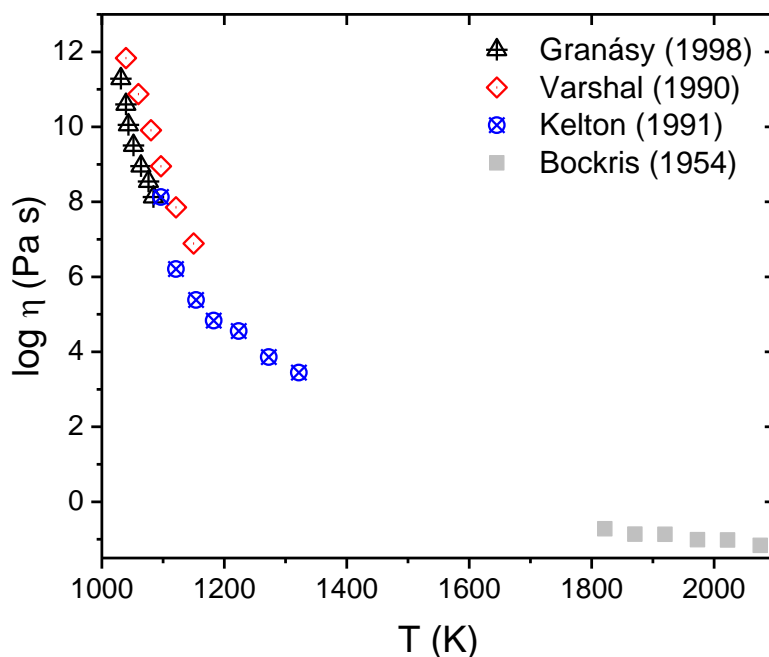


Figura 12: Dados experimentais de viscosidade para a wollastonita versus temperatura medidos por diversos autores [60–62].

O comportamento da viscosidade com a temperatura é apresentado na Figura 12. A wollastonita é um líquido frágil, onde $m = 61$. Quanto aos dados experimentais de crescimento de cristais, a wollastonita apresenta uma peculiaridade: apenas Granásy e colaboradores foram capazes de avaliar o crescimento de cristais no volume da wollastonita. Este sistema é reconhecidamente instável durante a vitrificação tal que produzir um vidro de wollastonita em *bulk* por si só é uma tarefa difícil, uma vez que a mínima perturbação durante o resfriamento leva ao início da cristalização descontrolada do material. A cristalização heterogênea na superfície de um vidro wollastonita também foi medida por Granásy e sua dependência com a temperatura é apresentada na Figura 13.

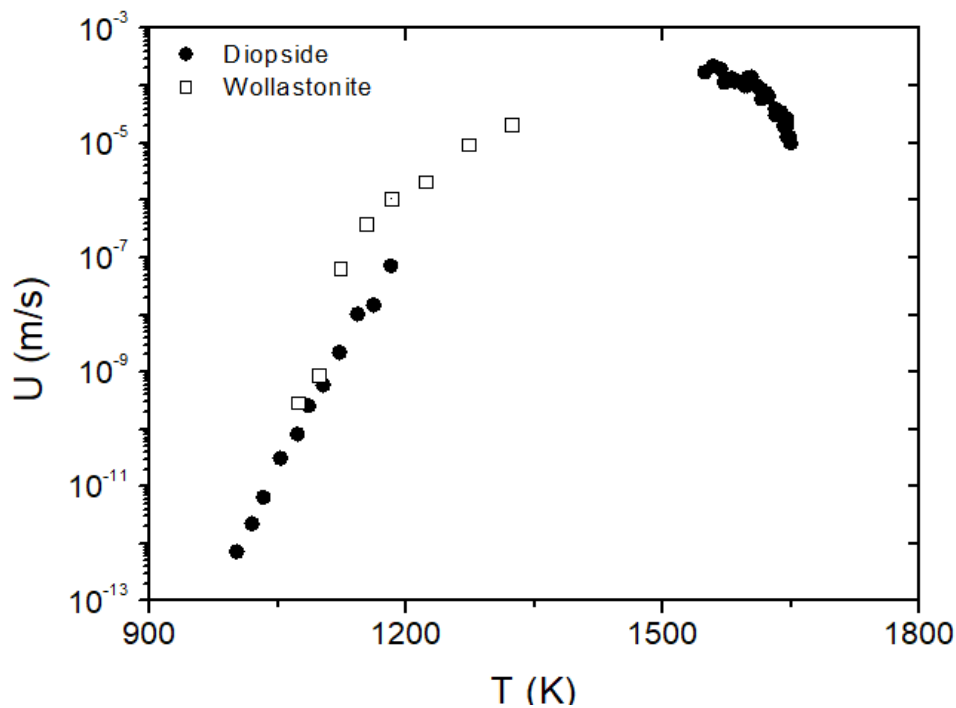


Figura 13: Dados experimentais da velocidade de crescimento de cristais na wollastonita em comparação com os do diopsídio [62].

2.6.3 Sílica (SiO₂)

A sílica é um dos compostos químicos mais abundantes deste planeta, sendo encontrado na forma de quartzo (cristalino). A areia é constituída majoritariamente de dióxido de silício que, portanto, é um importante composto estrutural sendo precursor a diversos materiais como os vidros, por exemplo. A sílica cristalina é formada por longas cadeias de tetraedros de silício, cujos vértices são ocupados por átomos de oxigênio. A sílica vítrea apresenta as mesmas cadeias de tetraedros, com a diferença de que agora elas estão desorganizadas no espaço [5]; uma estrutura coesa, mas com ordem atômica de curto e médio alcance.

Comercialmente, a sílica vítrea é dividida em quatro tipos, dependendo da matéria-prima, como é produzida, da concentração de impurezas etc [63]. Neste trabalho, utilizaremos dados disponíveis na literatura para sílica do tipo I, que são obtidas através da fusão de quartzo, contém cerca de 30 ppm de impurezas alcalinas advindas da matéria-prima e menos de 30 ppm de água [63]. A estrutura da sílica é tão coesa que mesmo uma variação milionésima da

quantidade de impurezas pode acarretar uma enorme variação em processos difusionais, como a viscosidade e o crescimento de cristais. Sendo assim, optamos por restringir nosso espectro de dados disponíveis apenas para sílicas do tipo I, que dentre os quatro tipos apresentam características mais adequadas para o estudo do paradoxo.

Assim como o diopsídio, a sílica apresenta nucleação heterogênea superficial. Sua temperatura de fusão corresponde a cerca de 1999 K e sua T_g igual a aproximadamente 1375 K [59]. Apresenta duas transformações de fase de interesse para este trabalho: quartzo β para quartzo α em 847 K e quartzo α para cristobalita em 1079 K. A primeira transformação tem uma entalpia (ΔH_T) equivalente a 728 J/mol.K, enquanto a segunda $\Delta H_{T2} = 1995.8$ J/mol.K [64]. A entalpia de fusão da sílica corresponde a 8920 J/mol. O calor específico do líquido corresponde a 81,4 J/mol.K [64] e é constante com a temperatura, enquanto o $C_{p,cristal}$ é dado pela Equação (18) [64,65].

$$C_{p,c} = 72,7 + 0,0013T - (4,1 * 10^6)T^{-2} - (1,2 * 10^{-8})T^2 \quad (18)$$

A viscosidade de sílica vítrea foi medida por diversos autores e é apresentada no gráfico da Figura 14. A sílica é um vidro forte, tal que seu índice de fragilidade corresponde a 18. A taxa de crescimento de cristais para sílica do tipo I é apresentada no gráfico da Figura 15. Vale aqui ressaltar que estes dados experimentais (assim como suas referências) foram coletados por Nascimento e colaboradores e estão reunidos em [63].

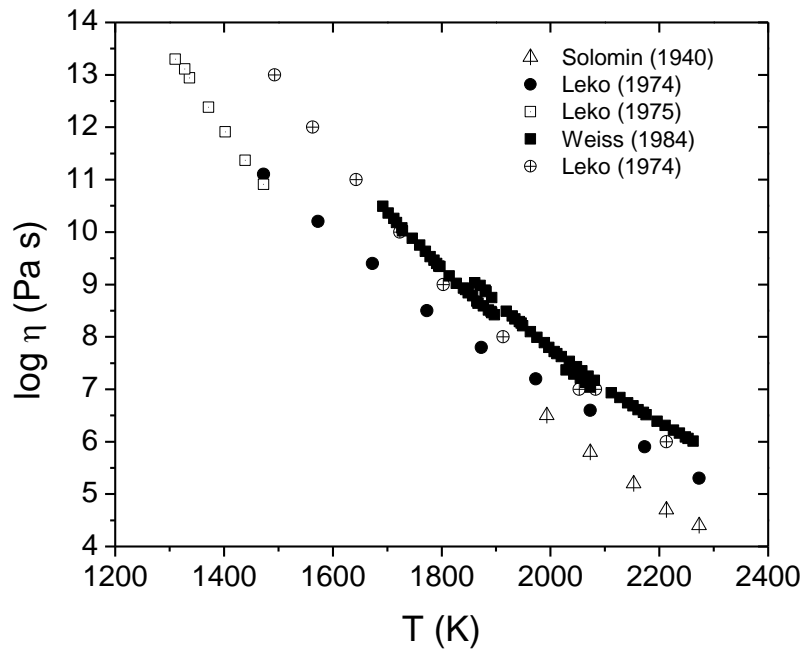


Figura 14: Viscosidade versus temperatura para a sílica vítrea medida por diversos autores. Estes dados foram previamente coletados em [63].

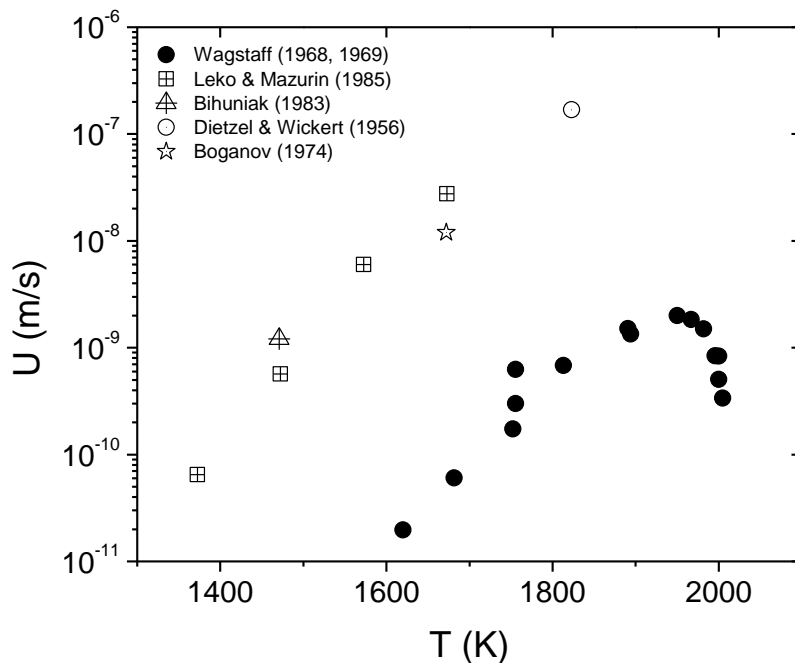


Figura 15: Velocidade de crescimento de cristais versus temperatura medida por diversos autores para o vidro de sílica tipo I. Mostramos apenas os valores

superiores e inferiores. Estes dados experimentais foram previamente coletados em [63].

2.6.4 Germânia (GeO₂)

O dióxido de germânio é um análogo estrutural à sílica (SiO₂), apresentando-se nas formas cristalinas hexagonal e tetragonal, e vítrea. Desta forma, em germânia vítrea, tetraedros de germânia também se encontram desorganizados ao longo da rede e conectados através dos vértices de oxigênio.

Na indústria, a germânia é utilizada em aplicações avançadas tal como a fabricação de fibras óticas, quando combinado com sílica. O controle com precisão da composição SiO₂-GeO₂ permite o controle do índice de refração do material que por sua vez, contribui para o uso deste material em outras aplicações óticas, como microscópios óticos.

Assim como os sistemas vítreos apresentados anteriormente, a germânia é um material de enorme interesse científico. Logo, não é difícil encontrar propriedades relevantes deste material extensamente caracterizado na literatura. Sua temperatura de fusão equivale a 1359 K, enquanto sua temperatura de transição vítrea, 819 K [66]. Antes de continuarmos, vale ressaltar que sua similaridade com a sílica implica que alterações composicionais na ordem de grandeza do partes por milhão leva a alterações nas propriedades do material. Da mesma forma, a germânia é um vidro forte onde seu índice de fragilidade m também é em torno de 18.

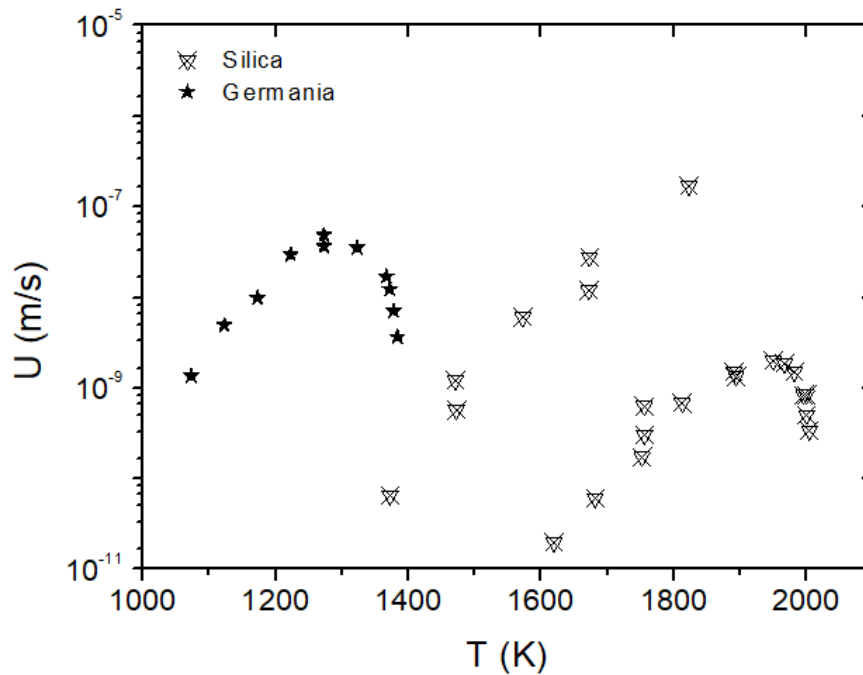


Figura 16: Dados experimentos de crescimento de cristais para a germânia em comparação com os dados de U para a sílica [67].

O calor específico do líquido GeO_2 é dado pela equação 19 enquanto o calor específico do cristal, pela (20) [66]. A entalpia de fusão do material corresponde a 16 200 J/mol. Dados experimentais de viscosidade e crescimento de cristais medidos por diversos autores são apresentados nas Figura 17, respectivamente [67–70].

$$C_{p,l} = 73,9 + 0,004T \quad (19)$$

$$C_{p,c} = 174,3 - (0,05 * 10^{-3})T + (5,6 * 10^5)T^{-2} - 2022,5 * T^{-0,5} + (12,5 * 10^{-6})T^2 \quad (20)$$

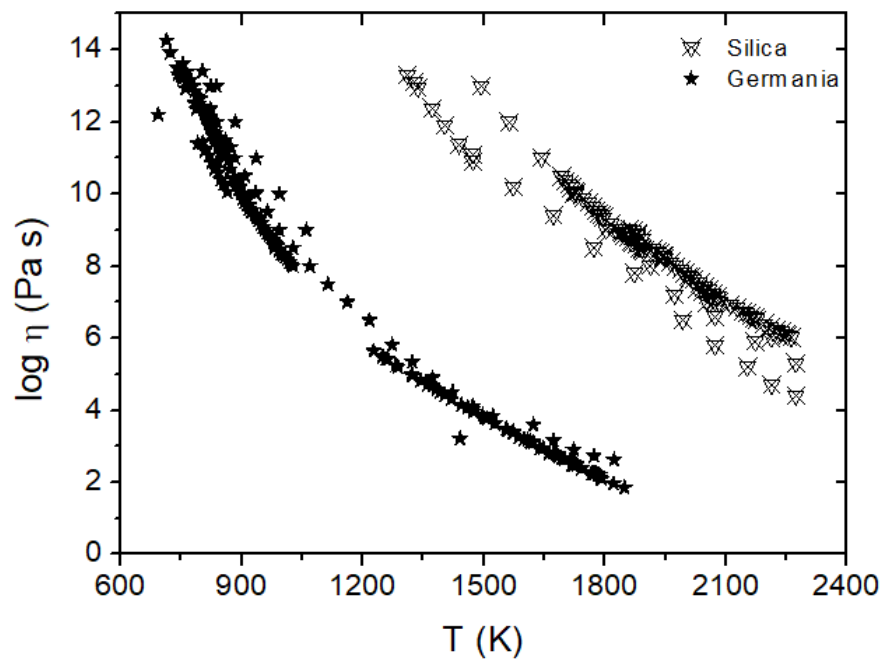


Figura 17: Dados experimentais de viscosidade para a germânia em comparação com a sílica [68–70].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Estimando a temperatura de Kauzmann e sua distribuição de temperaturas

O cálculo da T_K resulta de relações termodinâmicas como apresentadas nas equações abaixo (Equações (21) - 23). A partir da diferença entre a entropia do líquido (S_{liq}) e a entropia do cristal ($S_{cristal}$), Equação 16.

$$TdS = dH \quad (21)$$

$$dH = C_p dT \quad (22)$$

tal que,

$$dS = \frac{C_p}{T} dT \quad (23)$$

$$\int_{T_m}^T dS = \int_{T_m}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (24)$$

na temperatura de fusão, temos que

$$S_{líquido}(T_m) = \int_0^{T_m} S_{cristal} dT + \Delta S_m \quad (25)$$

e enfim chegamos a Equação 16, apresentada anteriormente.

$$S_{exc}(T) = S_{líquido}(T) - S_{cristal}(T) \quad (16)$$

A entropia de excesso pode então ser definida pela Equação (26), já apresentada de outra forma. O termo ΔS_m representa a entropia de fusão do material e é dado pela razão entre a entalpia de fusão (ΔH_m) e a temperatura de fusão (T_m). Os símbolos $C_{p,l}$ e $C_{p,c}$ são o calor específico do líquido e do cristal, respectivamente. Por fim, o termo ΔS_{phase} corresponde a variação da entropia do sistema decorrente de qualquer transformação de fases; caso o sistema não apresente nenhuma transformação na faixa de temperatura compreendida pela integral, esse termo é nulo. No caso da sílica ocorrem transformações de fase, portanto, estas devem ser consideradas no cálculo da temperatura de Kauzmann.

$$S_{exc}(T_K) = \Delta S_m + \int_{T_m}^{T_K} \frac{C_{p,l} - C_{p,c}}{T} dT + \Delta S_{phase} = 0 \quad (26)$$

A temperatura de Kauzmann foi computada utilizando a (26). As transformações de fase influenciam no cálculo de T_K como já mencionado anteriormente, e são reportadas para a wollastonita, sílica e germânia. O diopsídio não apresenta transformações. Logo, a entropia de transformação para cada sistema foi levada em consideração quando calculamos T_K .

A wollastonita sofre uma transformação em 1398 K para pseudo-wollastonita, com um aumento em sua entropia de 4,2 J/mol.k. A sílica apresenta duas transformações de fase: a primeira delas de quartzo α para quartzo β , tal que $\Delta S_{\text{phase}} = 728 \text{ J/mol.K}$ e a segunda delas de quartzo β para cristobalita em 1079 K, com $\Delta S_{\text{phase}} = 8920 \text{ J/mol.k}$. Ainda de acordo com Richet, a inversão de tetragonal para hexagonal da germânia ocorre em torno de 1335 K, com valores divergentes aferidos por diferentes autores, tal que sua entalpia de transição é de 23 kJ/mol.

Estimar a temperatura de Kauzmann envolve extrapolações porque o calor específico do líquido é --- de um ponto de vista prático --- experimentalmente inacessível abaixo da temperatura de transição vítrea. Não apenas, mas também assumimos que $C_{p,l}$ é constante até 0 K, tal que a temperatura de Kauzmann calculada é um **limite superior para a T_K** . Pensando nisso e nos enormes erros associados com extrapolações convencionais, nós utilizamos uma técnica de amostragem para avaliar o quão sensível T_K é em relação a pequenos desvios nas propriedades físicas envolvidas em seu cálculo. Esta análise estatística é chamada de *bootstrapping*. Para este fim, sorteamos cinco valores seguindo uma função de densidade de probabilidade obtendo a média igual a 1 e o desvio padrão apresentados na Tabela 1. Estes valores foram então utilizados para estimar os parâmetros sublinhados de acordo com as conversões apresentadas na coluna mais à direita da Tabela 1. Nós estimamos a temperatura de Kauzmann a partir destes parâmetros sublinhados. Ao repetir este processo de amostragem com os cinco valores seguido do cálculo de T_K 1000 vezes, nós obtivemos uma distribuição de valores de T_K . Estes valores são compreendidos pelos percentis de 16,5% e 83,5%, o que equivale a 67% dos dados experimentais, que por sua vez é o que chamamos de faixa da T_K nesta

dissertação. A faixa dos 67% equivale a 1σ e optamos por este, devido a magnitude das extrapolações realizadas.

Tabela 1: Parâmetros da estratégia de amostragem utilizada para entender o quão sensível é a distribuição de T_K em relação a pequenas incertezas nas propriedades físicas utilizadas para calcular esta temperatura.

Parâmetro	Média	Desvio padrão (%)	Conversão
δT_m	1	0.5	$\underline{T_m} = T_m \delta T_m$
$\delta \Delta H_m$	1	5	$\underline{\Delta H_m} = \Delta H_m \delta \Delta H_m$
$\delta \Delta S_{phase}$	1	5	$\underline{\Delta S_{phase}} = \Delta S_{phase} \delta \Delta S_{phase}$
$\delta C_{p,liq}$	1	0.5	$\underline{C_{p,liq}(T)} = C_{p,liq}(T) \delta C_{p,liq}$
$\delta C_{p,c}$	1	0.5	$\underline{C_{p,c}(T)} = C_{p,c}(T) \delta C_{p,c}$

3.2 Estimando o tempo de cristalização

Como já explicado anteriormente neste texto, uma possível análise do Paradoxo de Kauzmann requer a comparação das cinéticas cristalização e relaxação do material. E para fazê-lo, é preciso extrapolar os dados experimentais disponíveis até a temperatura de Kauzmann.

Assim como no cálculo da distribuição de temperaturas de Kauzmann, estimar o tempo de cristalização na faixa de T_K também envolve extrapolações, uma vez que dados experimentais da taxa de crescimento de cristais não estão disponíveis abaixo da temperatura de transição vítrea, onde espera-se encontrar a temperatura de Kauzmann.

O crescimento de cristais apresentando uma velocidade máxima próxima a temperatura de fusão. Abaixo da temperatura de *decoupling*, as cinéticas de cristalização seguem uma dependência arrheniana com a temperatura. Aqui, nós estamos interessados no comportamento dos líquidos muito abaixo da temperatura de transição vítrea, onde espera-se que ocorra a faixa de T_K . Por causa disso, nós prosseguimos assumindo que a velocidade de crescimento de

cristais em temperaturas tão baixas seguem um comportamento arrheniano. Esta suposição é mais segura para líquidos frágeis, que têm evidência do fenômeno de *decoupling* (como o dióxido de silício, por exemplo) e para líquidos fortes, como a sílica e a germânia, que não costumam apresentar o fenômeno de *decoupling*. Entretanto, esta suposição é fraca quando consideramos líquidos frágeis que não possuem dados experimentais suficientes para esclarecer a existência do *decoupling*, como é o caso da wollastonita [71].

Aqui devemos ressaltar que quando assumimos a existência de um *decoupling*, temos como resultado um limite superior dos dados de crescimento e portanto, um limite inferior dos tempos de cristalização extrapolados até a temperatura de Kauzmann. Logo, jogamos contra a hipótese testada neste projeto de mestrado como será deixado claro ao longo desta seção.

Um procedimento de *bootstrapping* similar ao discutido anteriormente foi utilizado para estimar as incertezas da velocidade de crescimento de cristais. Agora, entretanto, o modelo foi ajustado utilizando uma equação de Arrhenius. Diferentemente dos outros formadores de vidro estudados, a sílica apresenta limites superior e inferior de crescimento de cristais como observado no gráfico da Figura 12, que foram tratados independentemente. Desta forma, o *bootstrapping* foi realizado para cada limite e posteriormente, analisamos a cinética de crescimento de cristais mais rápida com a viscosidade mais baixa e vice-versa.

$$t_{cr}^2 = \frac{\ln(1 - \alpha)}{-g\bar{N} * U^2} \quad (27)$$

A equação de JMAK (reescrita na Equação (27)) foi utilizada para estimar o tempo de cristalização na temperatura de Kauzmann. Nesta análise, assumimos que $\bar{N} = 1$ sítios/m² e $\bar{N} = 1E10$ sítios/m², $\alpha^* = 10^{-6}$, considerando que o material não é mais vidro a partir do momento que $\alpha > \alpha^* = 10^{-6}$ e $g = \pi$, assumindo cristais superficiais circulares. Ao assumirmos que o número de sítios por metro quadrado é igual a 1, delimitamos um **limite inferior** absoluto ao tempo de cristalização, aproximação que joga contra a hipótese que estamos testando.

3.3 Estimando o tempo de relaxação estrutural

As extrapolações dos dados de viscosidade foram realizadas a partir dos modelos de viscosidade Avramov-Milchev (AM, Equação 11) e Vogel-Fulcher-Tamann (VFT, Equação 12), respectivamente.

$$\eta(T) = \eta_{\infty} 10^{\left(\frac{AVFT}{T-T_0}\right)} \quad (11)$$

$$\eta(T) = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{\theta}{T}\right)^{\alpha_{AM}} \quad (12)$$

Não existe um consenso acerca do modelo de viscosidade que descreve os dados experimentais com maior precisão, apesar de alguns pesquisadores já terem pensado a respeito [10,33]. Aqui os modelos AM e VFT foram utilizados, pois são dos mais utilizados na ciência dos vidros e porque descrevem, respectivamente, um limite inferior e um limite superior para os dados experimentais de viscosidade. A literatura estabelece que o modelo de viscosidade MYEGA é mais adequado para descrever dados experimentais em temperaturas sub- T_g , entretanto testes com os sistemas aqui analisados mostraram que a MYEGA extrapolada é compreendida pelos outros dois modelos. Portanto, a fim de descomplicar a análise, utilizamos apenas os modelos VFT e AM.

Um mesmo sistema pode apresentar uma dispersão nos dados experimentais de viscosidade como a sílica. As extrapolações da viscosidade foram novamente realizadas a partir de um conjunto formado pelo limite inferior dos dados experimentais e de um limite superior. Cada conjunto de dados experimentais foi então extrapolado utilizando os modelos AM e VFT para prosseguir com a análise.

A fim de se obter uma relação entre tempo e temperatura da mesma forma como foi feito para a taxa de crescimento de cristais, utilizamos a relação de Maxwell (Equação 15), já apresentada anteriormente. Manipulando a equação, obtemos uma relação entre tempo e tempo e temperatura. A equação de Maxwell fornece o tempo de relaxação de cisalhamento, que pode ser até algumas ordens de magnitude menor do que o tempo de relaxação estrutural.

Este último é o parâmetro que nos interessa quando buscamos uma solução ao Paradoxo de Kauzmann. Desta forma, a banda inferior do modelo AM de viscosidade corresponde a um limite inferior absoluto para o tempo de relaxação que estamos analisando.

As incertezas da extrapolação também foram tratadas utilizando a técnica de amostragem *bootstrap*, focando em como poderíamos aplicá-la ao problema que tínhamos. Novamente, o primeiro passo foi determinar uma amostragem com reposição de um conjunto de dados experimentais de viscosidade N vezes, onde N é o tamanho do conjunto de dados. Então, as equações VFT e AM de viscosidade são ajustadas a este conjunto de dados gerado pelo *bootstrap* e os parâmetros de ajuste das equações são armazenados. Este processo foi repetido 10 000 vezes para cada conjunto de dados de viscosidade coletado (cada *set* de dados compreende a viscosidade de um líquido em específico, com a exceção da sílica, que dividimos o conjunto em dois subconjuntos, resultando em limites superior e inferior de viscosidade). Com todas as equações ajustadas para cada modelo de viscosidade e utilizando cada conjunto de dados, nós estimamos a faixa compreendida pelos 67% das equações ajustadas.

Novamente, o *bootstrap* foi utilizado para estimar os erros associados às extrapolações até a temperatura de Kauzmann. E não apenas, mas as cinéticas de relaxação e cristalização em temperaturas tão baixas são pouco exploradas na literatura.

3.4 Analisando o Paradoxo de Kauzmann

Como já mencionado ao longo desta dissertação, para testar a hipótese da cristalização prematura para solucionar o paradoxo de Kauzmann, devemos comparar o tempo de cristalização com o tempo de relaxação na faixa de temperatura de Kauzmann. A partir desta avaliação, existem três cenários possíveis:

- i) O tempo de cristalização é menor do que o tempo de relaxação, tal que o material cristaliza antes de relaxar, evitando a crise entrópica;
- ii) O tempo da cristalização é maior do que o tempo de relaxação, tal que o material relaxa antes do início da cristalização;

iii) Ocorre uma sobreposição dos tempos de relaxação e cristalização, tal que o material cristaliza e relaxa em intervalos de tempo muito próximos

Assumindo que os cálculos feitos neste estudo fornecem estimativas razoáveis, então a temperatura de Kauzmann não pode ser alcançada pelo líquido super-resfriado somente se a condição i) for verdadeira. Se ii) ou iii) forem verdadeiras, investigações adicionais serão necessárias para dar uma resposta definitiva ao paradoxo.

A Figura 18 apresenta as hipóteses que condicionam esta análise, de maneira que o Paradoxo de Kauzmann é refutado neste caso. Primeiro, a curva tracejada em cinza corresponde a um limite superior para a T_K , dado o modo como esta temperatura é calculada a partir do calor específico do líquido. A curva em azul representa o menor tempo de relaxação possível e é igual a banda inferior da equação AM --- soma-se ainda o fato de que o tempo de relaxação de cisalhamento estimada pela equação de Maxwell é menor do que o tempo de relaxação estrutural de fato. A curva tracejada em laranja corresponde ao maior tempo de cristalização, a partir de um limite inferior para o número de sítios disponíveis para a cristalização ($\bar{N} = 1$ sítio/m²). Estas condições fornecem um limite inferior absoluto para a temperatura espinoidal “cinética” (T_{KS}) e, portanto, jogam contra a hipótese aqui testada.

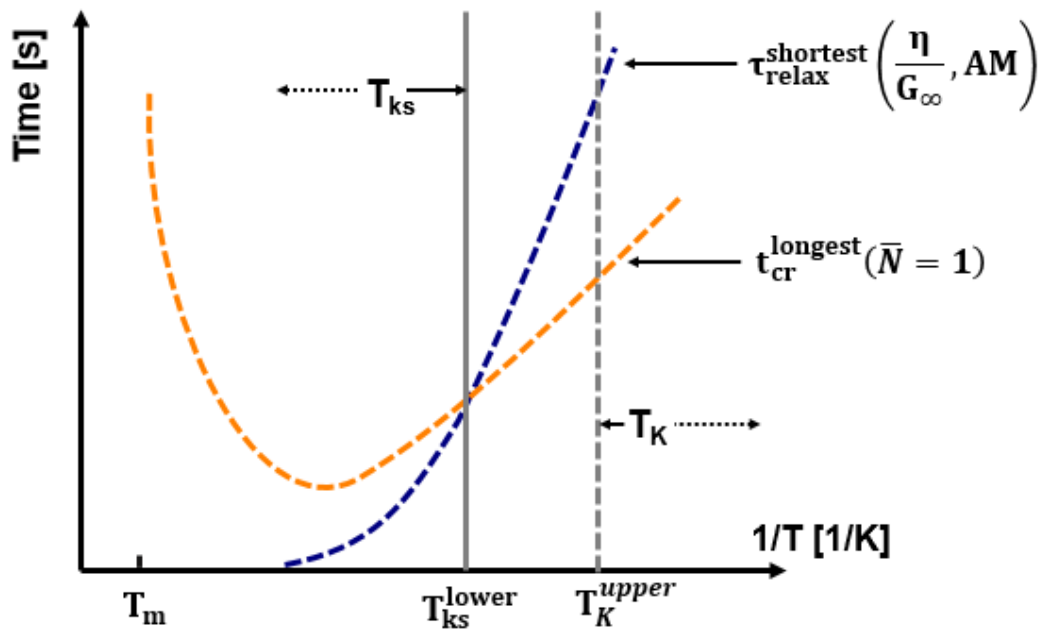


Figura 18: Representação de uma solução ao Paradoxo de Kauzmann. A curva em azul representa o tempo de relaxação mais curto possível; as linhas laranjas representa o tempo de cristalização mais longo, assumindo $N = 1$ sítio/m². A intersecção entre essas duas curvas fornece a menor temperatura cinética espinoidal possível, dada pela linha cheia cinza. Por fim, a linha tracejada cinza corresponde ao limite superior de T_K decorrente do como como o $C_{p,liq}$ foi tratado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estimando a distribuição de temperaturas de Kauzmann

Os gráficos apresentados nesta seção (Figuras Figura 19 Figura 22) mostram um histograma da temperatura de Kauzmann para os quatro formadores de vidro estudados neste projeto de mestrado: diopsídio, wollastonita, sílica vítrea e germânia. A metodologia utilizada para a elaboração destes histogramas foi descrita na Seção 3.1. Novamente, os percentis 16,5% e 83,5% correspondem às curvas laranjas tracejadas e delimitam 67% dos dados.

4.1.1 Líquidos frágeis

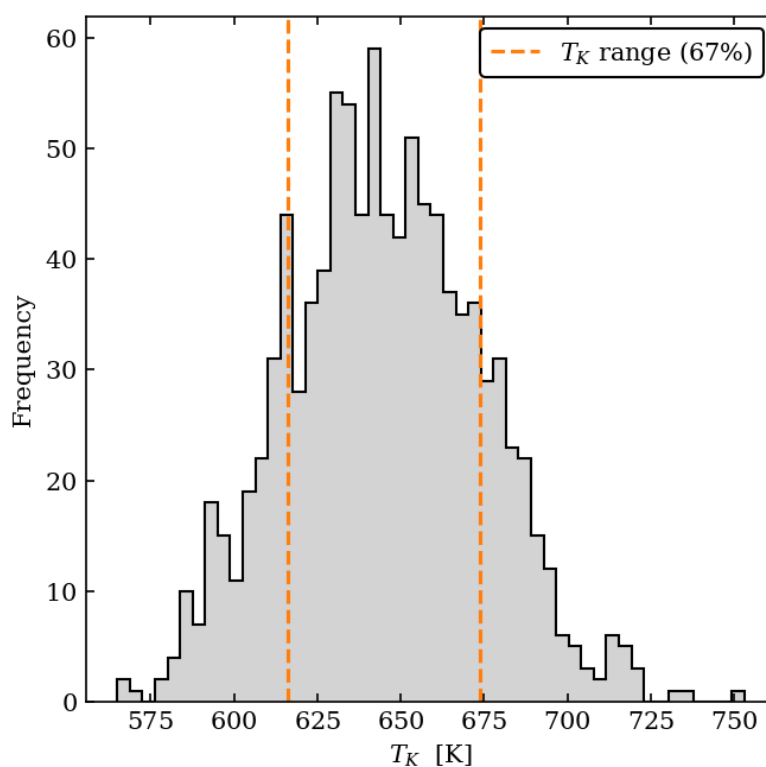


Figura 19: Frequência da T_K calculada para o diopsídio. As curvas laranjas tracejadas correspondem ao intervalo de 67% dos valores de temperatura de Kauzmann que assumimos como limites superior e inferior dos dados.

A Figura 19 apresenta a faixa de temperaturas de Kauzmann para o diopsídio que se dá entre ~550 e 750 K. A distribuição acima tem sua moda em 636 K e mediana em 644 K, cerca de 360 K abaixo de sua temperatura de

transição vítrea ($T_g = 1000$ K). Assumindo uma faixa de 67% de temperaturas, obtivemos 616 K $< T_K < 674$ K para o diopsídio.

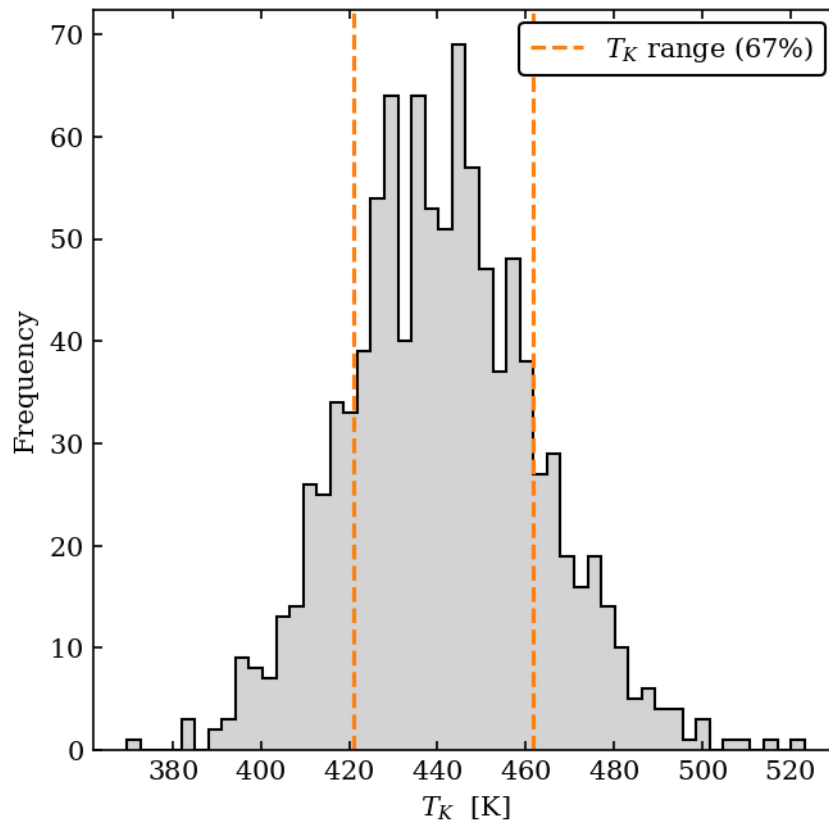


Figura 20: Frequência da T_K calculada para a wollastonita. As curvas laranjas tracejadas correspondem ao intervalo de 67% dos valores de temperatura de Kauzmann que assumimos como limites superior e inferior dos dados.

O segundo formador de vidro frágil analisado, a wollastonita, mostra um intervalo de T_K entre 370 e 530 K. A moda da distribuição da Figura 20 corresponde a 446 K e mediana a 441 K. Estes valores estão aproximadamente 600 K abaixo da T_g laboratorial da wollastonita (1030 K). O intervalo de 67% se dá entre 421 K e 462 K. Quando comparamos com o diopsídio, as extrapolações realizadas para a wollastonita são mais significativas devido ao maior *undercooling* (neste estudo, é definido como a diferença entre T_g e T_K). Maiores extrapolações são seguidas por maiores erros associados, e por isso a técnica de *bootstrapping* é de suma importância para este estudo.

4.1.2 Líquidos fortes

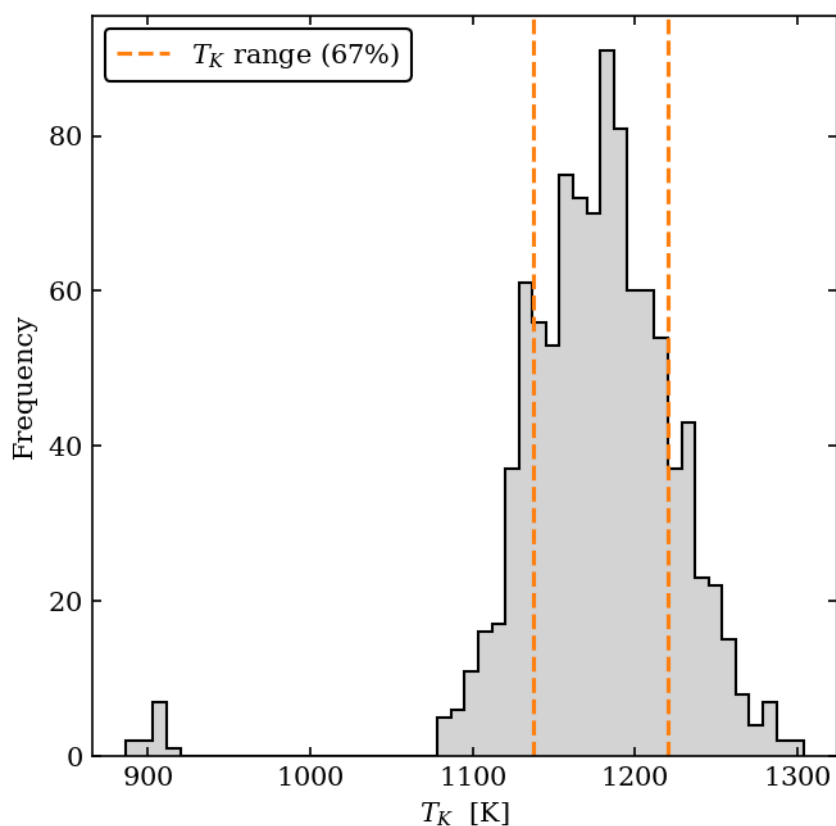


Figura 21: Frequência da T_K calculada para a sílica. As curvas laranjas tracejadas correspondem ao intervalo de 67% dos valores de temperatura de Kauzmann que assumimos como limites superior e inferior dos dados.

A distribuição de temperatura de Kauzmann da sílica (Figura 21) apresenta o menor *undercooling* dentre os quatro formadores de vidro aqui estudados. Sua moda está em 1156 K e mediana em 1180 K, que é cerca de 170 K abaixo de sua T_g (~1350 K). Este resultado se traduz em extrapolações mais seguras. Os limites superior e inferior, definidos pela faixa dos 67%, se dá entre 1137 e 1220 K. Um pequeno pico é observado em torno de 900 K, que provavelmente é resultante das transformações de fase da sílica que devem ser levadas em consideração no cálculo da temperatura de Kauzmann.

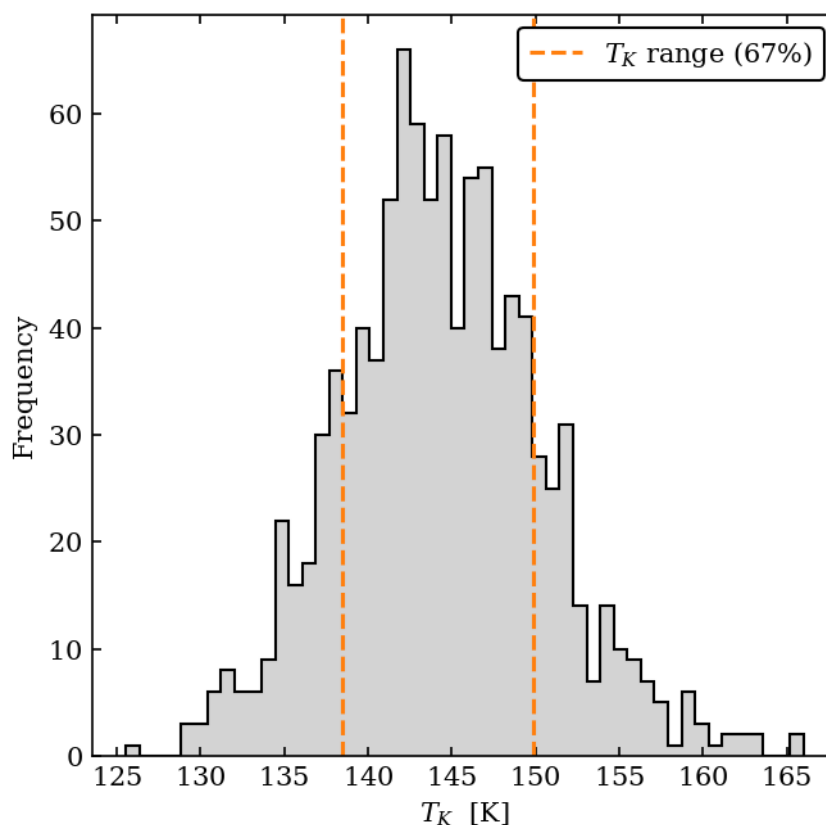


Figura 22: Frequência da T_K calculada para a germânia. As curvas laranjas tracejadas correspondem ao intervalo de 67% dos valores de temperatura de Kauzmann que assumimos como limites superior e inferior dos dados.

Por fim, a Figura 22 apresenta a distribuição de T_K para a germânia. Sua moda está em 142 K e mediana, 144 K. A temperatura de transição vítrea da germânia corresponde a 820 K. A faixa dos 67% é delimitada pelas temperaturas 139 e 150 K. Apesar de ser um vidro forte como a sílica, apresenta o maior *undercooling* entre os sistemas estudados, o que resulta em extrapolações extremas. Neste caso, lidamos com um *undercooling* de 681 K. Deve-se levar em consideração que este valor de T_K é um limite superior para o valor da temperatura de Kauzmann. Isso ocorre pois o calor específico do líquido deve ser nulo em 0 K, e quando estimamos a T_K , computamos o calor específico do líquido como um valor constante. Logo, é possível que não exista um T_K para a germânia, uma vez que o valor obtido está próximo do zero absoluto.

Os quatro sistemas formadores de vidro estudados aqui apresentam uma distribuição monomodal da temperatura de Kauzmann. Porém, diferente dos

outros sistemas, o histograma da sílica tem um pico de pequena intensidade em torno da temperatura 900 K que está afastado da banda principal. Provavelmente este resultado é originado das transformações de fase da sílica, cuja entalpia de formação influencia no cálculo de T_K . Toda distribuição estatística apresenta algum grau de assimetria (*skewness*) tal que uma distribuição normal apresenta uma assimetria igual a zero. Diopsídio, wollastonita e germânia todos apresentam baixas assimetrias, entre 0,13 e 0,22, que é o esperado uma vez que suas distribuições se assemelham a uma distribuição normal. A sílica, entretanto, apresenta uma assimetria equivalente a -1,7. O sinal negativo corresponde ao lado da distribuição que tende a assimetria.

As estatísticas de tendência central estão resumidas na Tabela 2. Deve-se ressaltar que a sílica apresenta um *undercooling* tão baixo quanto 170 K, logo, todas as extrapolações subsequentes devem ser muito mais seguras do que para os outros sistemas estudados. No lado oposto do espectro, temos a germânia com o maior *undercooling* dentre os sistemas, equivalente a 681 K, tornando as extrapolações significativamente desafiadoras.

Tabela 2: Medidas de tendência central obtidas dos gráficos de distribuição de temperatura de Kauzmann.

	Média (K)	Moda (K)	Mediana (K)	$T_g - T_{K,média}$ (K)
Diopsídio	645 ± 29	636	644	355
Wollastonita	441 ± 21	446	441	589
Sílica	1177 ± 50	1156	1180	173
Germânia	144 ± 6	142	144	676

4.2 Estimando o tempo de relaxação em T_K

O tempo de relaxação foi calculado a partir da relação de Maxwell em conjunto com dados experimentais de viscosidade. Vale aqui lembrar que as equações VFT e AM atuam como limites superior e inferior de viscosidade, tal que, a curva superior das bandas do modelo VFT estabelece uma fronteira superior absoluta para estes dados e a curva inferior do modelo AM, uma fronteira inferior absoluta. Estas considerações são de extrema importância para

a análise do Paradoxo de Kauzmann que será apresentada mais adiante e por isso, devem ser novamente lembradas.

Uma segunda condição importante que deve ser lembrada corresponde ao tempo de relaxação calculado. Este é realizado com a viscosidade de cisalhamento, e estudos recentes [36,40,51] mostraram que o tempo de relaxação de cisalhamento é **menor** do que o tempo de relaxação estrutural, que é o parâmetro que nos interessa quando estamos lidando com o paradoxo.

4.2.1 Líquidos frágeis

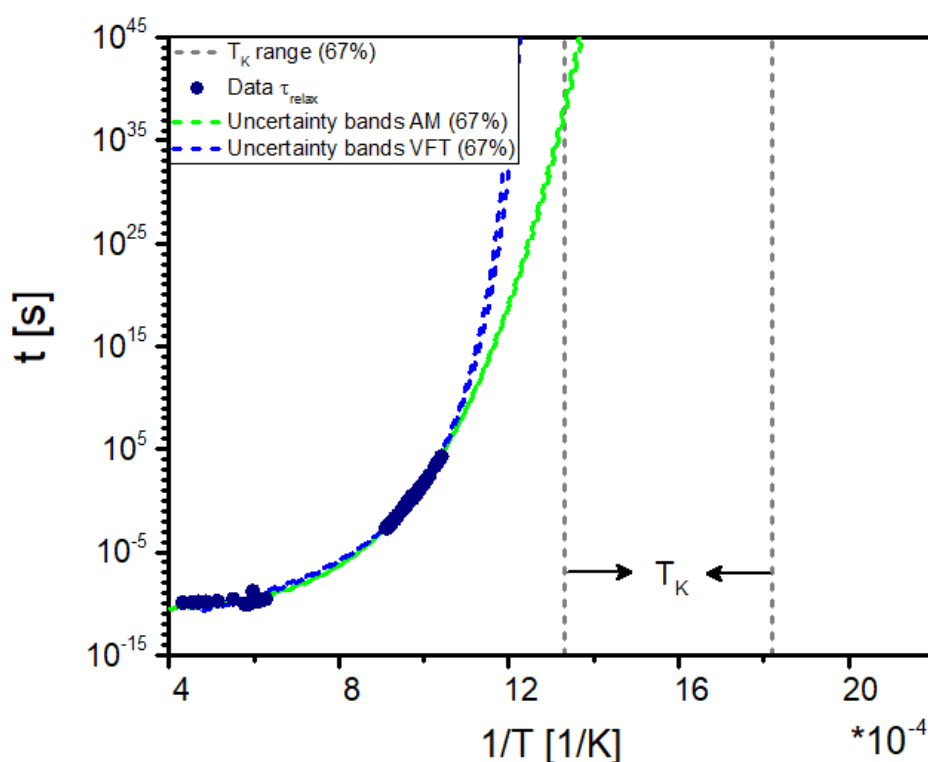


Figura 23: Tempo de relaxação extrapolado até a T_K através dos modelos VFT e AM para o dióxido de silício.

A Figura 23 apresenta o tempo de relaxação para o dióxido de silício utilizando as equações de VFT e AM. Ambos os modelos de viscosidade descrevem bem os dados experimentais obtidos da literatura. A temperatura de Vogel para o dióxido de silício está cerca de 50 K acima do limite superior da faixa de T_K , situando-se em torno de 800 K. Este resultado difere daquele obtido por autores que concluem que a temperatura de Kauzmann deve ser a mesma que T_0 . Olhando

para a extrapolação do modelo Avramov-Milchev, vemos que no limite superior da temperatura de Kauzmann o tempo de relaxação para o diopsídio é cerca de 10^{38} segundos.

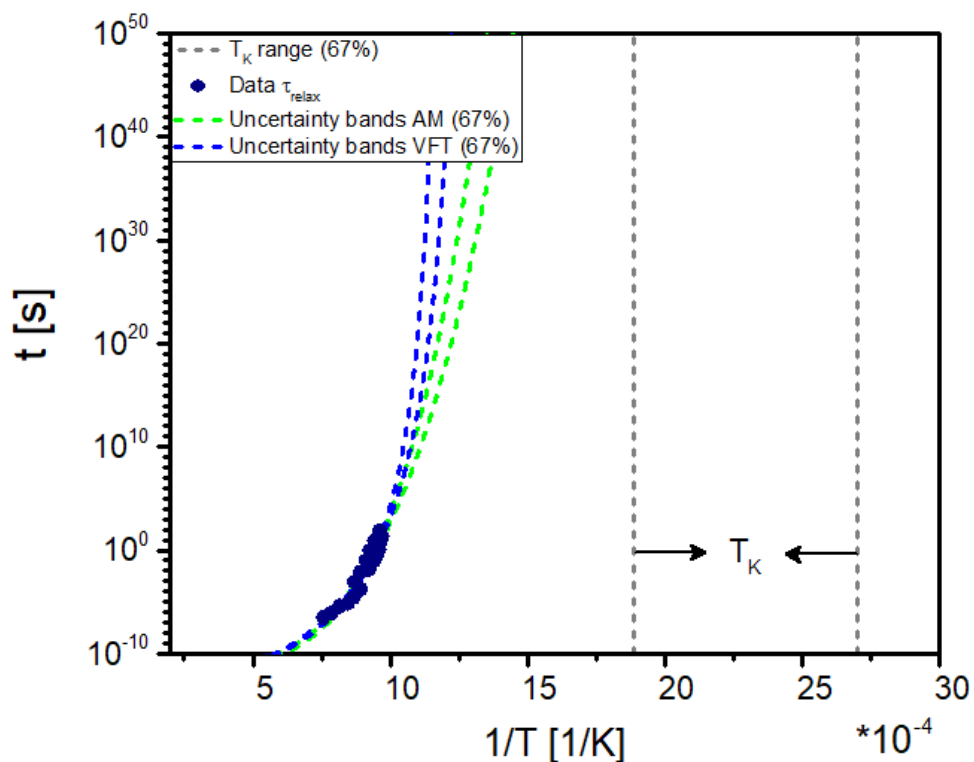


Figura 24: Tempo de relaxação extrapolado até a T_K através dos modelos VFT e AM para a wollastonita.

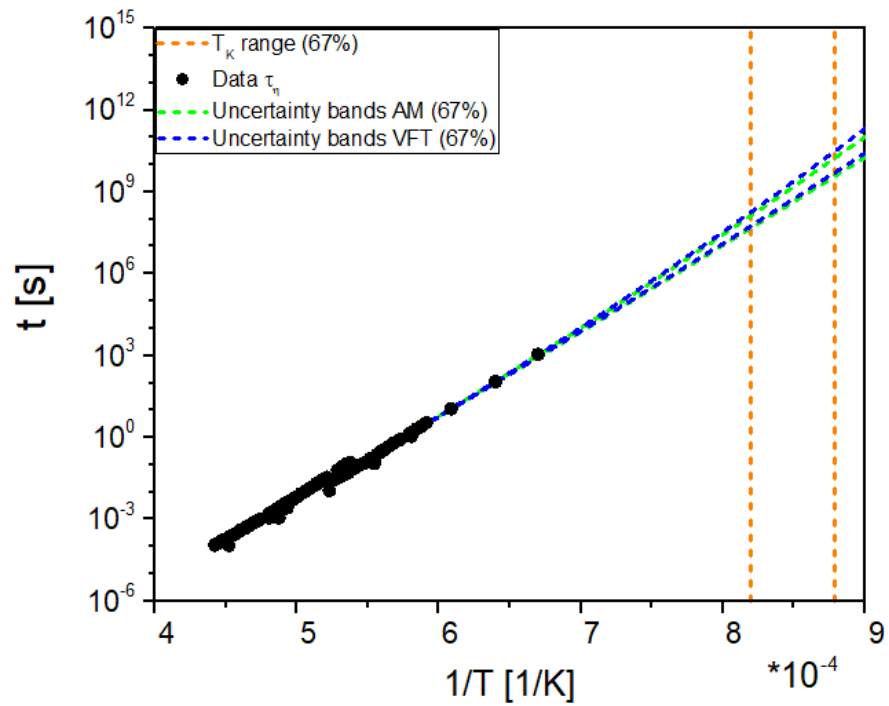
O caso da wollastonita (Figura 24) é o mesmo do diopsídio. A T_0 permanece acima da temperatura de Kauzmann, tal que nenhuma relação é observada entre estas temperaturas características. Ademais, em T_K o tempo de relaxação dado para a wollastonita corresponde a dezenas de ordem de magnitude.

Os resultados obtidos para ambos os líquidos frágeis aqui estudados também mostram ao leitor a grandeza das extrapolações com que estamos lidando neste estudo. Para se ter uma ideia deste tamanho, estima-se que o planeta Terra tenha uma idade próxima a 10^{17} segundos. Logo, é importante reassegurar o leitor que utilizando o método de *bootstrapping* podemos mitigar os erros associados a estas extrapolações.

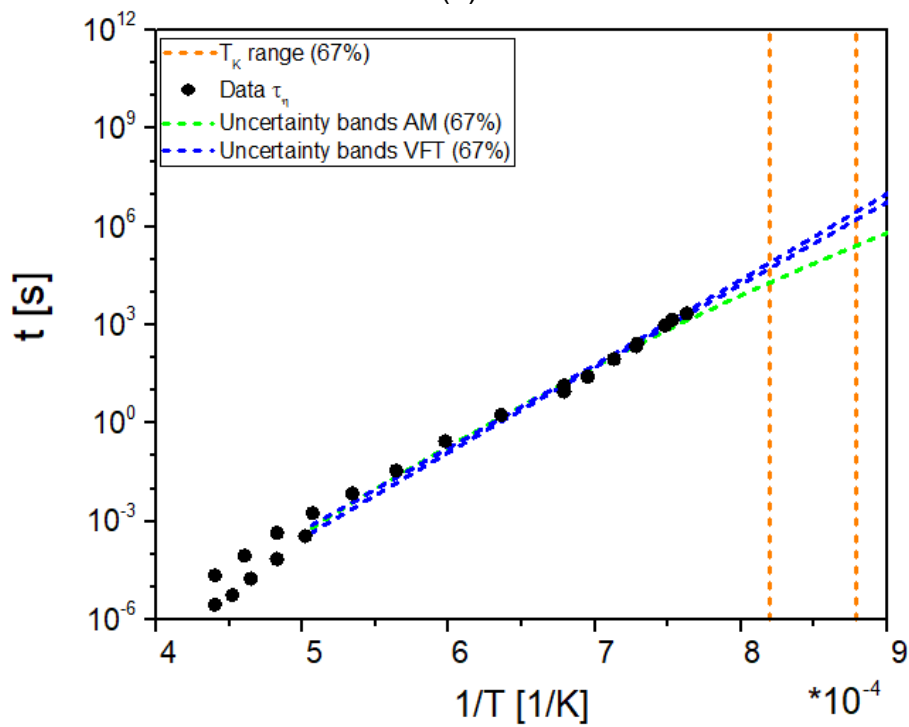
4.2.2 Líquidos fortes

Como mencionado anteriormente, os dados experimentais para a sílica do tipo 1 apresentam limites superior e inferior, e estes foram analisados independentemente. As Figura 25a e 25b apresentam a extrapolação estimada para os limites inferior e superior dos dados experimentais de viscosidade, respectivamente. Mesmo lidando apenas com uma sílica do tipo 1, vemos uma diferença de três ordens de grandeza na viscosidade em uma mesma temperatura neste sistema. Como já discutido, pequenas alterações composicionais como um maior grau de impureza rompe a rede vítrea da sílica, que é usualmente coesa. Esta ruptura afeta o comportamento de propriedades cinéticas, como a viscosidade e a cristalização.

No caso da sílica vítrea, o tempo de relaxação no limite superior da temperatura de Kauzmann corresponde a 10^7 segundos (Figura 25a) e 10^5 s (Figura 25b), cerca de 25 ordens de grandeza abaixo dos valores obtidos para os líquidos frágeis. Este resultado é consequência da proximidade entre a temperatura de Kauzmann e a T_g laboratorial para a sílica vítrea. Desta forma, é interessante notar que a aferição experimental das propriedades de relaxação para a sílica vítrea não é uma tarefa impossível como no caso dos líquidos frágeis reportados.



(a)



(b)

Figura 25: Tempo de relaxação extrapolado até a T_K através dos modelos VFT E AM para a sílica: limite inferior de dados experimentais (a) e limite superior de dados experimentais de viscosidade (b).

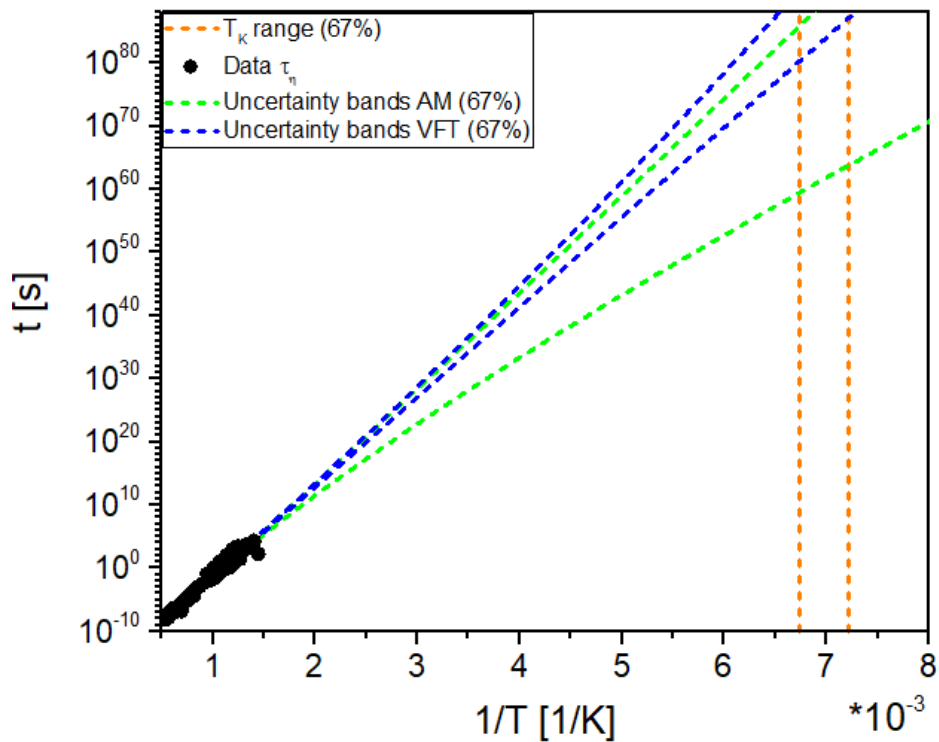


Figura 26: Tempo de relaxação extrapolado até a T_K através dos modelos VFT e AM para a germânia.

Finalmente, a Figura 26 apresenta o tempo de relaxação extrapolado até a temperatura de Kauzmann para a germânia. Assim como a sílica, a germânia é um vidro forte e esta característica deve ser um fator determinante para a análise do paradoxo. Porém, diferentemente da sílica, sua temperatura de Kauzmann está 600 K abaixo de sua T_g , logo a aferição *in situ* do fenômeno de relaxação é impossível neste caso uma vez que o limite inferior dos tempos de relaxação corresponde a 10^{58} segundos.

4.3 Estimando o tempo de cristalização em T_K

Assim como fizemos para estimar a temperatura de Kauzmann e os tempos de relaxação nesta temperatura, a extrapolação dos dados de velocidade de crescimento de cristais foram feitos a partir do método de *bootstrapping*. Também consideramos as hipóteses de $\bar{N} = 1$ sítio/m² e $\bar{N} = 1E10$ sítios/m² para o número máximo e mínimo de sítios disponíveis para nucleação estabelecidos por Müller [72]. Lembrando que quando utilizamos $N = 1$ sítio/m²

jogamos contra a hipótese da cristalização que estamos testando, uma vez que os tempos de cristalização se apresentam maiores.

4.3.1 Líquidos frágeis

A Figura 27 apresenta as taxas de crescimento de cristais experimentais para o líquido super-resfriado diopsídio obtidas por dois autores diferentes em conjunto com o modelo de deslocamento em hélice calculado. Esta figura tem o intuito de exemplificar o fenômeno do *decoupling* da taxa de crescimento de cristais característico de líquidos frágeis. Em baixas temperaturas ($T_d = 1236$ K), é notável o desacoplamento do modelo teórico em relação aos dados experimentais --- esta temperatura é conhecida como temperatura de *decoupling*. Abaixo desta temperatura, os dados experimentais seguem um comportamento arrheniano até temperaturas mais baixas.

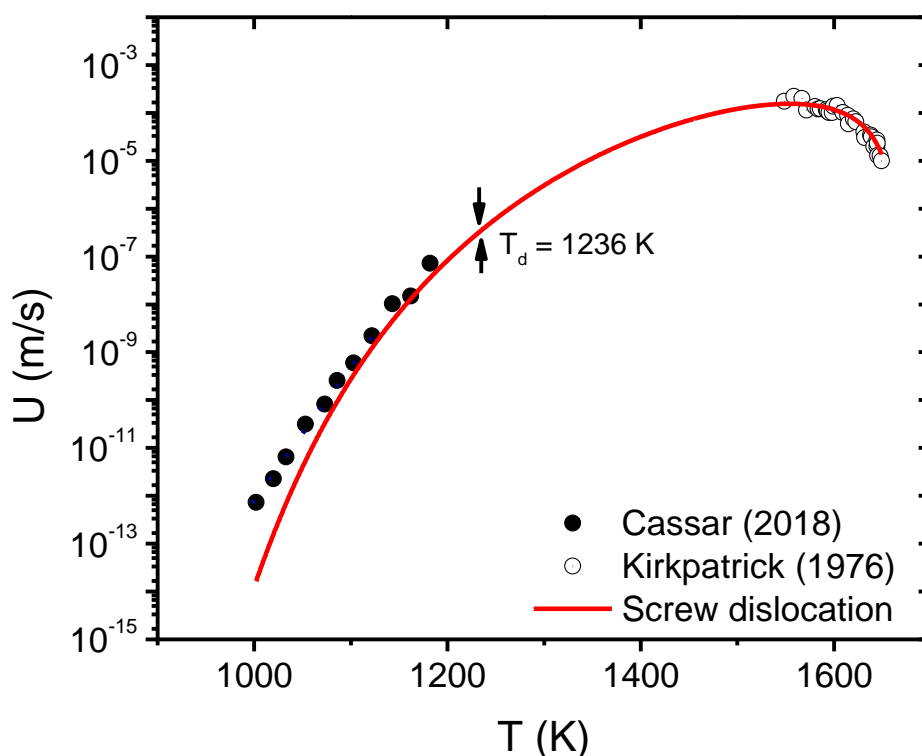


Figura 27: Velocidade de crescimento de cristais versus temperatura para o diopsídio. O gráfico apresenta dados experimental obtidos da literatura em

conjunto com o modelo de crescimento de cristais em hélice calculado para o sistema.

O gráfico da Figura 28 apresenta o tempo de cristalização para o diopsídio extrapolado até a temperatura de Kauzmann utilizando $\bar{N} = 1$ sítio/m². No limite superior de T_K , o tempo de cristalização corresponde a 10^{19} segundos. Um leitor atento logo percebe que o tempo de cristalização é inferior ao tempo de relaxação em T_K .

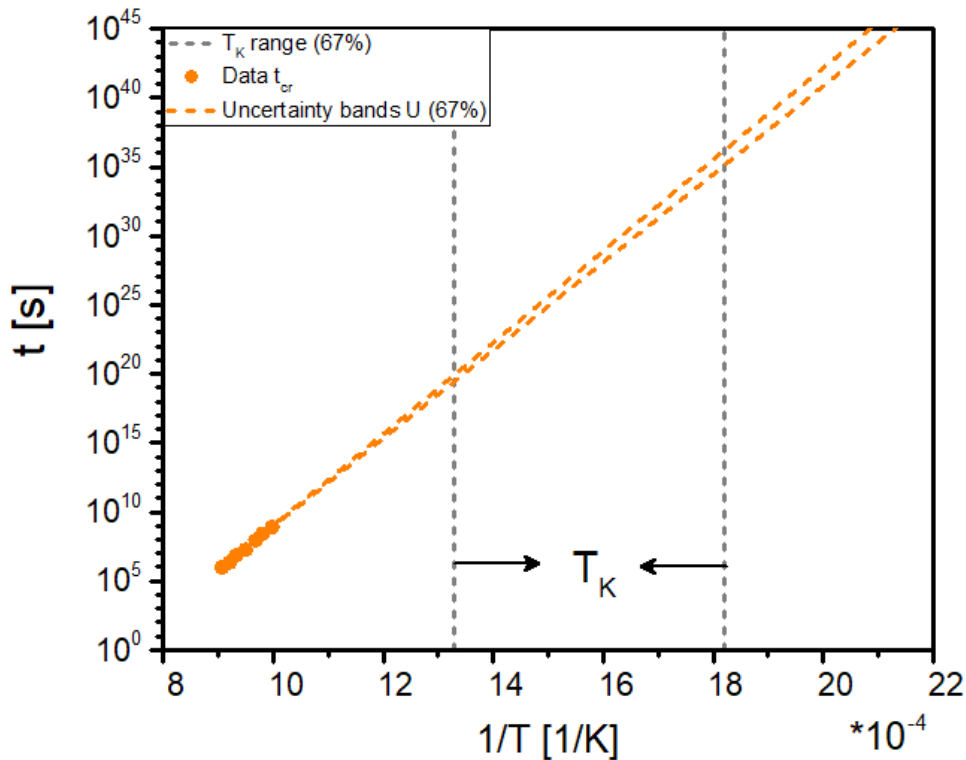


Figura 28: Tempo para cristalizar 10^{-6} da superfície do vidro de diopsídio estimada usando a equação de JMAK para nucleação superficial extrapolada até T_K .

A Figura 29 apresenta dados experimentais do tempo de cristalização para a wollastonita. Muito embora as bandas apresentem maior amplitude do que no caso do diopsídio, $t_{cr} < \tau_{relax}$ no limite superior da temperatura de Kauzmann, tal que $t_{cr, superior} = 10^{19}$ segundos, assim como para o diopsídio.

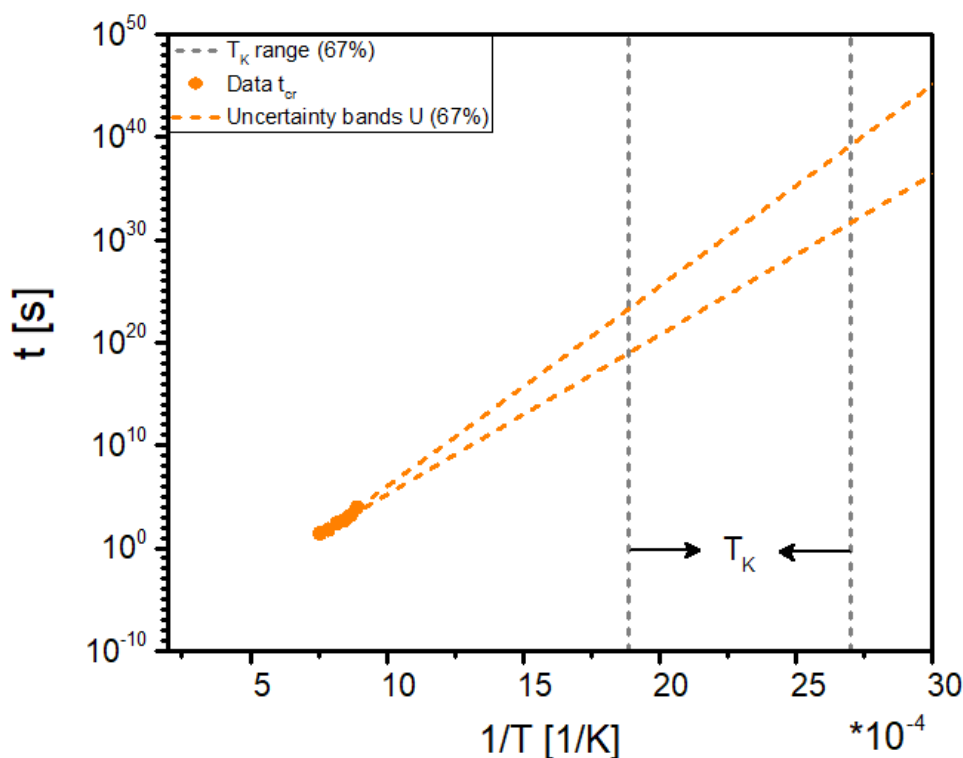


Figura 29: Tempo para cristalizar 10^{-6} da superfície de um vidro wollastonita estimada utilizando a equação de JMAK para nucleação superficial extrapolada até a T_K .

4.3.2 Líquidos fortes

A Figura 30 mostra a extrapolação do limite superior dos dados de velocidade de crescimento de cristais para a sílica utilizando $\bar{N} = 1$ sítio/m² e $\bar{N} = 1E10$ sítios/m². De acordo com a Equação 25, a diferença entre estas curvas é de 10^5 segundos na faixa de T_K . Agora, comparando com o limite inferior de dados apresentado na Figura 31, vemos que as curvas se sobrepõem, uma vez que a banda superior correspondente a $\bar{N} = 1$ sítio/m² para o limite inferior dos dados de crescimento resulta em 10^8 segundos em T_K . Enquanto o limite superior apresentado para a Figura 30 corresponde a 10^{11} segundos.

Uma diferença de cerca de 3 ordens de grandeza existe entre os dados experimentais de velocidade de crescimento de cristais existe para a sílica vítrea. Como os limites inferiores estão em torno de 10^2 a 10^4 segundos, podemos considerar também a possibilidade de medir estes valores experimentalmente. Uma possível explicação pode estar relacionada com a natureza coesiva da rede

atômica da sílica vítrea, onde pequenas alterações composicionais (na ordem 10^{-6}) podem levar a uma ruptura da rede e por conseguinte, modificar o comportamento de fenômenos cinéticos do material.

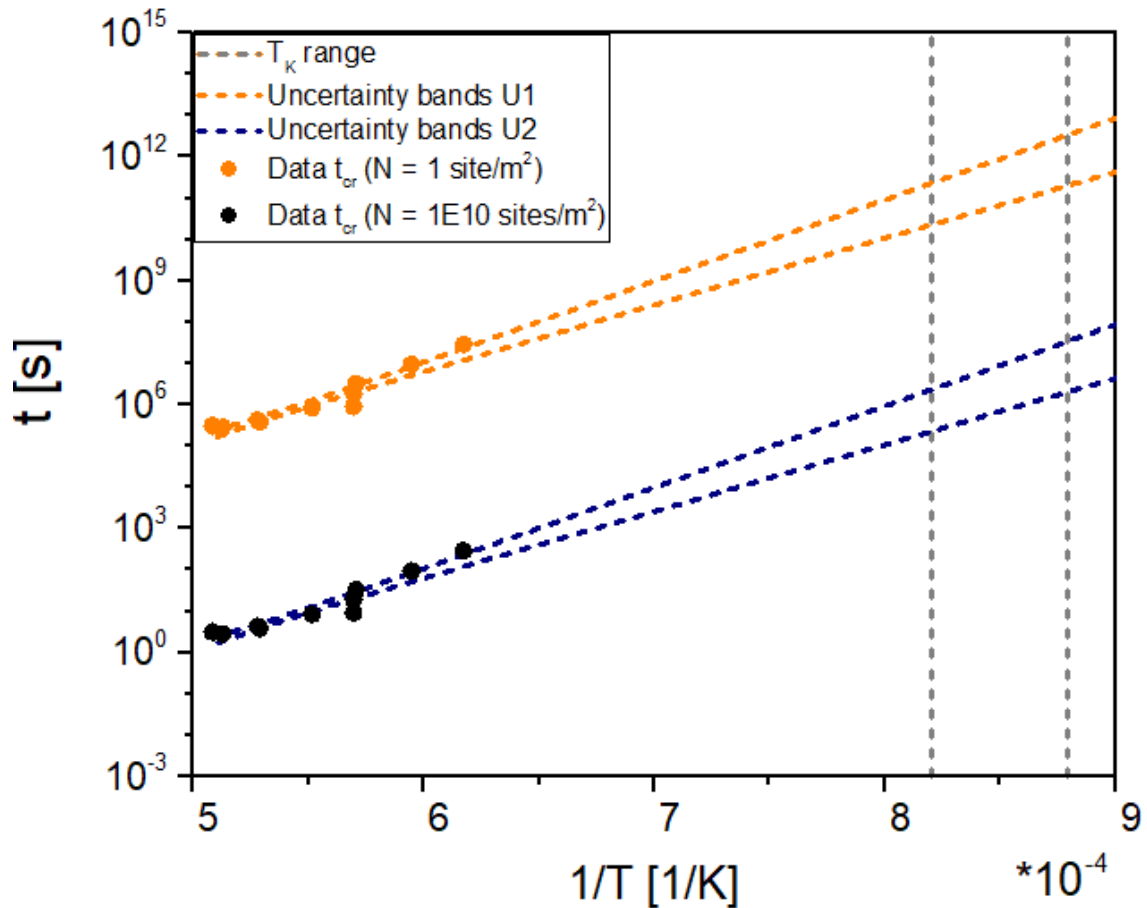


Figura 30: Tempo para cristalizar 10^{-6} da superfície de um vidro sílica estimado utilizando a equação de JMAK para nucleação superficial, correspondente ao limite superior dos dados de crescimento de cristais.

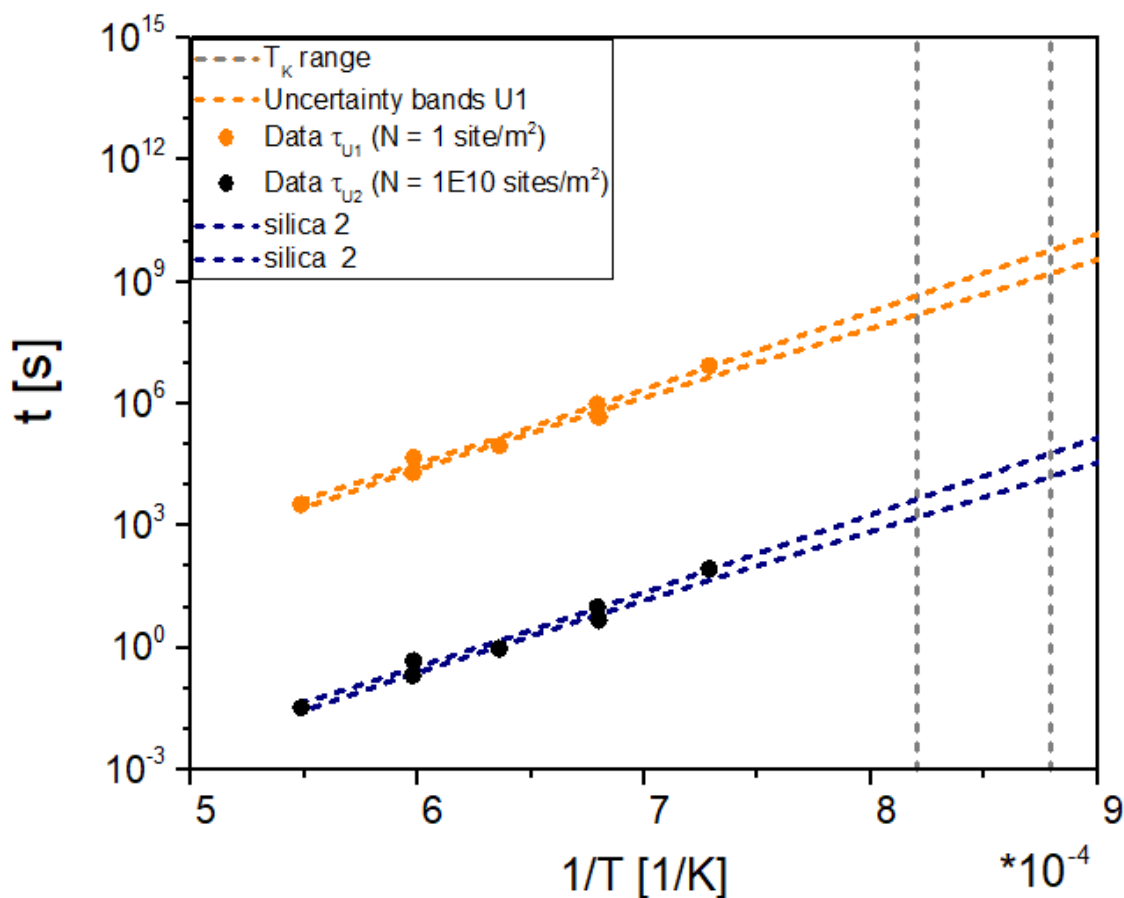


Figura 31: Tempo para cristalizar 10^{-6} da superfície de um vidro sílica estimado utilizando a equação de JMAK para nucleação superficial, correspondente ao limite inferior dos dados de crescimento de cristais.

A Figura 32 mostra a velocidade de crescimento de cristais de um vidro germânia extrapolada até a temperatura de Kauzmann. A germânia apresenta o maior *undercooling* dentre os quatro formadores de vidro aqui estudados, o que afeta diretamente as extrapolações. O tempo para cristalizar 10^{-6} da superfície da germânia próximo a T_K é da ordem de 10^{60} s. Dessa forma, temos duas situações bem diferentes em relação aos vidros fortes apresentados e diferentemente da sílica, não é possível medir *in situ* a cristalização em um vidro germânia em temperaturas tão baixas.

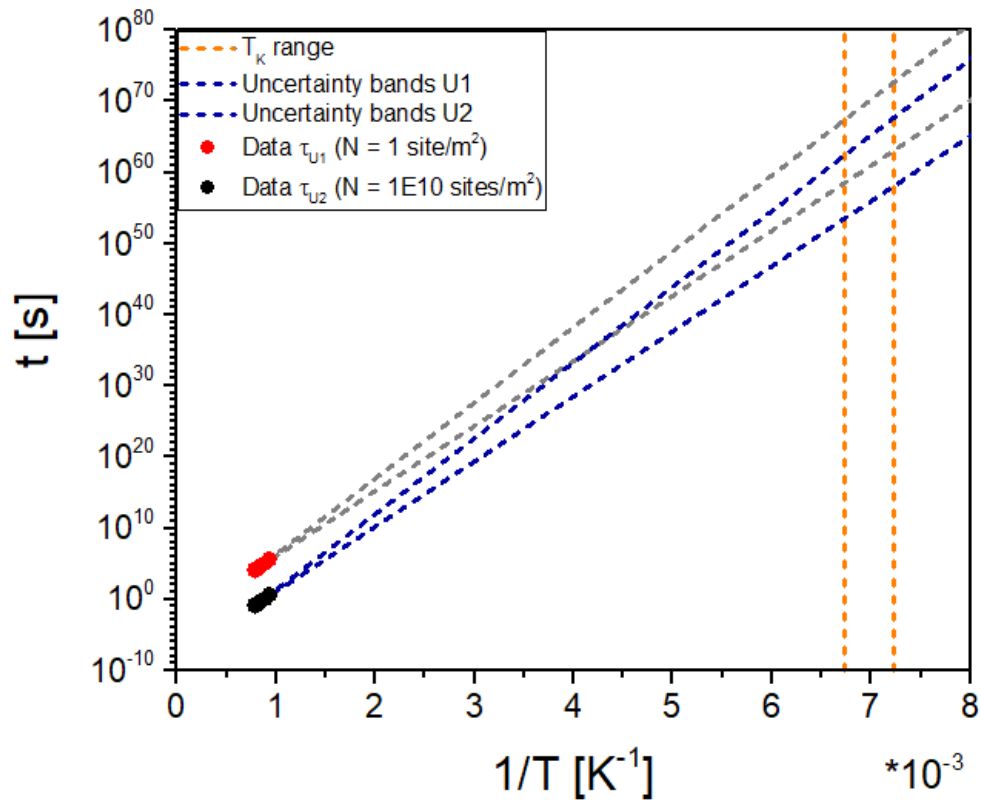


Figura 32: Tempo para cristalizar 10^{-6} da superfície de um vidro germânia estimado utilizando a equação de JMAK para nucleação superficial extrapolada até a T_K .

4.3.1 Analisando a influência do tempo de indução para crescimento de cristais

A análise anterior não levou em consideração os tempos de indução para o crescimento de cristais (T_{growth}). A Figura 33 apresenta a espessura da camada cristalina versus o tempo para uma amostra de vidro diopsídio tratada termicamente a 1053 K.

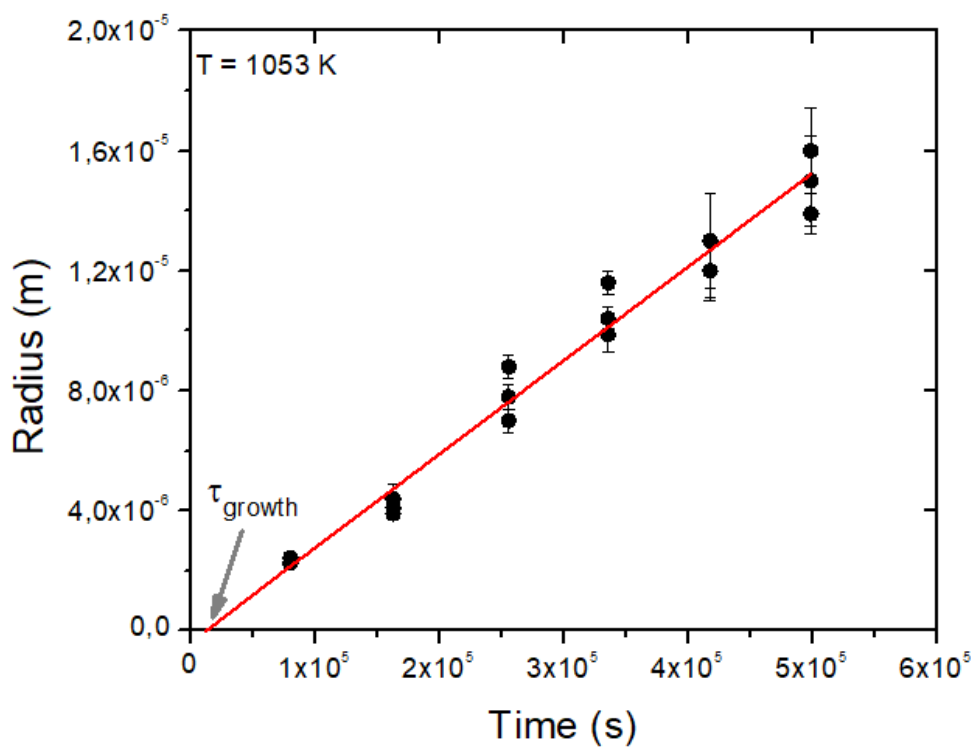


Figura 33: Espessura da camada cristalina versus tempo para um vidro diopsídio. O tempo de indução para crescimento é obtido através de regressão linear dos dados experimentais.

O T_{growth} é obtido através de regressão linear extrapolada do crescimento da camada cristalina. Há dados experimentais na literatura do crescimento da camada tanto para o diopsídio como para a wollastonita, de onde obtivemos o tempo de indução. Estes resultados são apresentados na Figura 34 em conjunto com uma regressão linear.

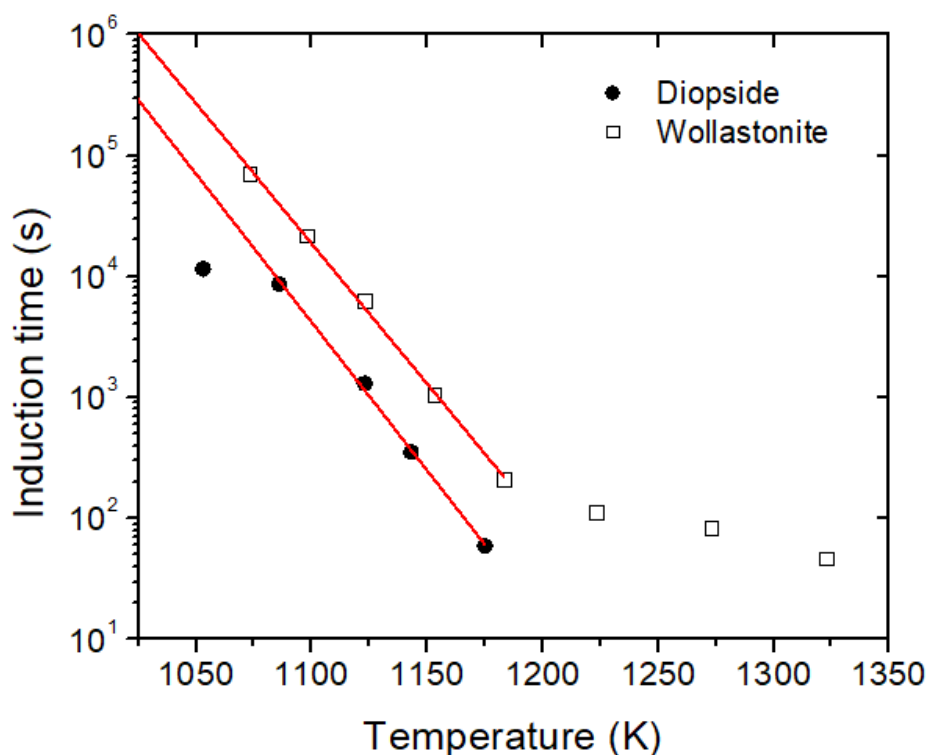


Figura 34: Tempo de indução para crescimento estimado para os vidros diopsídio e wollastonita. A linha tracejada vermelha representa a regressão linear utilizada na análise.

A Figura 34 não apresenta um comportamento claro que pode ser compreendido dos dados experimentais. Entretanto, a fim de estudar como este tempo de indução pode afetar a análise do paradoxo, uma regressão linear (equações abaixo) foi utilizada como uma estimativa da extrapolação do limite superior dos dados experimentais.

Diopsídio: $y = 30.57 - 0.024x$

Wollastonita: $y = 29.74 - 0.023x$

A introdução de um tempo de indução para o crescimento de cristais na análise foi feita através da equação de JMAK, que foi reformulada e apresentada na Equação 29.

$$a^* = 1 - \exp\left(-g\bar{N} * U^2 * (t - \tau_{growth})^2\right) \quad (28)$$

Levar em consideração o tempo de indução para o crescimento não faz diferença significativa na análise do paradoxo como apresentado na Tabela 3, uma vez que o tempo para cristalizar 10^{-6} da superfície em T_K permanecem os mesmos com ou sem T_{growth} na equação. Porém, o tempo de indução para o crescimento de cristais é um tópico usualmente esquecido ou pouco explorado na comunidade de ciência fundamental dos vidros e Uma análise mais profunda acerca deste tópico de pesquisa é necessária.

Tabela 3: Comparação entre os tempos de cristalização para o diopsídio e wollastonita, considerando o tempo de indução para crescimento de cristais.

	Tempo para cristalizar 10⁻⁴ % sem T_{growth} em T_K	Tempo para cristalizar 10⁻⁴ % com T_{growth} at T_K
Diopsídio	1,5 * 10 ¹⁹ s	1,5 * 10 ¹⁹ s
Wollastonita	2,5 * 10 ²⁷ s	2,5 * 10 ²⁷ s

4.4 Analisando o paradoxo

A hipótese testada nesta dissertação é a de que qualquer líquido super-resfriado deve cristalizar antes de atingir a Temperatura de Kauzmann, em uma temperatura conhecida como *temperatura espinoidal* “cinética”, T_{KS} . Se esta hipótese estiver correta, o paradoxo é negado uma vez que não deverá existir um líquido super-resfriado abaixo de T_K e a crise entrópica é evitada. O tempo de cristalização das figuras a seguir foi calculado utilizando $\bar{N} = 1$ sítio/m².

4.4.1 Líquidos frágeis

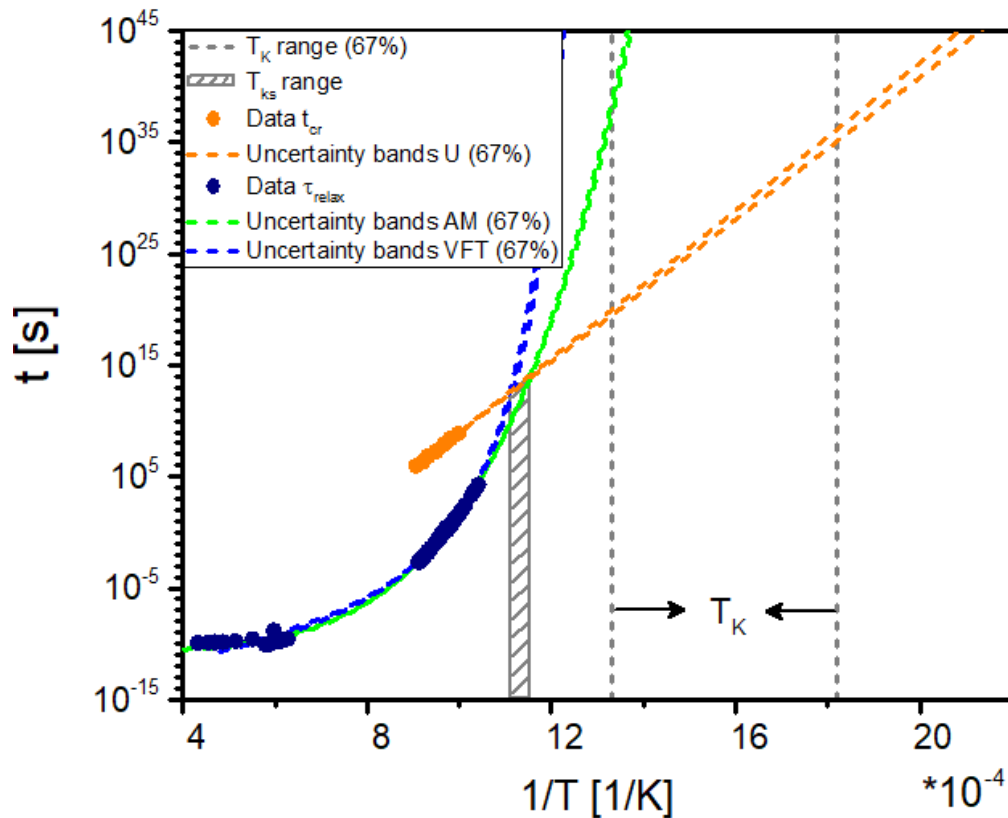


Figura 35: Análise do paradoxo de Kauzmann para o sistema diopsídio. As curvas em azul e verde representam a extrapolação dos tempos de relaxação, enquanto as retas laranjas representam o tempo de cristalização extrapolado.

A Figura 35 apresenta o resumo da solução do Paradoxo de Kauzmann através da rota cristalização-relaxação. É evidente que esta substância deveria cristalizar muito antes de relaxar na temperatura de Kauzmann. São aproximadamente 20 ordens de magnitude de diferença entre o tempo para cristalizar 0.0001% da superfície de um LSR e o tempo de relaxação no limite superior de T_K . Logo, para o diopsídio, o paradoxo é certamente negado.

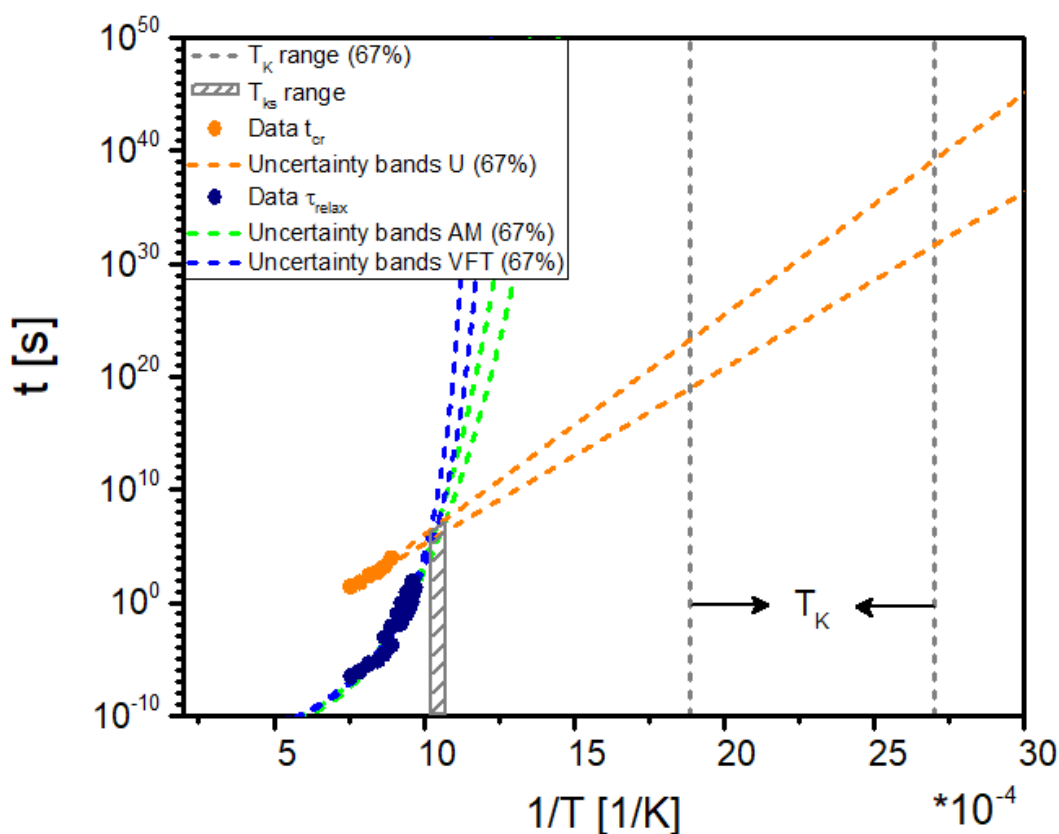


Figura 36: Análise do paradoxo de Kauzmann para o sistema wollastonita. As curvas em azul e verde representam a extrapolação dos tempos de relaxação, enquanto as retas laranjas representam o tempo de cristalização extrapolado.

Conforme apresentado na Figura 36, o paradoxo também é negado para a wollastonita. O LSR cristaliza muito antes de relaxar em T_K , evitando a crise da entropia. Ainda, levando-se em consideração as condições que jogam contra nossa hipótese para a solução do paradoxo, nossos resultados são ainda mais seguros.

4.4.2 Líquidos fortes

A sílica diverge dos resultados anteriores. Sua temperatura de Kauzmann é muito mais próxima à T_g , logo as extrapolações são menos incertas. Outro fator que deve ser levado em consideração é que neste sistema, nós analisamos tanto a maior viscosidade conjuntamente com a menor taxa de crescimento de cristais, que corresponde a um vidro de sílica com baixa

concentração de impurezas; e também a de menor viscosidade com a maior taxa de crescimento, que joga contra a hipótese que estamos testando.

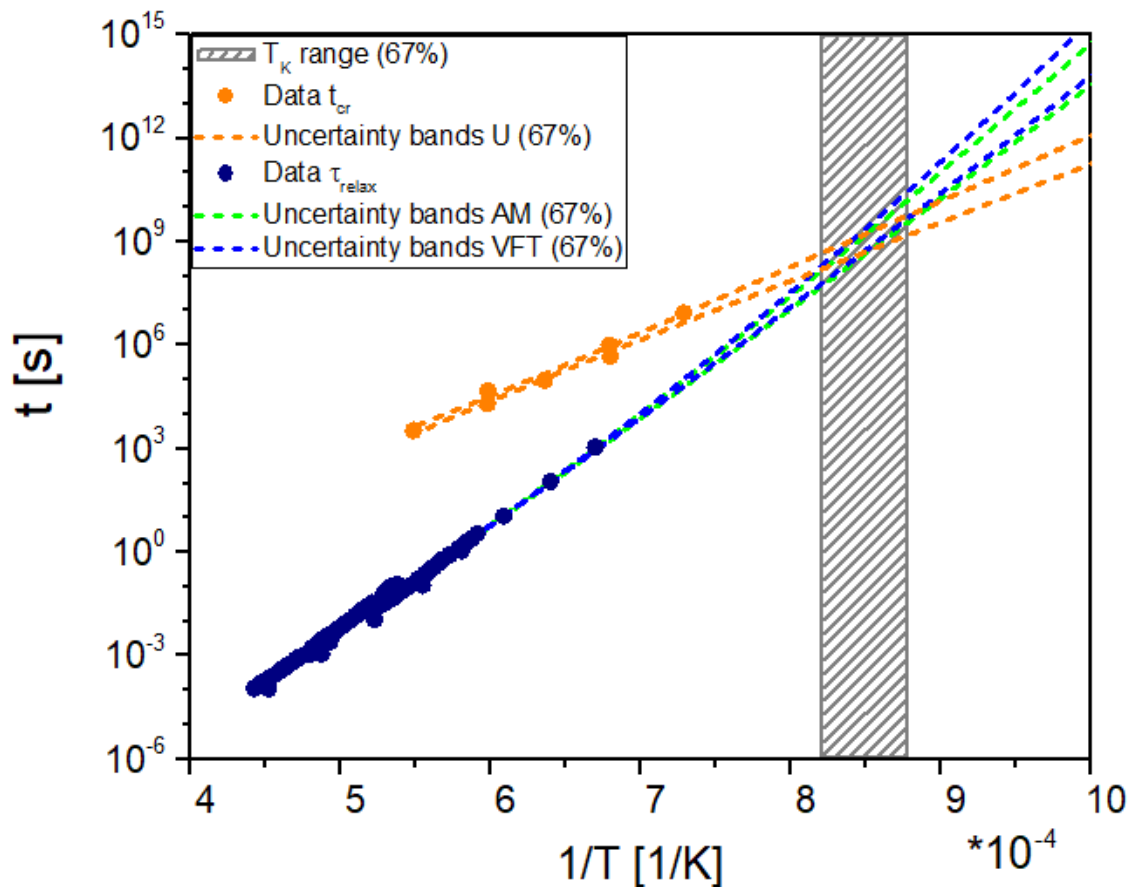


Figura 37: Análise do paradoxo de Kauzmann para o sistema sílica, combinando dados de menor taxa de crescimento de cristais com maior viscosidade. As curvas em azul e verde representam a extrapolação dos tempos de relaxação, enquanto as retas laranjas representam o tempo de cristalização extrapolado. Neste caso, a região hachurada corresponde a faixa de T_K , que coincide com a faixa de T_{ks}

A Figura 37 apresenta a solução ao paradoxo para a sílica levando em consideração a menor taxa de crescimento de cristais com a maior viscosidade, portanto, uma sílica vítrea mais pura. Neste caso, o LSR cristaliza na faixa da temperatura de Kauzmann, de forma que não existe um líquido abaixo desta temperatura e a crise entrópica prevista por Kauzmann é evitada. Assim, é pouco provável que esta sílica vítrea atinja o estado paradoxal que estamos

investigando em T_K , dada as condições contrárias à nossa hipótese a qual submetemos a análise.

Agora, quando invertemos os parâmetros de viscosidade e crescimento de cristais (sílica mais impura) obtivemos outro resultado: o sistema relaxa mais rapidamente do que cristaliza em T_K , como apresentado na Figura 38. São cerca de 6 ordens de grandeza entre o tempo de cristalização e o tempo de relaxação no limite superior da temperatura de Kauzmann. Esta sílica vítrea apresenta uma rede vítrea descontínua, com mais oxigênios não-ponteantes, que impacta significativamente suas propriedades cinéticas. E neste caso, o resultado não se altera quando consideramos um valor de $\bar{N} = 1E10$ sítios/m².

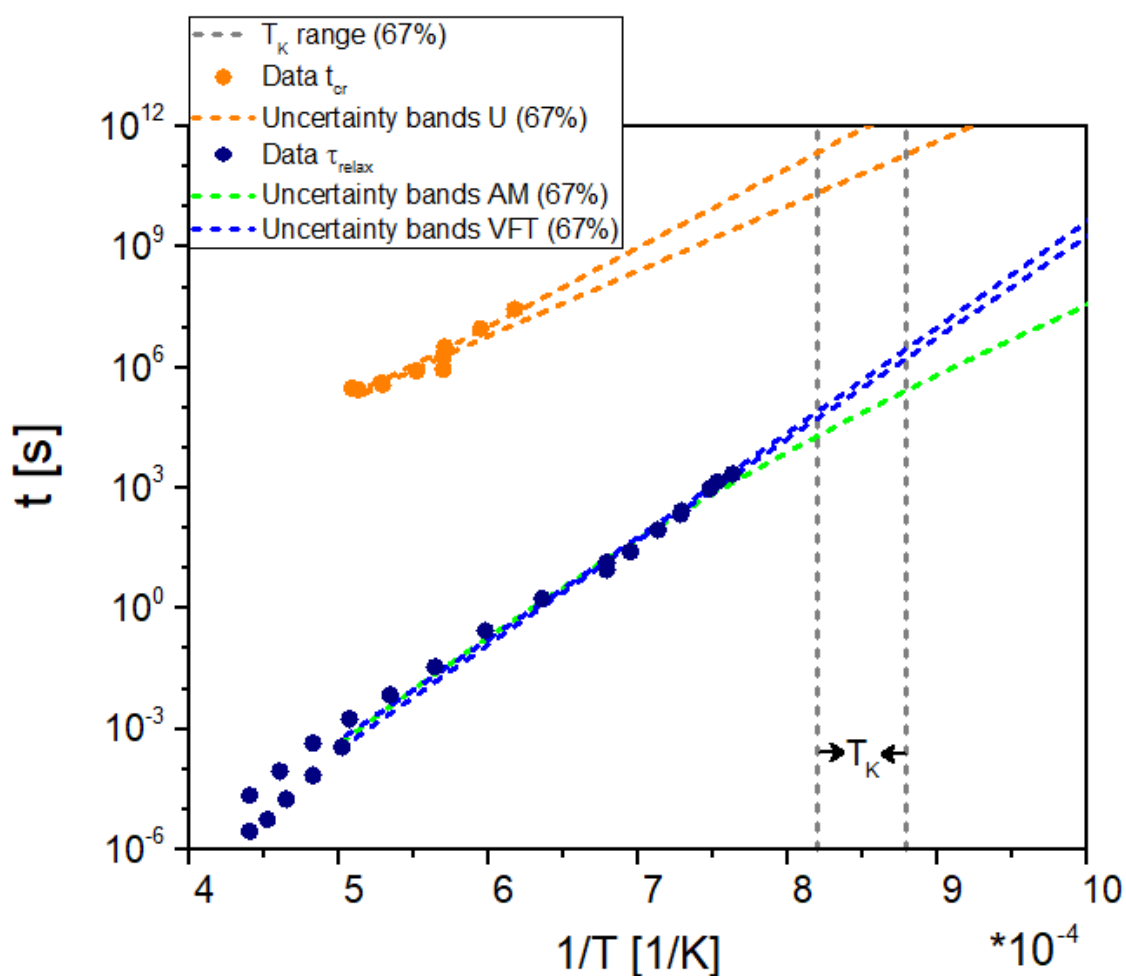


Figura 38: Análise do paradoxo de Kauzmann para um formador de vidro do sistema sílica, combinando dados de maior taxa de crescimento de cristais com menor viscosidade. As curvas em azul e verde representam a extrapolação dos

tempos de relaxação, enquanto as retas laranjas representam o tempo de cristalização extrapolado.

Deve-se levar em consideração que, em ambos os casos, nós não estamos lidando com o melhor cenário possível: que seria para cinéticas de viscosidade e crescimento de cristais medidas em um mesmo vidro sílica, produzido no mesmo *batch*. Portanto, fica difícil argumentar contra ou a favor do paradoxo no caso da sílica, uma vez que o mesmo não impossibilita a existência de um líquido super-resfriado abaixo de T_K . Porém, é interessante notar que para este sistema a temperatura de Kauzmann (limite superior!) é tão próxima à T_g que talvez seja possível determinar novos dados experimentais de cristalização e relaxação abaixo de T_g (e utilizando amostras de um mesmo *batch*), de forma a esclarecer este resultado para a sílica vítrea.

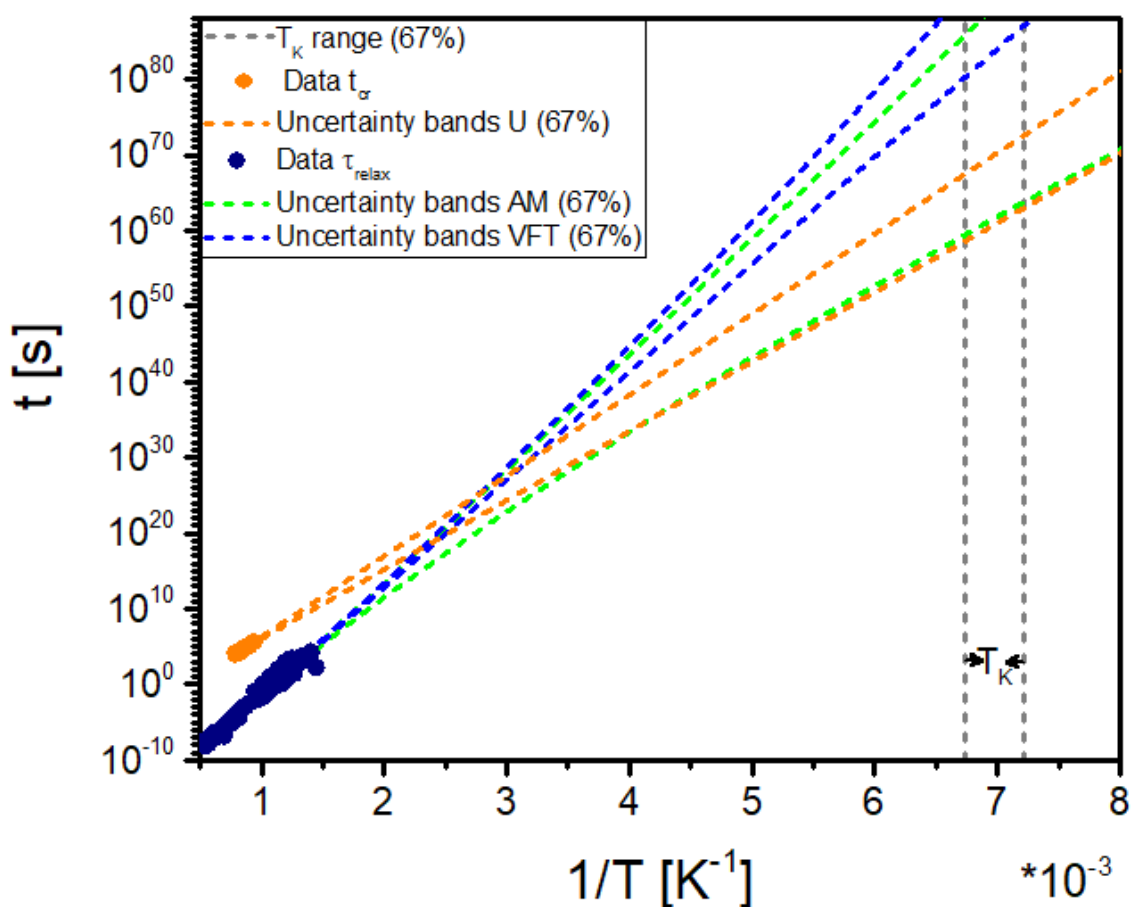


Figura 39: Análise do paradoxo de Kauzmann para a germânia. As curvas em azul e verde representam a extrapolação dos tempos de relaxação, enquanto as retas laranjas representam o tempo de cristalização extrapolado.

Por fim, a Figura 39 introduz a possível solução ao paradoxo para a germânia, com um resultado similar à sílica. Podemos observar que as curvas extrapoladas dos tempos de cristalização permanecem dentro do intervalo das bandas de incerteza do modelo VFT. O resultado permanece o mesmo para $\bar{N} = 1E10$ sítios/m².

Porém, o resultado pode ser alterado se quaisquer das bandas mudarem dada a condições impostas a esta análise. Por exemplo, devido ao modo como foi estimada, a verdadeira T_K da germânia é provavelmente mais baixa e também à sua proximidade com o zero absoluto onde a extrapolação de $C_{p,liq}$ deve divergir de um comportamento linear. Ademais, a relaxação estrutural é mais longa do que o tempo de relaxação de cisalhamento que calculamos. Estas duas

condições podem levar a uma conclusão diferente para a germânia. Deve-se ter em mente que perdurar-se sobre este âmbito de suposições é arriscado, e, portanto, por enquanto, uma conclusão definitiva para a germânia não é possível.

Este resultado incita a questão do porquê as cinéticas de relaxação e cristalização de líquidos fortes se comportam desta maneira quando extrapoladas até temperaturas tão baixas. Nossa primeira hipótese, assim que observamos o comportamento da sílica, foi de que a proximidade entre as temperaturas de Kauzmann e de transição vítrea poderia acarretar de alguma forma na análise do paradoxo, uma vez que as extrapolações são menores e mais seguras por se tratar de um formador de vidro forte. A viscosidade extrapolada para baixas temperaturas de um vidro forte segue comportamento arrheniano, enquanto a de um frágil segue comportamento super-arrheniano, logo o primeiro tende a apresentar valores mais baixos de viscosidade. Porém, a análise da germânia refuta a hipótese, uma vez que agora a diferença entre T_K e T_g é a maior dentre os quatro sistemas estudados. A similaridade entre a sílica e a germânia permanece no fato de que ambos são líquidos fortes de forma que sua viscosidade apresenta um comportamento linear com a temperatura e ambos têm uma estrutura molecular bem coesa, onde qualquer impureza pode levar a uma ruptura da rede, que por sua vez leva a alterações nas cinéticas de cristalização e relaxação.

No que diz respeito aos dois líquidos frágeis aqui estudados, eles cristalizam bem antes de atingirem a temperatura de Kauzmann devido ao super-arrheniano dos tempos de relaxação abaixo da T_g . Este achado corrobora as conclusões das refs. [45–51] em seus estudos com outras substâncias usando diferentes abordagens, porém todas utilizando a rota da cristalização: o paradoxo de Kauzmann é evitado, pois esses líquidos cristalizam antes de atingir a T_K .

Em relação aos líquidos fortes, um mistério permanece para a germânia e a sílica, se estes podem ou não atingir as respectivas temperaturas de Kauzmann. Avanços em simulações de dinâmica molecular, como as apresentadas por Rino e colaboradores [50,51], talvez possam levar a uma solução mais conclusiva para estes sistemas, uma vez que eles têm sido

extensivamente estudados em dinâmica molecular e já existem potenciais precisos para ambas. No momento, especulamos que a sílica e a germânia talvez possam satisfazer a solução de cristalização devido aos seguintes efeitos combinados: i) relaxação estrutural sendo mais lenta do que a relaxação de cisalhamento aqui utilizado; ii) o modelo AM fornece um limite inferior absoluto para viscosidade e tempos de relaxação; iii) teremos um tempo de cristalização muito mais curto se um valor mais alto de N for considerado, e iv) a temperatura de Kauzmann é mais baixa que a atual devido à não-linearidade do calor específico do líquido em temperaturas mais baixas. No entanto, ressaltamos que devido às extrapolações extremas necessárias ao estudo desses materiais, a situação na T_K ainda não é clara para esses dois líquidos fortes.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, extrapolamos dados cinéticos obtidos acima da faixa de T_g até baixas temperaturas, inacessíveis, com rigor estatístico. Essas extrapolações forneceram uma estimativa bem fundamentada dos tempos de relaxação e cristalização de quatro sistemas, esclarecendo a dinâmica de líquidos formadores de vidros em temperaturas muito baixas.

Os dois líquidos frágeis estudados aqui – diopsídio e wollastonita – cristalizam antes de relaxar em baixas temperaturas, muito antes de atingirem T_K , evitando assim a crise entrópica prevista por Kauzmann. Nossos resultados corroboram as conclusões de estudos anteriores, que usaram outras abordagens e diferentes líquidos frágeis.

No entanto, nossas investigações para vidros fortes foram inconclusivas. Com um vidro de sílica impuro, o paradoxo permanece, pois os tempos de cristalização em T_K são várias ordens de magnitude maiores do que os tempos de relaxação. Por outro lado, as estimativas para uma sílica de alta pureza mostraram que os tempos de cristalização são semelhantes aos tempos de relaxação em T_K , portanto, extrapolações para temperaturas ainda mais baixas indicam que o LSR não pode existir abaixo de T_K , e o paradoxo de Kauzmann é negado. É interessante que uma confirmação desses resultados poderia possivelmente ser obtida medindo-se experimentalmente a cinética de relaxação e cristalização em uma sílica impura logo abaixo da T_g . Esta estratégia pode ser possível devido ao fato de que a faixa prevista de temperatura de Kauzmann (limite superior) e a T_g experimental serem próximas. Finalmente, o segundo vidro forte, germânia, também rendeu um resultado inconclusivo, pois em T_K suas bandas de tempo de cristalização estão entre as curvas de tempos de relaxação.

6 TRABALHOS FUTUROS

Esses resultados avançam o conhecimento existente sobre a dinâmica de líquidos formadores de vidro super-resfriados. O procedimento que usamos aqui para analisar o paradoxo poderá incitar outros pesquisadores a conduzir avaliações semelhantes com diferentes líquidos fortes para uma solução definitiva para este problema resiliente na ciência do vidro.

A aferição das propriedades cinéticas de sílica vítrea sub- T_g se apresenta como uma possibilidade para uma resolução definitiva ao paradoxo. Da mesma forma, avanços computacionais podem abrir novas fronteiras no que diz respeito às extrapolações sub- T_g .

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.K. Varshneya, *Fundamentals of inorganic glasses*, 2nd ed., Society of Glass Technology, Sheffield, 2006.
- [2] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *J. Non. Cryst. Solids.* 471 (2017) 490–495. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019.
- [3] J.W.P. Schmelzer, I.S. Gutzow, *Glass transition*, 2010.
- [4] J.C. Maxwell, IV. On the dynamical theory of gases, *Philos. Trans. R. Soc. London.* 157 (1867) 49–88. doi:10.1098/rstl.1867.0004.
- [5] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2005.
- [6] W. Kauzmann, The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures, *Chem. Rev.* 43 (1948) 219–256. doi:10.1021/cr60135a002.
- [7] J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio, Nature of the Glass Transition and the Glassy State, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 373–383. doi:10.1063/1.1744141.
- [8] F.H. Stillinger, Supercooled liquids, glass transitions, and the Kauzmann paradox, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 7818–7825. doi:10.1063/1.454295.
- [9] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, Supercooled liquids and the glass transition, *Nature.* 410 (2001) 259–267.
- [10] J.C. Mauro, Y. Yue, A.J. Ellison, P.K. Gupta, D.C. Allan, Viscosity of glass-forming liquids, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 106 (2009) 19780–19784. doi:10.1073/pnas.0911705106.
- [11] J.D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez, *Springer Handbook of Glass*, Springer International Publishing, Cham, 2019. doi:10.1007/978-3-319-93728-1.
- [12] The Editors of *Encyclopaedia Britannica*, Glass, *Encycl. Br.* (n.d.). <https://www.britannica.com/technology/glass> (accessed August 11, 2020).
- [13] E.D. Zanotto, Do cathedral glasses flow?, *Am. J. Phys.* 66 (1998) 392–395. doi:10.1119/1.19026.
- [14] P.K. Gupta, Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids, *J. Non. Cryst. Solids.* 195 (1996) 158–164. doi:10.1016/0022-3093(95)00502-1.
- [15] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, Response to comment on “The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate,” *J. Non. Cryst. Solids.* 502 (2018)

- 251–252. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.040.
- [16] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851. doi:10.1021/ja01349a006.
- [17] A. Smekal, On the structure of glass, *J. Soc. Glas. Technol.* (1951).
- [18] K.-H. Sun, Fundamental condition of glass formation, *J. Am. Ceram. Soc.* 30 (1947) 277–281. doi:10.1111/j.1151-2916.1947.tb19654.x.
- [19] H. Rawson, *Inorganic glass-forming systems*, London: Academic press, 1967.
- [20] E.D. Zanotto, F.A.B. Coutinho, How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table?, *J. Non. Cryst. Solids.* 347 (2004) 285–288. doi:https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.081.
- [21] I.S. Gutzow, J.W.P. Schmelzer, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*, Springer, London, 2013.
- [22] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer, Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 2681–2714. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.074.
- [23] M.C. Weinberg, D.P. Birnie, V.A. Shneidman, Crystallization kinetics and the JMAK equation, *J. Non. Cryst. Solids.* 219 (1997) 89–99. doi:10.1016/S0022-3093(97)00261-5.
- [24] I. Newton, T. Leseur, F. Jacquier, *Philosophiae naturalis principia mathematica*, G. Brookman, 1833. <https://books.google.com.br/books?id=v5Wbj3XijWsC>.
- [25] G. Stoke, On the effect of internal friction of fluids on the motion of pendulums, *trans. cam. phil. soc.* 9, 8-106 (1851); *mathematics and physics papers*, vol. 3, (1901).
- [26] E.C. Bingham, *An Investigation of the Laws of Plastic Flow*, U.S. Government Printing Office, 1917. <https://books.google.com.br/books?id=0EhpNVCVShUC>.
- [27] F. A. Morgan, *Understanding Rheology*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 2001.
- [28] S. Arrhenius, Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte, *Zeitschrift Für Phys.*

- Chemie. 4U (1889) 96–116. doi:doi:10.1515/zpch-1889-0408.
- [29] H. Vogel, Das temperatureabhängigketsgesetz der viskosität von flüssigkeiten, *Phys. Zeitschrift*. 22 (1921) 645–646.
- [30] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339–355. doi:10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x.
- [31] G. Tammann, *Der glaszustand*, L. Voss, 1933.
- [32] Q. Zheng, J.C. Mauro, Viscosity of glass-forming systems, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 6–25. doi:10.1111/jace.14678.
- [33] G.W. Scherer, Editorial Comments on a Paper by Gordon S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1060–1062. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb05537.x.
- [34] I. Avramov, A. Milchev, Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems, *J. Non. Cryst. Solids*. 104 (1988) 253–260. doi:10.1016/0022-3093(88)90396-1.
- [35] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, S.W. Martin, Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 3113–3157. doi:10.1063/1.1286035.
- [36] K. Doss, C.J. Wilkinson, Y. Yang, K.H. Lee, L. Huang, J.C. Mauro, Maxwell relaxation time for nonexponential α -relaxation phenomena in glassy systems, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 3590–3599. doi:10.1111/jace.17051.
- [37] K.L. Ngai, *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*, Springer New York, New York, NY, 2011. doi:10.1007/978-1-4419-7649-9.
- [38] R. Kohlrausch, Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche, *Ann. Der Phys. Und Chemie*. 167 (1854) 56–82. doi:10.1002/andp.18541670103.
- [39] D.R. Uhlmann, N.J. Kreidl, *Viscosity And Relaxation*, Elsevier, 1986.
- [40] R.F. Lancelotti, D.R. Cassar, M. Nalin, O. Peitl, E.D. Zanotto, Is the structural relaxation of glasses controlled by equilibrium shear viscosity?, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 2066–2076. doi:10.1111/jace.17622.
- [41] W.V. Quine, *The Ways of Paradox and Other Essays*, Random House,

- 1966.
- [42] W.G. Lycan, What, exactly, is a paradox?, *Analysis*. 70 (2010) 615–622. doi:10.1093/analys/anq069.
- [43] C.A. Angell, J. Donnelly, Mechanical collapse vs ideal glass formation in slowly vitrified solutions: A plausibility test, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4560–4563. doi:10.1063/1.434597.
- [44] P. Richet, Thermochemical Properties of Silicate Glasses and Liquids: A Review, *Rev. Geophys.* 24 (1986) 1–25.
- [45] H. Tanaka, Possible resolution of the Kauzmann paradox in supercooled liquids, *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* 68 (2003) 8. doi:10.1103/PhysRevE.68.011505.
- [46] Y.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, A. V. Granato, D.M. Joncich, S. V. Khonik, A.M. Khoviv, Relaxation of a metallic glass to the metastable equilibrium: Evidence for the existence of the Kauzmann pseudocritical temperature, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012). doi:10.1063/1.4705407.
- [47] A. Cavagna, A. Attanasi, J. Lorenzana, Viscoelasticity and metastability limit in supercooled liquids, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.95.115702.
- [48] I. Saika-Voivod, R.K. Bowles, P.H. Poole, Crystal nucleation in a supercooled liquid with glassy dynamics, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.103.225701.
- [49] E.D. Zanotto, D.R. Cassar, The race within supercooled liquids - Relaxation versus crystallization, *J. Chem. Phys.* 149 (2018). doi:10.1063/1.5034091.
- [50] J.P. Rino, S.C.C. Prado, E.D. Zanotto, The race between relaxation and nucleation in supercooled liquid and glassy BaS – A molecular dynamics study, *Comput. Mater. Sci.* 192 (2021) 110417. doi:https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110417.
- [51] L. Separdar, J.P. Rino, E.D. Zanotto, Relaxation, crystal nucleation, kinetic spinodal and Kauzmann temperature in supercooled zinc selenide, *Comput. Mater. Sci.* 193 (2021) 110421. doi:https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110421.
- [52] P. Richet, R.A. Robie, B.S. Hemingway, Low-temperature heat capacity of

- diopside glass ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$): A calorimetric test of the configurational-entropy theory applied to the viscosity of liquid silicates, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 50 (1986) 1521–1533. doi:10.1016/0016-7037(86)90326-1.
- [53] I. Kansal, A. Goel, D.U. Tulyaganov, M.J. Pascual, H.Y. Lee, H.W. Kim, J.M.F. Ferreira, Diopside ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$)-fluorapatite ($9\text{CaO}\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaF}_2$) glass-ceramics: Potential materials for bone tissue engineering, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 16247–16256. doi:10.1039/c1jm11876e.
- [54] K.M. Krupka, R.A. Robie, B.S. Hemingway, D.M. Kerrick, J. Ito, Low-temperature heat capacities and derived thermodynamic properties of anthophyllite, diopside, enstatite, bronzite, and wollastonite, *Am. Mineral.* 70 (1985) 249–260.
- [55] D.R. Cassar, A.M. Rodrigues, M.L.F. Nascimento, E.D. Zanotto, The diffusion coefficient controlling crystal growth in a silicate glass-former, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 9 (2018) 373–382. doi:10.1111/ijag.12319.
- [56] G. Urbain, Y. Bottinga, P. Richet, Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46 (1982) 1061–1072. doi:10.1016/0016-7037(82)90059-X.
- [57] A. Sipp, Y. Bottinga, P. Richet, New high viscosity data for 3D network liquids and new correlations between old parameters, 288 (2001) 166–174.
- [58] R.J. Kirkpatrick, G.R. Robinson, J.F. Hays, Kinetics of crystal growth from silicate melts: Anorthite and diopside, *J. Geophys. Res.* 81 (1976) 5715–5720. doi:10.1029/JB081i032p05715.
- [59] P. Richet, Y. Bottinga, Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous SiO_2 , $\text{NaAlSi}_n\text{O}_{2n+2}$ and KAlSi_3O_8 , *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48 (1984) 453–470. doi:10.1016/0016-7037(84)90274-6.
- [60] V.K. Varshal, O.V. Mazurin, On the Role of Complexes in Oxide Glass-Forming Melts, *Fiz. i Chim. Stekla.* 1 (1975) 80–86.
- [61] J.O. Bockris, D.C. Lowe, H.W. Melville, Viscosity and the structure of molten silicates, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 226 (1954) 423–435. doi:10.1098/rspa.1954.0266.

- [62] L. Gránásy, T. Wang, P.F. James, Kinetics of wollastonite nucleation in CaO-SiO₂ glass, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 7317–7326. doi:10.1063/1.476150.
- [63] M.L.F. Nascimento, E.D. Zanotto, Diffusion processes in vitreous silica revisited, *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.* 48 (2007) 201–217.
- [64] P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J.P. Petitet, C. Tequi, Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO₂: drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46 (1982) 2639–2658. doi:10.1016/0016-7037(82)90383-0.
- [65] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Wiley, 1995. doi:10.1002/9783527619825.
- [66] P. Richet, GeO₂ vs SiO₂: Glass transitions and thermodynamic properties of polymorphs, *Phys. Chem. Miner.* 17 (1990) 79–88. doi:10.1007/BF00209228.
- [67] P.J. Vergano, Crystallization and melting kinetics of germanium dioxide, 1969. <http://hdl.handle.net/1721.1/13272>.
- [68] E.H. Fontana, W.A. Plummer, A Study of viscosity-temperature relationships in the GeO₂ and SiO₂ systems, *Phys. Chem. Glas.* 7 (1966) 139–146.
- [69] D.B. Dingwell, R. Knochc, S.L. Webb, A Volume Temperature Relationship for Liquid GeO₂ and some Geophysically Relevant Derived Parameters for Network Liquids, (1993). doi:10.1007/BF00203184.
- [70] E.F. Riebling, Structure of Molten Oxides. I. Viscosity of GeO₂, and Binary Germanates Containing Li₂O, Na₂O, K₂O, and Rb₂O, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1889–1895. doi:10.1063/1.1734549.
- [71] M. Luis Ferreira Nascimento, C. Aparicio, Viscosity of strong and fragile glass-forming liquids investigated by means of principal component analysis, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 104–110. doi:10.1016/j.jpcs.2006.09.013.
- [72] R. Müller, E.D. Zanotto, V.M. Fokin, Surface crystallization of silicate

glasses: Nucleation sites and kinetics, *J. Non. Cryst. Solids*. 274 (2000) 208–231. doi:10.1016/S0022-3093(00)00214-3.