

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

PROCESSOS DIFUSIONAIS, CRISTALIZAÇÃO E ESCOAMENTO VISCOSO  
EM DISSILICATO DE BÁRIO VÍTREO

Alisson Mendes Rodrigues

São Carlos – SP  
2014



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

**PROCESSOS DIFUSIONAIS, CRISTALIZAÇÃO E ESCOAMENTO VISCOSO**  
**EM DISSILICATO DE BÁRIO VÍTREO**

Alisson Mendes Rodrigues

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

Orientador: Dr. Edgar Dutra Zanotto

Agência financiadora: CAPES

São Carlos – SP

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

R696pd Rodrigues, Alisson Mendes.  
Processos difusionais, cristalização e escoamento  
viscoso em dissilicato de bário vítreo / Alisson Mendes  
Rodrigues. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
136 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2014.

1. Vidro. 2. Cristalização. 3. Cristais - crescimento. 4.  
Nucleação. 5. Viscosidade. 6. Calor específico. I. Título.

CDD: 620.144 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

À Deus!

À minha família!

Aos Amigos!

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pelo PPGEM/IFMA (2010)

Graduado em Química Licenciatura pela UEMA (2008)

Técnico em Química Aplicada a Metalurgia pelo CETECMA (2006)

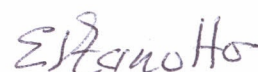
“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
ALISSON MENDES RODRIGUES

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 24 DE ABRIL DE 2014

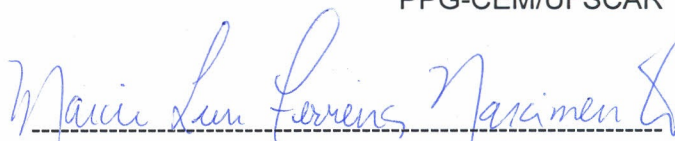
BANCA EXAMINADORA:



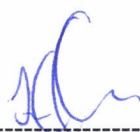
-----  
PROF. DR. EDGAR DUTRA ZANOTTO  
PPG-CEM/UFSCAR  
ORIENTADOR



-----  
PROF. DR. ROBERTO TOMASI  
PPG-CEM/UFSCAR



-----  
PROF. DR. MARCIO LUÍS FERREIRA NASCIMENTO  
PEI/UFBA



-----  
PROF. DR. FRANCISCO CARLOS SERBENA  
PPG/UEPG



-----  
PROFA. DRA. VIVIANE OLIVEIRA SOARES  
DC/UEM





## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto por está sempre disponível, por contribuições para esta tese e por ter aceitado o desafio;

Aos professores Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues e Dr. Oscar Peitl Filho por sempre estarem disponíveis para discussões;

Ao Dr. V. P. Klyuev pelas medidas experimentais de viscosidade em baixas temperaturas;

À professora Dra. Alexandra Navrostky pelas medidas experimentais de calor específico;

Ao PPG-CEM;

Ao DEMA / UFSCar, pela infraestrutura cedida;

Ao PPGEM, em especial aos professores Drs. José Manuel Rivas Mercury, Antônio Ernandes Paiva, Aluísio Alves Cabral Júnior e Valdermar Silva Leal, obrigado!

A Dr. Vladimir Mihailovich Fokin por sua contribuição em minha formação, em especial aos estudos em nucleação e crescimento de cristais, obrigado!

Ao “grupo breakdown” em especial as minhas colegas de trabalho Flávia Andressa Moreira dos Santos e Norma Maria Pereira Machado, obrigado pela inestimável contribuição nos experimentos;

À valiosa amizade de Murilo Crovace, Viviane Oliveira, Raphael Midea, Eduardo Oliveira e Joanicéia Santos;

Aos meus companheiros de laboratório pelas inúmeras discussões no café (onde a ciência é feita!);

Ao suporte financeiro da CAPES e da FAPESP por meio do CEPID (processo n° 2013/07793-6);

Ao apoio técnico do LaMaV, José Rodrigues da Silva, Laurie Leonardo e Lígia Diniz pela atenção e assistência diária no laboratório;

À minha família, em especial a minha mãe Maria da Conceição e as minhas irmãs Michelle e Selma sempre disponíveis para encurtar distâncias;

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com este trabalho.



## RESUMO

Neste trabalho foi realizada uma análise para verificar se o escoamento viscoso pode ser utilizado para descrever o transporte das unidades estruturais através na interface líquido/cristal nos processos de nucleação e crescimento de cristais. Para isto, o coeficiente de difusão que controla o escoamento viscoso,  $D_\eta$ , foi calculado a partir de dados experimentais de viscosidade com auxílio da equação de Eyring e comparado com os coeficientes de difusão que controlam os fenômenos de nucleação e crescimento de cristais ( $D_\tau$  e  $D_U$ ), calculados a partir de medidas experimentais de calor específico, nucleação e crescimento de cristais e com o auxílio de modelos clássicos. A análise mostrou que o coeficiente de difusão  $D_\eta$  descreve bem a dependência dos coeficientes de difusão  $D_\tau$  e  $D_U$  em altas temperaturas. Entretanto, para temperaturas abaixo de  $1,03T_g$  e  $1,19T_g$  para nucleação e crescimento de cristais, respectivamente, foi verificado um fenômeno chamado de desacoplamento (breakdown) que consiste na incapacidade de  $D_\eta$  descrever  $D_\tau$  e  $D_U$  com a temperatura. Este fenômeno foi verificado para outros materiais vítreos, e os valores encontrados neste trabalho estão de acordo com a literatura. Todas as medidas experimentais realizadas neste trabalho foram obtidas a partir de um mesmo lote do vidro estequiométrico de composição 33,3BaO.66,7SiO-mol% onde sua homogeneidade química foi avaliada a partir de um método baseado na distribuição de probabilidades de Poisson e considerada satisfatória. Neste trabalho também foi proposto um novo método para medir quantitativamente a taxa que deve ser empregada em um forno de DSC para evitar a formação de novos núcleos e quando aplicado ao vidro dissilicato de bário chegou-se a um valor de 25 °C/min. Este valor está razoavelmente de acordo com previsões da literatura que sugerem que uma taxa de aquecimento igual a 20 °C/min é suficiente para evitar a formação de novos núcleos em vidros silicatos.



## DIFFUSION PROCESSES, CRYSTALLIZATION AND VISCOUS FLOW IN BARIUM DISILICATE GLASS

### ABSTRACT

In this work, we analysed if the viscous flow successfully describes the transport of crystal nucleation and crystal growth structural units that occur at the liquid/crystal interface. In order to do this, we calculated the diffusion coefficient which controls the viscous flow,  $D_\eta$ , from experimental viscosity data using the Eyring equation and compared with diffusion coefficients that control the phenomena of crystal nucleation and growth ( $D_\tau$  and  $D_U$ ), calculated from experimental measurements of specific heat, viscosity, crystal nucleation and growth. The analysis showed that the diffusion coefficient  $D_\eta$  satisfactorily describes the dependence of the diffusion coefficients  $D_\tau$  and  $D_U$  at high temperatures. However, for temperatures below  $1.03T_g$  and  $1.19T_g$  for crystal nucleation and growth, respectively, we observed a phenomenon called decoupling (or breakdown) that is the inability to use  $D_\eta$  to describe  $D_\tau$  and  $D_U$  with temperature. This phenomenon was observed for other glassy materials and the values found in this study are consistent with the literature. All the experimental measurements performed in this study were obtained from the same batch of a stoichiometric glass with composition 33.3BaO.66.7SiO<sub>2</sub>-mol% where the chemical homogeneity was assessed (and deemed satisfactory) from a probability method using Poisson's distribution. This work also proposed a new method to quantitatively measure the heating rate that should be used in a DSC furnace to prevent the formation of new nuclei. We then applied this method to the glass 33.3 BaO.66.7SiO<sub>2</sub> and obtained the value of 25 °C/min. This value is in reasonable agreement with predictions from the literature that suggest a heating rate equal to 20 °C/min is sufficient to prevent the formation of new nuclei silicate glasses.



## PUBLICAÇÕES

### Trabalhos apresentados em congressos

SANTOS, F. A. M.; ZANOTTO, E. D.; RODRIGUES, A. M. Crescimento de Cristais em um Vidro Dissilicato de Bário: Experimentos Preliminares. IN: *CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - 19ª EDIÇÃO*, 2011, São Carlos, SP. Anais de Eventos da UFSCar, V. 7, p. 1, 2011.

RODRIGUES, A. M.; CASSAR, D. R.; ZANOTTO, E. D. Teste das Equações de Viscosidade de VFT, AG e MYEGA para Vidros de Dióxido e Dissilicato de Bário. In: *XIV SIMPÓSIO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS*, 2011, São Carlos, São Paulo - BR. Livro de Resumos do XIV Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais.

CABRAL, A. A.; RODRIGUES, A. M.; COSTA, A. M. C. Effect of Crystal Nucleation Rates on DSC Crystallization Peaks, *GLASS & OPTICAL MATERIALS DIVISION ANNUAL MEETING*, 2012, Saint Louis, Missouri – EUA. Book of Abstracts, p. 41, 2012.

SANTOS, F. A. M.; ZANOTTO, E. D.; RODRIGUES, A. M. Fluxo Viscoso e Crescimento de Cristais em Dissilicato Bário Vítreo, *CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA-20ª edição*, 2013, São Carlos, São Paulo - BR. Anais de Eventos da UFSCar, V. 9, p. 14, 2013.

RODRIGUES, A. M., SANTOS, F. A. M.; ZANOTTO, E. D. An Assessment of the Chemical Homogeneity of a Crystallizing Glass. *IX BRAZILIAN SYMPOSIUM ON GLASS AND RELATED MATERIALS*, 2012, Curitiba, Paraná - BR. Book of Abstracts, p. 35, 2012.

RODRIGUES, A. M., ZANOTTO, E. D. Decoupling between Crystal Growth and Viscosity in Barium Disilicate In: *THE 23rd INTERNACIONAL CONGRESS ON GLASS*, 2013, Praga – República Theca. Book of Abstracts, p. 143, 2013.

Apresentações Orais em Congressos

NARVÁEZ-SEMANATE, J.L.; RODRIGUES, A.M.; RODRIGUES, A.C.M. Determinação dos Parâmetros Cinéticos de um Vidro  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  por DSC. VI CONGRESO INTERNACIONAL DE MATERIALES, Bogotá - Colômbia, 2011.

RODRIGUES, A. M.; ZANOTTO, E. D. Processos Difusionais, Cristalização, Escoamento Viscoso e Relaxação em Dissilicato de Bário Vítreo. *WORKSHOP CERTEV*, São Carlos, São Paulo - BR, 2013.

RODRIGUES, A. M., MERCURY, J. M. R., LEAL, V. S., CABRAL, A. A. Isothermal and Non-Isothermal Crystallization of a Fresnoite Glass In: *The 23rd International Congress on Glass*, 2013, Praga, República Theca.

### **Artigos Publicados**

RODRIGUES, A. M.; NARVÁEZ-SEMANATE, J. L.; CABRAL, A. A.; RODRIGUES, A. C. M. Determination of Crystallization Kinetics Parameters of a  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) Glass by Differential Scanning Calorimetry. *Materials Research*, v.16, p. 811 - 816, 2013.

RODRIGUES, A. M., RIVAS MERCURY, J. M., LEAL, V. S., CABRAL, A. A. Isothermal and non-isothermal crystallization of a fresnoite glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 362, p.114 - 119, 2013.

RODRIGUES, A. M., COSTA, A. M. C., CABRAL, A. A. Effect of Simultaneous Nucleation and Crystal Growth on DSC Crystallization Peaks of Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. v. 95, p. 2885 - 2890, 2012.

### **Curso de curta duração ministrado**

RODRIGUES, A. M.; ARAÚJO, H. E.; CERON, D. M. S. Sensores – A Escolha e o Funcionamento de um Material como um Sensor, 2012.



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.2 Objetivo Principal.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 Vidros e Temperatura de Transição Vítreas.....	5
2.2 Teoria de Viscosidade .....	6
2.2.1 Fluidos newtonianos .....	6
2.2.2 Fluidos não newtonianos .....	8
2.2.3 Coeficiente de difusão que controla o escoamento viscoso.....	8
2.2.4 Modelos de viscosidade.....	8
2.2.4.1 Modelo de Vogel – Fulcher – Tammam (VFT).....	9
2.2.4.2 Modelo de Avramov-Milchev.....	9
2.2.4.3 Modelo de Mauro – Yue – Adam – Gupta – Allan.....	9
2.3 Teoria Clássica de Nucleação .....	10
2.3.1 Nucleação homogênea .....	10
2.3.1.1 Barreira termodinâmica da nucleação .....	14
2.3.1.2 Barreira cinética da nucleação.....	14
2.4 Modelos Clássicos de Crescimento de Cristais.....	17
2.4.1 Modelo de crescimento normal .....	17

2.4.2	Modelo de crescimento por discordância em hélice .....	17
2.4.3	Modelo de crescimento por nucleação superficial .....	18
2.4.4	Distinção entre mecanismos de crescimento .....	19
2.4.4.1	Modelo de Jackson .....	19
2.5	Teste de homogeneidade em vidros .....	22
2.6	Estudo da Cinética de Cristalização em Vidros via DSC/DTA .....	23
2.6.1	Taxa crítica para evitar a formação de novos núcleos .....	23
2.7	Dissilicato de Bário.....	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1	Obtenção do Vidro .....	29
3.2	Preparação das Amostras para Microscopia .....	29
3.3	Caracterização.....	30
3.3.1	Análise química .....	30
3.3.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	30
3.3.2.1	Procedimento para determinar as temperaturas de $T_g$ , $T_x$ , $T_p$ e $T_f$ ...	31
3.3.2.2	Procedimento para determinar a taxa crítica de aquecimento .....	31
3.3.3	Difração de raios-X.....	32
3.3.4	Teste de homogeneidade .....	32
3.3.5	Medidas experimentais de calor específico .....	33
3.3.5.1	Calor específico do vidro ( $C_p^V$ ) .....	33
3.3.5.2	Calor específico do cristal ( $C_p^C$ ) .....	33
3.3.6	Medidas experimentais de viscosidade .....	34
3.3.6.1	Viscosidade em baixas temperaturas .....	34
3.3.6.2	Viscosidade em altas temperaturas .....	34
3.3.7	Taxa de nucleação de cristais .....	34
3.3.8	Taxa de crescimento de cristais .....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	37
4.1	Avaliação da Homogeneidade dos Vidros BS1 e BS2 .....	37

4.2	Desacoplamento entre os Coeficientes $D_{\eta}$ , $D_{\tau}$ e $D_U$ .....	51
4.2.1	Calor específico .....	51
4.2.2	Medidas de viscosidade.....	54
4.2.3	Cinética de nucleação de cristais.....	63
4.2.4	Cinética de crescimento de cristais.....	79
4.2.5	Desacoplamento entre os coeficientes de difusão que controlam os processos de escoamento viscoso e a cinética de nucleação de cristais .....	96
4.2.6	Desacoplamento entre os coeficientes de difusão que controlam os processos de escoamento viscoso e o crescimento de cristais .....	99
4.3	Cristalização via DSC .....	107
4.3.1	Taxa Crítica de Aquecimento.....	107
5	CONCLUSÕES.....	119
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	123
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125



## ÍNDICE DE TABELAS

		Pág.
Tabela 2.1	Mostra valores de diversas propriedades de interesse disponíveis na literatura para o vidro BaO·2SiO <sub>2</sub> e para fases cristalinas ortorrômbica e monoclinica [96].....	27
Tabela 4.1	Resultado da análise química para os vidros BS1 e BS2.	38
Tabela 4.2 -	Valores de T <sub>g</sub> , T <sub>x</sub> , T <sub>P1</sub> , T <sub>P2</sub> e T <sub>f</sub> obtidos via DSC para amostras dos vidros BS1 e BS2 quando aquecidas a 10 °C/min.....	40
Tabela 4.3	Valores de I <sub>st</sub> e τ <sub>ind</sub> , para o vidro BS2.....	79
Tabela 4.4	Dados das taxas de crescimento para os cristais observados no volume e da camada cristalina.....	94
Tabela 4.5	Mostra os valores do número de núcleos por unidade de volume obtidos a partir amostras submetidas a tratamento não isotérmico de nucleação (φ <sub>N</sub> = 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 e 50 °C/min).....	112
Tabela 4.6	Comparativo entre os valores de N <sub>V</sub> e N <sub>V</sub> <sup>*</sup> .....	116



## ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 2.1	Esquema da variação do volume específico com a temperatura.....	5
Figura 2.2	Modelo esquemático do arraste exercido pelas sucessivas camadas de fluido quando é aplicada uma tensão de cisalhamento sobre uma das camadas, no caso a camada (a).....	7
Figura 2.3	Dependência da energia livre molar de Gibbs, G, de um cristal (c') e de um líquido (l') próximo a temperatura de fusão. As curvas contínuas representam as fases estáveis, figura foi adaptada de [75].....	11
Figura 2.4	Variação da energia livre de volume e de superfície em função do raio do embrião, figura adaptada a partir da referência [75].....	13
Figura 2.5	Diagrama esquemático apresentando a dependência de $N_V$ em função do tempo de nucleação de cristais. As regiões onde comportamento estacionário e não estacionário predominam estão em evidência no gráfico.....	16
Figura 2.6	Mostra a variação da energia livre na interface à medida que os sitios disponiveis para cristalização vão sendo ocupados.....	21
Figura 2.7	Parte do diagrama de fases BaO–SiO <sub>2</sub> . Mostrando o limite da sub-liquidus de imiscibilidade de líquidos-	24

	líquidos (binodal) e a curva espinodal da composição BaO·2SiO <sub>2</sub> indicada pela seta ↑ [82,96] .....	
Figura 4.1	Curvas de DSC obtidas para os vidros BS1 e BS2 quando aquecidas a 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até o completo aparecimento do pico de fusão.....	39
Figura 4.2	Difratogramas obtidos a partir de amostras do vidro BS2 cristalizadas em 825°C durante 8 dias.....	42
Figura 4.3	Difratogramas obtidos a partir de amostras do vidro BS1 cristalizadas em 825°C durante 8 dias.....	42
Figura 4.4	Comparação entre os difratogramas obtidos para os vidros BS1 e BS2. As setas correspondem aos picos da fase cristalina monoclinica.....	44
Figura 4.5a-b	As micrografias correspondem a amostras do vidro BS1 submetidas a tratamentos duplos: primeiro tratamento foi realizado em 725 °C por 120 minutos e o segundo tratamento foi realizado em 825 °C durante 10 minutos.....	46
Figura 4.6a-b	As micrografias correspondem a amostras do vidro BS2 submetidas a tratamentos duplos: primeiro tratamento foi realizado em 700 °C por 120 minutos e o segundo tratamento foi realizado em 825 °C durante 10 minutos.....	47
Figura 4.7	Teste de homogeneidade realizado para o vidro BS1 na temperatura de 700 °C por diferentes tempos. A linha tracejada corresponde a uma reta com inclinação e intercepto iguais a 1 e 0, respectivamente.....	49



Figura 4.8	Teste de homogeneidade realizado para o vidro BS2 na temperatura de 725 °C por diferentes tempos. A linha tracejada corresponde a uma reta com inclinação e intercepto iguais a 1 e 0, respectivamente.....	49
Figura 4.9	Dependência com a temperatura dos valores de $C_p^V$ e $C_p^C$ , obtidos a partir deste trabalho. O valor de $C_p^I$ mostrado foi retirado da literatura [98].....	51
Figura 4.10	Comparativo entre a dependência de $\Delta G$ em função da temperatura calculada a partir de dados experimentais (linha tracejada azul) com as aproximações sugeridas por Turnbull e Hoffmann (linhas contínuas preta e vermelha, respectivamente).....	53
Figura 4.11	Dados experimentais de viscosidade em função da temperatura obtidos neste trabalho a partir do vidro BS2 e dados obtidos por outros autores.....	54
Figura 4.12	Ajuste realizado com a equação sugerida por AM aos dados experimentais de viscosidade obtidos em altas e baixas temperaturas.....	56
Figura 4.13	Ajuste realizado com a equação de AM aos dados experimentais de viscosidade obtidos em baixas temperaturas para o vidro BS2.....	57
Figura 4.14	Ajuste realizado com a equação de AM aos dados experimentais de viscosidade obtidos em altas temperaturas para o vidro BS2.....	57
Figura 4.15	Ajuste realizado com a equação sugerida por MYEGA aos dados experimentais de viscosidade obtidos em altas e baixas temperaturas.....	58

Figura 4.16	Ajuste realizado com a equação de MYEGA aos dados experimentais de viscosidade obtidos em baixas temperaturas para o vidro BS2.....	59
Figura 4.17	Ajuste realizado com a equação de MYEGA aos dados experimentais de viscosidade obtidos em altas temperaturas para o vidro BS2.....	59
Figura 4.18	Ajuste realizado com a equação sugerida por VFT aos dados experimentais de viscosidade obtidos para altas e baixas temperaturas.....	60
Figura 4.19	Ajuste realizado com a equação de VFT nos dados experimentais de viscosidade obtidos em baixas temperaturas para o vidro BS2.....	61
Figura 4.20	Ajuste realizado com a equação de VFT aos dados experimentais de viscosidade obtidos em altas temperaturas para o vidro BS2.....	61
Figura 4.21a-d	Micrografias referentes a amostras tratadas para nucleação em 700 °C por tempos de 90, 120, 150 e 210 minutos. Em seguida os cristais nucleados foram desenvolvidos até tamanhos detectáveis por meio de um tratamento realizado em 825 °C por tempos compreendidos entre 4 e 25 minutos.....	65
Figura 4.22a-d	Micrografias referentes a amostras tratadas para nucleação em 705 °C por tempos de 5, 70, 180 e 430 minutos. Em seguida os cristais nucleados foram desenvolvidos até tamanhos detectáveis por meio de um tratamento realizado em 825 °C por tempos compreendidos entre 4 e 25 minutos.....	66

- Figura 4.23a-d Micrografias referentes a amostras tratadas para nucleação em 710 °C por tempos de 5, 70, 180 e 430 minutos. Em seguida os cristais nucleados foram desenvolvidos até tamanhos detectáveis por meio de um tratamento realizado em 825 °C por tempos compreendidos entre 4 e 25 minutos..... 67
- Figura 4.24a-d Micrografias referentes a amostras tratadas para nucleação em 775 °C por tempos de 5, 70, 180 e 430 minutos. Após o tratamento térmico em 775 °C as amostras foram tratadas em 825 °C por tempos de compreendidos entre 25 e 4 minutos..... 68
- Figura 4.25 Dependência isotérmica da concentração de núcleos por unidade de volume em função do tempo de tratamento para nucleação nas temperaturas de 680, 690, 700 e 705 °C. As linhas vermelhas tracejadas correspondem ao ajuste realizado com auxílio da equação de Collins – Kaschiev..... 70
- Figura 4.26 Dependência isotérmica da concentração de núcleos por unidade de volume em função do tempo de tratamento para nucleação nas temperaturas de 710 e 715 °C. As linhas vermelhas tracejadas correspondem ao ajuste realizado com auxílio da equação de Collins – Kaschiev..... 71
- Figura 4.27 Dependência isotérmica da concentração de núcleos por unidade de volume em função do tempo de tratamento para nucleação nas temperaturas de 725, 730 e 740 °C. As linhas vermelhas tracejadas correspondem ao ajuste realizado com auxílio da equação de Collins – Kaschiev..... 72

Figura 4.28	Dependência isotérmica da concentração de núcleos por unidade de volume em função do tempo de tratamento para nucleação nas temperaturas de 750 e 775 °C. As linhas vermelhas tracejadas correspondem ao ajuste realizado com auxílio da equação de Collins – Kaschiev.....	73
Figura 4.29	Curva de nucleação de cristais obtida a partir de dados experimentais do vidro BS2.....	75
Figura 4.30	Comparação entre a curva de nucleação de cristais obtida a partir deste trabalho com curvas de nucleação de cristais obtidas a partir das referências [85,96]. As linhas contínuas são guias os olhos.....	76
Figura 4.31	Tempos de indução obtidos com auxílio da Equação 2.19 a partir dos gráficos mostrados nas Figuras 4.25-4.28.....	78
Figura 4.32	Micrografias obtidas a partir da face polida do vidro BS2 tratadas em 750 °C por tempo de de 7, 8, 9 e 10 horas.....	80
Figura 4.33	Micrografias obtidas a partir da face polida do vidro BS2 tratadas em 825 °C por tempo de de 60, 80, 100 e 130 minutos.....	81
Figura 4.34	Micrografias obtidas a partir da face polida do vidro BS2 tratadas em 850 °C por tempo de de 10, 20, 30 e 45 minutos.....	82
Figura 4.35	Formato do cristal do vidro BS2 tratado termicamente em 800 °C durante 45 minutos.....	83

Figura 4.36	Dependência entre o raio dos maiores cristais observados na fase polida e os tempos de tratamento simples realizados na faixa de temperatura compreendida entre 710-730 °C.....	85
Figura 4.37	Dependência entre o raio dos maiores cristais observados na fase polida e os tempos de tratamento simples realizados na faixa de temperatura compreendida entre 740-850 °C.....	86
Figura 4.38	Dependência entre o raio dos maiores cristais observados na fase polida e os tempos de tratamento simples realizados na faixa de temperatura compreendida entre 875-925 °C.....	87
Figura 4.39	Dependência com a temperatura da taxa de crescimento dos cristais observados no volume para o vidro BS2 comparados com os valores de $U(T)$ obtidos por Rowlands e James [85] e por Zanotto e James [89].....	88
Figura 4.40a-d	Mostra a camada cristalina mais cristais no volume obtidos em amostras tratadas em 850 °C por tempo de 10, 20, 30 e 45 minutos.....	89
Figura 4.41	Evolução com o tempo da espessura da camada cristalina e do raio dos maiores cristais observados na superfície polida de uma amostra tratada na temperatura de 825 °C.....	90
Figura 4.42	Evolução com o tempo da espessura da camada cristalina e do raio dos maiores cristais observados na superfície polida de uma amostra tratada na temperatura de 850 °C.	91

Figura 4.43	Evolução com o tempo da espessura da camada cristalina e do raio dos maiores cristais observados na superfície polida de uma amostra tratada na temperatura de 875 °C.	92
Figura 4.44	Evolução com o tempo da espessura da camada cristalina e do raio dos maiores cristais observados na superfície polida de uma amostra tratada na temperatura de 925 °C.....	93
Figura 4.45	Mostra as taxas de crescimento para cristais para os cristais observados no volume e para a camada cristalina medidos neste trabalhos e as taxas de nucleação obtidos a partir dos trabalhos publicados [85,96].....	95
Figura 4.46	Razão entre os coeficientes que controlam os processos de escoamento viscoso e nucleação de cristais ( $D_{\eta}$ e $D_{\tau}$ , respectivamente).....	98
Figura 4.47	Razão entre os coeficientes que controlam os processos de escoamento viscoso e crescimento de cristais ( $D_{\eta}$ e $D_U$ , respectivamente).....	101
Figura 4.48	Compara os coeficientes de difusão $D_{\tau}$ , $D_U$ e $D_{\eta}$ calculados a partir de dados experimentais de $\eta(T)$ , $I(T)$ , $U(T)$ e $U_s(T)$ medidos a partir de um mesmo lote do vidro BS2.....	103
Figura 4.49	Mostra a Figura 4.48 em escala menor para evidenciar o desacoplamento entre os valores de $D_{\tau}$ , $D_U$ e $D_{\eta}$ .....	105

Figura 4.50	Dados das taxas de nucleação e crescimento de cristais obtidos neste trabalho mais dados experimentais disponíveis na literatura para o vidro $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ .....	107
Figura 4.51	Dependência da concentração de núcleos em função do tempo nas temperaturas de 680 e 750 °C. As linhas vermelhas contínuas e preta tracejada correspondem à ajustes realizados com as Equações 2.17 e 2.18, respectivamente.....	109
Figura 4.52a-d	As micrografias a, b e c correspondem a amostras submetidas a $\phi_N = 3, 20$ e $50^\circ\text{C}/\text{min}$ em um forno de DSC e em seguida foram submetidas a tratamento para desenvolvimento de cristais em 825 °C por 15 min. A micrografia corresponde a amostra sem tratamento térmico submetida a tratamento térmico em 825 °C durante 25 minuto (cristais atérmicos).....	111
Figura 4.53	Dependência de $N_V$ em função de $\phi_N$ , a linha vermelha tracejada corresponde ao número de cristais atérmicos, $N_{at}$ , e a linha preta tracejada é só um guia de para olhos.....	113
Figura 4.54	Esquema do procedimento experimental empregado para obter o valor $N_V$ quando $\Delta T_N$ foi varrida por $\phi_N = 50^\circ\text{C}/\text{min}$ . As linhas vermelha e azul contínuas representam $\Delta T_N$ varrida por $\phi_N = 50^\circ\text{C}/\text{min}$ no aquecimento e no resfriamento, respectivamente.....	115
Figura 4.55	Dependência de $N_V$ em função de $\phi_N$ , as linhas preta e vermelha contínuas são guias para os olhos, a linha	117

vermelha tracejada corresponde ao número de cristais  
atérmicos,  $N_a$ .....



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a		Camada superior (móvel) de um líquido newtoniano mostrado na Figura 2.2.
$A_0$	$m^2$	Área de interface do cristal em crescimento.
AM		Modelo de viscosidade proposto por Avramov e Milchev.
b		Camada inferior (estacionária) de um líquido newtoniano mostrado na Figura 2.2.
B		Parâmetro que depende do tamanho do cristal secundário em relação ao cristal primário considerando o modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial.
BaO·2SiO <sub>2</sub>		Dissilicato de bário vítreo.
BaCO <sub>3</sub>		Carbonato de bário.
BS1		Dissilicato de bário vítreo calcinado por 6 horas em 1350 °C.
BS2		Dissilicato de bário vítreo calcinado por 36 horas em 1350 °C.
c'		Fase cristalina que surge na matriz vítrea.
C		Parâmetro que depende do tamanho do cristal secundário em relação ao cristal primário considerando o modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial.
$C_p^c$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	Calor específico da fase cristalina.

$C_p^l$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	Calor específico da fase líquida.
$C_p^v$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	Calor específico da fase vítrea.
DRX		Difração de raios-X.
$D_{\eta E}$	$m^2s^{-1}$	Coefficiente de difusão que controla o escoamento viscoso calculado pela equação proposta por Eyring.
$D_{\eta SE}$	$m^2s^{-1}$	Coefficiente de difusão que controla o escoamento viscoso calculado pela equação proposta por Stokes-Einstein
$D_{\eta}$	$m^2s^{-1}$	Coefficiente de difusão que controla o escoamento viscoso.
$D_{\tau}$	$m^2s^{-1}$	Coefficiente de difusão que controla o processo de nucleação de cristais.
$D_U$	$m^2s^{-1}$	Coefficiente de difusão que controla o processo de crescimento de cristais.
$D$	$m^2s^{-1}$	Variação da velocidade de fluxo, é calculada pela expressão: $dv/dy$ .
$D_U$	$m^2s^{-1}$	Coefficiente de difusão que controla o processo de crescimento de cristais.
DEMA		Departamento de materiais.
DSC		Calorimetria Diferencial de Varredura.
DTA		Análise Térmica Diferencial.

f		Fração de sítios disponíveis na interface líquido/cristal para acoplagem ou desacoplagem de unidades estruturais.
F	N	Força aplicada na camada superior de um líquido newtoniano, Figura 2.2.
$G_c'$	$J.mol^{-1}$	Energia livre da fase cristalina.
$G_l'$	$J.mol^{-1}$	Energia livre da fase líquida.
h	$m^2.kg.s^{-1}$	Constante de Planck.
HCl		Ácido clorídrico.
HF		Ácido fluorídrico.
K	núcleos. $m^{-2}$	Número médio de núcleos em uma dada área.
LaMaV		Laboratório de materiais vítreos.
l'		Fase líquida que surge na matriz vítrea.
I	núcleos. $m^{-3}.s^{-1}$	Taxa de nucleação de cristais.
$Li_2O.2SiO_2$		Dissilicato de lítio vítreo.
$k_B$	$m^2kgs^{-2}K^{-1}$	Constante de Boltzmann.
m		Índice de Fragilidade.
MYEGA		Modelo de viscosidade proposto independentemente por Mauro, Yue, Ellison, Gupta e Allan.
$n_1$		Número total de unidades estruturais na camada paralela.

$N_s$	$m^{-2}$	Número de moléculas (ou “unidades moleculares”) por unidade de área.
$\bar{N}$	núcleos. $m^{-3}$	Número médio de núcleos contados em uma superfície.
$n_v$	núcleos. $m^{-2}$	Número de unidades estruturais da espécie nucleante por unidade de volume no líquido.
$N_v$		Número de núcleos formados durante o tempo de tratamento térmico.
$N_1$		O número de possíveis sítios para inicializar uma superfície plana.
$p(y)$		Probabilidade que núcleos sejam criados na matriz vítrea.
$r$	$m$	Raios dos núcleos cristalinos.
$r^*$	$m$	Raio crítico dos núcleos.
$R$	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	Constante dos gases perfeitos
$R^*$		Raios dos maiores cristais observados na superfície polida.
$t_{ind}$	$s$	Período de indução para nucleação de cristais.
$T_E$	$^{\circ}C$ ou $K$	Temperatura de equilíbrio onde uma superfície plana é obtida.
$T_g$	$^{\circ}C$ ou $K$	Temperatura de transição vítrea.
$T_f$	$^{\circ}C$ ou $K$	Temperatura de Fusão.

$T_g^{12}$	°C ou K	Temperatura de transição vítrea quando a viscosidade é igual a $10^{12}$ (Pa.s).
$T_0$	°C ou K	Temperatura de divergência.
$T_P$	°C ou K	Temperatura do pico de cristalização.
$T_{P1}$	°C ou K	Temperatura do primeiro pico de cristalização.
$T_{P2}$	°C ou K	Temperatura do segundo pico de cristalização.
$T_x$	°C ou K	Temperatura de início do pico de cristalização.
$U$	$m.s^{-1}$	Taxa de crescimento de cristais.
UFSCar		Universidade Federal de São Carlos.
$v$		Velocidade constante na qual a camada superior (móvel) se move quando uma força $F$ é aplicada.
$V$		Possível volume ocupado por unidades estruturais.
VFT		Modelo de viscosidade proposto independentemente por Vogel, Fulcher e Tammann.
$V_m$	$mol.mol^{-3}$	Volume molar.
$W$	J	Trabalho realizado para formar um núcleo.
$W^*$	$J.mol^{-1}$	Trabalho crítico.
$X$		Fração de sítios ocupados.

$y$		Distância entre os planos a e b mostrados na Figura 2.2.
$\alpha$		Parâmetro ajustável da equação de viscosidade proposta por Avramov e Milchev.
$\Gamma$		Função gama.
$\gamma$	$\text{J.m}^{-2}$	Energia interfacial
$\lambda_U$	$\text{Å}$	Tamanho destas unidades estruturais que comandam o crescimento de cristais ou com a distância de salto das mesmas.
$\lambda_\tau$	$\text{Å}$	Relacionado com o tamanho destas unidades estruturais ou com a distância de salto das mesmas.
$\Delta C_p$	$\text{J.mol}^{-1}$	Diferença entre o calor específico da fase cristalina e o da fase líquida, sob pressão e temperatura constantes.
$\Delta F_S$		Corresponde aumento da energia livre devido a ocupação de sítios disponíveis na interface líquido/cristal.
$\Delta G$	$\text{J.mol}^{-1}$	Barreira termodinâmica que precisa ser vencida para que a nucleação de cristais inicie.
$\Delta G_D$	$\text{J.mol}^{-1}$	Barreira cinética que precisa ser vencida para que a nucleação de cristais inicie.
$\Delta G_V$	$\text{J.mol}^{-1}$	Diferença de energia livre entre as fases líquida e cristalina.

$\Delta G(T)$	$J.mol^{-1}$	Dependência com a temperatura da barreira cinética que precisa ser vencida para que a nucleação de cristais inicie.
$\Delta G_{\varepsilon}$	$J.mol^{-1}$	Energia livre de deformação.
$\Delta H_f$	$J.mol^{-1}$	Entalpia de fusão.
$\Delta S_f$	$J.mol^{-1}$	Entropia de fusão.
$\Delta T_N$	$^{\circ}C$ ou $K$	Faixa de temperatura onde a taxa de nucleação de cristais é significativa.
$\eta$	$Pa.s$	Viscosidade newtoniana.
$\eta(T)$	$Pa.s$	Dependência da viscosidade newtoniana com a temperatura.
$\eta_{\infty}$	$Pa.s$	Viscosidade quando a temperatura é infinita.
$\sigma_N$		Desvio médio do número de cristais contados em uma determinada área.
$(\delta T)_P$	$\mu V.mg^{-1}$	Altura do pico de cristalização
$\tau_{C/K}$	$s$	Tempo de indução segundo Collins-Kaschiev.
$\tau_{yx}$	$Pa$	Tensão de cisalhamento.
$\tau_0$		Parâmetro ajustável da equação de viscosidade proposta por Avramov e Milchev.
$\tau_S$	$s$	Tempo necessário para a nucleação de cristais alcançar praticamente o regime estacionário.
$\phi_N$	$^{\circ}C.min^{-1}$	Taxa de aquecimento.

$\phi_N^*$       °C.min<sup>-1</sup>      Taxa crítica de aquecimento.



## 1 INTRODUÇÃO

A cristalização de líquidos super-resfriados é governada por dois processos: nucleação e crescimento de cristais ( $I(T)$  e  $U(T)$ , respectivamente), ambos dependentes da temperatura. A nucleação de cristais corresponde ao aparecimento de pequenos aglomerados de átomos ou moléculas com certo tamanho crítico e imersos na matriz vítrea; enquanto o crescimento de cristais corresponde ao estágio em que estes aglomerados crescem até tamanhos detectáveis [1–4].

Os métodos mais utilizados para estudar cinética de cristalização em materiais vítreos são baseados em tratamentos isotérmicos acoplados com técnicas de microscopia (óptica e/ou eletrônica). Entretanto, estudos desta natureza são extremamente laboriosos; e quando não se dispõe de tempo ou recursos técnicos para desenvolver uma pesquisa acerca da cinética de cristalização de um determinado material, modelos clássicos que descrevam  $I$  e  $U$  em função da temperatura oferecem uma excelente alternativa para minimizar esforços e/ou fornecer uma noção da ordem de grandeza desses fenômenos.

Os modelos clássicos mais utilizados para inferir dados de  $I(T)$  e  $U(T)$  possuem dois termos principais: o termodinâmico e o cinético. O termo termodinâmico é bem descrito pelas teorias desenvolvidas por Gibbs no século XIX e, neste trabalho, será calculado por meio da diferença entre o calor específico do cristal e de sua respectiva fase líquida ( $C_p^c$  e  $C_p^l$ , respectivamente). Já o termo cinético, apresenta questões ainda não compreendidas, como por exemplo: quais unidades estruturais se difundem através da interface líquido/cristal (ou viceversa)? E por qual mecanismo estas unidades se difundem? Dada a impossibilidade desse termo ser conhecido experimentalmente, frequentemente é assumido que o escoamento viscoso controla a difusão das unidades estruturais que participam da cristalização. Para isto, os coeficientes de difusão que controlam a nucleação e crescimento de cristais ( $D_\tau$  e  $D_U$ , respectivamente) são normalmente inferidos a partir de dados experimentais de viscosidade,  $\eta(T)$ , com auxílios das equações de Stokes-Einstein e Eyring ( $SE$  e  $E$ , respectivamente) [5–15].

Entretanto, o uso das equações SE e E para inferir os coeficientes  $D_\tau$  e  $D_U$  mostrou evidências de um fenômeno chamado desacoplamento (breakdown). Este fenômeno consiste no fato que a partir de certa temperatura o coeficiente de difusão calculado a partir das equações SE e E, ( $D_\eta$ ), não é mais capaz de descrever a difusão de unidades estruturais que controlam os fenômenos de nucleação e crescimento de cristais. Neste sentido, vários estudos comparando os coeficientes de difusão,  $D_\eta$ ,  $D_\tau$  e  $D_U$  têm sido publicados [5–19]. Em linhas gerais, estes estudos concluíram que o fenômeno de desacoplamento ocorre nas proximidades da temperatura de transição vítrea, ( $T_g$ ), para nucleação de cristais, e em uma faixa de temperatura compreendida entre  $1,1-1,2 T_g$  para o crescimento de cristais.

No entanto, o tema ainda continua relevante porque na grande maioria dos artigos publicados acerca do assunto (considerando apenas vidros silicatos), os dados experimentais de  $\eta(T)$ ,  $I(T)$  e  $U(T)$  utilizados para calcular os coeficientes  $D_\eta$ ,  $D_\tau$  e  $D_U$ , respectivamente, foram obtidos por diferentes autores, usando diferentes lotes de vidro, onde fatores como diferentes concentrações de  $\text{OH}^-$ , impurezas e modo de preparo influenciam significativamente nas medidas experimentais. Desta forma, existe uma expectativa se o fenômeno de desacoplamento seria ainda observado ou não entre os coeficientes  $D_\eta$ ,  $D_\tau$  e  $D_U$  quando o assunto for abordado com dados experimentais de  $\eta(T)$ ,  $I(T)$  e  $U(T)$  obtidos a partir de um mesmo lote de vidro.

Outro tema relevante para o estudo da cinética de cristalização em vidros é o uso da técnica Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para obter a dependência qualitativa e quantitativa das curvas de nucleação e crescimento de cristais [20–37]. Embora muitas ressalvas acerca do assunto tenham sido feitas, esta técnica tem se mostrado uma valiosa ferramenta no estudo da cinética de cristalização. Recentemente, com base em experimentos, Fokin e colaboradores [34] argumentaram que esta técnica até pode ser utilizada para estudar a cinética de cristalização em materiais vítreos, desde que as curvas de nucleação e crescimento de cristais sejam (ao menos parcialmente) conhecidas.

Por outro lado, o controle da concentração de núcleos,  $N_v$ , durante a cristalização de materiais vítreos é importante para o comportamento da

microestrutura e na determinação da energia da ativação para cristalização via equações propostas por Kissinger [36–43] e por Matusita e Sakka [20,44]. Baseados nisto e assumindo que altura do pico de cristalização,  $(\delta T)_p$ , representa qualitativamente a concentração de núcleos,  $N_v$ , Ray e colaboradores [29] determinaram indiretamente a taxa de aquecimento (taxa crítica de aquecimento) que deve ser utilizada em um forno de DSC para evitar a formação de novos núcleos no vidro  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (3 °C/min). Diante disto, neste trabalho sugerimos e testamos um método para determinar quantitativamente a taxa crítica de aquecimento que deve ser utilizada na faixa de temperatura onde a nucleação de cristais é significativa para evitar a formação de novos núcleos no vidro dissilicato de bário.

Finalmente, sabendo que heterogeneidades inseridas durante o processo de obtenção de materiais vítreos afetam significativamente medidas experimentais de  $\eta(T)$ ,  $I(T)$  e  $U(T)$  um teste para verificar a homogeneidade do lote do vidro utilizado neste trabalho foi realizado. O teste de homogeneidade usado foi sugerido por Souza e colaboradores [45–47].

## 1.1 Objetivos

De acordo com o discutido acima, os objetivos principais deste trabalho são:

### 1.2 Objetivo Principal

- Calcular e comparar os coeficientes de difusão que controlam os processos de escoamento viscoso, nucleação e crescimento de cristais a fim de verificar a existência ou não do fenômeno de desacoplamento. Para isto, medidas experimentais de viscosidade, calor específico, nucleação e crescimento de cristais foram obtidas a partir de um mesmo lote do vidro estequiométrico, dissilicato de bário, (33,3BaO.66,7SiO<sub>2</sub>-mol%).

Para atingir o objetivo principal, foi necessário:

- ✓ Avaliar o grau de homogeneidade dos vidros obtidos. Para isso o teste de homogeneidade sugerido por Souza e colaboradores [45] foi aplicado.

- ✓ Propor e testar um método para determinar quantitativamente a taxa crítica de aquecimento que deve ser utilizada em um forno de DSC para evitar a formação de novos núcleos para o vidro dissilicato de bário.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Vidros e Temperatura de Transição Vítre

Vidros são sólidos não cristalinos que apresentam simetria e periodicidade translacional apenas em curtas distâncias atômicas, e que apresentam o fenômeno de transição vítre, podendo ser obtidos a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico. Um dos métodos mais tradicionais (mas não a único) para obtenção de materiais vítreos consiste em submeter um líquido a altas taxas de resfriamento ( $10^2$ - $10^6$  K/s) a fim de evitar a cristalização [1,4,48]. As diferenças entre cristal, líquido super-resfriado e vidro podem ser explicadas apropriadamente através da variação do volume específico com a temperatura, como mostrado esquematicamente na Figura 2.1.

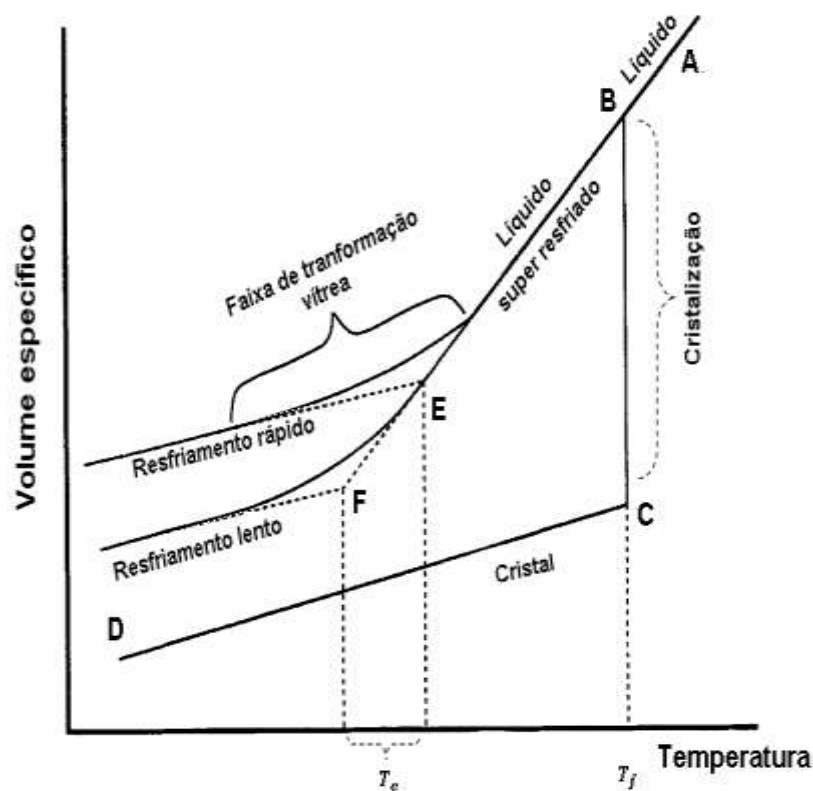


Figura 2.1 Esquema da variação do volume específico com a temperatura.

A Figura 2.1 mostra que de acordo com a taxa de resfriamento aplicada em um líquido a partir do ponto A através do ponto B, duas situações podem acontecer: 1) se a taxa de resfriamento for lenta, e na presença de núcleos, o

líquido cristalizará com uma brusca diminuição do volume específico até o ponto C, e com o prosseguimento do resfriamento o sólido cristalizado formado continuará a reduzir o volume específico, mesmo que forma mais lenta. 2) Entretanto, se a taxa de aquecimento aplicada através do ponto B for suficientemente alta, a cristalização será evitada e o líquido sofrerá uma pequena redução no volume específico tornando-se um líquido metaestável mantendo-se até a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Pontos E e F correspondem ao intervalo de temperatura de transição vítrea. O ponto no qual o líquido super-resfriado se transforma em vidro não é fixo, pois depende da velocidade de resfriamento/aquecimento. Desta forma, a transição vítrea é considerada um fenômeno cinético sendo mais bem pensada quando idealizada como uma faixa de transição vítrea.

Como consequência da sua condição metaestável, um material vítreo possui energia mais elevada do que seu respectivo estado cristalino. Quando um vidro é aquecido a uma temperatura  $T$ , entre  $T_g$  e  $T_f$ , o mesmo pode cristalizar. Isto ocorre porque os átomos adquirem mobilidade para se difundir e as moléculas para se reorientarem. Consequentemente, o vidro tende a atingir seu estado de mínima energia, que é aquela da sua respectiva fase cristalina.

## **2.2 Teoria de Viscosidade**

De acordo com o comportamento reológico, os fluidos pode ser classificados como newtonianos e não newtonianos.

### **2.2.1 Fluidos newtonianos**

Em um fluido newtoniano, a velocidade de escoamento viscoso é diretamente proporcional à tensão de cisalhamento. Isto pode ser explicado por meio de um simples modelo esquematizado na Figura 2.2, onde é suposto que o líquido consiste de muitas camadas em paralelo. A camada inferior (b) é mantida estacionária enquanto uma força ( $F$ ) é aplicada na camada (a). Como consequência de ( $F$ ), a camada (a) se move com uma velocidade constante ( $v$ ) com mesma direção da força aplicada. O líquido entre (a) e (b) não apresenta a mesma velocidade ( $v$ ) em toda sua extensão, no entanto, sua velocidade varia com a distância de (a). Por exemplo, na camada adjacente (a), pode ainda ser

(v), mas nas camadas seguintes é diferente de (v) até atingir o valor zero em (b).

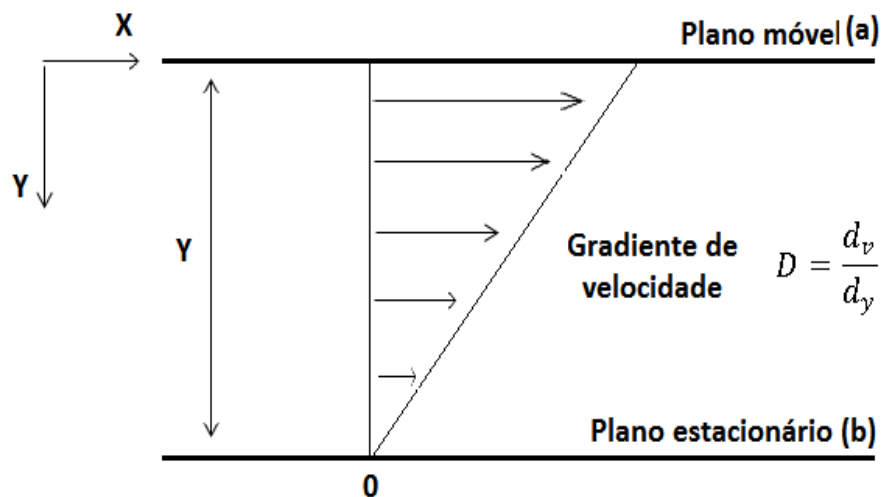


Figura 2.2 Modelo esquemático do arraste exercido pelas sucessivas camadas de fluido quando é aplicada uma tensão de cisalhamento sobre uma das camadas, no caso a camada (a).

A partir da Figura 2.2 temos que a variação da velocidade de fluxo ( $D$ ) é dada por  $dv/dy$  sendo conhecida como gradiente de velocidade. Nesta figura,  $y$  representa a distância entre os planos (a) e (b). Considerando o estado estacionário, podemos deduzir que a variação da velocidade de fluxo é dada pela Equação 2.1.

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy} \quad (2.1)$$

onde  $\eta$  é uma constante de proporcionalidade denominada viscosidade newtoniana. A força aplicada no sistema é do tipo cisalhante, e o termo  $(F/A)$ , é definido como sendo a tensão de cisalhamento  $\tau_{yx}$ , Equação 2.2.

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dv}{dy} \quad (2.2)$$

a equação acima pode ser interpretada como descrevendo o transporte de quantidade de movimento entre as camadas paralelas, sucessivas do fluido (na direção  $x$ ). Então, quanto maior o gradiente de velocidade, maior a viscosidade do fluido.

### 2.2.2 Fluidos não newtonianos

Conforme a lei newtoniana da viscosidade, a tensão de cisalhamento  $\tau_{yx}$  em função do gradiente de velocidade  $dv/dy$ , deve resultar em uma linha reta, passando pela origem. Isto não acontece com os fluidos denominados não newtonianos. Um grande número de fluidos são do tipo não newtoniano, como por exemplo: ketchup e creme dental. No entanto, a viscosidade para vidros silicatos é melhor descrita pelo comportamento newtoniano, que é o caso desta tese.

### 2.2.3 Coeficiente de difusão que controla o escoamento viscoso

Como mencionado anteriormente, o coeficiente de difusão que controla o escoamento viscoso,  $D_{\eta}$ , será calculado a partir de dados experimentais de viscosidade usando as equações de Stokes-Einstein e Eyring, ver Equações 2.3–2.4, respectivamente [49–51].

$$D_{\eta SE} = \frac{k_B T}{3\pi\lambda_{\eta}\eta} \quad (2.3) \quad D_{\eta E} = \frac{k_B T}{\lambda_{\eta}\eta} \quad (2.4)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\lambda_{\eta}$  está relacionado com o tamanho da unidade estrutural que se difunde no escoamento viscoso e  $\eta$  é a viscosidade cisalhante do líquido (viscosidade newtoniana).

### 2.2.4 Modelos de viscosidade

Para vidros óxidos, dados experimentais de viscosidade são obtidos somente em temperaturas próximas e acima de  $T_f$  e um pouco acima de  $T_g$ , sendo que, na faixa intermediária onde a taxa de cristalização é máxima e abaixo de  $T_g$  onde tempo do movimento molecular é muito maior que a escala de tempo



laboratorial, torna-se impossível à obtenção de dados experimentais. Desta forma, nesta faixa de temperatura, dados de viscosidade são frequentemente inferidos por meio de modelos de viscosidade.

Abaixo estão descritos os modelos mais utilizados para descrever a dependência da viscosidade em função da temperatura para vidros óxidos.

#### 2.2.4.1 Modelo de Vogel – Fulcher – Tammam (VFT)

Um dos modelos mais utilizados para descrever a dependência da viscosidade em função da temperatura,  $\eta(T)$ , foi proposto empiricamente e independentemente por Vogel, Fulcher, Tammann (VFT) [52,53], Equação 2.5.

$$\log_{10} \eta(T) = \log_{10} \eta_{\infty} + \frac{A}{T - T_0} \quad (2.5)$$

onde  $\eta_{\infty}$  é a viscosidade para temperatura muito elevada (“infinita”) e seu valor para a maioria dos vidros óxidos varia entre -1 e -4 [12,13],  $T_0$  temperatura de divergência (onde  $T_0 \ll T_g$ ) e  $A$  é um parâmetro de ajuste.

#### 2.2.4.2 Modelo de Avramov-Milchev

O modelo proposto por Avramov e Milchev (AM), descreve a dependência da viscosidade com a temperatura utilizando três parâmetros ajustáveis [54,55], Equação 2.6.

$$\log \eta = \log \eta_{\infty} + \left(\frac{\tau_0}{T}\right)^{\alpha} \quad (2.6)$$

onde  $\eta_{\infty}$ ,  $\tau_0$  e  $\alpha$  são parâmetros ajustáveis.

#### 2.2.4.3 Modelo de Mauro – Yue – Adam – Gupta – Allan

O modelo proposto por estes autores, a exemplo dos outros dois modelos citados anteriormente, também utiliza três parâmetros ajustáveis para correlacionar viscosidade e temperatura, veja a Equação 2.7 [12,56].

$$\log_{10} \eta(T) = \log_{10} \eta_{\infty} + (12 - \log_{10} \eta_{\infty}) \frac{T_g^{12}}{T} \exp \left[ \left( \frac{m}{12 - \log_{10} \eta_{\infty}} - 1 \right) \left( \frac{T_g}{T} - 1 \right) \right] \quad (2.7)$$

onde  $\eta_{\infty}$  foi definido anteriormente,  $T_g^{12}$  é a temperatura de transição vítrea quando a viscosidade é igual a  $10^{12}$  Pa.s e  $m$  é o índice de fragilidade. Este modelo se destaca dos outros apresentados por descrever  $\eta(T)$  em função de parâmetros que possuem significado físico, no caso,  $T_g$  pode ser obtido via medidas de DSC e  $m$  pode ser calculado a partir de dados experimentais de viscosidade com auxílio da equação proposta por Angel [57–62].

### 2.3 Teoria Clássica de Nucleação

A nucleação de cristais é dita homogênea quando qualquer lugar na matriz vítrea possui a mesma probabilidade de formar núcleos. E heterogênea quando contornos de grãos, discordâncias, inclusões, bolhas ou partículas de impurezas existentes no líquido super-resfriado introduzem distorções energéticas na matriz favorecendo formações de núcleos em lugares preferenciais [2–4,63,64]. Neste trabalho, o coeficiente de difusão que controla a nucleação de cristais será calculado para um vidro homogêneo, desta forma, a aspectos teóricos acerca da nucleação heterogênea não serão abordados aqui e mais informações sobre o assunto podem ser encontradas nas referências [65–73].

#### 2.3.1 Nucleação homogênea

Uma condição necessária para que ocorra nucleação homogênea é a existência de uma matriz químicamente, estruturalmente e energeticamente homogênea onde quaisquer flutuações térmicas podem originar pequenos aglomerados de moléculas, átomos ou íons conhecidos como núcleos. A nucleação homogênea ocorre aleatoriamente em todo o sistema, ou seja, não existem sítios preferenciais para a formação de núcleos.

A partir de uma concepção termodinâmica, líquidos super-resfriados abaixo da temperatura de fusão,  $T_f$ , são termodinamicamente menos estáveis

que sua respectiva fase cristalina e tendem a uma transformação de fases [71,74,75], ver Figura 2.3:

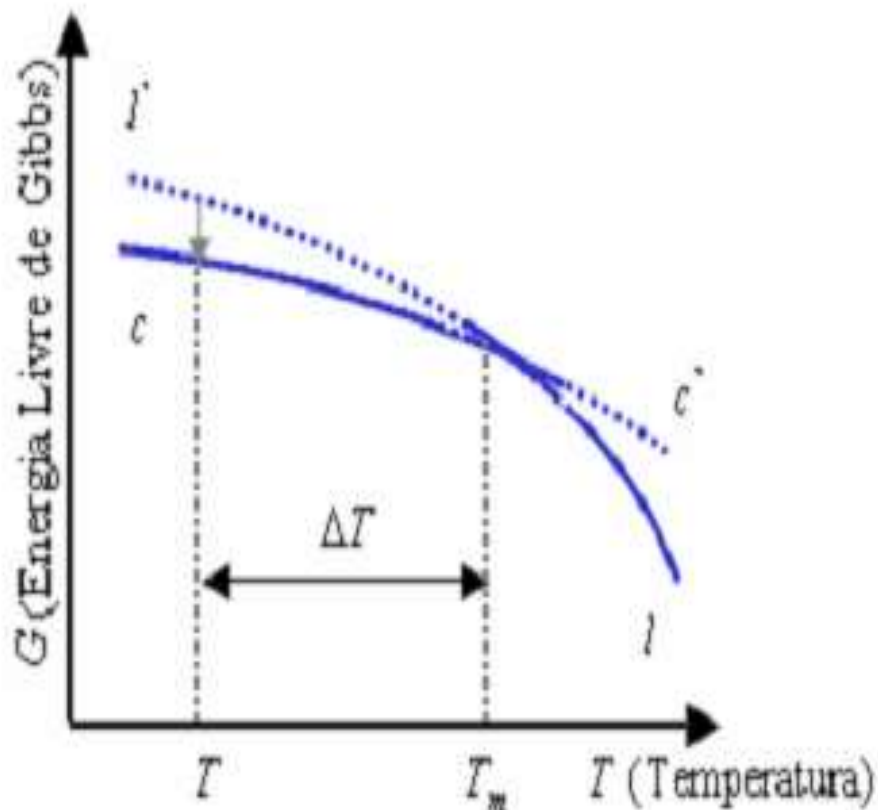


Figura 2.3 Dependência da energia livre molar de Gibbs,  $G$ , de um cristal ( $c'$ ) e de um líquido ( $l'$ ) próximo a temperatura de fusão. As curvas contínuas representam as fases estáveis, a figura foi adaptada de [75].

na Figura 2.3 é mostrado um diagrama da energia livre de Gibbs para a formação de um núcleo da fase  $c'$  numa matriz de fase  $l'$ , ambas de mesma composição, em temperatura e pressão constantes, onde a diferença de energia livre de Gibbs entre as fases  $l'$  e  $c'$  será  $\Delta G = G_{c'} - G_{l'}$ . Essa diferença corresponde à força motriz para a nucleação de cristais, sendo negativa porque a fase cristalina formada,  $c'$ , é termodinamicamente mais estável do que a fase inicial,  $l'$ . Ainda na Figura 2.3, as curvas contínuas representam as fases estáveis e as curvas tracejadas representam as fases metaestáveis.

Como consequência da transformação  $l' \rightleftharpoons c'$  ocorre formação espontaneamente de uma superfície entre as fases  $l'$  e  $c'$ . Se a energia de superfície por unidade de área (energia interfacial,  $\gamma$ ) é isotrópica e nenhuma tensão é exercida sobre núcleos, o mesmo será esférico. Portanto, sendo  $r$  o raio dos núcleos cristalinos, o volume dos mesmos é  $4\pi r^3/3$  e a área da superfície é  $4\pi r^2$ . O trabalho realizado,  $W$ , para formar um núcleo esférico isotrópico é dado pela Equação 2.8.

$$W = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.8)$$

onde  $\Delta G_v = \Delta G/V_m$  corresponde a diferença de energia livre entre as fases  $l'$  e  $c'$  por unidade de volume nucleado,  $V_m$  é o volume molar. Em alguns casos, a Equação 2.8 leva em consideração um fator relacionado com a energia livre de deformação,  $\Delta G_\epsilon$ . No entanto, tratando-se de um líquido super-resfriado assume-se que o escoamento viscoso da matriz vítrea remova todas as deformações elásticas induzidas pela transformação  $l' \rightleftharpoons c'$  [71,75].

Os embriões da nova fase são instáveis até atingirem certo raio crítico,  $r^*$ , ao qual corresponde um máximo trabalho,  $W^*$ . Na Figura 2.4 podemos verificar que o valor máximo das coordenadas que correspondem à  $r^*$  e  $W^*$  assumindo a condição  $dW/dr = 0$ , ver Equações 2.9 – 2.10.

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G} \quad (2.9)$$

$$W^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (2.10)$$

onde  $W^*$  representa a barreira termodinâmica crítica que precisa ser vencida para que o processo de nucleação de cristais inicie.

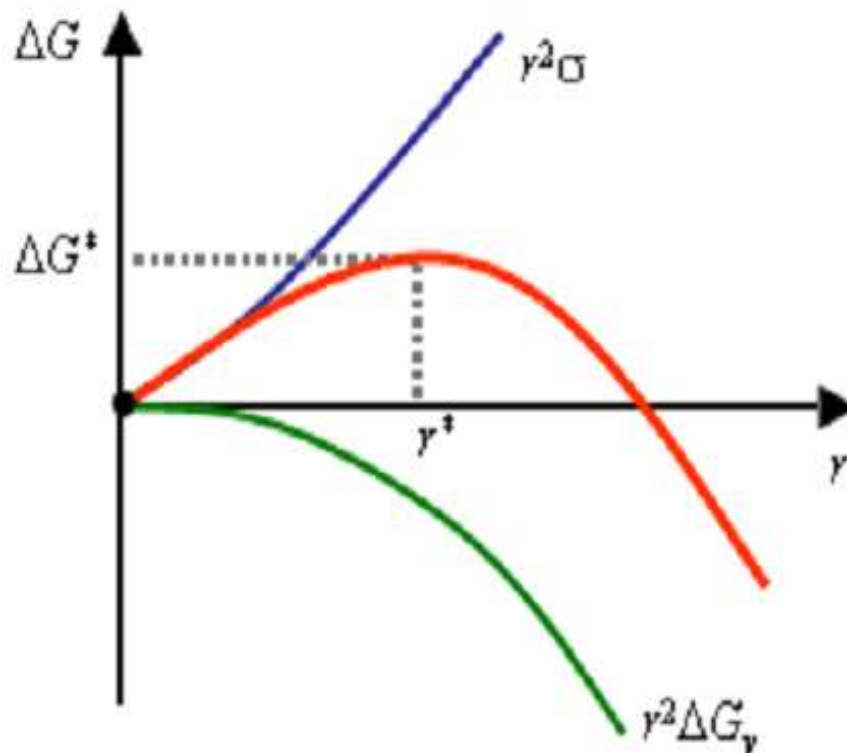


Figura 2.4 Variação da energia livre de volume e de superfície em função do raio do embrião, figura adaptada a partir da referência [75].

Como pontuado por Zanotto e James [76], no regime estacionário a taxa de nucleação de cristais é estimada a partir do produto do número de núcleos críticos presentes por unidade de volume com a velocidade com que as unidades estruturais são adicionadas aos núcleos, Equação 2.11.

$$I_{st} = I_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_D}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G}{RT}\right], I_0 \cong n_V \frac{k_B T}{h} \quad (2.11)$$

onde,  $n_V$  corresponde ao número de unidades estruturais da espécie nucleante por unidade de volume no líquido e possui valor aproximado de  $10^{23}$  núcleos/ $m^3$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $h$  é a constante de Planck, e os parâmetros  $\Delta G$  e  $\Delta G_D$  correspondem as barreiras termodinâmica e cinética que precisam ser vencidas para que a nucleação de cristais inicie.

### 2.3.1.1 Barreira termodinâmica da nucleação

Quando não ocorre mudança de composição entre a matriz vítrea e os núcleos formados, a barreira termodinâmica da nucleação de cristais pode ser calculada pela Equação 2.12 [64,71,74,77–79].

$$\Delta G(T) = \Delta G_{\text{exp}}(T) = - \left[ \Delta H_f \frac{T_f - T}{T_f} \right] - \int_T^{T_f} \Delta C_p dT + T \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.12)$$

onde  $\Delta H_f$  é o entalpia de fusão e  $\Delta C_p$  é calculado através da diferença entre o calor específico da fase cristalina e o da fase líquida, sob pressão e temperatura constantes. Para a Equação 2.12, algumas aproximações podem ser utilizadas para calcular  $\Delta G$  [64,71,74,77–79].

- Para  $\Delta C_p = 0$ , temos a Equação 2.13 conhecida como equação de Turnbull.

$$\Delta G = -\Delta H_f \frac{(T_f - T)}{T_f} \quad (2.13)$$

- Hoffman considerando  $\Delta C_p$  uma constante desconhecida, chegou a Equação 2.14:

$$\Delta G = -\Delta H_f \frac{(T_f - T)T}{T_f^2} \quad (2.14)$$

As expressões deduzidas por Turnbull e Hoffman (Equações 2.13-2.14, respectivamente) são conhecidas como limites superior e inferior de  $\Delta G$ , respectivamente, sendo que o valor de  $\Delta G$  quando calculado através de dados experimentais de  $\Delta C_p$  cai no intervalo entre ambas tendendo, muitas vezes, aos valores calculados pela Equação de Turnbull.

### 2.3.1.2 Barreira cinética da nucleação

Assumindo que o transporte de unidades estruturais através da interface líquido/cristal é controlado pela difusão, a barreira cinética da nucleação de

cristais pode ser expressa em termos do coeficiente de difusão que controla o processo de nucleação de cristais,  $D_\tau$  ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ), ver Equação 2.15 [12,64,75].

$$D_\tau = \frac{k_B T}{h} \lambda_\tau^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \quad (2.15)$$

onde  $\lambda_\tau$  (Å) está relacionado com o tamanho destas unidades estruturais ou com a distância de salto das mesmas.

Considerando que taxa de nucleação de cristais no regime estacionário é alcançada quando os núcleos com tamanhos críticos se tornam estáveis na matriz vítrea o tempo de indução pode ser obtido pela Equação 2.16, como visto em [2,12,64,75]:

$$\tau = \frac{80}{3} \frac{k_B T \gamma}{\Delta G_v^2 \sigma_\tau^2 D_\tau} \quad (2.16)$$

onde,  $\gamma$  ( $\text{J}/\text{m}^2$ ) é a energia interfacial,  $\Delta G_v$  ( $\text{J}/\text{mol}$ ) é razão entre a energia de Gibbs e o volume molar,  $V_m$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) e  $\tau_s$  (s) é o tempo necessário para a nucleação de cristais alcançar praticamente o regime estacionário. O valor de  $\tau_s$  relacionando-o com  $\tau_{C/K}$  (s),  $\tau_s = 5\tau_{C/K}$ , que corresponde ao tempo para alcançar o regime estacionário da nucleação de cristais segundo a equação sugerida por Collins-Kaschiev [2,12,64,75], ver Equação 2.17:

$$N_V(t) = I_{st} \tau_{C/K} \left[ \frac{t}{\tau_{C/K}} - \frac{\pi^2}{6} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau_{C/K}}\right) \right] \quad (2.17)$$

onde  $N_V$  é o número de núcleos formados durante o tempo de tratamento térmico  $t$ ; e  $\tau_{C/K}$  o tempo de indução segundo Collins-Kaschiev.

Para tempos suficientemente longos, a Equação 2.17 pode ser reduzida a Equação 2.18.

$$N_V(t) = I_{st} \left( t - \frac{\pi^2}{6} \tau_{C/K} \right) \quad (2.18)$$

Na Figura 2.5 os comportamentos estacionários e não estacionários para a nucleação de cristais, podem ser vistos:

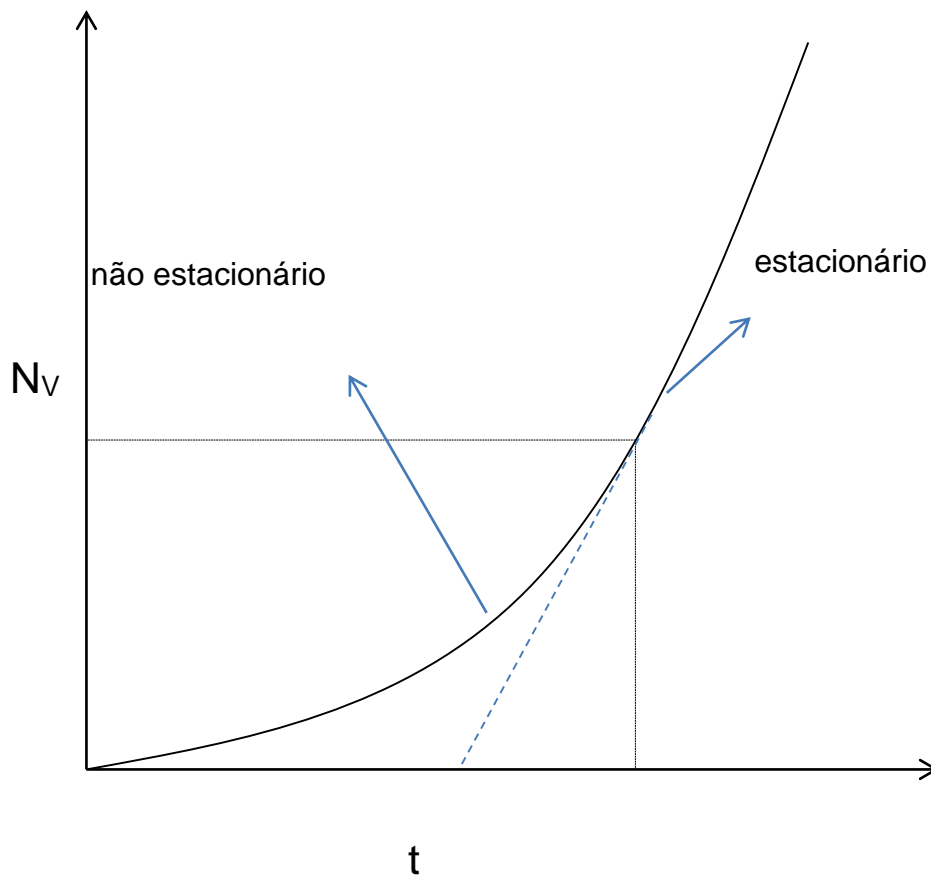


Figura 2.5 Diagrama esquemático apresentando a dependência de  $N_V$  em função do tempo de nucleação de cristais. As regiões onde os comportamentos estacionário e não estacionário predominam estão em evidência no gráfico.

onde  $t_{ind}$  é o período de indução para nucleação de cristais sendo determinado por meio de uma assíntota traçada na Figura 2.5 e está relacionado com  $\tau_{C/K}$  por meio da Equação 2.19.



$$\tau_{C/K} = \frac{6}{\pi^2} t_{\text{ind}} \quad (2.19)$$

## 2.4 Modelos Clássicos de Crescimento de Cristais

Para vidros óxidos, existem três modelos clássicos que descrevem a dependência do crescimento de cristais em função da temperatura: crescimento normal, discordâncias em hélice e nucleação superficial secundária. A principal diferença entre os modelos está fundamentada principalmente na forma como a interface entre o cristal e a fase líquida é abordada.

### 2.4.1 Modelo de crescimento normal

De acordo com o modelo de crescimento normal, a interface líquido/cristal é rugosa na escala atômica, onde qualquer sítio possui a mesma probabilidade para que as unidades estruturais se acoplem ou desacoplem. O processo de adição de unidades estruturais ao cristal é tratado como simplesmente ativado e sua dependência com a temperatura é descrita pela Equação 2.20.

$$U = f \frac{D_U}{\lambda_U} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right] \quad (2.20)$$

onde  $U$  (m/s) é a taxa de crescimento de cristais,  $f$  (adimensional) e corresponde a fração de sítios disponíveis na interface líquido/cristal para acoplagem ou desacoplagem de unidades estruturais ( $f \cong 1$ ),  $\lambda_U$  está relacionado com o tamanho destas unidades estruturais que comandam o crescimento de cristais ou com a distância de salto das mesmas e  $D_U$  (m<sup>2</sup>/s) é o coeficiente de difusão que controla o processo de crescimento de cristais.

### 2.4.2 Modelo de crescimento por discordância em hélice

No modelo de crescimento por discordância em hélice, a interface líquido/cristal é considerada lisa e imperfeita em escala atômica. O modelo que descreve esse tipo de crescimento de cristais é muito semelhante ao do crescimento normal, entretanto, a adição de unidades estruturais na interface

líquido/cristal ocorre em sítios preferenciais formados por discordâncias em formato de hélice diferentemente do crescimento normal, como visto no item anterior, reveja a Equação 2.20 abaixo:

$$U = f \frac{D_U}{\lambda_U} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right] \quad (2.20)$$

O conceito de  $f$  foi definido acima, entretanto neste modelo, devido ao fato que nem todos os sítios estão disponíveis para as unidades estruturais. Este parâmetro agora é definido pelas Equações 2.21-2.22.

$$f = \frac{\lambda_U \Delta G}{4\pi\sigma V_m} \quad (2.21)$$

$$f = \frac{\Delta T}{2\pi T_f} \quad (2.22)$$

onde a Equação 2.21 é utilizada para analisar dados de  $U$  obtidos em altos resfriamentos, ou seja, próximos de  $T_g$ , e a Equação 2.22 é utilizada para analisar dados de  $U$  obtidos em pequenos resfriamentos, próximos de  $T_f$ .

### 2.4.3 Modelo de crescimento por nucleação superficial

No modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária, a interface líquido/cristal também é considerada lisa e perfeita em escala atômica. Entretanto, neste modelo primeiro um cristal bidimensional, chamado de cristal primário, cresce na interface líquido/cristal; em seguida um segundo cristal, chamado secundário, nucleia e cresce na superfície do cristal primário. O modelo é descrito pela Equação 2.23.

$$U = C \frac{D_U}{\lambda_U^2} \left[ \exp\left(-\frac{B}{T\Delta G}\right) \right] \quad (2.23)$$

na equação acima,  $C$  e  $B$  são parâmetros que dependem do tamanho do cristal secundário em relação ao cristal primário, ou seja, quando cristal secundário

nucleia e cresce em cima de um cristal primário relativamente pequeno, C e B são descritos pelas Equações 2.24-2.25.

$$C = \lambda_U N_s A_0 \quad (2.24)$$

$$B = \frac{\pi \lambda_U V_m \sigma^2}{k_B} \quad (2.25)$$

Já quando os cristais secundários nucleiam e crescem sobre cristais primários com tamanhos similares, C e B são descritos pelas Equações 2.26-2.27.

$$C = \frac{\sqrt[3]{N_s \lambda^5 \pi / 3}}{\Gamma(4/3)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right]^{\frac{2}{3}} \quad (2.26)$$

$$B = \frac{\pi \lambda V_m \lambda^2}{3k_B} \quad (2.27)$$

onde  $A_0$  é a área de interface do cristal em crescimento,  $N_s$  é o número de moléculas (ou “unidades moleculares”) por unidade de área, e  $\Gamma$  é a função gama.

#### 2.4.4 Distinção entre mecanismos de crescimento

Neste trabalho, o coeficiente de difusão que controla o crescimento de cristais será calculado a partir dos modelos clássicos descritos anteriormente. Para isto, é condição necessária conhecer qual modelo clássico melhor descreve a dependência da cinética de crescimento de cristais na faixa de temperatura trabalhada. Para isto, neste trabalho nós utilizaremos modelo proposto por Jackson.

##### 2.4.4.1 Modelo de Jackson

O modelo proposto por Jackson [11–14], apesar de não trabalhar diretamente com taxas de crescimento de cristais, por meio de razoáveis suposições, fornece informações acerca de qual tipo de interface líquido/cristal é esperada ocorrer em um determinado material. Bastando para isso, apenas

correlacionar entropia de fusão e o número de sítios ocupados, ver Equações 2.28-2. 29.

$$\frac{\Delta F_s}{N_1 K T_E} = \alpha X(1 - X) + X \ln X + (1 - X) \ln(1 - X) \quad (2.28)$$

$$\alpha = \frac{\Delta S_f}{R} \left( \frac{n_1}{V} \right) \quad (2.29)$$

onde  $\Delta F_s$  corresponde aumento da energia livre devido a ocupação de um sítios disponível na interface liquido/cristal,  $N_1$  é o número de possíveis sítios para inicializar uma superfície plana em uma determinada temperatura de equilíbrio  $T_E$ ,  $X$  é a fração de sítios ocupados,  $n_1$  é o numero total de unidades estruturais na camada paralela e  $V$  é o possível volume ocupado com essa unidades estruturais.

A partir da Equação 2.28 é possível derivar as curvas que relacionam a variação de energia livre à medida que os sítios vão sendo ocupados na interface liquido/cristal, ver Figura 2.6.

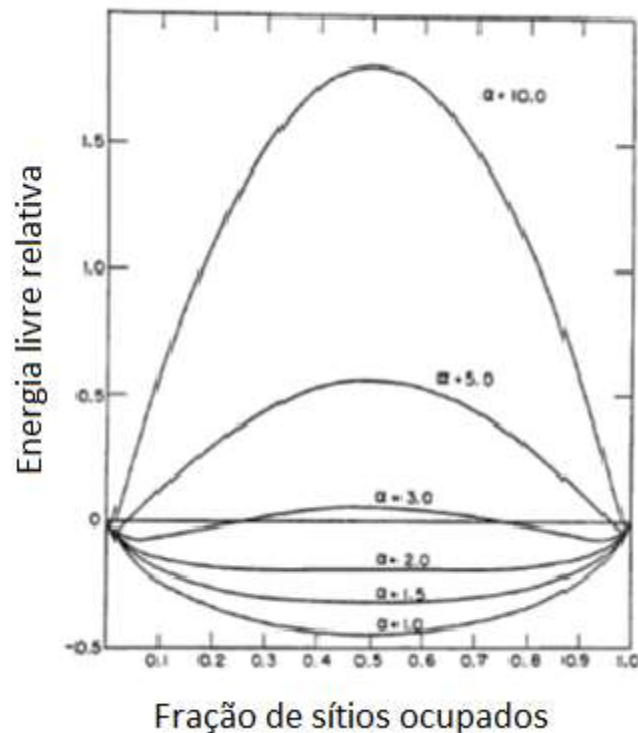


Figura 2.6 Mostra a variação da energia livre na interface à medida que os sítios disponíveis para cristalização vão sendo ocupados.

A partir da Figura 2.6 e correlacionando o valor de  $\alpha$  com a  $\Delta S_f$  temos que, materiais que apresentam uma mínima configuração de energia quando, 50% dos sítios interfaciais estão ocupados ( $\alpha \leq 4$ ), possuem baixos valores de entropia de fusão ( $\Delta S_f \leq 2R$ ), com tendência a apresentar os planos interfaciais mais empacotados e rugosos em escala atômica. A cristalização ocorre por meio de morfologia não-facetada independente do super-resfriamento, ou seja, apresentam crescimento normal.

Por outro lado, materiais que possuem um valor de  $\alpha > 4$  possuem altos valores de entropia de fusão ( $\Delta S_f > 4R$ ) e seus planos interfaciais possuem tendência a se apresentar mais empacotados, são lisos em escala atômica com os cristais morfologicamente facetados. Neste caso, o crescimento de cristais é descrito pelos modelos clássicos por discordância em hélice ou por nucleação superficial secundária.

## 2.5 Teste de homogeneidade em vidros

As diferenças químicas e físicas das matérias primas utilizadas na obtenção de materiais vítreos originam complexas reações tornando impossível o controle das mesmas. Durante as primeiras etapas da fusão, enquanto alguns componentes tendem a dissolverem-se no líquido outros continuam isoláveis, além disso, devido a diferenças de peso molecular, alguns elementos decantam no cadinho enquanto outros volatilizam. Desta forma, dependendo das condições de fusão (tamanho de partículas, temperatura, tempo de calcinação, mistura dos reagentes, etc.), heterogeneidades podem ser introduzidas em materiais vítreos e afetar significativamente várias propriedades, incluindo a viscosidade, a nucleação e o crescimento de cristais [45].

Recentemente um novo método foi proposto e aplicado para avaliar a homogeneidade em vidros [45,47]. O método usa a distribuição de probabilidades de Poisson para avaliar o grau de homogeneidade em vidro durante a cristalização. Onde a partir da razoável suposição que vidros que nucleiam homogeneamente, a formação de um núcleo não interfere no aparecimento de outro e a probabilidade,  $p(y)$ , de encontrarmos  $n$  núcleos é a mesma em qualquer volume da amostra podendo desta forma ser descrita pela distribuição de probabilidades de Poisson, ver Equação 2.30:

$$p(y) = \frac{K^y e^{-K}}{y!}, (y = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.30)$$

onde  $K$  é o número médio de núcleos em uma dada área.

Portanto, assumindo que a nucleação de cristais em vidros homogêneos pode ser descrita por uma distribuição de probabilidades de Poisson, é esperado que vidros perfeitamente homogêneos quando submetido a tratamentos térmicos com duração  $t_N$  em uma determinada temperatura de nucleação, os núcleos formados obedeçam a seguinte regra:

$$\sigma_N = \sqrt{N-1} \quad (2.31)$$

onde  $\bar{N}$  é o número médio de núcleos (cristais) contados em uma determinada área e  $\sigma_N$  é o desvio médio destes.

A homogeneidade em vidros silicatos pode ser mais bem avaliada de acordo com a distribuição de probabilidades de Poisson através do gráfico  $\sigma_N/\bar{N}$  em função de  $\bar{N}^{-1/2}$ , onde se todos os pontos experimentais coincidirem em cima de uma reta com inclinação 1 e intercepto 0, o vidro é considerado homogêneo, caso contrário, o vidro está heterogêneo [45,46].

## 2.6 Estudo da Cinética de Cristalização em Vidros via DSC/DTA

A Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) tem se mostrado uma importante ferramenta no estudo das cinéticas de transformações de fases e de reações químicas. Por exemplo, em materiais vítreos, estas técnicas podem ser utilizadas para investigar capacidade de um material formar vidro assim com sua estabilidade frente à cristalização. Também é possível conhecer se um vidro nucleia no volume ou na superfície [28]. E apesar de Ray e colaboradores [24,26,30] aplicarem estas técnicas para avaliar qualitativa/quantitativamente a curva de nucleação de cristais para vidros estequiométricos, Fokin e colaboradores defendem que a mesma pode até ser utilizadas para tal fim, desde que o comportamento das curvas de nucleação e crescimento de cristais seja conhecido totalmente (ou parcialmente) [34].

### 2.6.1 Taxa crítica para evitar a formação de novos núcleos

Aproveitando que o vidro neste trabalho possui a cinética de cristalização bem investigada através de medidas experimentais de nucleação e crescimento de cristais obtidas a partir de um mesmo lote. Foi sugerido e testado um método para determinar a taxa crítica de aquecimento que um vidro deve ser aquecido na faixa de temperatura onde a nucleação de cristais é significativa para evitar a formação de novos núcleos.

É importante ressaltar que Ray e colaboradores [29], assumindo que a altura do pico de cristalização  $(\delta T)_p$ , pode representar a concentração de núcleos determinaram de forma qualitativa a taxa crítica de aquecimento para o vidro dissilicato de lítio,  $(Li_2O.2SiO_2)$  chegando a um valor de 3 °C/min.

No método proposto no presente trabalho, as técnicas de DSC e microscopia ótica foram utilizadas em conjunto para medir efetivamente a concentração de núcleos formada quando a faixa de temperatura é varrida por uma determinada taxa de aquecimento.

## 2.7 Dissilicato de Bário

O vidro dissilicato de bário ( $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ) foi escolhido para este trabalho por apresentar duas principais características: nucleação no volume sem a necessidade de agentes nucleantes e cristalização estequiométrica, ou seja, composição do cristal igual a da matriz vítrea [80–95]. Adicionalmente, o vidro  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  é um dos poucos vidros silicatos com as características acima citadas que ainda não foi empregado no estudo do desacoplamento entre os coeficientes,  $D_\tau$  e  $D_U$ .

O diagrama de fase do sistema sílica-bário foi estudado por Roth e Levin [82] e parte dele está apresentada na Figura 2.7:

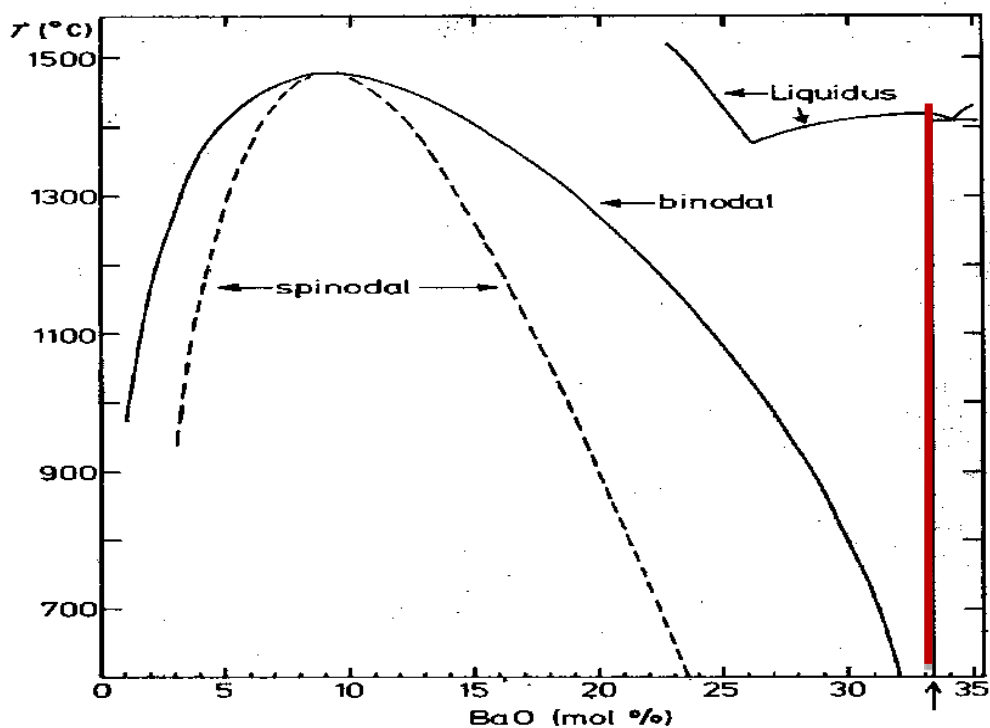


Figura 2.7 Parte do diagrama de fases  $\text{BaO}\text{--}\text{SiO}_2$ . Mostrando o limite da sub-liquidus de imiscibilidade de líquidos-líquidos (binodal) e a curva espínodal da composição  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  indicada pela seta  $\uparrow$  [82,96].



Na Figura 2.7, a seta corresponde à composição estudada neste trabalho. Observa-se um limite de imiscibilidade de líquido-líquido, que consiste em dois tipos de decomposição: espinodal, que ocorre entre 3% e aproximadamente 23% (mol) de BaO; e binodal, que se dá em duas regiões: para teores de BaO inferiores a 3% (mol) e para %BaO entre 23 e 32% (mol). Estudos realizados por Zanotto e colaboradores [86,89,96,97] apontaram que somente as composições compreendidas entre 25,3 e 28,5 mol% de BaO apresentam separação de fases, reforçando o porquê da escolha da composição 33,3BaO.66,7SiO<sub>2</sub> (mol%) para o estudo desenvolvido aqui.

Ao analisar os resultados de difração de raios-X obtidos a partir de diferentes autores Douglas [81] identificou que em baixos ângulos ( $2\theta < 26$ ) alguns difratogramas mostravam picos adicionais. Basedo em suas observações Douglas postulou o polimorfismo do dissilicato de bário. No mesmo trabalho, através de um difratograma calculado o autor concluiu que os picos adicionais pertenciam a uma fase cristalina monoclinica e o fato de aparecer em alguns difratogramas e em outros não é um indicativo que esta fase é dependente de fatores como: modo de obtenção do vidro e tempo de tratamento térmico realizado para cristalizar para cristalizar o mesmo.

Em 1976, Lewis e Smith [84] utilizando técnicas de microscopia eletrônica e difração de elétrons foram os primeiros a identificar a fase monoclinica durante a cristalização do dissilicato de bário vítreo. Após isto, Ramsden e James [85,86], utilizando as mesmas técnicas, estudaram os estágios iniciais da cristalização do vidro dissilicato de bário e concluíram que a cristalização deste vidro é caracterizada pelo aparecimento de uma estrutura esférica que corresponde com estrutura monoclinica mediante tratamento térmico por 40h em 700 °C. Posteriormente, à medida que o tratamento térmico é prolongado algumas agulhas com estrutura ortorrômbica surgem a partir das esferas. Segundo Ramsden e James [85,86] a taxa de crescimento das agulhas é cinco vezes maior que a taxa de crescimento apresentada pelas esferas, fato que deixaria o cristal visto em escala macro (acima de 3  $\mu\text{m}$ ) consequência majoritariamente da fase com estrutura ortorrômbica.

Com respeito a dados experimentais encontrados na literatura para o vidro dissilicato de bário, após uma intensa revisão de literatura, incluindo nas bases de dados Scilglass e Intergralade, não foi possível identificar valores de calor específico para as fases cristalinas obtidas a partir do vidro  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ . Este dado é imprescindível para o presente trabalho, uma vez que, a contribuição termodinâmica da nucleação e do crescimento de cristais é calculada a partir da diferença entre o calor específico da fase cristalina e da fase líquida. Portanto, para este fim, medidas experimentais foram realizadas para obter dados experimentais de calor específico para a fase cristalina. O calor específico da fase líquida foi obtido a partir de [98].

Dados de taxas de nucleação de cristais para o vidro  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  podem ser encontradas nos seguintes trabalhos [85,86,96], entretanto, segundo os próprios autores, os tempos de indução para nucleação de cristais foram subestimados, situação que nos obriga a medir novos valores  $I(T)$ , uma vez que, o valor de  $\tau_s$  é indispensável no cálculo do coeficiente de difusão que controla a nucleação de cristais,  $D_\tau$ , ver Equação 2.15.

Já dados de viscosidade [96,99] e taxa de crescimento [85,86,96] são até avaliados em uma ampla faixa de temperatura ( $\eta = 10^{12}$  a  $10^8$  e  $10^1$  a  $10^3$  Pa.s,  $U = 700 - 900$  °C). Entretanto, dentro da proposta central deste trabalho, (calcular os valores de  $D_\eta$ ,  $D_\tau$  e  $D_U$  a partir de dados experimentais de  $\eta$ ,  $I$  e  $U$  medidos a partir de um mesmo lote de vidro) novas medidas de viscosidade e crescimento de cristais foram realizadas.

A Tabela 2.1 mostra algumas propriedades obtidas para o vidro dissilicato de bário e para as fases cristalinas com estrutura monoclinica e ortorrômbica [96].

Tabela 2.1 Mostra valores de diversas propriedades de interesse disponíveis na literatura para o vidro  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  e para fases cristalinas ortorrômbica e monoclinica [96].

Propriedades	Vidro	Fase Ortorrômbica	Fase Monoclínica
$\rho$ ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	2325	2445	
$\alpha$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$120 \times 10^{-7}$		
$V_m$ ( $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$64,55 \times 10^{-6}$	$61,38 \times 10^{-6}$	
$T_m$ (K)			1034
$\Delta H_f$ ( $\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )			57,3
$\Delta H_c$ ( $\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )			$61,4 \pm 4$



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os procedimentos experimentais utilizados na obtenção dos materiais e na realização das medidas.

#### 3.1 Obtenção do Vidro

Foram fundidos dois lotes do vidro dissilicato de bário,  $33,3\text{BaO}.66,7\text{SiO}_2$  (mol%). O primeiro lote, denominado BS1, foi obtido a partir da mistura dos reagentes carbonato de bário,  $\text{BaCO}_3$  (VETEC, 99,9%) e óxido de silício,  $\text{SiO}_2$  (VitroVita #2, 99,9%). Os reagentes foram previamente secados por um período de 12 horas na temperatura  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ; em seguida, foram pesados de modo a obter 200 g do vidro. Após a pesagem, foram misturados em moinho de rolo por 12 horas. A mistura obtida foi inserida em um cadinho de platina e calcinada a uma temperatura de  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  por um tempo de 6 horas em forno elétrico marca Deltech Inc., modelo DT-33-RS-812  $^\circ\text{C}$ , em seguida, a temperatura foi elevada até  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  e mantida por 30 minutos até completa fusão. O líquido obtido foi prensado entre duas placas de inox. A fusão do segundo lote denominado BS2, seguiu todos os passos do vidro BS1 exceto para o tempo de calcinação em  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ , que foi de 36 horas. Tanto o vidro BS1 quanto o vidro BS2 foram refundidos 3 vezes e posteriormente foram submetidos a um tratamento térmico para aliviar tensões residuais na temperatura de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por um tempo de 6 horas. Essa temperatura é bem abaixo de  $T_g = 690\text{ }^\circ\text{C}$ , portanto não deve ter ocorrido nucleação de cristais.

#### 3.2 Preparação das Amostras para Microscopia

Após o tratamento térmico para aliviar tensões, as amostras foram cortadas em dimensões específicas com auxílio de uma cortadeira da marca Buehler, modelo Isomet low speed saw e equipada com um disco diamantado; a água foi o fluido de corte utilizado.

Os tratamentos térmicos para cristalização foram realizados em fornos elétricos tubulares verticais de resistência de fio tipo Kanthal revestidos de alumina fabricados no próprio laboratório. A temperatura foi monitorada por meio de controladores da marca Incon, modelo CNT120 e com termopares do tipo K

(cromel-alumel) usando água + gelo como referência para o zero. A estabilidade térmica foi da ordem de  $\pm 1$  °C.

Após esses tratamentos térmicos, as amostras foram embutidas em resina epóxi, e uma das faces foi desbastada com lixas de carbeto de silício (granulometria de 300, 500, 600 e 1200 mesh); polidas com óxido de cério (granulometria de 3  $\mu\text{m}$ ). Em seguida, a face polida foi atacada quimicamente com solução ácida com concentração 0,2HF/0,6HCl (vol%) por tempos compreendidos entre 15 e 25 segundos. Este ataque teve o objetivo de promover um contraste entre a matriz vítrea e os cristais formados.

Micrografias foram obtidas a partir da face atacada quimicamente, num microscópio da marca Leica DMRX equipado com uma câmera Leica DFC490 CCD. O número de todos os cristais e os diâmetros dos maiores cristais observados foram determinados com auxílio do software ImageJ<sup>®</sup> devidamente calibrado.

### **3.3 Caracterização**

#### **3.3.1 Análise química**

Os percentuais dos elementos contidos nos vidros BS1 e BS2 foram determinados por meio de análise química por via úmida realizada no Instituto de Química de Silicatos – Rússia.

#### **3.3.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

No primeiro momento, a técnica Calorimetria Diferencial de Varredura foi utilizada com o objetivo de conhecer os valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  e  $T_f$  e planejar os experimentos para obter as cinéticas de nucleação e crescimento de cristais,  $I(T)$  e  $U(T)$ , respectivamente. Posteriormente, a técnica foi utilizada para determinar quantitativamente a taxa crítica de aquecimento,  $\phi_N^*$ . Todos os experimentos foram conduzidos ao ar em um equipamento da marca NETZSCH, modelo STA 404. Cadinhos de platina foram utilizados. A referência foi um cadinho vazio. Amostras monolíticas com massa de aproximadamente 20 mg foram utilizadas.

### 3.3.2.1 Procedimento para determinar as temperaturas de $T_g$ , $T_x$ , $T_p$ e $T_f$

A fim de planejar os experimentos para medir as taxas de nucleação e crescimento de cristais, os seguintes passos foram empregados para determinar as temperaturas  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  e  $T_f$ :

- 1) A amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min a partir da temperatura ambiente até 80 °C;
- 2) seguido por um tratamento isotérmico de 10 minutos, com o objetivo de equilibrar a temperatura entre o forno do DSC e da amostra;
- 3) em seguida, o pico de cristalização foi obtido aquecendo a amostra até 1450 °C com uma taxa constante de 10 °C/min.

### 3.3.2.2 Procedimento para determinar a taxa crítica de aquecimento

Após avaliar a faixa de temperatura onde a taxa de nucleação de cristais é significativa,  $\Delta T_N = 680 - 750$  °C, os seguintes passos foram empregados para determinar quantitativamente a taxa crítica de aquecimento,  $\phi_N^*$ :

- 1) A amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min a partir da temperatura ambiente até 80 °C, em seguida, nesta mesma temperatura, um tratamento isotérmico com duração de 10 minutos foi realizado com o objetivo de equilibrar a temperatura entre o forno do DSC e da amostra;
- 2) partindo de 80 °C, a amostra foi aquecida a uma taxa de 50 °C/min até a temperatura de 680 °C e submetida a um novo tratamento isotérmico de 10 minutos. Este tratamento isotérmico foi realizado com o mesmo objetivo que o do passo 1;
- 3) em seguida, a faixa de temperatura compreendida entre 680-750 °C foi varrida com diferentes taxas de aquecimento ( $\phi_N = 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40$  e 50 °C/min);
- 4) um tratamento térmico de 2 minutos foi realizado em 750 °C e então as amostras foram imediatamente resfriadas até temperatura ambiente com uma taxa de 50 °C/min.

Após o tratamento no forno de DSC, as amostras foram tratadas em 825 °C por diferentes tempos para desenvolver os núcleos formados até tamanhos detectáveis por microscopia ótica, em seguida, o número de cristais no volume,  $N_v$ , foi obtido a partir de micrografias tiradas da face atacada.

### 3.3.3 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada tanto para investigar a condição amorfa do vidro recém obtido quanto para investigar quais fases são predominantes após tratamento térmico. Para isto, difratogramas foram coletados à temperatura ambiente. Foram utilizadas amostras em pó com tamanho de partículas iguais a 44  $\mu\text{m}$  em um Difrátômetro Rigaku (LaMaV/DEMa/UFSCar) com radiação CuK. Os dados foram coletados na faixa  $5 \leq 2\theta \leq 90$  com 0,02 por step scan e um tempo de contagem igual à 2 s por passo.

### 3.3.4 Teste de homogeneidade

O grau de homogeneidade química dos vidros BS1 e BS2 foi investigado de acordo com o método proposto e testado por Souza e colaboradores [45], sendo inclusive aplicado por outros autores [46,47]. Para isto, amostras com dimensões de 3,0 x 3,0 x 2,0 mm foram submetidas a tratamentos duplos em forno verticais. O primeiro tratamento consistiu em aquecer as amostras nas temperaturas de 700 e 725 °C. Este tratamento teve o objetivo de desenvolver novos núcleos. Em seguida, os núcleos formados foram crescidos até tamanhos detectáveis por microscopia ótica por meio de um tratamento térmico realizado em 825 °C durante diferentes tempos (4-25 minutos).

Após os tratamentos térmicos, as amostras tiveram umas das faces desbastada, polida e atacada quimicamente. Em seguida, micrografias foram obtidas com os aumentos de 20 e 50X, e os cristais observados foram contados. A homogeneidade dos vidros BS1 e BS2 foram investigadas de acordo a distribuição de Poisson analisando os gráficos  $\sigma_N/\bar{N}$  em função de  $\bar{N}^{(-1/2)}$ , onde  $\bar{N}$  é o número médio de cristais contados na face atacada quimicamente e  $\sigma_N$  seu respectivo desvio padrão.



### 3.3.5 Medidas experimentais de calor específico

Os experimentos realizados para obter dados experimentais de calor específico da fase ortorrômbica e do vidro BS2, ( $C_p^c$  e  $C_p^l$ , respectivamente), foram realizados no laboratório Peter A. Rock Thermochemistry localizado na Universidade da Califórnia - Davis, sob a supervisão da Prof<sup>a</sup>. Alexandra Navrostky (uma das mais experientes nesta técnica). Os experimentos foram conduzidos em atmosfera inerte de gás hélio em um calorímetro da marca Setaram Labsys Evo equipado com cadinhos de platina e usando a alumina como referência.

#### 3.3.5.1 Calor específico do vidro ( $C_p^v$ )

Amostras do vidro BS2 foram moídas com auxílio de um pistilo e de um almofariz de ágata até alcançarem distribuição de tamanho de partículas abaixo de 44  $\mu\text{m}$ . Para a aquisição dos dados experimentais de  $C_p^v$ , 9,0 mg do material foram aquecidas a taxa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  no calorímetro da marca Setaram Labsys Evo a partir da temperatura ambiente até 900  $^{\circ}\text{C}$  concomitantemente à aquisição de dados. O procedimento foi repetido três vezes para diferentes amostras com intuito de obter valores médios.

#### 3.3.5.2 Calor específico do cristal ( $C_p^c$ )

As amostras do vidro BS2 foram cristalizadas por meio de tratamento térmico realizado em 825  $^{\circ}\text{C}$  por período 8 (oito) dias, em seguida, foram moídas até alcançarem distribuição de tamanho de partículas abaixo de 44  $\mu\text{m}$  e caracterizadas via DRX. O procedimento experimental utilizado para obter dados experimentais de  $C_p^c$  consistiu primeiramente em aquecer 9 mg da amostra cristalizada a uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até 1100  $^{\circ}\text{C}$ . Esta primeira corrida teve o objetivo de sinterizar o pó e compacta-lo ao cadinho de platina. Então, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente. Em seguida, os dados foram obtidos submetendo a amostra sinterizada a uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até 1450  $^{\circ}\text{C}$ . O procedimento foi repetido mais 2 vezes para obtenção de valores médios.

### **3.3.6 Medidas experimentais de viscosidade**

#### **3.3.6.1 Viscosidade em baixas temperaturas**

Experimentos para obtenção de dados experimentais de viscosidade em baixas temperaturas ( $10^8 - 10^{12}$  Pa.s) para o vidro BS2 foram realizados por V. P. Klyuev no Instituto de Química de Silicatos-Rússia, utilizando o método de micropenetração descrito em [100].

#### **3.3.6.2 Viscosidade em altas temperaturas**

O método de rotação foi empregado na realização de medidas experimentais de viscosidade em altas temperaturas ( $10^2 - 10^4$  Pa.s) para o vidro BS2. Para isto, foi utilizado reômetro Brookfield (modelo DV III) acoplado a um forno elétrico (Rheotronic–Theta Industries Inc.) localizado no Laboratório de Materiais Vítreos – LaMaV. Aproximadamente 60 g de vidro foram refundidas em 1550 °C e alocadas em um cadinho de platina.

O cadinho de platina contendo o vidro fundido foi inserido no interior do viscosímetro, em seguida, foi aquecido até 1400 °C a uma taxa de 10 °C/min. A aquisição dos dados experimentais foi obtida no resfriamento do líquido a uma taxa de 10 °C/min e no intervalo de 15 °C (1385, 1360, 1345 °C,...). Antes de cada aquisição de dados, uma parada isotérmica de 15 minutos foi realizada e teve o objetivo de estabilizar termicamente o líquido.

#### **3.3.7 Taxa de nucleação de cristais**

O tratamento térmico para as medidas experimentais da taxa de nucleação de cristais,  $I(T)$ , realizadas no vidro BS2 aconteceram em 2 etapas: a primeira etapa consistiu em submeter amostras monolíticas com dimensões de 3,0 x 3,0 x 2,0 mm a tratamento isotérmico para desenvolver núcleos na faixa de temperatura compreendida entre 680 – 775 °C. Posteriormente, os núcleos formados foram crescidos até tamanho detectáveis (cristais) por microscopia ótica através de um tratamento térmico realizado em 825 °C com tempos que variaram entre 4-25 minutos.

Micrografias foram obtidas a partir da face atacada quimicamente e o número e diâmetro dos maiores cristais visualizados foram medidos. Em seguida

a taxa e o tempo de indução para nucleação de cristais foram obtidos a partir do ajuste realizado com a equação de Collins-Kaschiev [101–103] aos dados experimentais que descrevem a dependência entre o número de núcleos formados por unidade de volume com o tempo de tratamento térmico para desenvolver novos núcleos,  $N_V$  e  $t_N$ , respectivamente.

### **3.3.8 Taxa de crescimento de cristais**

Geralmente a taxa de crescimento de cristais é obtida por meio da dependência isotérmica entre o raio dos maiores cristais observados na face polida (ou espessura de camada cristalina) e o tempo de tratamento térmico,  $U = R^*/t$  [72,73,104,105]. Para isto, amostras monolíticas com dimensão de 3,0 x 3,0 x 2,0 mm foram submetidas a tratamento simples por tempos distintos na faixa de temperatura compreendida entre 700 e 925 °C. Em seguidas foram desbastadas, polidas até atingir grau ótico desejável, sendo posteriormente atacadas quimicamente para revelar os cristais. O raio dos maiores cristais foi medido e plotados em função do tempo de tratamento térmico. Foi obtida uma dependência linear sendo que o valor da taxa de crescimento de cristais é dado pela inclinação da reta.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor entendimento, esta seção foi dividida em três partes. A primeira parte avalia a homogeneidade dos vidros BS1 e BS2 e discute o efeito dos desvios da homogeneidade da composição química nas temperaturas de transição vítrea, de pico e de fusão ( $T_g$ ,  $T_p$  e  $T_f$ , respectivamente). A segunda e a terceira partes abordam somente dados experimentais obtidos a partir de um mesmo lote do vidro BS2, de modo que, a segunda parte explica e discute os resultados experimentais de calor específico, viscosidade, nucleação e crescimento de cristais e avalia se o coeficiente de difusão, que controla o escoamento viscoso, pode ou não ser utilizado para descrever a dependência das taxas de nucleação e de crescimento de cristais com a temperatura. A última parte utiliza o conhecimento de  $I(T)$  e  $U(T)$  obtidos na seção anterior para abordar a cinética de cristalização do vidro BS2 obtida via DSC medindo o quanto rápido o vidro BS2 deve ser aquecido para evitar a formação de novos núcleos.

### 4.1 Avaliação da Homogeneidade dos Vidros BS1 e BS2

A Tabela 4.1 mostra o resultado da análise química realizada para os vidros BS1 e BS2. Como visto no item 3.3.1, os vidros em questão foram calcinados por 6 e 36 horas em 1350 °C, respectivamente. O objetivo de variar o tempo de calcinação nestes vidros foi verificar a influência deste procedimento em algumas propriedades, uma vez que, durante a revisão da literatura foi identificado que o vidro dissilicato de bário ( $BaO \cdot 2SiO_2$ ) utilizado em outros estudos foi obtido de duas formas distintas.

O primeiro procedimento utilizado para obtenção do vidro  $BaO \cdot 2SiO_2$  foi encontrado nas referências [84,93,94] e consistiu em calcinar a matéria prima em 1350 °C por tempos compreendidos entre 0 e 6 horas. Outros trabalhos, como por exemplo, os encontrados nas referências [85,86,89], o tempo de calcinação foi acima de 16 horas. Em ambos a fusão foi realizada em 1550 °C.

Tabela 4.1 Resultado da análise química para os vidros BS1 e BS2.

Componentes	Porcentagem (mol%)	
	BS1	BS2
SiO <sub>2</sub>	32,96	33,31
BaO	67,04	66,81

A Tabela 4.1 mostra que a porcentagem dos óxidos de Ba e Si para ambos os vidros foram próximas (1,05% de diferença). Apesar dessa proximidade, o vidro BS2 (calcinado por 36 horas) foi o que apresentou menor desvio se comparado com a composição estequiométrica.

Embora nenhum trabalho citado anteriormente tenha calcinado a matéria prima para a obtenção do dissilicato de bário vítreo por mais de 32 horas, neste trabalho nós chegamos ao este valor de 36 horas acompanhando a formação da fase cristalina dissilicato de bário via medidas de DRX realizadas concomitantemente com a calcinação.

As curvas de DSC mostradas na Figura 4.1 foram obtidas para os vidros BS1 e BS2 mediante ao aquecimento de amostras monolíticas na faixa de temperatura compreendida entre 80 até 1450 °C por uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, (rever item 3.3.2.1).

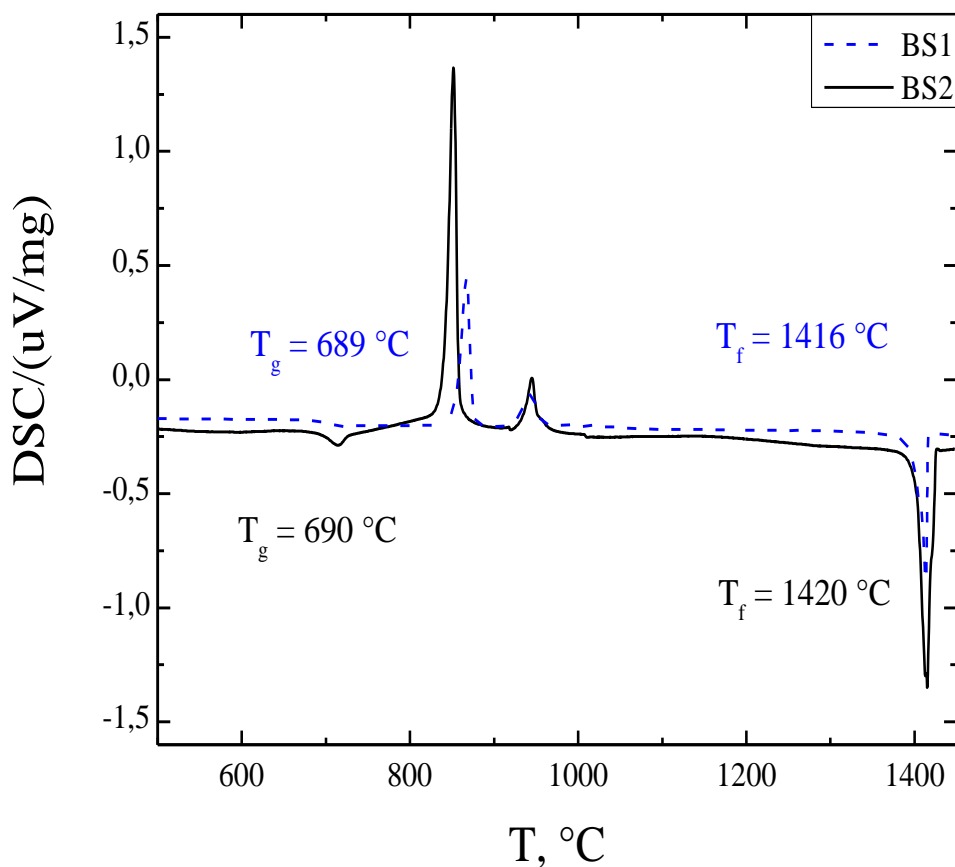


Figura 4.1 Curvas de DSC obtidas para os vidros BS1 e BS2 quando aquecidas a 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até o completo aparecimento do pico de fusão.

Na Figura 4.1, considerando a curva referente ao vidro BS1, foi possível identificar quatro eventos térmicos: o primeiro aparece como uma mudança não muito pronunciada na linha de base e na direção endotérmica a uma temperatura de 689 °C que é atribuída à temperatura de transição vítrea; o segundo inicia-se em 854 °C, ( $T_x$ ), e aparece como um pico exotérmico muito fino e pronunciado, atingindo o seu máximo em 867 °C,  $T_{P1}$ , e indica o máximo do processo de cristalização nas condições do experimento. O quarto e último processo térmico é atribuído à fusão do material,  $T_f$ , e ocorre em 1416 °C. O comportamento da curva de DSC referentes ao vidro BS2 foi similar ao da curva obtida para o vidro

BS1, no que se diz respeito aos eventos térmicos, tendo leves desvios nos valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_{P1}$  e  $T_f$  e seus valores foram 690, 839, 851, 1420 °C, respectivamente.

Ainda na Figura 4.1, é possível identificar em ambas as curvas de DSC, um terceiro evento térmico,  $T_{P2}$ , (945 e 942.5 °C para BS1 e BS2, respectivamente), muito similar ao segundo evento térmico,  $T_{P1}$ . A origem deste pico ainda continua uma incógnita e a explicação mais aceitável (a única existente na literatura) foi sugerida por Ramsden e James [86], que consiste em atribuir a sua origem a uma transformação polimórfica, onde o primeiro pico corresponderia à cristalização do vidro na forma monoclinica e o segundo pico seria referente à transformação de fase, onde a fase cristalina monoclinica se transformaria em ortorrômbica.

Tabela 4.2 Valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_{P1}$ ,  $T_{P2}$  e  $T_f$  obtidos via DSC para amostras dos vidros BS1 e BS2 quando aquecidas a 10 °C/min.

Vidro	$T_g$ , °C	$T_x$ , °C	$T_{P1}$ , °C	$T_{P2}$ , °C	$T_f$ , °C
BS1	689	854	867	945	1416
BS2	690	839	851	942,5	1420

Os valores de  $T_g$  para ambos os vidros (BS1 e BS2) foram similares dentro do limite de erro do DSC ( $\pm 2$  °C) e se comparados a valores encontrados na literatura também são bem próximos com raras exceções, como, por exemplo, o vidro obtido por Takahashi e colaboradores [93,94] que apresentou um valor de  $T_g$  igual a 710 °C para uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os valores  $T_f$  obtidos para os vidros BS1 e BS2 apresentaram uma diferença de 4 °C. No entanto, essa diferença ainda se encontra dentro da faixa de valores encontrados para  $T_f$  na literatura, como por exemplo, o vidro estudado por Douglas [81] que apresentou uma  $T_f$  igual a 1415 °C enquanto que o vidro estudado nas referências [76,86,96] apresentaram  $T_f$  igual a 1420 °C.

A caracterização estrutural foi realizada com auxílio da técnica de difração de raios-X para os vidros BS1 e BS2. Amostras monolíticas com formatos regulares foram tratadas termicamente na temperatura de 825 °C por um período



de 8 dias. As amostras cristalizadas foram moídas com auxílio de um pistilo e um almofariz de ágata até alcançarem tamanho médios de partículas iguais a 44  $\mu\text{m}$ ; em seguida, difratogramas foram coletados em temperatura ambiente e os seus resultados podem ser vistos nas Figuras 4.2-4.3:

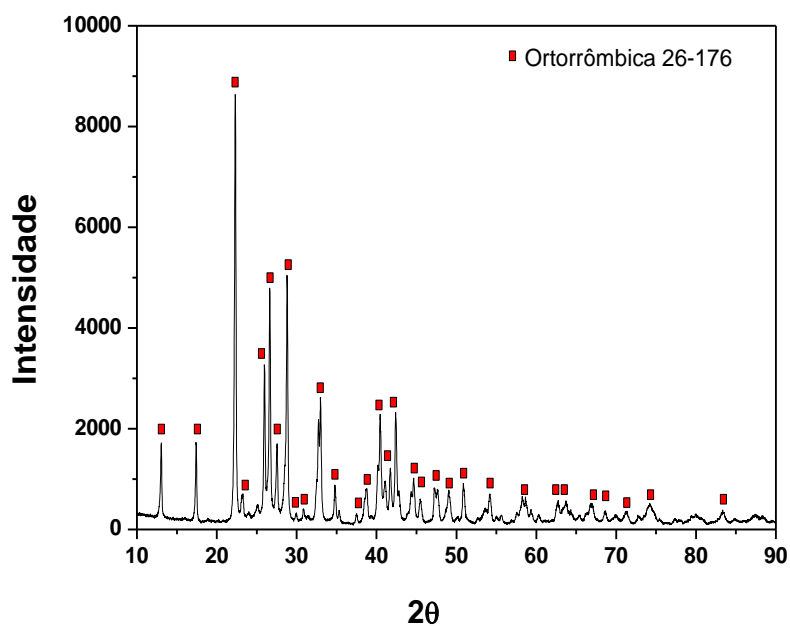


Figura 4.2 Difrátogramas obtidos a partir de amostras do vidro BS2 cristalizadas em  $825^\circ\text{C}$  durante 8 dias.

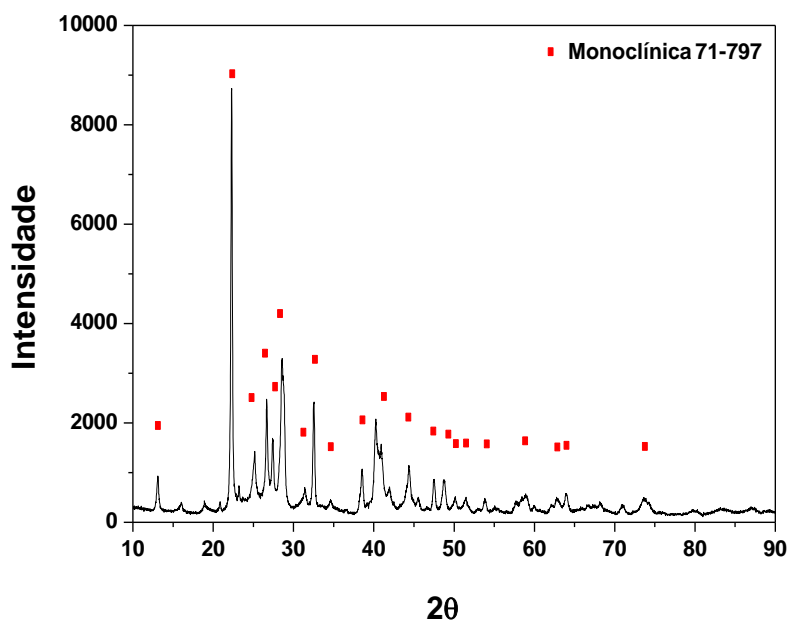


Figura 4.3 Difrátogramas obtidos a partir de amostras do vidro BS1 cristalizadas em  $825^\circ\text{C}$  durante 8 dias.

Os difratogramas mostrados nas Figuras 4.2-4.3 foram analisados qualitativamente com auxílio do software Crystallographica Search Match. A análise mostrada na Figura 4.2 revelou que amostras do vidro BS2 quando submetidas a um tratamento térmico em 825 °C por 8 dias se cristalizam majoritariamente a fase com grupo espacial Pmnb pertencente ao sistema ortorrômbico ( $a = 7,96$ ;  $b = 4,13$ ;  $c = 4,63$ ), JCPDS 26-176. Já o difratograma pertencente à amostra do vidro BS1, quando cristalizada nas mesmas condições do vidro BS2 (e ao mesmo tempo), revelou possuir além da fase ortorrômbica também a fase monoclinica com grupo espacial C2/c ( $a = 23,20$ ,  $b = 4,66$  e  $c = 13,61$ ), JCPDS 71-797.

Comparando as Figuras 4.2-4.3, nota-se que há uma grande congruência entre os picos das amostras cristalizadas dos vidros BS1 e BS2. De fato, a análise realizada com auxílio do software Crystallographica Search Match a combinação foi de 91%. Entretanto, abaixo de  $2\theta = 22^\circ$  há picos adicionais exatamente em 16,03; 18,89 e 20,86 ° que segundo Douglas [81] correspondem aos picos da fase monoclinica, ver Figura 4.4.

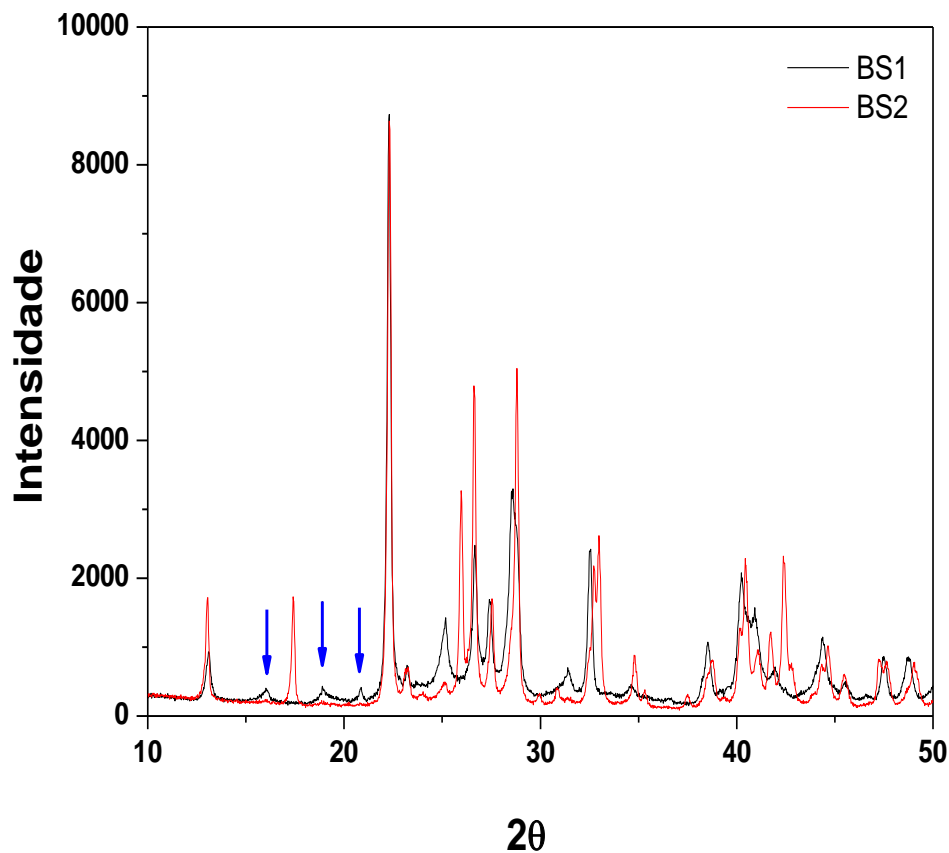


Figura 4.4 Comparação entre os difratogramas obtidos para os vidros BS1 e BS2. As setas correspondem aos picos da fase cristalina monoclinica.

Portanto no difratograma referente ao vidro BS1, percebe-se uma mistura de fases cristalinas (monoclinica e ortorrômbica). Esta mistura foi o fator determinante para que o vidro BS1 não fosse utilizado para obter medidas experimentais de viscosidade, calor específico, nucleação e crescimento de cristais. Tal situação pode ter sido a fonte inicial de heterogeneidades que apareceram no vidro em questão, uma vez que, uma mistura de fases durante o processo de fusão pode favorecer regiões mais ricas em determinado elemento privilegiando a nucleação heterogênea.

As Figuras 4.5-4.6 mostram micrografias obtidas com lentes 20 e 50X do microscópio da marca Leica DMRX equipado com uma câmera Leica DFC490

CCD situados nas dependências do Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV/DEMA/UFSCar). Para realizar o teste de homogeneidade, amostras dos vidros BS1 e BS2 foram submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 700 e 725 °C por diferentes tempos para o desenvolvimento de novos núcleos. Em seguida, os núcleos formados foram crescidos até tamanhos detectáveis por microscopia ótica por meio de um tratamento térmico realizado em 825°C.

As Figuras 4.5a-b correspondem a micrografias obtidas com aumentos de 20X e 50X, respectivamente, para amostras do vidro BS1 submetidas a tratamentos térmicos para nucleação de cristais em 725 °C por um tempo de 120 minutos. Nestas micrografias, foi possível identificar regiões com diferentes concentrações de cristais que nuclearam preferencialmente em estrias. Tais estrias foram previamente identificadas mediante análise das amostras vítreas por um polarisoscópio e sua origem está intimamente relacionada com o processo de obtenção do vidro BS1, onde misturas de fases durante a fusão decorrente de um insuficiente tempo de calcinação (neste caso 6 horas) favoreceu o surgimento de heterogeneidades no vidro BS1.

As micrografias mostradas nas Figuras 4.6a-b, também foram obtidas a partir de aumentos de 20X e 50X e correspondem a amostras do vidro BS2 tratadas termicamente para nucleação de cristais na temperatura de 700 °C por um tempo de 120 minutos. Nestas micrografias não foi possível identificar regiões com diferentes concentrações de cristais. Tal fato é creditado principalmente ao acompanhamento da formação da fase cristalina dissilicato de bário durante a calcinação em 1350 °C evitando assim uma mistura de fases durante o processo de fusão.

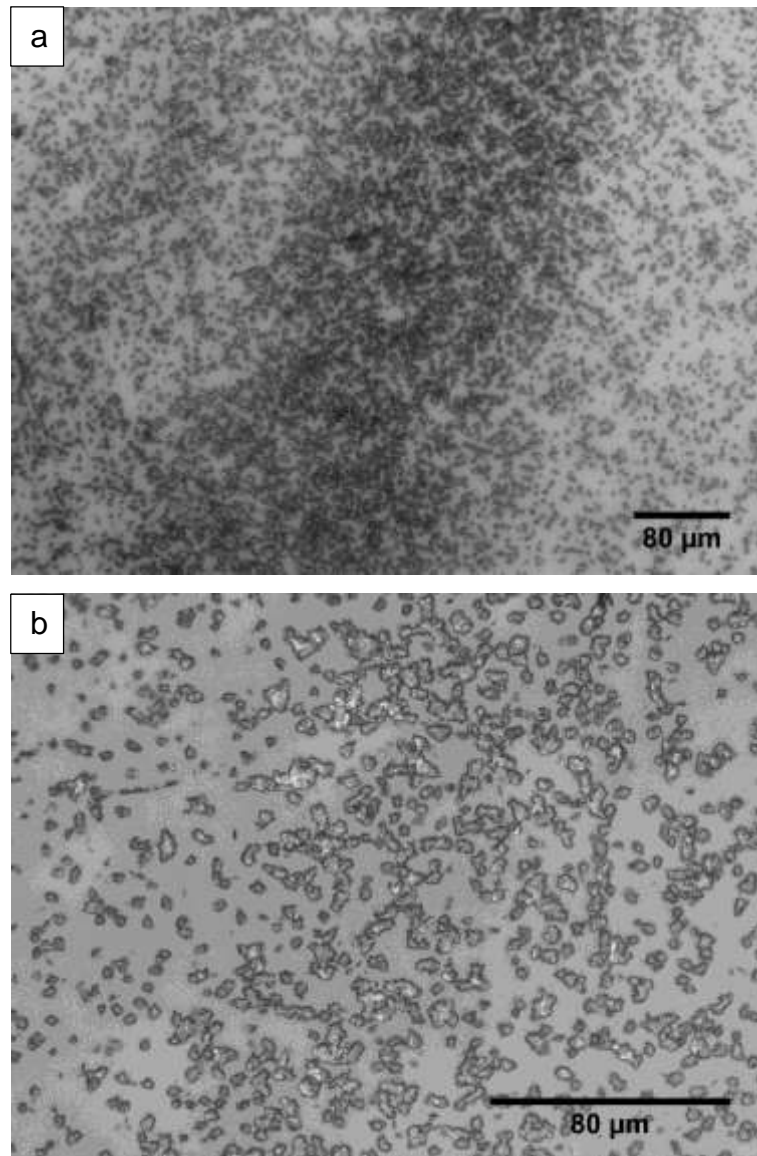


Figura 4.5a-b As micrografias correspondem a amostras do vidro BS1 submetidas a tratamentos duplos: primeiro tratamento foi realizado em 725 °C por 120 minutos e o segundo tratamento foi realizado em 825 °C durante 10 minutos.

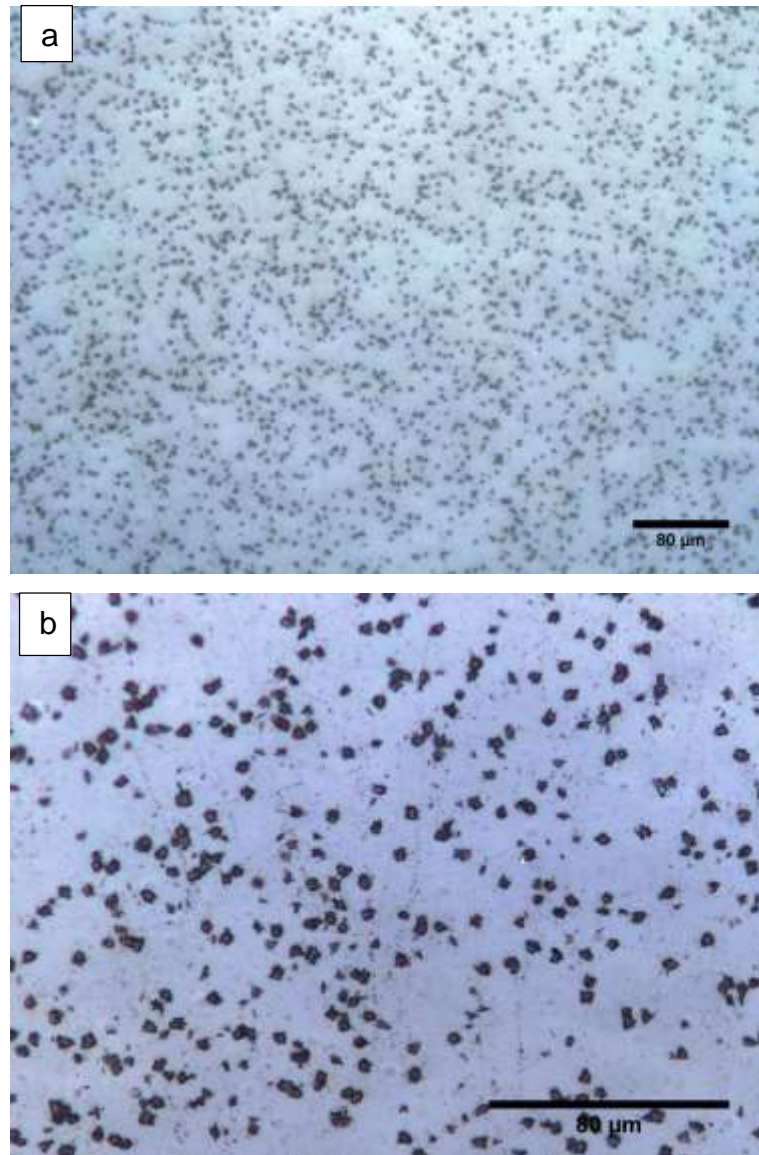


Figura 4.6a-b As micrografias correspondem a amostras do vidro BS2 submetidas a tratamentos duplos: primeiro tratamento foi realizado em 700 °C por 120 minutos e o segundo tratamento foi realizado em 825 °C durante 10 minutos.

Para interpretar os dados obtidos no teste de homogeneidade proposto por Souza e colaboradores [45], é necessário entender que a nucleação de cristais em vidros estequiométricos é um processo que pode ser descrito estatisticamente como uma distribuição de probabilidades de Poisson.

Conceitualmente, a distribuição de probabilidades de Poisson descreve o número de eventos raros que ocorrem em uma unidade de tempo, área ou volume, e considerando que a probabilidade que o evento ocorra é a mesma para uma dada unidade de área ou volume independente do número de eventos que ocorrem em outras unidades. Tal definição se confunde com o conceito de nucleação de cristais em vidros estequiométricos, onde cada região da matriz vítrea possui a mesma probabilidade de gerar núcleos, sendo a formação destes núcleos independente do núcleo vizinho. Desta forma, se o vidro estequiométrico for quimicamente homogêneo, a nucleação de cristais deve necessariamente obedecer à distribuição de probabilidades de Poisson [45,46].

Com o objetivo de realizar o teste de homogeneidade para os vidros BS1 e BS2, micrografias similares às mostradas nas Figuras 4.5-4.6 foram analisadas com o auxílio do software ImageJ<sup>®</sup>, devidamente calibrado, onde o número médio de núcleos e desvio padrão foram obtidos ( $\bar{N}$  e  $\sigma_N$ , respectivamente), ver Figuras 4.7-4.8. Neste trabalho, o teste de homogeneidade foi realizado somente para os aumentos de 20X e 50X porque foram os aumentos utilizados nas micrografias destinadas a obter o número e o diâmetro dos maiores cristais observados na face atacada quimicamente.



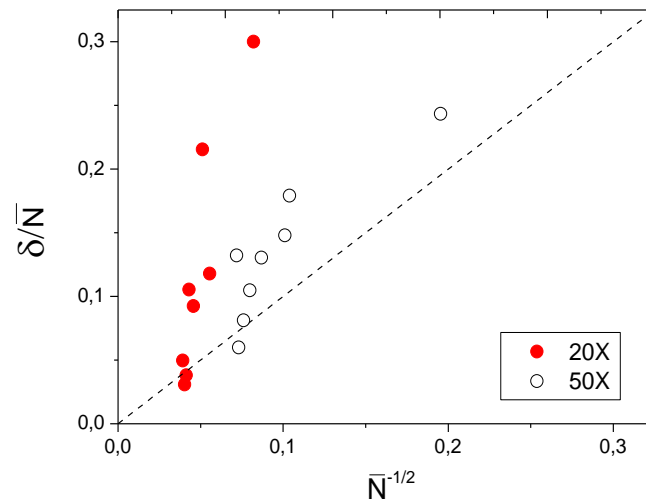


Figura 4.7 Teste de homogeneidade realizado para o vidro BS1 na temperatura de 700 °C por diferentes tempos. A linha tracejada corresponde a uma reta com inclinação e intercepto iguais a 1 e 0, respectivamente.

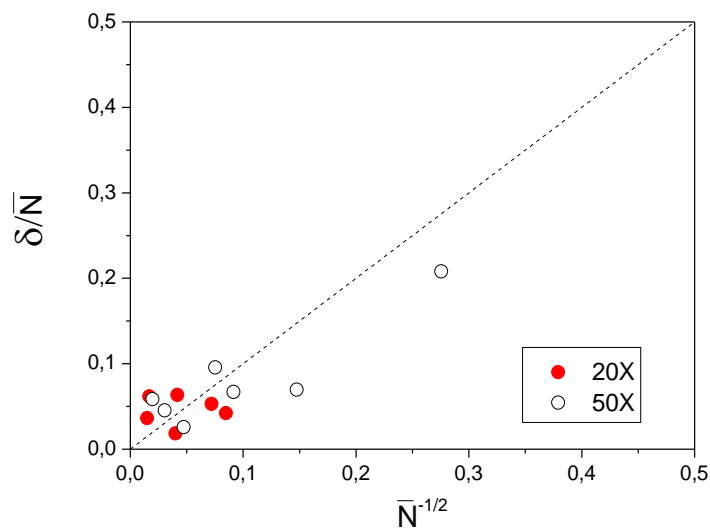


Figura 4.8 Teste de homogeneidade realizado para o vidro BS2 na temperatura de 725 °C por diferentes tempos. A linha tracejada corresponde a uma reta com inclinação e intercepto iguais a 1 e 0, respectivamente.

A partir da análise das Figuras 4.7-4.8 foi possível identificar que os pontos experimentais obtidos para amostras do vidro BS1 se desviaram significativamente da reta com inclinação 1 e intercepto zero (linha tracejada), enquanto que, para o vidro BS2, os pontos experimentais estão mais próximos da reta em questão. Segundo alguns trabalhos [45,46], vidros que possuem todos os pontos experimentais em cima da reta são perfeitamente homogêneos. Entretanto, vidros perfeitamente homogêneos correspondem a uma situação ideal dificilmente alcançada. Portanto, neste trabalho nós preferimos dizer que o vidro BS2 possui um maior grau de homogeneidade se comparado com o vidro BS1.

O nível de heterogeneidade apresentadas pelo vidro BS1 não foi suficiente para afetar as temperaturas de transição vítrea, de pico e de fusão (Tabela 4.2); entretanto, as diferentes concentrações de cristais observadas nas amostras provenientes do vidro BS1 afetam significativamente a determinação da cinética de nucleação de cristais. Estudos realizados por Ramsden e James [85,86] para o vidro dissilicato de bário, verificaram que um valor de  $\sigma_N$  maior que 20% afetam negativamente os resultados experimentais de taxa de nucleação de cristais inserindo uma incerteza e podendo significar mudança na composição química do vidro. Neste trabalho, o vidro BS1 apresentou um valor de  $\sigma_N$  de 33% enquanto o vidro BS2 apresentou um somente de 9%. Portanto, baseado no teste de homogeneidade e no fato que o vidro BS2 apresentou um menor valor de  $\sigma_N$  este foi o vidro escolhido. Portanto, neste trabalho todos os dados experimentais mostrados daqui por diante (calor específico, viscosidade, nucleação e crescimento de cristais) foram obtidos a partir de um mesmo lote do vidro BS2, ou seja, o vidro considerado homogêneo.

## 4.2 Desacoplamento entre os Coeficientes $D_\eta$ , $D_\tau$ e $D_U$

### 4.2.1 Calor específico

A Figura 4.9 mostra dados experimentais de calor específico do vidro e do cristal com estrutura cristalina ortorrômbica em função da temperatura ( $C_P^V$  e  $C_P^C$ , respectivamente), obtidos a partir de amostras do vidro BS2, ver itens 3.3.4.1-3.3.4.2. Na mesma figura é possível identificar o valor do calor específico do líquido a 1710 K (1437 °C),  $C_P^L(T)$ , sendo que este dado experimental foi retirado do trabalho de Stebbins e colaboradores [98]. O valor de  $C_P^C(T)$  obtido neste trabalho é referente à fase ortorrômbica do vidro BS2, como pode ser visto na Figura 4.2. Infelizmente não foi possível isolar uma amostra contendo só a fase monoclinica para se determinar o  $C_P^C(T)$  da mesma.

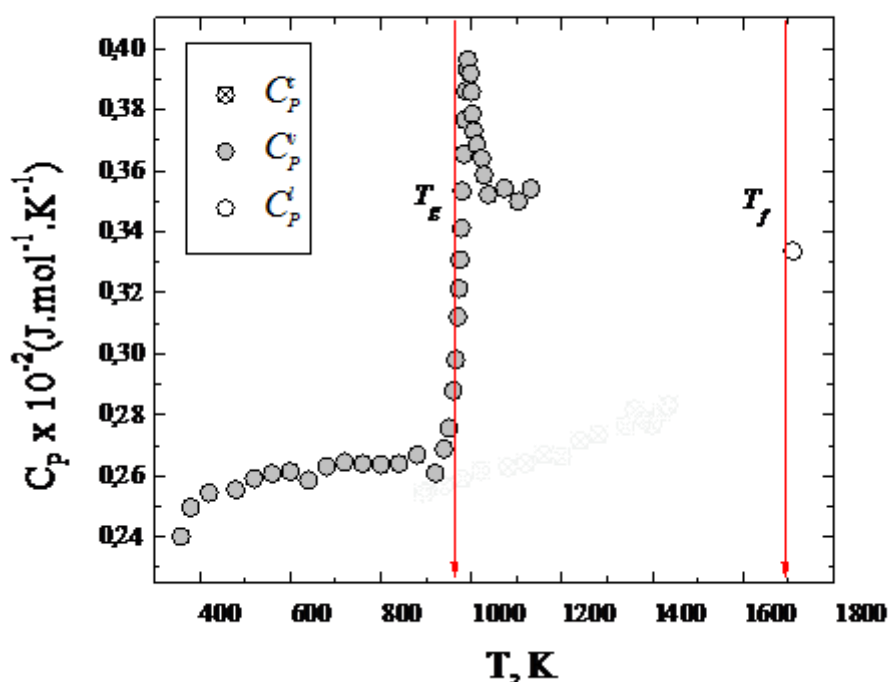


Figura 4.9 Dependência com a temperatura dos valores de  $C_P^V$  e  $C_P^C$ , obtidos a partir deste trabalho. O valor de  $C_P^L$  mostrado foi retirado da literatura [98].

A partir da Figura 4.9 foi possível verificar uma mudança significativa na dependência na curva referente ao calor específico do vidro e a temperatura. Em

$T = 925 \text{ K}$  ( $691 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Este comportamento é totalmente esperado e corresponde a passagem do material vítreo para o estado de líquido super-resfriado, ou seja, a temperatura de transição vítrea. A  $T_g$  marcada na Figura 4.9 (linha vermelha) corresponde a  $T_g$  obtida via DSC.

Como visto no item 2.3.1.1, a diferença entre a energia livre do cristal e do líquido  $\Delta G_{\text{exp}}(T)$ , é calculada através da Equação 2.12:

$$\Delta G_{\text{exp}}(T) = - \left[ \Delta H_f \frac{(T_f - T)}{T_f} \right] - \int_T^{T_f} \Delta C_p dT + T \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.12)$$

onde  $\Delta H_f$  corresponde a entalpia de fusão e o valor utilizado foi de  $37000 \text{ J/mol}$ , que foi obtido a partir de [76]; já o valor de  $T_f$  utilizado foi  $1420 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $1693 \text{ K}$ ) e foi obtido a partir da Figura 4.1.

A fim de obter o valor de  $\Delta G_{\text{exp}}(T)$  a partir dos dados experimentais, um polinômio foi ajustado aos valores de  $C_p^c(T)$  e  $C_p^l(T)$  (ver Figura 4.9) e o resultado pode ser visto nas Equações 4.1 e 4.2.

$$C_p^c(T) = 17.68 + 0.05T + 6.01 \times 10^{-5}T^2 - 3.01 \times 10^{-8}T^3 + 6.06 \times 10^{-12}T^4 \quad (4.1)$$

$$C_p^l(T) = 0.334 \times 10^{-2} + 0T \quad (4.2)$$

a Equação 4.2 corresponde a uma interpolação entre o último dado experimental obtido para  $C_p^v(T)$  e o dado experimental de  $C_p^l(T)$  obtido por Stebins e colaboradores [98].

A Figura 4.10 compara os resultados de  $\Delta G_{\text{exp}}(T)$  com os valores de  $\Delta G(T)$  obtidos a partir das aproximações sugeridas por Turnbull e Hoffmann.

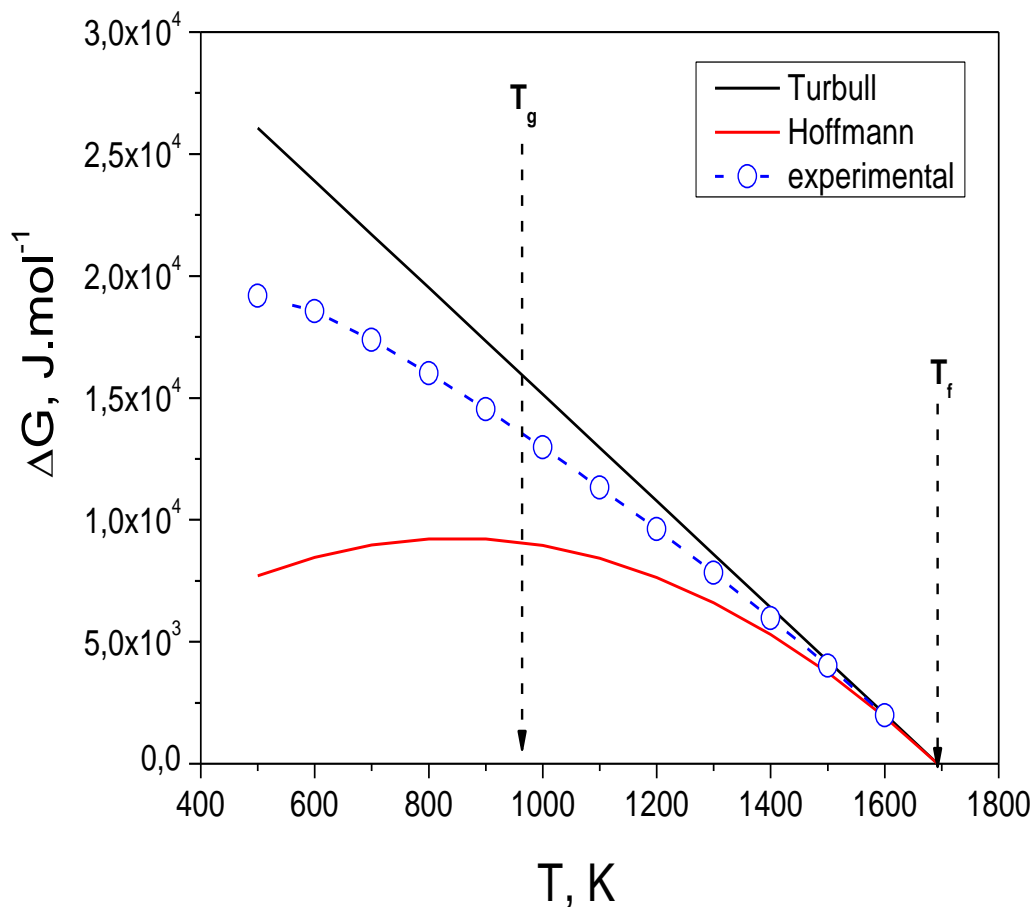


Figura 4.10: Comparativo entre a dependência de  $\Delta G$  em função da temperatura calculada a partir de dados experimentais (linha tracejada azul) com as aproximações sugeridas por Turnbull e Hoffmann (linhas contínuas preta e vermelha, respectivamente).

Como esperado, o valor de  $\Delta G_{\text{exp}}(T)$  está no intervalo compreendido entre os dados calculados por meio das aproximações sugeridas por Turnbull ( $\Delta C_p(T) = 0$ ) e Hoffman ( $\Delta C_p(T) = \text{constante}$ ). Também a partir da Figura 4.10, foi possível observar que os valores de  $\Delta G_{\text{exp}}(T)$  se aproximam mais dos valores de  $\Delta G$  calculado a partir da aproximação sugerida por Turnbull do que da aproximação sugerida por Hoffman. Tal comportamento se assemelha com o

comportamento observado para o vidro dissilicato de lítio do que o visto para o vidro cordierita [75].

Os valores de  $\Delta G_{\text{exp}}(T)$  mostrados na Figura 4.10 serão utilizados nos cálculos realizados para obter os coeficientes de difusão que controlam os processos de nucleação e crescimento de cristais.

#### 4.2.2 Medidas de viscosidade

A Figura 4.11 mostra dados experimentais de viscosidade em baixas ( $10^8$  a  $10^{12}$  Pa.s) e altas temperaturas ( $10^1$  a  $10^4$ ) medidos para um mesmo lote do vidro BS2. É possível notar que os dados obtidos estão em razoável acordo com trabalhos encontrados na literatura [76,99,106,107].

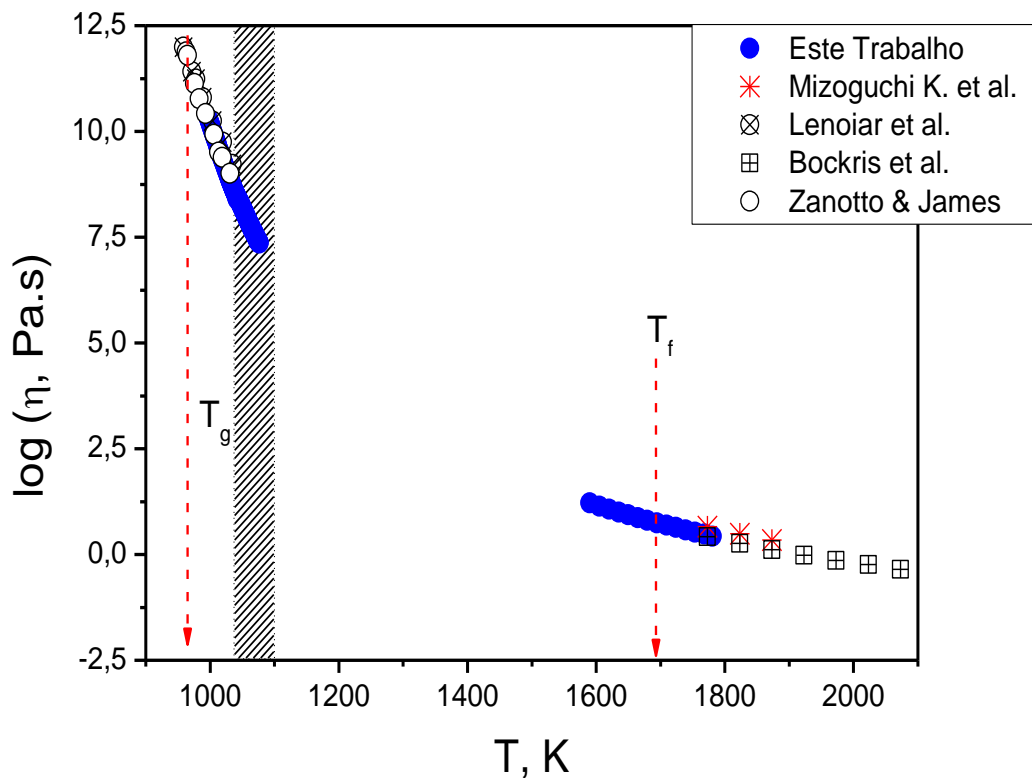


Figura 4.11 Dados experimentais de viscosidade em função da temperatura obtidos neste trabalho a partir do vidro BS2 e dados obtidos por outros autores.

A área rachurada na Figura 4.11 corresponde à faixa de temperatura, onde segundo alguns autores [5,11–15,18,61] ocorreria o fenômeno de desacoplamento (breakdown) entre os coeficientes de difusão que controlam o escoamento viscoso e o crescimento de cristais. Nota-se que em uma pequena parte desta região, não foi possível obter dados experimentais de viscosidade devido ao fato de que nesta faixa de temperatura a cristalização atinge seu máximo. Portanto, nesta faixa de temperatura, dados de viscosidade foram inferidos por meio de ajustes realizados com as equações sugeridas por AM, MYEGA e VFT, rever as Equações 2.5-2.6-2.7 abaixo.

$$\log_{10} \eta(T) = \log_{10} \eta_{\infty} + \frac{A}{T - T_0} \quad (2.5)$$

$$\log \eta = \log \eta_{\infty} + \left(\frac{\tau_0}{T}\right)^{\alpha} \quad (2.6)$$

$$\log_{10} \eta(T) = \log_{10} \eta_{\infty} + (12 - \log_{10} \eta_{\infty}) \frac{T_g}{T} \exp \left[ \left( \frac{m}{12 - \log_{10} \eta_{\infty}} - 1 \right) \left( \frac{T_g}{T} - 1 \right) \right] \quad (2.7)$$

A fim de realizar cálculos mais apurados para obtenção do coeficiente de difusão que controla o escoamento viscoso, os ajustes obtidos com as Equações 2.5-2.6-2.7 foram analisados. A análise consistiu em verificar qual equação melhor se ajusta aos dados experimentais de viscosidade em baixas e altas temperaturas. Nesta análise somente os dados experimentais de viscosidade obtidos a partir de um mesmo lote do BS2 foram levados em consideração.

As Figuras 4.12-4.13-4.14 mostram o melhor ajuste (linha preta contínua) obtido com equação de AM. A Figura 4.12 mostra que a equação em questão se ajusta razoavelmente aos dados experimentais obtidos em baixas e altas temperaturas. Entretanto, quando o mesmo ajuste é visualizado individualmente (Figuras 4.13-4.14) percebe-se que o ajuste realizado para os dados experimentais obtidos em altas temperaturas não se mostrou confiável e embora a equação tenha um bom ajuste aos dados experimentais de baixas temperaturas, não a utilizaremos nos cálculos para obter o coeficiente de difusão que controla o escoamento viscoso. O resultado ajuste pode ser visto na Equação 4.3:

$$\log \eta = -0,38 + \left(\frac{2129,01}{T}\right)^{4,22} \quad (4.3)$$

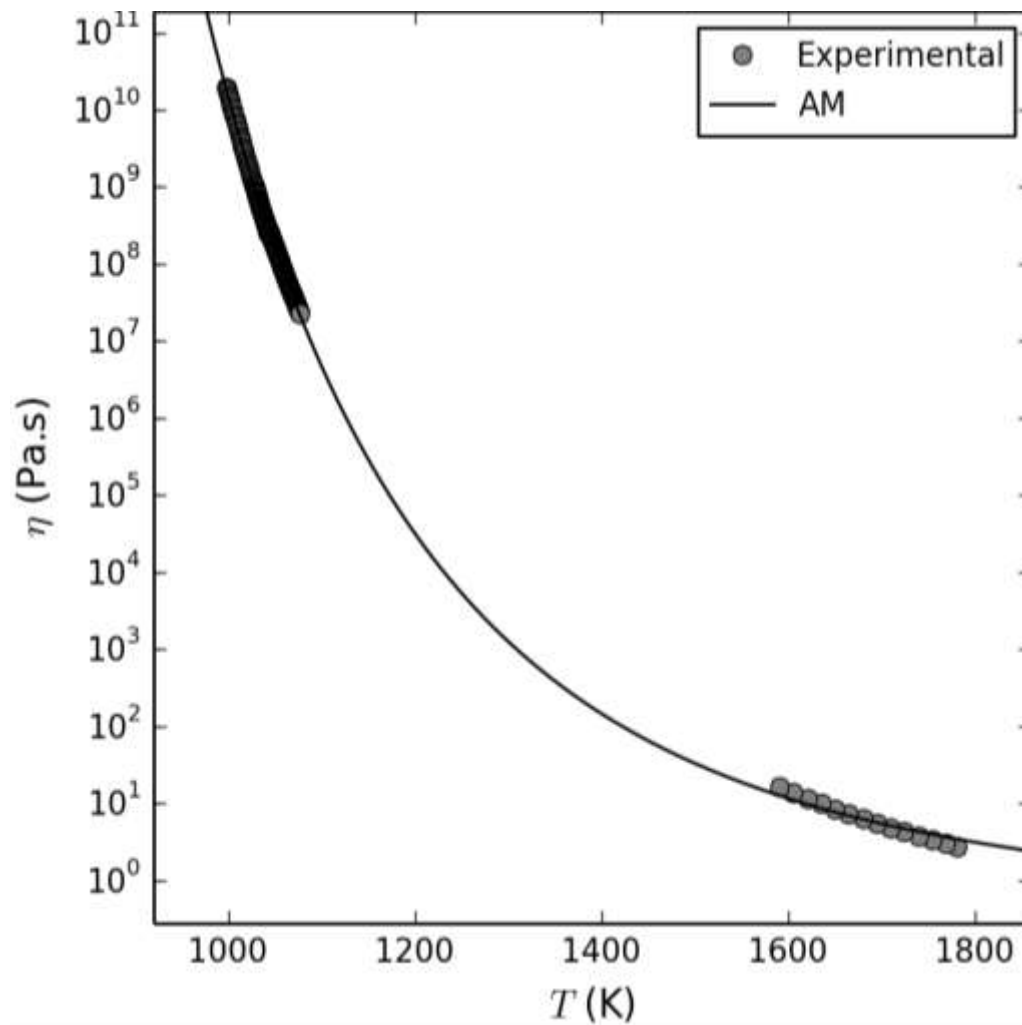


Figura 4.12 Ajuste realizado com a equação sugerida por AM aos dados experimentais de viscosidade obtidos em altas e baixas temperaturas.



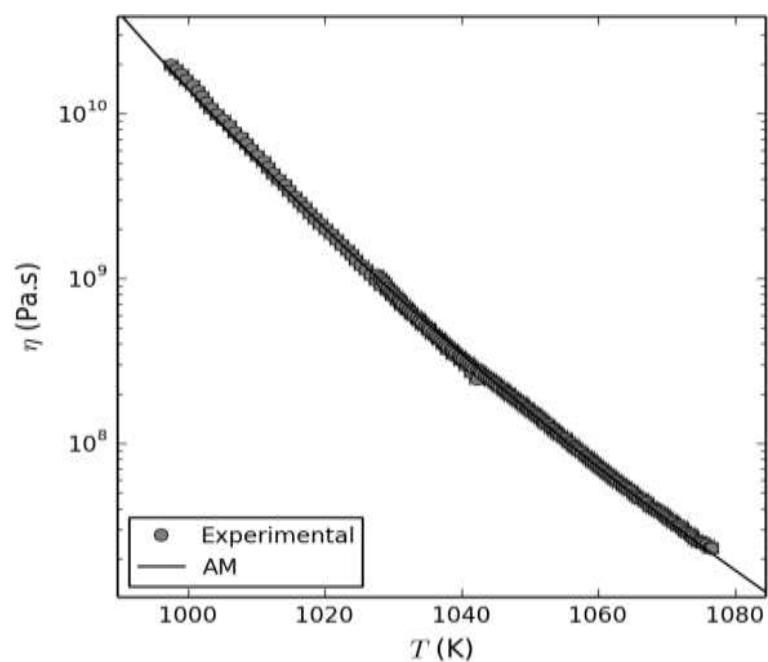


Figura 4.13 Ajuste realizado com a equação de AM aos dados experimentais de viscosidade obtidos em baixas temperaturas para o vidro BS2.

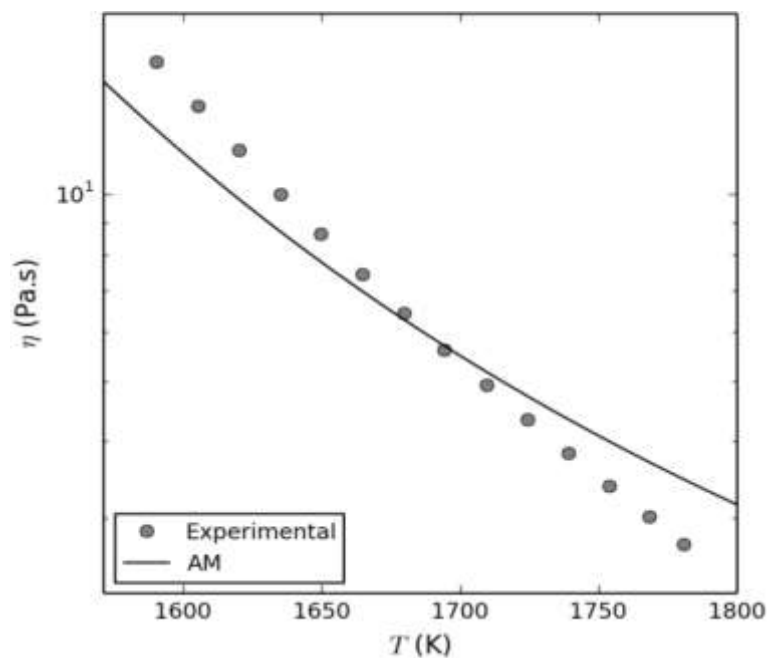


Figura 4.14 Ajuste realizado com a equação de AM aos dados experimentais de viscosidade obtidos em altas temperaturas para o vidro BS2.

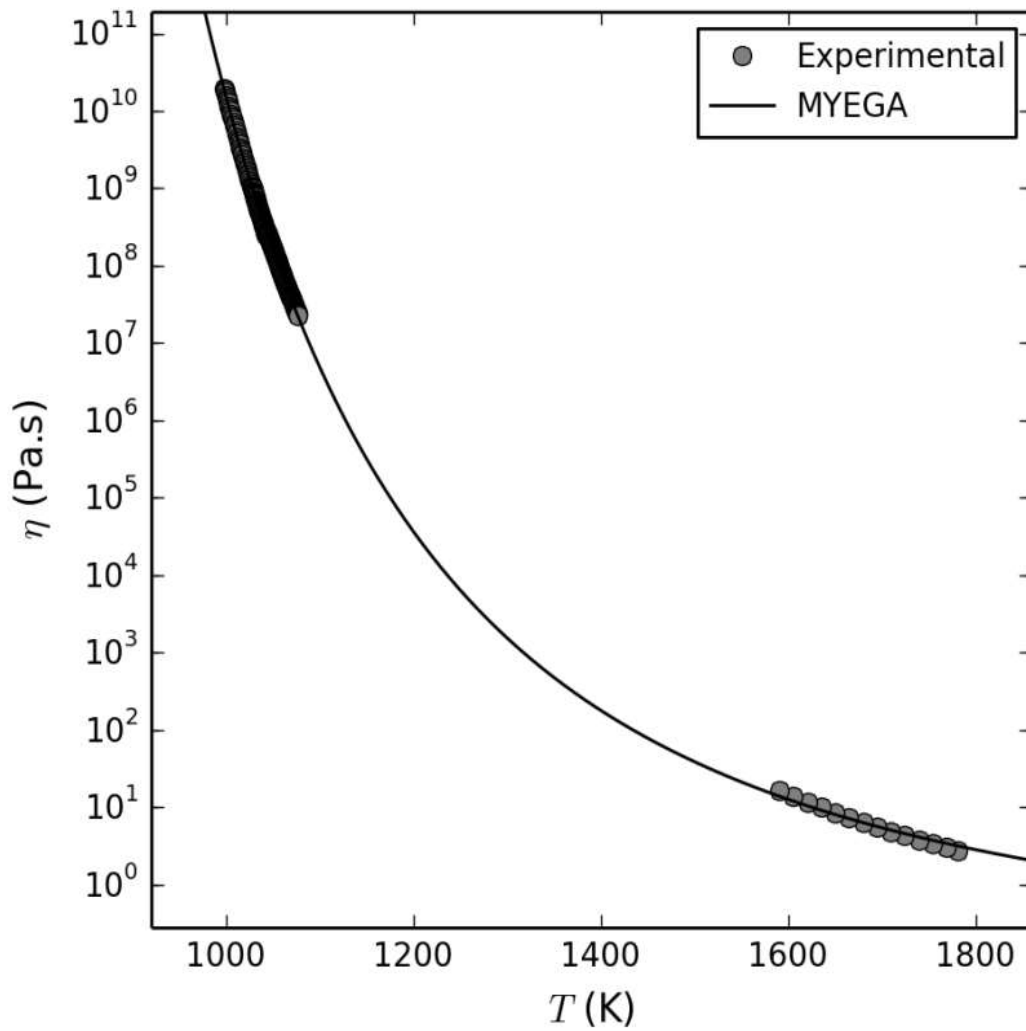


Figura 4.15 Ajuste realizado com a equação sugerida por MYEGA aos dados experimentais de viscosidade obtidos em altas e baixas temperaturas.

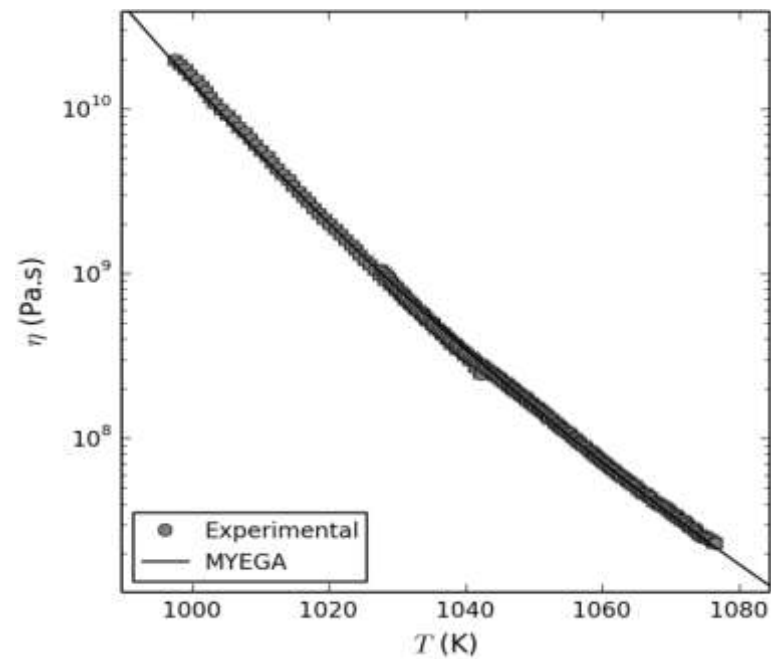


Figura 4.16 Ajuste realizado com a equação de MYEGA aos dados experimentais de viscosidade obtidos em baixas temperaturas para o vidro BS2.

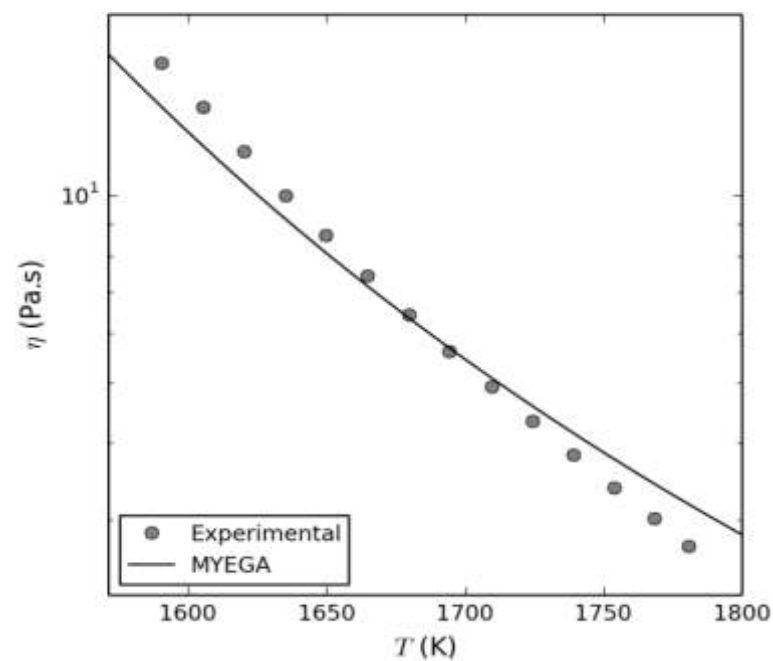


Figura 4.17 Ajuste realizado com a equação de MYEGA aos dados experimentais de viscosidade obtidos em altas temperaturas para o vidro BS2.

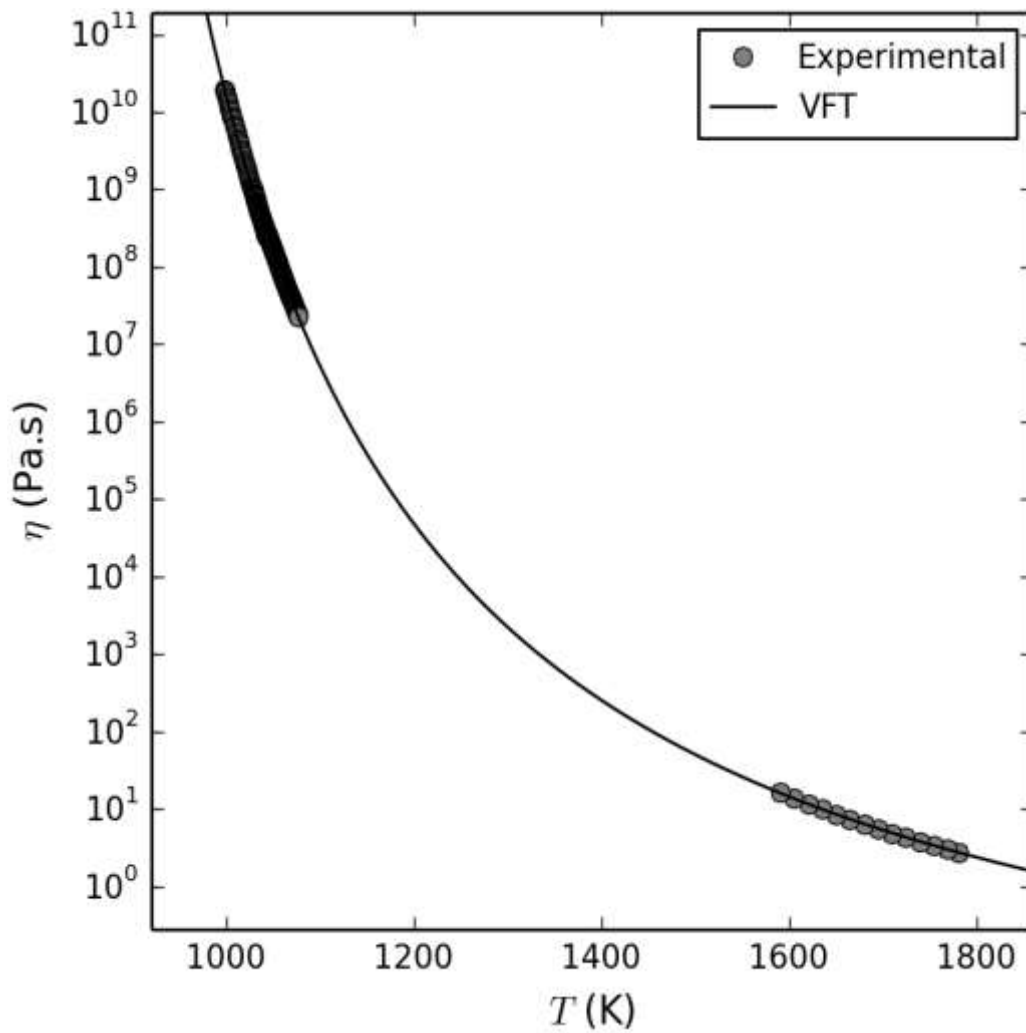


Figura 4.18 Ajuste realizado com a equação sugerida por VFT aos dados experimentais de viscosidade obtidos para altas e baixas temperaturas.

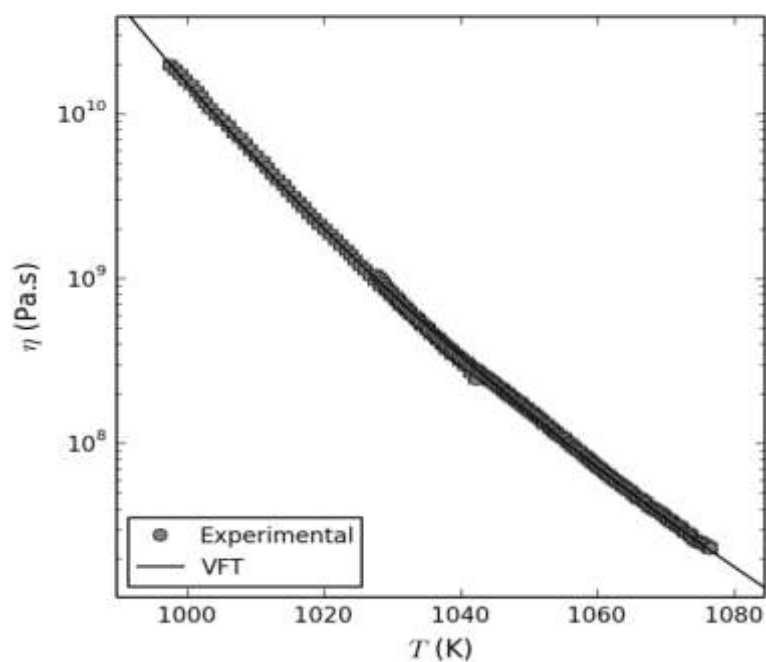


Figura 4.19 Ajuste realizado com a equação de VFT nos dados experimentais de viscosidade obtidos em baixas temperaturas para o vidro BS2.

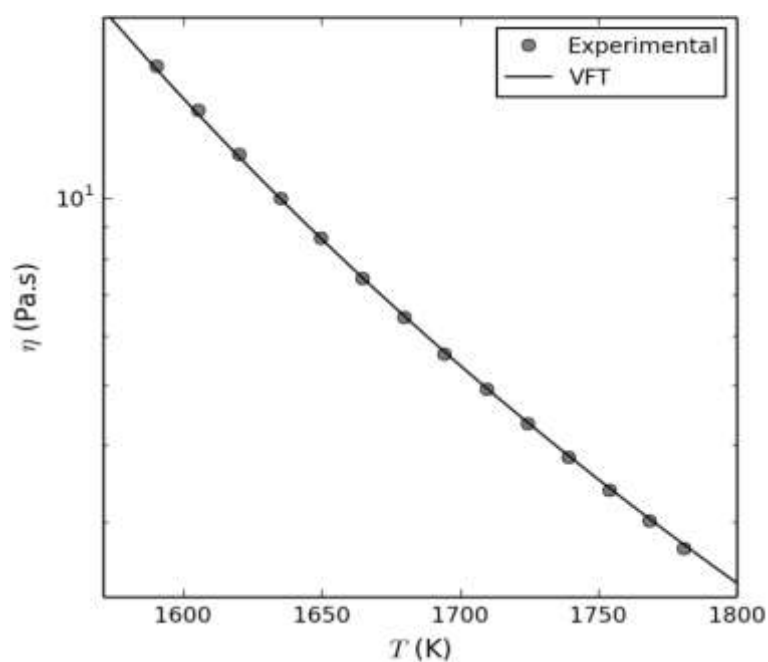


Figura 4.20 Ajuste realizado com a equação de VFT aos dados experimentais de viscosidade obtidos em altas temperaturas para o vidro BS2.

As Figuras 4.15-4.16-4.17 mostram o melhor ajuste obtido com a equação de MYEGA aos dados experimentais de viscosidade do vidro BS2. O ajuste se mostrou similar ao obtido a equação de AM, ou seja, foi razoável quando visualizado de forma global, porém não confiável em altas temperaturas, Figura 4.17. A Equação 4.4 mostra os resultados do melhor ajuste obtido com a equação de MYEGA.

$$\log \eta(T) = -1,25 + (12 + 1,25) \frac{963,4}{T} \exp \left[ \left( \frac{53,9}{12 + 1,25} - 1 \right) \left( \frac{963,4}{T} - 1 \right) \right] \quad (4.4)$$

Como visto nas Figuras 4.18-4.19-4.20, a equação sugerida por VFT foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais. O resultado do ajuste pode ser visto na Equação 4.5.

$$\log \eta(T) = -3,07 + \frac{3733}{T - 718,3} \quad (4.5)$$

Adicionalmente os resultados dos parâmetros ajustáveis obtidos com a equação de VFT se mostraram bastantes confiáveis, onde segundo dados da literatura [12]  $\eta_{\infty}$  está dentro do intervalo de -1 e -4 e  $T_0 < T_g$ . Estas condições são prontamente satisfeitas pelo ajuste realizado. Portanto, os cálculos para obter o coeficiente de difusão que controla o escoamento viscoso serão realizados baseados na equação de VFT, por que esta foi a equação que melhor se ajustou aos dados experimentais de viscosidade do vidro BS2.

A partir da análise dos dados experimentais de viscosidade medidos em baixas temperaturas, o índice de fragilidade,  $m$ , foi calculado segundo a equação proposta por Angel [57–59], ver Equação 4.6:

$$m = \left( - \frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial (T_g/T)} \right)_{T=T_g} \quad (4.6)$$

Foi obtido o valor de  $m = 53$ . Tendo em vista que vidros que possuem um valor de  $m$  abaixo de 30 são considerados vidros "fortes" e os que apresentam

valores maiores são considerados "frágeis", o vidro BS2 é classificado como um vidro frágil, similar aos vidros  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , Cordierita e Diopsideo.

Do ponto de vista estrutural, o comportamento mais forte de alguns sistemas ocorre em líquidos com redes tetraédricas tridimensionalmente ligadas por ligações covalentes, como a sílica vítrea. Estas estruturas, em que cada silício é conectado aos quatro oxigênios mais próximos através de firmes ligações, oferecem tanto resistência a rupturas destas ligações quanto restrições ao número de novas configurações geradas pela eventual ruptura das ligações químicas.

#### **4.2.3 Cinética de nucleação de cristais**

As Figuras 4.21-4.22-4.23-4.24 mostram micrografias obtidas a partir da face atacada quimicamente de amostras do vidro BS2. As amostras foram submetidas a tratamento térmico para o desenvolvimento de núcleos nas temperaturas de 700, 705, 710 e 775 °C, respectivamente. Após o tratamento para desenvolvimento de núcleos, os mesmos foram crescidos até tamanhos detectáveis por microscopia ótica na temperatura de 825 °C (cristais), ver item 3.4.7. Em seguida, o número médio e o diâmetro dos maiores cristais foram medidos, ( $\bar{N}$  e  $d$ , respectivamente).

Em algumas amostras foi verificado que nas arestas e principalmente em trincas houve nucleação heterogênea, entretanto, o número de cristais nucleados heterogeneamente, se comparados com os cristais nucleados homogeneamente no volume, mostrou-se insignificante.

Em todas as temperaturas estudadas, não foi observado indícios de separação de fases para o vidro. Tal constatação está de acordo com os estudos publicados por Zanotto e James [89], que investigando uma ampla faixa de composição para o sistema BaO-SiO através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS), constatou que somente as composições compreendidas entre 25,3 e 28,5 mol% de BaO apresentaram separação de fases líquidas.

A geometria dos cristais observados foi esferulítica (ver discussão no item 4.2.4), concordando com estudos publicados há vários anos por Ramsden e

James [85,86], por Zanotto e James [89], e mais recentemente por Takahashi e colaboradores [93,94].

Nas Figuras 4.21-4.22-4.23-4.24, também é possível constatar que a concentração de cristais observados no volume aumenta sensivelmente com o tempo de tratamento térmico para nucleação de cristais. Em amostras onde a concentração de cristais foi muito alta, a coalescência entre os cristais foi evitada controlando o tempo do tratamento térmico em 825 °C onde o mesmo variou entre 4 a 25 minutos.



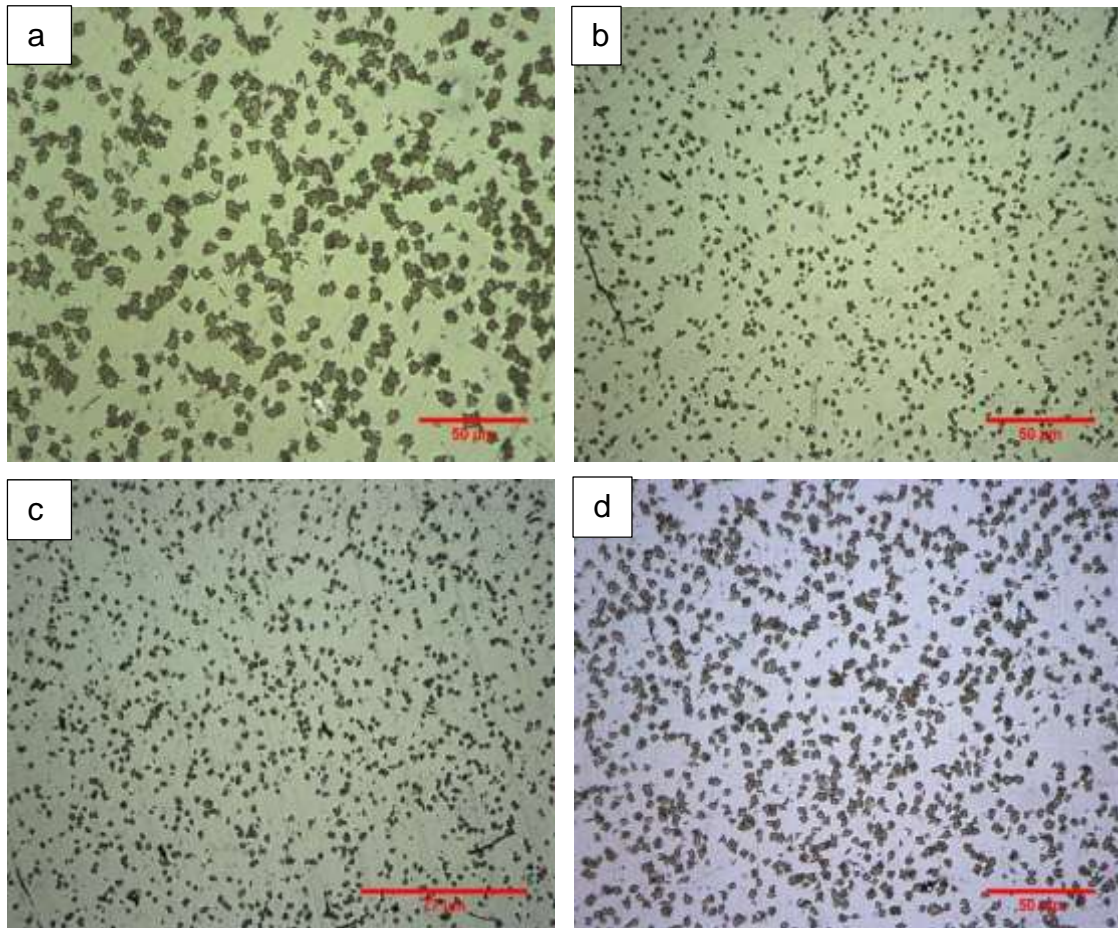


Figura 4.21a-d Micrografias referentes a amostras tratadas para nucleação em 700 °C por tempos de 90, 120, 150 e 210 minutos. Em seguida os cristais nucleados foram desenvolvidos até tamanhos detectáveis por meio de um tratamento realizado em 825 °C por tempos compreendidos entre 4 e 25 minutos.

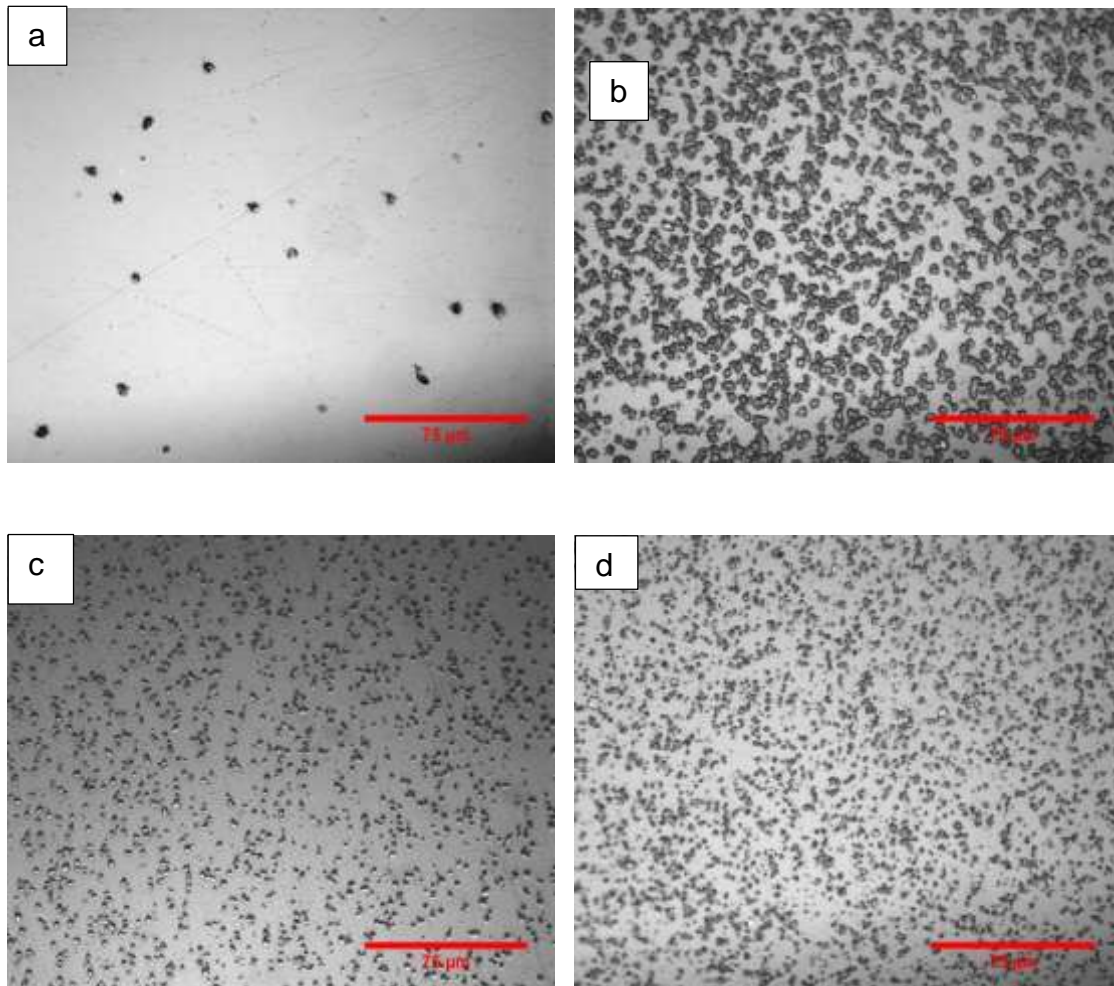


Figura 4.22a-d Micrografias referentes a amostras tratadas para nucleação em 705 °C por tempos de 5, 70, 180 e 430 minutos. Em seguida os cristais nucleados foram desenvolvidos até tamanhos detectáveis por meio de um tratamento realizado em 825 °C por tempos compreendidos entre 4 e 25 minutos.

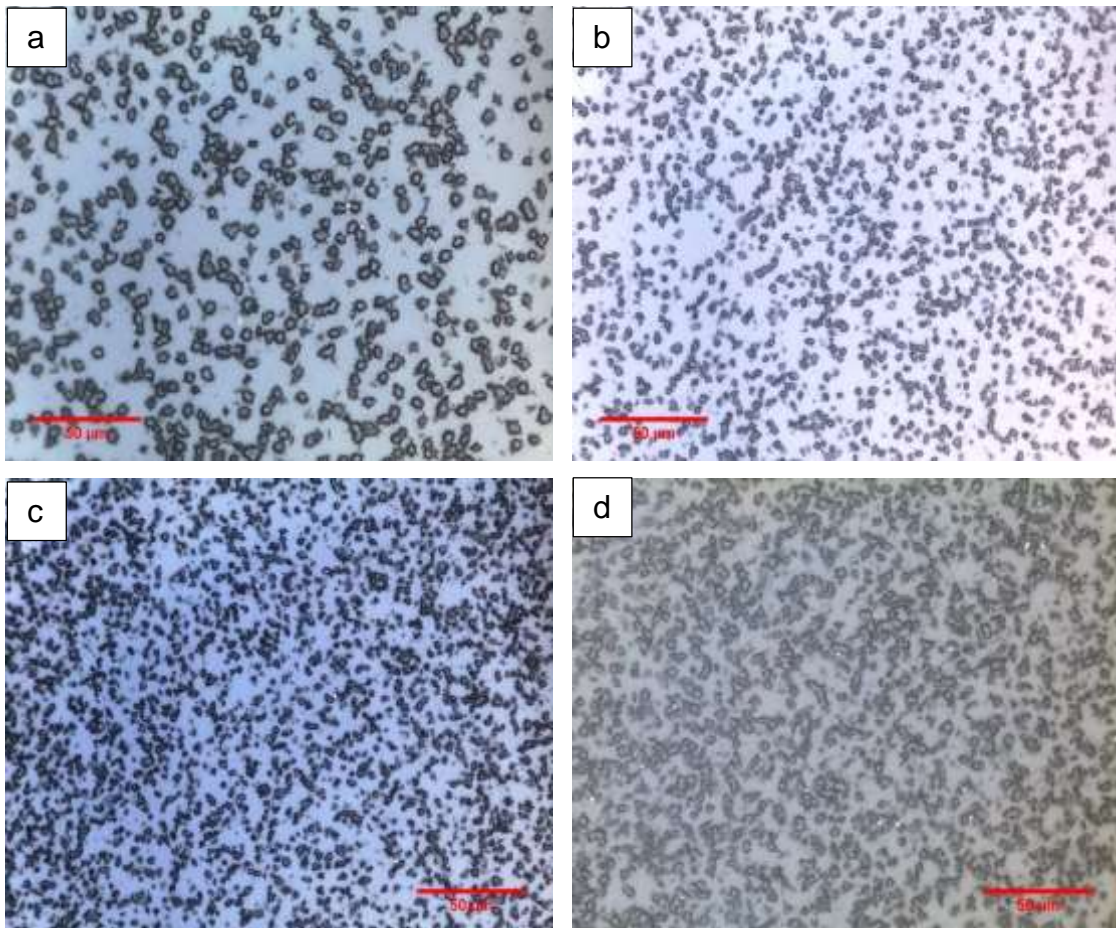


Figura 4.23a-d Micrografias referentes a amostras tratadas para nucleção em 710 °C por tempos de 5, 70, 180 e 430 minutos. Em seguida os cristais nucleados foram desenvolvidos até tamanhos detectáveis por meio de um tratamento realizado em 825 °C por tempos compreendidos entre 4 e 25 minutos.

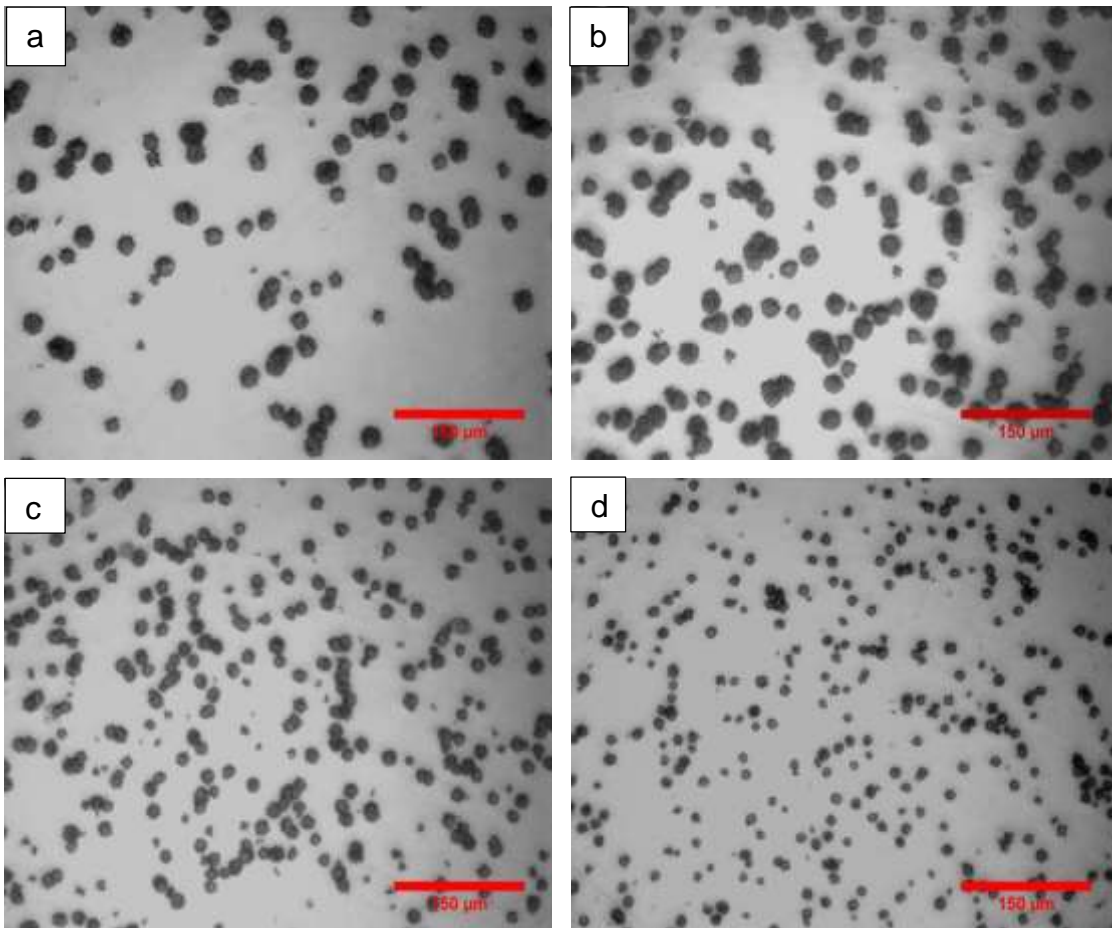


Figura 4.24a-d Micrografias referentes a amostras tratadas para nucleação em 775 °C por tempos de 5, 70, 180 e 430 minutos. Após o tratamento térmico em 775 °C as amostras foram tratadas em 825 °C por tempos de compreendidos entre 25 e 4 minutos.

A partir da análise de micrografias similares as mostradas nas Figuras 4.21-4.22-4.23-4.24, foi possível obter o número médio de cristais por unidade de área e o diâmetro dos mesmos. O número de núcleos por unidade volume,  $N_V$  foi obtido com auxílio da Equação 4.7:

$$N_V = \frac{\bar{N}}{A_M \times d} \quad (4.7)$$

onde  $\bar{N}$  é o número médio de núcleos contados nas micrografias obtidas a partir da face atacada quimicamente,  $A_M$  é a área da micrografia e  $d$  é o diâmetro do maiores cristais observados.

As Figuras 4.25-4.26-4.27-4.28 mostram a dependência de  $N_V$  com tempo de tratamento térmico para nucleação,  $t_N$ , em uma faixa de temperatura compreendida entre 680-775 °C. Observar-se que para as temperaturas 775, 750 e 740 °C, a dependência entre  $N_V$  e  $t_N$  foi linear, enquanto que, para as temperaturas compreendidas entre 680-730 °C foi observado que a dependência entre  $N_V$  e  $t_N$  muda à medida que o valor de aumenta.

Nas Figuras 4.25-4.26-4.27, também foi observado que para baixos valores de  $t_N$  prevalece a taxa de nucleação no regime não estacionário e à medida que o valor de  $t_N$  aumenta, a taxa de nucleação de cristais no regime estacionário é alcançada,  $I_{nst}$  e  $I_{st}$ , respectivamente. Neste trabalho, em temperaturas abaixo de 720 °C foi tomado um cuidado especial para que o valor de  $t_N$  fosse maior que o tempo de indução para nucleação garantindo assim que a taxa de nucleação no regime estacionário seja alcançada.

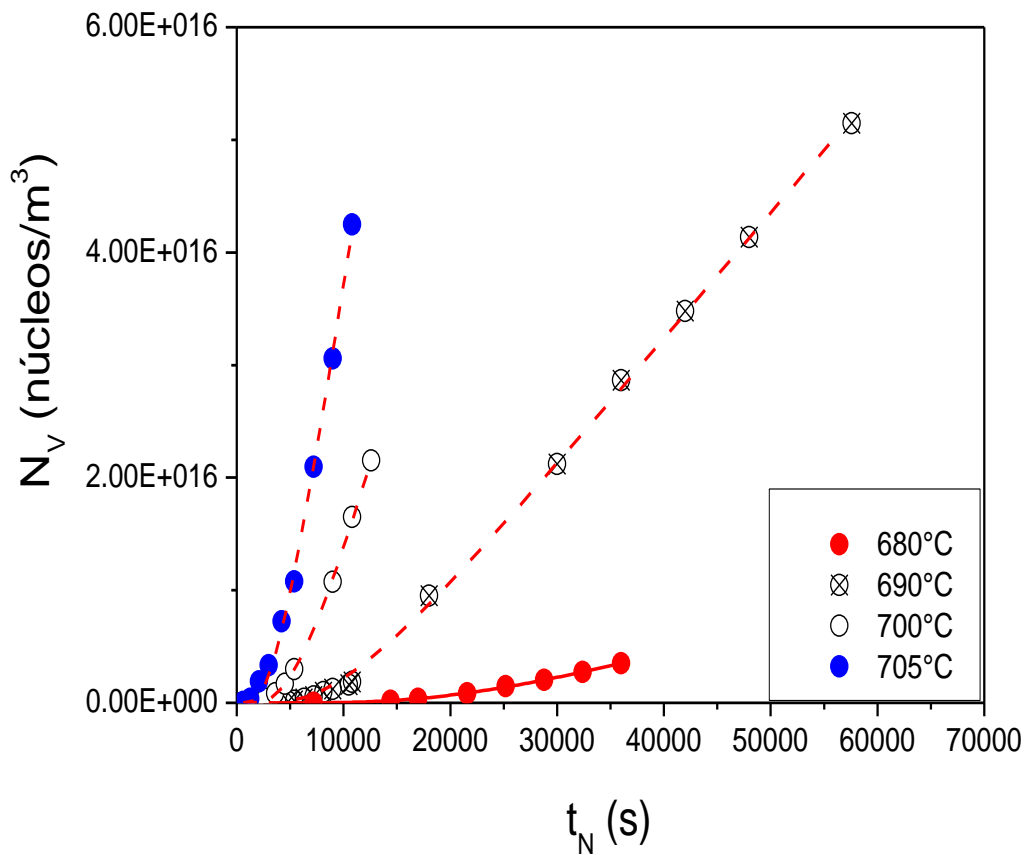


Figura 4.25 Dependência isotérmica da concentração de núcleos por unidade de volume em função do tempo de tratamento para nucleação nas temperaturas de 680, 690, 700 e 705 °C. As linhas vermelhas tracejadas correspondem ao ajuste realizado com auxílio da equação de Collins – Kaschiev.

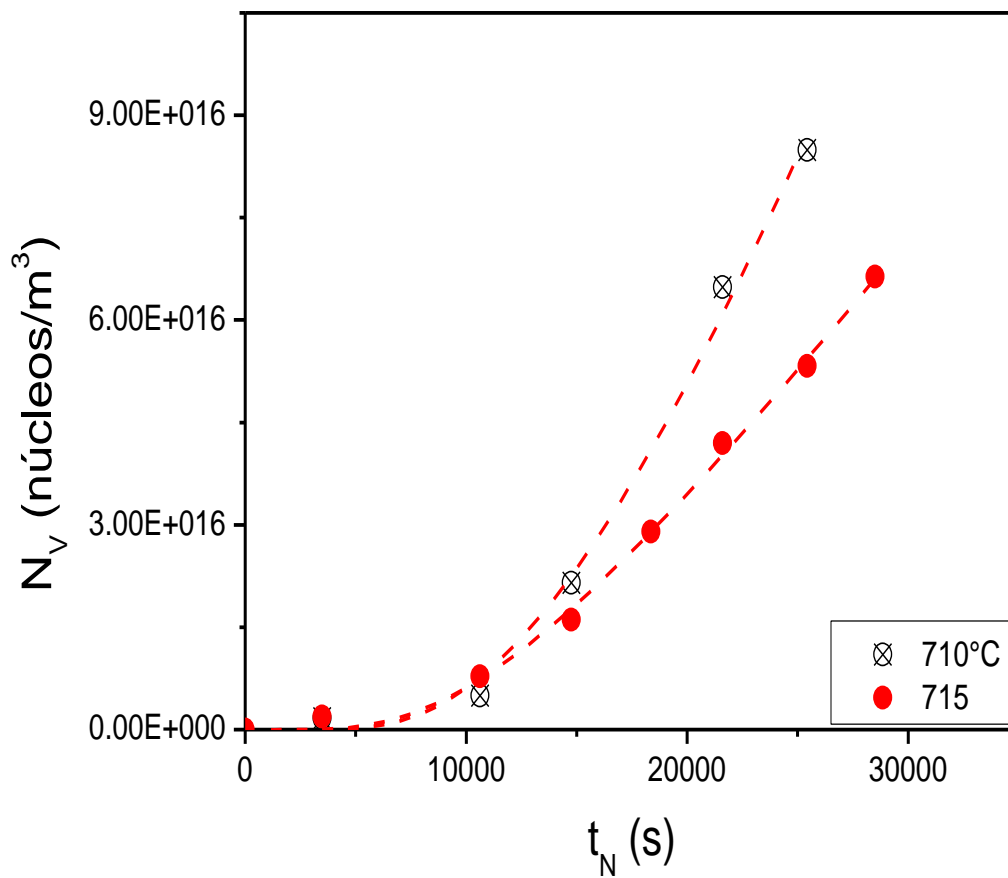


Figura 4.26 Dependência isotérmica da concentração de núcleos por unidade de volume em função do tempo de tratamento para nucleação nas temperaturas de 710 e 715 °C. As linhas vermelhas tracejadas correspondem ao ajuste realizado com auxílio da equação de Collins – Kaschiev.

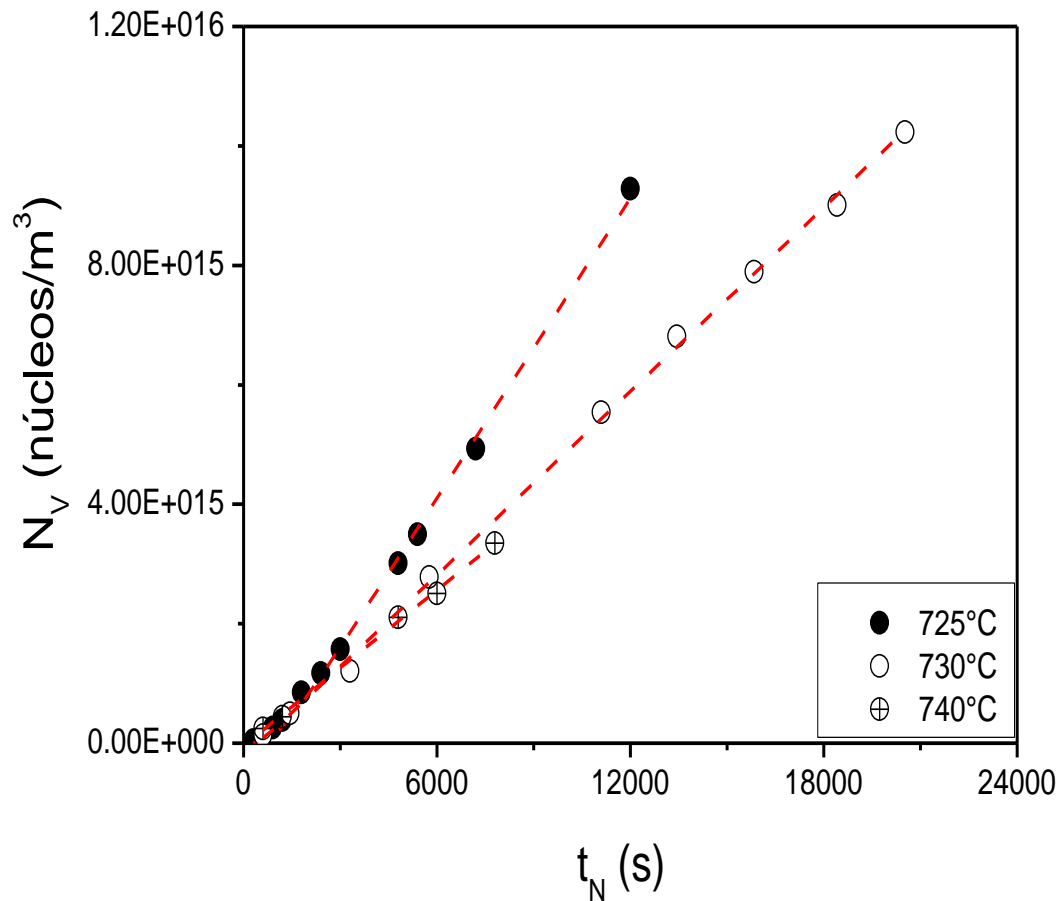


Figura 4.27 Dependência isotérmica da concentração de núcleos por unidade de volume em função do tempo de tratamento para nucleação nas temperaturas de 725, 730 e 740 °C. As linhas vermelhas tracejadas correspondem ao ajuste realizado com auxílio da equação de Collins – Kaschiev.



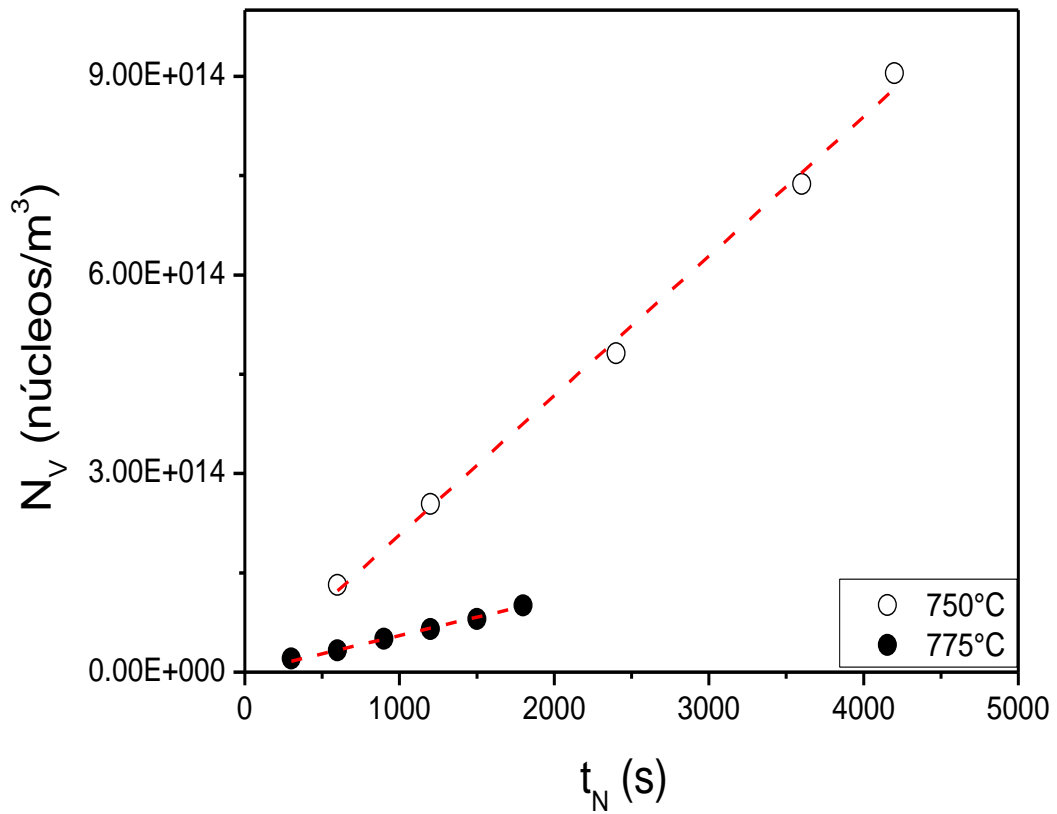


Figura 4.28 Dependência isotérmica da concentração de núcleos por unidade de volume em função do tempo de tratamento para nucleação nas temperaturas de 750 e 775 °C. As linhas vermelhas tracejadas correspondem ao ajuste realizado com auxílio da equação de Collins – Kaschiev.

A taxa de nucleação de cristais no regime estacionário,  $I_{st}$ , foi obtida a partir do ajuste da equação de Colins-Kaschiev [71] (rever Equação 2.17 abaixo) aos dados experimentais mostrados nas Figuras 4.25-4.26-4.27-4.28 (linhas tracejadas).

$$N_V(t) = I_{st}\tau_{C/K} \left[ \frac{t}{\tau_{C/K}} - \frac{\pi^2}{6} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau_{C/K}}\right) \right] \quad (2.17)$$

A Figura 4.29 mostra a dependência de  $I_{st}$  com a temperatura, onde os valores de  $I_{st}$  foram obtidos com auxílio da Equação 2.17. A análise Figura 4.29, revelou uma mudança tanto no valor da temperatura onde nucleação de cristais é máxima quanto no valor da taxa máxima de nucleação de cristais ( $T_N^{max}$  e  $I_{max}$ , respectivamente) se comparados com dados de nucleação de cristais publicados anteriormente [76,85,86,96,108]. Por exemplo, Ramsden e James [85,86] encontraram valores de 700 °C e  $1.87 \times 10^{12} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  para  $T_N^{max}$  e  $I_{max}$ , respectivamente. Em contra partida os valores de  $T_N^{max}$  e  $I_{max}$  no presente trabalho foram 710 °C e  $8,80 \times 10^{12} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente. Esta diferença está relacionada principalmente com o fato que em trabalhos anteriores não obtiveram dados experimentais de  $I_{st}$  na faixa de temperatura compreendida entre 705-715°C, ver Figura 4.30.

Na Figura 4.30, também foi possível identificar uma diferença nos valores de  $I_{st}$  nas temperaturas de 700, 690 e 680 °C. Esta diferença esta relacionada principalmente com fato que em trabalhos publicados por Ramsden e James [85,86] e por Zanotto e James [89], o tempo de indução,  $t_{ind}$ , foi subestimado, segundo os próprios autores.

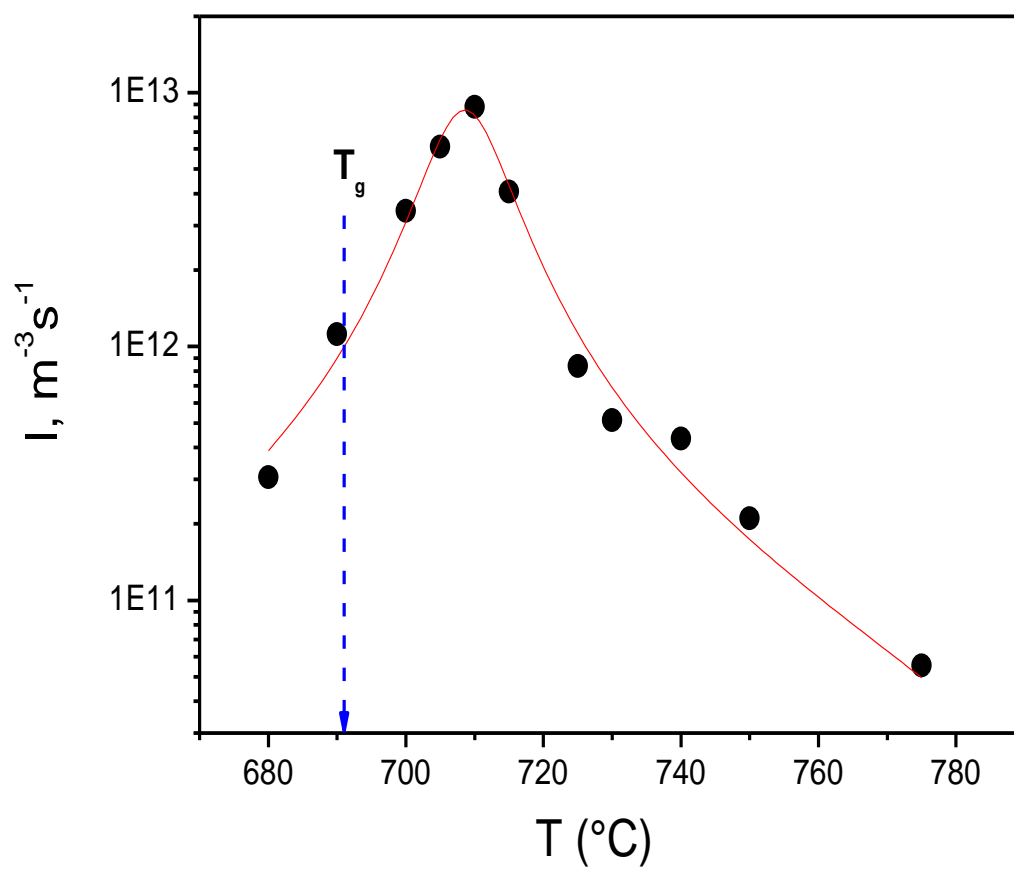


Figura 4.29 Curva de nucleação de cristais obtida a partir de dados experimentais do vidro BS2.

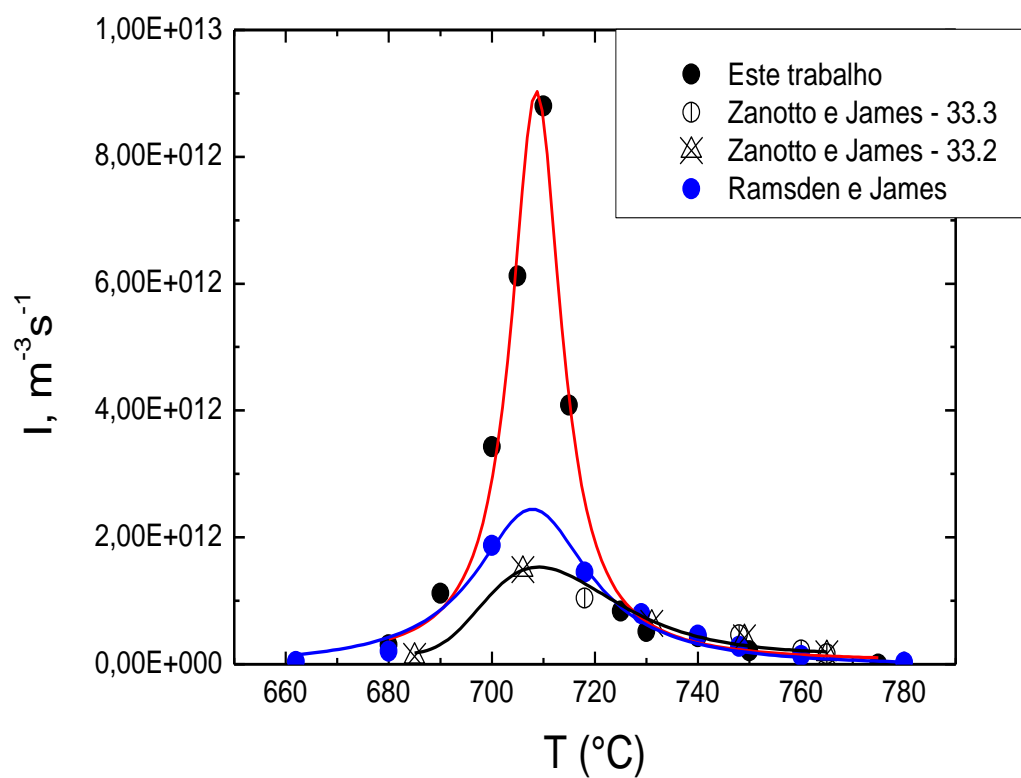


Figura 4.30 Comparação entre a curva de nucleação de cristais obtida a partir deste trabalho com curvas de nucleação de cristais obtidas a partir das referências [85,96]. As linhas contínuas são guias os olhos.

Os valores dos tempos de indução foram obtidos a partir do ajuste da Equação 2.17 aos dados experimentais mostrados nas Figuras 4.25-4.28.

$$N(t) = I_{st} \left( t - \frac{\pi^2}{6} \tau_{C/K} \right) \quad (2.18)$$

$$\tau_{C/K} = \frac{6}{\pi^2} t_{ind} \quad (2.19)$$

A Figura 4.31 mostra a dependência de  $t_{ind}$  com a temperatura obtido com auxílio da Equação 2.19. Como esperado à medida que a temperatura diminui o tempo de indução tende a aumentar exponencialmente. Ainda na Figura 4.31 é possível verificar a dependência linear do  $\log \tau$  em função do inverso da temperatura.

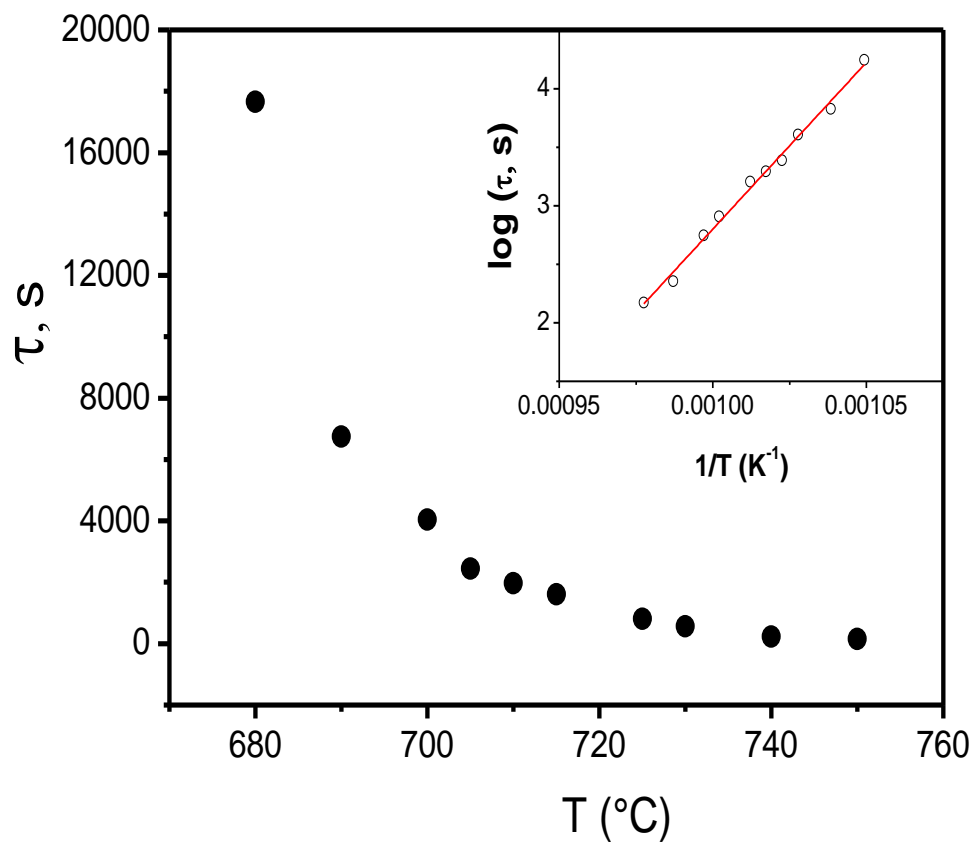


Figura 4.31 Tempos de indução obtidos com auxílio da Equação 2.19 a partir dos gráficos mostrados nas Figuras 4.25-4.28.

Os valores das taxas de nucleação de cristais e dos tempos de indução obtidos para o vidro BS2 podem ser vistos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Valores de  $I_{st}$  e  $\tau_{ind}$ , para o vidro BS2.

T, °C	$I_{st}$ , $m^{-3}s^{-1}$	$\tau_{ind}$ , S
680	$3,06 \times 10^{11}$	17649,74
690	$1,12 \times 10^{12}$	6742,89
700	$3,43 \times 10^{12}$	4040,35
705	$6,12 \times 10^{12}$	2442,47
710	$8,80 \times 10^{12}$	1967,17
715	$4,08 \times 10^{12}$	1610,47
725	$8,36 \times 10^{11}$	813,41
730	$5,13 \times 10^{11}$	557,81
740	$4,33 \times 10^{11}$	225,67
750	$2,11 \times 10^{11}$	144,56
775	$5,53 \times 10^{10}$	$1,514 \times 10^{-4}$

#### 4.2.4 Cinética de crescimento de cristais

Como mencionado anteriormente, as amostras destinadas ao estudo da cinética de crescimento de cristais do vidro BS2 foram submetidas a tratamento simples, favor rever item 3.3.8. Em seguida, os raios dos maiores cristais foram medidos a partir micrografias obtidas da superfície polida, e plotados em função do tempo de tratamento térmico,  $t_s$ , ver Figuras 4.32-4.33-4.34.

Nas micrografias referentes às amostras tratadas em 850 °C foi possível identificar trincas inter e intragranulares. Estas trincas foram observadas somente nas temperaturas compreendidas entre 850 e 925 °C. Acredita-se que as mesmas não interferiram nas medidas de crescimento de cristais, uma vez que, possivelmente as mesmas surgiram após o tratamento térmico, ou seja, durante o resfriamento da amostra.

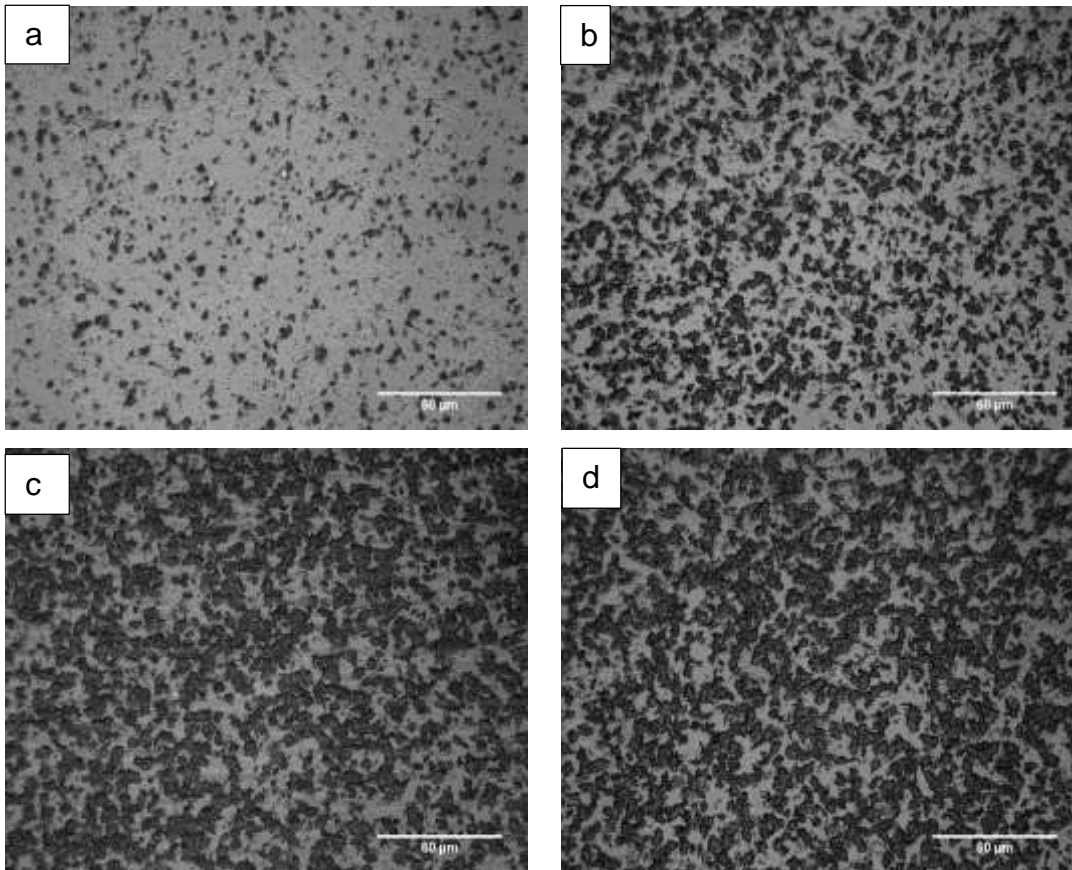


Figura 4.32 Micrografias obtidas a partir da face polida do vidro BS2 tratadas em 750 °C por tempo de de 7, 8, 9 e 10 horas.



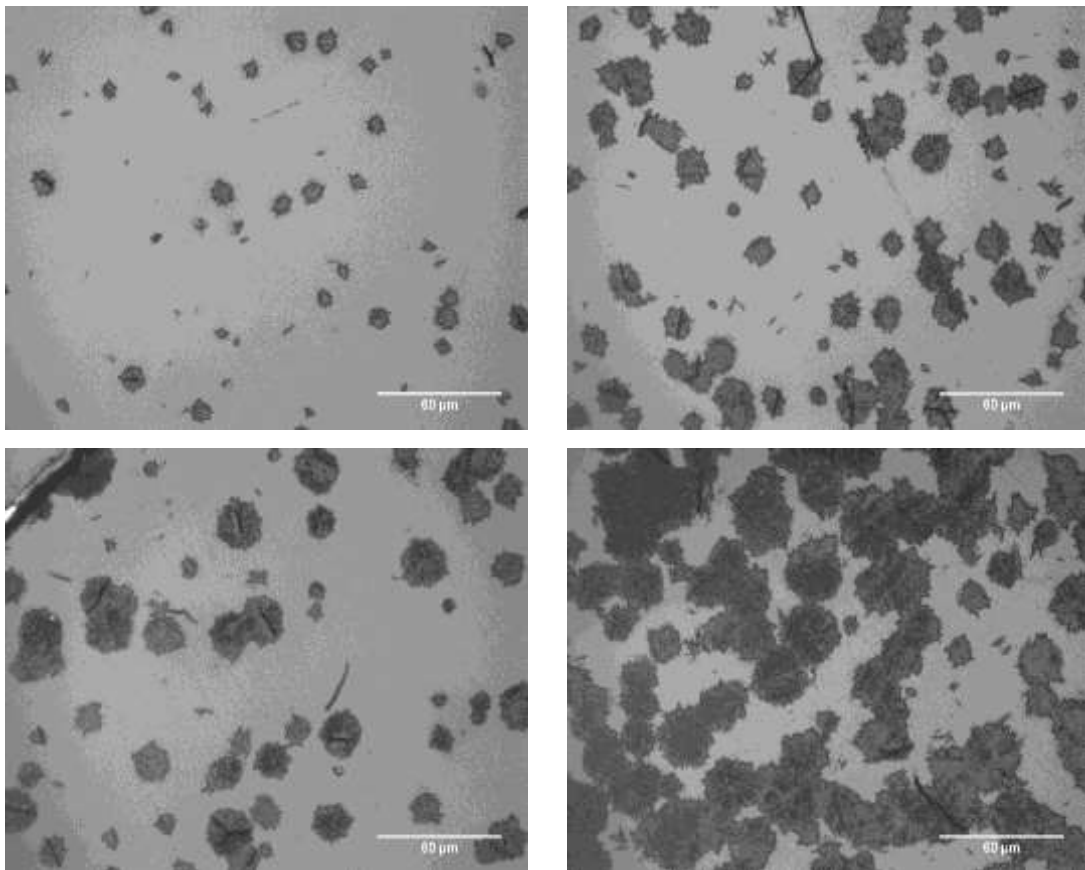


Figura 4.33 Micrografias obtidas a partir da face polida do vidro BS2 tratadas em 825 °C por tempo de de 60, 80, 100 e 130 minutos.

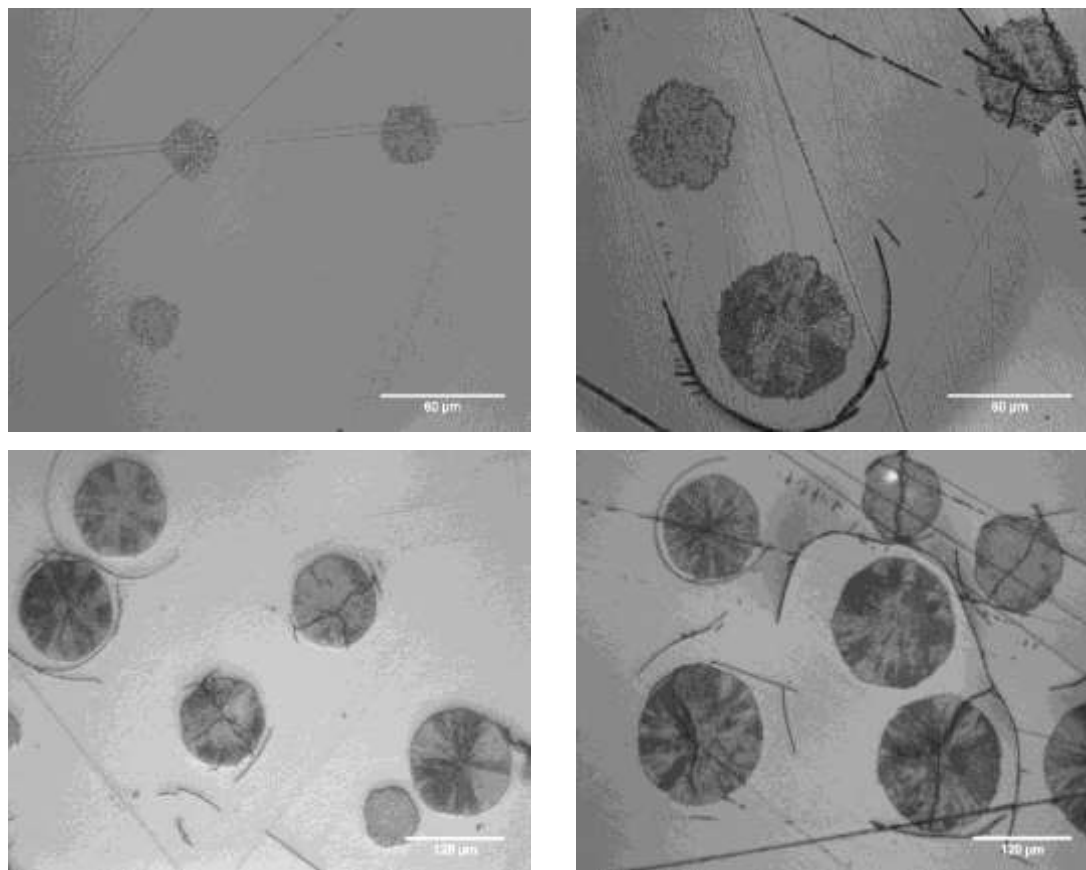


Figura 4.34 Micrografias obtidas a partir da face polida do vidro BS2 tratadas em 850 °C por tempo de de 10, 20, 30 e 45 minutos.

Os cristais observados após tratamentos térmicos lembram esferas. Esta morfologia é similar a observada nos trabalhos publicados anteriormente [84–86,93,94,96]. Segundo os trabalhos encontrados na literatura [84–86,93,94,96], a morfologia dos cristais observados na escala de microns no vidro  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , na verdade seriam compósitos compostos por duas fases polimórficas: monoclinica e ortorrômbica. A Figura 4.35 mostra o formato de um cristal formado na matriz do vidro BS2 submetido a tratamento térmico durante 45 minutos na temperatura de 850 °C.

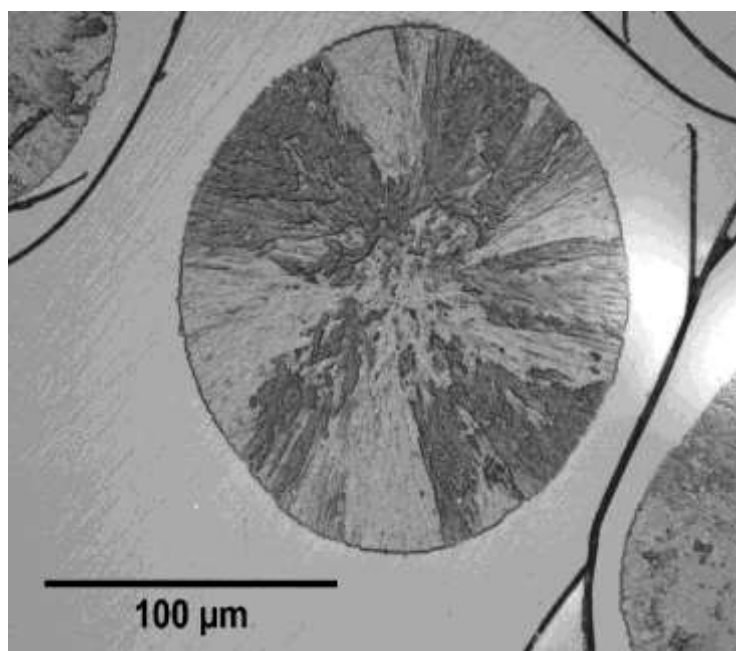


Figura 4.35 Formato do cristal do vidro BS2 tratado termicamente em 800 °C durante 45 minutos.

Ramsden e James [85,86], com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) estudaram os estágios iniciais da cinética de cristalização de um  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  vítreo e concluíram que, mediante tratamento térmico, surgem pequenas esferas com estrutura monoclinica e a partir destas esferas surgem agulhas com estrutura ortorrômbica. Adicionalmente, os mesmos autores mediram a cinética de crescimento de cristais de ambas as fases e concluíram que, em uma mesma temperatura, o valor de  $U(T)$  para a fase ortorrômbica é cinco vezes maior do que o valor encontrado para fase monoclinica. Isto tornar

os cristais observados em todas as micrografias mostradas neste trabalho, majoritariamente da fase ortorrômbica. Portanto, seguindo trabalhos anteriores e principalmente as conclusões de Ramsden e James [85,86], neste trabalho também foi considerado que ao medirmos a taxa de crescimento do vidro BS2, na verdade estamos medindo a taxa de crescimento da fase ortorrômbica.

Os gráficos mostrados nas Figuras 4.36-4.37-4.38 mostram a dependência do raio dos maiores cristais observados na face polida com o tempo de tratamento térmico simples,  $R$  e  $t_s$ , respectivamente, para uma faixa de temperatura compreendida entre 700 e 925 °C. Nota-se que a relação entre  $R$  e  $t_s$  foi sempre linear, um indicativo que os cristais medidos possuem uma única fase.

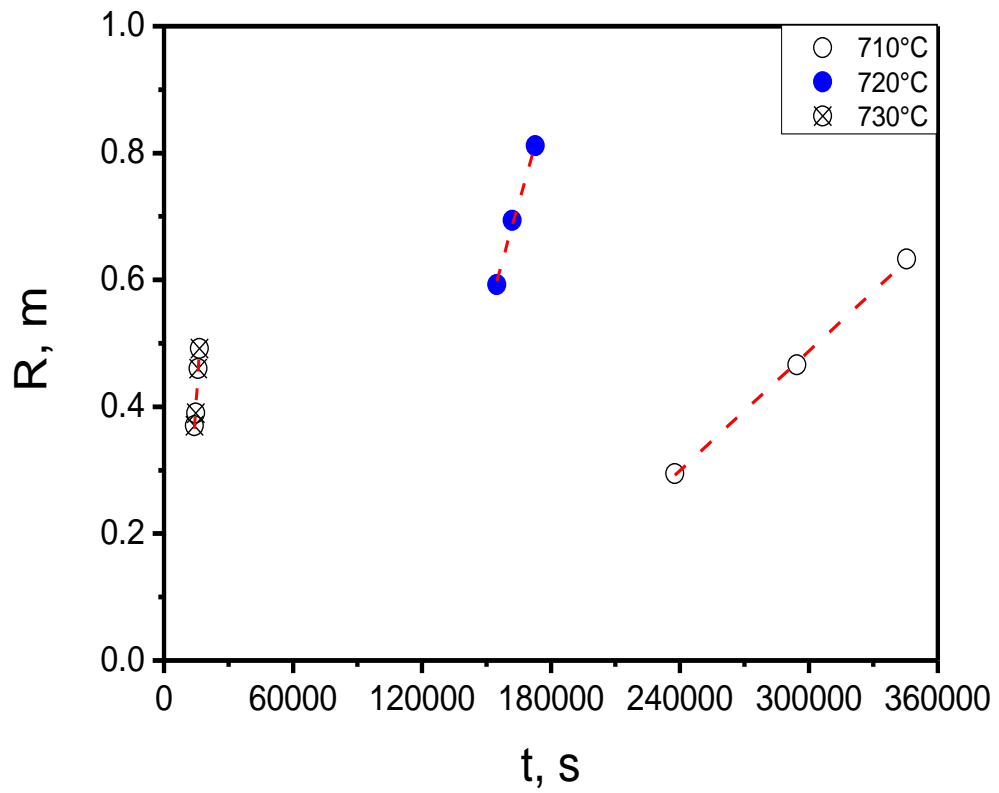


Figura 4.36 Dependência entre o raio dos maiores cristais observados na fase polida e os tempos de tratamento simples realizados na faixa de temperatura compreendida entre 710-730 °C.

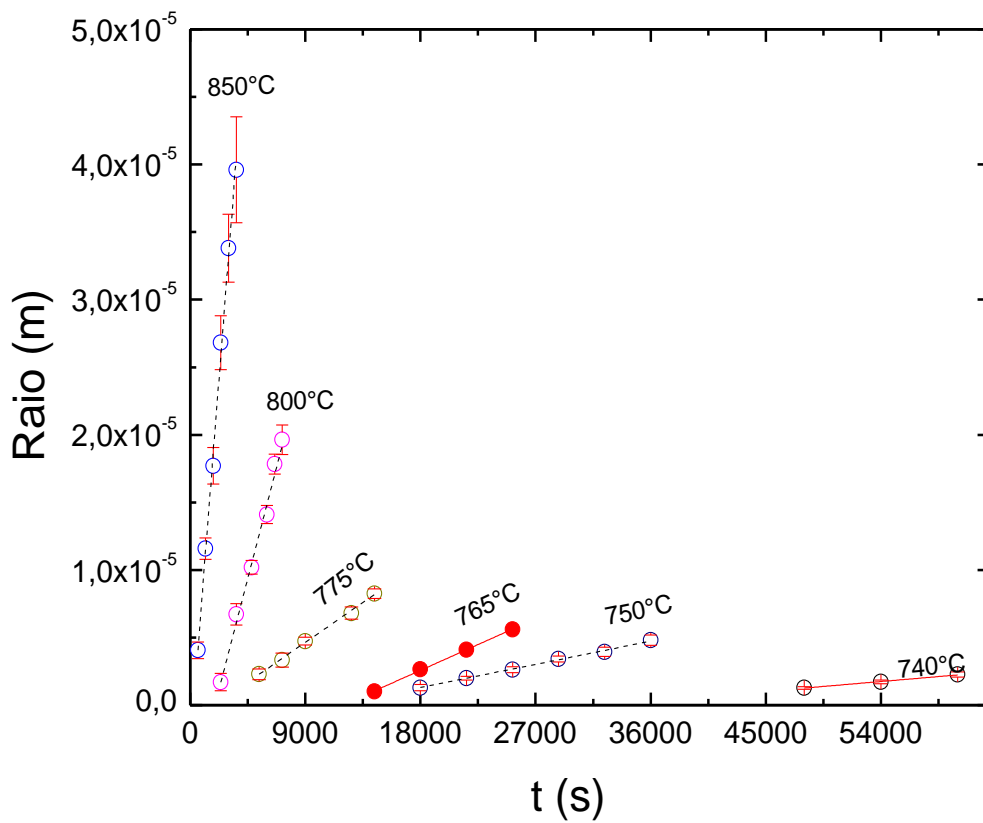


Figura 4.37 Dependência entre o raio dos maiores cristais observados na fase polida e os tempos de tratamento simples realizados na faixa de temperatura compreendida entre 740-850 °C.

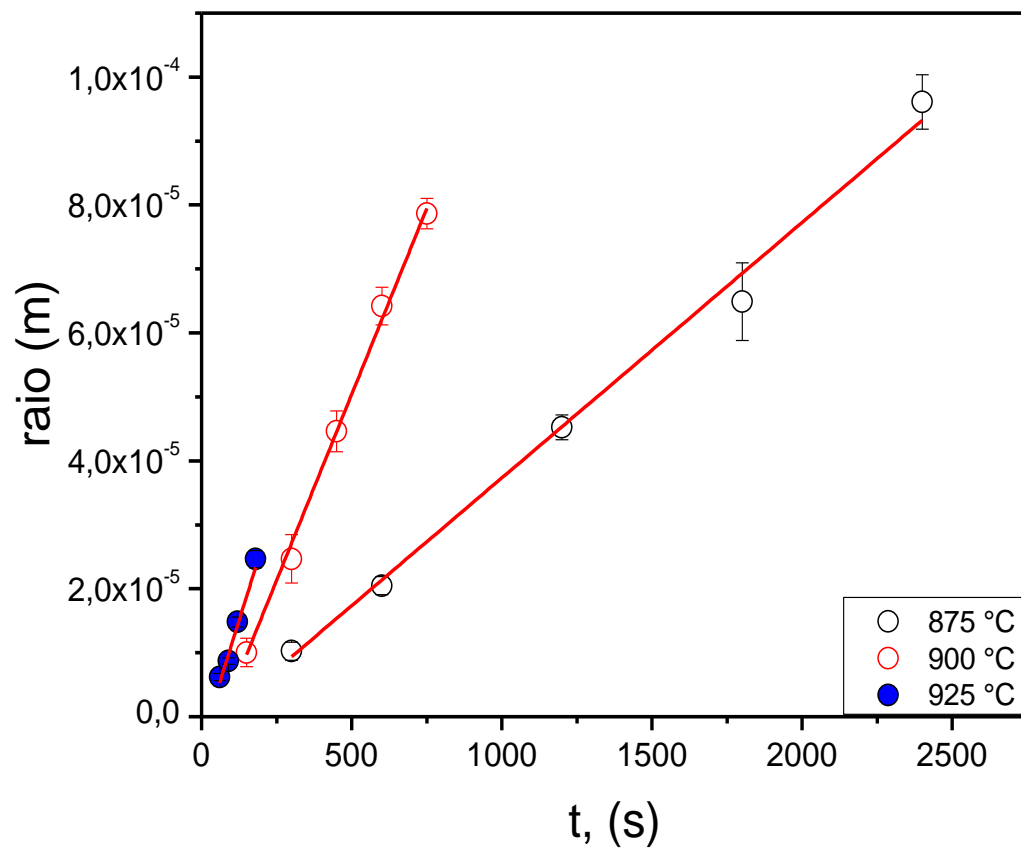


Figura 4.38 Dependência entre o raio dos maiores cristais observados na fase polida e os tempos de tratamento simples realizados na faixa de temperatura compreendida entre 875-925 °C.

A taxa de crescimento de cristais para o vidro BS2 foi obtida a partir das inclinações das retas mostradas nas Figura 4.36-4.37-4.38. Sua dependência com a temperatura pode ser vista na Figura 4.39.

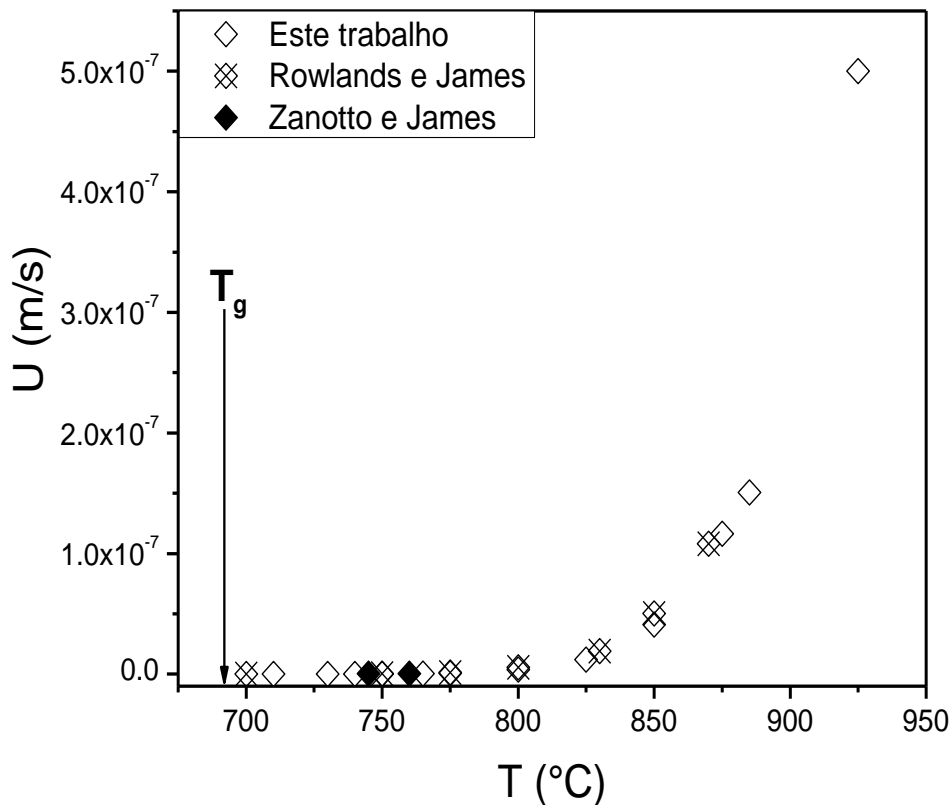


Figura 4.39 Dependência com a temperatura da taxa de crescimento dos cristais observados no volume para o vidro BS2 comparados com os valores de  $U(T)$  obtidos por Rowlands e James [85] e por Zanotto e James [89].

Na Figura 4.39, além dos valores de  $U(T)$  obtidos neste trabalho, também é possível encontrar valores de  $U(T)$  obtidos a partir de outros por outros autores [76,85]. Nota-se que os dados obtidos neste trabalho estão em razoável acordo com a literatura.

Ao analisar as micrografias obtidas para medir a taxa de crescimento de cristais foi possível observar o aparecimento de uma camada cristalina na faixa de temperatura compreendida entre 800-925  $^{\circ}\text{C}$ , ver Figura 4.40. Ainda na Figura



4.39, os valores da taxa de crescimento obtidos para o vidro BS2 foram comparados com valores de  $U(T)$  encontrados na literatura. Percebe-se que os dados da taxa de crescimento de cristais obtidos para o vidro BS2 estão em razoável acordo com dados encontrados na literatura.

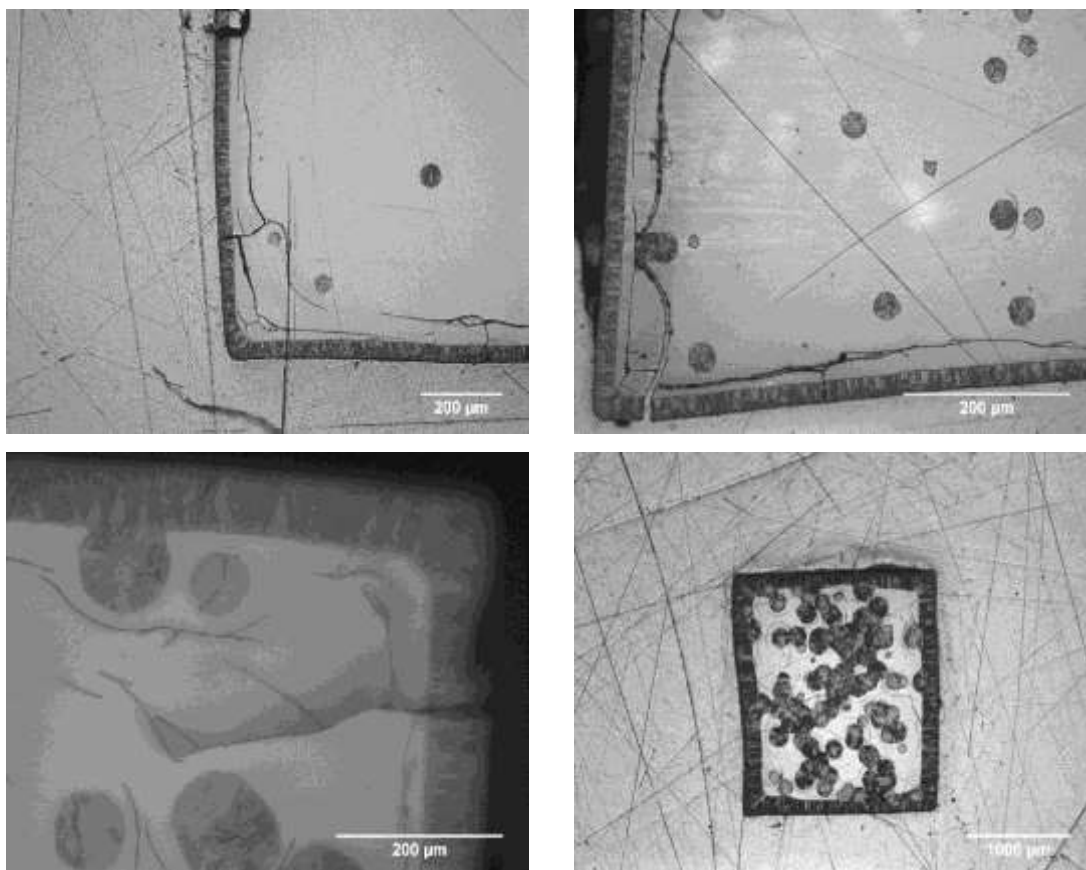


Figura 4.40a-d Mostra a camada cristalina mais cristais no volume obtidos em amostras tratadas em 850 °C por tempo de 10, 20, 30 e 45 minutos.

A partir da análise das micrografias obtidas para medir a taxa de crescimento de cristais foi possível observar o aparecimento de uma camada cristalina na faixa de temperatura compreendida entre 800-925 °C, rever Figura 4.40. O aparecimento desta camada cristalina ainda não foi reportado na literatura.

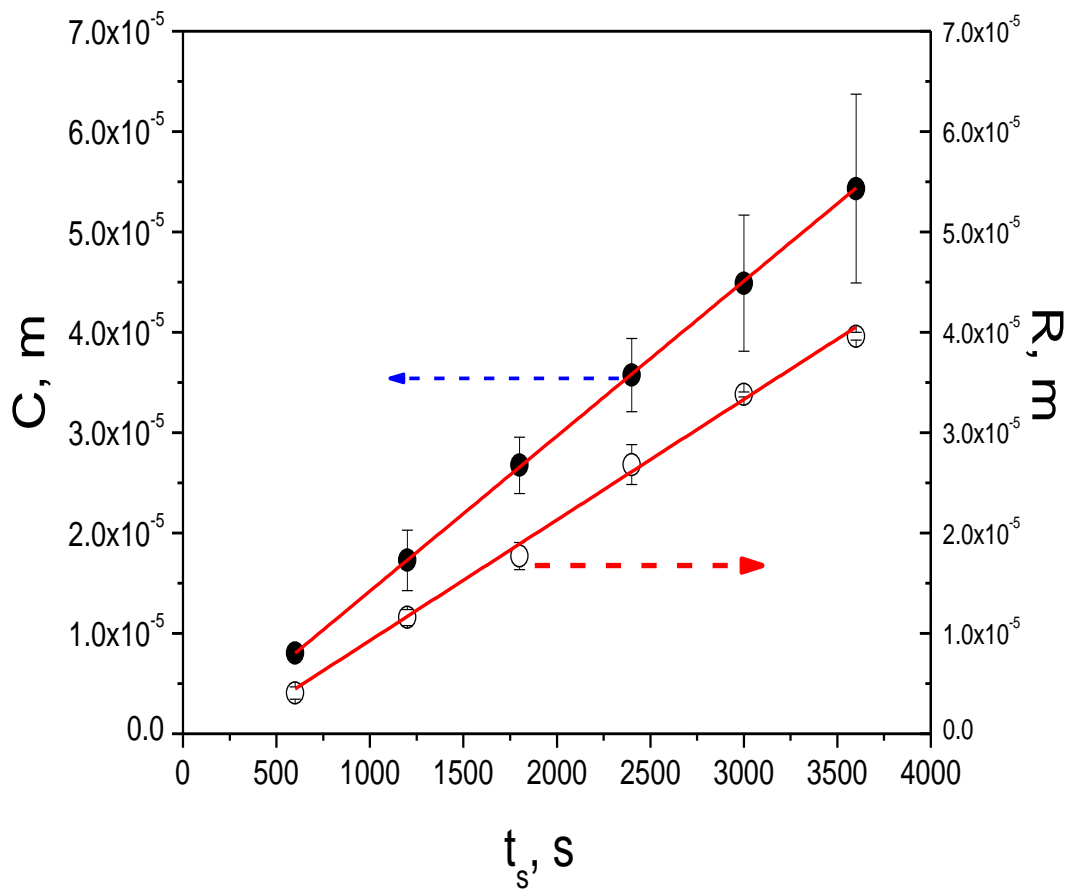


Figura 4.41 Evolução com o tempo da espessura da camada cristalina e do raio dos maiores cristais observados na superfície polida de uma amostra tratada na temperatura de 825 °C.

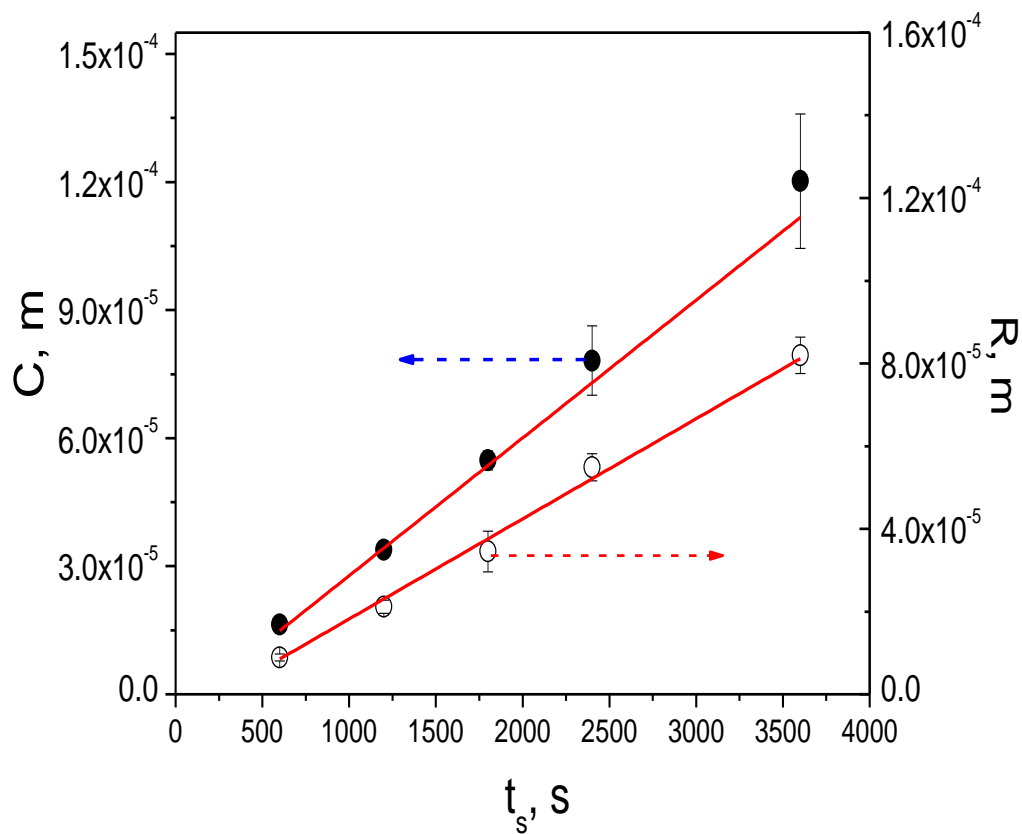


Figura 4.42 Evolução com o tempo da espessura da camada cristalina e do raio dos maiores cristais observados na superfície polida de uma amostra tratada na temperatura de 850 °C.

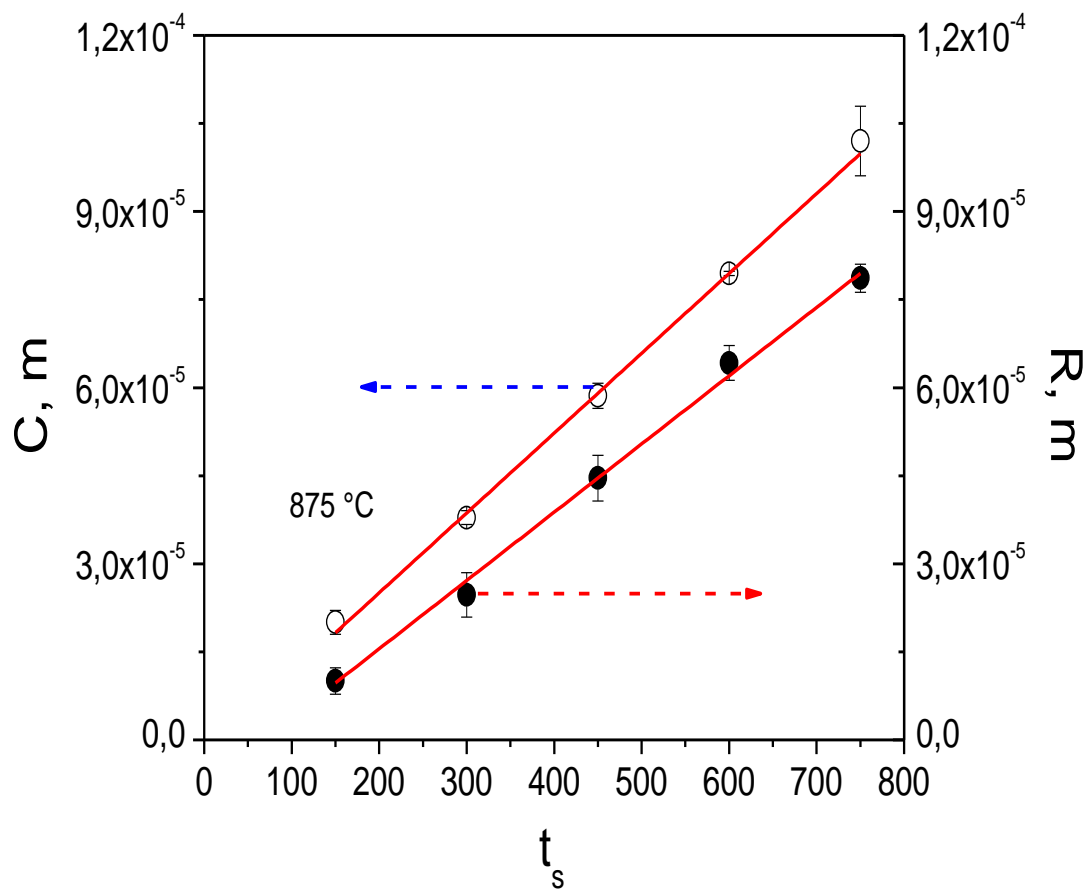


Figura 4.43 Evolução com o tempo da espessura da camada cristalina e do raio dos maiores cristais observados na superfície polida de uma amostra tratada na temperatura de  $875\text{ }^\circ\text{C}$ .

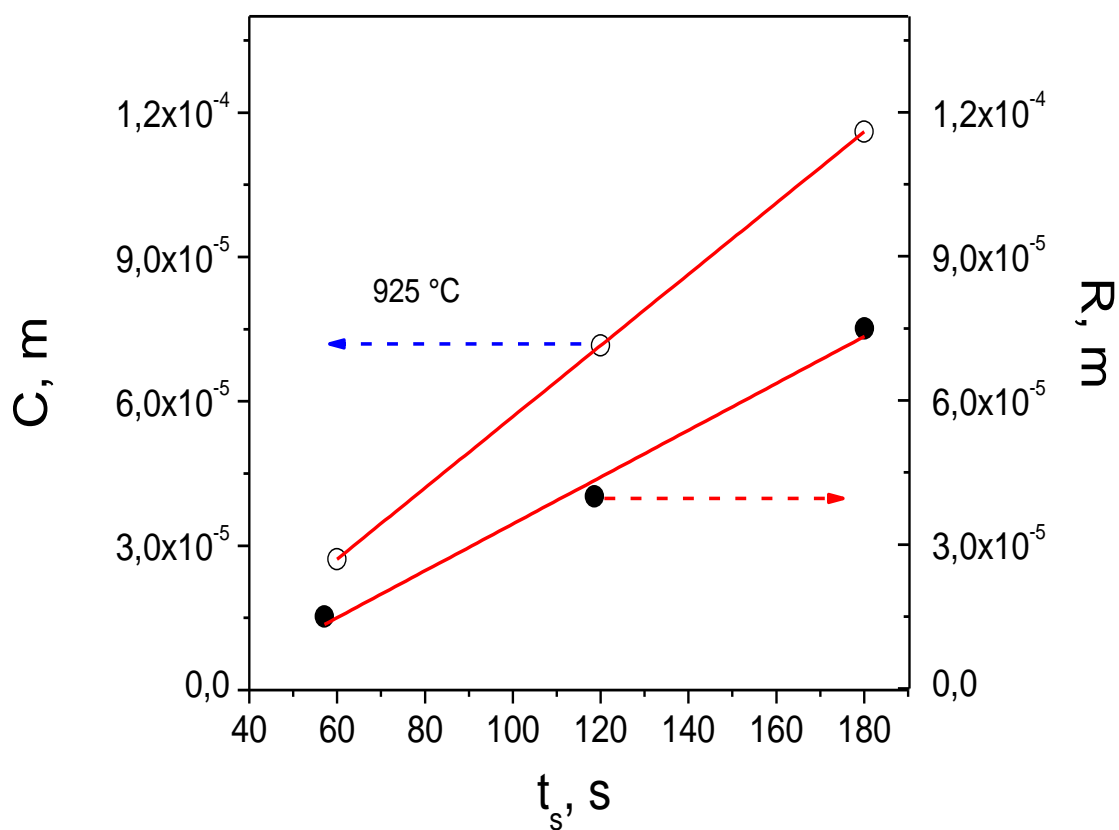


Figura 4.44 Evolução com o tempo da espessura da camada cristalina e do raio dos maiores cristais observados na superfície polida de uma amostra tratada na temperatura de  $925 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A partir das Figuras 4.41-4.42-4.43-4.44, nota-se que a inclinação entre as retas  $C \times t_N$  e  $R \times t_N$  são similares, indicando que a taxa de crescimento de cristais tanto da camada cristalina quanto dos cristais volumétricos são comandadas pela fase ortorrômbica. Tal conclusão é baseada nos estudos publicados por Ramsden e James [85] que mediram a cinética de crescimento das 2 fases e concluíram que a taxa de crescimento fase ortorrômbica é cinco vezes maior que a taxa de crescimento de cristais da fase monoclinica.

A Tabela 4.44 mostra os dados de  $U(T)$  obtidos para os cristais no volume e para a camada cristalina e a Figura 4.45 mostra os mesmos dados comparados com dados de  $U(T)$  para o vidro  $BaO \cdot 2SiO_2$  encontrados na literatura

Tabela 4.4 Dados das taxas de crescimento para os cristais observados no volume e da camada cristalina.

T, °C	U(T) – cristais no volume	U(T) – camada cristalina
925	$5,01 \times 10^{-7}$	$7,1 \times 10^{-7}$
900	$1,97 \times 10^{-7}$	$2,96 \times 10^{-7}$
890	$1,0 \times 10^{-7}$	1,1513E-7
875	$1,63 \times 10^{-7}$	$1,60 \times 10^{-7}$
850	$3,9 \times 10^{-8}$	$3,32 \times 10^{-8}$
825	$1,15 \times 10^{-8}$	$1,44 \times 10^{-8}$
800	$1,59 \times 10^{-9}$	$3,19 \times 10^{-9}$
775	$6,55 \times 10^{-10}$	
765	$4,36 \times 10^{-10}$	
750	$1,12 \times 10^{-10}$	
740	$8,08 \times 10^{-11}$	
730	$8,7 \times 10^{-11}$	
720	$3,5 \times 10^{-11}$	
710	$2,8 \times 10^{-11}$	
700	$2,1 \times 10^{-11}$	

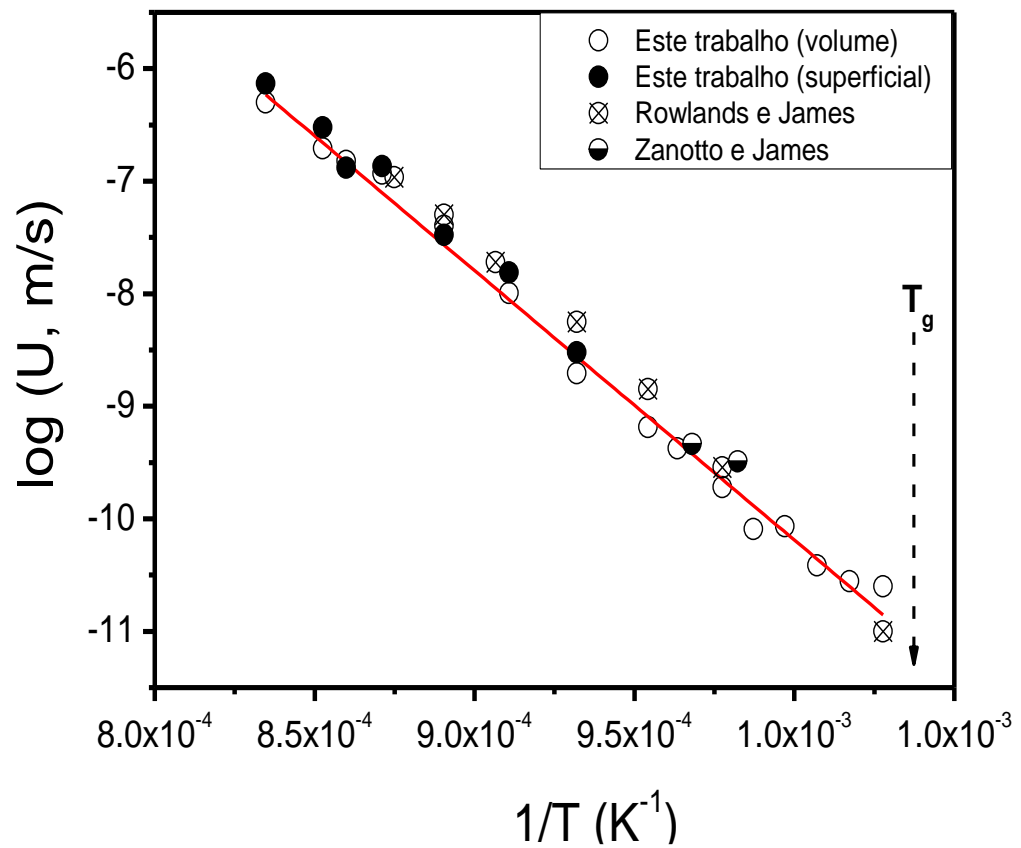


Figura 4.45 Mostra as taxas de crescimento para cristais para os cristais observados no volume e para a camada cristalina medidos neste trabalhos e as taxas de nucleação obtidos a partir dos trabalhos publicados [85,96].

#### 4.2.5 Desacoplamento entre os coeficientes de difusão que controlam os processos de escoamento viscoso e a cinética de nucleação de cristais

Como visto no item 2.2.3, o coeficiente de difusão que controla o escoamento viscoso pode ser calculado a partir de dados experimentais de viscosidade com auxílio das Equações de Stokes-Einstein e Eyring, ( $D_{\eta_{SE}}$  e  $D_{\eta_E}$ , respectivamente), reveja as Equações 2.3-2.4, abaixo:

$$D_{\eta_{SE}} = \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta} \quad (2.3) \quad D_{\eta_E} = \frac{k_B T}{\lambda\eta} \quad (2.4)$$

a partir da análise das Equações 2.3-2.4, é possível notar que os valores do coeficiente de difusão calculados a partir da equação de Stokes-Einstein, em uma mesma temperatura e para um mesmo valor de  $\lambda_{\eta}$ , é 10 vezes menor que o coeficiente de difusão calculado a partir da equação de Eyring. Esta diferença é considerada insignificante, dada a ordem de grandeza do processo. Baseado nisto, vários trabalhos assumem que o valor de  $D_{\eta}$  é independente da equação utilizada.

Entretanto, assumindo uma concepção teórica, nota-se que a equação deduzida por Einstein, é baseada em cálculos hidrodinâmicos da equação de Navier-Stokes (daí o nome Stokes-Einstein) e do movimento browniano de partículas esféricas em um líquido diluído, e em nenhum momento considera fatores termodinâmicos, importantíssimos na cinética de cristalização em materiais vítreos [109]. Já a equação deduzida por Eyring, em linhas gerais, considera que uma unidade estrutural (ou conjunto delas) em um dado lugar no espaço, adquire uma condição de instabilidade termodinâmica de maior energia e o seu movimento (difusão) para outro lugar seria uma necessidade para minimizar sua energia. Adicionalmente, os cálculos realizados por Eyring levaram em consideração a teoria da taxa de reações, a mesma que levou às teorias clássicas de nucleação e crescimento de cristais [51].

Portanto, por considerar que teoricamente a equação proposta por Eyring descreve melhor o movimento de uma unidade estrutural que se difunde a partir da matriz vítrea (estado de maior energia) em direção ao cristal (estado de menor



energia), neste trabalho, o coeficiente de difusão que controla a escoamento viscoso será calculado a partir da Equação de Eyring.

Já o coeficiente de difusão que controla o processo de nucleação de cristais,  $D_\tau$ , foi calculado a partir do rearranjo da Equação 2.16, veja a Equação 4.8 abaixo:

$$D_\tau = \frac{k_B T \gamma}{\Delta G_V^2 \lambda_\tau^2 \tau} \quad (4.8)$$

onde  $\tau_S = 5\tau_{C/K}$  [109,71],  $\Delta G_V = \Delta G_{\text{exp}}/V_m$ , onde  $\Delta G_{\text{exp}}$  foi calculado a partir de dados experimentais de  $C_p^C(T)$  e  $C_p^L(T)$  (ver item 4.5.5) e  $V_m = 76,56 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  [96]. O valor de  $\gamma$  foi estimado a partir do Teste da Teoria Clássica de Nucleação e foi igual a  $0,13 \text{ J/m}^2$  e está em razoável acordo com valor encontrado por Zanotto e James [76], para um vidro de mesma composição. Desta forma, o único valor desconhecido na equação 4,8 é  $\lambda_\tau$  é em nossa análise o mesmo será utilizado como parâmetro ajustável.

A Figura 4.46 mostra a razão entre os coeficientes  $D_\eta(T)$  e  $D_\tau(T)$  em função da temperatura.

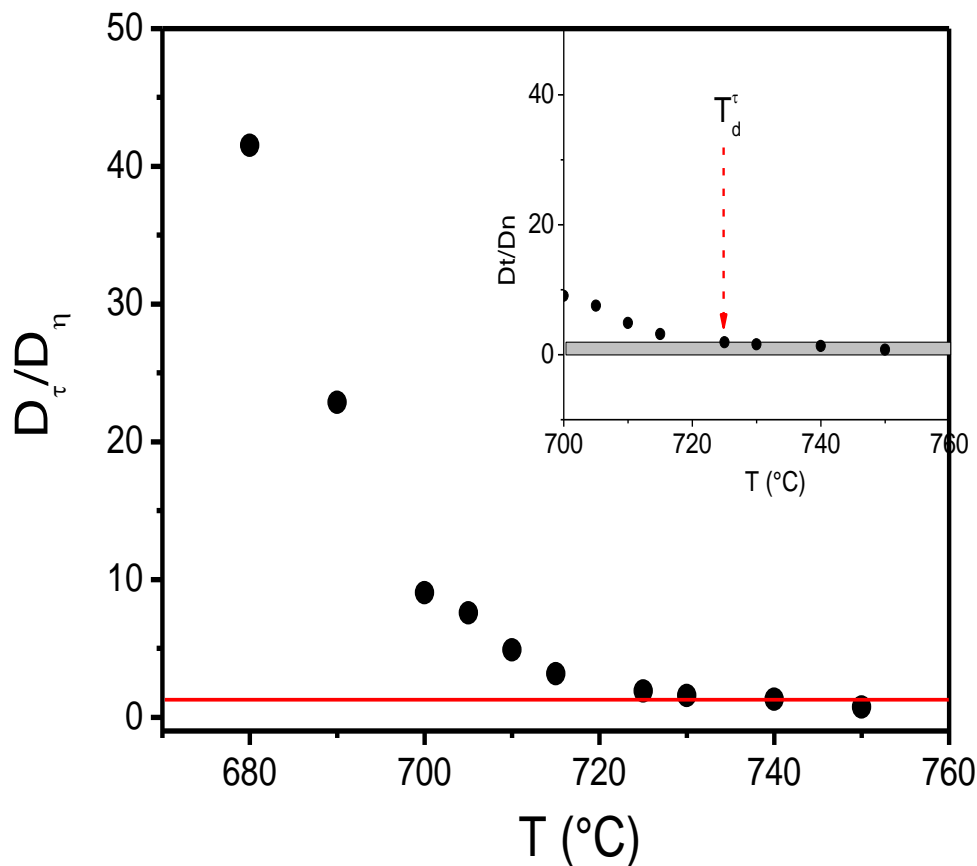


Figura 4.46 Razão entre os coeficientes que controlam os processos de escoamento viscoso e nucleação de cristais ( $D_\eta$  e  $D_\tau$ , respectivamente).

A linha vermelha contínua mostrada na Figura 4.46 representa a situação onde  $D_\eta(T) = D_\tau(T)$  e, portanto o coeficiente de difusão que controla o escoamento viscoso pode ser utilizado para descrever a dependência da taxa de nucleação de cristais com a temperatura,  $I(T)$ . Na mesma figura, nota-se que em 725 °C o valor de  $D_\tau/D_\eta$  começa a desviar da linha vermelha (gráfico maximizado), caracterizando um fenômeno de desacoplamento entre os coeficientes  $D_\eta$  e  $D_\tau$ , e a temperatura é chamada de temperatura de desacoplamento entre  $D_\eta(T)$  e  $D_\tau(T)$ ,  $T_d^\tau$ . O valor encontrado para  $T_d^\tau$

corresponde a  $1,03 T_g$  e está em razoável acordo com o valor encontrado para o vidro  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  calculado pelo mesmo método ( $T_d^T \approx T_g$ ) [109].

Os valores do coeficiente  $D_\eta(T)$  foram calculados com auxílio da equação de Eyring considerando os dados de viscosidade inferidos a partir equação de VFT e como resultado do parâmetro ajustável  $\lambda_\eta$  foi obtido um valor igual a  $1,94 \text{ \AA}$ . Já o resultado do parâmetro ajustável utilizado para calcular o valor de  $D_\tau$  foi igual a  $1 \text{ \AA}$ . Comparando os valores de  $\lambda_\eta$  e  $\lambda_\tau$  com o tamanho da molécula do  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , calculada por meio da equação  $\lambda = (V_m/N_A)^{1/3} = 4,94 \text{ \AA}$ , temos que ambos os valores são menores porém aceitáveis, uma vez que, segundo alguns autores  $\lambda_\eta$  e  $\lambda_\tau$  podem variar de  $1 \text{ \AA}$  até  $10 \text{ \AA}$  [12,15,110].

#### **4.2.6 Desacoplamento entre os coeficientes de difusão que controlam os processos de escoamento viscoso e o crescimento de cristais**

A fim de conhecer qual modelo clássico melhor descreve a cinética de crescimento de cristais para o vidro BS2, o modelo de tratamento da interface proposto por Jackson [14,109,110] foi aplicado, onde  $\Delta S_f = \Delta H_f/T_f$  sendo  $\Delta H_f = 37000 \text{ J/mol}$  [96] e  $T_f = 1693 \text{ K}$  (rever Figura 4.1) e foi obtido um valor de  $\Delta S_f = 2,62 R$ .

Tal resultado deixa em dúvida qual modelo clássico pode ser utilizado para descrever a dependência da taxa de crescimento de cristais com a temperatura para o vidro BS2. Quando  $\Delta S_f > 4R$ , os modelos indicados para descrever a cinética de crescimento de cristais em função da temperatura são: crescimento por discordância em hélice e crescimento por nucleação superficial. Como exemplo, podemos citar o vidro dissilicato de lítio que apresenta um valor de  $\Delta S_f$  igual a  $4.9 R$  e tem a sua cinética de crescimento de cristais muito bem descrita pelo modelo de crescimento por discordância em hélice [5,12–15].

Entretanto, quando  $\Delta S_f < 2 R$ , o modelo de crescimento normal é mais indicado para descrever a cinética de crescimento de cristais em função da temperatura. Como exemplo podemos citar os vidros  $\text{GeO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , que possuem valores de  $\Delta S_f$  iguais a  $1,80 R$  e  $0,46 R$ , respectivamente [13].

A partir da análise da literatura foi possível observar que poucos vidros óxidos tiveram sua cinética de crescimento de cristais descrita pelo modelo de

crescimento normal (somente os vidros SiO<sub>2</sub> e GeO<sub>2</sub>). Tendo em vista que estes vidros são considerados "fortes", segundo a classificação dada por Angel [57,58], e dado que o vidro BS2 é considerado "frágil" (como visto no item 4.2.2), o modelo de crescimento de cristais normal foi descartado. Portanto, neste trabalho, somente os modelos de crescimento por nucleação superficial e por discordância em hélice foram utilizados para calcular o valor de  $D_U(T)$ .

Para calcular  $D_U$  a partir do modelo de crescimento por discordância em hélice, um método similar ao utilizado para calcular  $D_\tau(T)$  foi utilizado, ou seja, o valor de  $\lambda_U$  foi utilizado como parâmetro ajustável. Para isto, a Equação 2.20 foi rearranjada, ver Equação 4.9:

$$D_U = \frac{U\lambda_U}{f \left[ 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G_{\text{exp}}|}{RT}\right) \right]} \quad (4.9)$$

onde os valores de  $U$  utilizados foram retirados da Tabela 4.4,  $f$  é a fração de sítios disponíveis para que unidades estruturais se acoplem na interface líquido/cristal. Em altos resfriamentos, o valor de  $f$  é comumente calculado por meio da equação:  $f = \lambda_U \Delta G_{\text{exp}} / 4\pi\gamma V_m$ , que é o caso deste trabalho, onde foram conseguidos dados experimentais de  $U(T)$  até 1,01  $T_g$ . Entretanto, não foi possível obter um bom ajuste quando esta equação foi utilizada e sim quando consideramos  $f = T_f - T / 2\pi T_f$ , o que foi uma surpresa, uma vez que, esta equação segundo alguns autores só é válida para baixos resfriamentos, ou seja, para valores de  $U(T)$  próximos à temperatura de fusão [11–14,110].

A Figura 4.47 mostra a razão entre os coeficientes  $D_U$  e  $D_\tau$  calculados a partir das Equações 2.4 e 4.9, respectivamente.

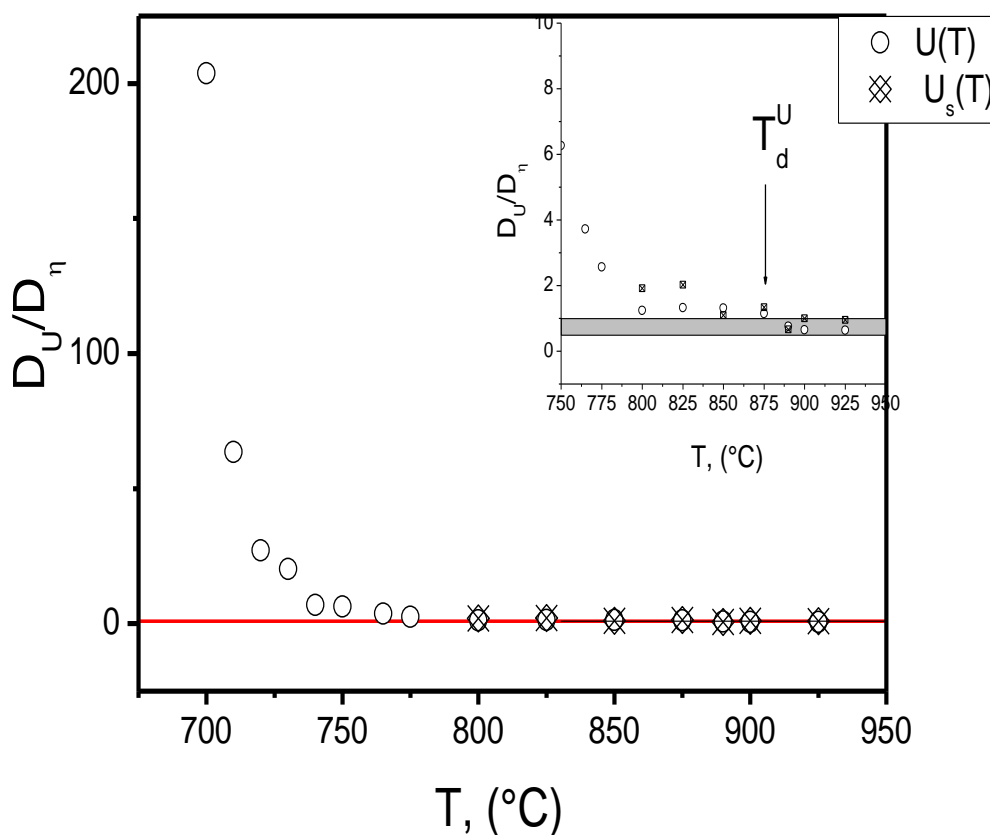


Figura 4.47 Razão entre os coeficientes que controlam os processos de escoamento viscoso e crescimento de cristais ( $D_\eta$  e  $D_U$ , respectivamente).

A linha contínua mostrada na Figura 4.47 e representa a situação onde  $D_\eta = D_U$ . Nota-se que abaixo de 875  $^\circ\text{C}$  (gráfico maximizado) ocorre o desacoplamento entre os coeficientes  $D_U$  e  $D_\eta$ , ou seja,  $T_d^U = 1,19 T_g$ . Este resultado está em razoável acordo com os publicados por outros autores, onde foi observado que o desacoplamento entre  $D_U$  e  $D_\eta$  ocorreu entre 1,1-1,2  $T_g$  [5,11–15,110]. O valor de  $T_d^U = 1,19 T_g$  também confirma a suspeita de alguns autores que vidros frágeis, que é caso do vidro BS2, o valor de  $T_d^U$  seria mais próximo de 1,2  $T_g$ , enquanto que, para vidros fortes o valor de  $T_d^U$  se aproximaria de 1,1  $T_g$  [12,13].

Os resultados dos parâmetros ajustáveis utilizados para calcular os valores de  $D_U$  e  $D_\eta$  foram: 1,94 e 1,34 para  $\lambda_\eta$  e  $\lambda_U$ , respectivamente. Nota-se que a razão  $\lambda_\eta/\lambda_U = 1,44$ . Este valor indica que a difusividade das unidades estruturais próximo ao cristal, ou seja, através da interface entre líquido/cristal é 1,44 mais rápida do que a difusividade das mesmas no líquido viscoso. Este valor é considerado baixo, se comparado com  $\lambda_\eta/\lambda_U = 8$  encontrado para o vidro  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  [12].

Quando  $D_U$  foi calculado usando o modelo de crescimento por nucleação superficial para cristais pequenos até foi possível obter uma ajuste razoável. Entretanto, os valores de  $\gamma$  e  $\lambda_U$  obtidos foram  $0,09 \text{ J/m}^2$  e  $19,9 \text{ \AA}$ , respectivamente. Estes valores estão fora da faixa considerada aceitável ( $\gamma = 0,10\text{-}0,20 \text{ J/m}^2$  e  $\lambda_U = 1\text{-}10 \text{ \AA}$ ). Não foi conseguido nenhum ajuste satisfatório quando  $D_U$  foi calculado a partir do modelo de crescimento por nucleação superficial para cristais grandes.

A Figura 4.48 compara os três coeficientes de difusão  $D_\eta$ ,  $D_\tau$  e  $D_U$  calculados a partir de dados experimentais de  $\eta(T)$ ,  $I(T)$  e  $U(T)$ , respectivamente. De forma geral, percebe-se que em altas temperaturas o coeficiente de difusão que controla o escoamento viscoso descreve de forma satisfatória a dependência de  $D_U$  com a temperatura, ou seja,  $D_\eta = D_U$  para temperaturas acima de  $1,19 T_g$ .

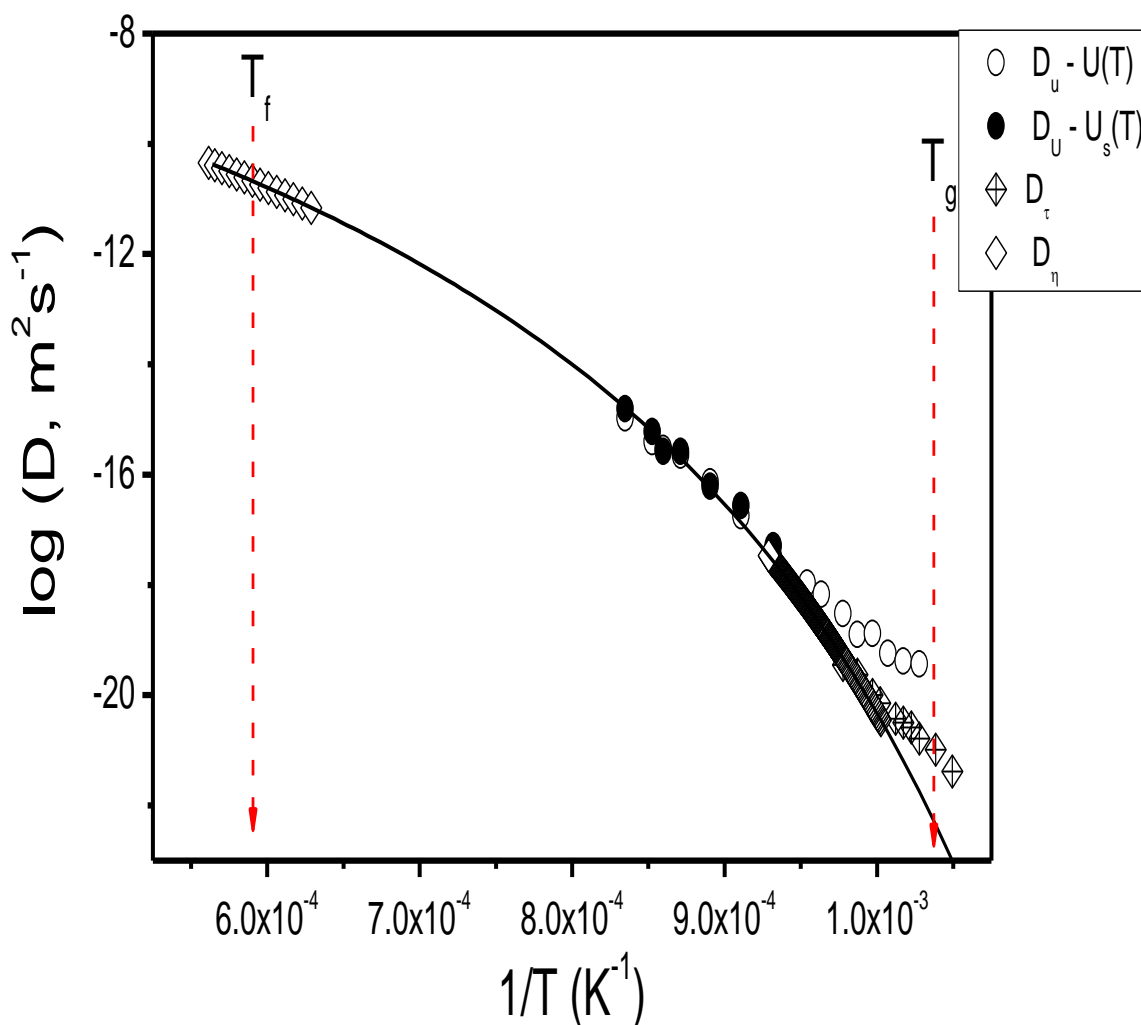


Figura 4.48 Compara os coeficientes de difusão  $D_\tau$ ,  $D_U$  e  $D_\eta$  calculados a partir de dados experimentais de  $\eta(T)$ ,  $I(T)$ ,  $U(T)$  e  $U_s(T)$  medidos a partir de um mesmo lote do vidro BS2.

A análise entre  $D_\eta$  e  $D_\tau$  mostrou-se satisfatória do ponto de vista que todos os valores de  $D_\eta$  comparados com  $D_\tau$  na faixa de temperatura onde ocorreu a temperatura de desacoplamento,  $T_d^T = 1,03 T_g$ , foram calculados a partir de dados experimentais de viscosidade, ou seja, não foram inferidos a partir da equação de VFT. Outro ponto positivo de nossa análise foi que o tamanho das unidades

estruturais que controlam os processos de nucleação de cristais e escoamento viscoso foram muito próximas  $\lambda_\tau$  e  $\lambda_\eta$ , para um valor satisfatório de  $(0,13 \text{ J/m}^2)$ .

Em temperaturas acima de  $1,03 T_g$  (725 - 775 °C) o coeficiente de difusão que controla o escoamento viscoso pode ser utilizado satisfatoriamente para descrever a difusão das unidades estruturais que comandam o processo de nucleação de cristais.

Para o mesmo valor de  $\lambda_U$  (1,34 Å) nota-se que não houve diferença significativa para os valores de  $D_U$  calculados a partir de dados experimentais de  $U(T)$  e  $U_S(T)$ . Tal comportamento só reforça a hipótese adotada neste trabalho; a de que  $U(T)$  e  $U_S(T)$  do vidro dissilicato de bário é comandado somente por uma das fases polimórficas, no caso, a ortorrômbica.

A partir da análise da Figura 4.49 percebe-se que em nenhum momento o valor de  $D_\tau = D_U$ . Nós creditamos essa diferença ao fato que a nucleação de cristais para o vidro BS2 é comandada pela fase monoclinica enquanto que o crescimento de cristais é comandado pela fase ortorrômbica, como já havia sido bem esclarecido por Ramsden e James [85,86].



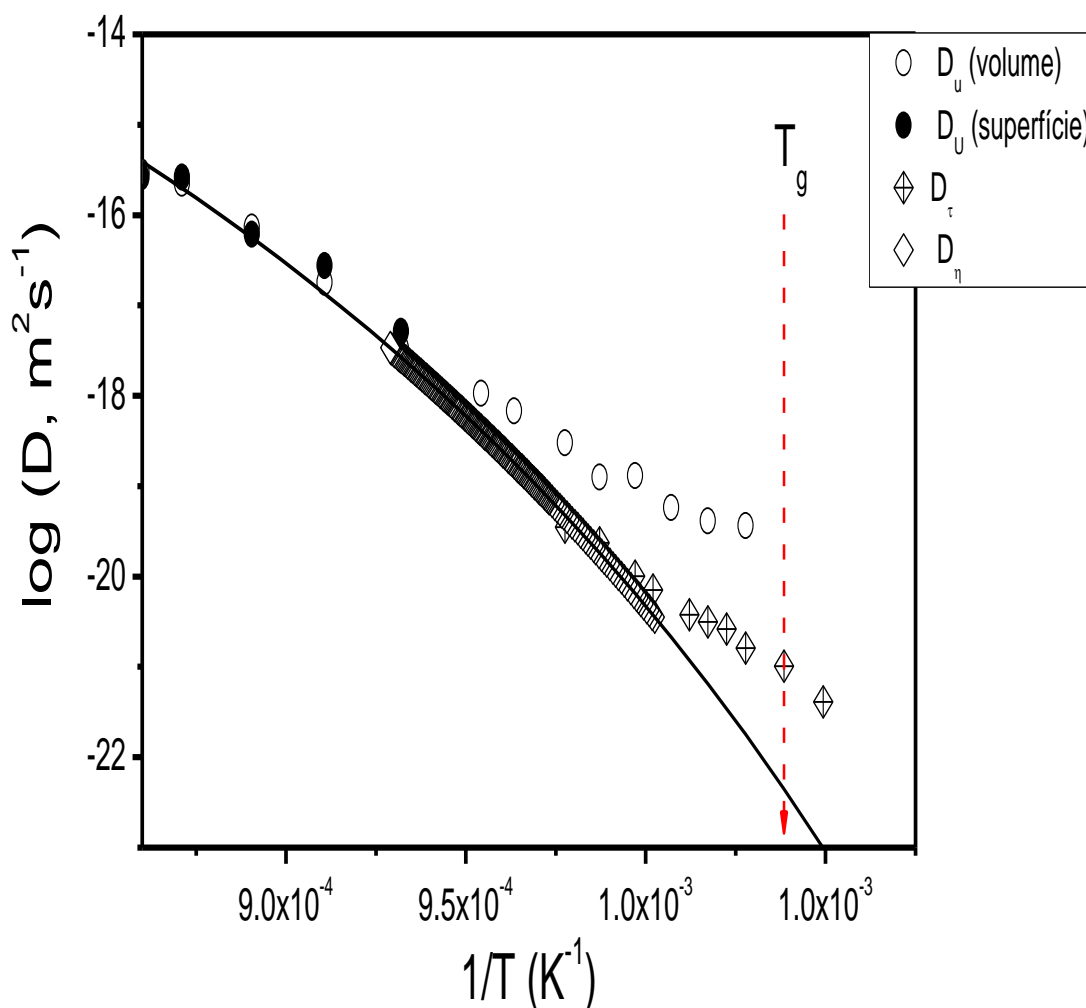


Figura 4.49 Mostra a Figura 4.48 em escala menor para evidenciar o desacoplamento entre os valores de  $D_\tau$ ,  $D_U$  e  $D_\eta$ .

A explicação mais difundida para a incapacidade do coeficiente de difusão que controla o escoamento viscoso em descrever os processos cinéticos que ocorrem durante a nucleação e crescimento de cristais tem sido atribuída a um fenômeno chamado de dynamic heterogeneities [12,19,61,111]. Este fenômeno considera a existência, em líquidos viscosos super-resfriados, de grupamentos de unidades moleculares de diversos tamanhos que se difundem em um processo cooperativo, cada qual com distintos tempos de relaxação.

Desta forma, o fenômeno de desacoplamento seria explicado pela diferença na escala dos tempos de relaxação característico. Por exemplo, o

escoamento viscoso seria regido por unidades estruturais que possuem tempos de relaxação relativamente lentos,  $D_\eta \sim \langle \tau_S \rangle^{-1}$ , em toda a faixa de temperaturas, enquanto que abaixo de  $T_d^U$ , os tempos de relaxação médios para as unidades que regem o crescimento de cristais seriam regidos pelas contribuições mais rápidas:  $D_U \sim \langle \tau_S^{-1} \rangle$  [12].

Vidros "fortes" (segundo Angel [58,112]) possuem uma distribuição muito estreita de tempos de relaxação e a igualdade  $\langle \tau_S \rangle^{-1} = \langle \tau_S^{-1} \rangle$  prevalece em toda faixa de temperatura, inclusive abaixo de  $T_d^U$ , fato que explicaria o porquê que Nascimento e colaboradores [14,75,113] não terem observado um desacoplamento entre  $D_U$  e  $D_\eta$  para a sílica vítrea. Em contrapartida, vidros "frágeis" (caso do vidro BS2), a difusão de unidades estruturais com diferentes tempos de relaxação tornar-se-ia mais pronunciada, e abaixo de  $T_f$   $\langle \tau_S \rangle^{-1} \neq \langle \tau_S^{-1} \rangle$ . Desta forma, à medida que a temperatura diminui, a contribuição das unidades estruturais com tempos de relaxação mais rápidos torna-se mais significativa e o coeficiente de difusão deixa de comandar o cinética de cristalização, ou seja,  $D_\eta \neq D_U$ .

### 4.3 Cristalização via DSC

#### 4.3.1 Taxa Crítica de Aquecimento

Para determinar quantitativamente a taxa crítica de aquecimento ( $\phi_N^*$ ), para evitar a formação de novos núcleos; a faixa de temperatura onde a nucleação de cristais é significativa,  $\Delta T_N$ , foi conhecida avaliando dados experimentais de  $I(T)$  e  $U(T)$  medidos a partir do vidro BS2, ver Figura 4.50. Nesta mesma figura também é possível observar dados experimentais obtidos por outros autores para um vidro de idêntica composição nominal [85,86,96].

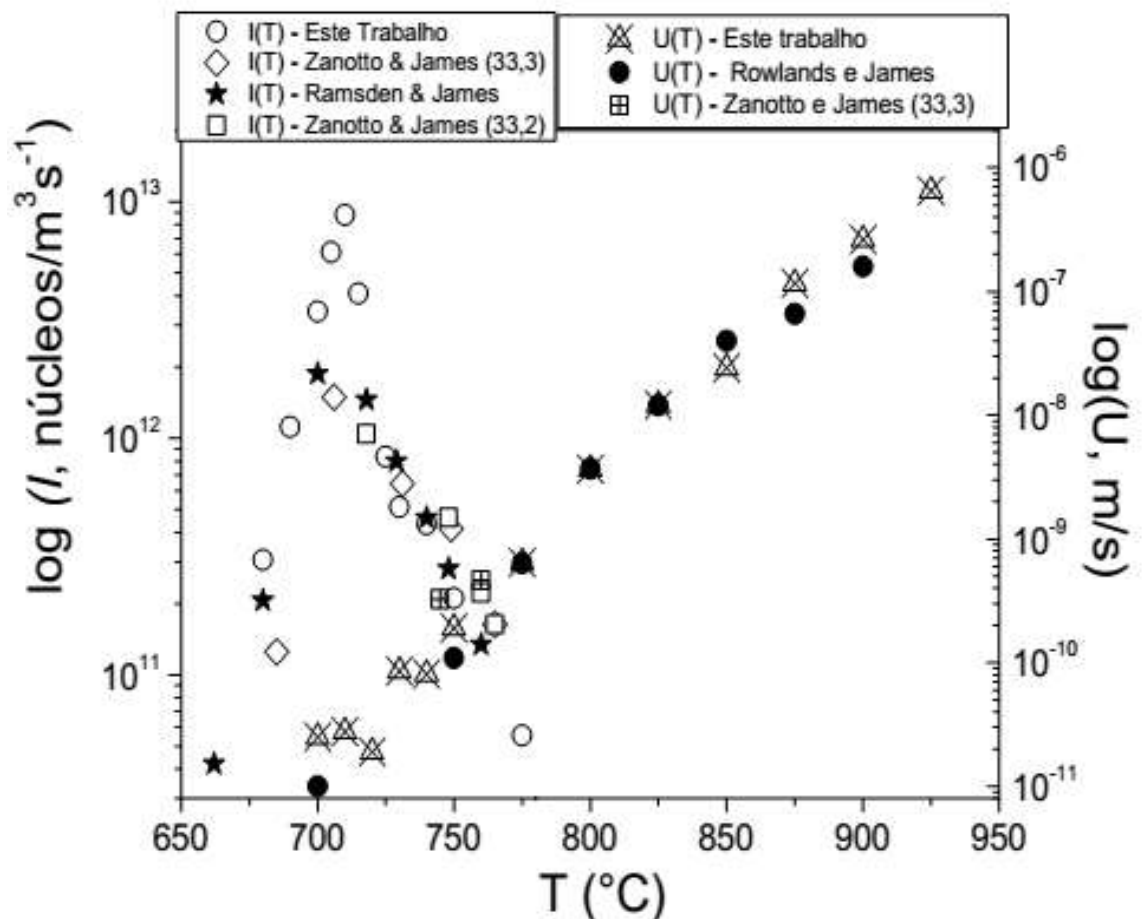


Figura 4.50 Dados das taxas de nucleação e crescimento de cristais obtidos neste trabalho mais dados experimentais disponíveis na literatura para o vidro  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ .

A Figura 4.50 dados experimentais de  $I(T)$  para o vidro  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  na faixa de temperatura compreendida entre 660 -780 °C. Entretanto, a faixa  $\Delta T_N$  utilizada neste trabalho está compreendida entre 680-750 °C. Dois pontos foram determinantes na escolha de 680 e 750 °C como limites inferior e superior para  $\Delta T_N$ , são eles:

- A temperatura de 680 °C foi a menor temperatura onde valores de  $I(T)$  foram obtidos para o vidro BS2 com o tempo de indução efetivamente medido. Vale ressaltar que Ramsden e James [85,86] mediram  $I(T)$  para a temperatura 660 °C, porém o valor de  $\tau_{\text{ind}}$  foi subestimado.
- A temperatura 750 °C foi escolhida como limite superior  $\Delta T_N$  por que foi a maior temperatura com  $I(T)$  medida que apresentou um valor de  $\tau_{\text{ind}}$  mensurável permitindo realizar o procedimento experimental proposto.

A Figura 4.51 mostra a dependência da concentração de núcleos em função do tempo para as temperaturas de 680 e 750 °C.

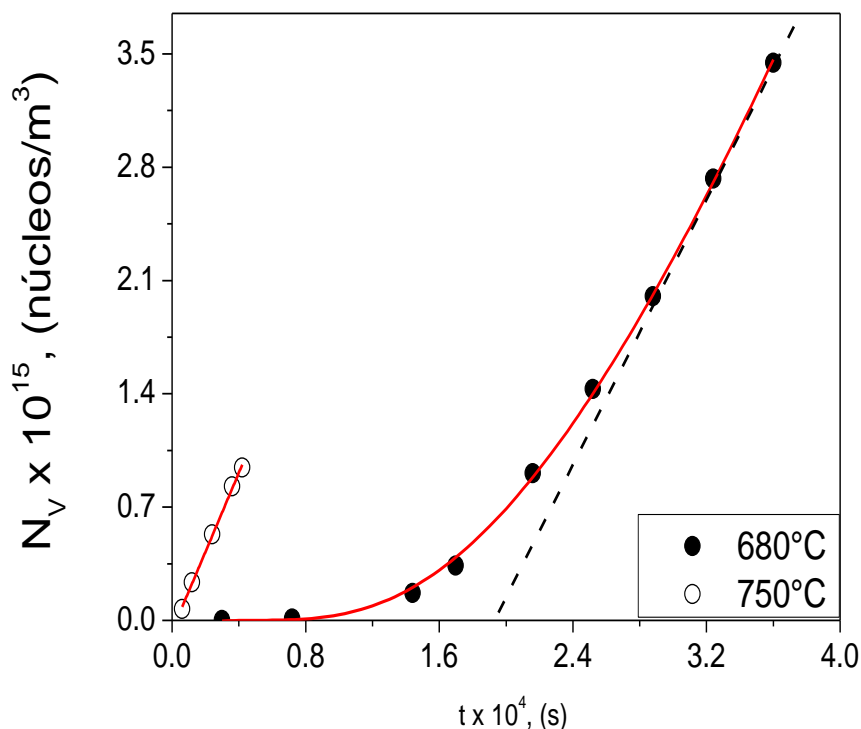


Figura 4.51 Dependência da concentração de núcleos em função do tempo nas temperaturas de 680 e 750 °C. As linhas vermelhas contínuas e preta tracejada correspondem à ajustes realizados com as Equações 2.17 e 2.18, respectivamente.

Na Figura 4.51, os valores de  $\tau_{ind}$  encontrados foram iguais a 294,2 e 2,41 minutos para as temperaturas de 680 e 750 °C, respectivamente. A temperatura 775 °C (maior temperatura onde foi obtido valor de  $I(T)$  neste trabalho) não foi escolhida como limite superior de  $\Delta T_N$  por apresentar um valor de  $\tau_{ind}$  insignificante, fato que impossibilitaria realizar as paradas isotérmicas prevista no procedimento descrito no item 3.3.2.2.

Para investigar a dependência de  $N_V$  em função de  $\phi_N$ , a faixa de temperatura onde a nucleação de cristais é significativa foi varrida por diferentes valores de  $\phi_N$  (3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 e 50 °C/min). Após o procedimento, as amostras tiveram umas das faces desbastada, polida, atacada quimicamente e analisada por microscopia ótica. Não foi possível detectar nenhum cristal.

Em seguida, as mesmas amostras do procedimento descrito no parágrafo anterior foram submetidas a tratamento isotérmico em um forno vertical na temperatura de 825 °C por um tempo de 15 minutos. Este tratamento teve como objetivo crescer os núcleos formados até tamanhos detectáveis por microscopia. Após o tratamento térmico, as amostras tiveram novamente uma das faces polida e atacada quimicamente e micrografias foram obtidas, ver Figura 4.52a-d.

Nas Figura 4.52a-d, é possível notar visualmente que o número de cristais da face atacada quimicamente decresce à medida que o valor de  $\phi_N$  aumenta. Esse comportamento é facilmente explicado levando em consideração que quando menor o valor  $\phi_N$  maior é o tempo disponível para a formação de novos núcleos. Os cristais observados na Figura 4.52a-c, apesar de terem sido nucleados não isotermicamente, possuem morfologia similar a aqueles nucleados por tratamentos isotérmicos, rever Figuras 4.21-4.22-4.23-4.24.

A micrografia mostrada na Figura 4.52d corresponde a uma amostra submetida somente a tratado isotérmico em 825 °C durante 25 minutos, ou seja, não sofreu nenhum tratamento de nucleação de cristais, sendo que os cristais observados foram formados durante o processo de obtenção do vidro e aqui serão chamados de cristais atérmicos,  $N_a$ .

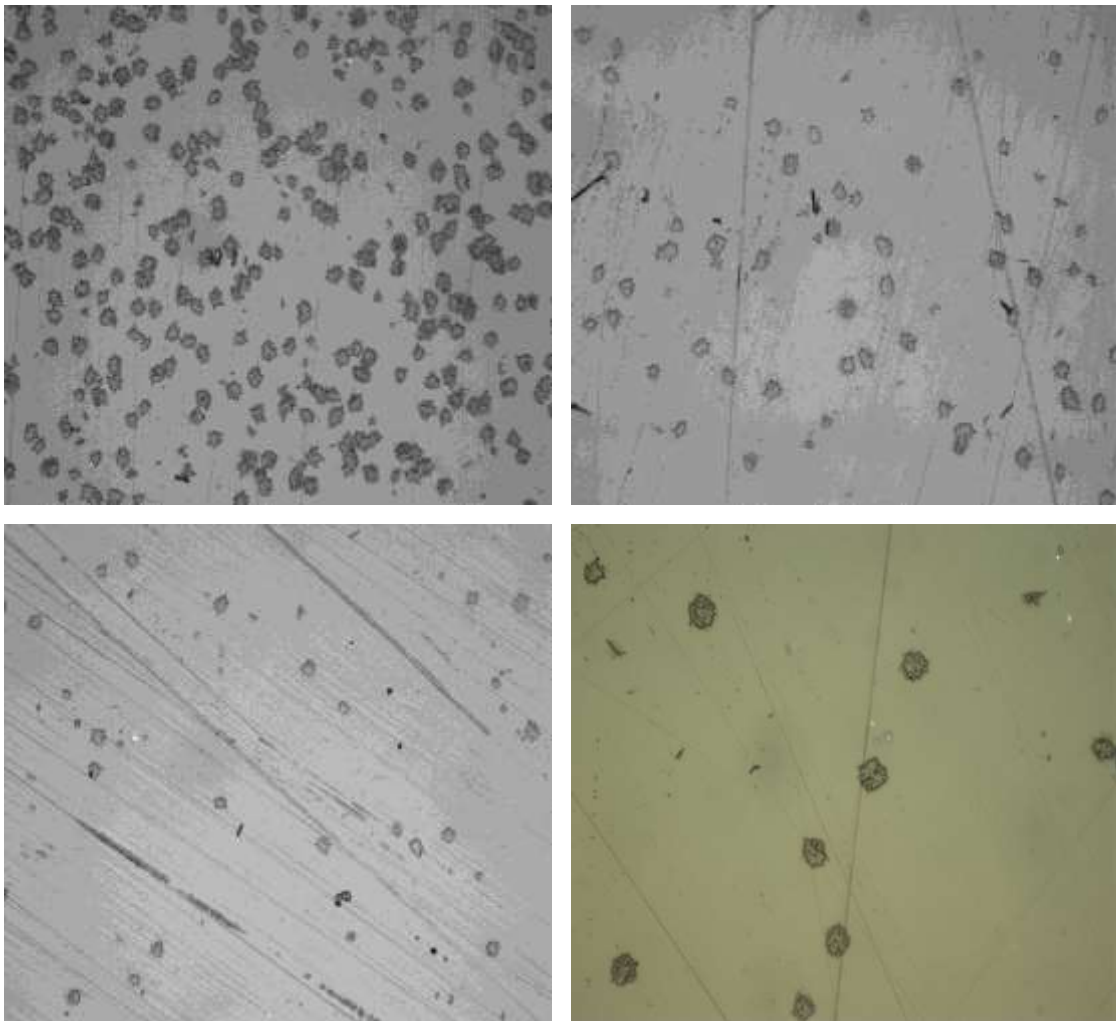


Figura 4.52a-d As micrografias a, b e c correspondem a amostras submetidas a  $\phi_N = 3, 20$  e  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  em um forno de DSC e em seguida foram submetidas a tratamento para desenvolvimento de cristais em  $825^\circ\text{C}$  por 15 min. A micrografia corresponde a amostra sem tratamento térmico submetida a tratamento térmico em  $825^\circ\text{C}$  durante 25 minuto (cristais atérmicos).

A partir de micrografias similares as mostradas na Figura 4.52a-d, os valores de  $\bar{N}$  e  $d$  foram medidos e com o auxílio da Equação 4.7 o valor de  $N_V$  foi calculado. A Tabela 4.5 mostra os valores de  $N_V$  em função de  $\phi_N$ .

Tabela 4.5 Mostra os valores do número de núcleos por unidade de volume obtidos a partir amostras submetidas a tratamento não isotérmico de nucleação ( $\phi_N = 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40$  e  $50$  °C/min).

$\phi_N$ (°C/min)	$N_V \times 10^{14}$ (núcleos/m <sup>3</sup> )	Erro $\times 10^{14}$
3	7,26	0,36
5	4,32	0,73
10	2,07	0,37
15	1,35	0,19
20	1,17	0,22
25	0,86	0,23
30	0,92	0,12
40	0,83	0,17
50	0,77	0,20
0	0,31	

A Figura 4.53 mostra a dependência de  $N_V$  em função de  $\phi_N$  onde a linha vermelha tracejada corresponde à concentração de cristais atérmicos,  $N_a$ , e a linha preta contínua é apenas uma guia para os olhos.



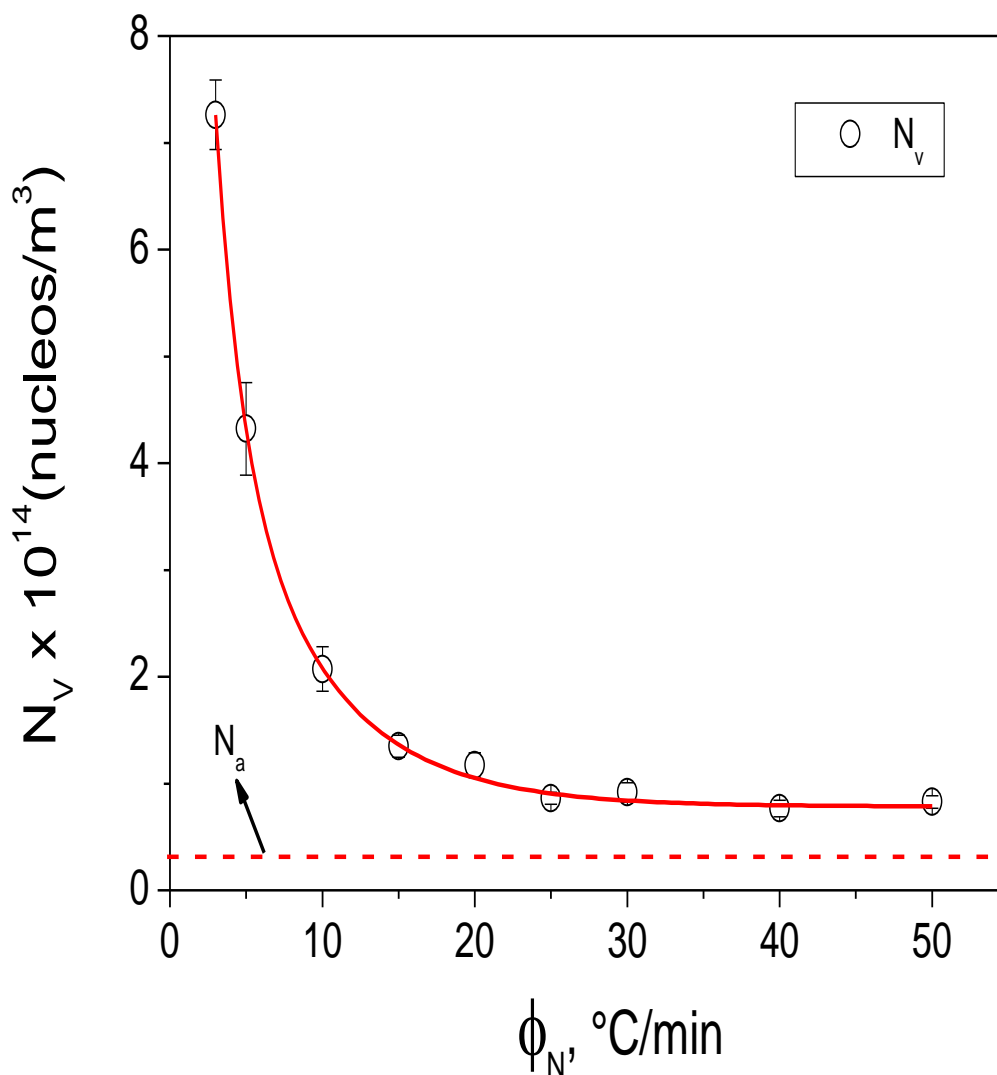


Figura 4.53 Dependência de  $N_V$  em função de  $\phi_N$ , a linha vermelha tracejada corresponde ao número de cristais atérmicos,  $N_{at}$ , e a linha preta tracejada é só um guia de para olhos.

Na Figura 4.53 é possível identificar uma dependência logarítmica entre  $N_V$  e  $\phi_N$  similar à obtida por Ray e colaboradores [29] quando os mesmos relacionando  $\phi_N$  com a altura do pico de cristalização obtido via DSC,  $(\delta T)_p$ , determinaram forma indireta o valor  $\phi_N^*$  para o vidro dissilicato de lítio como sendo 3 °C/min. Ainda na Figura 4.53, nota-se que a partir de 25 °C/min o valor

de  $N_V$  tende a se manter contante fazendo de 25 °C/min a taxa crítica de aquecimento para o vidro BS2.

Entretanto, em termos quantitativos, os valores de  $N_V$  mostrados na Figura 4.53 não correspondem somente ao número de núcleos formados quando  $\Delta T_N$  é varrida por  $\phi_N$ , uma vez que, durante o resfriamento da amostra no forno de DSC,  $\Delta T_N$  é varrida novamente formando novos núcleos,  $N_{rh}$ . Desta forma, o valor de  $N_V$  mostrados corresponde à soma dos núcleos formados durante a obtenção do vidro, mais os núcleos formado quando  $\Delta T_N$  é varrida por  $\phi_N$  tanto do aquecimento quanto no resfriamento, ( $N_a$ ,  $N_h$  e  $N_{rh}$ , respectivamente).

Com o objetivo de eliminar os efeitos de  $N_{rh}$  no valor de  $N_V$ , de modo que, o mesmo seja função apenas  $N_h$  ( $N_a = cte$ ), a situação experimental:  $\Delta T_N$  varrida por por  $\phi_N = 50$  °C/min foi considerada, ver Figura 4.54.

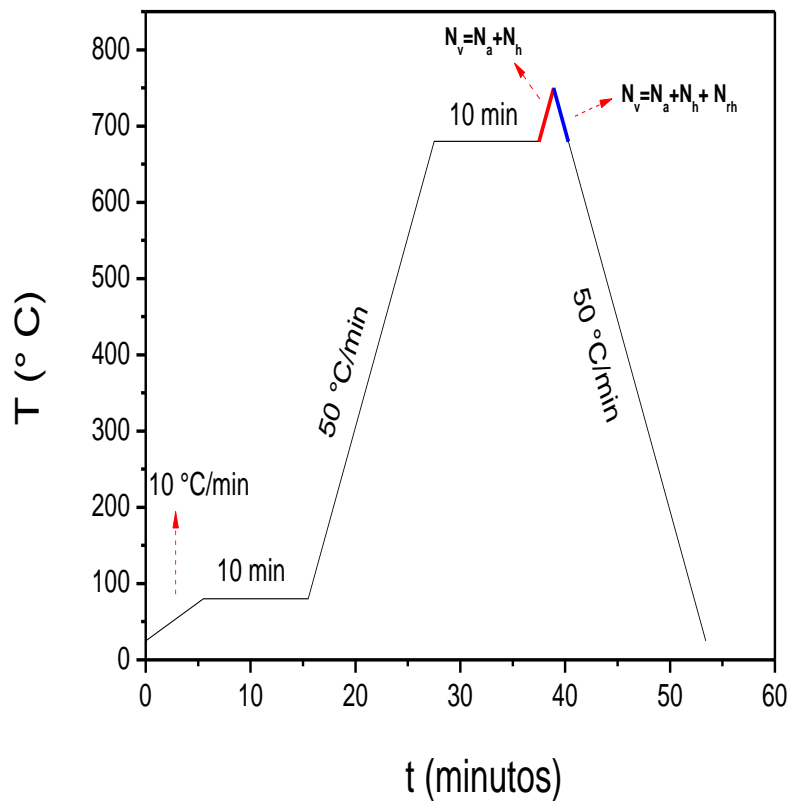


Figura 4.54 Esquema do procedimento experimental empregado para obter o valor  $N_V$  quando  $\Delta T_N$  foi varrida por  $\phi_N = 50$  °C/min. As linhas vermelha e azul contínuas representam  $\Delta T_N$  varrida por  $\phi_N = 50$  °C/min no aquecimento e no resfriamento, respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 4.54, quando  $\Delta T_N$  é varrida por  $\phi_N = 50$  °C/min no aquecimento (linha contínua) temos que:  $N_V = N_a + N_h$ . E quando resfriarmos a amostra até temperatura ambiente, ou seja, varrer novamente  $\Delta T_N$  com  $\phi_N = 50$  (linha contínua azul), novos núcleos são formados e temos que  $N_V$  é a soma dos núcleos atérmicos mais o núcleos formados durante o aquecimento e dos núcleos formados durante o resfriamento ( $N_a$ ,  $N_h$  e  $N_{rh}$ , respectivamente), ver Equação 4.10:

$$N_V = N_a + N_h + N_{rh} \quad (4.10)$$

A partir da condição assumida ( $\phi_N = 50$  °C/min) é razoável supor que o número de núcleos formados durante o aquecimento é igual ao número de núcleos formados durante o resfriamento,  $N_h = N_{rh}$ , desta forma, reescrevendo a Equação 4.10 para a situação descrita, temos que:

$$N_V^{50} = N_{at} + 2N \quad (4.11)$$

Onde  $N_V^{50}$  é o número total de núcleos por unidade de volume para uma amostra submetida a  $\phi_N = 50$  °C/min e  $N$  é soma de  $N_h$  e  $N_{rh}$ .

De acordo com a Tabela 4.5, o valor de  $N_V^{50} = 0,77 \times 10^{14}$  núcleos/m<sup>3</sup> e o valor de  $N_a = 0,31 \times 10^{14}$  núcleos/m<sup>3</sup>, resolvendo a Equação 4.11, chegamos a um valor de  $N$  é igual  $0,23 \times 10^{14}$  núcleos/m<sup>3</sup>.

Retomando a Equação 4.10 e recalculando novos valores de  $N_V$  (agora chamados de  $N_V^*$ ) para todas as condições  $\phi_N$  utilizadas neste trabalho, chegamos a novos valores, desta vez livres da influência de  $N_h$ , ver Tabela 4.6 e Figura 4.55.

Tabela 4.6 Comparativo entre os valores de  $N_V$  e  $N_V^*$ .

$\phi_N$ (°C/min)	$(N_V = N_a + N_h + N_{rh}) \times 10^{14}$ (núcleos/m <sup>3</sup> )	$N_V^* \times 10^{14}$ (núcleos/m <sup>3</sup> )
3	7,26	6,81
5	4,32	3,87
10	2,07	1,62
15	1,35	0,89
20	1,17	0,72
25	0,86	0,41
30	0,92	0,46
40	0,83	0,31
50	0,77	0,37

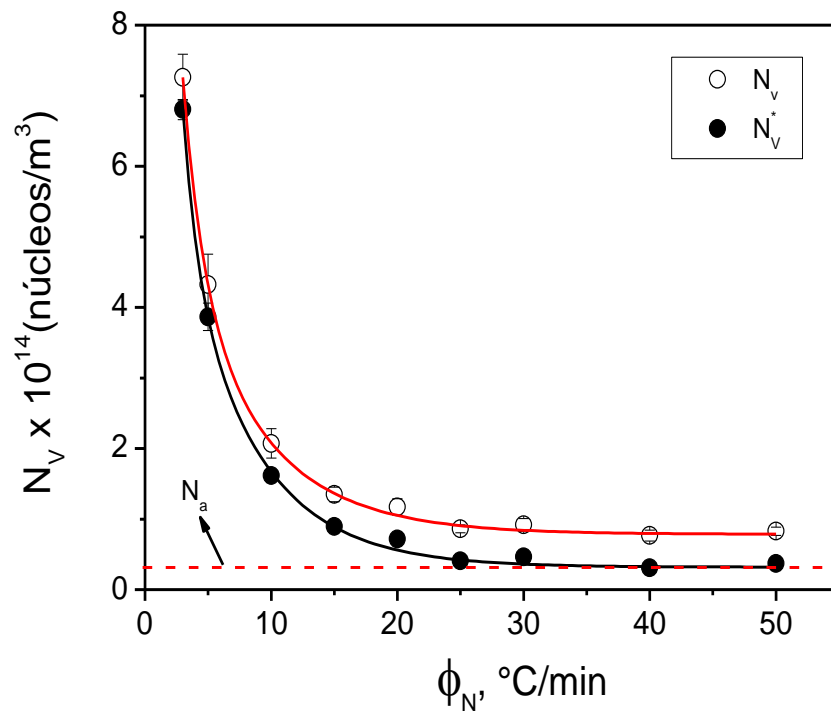


Figura 4.55 Dependência de  $N_V$  em função de  $\phi_N$ , as linhas preta e vermelha contínuas são guias para os olhos, a linha vermelha tracejada corresponde ao número de cristais atérmicos,  $N_a$ .

A Figura 4.55, mostra que após as correções realizadas, a taxa crítica de aquecimento para o vidro BS2 foi medida. Nota-se que, quando  $\phi_N \geq 25$  °C/min novos núcleos não são formados quando a faixa de temperatura onde a nucleação é significativa é varrida por uma taxa de aquecimento maior. Este resultado está em razoável acordo com trabalhos anteriores, na qual determinaram via DSC a taxa crítica de aquecimento para um vidro  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (3 °C/min).



## 5 CONCLUSÕES

### Teste de Homogeneidade

O grau de homogeneidade dos vidros BS1 e BS2 foi avaliado por meio do teste de homogeneidade sugerido por Sousa e colaboradores [45]. Foi constatado que o vidro BS2 obteve um grau de homogeneidade bem superior ao do vidro BS1. A origem das heterogeneidades do vidro BS1 foi creditada a um insuficiente tempo de calcinação (o vidro BS1 foi calcinado por 6 horas enquanto o vidro BS2 foi por 36 horas, ambos em 1350 °C). Adicionalmente foi observado que a nucleação heterogênea para o vidro BS1 ocorreu preferencialmente em estrias e, por outro lado, não foi possível identificar estrias no vidro BS2.

### Medidas experimentais de calor específico, viscosidade, nucleação e crescimento de cristais

Neste trabalho, foram obtidos dados experimentais de viscosidade ( $10^1$ - $10^{12}$  Pa.s), nucleação de cristais (680-775 °C), crescimento de cristais (700-925 °C) e calor específico do vidro (25-720 °C) e da fase cristalina ortorrômbica (620-1150 °C). Estes dados são uma valiosa contribuição para literatura, uma vez que, não se conhece outro trabalho que tenha realizado todas essas medidas a partir de um mesmo lote de um vidro dissilicato de bário.

Os dados experimentais de viscosidade obtidos em baixas ( $10^8$  -  $10^{12}$  Pa.s) e altas temperaturas ( $\sim 10^1$ ) estão em razoável acordo com dados encontrados na literatura para um vidro de mesma composição nominal [96,106]. A partir da análise dos ajustes realizados com as equações de VFT, AM e MYEGA constatou-se que a equação de VFT foi a que melhor descreveu a dependência da viscosidade com a temperatura para o vidro BS2. Os ajustes realizados com auxílio das equações MYEGA e AM não se mostraram satisfatórios aos dados experimentais de viscosidade em altas temperaturas.

Valores de  $I(T)$  foram obtidos ajustando a equação de Collins-Kaschiev ao gráfico  $N_V$  em função de  $t_N$ . Comparando a curva de nucleação de cristais obtida neste trabalho com dados de  $I(T)$  obtidos por outros autores foi observado que houve uma mudança de 10 °C na temperatura onde a taxa de nucleação de

cristais é máxima. Esta mudança foi creditada principalmente porque neste trabalho os valores de foram medidos no intervalo de temperatura onde não havia dados experimentais (de 705 a 715 °C), como consequência disto, a taxa máxima de nucleação de cristais obtida neste trabalho também sofreu um acréscimo por um fator de 8X quando comparada aos valores disponíveis na literatura.

Os valores de  $I(T)$  medidos nas temperaturas de 700, 690 e 680 °C obtidos nesta tese foram maiores do que os encontrados na literatura. Esta diferença ocorreu principalmente porque em trabalhos anteriores [85,86,96] os tempos de indução foram subestimados impossibilitando assim de medir o real valor da taxa de nucleação no regime estacionário.

Os valores de  $U(T)$  medidos para os cristais observados no volume foram bem próximos dos encontrados na literatura. Neste trabalho foi identificado pela primeira vez o aparecimento de uma camada cristalina quando amostras tratadas termicamente na faixa de temperatura compreendida entre 800-925 °C. A taxa de crescimento da camada cristalina observada foi medida e comparada com valores de  $U(T)$  obtidos no volume e foi verificado que os valores de  $U_S(T)$  são similares, o que nos levou a concluir que a taxa de crescimento da camada cristalina também é comandada pela fase com estrutura cristalina ortorrômbica.

### **Desacoplamento entre os coeficientes $D_\eta(T)$ , $D_\tau(T)$ e $D_U(T)$**

A partir de dados experimentais de  $\eta(T)$ ,  $I(T)$  e  $U(T)$ , os coeficientes de difusão  $D_\eta(T)$ ,  $D_\tau(T)$  e  $D_U(T)$  foram calculados e comparados. Foi possível identificar 3 tipos de desacoplamento:

- Desacoplamento entre os coeficiente de difusão  $D_\eta(T)$  e  $D_\tau(T)$

O coeficiente de difusão  $D_\tau$  foi calculado a partir de uma equação deduzida da CNT [12] usando  $\lambda_\tau = 1 \text{ \AA}$  como parâmetro de ajuste. O coeficiente de difusão  $D_\eta$  foi calculado a partir da equação proposta por Eyring e o valor do parâmetro de ajuste foi  $\lambda_\eta = 1,94 \text{ \AA}$ . Ao comparar os valores de  $D_\eta(T)$  e  $D_\tau(T)$  notou-se o desacoplamento ocorreu foi 625 °C (1,03  $T_g$ ). Este valor está em



razoável acordo com a temperatura de desacoplamento encontrada para o vidro  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ , ( $T_d^\tau = T_g$ ), único vidro a ter mesma análise realizada cujo os dados encontram-se publicados.

- **Desacoplamento entre os coeficientes de difusão  $D_\eta(T)$  e  $D_U(T)$**

Segundo o modelo de Jackson [109,75], para o vidro BS2, a dependência da taxa de crescimento de cristais com a temperatura é bem descrita pelo modelo de crescimento por discordância em hélice, portanto, o valor de  $D_U(T)$  foi calculado segundo este modelo. Ao comparar o valor de  $D_U(T)$  com  $D_\eta(T)$  notou-se que para temperaturas abaixo de 875 °C,  $D_\eta(T)$  não consegue mais descrever a dependência de  $D_U(T)$  com a temperatura, ou seja,  $T_d^U = 1,19 T_g$ . Tal comportamento seguiu a tendência observada por outros autores onde vidros que apresentam comportamento “frágil” tendem a apresentar um valor de  $T_d^\tau$  próximos de  $1,2 T_g$  enquanto vidros “fortes” o valor de  $T_d^U$  tende a  $1,1 T_g$ .

- **Desacoplamento entre os coeficientes de difusão  $D_U(T)$  e  $D_\tau(T)$**

Em nenhum momento, o coeficiente de difusão que controla o crescimento de cristais foi igual ao coeficiente de difusão que controla a nucleação de cristais,  $D_U(T) = D_\tau(T)$ , este comportamento foi creditado ao fato que a nucleação de cristais pode ser comandada pela fase cristalina monoclinica e o crescimento de cristais comandado pela fase cristalina ortorrômbica [85,86].

### **Taxa Crítica de Aquecimento**

Por último, foi sugerido e testado um método que utiliza as técnicas de microscopia ótica e DSC em conjunto para medir quantitativamente a taxa crítica de aquecimento igual ou superior a 25 °C nenhum núcleo é formado, sendo que, os cristais observados por microscopia correspondem aos cristais formados durante a obtenção do vidro.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos futuros, destacar-se:

- Isolar e e estuda a cristalização e as propriedades termodinâmicas da fase cristalina de estrutura monoclinica do vidro  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ .
- Estudar as fases polimórficas que aparecem durante a cristalização do vidro  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  utilizando a técnicas Electron Backscatter Diffraction (EBSD).
- Estudar o comportamento das equações de viscosidade (VFT, AM e MYEGA) abaixo da temperatura de transição vítrea.
- Realizar medidas de calor específico do líquido para a fase ortorrômbica.
- Medir qualitativamente e quantitativamente taxas de nucleação para o vidro  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  por meio do método sugerido por Ray e colaboradores e comparar com dados experimentais de  $I(T)$  obtidos neste trabalho.
- Utilizar o método proposto e medir a taxa crítica de aquecimento para outros vidros que possuem as curvas de nucleação e crescimento de cristais conhecidas.
- Investigar a origem dos 2 picos de cristalização observados via DSC no vidro  $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ .



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DOREMUS, R. H. *Glass Science*. 2. ed. New York: Wiley-Interscience Publication, 1994. 393 p.
- [2] GUTZOW, I. S.; SCHMELZER, J. W. P. *The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization*. Londres: Springer, 2013, 582 p.
- [3] SCHMELZER, J. W. P.; RÖPKE, G.; PRIEZZHEV, V. *Nucleation theory and applications*. Weinheim: Wiley Online Library, 2005. 455 p.
- [4] SHELBY, J. E. *Introduction to glass science and technology*. 2. ed. New York: The Royal Society of Chemistry, 2005. 291 p.
- [5] BURGNER, L. L.; WEINBERG, M. C. An assessment of crystal growth behavior in lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 279, n. 1, p. 28–43, 2001.
- [6] SWALLEN, S. F. et al. Self-diffusion of supercooled tris-naphthylbenzene. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 14, p. 4600, 2009.
- [7] MAGILL, J. H. Physical properties of aromatic hydrocarbons. iii. a test of the adam—gibbs relaxation model for glass formers based on the heat-capacity data of 1,3,5-tri- $\alpha$ -naphthylbenzene. *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, n. 8, p. 2802-2807, 1967.
- [8] MAGILL, J. H.; PLAZEK, D. J. Physical properties of aromatic hydrocarbons. ii. solidification behavior of 1,3,5-tri- $\alpha$ -naphthylbenzene. *The Journal of Chemical Physics*, v. 46, n. 10, p. 3757-3769, 1967.
- [9] MAGILL, J. H.; LI, H. M.; GANDICA, A. A corresponding states equation for crystallization kinetics. *Journal of Crystal Growth*, v. 19, n. 4, p. 361–364, 1973.
- [10] MAGILL, J. H.; LI, H. M. Physical properties of aromatic hydrocarbons - v. the solidification behavior of 1:2 diphenylbenzene. *Journal of Crystal Growth*, v. 20, n. 2, p. 135–144, 1973.

- [11] NASCIMENTO, M. L. F.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming liquid. *The Journal of Chemical Physics*, v. 121, n. 18, p. 8924–8928, 2004.
- [12] NASCIMENTO, M. L. F. et al. Dynamic processes in a silicate liquid from above melting to below the glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, v. 135, n. 19, p. 194703–194717, 2011.
- [13] NASCIMENTO, M. L. F.; ZANOTTO, E. D. Does viscosity describe the kinetic barrier for crystal growth from the liquidus to the glass transition? *The Journal of Chemical Physics*, v. 133, n. 17, p. 174701, 2010.
- [14] NASCIMENTO, M. L. F.; ZANOTTO, E. D. Mechanisms and dynamics of crystal growth, viscous flow, and self-diffusion in silica glass. *Physical Review B*, v. 73, n. 2, p. 024209, 2006.
- [15] REINSCH, S. et al. Crystal growth kinetics in cordierite and diopside glasses in wide temperature ranges. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 52-54 p. 5386–5394, 2008.
- [16] MAURO, J. C.; ELLISON, A. J. Breakdown of the fractional Stokes–Einstein relation in silicate liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, n. 24, p. 3924–3927, 2011.
- [17] NGAI, K. L.; MAGILL, J. H.; PLAZEK, D. J. Flow, diffusion and crystallization of supercooled liquids: Revisited. *The Journal of Chemical Physics*, v. 112, n. 4, p. 1887-1892, 2000.
- [18] EDIGER, M. D.; HARROWELL, P. Perspective: supercooled liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 8, p. 080901, 2012.
- [19] EDIGER, M. D. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 51, n. 1, p. 99–128, 2000.
- [20] MATUSITA, K.; TASHIRO, M. Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 11, n. 5, p. 471–484, 1973.

- [21] MAROTTA, A. et al. Nucleation and crystal growth in  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  glass: a DTA study. *Thermochimica Acta*, v. 46, n. 2, p. 123–129, 1981.
- [22] SAIELLO, S. et al. Crystallization of glasses in the  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}_2\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  composition range. *Thermochimica Acta*, v. 52, n. 1-3, p. 263–269, 1982.
- [23] BRANDA, F.; MAROTTA, A.; BURI, A. A new parameter to evaluate nucleation in glasses from DTA curves. *Thermochimica Acta*, v. 128, n. 15, p. 39-43, 1988.
- [24] RAY, C. S.; DAY, D. E. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n. 2, p. 439–442, 1990.
- [25] WEINBERG, M. C. Interpretation of DTA experiments used for crystal nucleation rate determinations. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n. 8, p. 1905–1909, 1991.
- [26] XU, X. J.; RAY, C. S.; DAY, D. E. Nucleation and crystallization of  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  glass by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n. 5, p. 909–914, 1991.
- [27] KELTON, K. F. Estimation of the nucleation rate by differential scanning calorimetry. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 9, p. 2449–2452, 1992.
- [28] RAY, C. S.; DAY, D. E. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. *Thermochimica Acta*, v. 280-281, n. 1, p. 163–174, 1996.
- [29] RAY, C. S. et al. Non-isothermal calorimetric studies of the crystallization of lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 204, n. 1, p. 1–12, 1996.

- [30] RAY, C. S.; RANASINGHE, K. S.; DAY, D. E. Determining crystal growth rate-type of curves in glasses by differential thermal analysis. *Solid State Science*, v. 3, n. 6, p. 727–732, 2001.
- [31] RANASINGHE, K. S. et al. Verification of an analytical method for measuring crystal nucleation rates in glasses from DTA data. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 337, n. 3, p. 261–267, 2004.
- [32] RAY, C. S.; FANG, X.; DAY, D. E. New method for determining the nucleation and crystal-growth rates in glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 4, p. 865–872, 2004.
- [33] RAY, C. S. Et al. Determining kinetic parameters for isothermal crystallization of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 3, p. 769–773, 2007.
- [34] FOKIN, V. M. et al. Critical assessment of DTA–DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, n. 6–8, p. 358–367, 2010.
- [35] RODRIGUES, A. M.; COSTA, A. M. C.; CABRAL, A. A. Effect of simultaneous nucleation and crystal growth on dsc crystallization peaks of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 95, n. 95, p. 2885–2890, 2012.
- [36] RODRIGUES, A. M. et al. Determination of crystallization kinetics parameters of a  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) glass by differential scanning calorimetry. *Materials Research*, v. 16, n. 4, p. 811–816, 2013.
- [37] RODRIGUES, A. M. et al. Isothermal and non-isothermal crystallization of a fresnoite glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 362, n. 15, p. 114–119, 2013.
- [38] KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.



- [39] OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal Thermal Analysis*, v. 2, n. 3, p. 301–324, 1970.
- [40] OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, v. 12, n. 3, p. 150–158, 1971.
- [41] MARSEGLIA, E. A. Kinetic theory of crystallization of amorphous materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 41, n. 1, p. 31–36, 1980.
- [42] LIGERO, R. A. et al. A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses. *Journal of Materials Science*, v. 26, n. 1, p. 211–215, 1991.
- [43] RODRIGUES, A. M. *Estudo da cinética de cristalização em um vidro de (2BaO.TiO<sub>2</sub>.2SiO<sub>2</sub>) via DSC/DTA*. 2010. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, 2010.
- [44] MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 38-39, n. 2, p. 741–746, 1980.
- [45] SOUZA, L. A. et al. Crystallization statistics. A new tool to evaluate glass homogeneity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, n. 46-48, p. 3579–3586, 2005.
- [46] LUMEAU, J. et al. Method to assess the homogeneity of partially crystallized glasses: Application to a photo-thermo-refractive glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, n. 34-36, p. 1760–1768, 2009.
- [47] JENSEN, M. et al. Homogeneity of inorganic glasses: quantification and ranking. *Internacional Journal of Applied Glass Science*, v. 2, n. 2, p. 137–143, 2011.
- [48] NGAI, K. K. L. *Relaxation and diffusion in complex systems*, New York: Springer, 2011. 835 p.

[49] EINSTEIN, A. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik*, v. 322, n. 8, p. 549–560, 1905.

[50] SALINAS, S. R. A. Einstein, o atomismo e a teoria do movimento browniano. *Física na Escola*, v. 6, n. 1, p. 23–26, 2005.

[51] EYRING, H. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *The Journal of Chemical Physics*, v. 4, n. 4, p. 283–291, 1936.

[52] FULCHER, G. S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 8, n. 6, p. 339–355, 1925.

[53] FULCHER, G. S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses II. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 8, n. 12, p. 789–794, 1925.

[54] AVRAMOV, I. Viscosity in disordered media. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 351, n. 40-42, p. 3163–3173, 2005.

[55] AVRAMOV, I. Non-equilibrium viscosity and activation energy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, n. 34-36, p. 1769–1771, 2009.

[56] MAURO, J. C. et al. Viscosity of glass-forming liquids. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 106, n. 47, p. 19780–4, 2009.

[57] ANGELL, C. A. Liquid fragility and the glass transition in water and aqueous solutions. *Chemical Reviews*, v. 102, n. 8, p. 2627–2650, 2002.

[58] ANGELL, C. A. Entropy and fragility in supercooling liquids. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, v. 102, n. 2, p. 171-185, 1997.

[59] EDIGER, M. D.; ANGELL, C. A.; NAGEL, S. R. Supercooled liquids and glasses. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 31, p. 13200–13212, 1996.

- [60] MAURO, J. C. Effect of fragility on relaxation of density fluctuations in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, n. 19-20, p. 3520–3523, 2011.
- [61] EDIGER, M. D.; HARROWELL, P.; YU, L. Crystal growth kinetics exhibit a fragility-dependent decoupling from viscosity. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 128, n. 3, p. 034709, 2008.
- [62] AVRAMOV, I. Viscosity of glassforming melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 238, n. 1-2, p. 6–10, 1998.
- [63] VEHKAMÄKI, H. *Classical nucleation theory in multicomponent systems*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. 188 p.
- [64] KASHCHIEV, D. *Basic theory with applications*. Oxford: Elsevier Science, 2003. 551 p.
- [65] KELTON, K. F.; GREER, A. L.; THOMPSON, C. V. Transient nucleation in condensed systems. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 79, n. 12, p. 6261, 1983.
- [66] POTAPOV, O. V.; FOKIN, V. M.; FILIPOVICH, V. N. Nucleation and crystal growth in water containing soda–lime–silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 247, n. 1-3, p. 74–78, 1999.
- [67] SEN, S.; MUKERJI, T. A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 246, n. 3, p. 229–239, 1999.
- [68] DIAZ-MORA, N. et al. Surface crystallization and texture in cordierite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, n. 1-3, p. 81–93, 2000.
- [69] MÜLLER, R.; ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 274, n. 1-3, p. 208–231, 2000.

[70] WITTMAN, E.; ZANOTTO, E. D. Surface nucleation and growth in Anorthite glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 271, n. 1-2, p. 94–99, 2000.

[71] FOKIN, V. M. et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 26-27, p. 2681–2714, 2006.

[72] FOKIN, V.M. et al. Nonstoichiometric crystallization of lithium metasilicate–calcium metasilicate glasses. Part 1 — Crystal nucleation and growth rates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 362, n. 15, p. 56–64, 2013.

[73] FOKIN, V.M. et al. Non-stoichiometric crystallization of lithium metasilicate–calcium metasilicate glasses. Part 2 — Effect of the residual liquid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 379, n. 1, p. 131–144, 2013.

[74] KELTON, K.; GREER, A. Test of classical nucleation theory in a condensed system. *Physical Review B*, v. 38, n. 14, p. 10089–10092, 1988.

[75] NASCIMENTO, M. L. F. *Problemas correntes sobre nucleação, crescimento de cristais e difusão em vidros*. 2004. 415 f, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, 2004.

[76] ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 74, n. 2-3, p. 373–394, 1985.

[77] KELTON, K. F. Crystal nucleation in liquids and glasses. *Solid State Physics*, v. 45, p. 75-175, 1991.

[78] TOSCHEV, S.; MARKOV, I. Transient nucleation in electrodeposition of mercury. *Journal of Crystal Growth*, v. 3-4, p. 436–440, 1968.

[79] DAVIS, M. J.; IHINGER, P. D.; LASAGA, A. C. Influence of water on nucleation kinetics in silicate melt. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 219, n. 1, p. 62–69, 1997.

- [80] LEVIN, E. M.; UGRINIC, G. M. The system barium oxide-boric oxide-silica. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 51, n. 1, p. 37, 1953.
- [81] DOUGLASS, R. M. The crystal structure of sanbornite,  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ . *American Mineralogist*, v. 43, p. 517-536, 1958.
- [82] ROTH, R. S.; LEVIN, E. M. Polymorphism in Barium Disilicate. *American Mineralogist*, v. 44, p. 452–453, 1959.
- [83] KEITH, H. D.; PADDEN, F. J. A Phenomenological theory of spherulitic crystallization. *Journal of Applied Physics*, v. 34, n. 8, p. 2409, 1963.
- [84] LEWIS, M. H.; SMITH, G. Spherulitic growth and recrystallization in barium silicate glasses. *Journal of Materials Science*, v. 11, n. 11, p. 2015–2026, 1976.
- [85] RAMSDEN, A. H.; JAMES, P. F. The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in  $\text{BaO-SiO}_2$  glasses - part. 1 General survey. *Journal of Materials Science*, v. 19, n. 5, p. 1406–1419, 1984.
- [86] RAMSDEN, A. H.; JAMES, P. F. The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in  $\text{BaO-SiO}_2$  glasses - part. 2 Isothermal heat at 700 °C. *Journal of Materials Science*, v. 19, n. 5, p. 2894–2908, 1984.
- [87] ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F.; CRAIEVICH, A. F. The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in  $\text{BaO-SiO}_2$  glasses - part 3 isothermal treatments at 718 to 760 °C, small-angle X-ray scattering results. *Journal of Materials Science*, v. 21, n. 9, p. 3050–3064, 1986.
- [88] HASEGAWA, H.; YASUI, I. X-ray and neutron diffraction analyses of barium silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 95-96, n. 1, p. 201–208, 1987.
- [89] ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a  $\text{BaO-2SiO}_2$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 104, n. 1, p. 70–72, 1988.

[90] STASSEN, S.; TARTE, P.; RULMONT, A. The barium titano-disilicate  $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ : a structural investigation by vibrational spectroscopy and X-ray powder diffraction. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 54, n. 10, p. 1423–1431, 1998.

[91] BEHRENS, H.; KAPPES, R.; HEITJANS, P. Proton conduction in glass – an impedance and infrared spectroscopic study on hydrous  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 306, n. 3, p. 271–281, 2002.

[92] SCHLENZ, H. et al. Structure analyses of Ba-silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 297, n. 1, p. 37–54, 2002.

[93] TAKAHASHI, Y. et al. Structural heterogeneity and homogeneous nucleation of  $1\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  glass. *Applied Physics Letters*, v. 94, n. 21, p. 211907, 2009.

[94] TAKAHASHI, Y.; MASAI, H.; FUJIWARA, T. Nucleation tendency and crystallizing phase in silicate glasses: A structural aspect. *Applied Physics Letters*, v. 95, n. 7, p. 071904, 2009.

[95] KERSTAN, M.; RÜSSEL, C. Barium silicates as high thermal expansion seals for solid oxide fuel cells studied by high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD). *Journal of Power Sources*, v. 196, n. 18, p. 7578–7584, 2011.

[96] ZANOTTO, E. D. *The Effects of Amorphous Phase Separation on Crystal Nucleation in Baria-Silica and Lithia-Silica Glasses*. 1982. 326 f. Tese (Doutorado em Filosofia). University of Sheffield, 1982.

[97] ZANOTTO, E. D.; GALHARDI, A. Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 104, n. 1, p. 73–80, 1988.

[98] STEBBINS, J. F.; CARMICHAEL, I. S. E.; MORET, L. K. Heat capacities and entropies of silicate liquids and glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 86, n. 2, p. 131–148, 1984.

- [99] BOCKRIS, J. O'M.; MACKENZIE, J. D.; KITCHENER, J. A. Viscous flow in silica and binary liquid silicates. *Transactions of the Faraday Society*, v. 51, p. 1734, 1955.
- [100] KLYUEV, V. Indenter-penetration viscometry of glasses for small-sized samples under conditions of continuous heating. *Glass Physics and Chemistry*, v. 26, n. 6, p. 559–565, 2000.
- [101] KASHCHIEV, D. Nucleation at variable supersaturation. *Surface Science*, v. 18, n. 2, p. 293–297, 1969.
- [102] KASHCHIEV, D. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. *Surface Science*, v. 14, n. 1, p. 209–220, 1969.
- [103] GUTZOW, I.; KASHCHIEV, D.; AVRAMOV, I. Nucleation and crystallization in glass-forming melts: Olds problems and new questions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 73, n. 1-3, p. 477–499, 1985.
- [104] JACKSON, K. A.; UHLMANN, D. R.; HUNT, J. D. On the nature of crystal growth from the melt. *Journal of Crystal Growth*, v. 1, n. 1, p. 1–36, 1967.
- [105] UHLMANN, D. R.; SCHERER, G. W. Crystallization kinetics of  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ . *Journal of Crystal Growth*, v. 29, n. 1, p. 12–18, 1975.
- [106] BOCKRIS, J. O.; LOWE, D. C. Viscosity and the structure of molten silicates. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 226, n. 1167, p. 423–435, 1954.
- [107] LENOIR, M. et al. The influence of Si, B substitution and of the nature of network-modifying cations on the properties and structure of borosilicate glasses and melts. *Chemical Geology*, v. 256, n. 3-4, p. 316–325, 2008.
- [108] ZANOTTO, E. D. The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization. *Thermochimica Acta*, v. 280-281, n. 1, p. 73–82, 1996.

[109] FOKIN, V. M. et al. Diffusion coefficients for crystal nucleation and growth in deeply undercooled glass-forming liquids. *Journal of Chemical Physics*, v. 126, n. 23, p. 1–6, 2007.

[110] HECKSHER, T. et al. Little evidence for dynamic divergences in ultraviscous molecular liquids. *Nature Physics*, v. 4, n. 9, p. 737–741, 2008.

[111] ANGELL, C. A. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 102, n. 1-3, p. 205–221, 1988.

[112] NASCIMENTO, M. L. F.; ZANOTTO, E. D. Diffusion processes in vitreous silica revisited. *Glass Science and Technology*, v. 48, n. 4, p. 201–217, 2007.