

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

NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS, DIFUSÃO E RELAXAÇÃO
ESTRUTURAL EM VIDROS $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ E $5\text{BaO}.8\text{SiO}_2$

Lorena Raphael Rodrigues

São Carlos – SP

2021

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

NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS, DIFUSÃO E RELAXAÇÃO
ESTRUTURAL EM VIDROS $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ E $5\text{BaO}.8\text{SiO}_2$

Lorena Raphael Rodrigues

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

Orientador: Dr. Edgar Dutra Zanotto

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 141816/2018-0

São Carlos – SP
2021

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Arlindo e Bernardeth, a minha irmã Letícia e minha tia Santinha.
À minha avó Hermínia (*in memoriam*), que me ensinou o caminho da área acadêmica.

VITAE

Mestra em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Instituto Federal do
Espírito Santo (2017)

Bacharel em Engenharia Metalúrgica pelo Instituto Federal do Espírito Santo
(2015)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Lorena Raphael Rodrigues, realizada em 25/06/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto (UFSCar)

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Roberto Cassar (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena (UEPG)

Prof. Dr. Silvio Buchner (UFRGS)

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

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

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre iluminar os meus caminhos.

Aos meus pais, Arlindo e Bernardeth, minha irmã Letícia e minha tia Santinha, por todo amor, apoio incondicional e por estarem sempre presentes.

Ao prof. Dr. Edgar D. Zanotto, pela disponibilidade, orientação e oportunidade em fazer parte do LaMaV.

Ao Dr. Vladimir Fokin, por todo conhecimento compartilhado durante o desenvolvimento desta tese.

Ao Dr. Alexander Abyzov, pelo auxílio na análise dos resultados.

À Laurie e ao técnico José, pela ajuda em diversas atividades no LaMaV.

Ao prof. Dr Oscar Peitl, pela realização das medidas de viscosidade.

Ao prof. Dr. Edenir Filho e à Dra. Jeyne Castro, do departamento de Química da UFSCar, pela realização das análises por LIBS.

À Ana Luiza, pela amizade e companhia no início do doutorado, principalmente nos momentos mais difíceis.

À Débora, Laís e M. Helena, pelas discussões e ajuda com os experimentos no LaMaV.

À Camila, Carine, Érica, Joelma, Mari e Talissa, pela amizade e incentivo.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudos, processo 141816/2018-0.

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

RESUMO

Apesar de pesquisas sobre a cristalização de vidros serem extensivamente reportadas na literatura, ainda há falhas nas teorias e em sua aplicação. Visando verificar a aplicabilidade da Teoria Clássica de Nucleação (CNT) e a correlação entre os processos difusionais relacionados à cristalização e escoamento viscoso, foram utilizados dois vidros silicatos estequiométricos, o $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ e o $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. Devido à dificuldade de medida direta da mobilidade das “unidades estruturais” na interface cristal-líquido, a difusividade efetiva para nucleação (D_I) foi estimada por três parâmetros - tempo de indução intrínseco para nucleação (D_τ), viscosidade (D_η) e velocidade de crescimento de cristais (D_U). Além disso, foi avaliado o possível efeito da relaxação estrutural na cinética de nucleação em baixas temperaturas, o qual é frequentemente desconsiderado na aplicação da CNT. Foi observado que D_τ e D_η tem valores próximos, fornecendo conclusões semelhantes com relação à consistência da CNT. Apenas os dados de nucleação do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ nas temperaturas mais baixas apresentaram evidências da falha da CNT, o que foi atribuído à limitação experimental do tempo de nucleação para esse sistema. Em geral, a dependência com a temperatura de I_{st} foi melhor descrita pela CNT considerando $D_I = D_\tau$ ou $D_I = D_\eta$, em comparação a $D_I = D_U$. Contudo, a inclusão do efeito da relaxação indicou que há um aumento progressivo na taxa de nucleação, até ser atingido o valor correspondente ao vidro completamente relaxado, o qual está de acordo com as previsões teóricas assumindo $D_I = D_U$. Assim, foi demonstrado que o suposto “*breakdown* da CNT” está associado ao longo tempo para ser atingido o estado estacionário real nas temperaturas mais baixas, o qual depende da combinação da nucleação transiente e da relaxação estrutural. Ainda foi verificado que com o aumento do tempo de nucleação a temperatura de máxima I_{st} se desloca para menores valores.

Palavras-chave: Vidros silicatos; Nucleação de cristais; Crescimento de cristais; Difusão; Relaxação.

ABSTRACT

CRYSTAL NUCLEATION, GROWTH, DIFFUSION, AND STRUCTURAL RELAXATION IN $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ AND $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ GLASSES

Despite intensive research regarding glass crystallization, there are still flaws in the theories and especially in their application. Aiming to verify the applicability of the classical nucleation theory (CNT) and the relationship between the diffusional process related to crystallization and viscous flow, two silicate glasses, $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ and $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ were used. Due to the numerous difficulties in the direct measurement of the “structural units” mobility in the crystal-liquid interface, the effective diffusivity for nucleation (D_I) has been estimated using three parameters – nucleation time-lag (D_τ), viscosity (D_η) and crystal growth velocity (D_U). Additionally, the possible effect of structural relaxation in the nucleation kinetics at low temperatures was evaluated, which is often neglected in the application of the CNT. It was observed that D_τ and D_η yields similar values of D_I , leading to similar conclusions about the CNT consistence. Only nucleation data of $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass at very low temperatures showed some evidence of a failure of the CNT, which was assigned to the experimental limitation of nucleation time for this composition. Generally, the temperature dependence of I_{st} was best described by assuming $D_I = D_\tau$ or $D_I = D_\eta$, when compared to $D_I = D_U$. However, the inclusion of the effect of structural relaxation suggested a progressive increase in the nucleation rate until reaching the definitive value corresponding to the fully relaxed glass, which agrees with the theoretical predictions considering $D_I = D_U$. Therefore, it was shown that the alleged “CNT breakdown” is related to the long time required for the actual steady-state be reached at the lowest temperatures, which is a result of transient nucleation and structural relaxation. We also verified that with increasing nucleation time, the temperature of maximum I_{st} shifts to lower values.

Keywords: Silicate glasses; Crystal nucleation; Crystal growth; Diffusion; Relaxation.

PUBLICAÇÕES

Acosta, M. H. R.; **Rodrigues, L. R.**; Cassar, D. R.; Montazerian, M.; Peitl, O.; Zanotto, E. D. New evidence against the alleged failure of the classical nucleation theory at low temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, 2021.

Acosta, M. H. R.; **Rodrigues, L. R.**; Castro, E. D. G.; Zanotto, E. D. Assessing Glass-Ceramic Homogeneity and Nucleation Self-Correlation by Crystallization Statistics. **Journal of the American Ceramic Society**, 2021.

Rodrigues, L. R.; Abyzov, A. S.; Fokin, V. M.; Zanotto, E. D. Effect of structural relaxation on crystal nucleation in a soda-lime-silica glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, p. 3212–3223, 2021.

Rodrigues, L. R.; Zanotto, E. D.; Fokin, V. M.; Abyzov, A. Effect of pre-existing nuclei on nucleation and crystallization kinetics of a $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ glass. Poster. In: **XII BrazGlass - Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**. The XII BrazGlass Book of Abstracts. Lavras – MG. Outubro, 2019.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 ESTADO VÍTREO	5
2.1.1 Definição.....	5
2.1.2 Viscosidade	7
2.1.3 Relaxação.....	10
2.2 CRISTALIZAÇÃO EM SISTEMAS FORMADORES DE VIDROS ...	12
2.2.1 Força Motriz Termodinâmica	12
2.2.2 Nucleação de Cristais.....	13
2.2.2.1 Nucleação Homogênea e Heterogênea	13
2.2.2.2 Teoria Clássica de Nucleação	15
2.2.2.3 Interface Cristal-Líquido	17
2.2.2.4 Cinética de Nucleação de Cristais.....	19
2.2.3 Crescimento de Cristais	24
2.2.4 Cristalização Total	26
2.3 PROCESSOS DIFUSIONAIS	28
2.3.1 Difusão para Escoamento Viscoso	28
2.3.2 Difusão para Crescimento de Cristais	29
2.3.3 Difusão para Nucleação de Cristais	30
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1 RELAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DIFUSIONAIS PARA	

	ESCOAMENTO VISCOSO E CRISTALIZAÇÃO	31
3.2	VALIDADE DA TEORIA CLÁSSICA DE NUCLEAÇÃO	34
3.3	EFEITO DA RELAXAÇÃO ESTRUTURAL NA CINÉTICA DE NUCLEAÇÃO	40
3.4	VIDROS SILICATOS ESTEQUIOMÉTRICOS	43
3.4.1	$2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	44
3.4.2	$5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$	45
4	OBJETIVOS	47
5	MATERIAIS E MÉTODOS	49
5.1	SÍNTESE DOS VIDROS	49
5.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	50
5.2.1	Análise Térmica	50
5.2.2	Análise Química	51
5.2.3	Análise Mineralógica	52
5.2.4	Homogeneidade	53
5.2.4.1	Método Químico	53
5.2.4.2	Método Estatístico	54
5.2.5	Viscosidade	55
5.2.6	Análise microestrutural	56
5.3	CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	57
5.3.1	Crescimento de Cristais	57
5.3.2	Nucleação de Cristais	58
5.3.3	Cristalização Total	61
5.4	CINÉTICA DE RELAXAÇÃO	61
5.5	TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	63
5.5.1	Cinética de Crescimento	63
5.5.2	Cinética de Nucleação	63
5.5.3	Processos Difusionais	64
5.5.4	Validade da Teoria Clássica de Nucleação	65
5.5.5	Efeito da Relaxação Estrutural na Cinética de Nucleação	67
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
6.1	CHARACTERIZAÇÃO	69

6.1.1	Análise Térmica.....	69
6.1.2	Análise Química	70
6.1.3	Análise Mineralógica	73
6.1.4	Homogeneidade	77
6.1.4.1	Método Químico	77
6.1.4.2	Método Estatístico	80
6.1.5	Viscosidade	82
6.2	CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	84
6.2.1	Cinética de Crescimento	84
6.2.1.1	$2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	84
6.2.1.2	$5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$	87
6.2.2	Cinética de Nucleação.....	93
6.2.2.1	$2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	94
6.2.2.2	$5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$	104
6.2.3	Cristalização Total.....	111
6.2.4	Conclusões Parciais	115
6.3	PROCESSOS DIFUSIONAIS	116
6.3.1	Relação entre os Coeficientes de Difusão.....	116
6.3.2	Conclusões Parciais	118
6.4	VALIDADE DA TEORIA CLÁSSICA DE NUCLEAÇÃO	119
6.4.1	Teste da Teoria Clássica de Nucleação	119
6.4.2	Conclusões Parciais	129
6.5	RELAXAÇÃO ESTRUTURAL.....	130
6.5.1	Cinética de Relaxação.....	130
6.5.2	Efeito da Relaxação Estrutural na Cinética de Nucleação	133
6.5.3	Conclusões Parciais	138
7	CONCLUSÕES	141
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	143
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
	APÊNDICE A.....	159
	APÊNDICE B.....	161
	APÊNDICE C	165

APÊNDICE D	167
APÊNDICE E.....	171
APÊNDICE F.....	173
APÊNDICE G.....	175
APÊNDICE H	191
APÊNDICE I.....	195

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 5.1 – Temperaturas de nucleação e desenvolvimento e tempo máximo de nucleação experimental utilizados nos tratamentos térmicos realizados nos vidros $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ e $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$.	59
Tabela 6.1 - Composição química do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ obtida por fluorescência de raios X.	70
Tabela 6.2 - Composição química do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ obtida por fluorescência de raios X.	70
Tabela 6.3 – Número de cristais absoluto (N) e por unidade de área (ρ) e parâmetros r , r_e , R e Z referentes às micrografias de amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ tratadas a 948 K (300 min) e 988 K (10 min)	81
Tabela 6.4 – Parâmetros T_{12} , m e $\log_{10}(\eta_\infty)$ obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais de viscosidade de equilíbrio com a Eq. (5.4)	83
Tabela 6.5 - Parâmetros U_0 e E_a obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais de crescimento de cristais no volume (U_i e U_f) e superfície (U_s) com a Eq. (5.10)	93
Tabela 6.6 – Parâmetros n e k obtidos a partir do ajuste linear (Eq. (5.8)) da evolução da fração cristalizada com o tempo de tratamento isotérmico do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$.	112
Tabela 6.7 – Parâmetros n e k obtidos a partir do ajuste linear (Eq. (5.8)) da evolução da fração cristalizada com o tempo de tratamento isotérmico do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. O resultado apresentado para as temperaturas entre 1093 e 1118 K corresponde ao ajuste no intervalo de tempo em que os cristais apresentam forma esférica.	114
Tabela 6.8 – Valores de energia interfacial cristal-líquido (σ) obtidos a partir da análise da CNT considerando σ independente da temperatura e a difusividade estimada por η , τ e U.	124
Tabela 6.9 – Parâmetros σ_0 e σ_1 obtidos a partir do ajuste linear da energia interfacial cristal-líquido determinada considerando a difusividade estimada por η , τ e U.	127

Tabela 6.10 – Comparação entre a temperatura de máxima taxa de nucleação obtida experimentalmente e prevista pela teoria considerando a difusividade estimada por η , τ e U	129
Tabela 6.11 – Parâmetros ζ_0 e β (Eq. (5.21)) obtidos a partir das curvas $N_v(t)$ [132] e o tempo de indução intrínseco do processo de nucleação (Eq. (5.24)) do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	135
Tabela 6.12 – Parâmetros ζ_0 e β (Eq. (5.21)) obtidos a partir das curvas $N_v(t)$ [133] e o tempo de indução intrínseco do processo de nucleação (Eq. (5.24)) do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$	136

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Esquema ilustrativo do comportamento da entalpia em função da temperatura para uma substância formadora de vidro, apresentando os estados: vítreo, líquido super-resfriado, líquido e cristalino. As setas indicam a cristalização do líquido super-resfriado (1) e a relaxação (2) seguida de cristalização (3) do vidro. [1].....	5
Figura 2.2 - Viscosidade em função do inverso da temperatura. A linha contínua indica a viscosidade de equilíbrio e a linha pontilhada a viscosidade isoestrutural. [34]	7
Figura 2.3 - Representação esquemática do comportamento da viscosidade em função da temperatura para líquidos fortes e frágeis. Adaptado de [33].	8
Figura 2.4 - Variação da energia livre em função do raio de um núcleo cristalino.	14
Figura 2.5 - Dependência com a temperatura da energia interfacial cristal-líquido (a) e barreira termodinâmica para nucleação (b), ambos obtidos a partir de um ajuste forçado para acordo entre os dados experimentais e a teoria para o vidro $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$. [64]	18
Figura 2.6 - Representação esquemática das reações que controlam o tamanho dos núcleos cristalinos. Adaptado de [23].	19
Figura 2.7 - Densidade numérica de cristais em função do tempo de nucleação, para tratamento térmico em um e dois estágios.....	21
Figura 3.1 - Gráfico $\ln(I_{st}\cdot\eta/T)$ vs. $1/(T\cdot\Delta G_v^2)$, para o vidro LS_2 [12].	36
Figura 3.2 – Taxa de nucleação estacionária em função da temperatura para o vidro LS_2 . A linha tracejada foi calculada pela CNT considerando difusão definida por τ . [7]	36
Figura 3.3 - Densidade numérica de núcleos por unidade de volume em função do tempo de nucleação, medidos na mesma temperatura. Estimava da taxa de nucleação (a) desprezando os dados em maiores tempos de nucleação (I_1) e (b) considerando todos os dados (I_2).....	39
Figura 3.4 - Variação com o tempo da taxa de nucleação e do trabalho para	

formação do núcleo crítico para o vidro LS ₂ a T = 723 K. [18]	42
Figura 3.5 - Diagrama de fases pseudobinário CaSiO ₃ -Na ₂ SiO ₃ . [113]	45
Figura 3.6 - Diagrama de fases do sistema BaO-SiO ₂ . Os símbolos B e S foram usados como abreviação dos óxidos BaO e SiO ₂ , respectivamente. [118].....	46
Figura 5.1 – Metodologia utilizada neste trabalho.	49
Figura 5.2 - Amostra submetida a tratamento isotérmico por 240 h a 713 K e analisada por LIBS (borda da amostra corresponde aos pontos 1, 2 e 3). A área da amostra é de aproximadamente 40 mm ²	53
Figura 6.1 – Curva DSC para amostras monolíticas dos vidros (a) 2Na ₂ O·CaO·3SiO ₂ e (b) 5BaO·8SiO ₂ . Taxa de aquecimento: 10 K/min.....	69
Figura 6.2 - Espectros FTIR da amostra antes e após tratamento térmico por 144 h a 713 K do vidro 2Na ₂ O·CaO·3SiO ₂	72
Figura 6.3 - Espectros FTIR da amostra antes e após tratamento térmico por 88 h a 948 K do vidro 5BaO·8SiO ₂	73
Figura 6.4 - (a) Difrátograma de raios X e (b) micrografia do vidro 2Na ₂ O·CaO·3SiO ₂ tratado a 813 K por 100 min. N: Na ₄ CaSi ₃ O ₉ (PDF 37-282).	74
Figura 6.5 - (a) Difrátograma de raios X e micrografias do vidro 5BaO·8SiO ₂ tratado a (b) 983 K por 384 min e 1085 K por 10 min e (c) 1143 K por 20 min. B: Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ (PDF 83-1443).	75
Figura 6.6 - (a) Difrátograma de raios X e micrografias das amostras do vidro 5BaO·8SiO ₂ cristalizadas em DSC: (b) amostra 1 e (c) amostra 2. B: Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ (PDF 83-1443).	76
Figura 6.7 – Micrografia ótica de luz transmitida de uma amostra do vidro 5BaO·8SiO ₂ submetida a tratamento térmico a 1113 K por 20 min.....	76
Figura 6.8 - Distribuição relativa dos elementos (a) Na e (b) Ca na amostra do vidro 2Na ₂ O·CaO·3SiO ₂ . Os números nas colunas vertical e horizontal correspondem à linha e coluna de cada ponto na matriz da análise por LIBS. 78	
Figura 6.9 - Distribuição relativa dos elementos (a) Na e (b) Ca na amostra do vidro 2Na ₂ O·CaO·3SiO ₂ tratada a 713 K por 240 h. Os números nas colunas vertical e horizontal correspondem à linha e coluna de cada ponto na matriz da análise por LIBS.	79

- Figura 6.10 - Distribuição relativa do Ba na amostra do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. Os números nas colunas vertical e horizontal correspondem à linha e coluna de cada ponto na matriz da análise por LIBS. 80
- Figura 6.11 – Dependência com a temperatura da viscosidade de equilíbrio dos vidros: (a) $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ e (b) $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. Os pontos em azul representam os dados experimentais. O ajuste e o intervalo de confiança (95%) da regressão não-linear dos dados experimentais com a equação MYEGA (Eq. (5.4)), são representados pelas linhas preta contínua e rosa tracejada, respectivamente. 83
- Figura 6.12 – Micrografias da seção transversal de uma amostra do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ submetida a tratamento térmico de 30 min a 843 K obtidas por: (a) microscopia ótica de luz refletida e (b) microscopia eletrônica de varredura. 84
- Figura 6.13 - Raio dos maiores cristais em função do tempo de tratamento em um estágio entre 793-883 K para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. A linha contínua corresponde ao ajuste linear dos dados experimentais. 85
- Figura 6.14 - Velocidade de crescimento de cristais no volume em função da temperatura para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. Os pontos em azul e verde correspondem aos dados experimentais desta tese e da ref. [126], respectivamente. A linhas contínua e tracejada correspondem ao ajuste dos dados desta tese com a Eq. (5.10) e o intervalo de confiança (95%), respectivamente. 86
- Figura 6.15 - Micrografias obtidas por microscopia ótica de luz refletida de amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ após tratamento térmicos a 1038 K por: (a) 120 min e (b) 250 min. 87
- Figura 6.16 - Micrografias obtidas por microscopia ótica de luz refletida de amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ após tratamento térmicos a 1133 K por: (a) 6 min; (b) 8,5 min e (c) 15 min. 87
- Figura 6.17 – Micrografias obtidas por microscopia ótica de luz refletida da amostra do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ após tratamento térmico em um estágio a: (a) 1074 K por 75 min e (b) 1103 K por 35 min. 88
- Figura 6.18 – Micrografia obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BSE) da seção transversal da amostra do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, após tratamento térmico

em um estágio a 1074 K por 90 min.....	88
Figura 6.19 - Raio dos maiores cristais em função do tempo de tratamento em um estágio entre 1013-1153 K para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. As linhas contínua e tracejada correspondem ao ajuste linear dos dados experimentais referentes aos cristais esféricos e irregulares, respectivamente.	89
Figura 6.20 – Micrografias obtidas por microscopia ótica de luz refletida mostrando a camada cristalina superficial em amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, após tratamento térmico em um estágio a: (a) 1074 K por 75 min; (b) 1103 K por 30 min; (c) 1118 K por 20 min e (d) 1133 K por 15 min.....	91
Figura 6.21 - Espessura da camada cristalina em função do tempo de tratamento em um estágio entre 1074-1133 K para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. As linhas contínuas correspondem ao ajuste linear.	91
Figura 6.22 - Velocidade de crescimento de cristais no volume e superfície em função da temperatura para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. Os pontos em azul e rosa correspondem à U_i e U_f , respectivamente. Os triângulos verdes são referentes à U_s . Já os triângulos em pretos são os dados de [146]. As linhas contínua e tracejada correspondem ao ajuste de U_i com a Eq. (5.10) e o intervalo de confiança (95%), respectivamente.	92
Figura 6.23 - Micrografia ótica de luz refletida de amostras do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ submetidas à tratamento por: (a) 20 h a 738 K e 3 min a 843 K e (b) 6,5 h a 748 K ($\sim T_g$ -DSC) e 3 min a 843 K.....	94
Figura 6.24 – Micrografias óticas por luz refletida de uma amostra do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ submetida à tratamento por 192 h a 713 K seguido de tratamento a 843 K por 2,5 min: (a) seção transversal próxima a superfície; (b) seção transversal a aproximadamente 1 mm de profundidade a partir da superfície.....	94
Figura 6.25 – Espessura da camada com maior densidade de cristais, medida por microscopia ótica, em função do tempo de tratamento térmico a 713 e 719 K.....	95
Figura 6.26 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (SE) da amostra do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ submetida a tratamento térmico por 60 min a 768 K e 5 min a 843 K.....	96

Figura 6.27 – Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, em $T_N = 719$ K. As linhas contínuas correspondem ao ajuste com as equações de: (a) Kashchiev modificada e (b) Shneidman. As linhas tracejadas indicam a assíntota com inclinação igual a I_{st} .	97
Figura 6.28 – Dependência com a temperatura (a) do tempo de indução para nucleação e (b) da taxa de nucleação estacionária resultantes da regressão não-linear dos dados experimentais do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ com as equações de Kashchiev modificada e de Shneidman.	97
Figura 6.29 – Comparação entre a regressão não-linear com as equações de Kashchiev modificada (KS) e Shneidman (SH) para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, em $T_N = 719$ K. (a) curva completa e (b) região inicial.	98
Figura 6.30 – Comparação entre a regressão não-linear com as equações de Kashchiev modificada (KS) e Shneidman (SH) para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, em $T_N = 748$ K. (a) curva completa e (b) região inicial.	98
Figura 6.31 – Dependência com o tempo da taxa de nucleação reduzida para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}$ em $T_N = 729$ K, comparado as equações de Kashchiev (KS) e de Shneidman (SH).	99
Figura 6.32 - Taxa de nucleação reduzida em função do tempo reduzido, comparado as equações de Kashchiev (KS) e de Shneidman (SH).	99
Figura 6.33 – Taxa de nucleação reduzida em função do tempo reduzido para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, utilizando os parâmetros de ajuste obtidos a partir da regressão não-linear com a Equação de Kashchiev em $T_N = 719$ a 759 K. A linha tracejada vertical indica o máximo tempo de nucleação experimental.	100
Figura 6.34 - Taxa de nucleação reduzida em função do tempo reduzido para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, utilizando os parâmetros de ajuste obtidos a partir da regressão não-linear com a equação de Shneidman em $T_N = 719$ a 759 K. A linha tracejada vertical indica o máximo tempo de nucleação experimental.	101
Figura 6.35 - Curvas $N_v(t)$ em coordenadas adimensionais para as temperaturas de nucleação mais baixas do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. A linha contínua representa a previsão pela equação de Kashchiev.	102
Figura 6.36 – Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação	

para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, em $T_N = 759$ K. Os símbolos em azul e rosa representam os dados obtidos com $T_d = 823$ K e $T_d = 843$ K, respectivamente. As linhas contínuas correspondem ao ajuste com as equações de: (a) Kashchiev modificada e (b) Shneidman.....	103
Figura 6.37 – Comparação entre os tempo de indução para nucleação, $t_{\text{ind}}(T_N, T_d)$, calculados pela equação de Kashchiev e os tempo de indução para crescimento estimados para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	104
Figura 6.38 - Micrografia ótica de luz refletida das amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ submetidas aos seguintes tratamentos térmicos: (a) 5 h a 948 K e 8 min a 1085 K e (b) 25 min a 998 K e 8 min a 1085 K.....	104
Figura 6.39 - Micrografia obtida por MEV das amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ submetidas aos seguintes tratamentos térmicos: (a) 32,5 h a 958 K e 3 min a 1085 K (BSE) e (b) 56 h a 958 K e 2,5 min a 1085 K (SE).....	105
Figura 6.40 - Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, em $T_N = 948$ K. As linhas contínuas correspondem ao ajuste com as equações de: (a) Kashchiev modificada e (b) Shneidman. As linhas tracejadas indicam a assíntota com inclinação igual a I_{st}	106
Figura 6.41 – Dependência com a temperatura (a) do tempo de indução para nucleação e (b) da taxa de nucleação estacionária resultantes da regressão não-linear dos dados experimentais do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ com as equações de Kashchiev modificada e de Shneidman.....	106
Figura 6.42 - Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, em $T_N = 978$ K. Os símbolos em azul e rosa representam os dados obtidos com $T_d = 1085$ K e $T_d = 1103$ K, respectivamente. As linhas contínuas correspondem ao ajuste com as equações de: (a) Kashchiev modificada e (b) Shneidman.....	107
Figura 6.43 – Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, em $T_N = 998$ K. Os símbolos em azul e rosa representam os dados obtidos com $T_d = 1085$ K e $T_d = 1103$ K, respectivamente. As linhas contínuas correspondem ao ajuste com as equações de: (a) Kashchiev modificada e (b) Shneidman.....	107
Figura 6.44 - Taxa de nucleação reduzida em função do tempo reduzido para o	

vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, utilizando os parâmetros de ajuste obtidos a partir da regressão não-linear com a equação de Kashchiev em $T_N = 948$ a 983 K. A linha tracejada vertical indica o máximo tempo de nucleação experimental.	108
Figura 6.45 – Taxa de nucleação reduzida em função do tempo reduzido para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, utilizando os parâmetros de ajuste obtidos a partir da regressão não-linear com a equação de Shneidman em $T_N = 948$ a 983 K. A linha tracejada vertical indica o máximo tempo de nucleação experimental.	109
Figura 6.46 - Curvas $N_v(t)$ em coordenadas adimensionais para as temperaturas de nucleação mais baixas do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. A linha contínua representa a previsão pela equação de Kashchiev.	110
Figura 6.47 – (a) tempo de indução para nucleação, $t_{\text{ind}}(T_N, T_d)$, calculado pela equação de Kashchiev e o tempo de indução para crescimento no volume estimados para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ e (b) densidade numérica de núcleos (N_v) e raio dos maiores cristais (R) em função do tempo para tratamentos realizados em 1013 K. As linhas pontilhadas representam o ajuste linear de $N_v(t)$ e $R(t)$	111
Figura 6.48 – Fração cristalizada do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ em função do tempo de tratamento isotérmico entre 793 e 843 K. As linhas contínuas correspondem ao ajuste linear.	112
Figura 6.49 – Fração cristalizada do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ em função do tempo de tratamento isotérmico entre 1023 e 1118 K. As linhas contínuas correspondem ao ajuste linear no intervalo de tempo em que os cristais apresentam forma esférica. Em (e)-(g) as linhas tracejadas representam o ajuste linear com todos os dados.	113
Figura 6.50 – Coeficientes de difusão determinados a partir da velocidade de crescimento (Eq. (5.12)), tempo de indução para nucleação (Eq. (2.38)) e viscosidade (Eq. (2.36)). A região sombreada indica a faixa de temperatura dos experimentos de nucleação.	116
Figura 6.51 - Razão entre os coeficientes de difusão efetivos para cristalização (D_U e D_τ) e D_η . A linha tracejada horizontal corresponde à razão D/D_η igual a 1.	117
Figura 6.52 – Análise da teoria clássica de nucleação considerando $D_l = D_\eta$ e σ	

- independente da temperatura. A linha preta contínua representa o ajuste linear com os dados acima de $T_{\text{máx}}$ e as linhas rosa tracejadas indicam o intervalo de confiança (95%). 120
- Figura 6.53 – Dependência com a temperatura do tempo de indução intrínseco do processo de nucleação determinado pela equação de Kashchiev. (a) $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($\tau = 3,76\cdot 10^{-42}\cdot \exp(77515/T)$); (b) $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ ($\tau = 3,76\cdot 10^{-45}\cdot \exp(107344/T)$). As linhas tracejadas indicam o intervalo de confiança (95%). 122
- Figura 6.54 – Análise da teoria clássica de nucleação considerando $D_l = D_\tau$ e σ independente da temperatura. A linha preta contínua representa o ajuste linear com os dados acima de $T_{\text{máx}}$ e as linhas rosa tracejadas indicam o intervalo de confiança (95%). 122
- Figura 6.55 – Análise da teoria clássica de nucleação considerando $D_l = D_U$ e σ independente da temperatura. A linha preta contínua representa o ajuste linear com os dados acima de $T_{\text{máx}}$ e as linhas rosa tracejadas indicam o intervalo de confiança (95%). 123
- Figura 6.56 – Dependência com a temperatura da energia interfacial para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ calculada considerando a difusividade controlada por: (a) viscosidade, (b) tempo de indução intrínseco para nucleação e (c) velocidade de crescimento. 125
- Figura 6.57 – Dependência com a temperatura da energia interfacial para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ calculada considerando a difusividade controlada por: (a) viscosidade, (b) tempo de indução intrínseco para nucleação e (c) velocidade de crescimento. 126
- Figura 6.58 - Dependência com a temperatura da taxa de nucleação estacionária "aparente" do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. As linhas contínuas foram plotadas a partir da Eq. (2.16), considerando $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1\cdot T$ 128
- Figura 6.59 - Dependência com a temperatura da taxa de nucleação estacionária "aparente" do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. As linhas contínuas foram plotadas a partir da Eq. (2.16), considerando $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1\cdot T$ 128
- Figura 6.60 – Índice de refração do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ em função do tempo de tratamento isotérmico em 729 K ($T_f - 13$ K). A linha contínua representa a

regressão não-linear com a Eq. (2.6) e a tracejada horizontal indica o valor do índice de refração em $t = 0$	131
Figura 6.61 – Relaxação do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$: (a) índice de refração do em função do tempo de tratamento isotérmico em 948 K ($T_f - 20$ K) e (b) temperatura de transição vítrea em função do tempo de tratamento isotérmico em 953 K ($T_f - 15$ K). A linha contínua representa a regressão não-linear com a Eq. (2.6) e a tracejada horizontal indica o valor da propriedade em $t = 0$	131
Figura 6.62 – Curvas DSC para amostras monolíticas do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ após tratamento isotérmico por 0 e 75 min a 953 K. Taxa de aquecimento: 30 K/min.	132
Figura 6.63 – Dependência com o tempo do parâmetro de relaxação calculado com os valores de τ_K e β resultantes do ajuste dos dados experimentais de relaxação do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$	133
Figura 6.64 – Comparação entre os tempos de relaxação calculados pelas curvas $N_v(t)$ (Eq. (5.21)), índice de refração e T_g , equação de Maxwell (Eq. (2.8)) para os vidros: (a) $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ e (b) $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. Os valores de τ_{sf} foram calculados em [132], [133].....	134
Figura 6.65 – Evolução com o tempo da barreira termodinâmica e da taxa de nucleação para: (a) $T_N = 719$ K ($2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$) e (b) $T_N = 948$ K ($5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$).	137

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AG	modelo de viscosidade de Adam-Gibbs
AM	modelo de viscosidade de Avramov–Milchev
BS₂	BaO·2SiO ₂
B₅S₈	5BaO·8SiO ₂
CNT	Teoria Clássica De Nucleação (<i>Classical Nucleation Theory</i>)
C_p	calor específico molar a pressão constante
C_{p,c}	calor específico molar do cristal, a pressão constante
C_{p,l}	calor específico molar do líquido, a pressão constante
d₀	distância de salto referente ao processo de difusão
D_l	coeficiente de difusão efetivo para nucleação de cristais
D_M	diâmetro do maior cristal na seção transversal
D_n	coeficiente de difusão efetivo para escoamento viscoso
DRX	difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
D_U	coeficiente de difusão efetivo para crescimento de cristais
D_τ	coeficiente de difusão efetivo para nucleação de cristais determinado por τ
E_a	energia de ativação para escoamento viscoso
EDS	espectroscopia de energia dispersiva
E_n	núcleo constituído de n átomos ou moléculas
f	fração subestimada de núcleos
FRX	espectroscopia de fluorescência de raios X
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
f_U	fração de sítios de crescimento preferenciais
G_∞	módulo de cisalhamento à frequência infinita
H	espessura da camada cristalina
I_{máx}	taxa de nucleação homogênea máxima
I_n	taxa de nucleação de núcleos com tamanho n.

I_{st}	taxa de nucleação estacionária
JMAK	equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov
k_B	constante de Boltzmann
KS	modelo de Kashchiev para nucleação transiente
k_n^+	taxa de adição das unidades estruturais a um núcleo E_n
k_n^-	taxa de remoção das unidades estruturais de um núcleo E_n
LIBS	espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser (<i>laser induced breakdown spectroscopy</i>)
LSR	líquido super-resfriado
LS₂	$Li_2O \cdot 2SiO_2$
m	fragilidade
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MYEGA	modelo de viscosidade de Mauro–Yue–Ellison–Gupta–Allan
n	índice de refração
N	número de cristais na área analisada
N_A	número de Avogadro
N_n	densidade numérica de núcleos de tamanho n.
N_s	número de cristais por área da seção transversal
N_v	densidade numérica de núcleos por unidade de volume
$N_1C_2S_3$	$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$
$N_2C_1S_3$	$2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$
R	raio do maior cristal na seção transversal
r^*	raio crítico
RRC	regiões de rearranjo cooperativo
S_c	entropia configuracional
SD	discordância em hélice (<i>screw dislocation</i>)
SEE	equação de Stokes-Einstein/Eyring
SH	modelo de Shneidman para nucleação transiente
t_0	deslocamento de tempo associado ao tratamento térmico de nucleação em dois estágios
T_c	temperatura do pico de cristalização

t_d	tempo de desenvolvimento
T_d	temperatura de desenvolvimento
T_f	temperatura fictícia
T_g	temperatura de transição vítrea
T_{gr}	temperatura de transição vítrea reduzida
t_i	tempo de incubação
$T_{I,d}$	temperatura de desacoplamento entre D_I e D_η
t_{ind}	tempo de indução experimental para nucleação
t_{ind}^U	tempo de indução associado ao crescimento
$t_{m\acute{a}x}$	máximo tempo de nucleação experimental
$T_{m\acute{a}x}$	temperatura de máxima taxa de nucleação homogênea
T_m	temperatura de fusão ou <i>liquidus</i>
t_N	tempo de nucleação
T_N	temperatura de nucleação
Tr	transmitância
T_s	temperatura <i>solidus</i>
T_U	temperatura de crescimento
$T_{U,d}$	temperatura de desacoplamento entre D_U e D_η
$T_{U,m\acute{a}x}$	temperatura de máxima velocidade de crescimento de cristais
U	velocidade de crescimento de cristais
$U_{m\acute{a}x}$	máxima velocidade de crescimento de cristais
VFTH	modelo de viscosidade de Vogel–Fulcher–Tammann–Hesse
V_m	volume molar do cristal
W^*	barreira termodinâmica para nucleação
α	fração volumétrica cristalizada
β	parâmetro exponencial da equação de Kohlrausch
ΔG_v	força motriz termodinâmica para cristalização
ΔH	diferença de entalpia do líquido e do cristal
ΔH_m	entalpia molar de fusão do cristal
ΔS	diferença de entropia do líquido e do cristal
ϵ	limite de resolução do microscópio

φ	parâmetro de relaxação
γ	ângulo do feixe refratado
η	viscosidade de equilíbrio
η_{∞}	viscosidade assintótica em $T \rightarrow \infty$
σ	energia interfacial cristal-líquido
τ	tempo de indução intrínseco do processo de nucleação
τ_K	tempo característico de relaxação
τ_M	tempo de relaxação determinado pela equação de Maxwell
τ_R	tempo médio de relaxação estrutural
τ_{SR}	tempo de relaxação característico do processo de nucleação

1 INTRODUÇÃO

Vidros silicatos, apesar de estarem fora do equilíbrio termodinâmico [1], são considerados estáveis frente a cristalização à temperatura ambiente. Em baixas temperaturas, abaixo da transição vítrea (T_g), a inibição cinética é predominante em relação ao processo de cristalização, termodinamicamente favorecido. Contudo, se submetidos a tratamentos térmicos é possível sua cristalização parcial ou total em escala de tempo experimental e industrial.

A compreensão dos fatores que governam a cristalização de sistemas formadores de vidros tem relevância científica e tecnológica. Do ponto de vista científico, silicatos formadores de vidros são importantes para validação de modelos teóricos de transformação de fase, pois as taxas de nucleação e crescimento das fases cristalinas são relativamente lentas, devido a sua elevada viscosidade (da ordem de 10^{12} Pa·s em T_g), tornando possível a medida experimental. Quanto ao interesse tecnológico, a cristalização controlada de vidros permite a produção de vitrocerâmicas, as quais apresentam diversas aplicações, tais como: células solares, cooktops, próteses dentárias e componentes à prova de balas [2].

A cinética de nucleação de cristais em vidros, considerada o primeiro estágio da cristalização, é comumente avaliada por meio da Teoria Clássica de Nucleação (CNT, do inglês *Classical Nucleation Theory*) [3], [4]. Entretanto, considerações feitas na aplicação dessa teoria leva ao surgimento de algumas falhas na sua capacidade preditiva, como a descrição da ordem de magnitude taxa de nucleação estacionária (I_{st}) [5] e a discrepância entre a dependência teórica e experimental de I_{st} com a temperatura em temperaturas inferiores a de máxima taxa de nucleação ($T_{máx}$) [6]–[11].

A primeira falha citada pode ser eliminada com ajuste forçado dos dados experimentais para obtenção de energia interfacial dependente da temperatura [6], [12]. Por sua vez, até recentemente as diversas hipóteses levantadas [7], [8], [10], [11], [13] para explicar a segunda falha, conhecida como “*breakdown* da CNT”, não forneciam uma solução definitiva para esse problema. Assim, algumas questões associadas ao “*breakdown* da CNT” permaneciam em aberto

no início do desenvolvimento deste trabalho.

Pesquisas mais recentes têm indicado que essa suposta falha da CNT é consequência de erros nas medidas experimentais de I_{st} , decorrente do uso de tempos de nucleação curtos em baixas temperaturas [14], [15]. Entretanto, a existência do “*breakdown* da CNT” ainda não podia ser completamente descartada, pois alguns dados da literatura analisados por Cassar et al. [14] ainda apresentavam evidências dessa falha, já Xia et al. [15] verificaram experimentalmente apenas uma temperatura abaixo de $T_{máx}$. Portanto, a análise nos diferentes sistemas em estudo nesta tese foi utilizada visando ampliar as conclusões de [14], [15] e fornecer novas evidências para uma possível generalização dessa hipótese.

Um fator de grande importância na análise dos dados experimentais por meio da CNT é o coeficiente de difusão efetivo para nucleação (D_I), pois as conclusões relacionadas à validade desta teoria dependem das considerações feitas na estimativa de D_I . Uma das possibilidades para determinar D_I é a partir do tempo de indução intrínseco ao processo de nucleação (τ) [16], já que τ é um parâmetro diretamente relacionado à cinética do processo. Contudo, a determinação de τ a partir dos dados experimentais de nucleação tem as limitações de seu valor ser dependente do modelo usado para ajuste dos dados, além de ser afetado pelos longos tempos de relaxação em baixas temperaturas [17], [18] e pelos tratamentos térmicos em dois estágios, frequentemente usados em experimentos de nucleação. Além disso, os tempos de indução relativamente curtos em altas temperaturas impedem a determinação de valores precisos de τ .

Alternativamente, D_I pode ser calculado por meio do coeficiente de difusão para escoamento viscoso (D_η), assumindo assim que a mobilidade das “unidades estruturais” associada aos processos de nucleação e escoamento viscoso é a mesma. Como a viscosidade de equilíbrio é uma propriedade que pode ser medida diretamente, a aproximação $D_I = D_\eta$ evita os problemas relacionados à determinação de τ . A terceira alternativa para estimar a barreira cinética da CNT é com o uso das velocidades de crescimento de cristais (D_U) [19], [20]. Esta aproximação é a menos usada, porém, sua aplicação é justificada pelo fato de a transferência de massa na interface cristal-líquido controlar os processos de

nucleação e crescimento.

Além disso, ainda não há informações conclusivas sobre um eventual desacoplamento entre D_η e D_τ . Apesar de alguns autores terem observado alguma divergência entre D_τ e D_η [21]–[23], Fokin et al. [24] mostraram que D_i apresenta dependência com a temperatura semelhante a D_η em todo intervalo de temperatura analisado. Assim, é importante que seja verificada a relação entre os diferentes coeficientes de difusão (D_η , D_τ e D_U), bem como qual fornece melhor descrição de $I_{st}(T)$.

Como a temperatura $T_{m\acute{a}x}$ é próxima ao intervalo de transição vítrea, um fator que pode influenciar a cinética de nucleação e, conseqüentemente, a análise da validade da CNT, é a relaxação estrutural. A influência da relaxação é comumente negligenciada em estudos de nucleação, pois é suposto que a nucleação de cristais ocorre apenas após completa relaxação. Porém, em estudos teóricos [17] e experimentais [18] considerando o vidro $Li_2O \cdot 2SiO_2$ como modelo, foram apresentadas evidências de que a relaxação estrutural afeta diretamente a cinética de nucleação em baixas temperaturas, levando a aumento progressivo em I_{st} , até ser atingido o valor previsto pela CNT.

Portanto, neste trabalho foram utilizados os vidros $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ ($N_2C_1S_3$) e $5BaO \cdot 8SiO_2$ (B_5S_8) para verificar a validade da CNT e fornecer uma justificativa para esse possível *breakdown* da teoria, reportado na literatura por mais de 40 anos. Os dois vidros selecionados apresentam nucleação homogênea no volume, cuja máxima taxa de nucleação é da ordem de $10^{13} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ [25], [26] para o vidro $N_2C_1S_3$ e $10^{12} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ para o vidro B_5S_8 [27], facilitando a análise da cinética de nucleação em escala de tempo experimental. Para a avaliação da CNT foram utilizados diferentes parâmetros (D_η , D_τ e D_U) para determinar o mecanismo de difusão. Além disso, foram consideradas duas abordagens na análise da cinética de nucleação: a convencional, que assume apenas a nucleação transiente como responsável pelos longos tempos para ser atingido o estado estacionário; e um modelo novo, que inclui o efeito raramente considerado da relaxação estrutural, o qual auxilia na justificativa para o aumento em I_{st} com o tempo de nucleação em baixas temperaturas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ESTADO VÍTREO

2.1.1 Definição

Os materiais vítreos têm comportamento mecânico característico de sólidos, contudo, não apresentam ordenamento atômico periódico como os cristais [28]. De acordo com a definição proposta por Zanotto e Mauro [1], “vidro é um estado de não-equilíbrio e não-cristalino da matéria condensada, que se assemelha a um sólido em escala de tempo curta, mas relaxa continuamente em direção ao estado líquido super-resfriado (LSR)”.

Quando um líquido é resfriado até a transição para o estado vítreo, de não-equilíbrio, ocorre mudança com a temperatura das propriedades termodinâmicas do material [29], conforme ilustrado na Figura 2.1 para a variação de entalpia de um líquido formador de vidro. Comportamento semelhante seria obtido para a representação da dependência com a temperatura de outras propriedades, tais como volume molar e entropia.

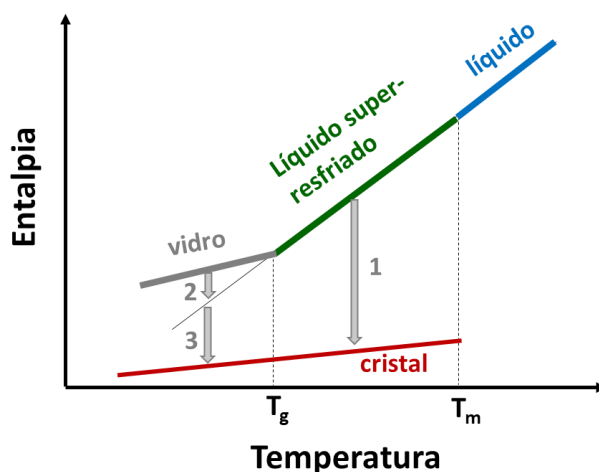


Figura 2.1 – Esquema ilustrativo do comportamento da entalpia em função da temperatura para uma substância formadora de vidro, apresentando os estados: vítreo, líquido super-resfriado, líquido e cristalino. As setas indicam a cristalização do líquido super-resfriado (1) e a relaxação (2) seguida de cristalização (3) do vidro. [1]

A partir da Figura 2.1, nota-se que apenas o estado líquido é estável acima da temperatura de fusão ou *liquidus* (T_m). Abaixo de T_m , o líquido deixa de ser termodinamicamente estável, de forma que dentro do intervalo de temperaturas entre T_m e T_g (temperatura de transição vítrea) são possíveis os estados LSR ou cristalino. O LSR é metaestável, pois há uma barreira termodinâmica para nucleação de cristais. Com o resfriamento do LSR sua estrutura é “congelada” em T_g , formando o vidro. Se for dado tempo suficiente, pode ocorrer nucleação de cristais e cristalização total do vidro [1]. Por não haver barreira termodinâmica para relaxação, o vidro é considerado instável em relação ao estado LSR [13]. Vale ressaltar que, apesar de T_g estar representada esquematicamente em uma temperatura bem definida (Figura 2.1), a transição vítrea ocorre em um intervalo de temperaturas.

Como não ocorre descontinuidade na variação das propriedades termodinâmicas em T_g , a transição vítrea não é uma transformação de fase, mas um fenômeno cinético [28]. O intervalo de temperaturas em que ocorre a transição vítrea depende da taxa de resfriamento. Quanto menor a taxa de resfriamento, maior será o tempo disponível para que o material retorne para o equilíbrio termodinâmico, reduzindo a temperatura em que ocorre a transição. Contudo, a dependência de T_g com a taxa de resfriamento comumente usada em condições experimentais é relativamente pequena, pois a diferença é cerca de 3 a 5 K [30]. Portanto, a T_g é uma propriedade importante do material, apesar de ser influenciada pela história térmica do vidro.

Uma forma de descrever o estado vítreo de não-equilíbrio é utilizando a temperatura fictícia (T_f) [31], que apesar de normalmente apresentar valores próximos a T_g , tem definição diferente. A T_f é uma característica da estrutura do vidro e depende da sua história térmica. Sua definição mais comum é de “temperatura em que o vidro deve ser aquecido para atingir o equilíbrio termodinâmico (estado LSR)”. Acima de T_g , T_f será igual a temperatura física, pois o sistema está em equilíbrio. Já em baixas temperaturas, inferiores ao intervalo de transição vítrea, T_f está acima da temperatura física. Portanto, a diferença entre T_f e a temperatura do sistema é um indicativo do seu desvio do equilíbrio. [32]

2.1.2 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade importante de líquidos formadores de vidro. Com base no comportamento da viscosidade (η) em função da temperatura para esses líquidos, Angell [33] classificou-os em “fortes” e “frágeis”. Essa classificação indica o desvio da viscosidade em relação ao comportamento Arrheniano [28], descrito pela Eq. (2.1):

$$\eta = \eta_{\infty} \exp \left(\frac{E_a}{k_B T} \right) \quad (2.1)$$

onde E_a é a energia de ativação para escoamento viscoso, independente da temperatura; k_B a constante de Boltzmann e $\eta_{\infty} = \lim_{T \rightarrow \infty} \eta$.

Se for mantida a temperatura, durante a relaxação o vidro sai de uma condição de menor viscosidade, em direção ao equilíbrio, com maior viscosidade, conforme representado na Figura 2.2. A viscosidade fora do equilíbrio, em que o escoamento viscoso ocorre sem mudança de estrutura do é denominada viscosidade isoestrutural [34], para a qual é suposto comportamento Arrheniano. Essa viscosidade é a medida para um vidro em temperatura T com mesma estrutura do líquido em equilíbrio a T_f [34].

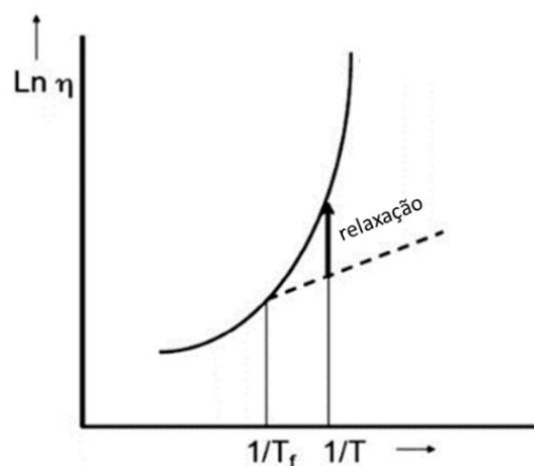


Figura 2.2 - Viscosidade em função do inverso da temperatura. A linha contínua indica a viscosidade de equilíbrio e a linha pontilhada a viscosidade isoestrutural. [34]

Na Figura 2.3, é apresentado o comportamento esquemático da

viscosidade de equilíbrio em função da temperatura para líquidos “fortes” e “frágeis”. Esses termos estão associados a estabilidade da ordem de médio alcance do líquido com o aumento de temperatura. Aqueles líquidos com comportamento Arrheniano, cuja relação entre $\log(\eta)$ e $1/T$ é linear, são denominados “fortes”. Dentro dessa classificação são incluídos os óxidos formadores de rede, como SiO_2 e GeO_2 , os quais formam uma rede tetraédrica tridimensional. Por sua vez, os demais vidros são classificados como “frágeis”, por apresentarem desvio do comportamento linear entre $\log(\eta)$ e $1/T$. [33]

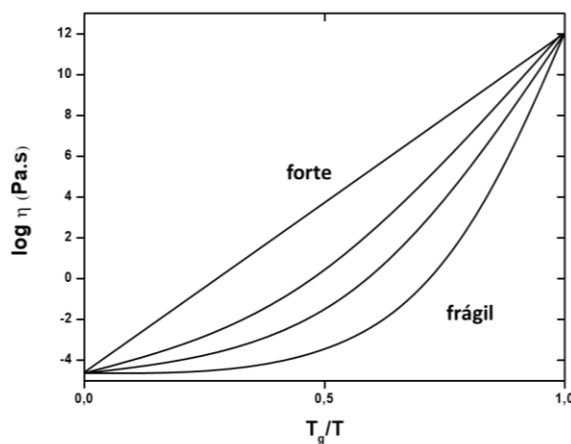


Figura 2.3 - Representação esquemática do comportamento da viscosidade em função da temperatura para líquidos fortes e frágeis. Adaptado de [33].

O comportamento não-Arrheniano indica que o aumento de temperatura promove redução da energia de ativação para processos de transporte, os quais são sensíveis a mudanças estruturais [35]. Assim, o índice de fragilidade (m) é utilizado para mensurar a dependência da energia de ativação para rearranjo estrutural com as mudanças na estrutura do líquido [36], sendo um indicativo da sensibilidade da estrutura do líquido ao aumento de temperatura. Esse índice é dado pela inclinação da curva $\log(\eta)$ vs. T_g/T quando $T=T_g$ (Eq. (2.2)):

$$m = \left(\frac{\partial \log(\eta)}{\partial (T_g/T)} \right)_{T=T_g} \quad (2.2)$$

A viscosidade é influenciada pela composição química do vidro. Por exemplo, ao comparar vidros com mesma composição nominal, o aumento no

teor de OH⁻ promove redução da viscosidade [37].

Vários modelos já foram propostos para descrever a dependência com a temperatura da viscosidade de equilíbrio¹ de fluidos “frágeis”. Na análise de dados de viscosidade de líquidos formadores de vidros óxidos os modelos mais empregados são: Vogel–Fulcher–Tammann–Hesse (VFTH) [38]–[40], Avramov–Milchev (AM) [35] e Mauro–Yue–Ellison–Gupta–Allan (MYEGA) [41]. As equações referentes a cada modelo são apresentadas nas Eqs. (2.3), (2.4) e (2.5), respectivamente. Os termos (η_∞), A, B, C, K, T_0 e α são constantes.

$$\log(\eta(T)) = \log(\eta_\infty) + \frac{A}{T - T_0} \quad (2.3)$$

$$\log(\eta(T)) = \log(\eta_\infty) + \left(\frac{B}{T}\right)^\alpha \quad (2.4)$$

$$\log(\eta(T)) = \log(\eta_\infty) + \frac{K}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right) \quad (2.5)$$

No modelo VFTH, Eq. (2.3), o parâmetro T_0 é a temperatura onde $\eta \rightarrow \infty$. Essa temperatura de divergência da viscosidade normalmente é associada a temperatura de Kauzmann², por prever desaparecimento da entropia configuracional, $S_c(T_0) = 0$, sendo $T_0 > 0$ K [41]. Devido à $\eta \rightarrow \infty$ conforme a temperatura se aproxima de T_0 , o modelo VFTH é considerado um limite superior para a viscosidade de equilíbrio em baixas temperaturas, abaixo de T_g . Já em altas temperaturas, próximas a T_m , esse modelo fornece os menores valores de viscosidade, resultando em um limite inferior para o parâmetro η_∞ .

Por sua vez, a consideração fundamental do modelo desenvolvido por Avramov e Milchev (Eq. (2.4)) é que o desarranjo estrutural leva a barreira energética para difusão com distribuição de probabilidade aleatória [35]. O parâmetro α da equação AM está diretamente relacionado a fragilidade [36]. Ao contrário do VFTH, o modelo AM não prediz uma temperatura de divergência para viscosidade e a extrapolação da curva em $T < T_g$ leva a menores valores de η , sendo considerado um limite inferior para viscosidade de equilíbrio em

¹ Viscosidade de equilíbrio é a medida quando $T = T_f$.

² Temperatura de Kauzmann é a temperatura em que a entropia do líquido e do cristal se igualam.

baixas temperaturas. Com relação ao parâmetro η_∞ , esse modelo se mostra como um limite superior. Esse comportamento é decorrente da divergência de S_c em altas temperaturas, prevista pelo modelo AM, resultando em valores elevados de η_∞ [41].

Dentre os modelos de viscosidade citados, o mais recente é o MYEGA (Eq. (2.5)), o qual faz uma relação entre termodinâmica (S_c) e cinética (η). De acordo com esse modelo, S_c se iguala a 0 apenas no zero absoluto, e apresenta um valor finito em altas temperaturas, levando a valores de η_∞ fisicamente coerentes, assim como melhor descrição do comportamento da viscosidade em baixas temperaturas [41].

2.1.3 Relaxação

O fenômeno de relaxação é importante para formação do vidro a partir do LSR, além de ser responsável pela estabilidade a longo prazo de produtos de vidro [42]. Próximo a T_g , o comportamento da relaxação de líquidos viscosos em função do tempo é comumente descrito por uma exponencial alongada, conhecida como equação de Kohlrausch [28]:

$$\varphi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_K} \right)^\beta \right], 0 < \beta \leq 1 \quad (2.6)$$

onde $\varphi(t)$ é o parâmetro de relaxação, τ_K o tempo característico de relaxação e β o parâmetro exponencial da equação de Kohlrausch. Na condição inicial, em que o sistema está totalmente não relaxado, $\varphi(t) = 1$, por sua vez, quando o sistema está 100% relaxado, $\varphi(t) = 0$. O tempo médio de relaxação estrutural (τ_R) está relacionado a τ_K por meio da Eq. (2.7), em que Γ é a função gama.

$$\tau_R = \tau_K \Gamma \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right) \quad (2.7)$$

O parâmetro β é influenciado pela temperatura, se aproximando de 1 em altas temperaturas, já para $\beta(T) \rightarrow \beta(T_g)$ seu valor é inferior a 1 [43]. Esse parâmetro é uma medida quantitativa da distribuição de tempos de relaxação [44]. Além da dependência com a temperatura, β é determinado pelo tipo de relaxação. Segundo Phillips [43], $\beta = 3/5$ quando ocorre relaxação molecular por meio de forças de curto alcance, por sua vez, se $\beta = 3/7$ a relaxação é dominada por forças de Coulomb de longo alcance. Potuzak, Welch e Mauro [45] confirmaram experimentalmente esses valores para o parâmetro β , além de mostrar que, em escala macroscópica, $\beta = 3/5$ corresponde a relaxação de tensões, já $\beta = 3/7$ é associado a relaxação estrutural.

O tempo de relaxação estrutural do LSR cresce continuamente com a redução de temperatura, se tornando da ordem de 10^2 s quando o sistema entra na faixa de transição vítrea, desde que não ocorra cristalização [33]. Assim, T_g é a temperatura em que τ_R é da mesma ordem que o tempo de observação [1]. Como em $T < T_g$ o tempo τ_R é longo, o vidro, apesar de termodinamicamente instável, pode ser considerado estável, pois suas propriedades não irão sofrer alterações dentro do intervalo de tempo comumente empregado em medidas experimentais [30].

Uma forma comumente usada para estimar o tempo τ_R é a partir da relação de Maxwell [1] (Eq. (2.8)) que relaciona a viscosidade (η) e o módulo de cisalhamento medido a uma frequência infinita (G_∞).

$$\tau_R = \tau_M = \eta/G_\infty \quad (2.8)$$

De acordo com pesquisas experimentais [44], [46] e por dinâmica molecular [47], os tempos calculados por meio da relação de Maxwell fornecem um limite inferior para o tempo de relaxação estrutural real. Experimentalmente, a relaxação estrutural pode ser inferida a partir da variação com o tempo de diferentes propriedades dos vidros, tais como densidade [44], índice de refração [46], T_g [24] e condutividade iônica [48].

2.2 CRISTALIZAÇÃO EM SISTEMAS FORMADORES DE VIDROS

O processo mais comum para obtenção de vidros consiste na fusão das matérias-primas seguido de resfriamento do líquido com taxa elevada o suficiente para prevenir a nucleação e o crescimento de cristais. A possibilidade de obtenção de vidros está relacionada a existência de barreiras cinética e termodinâmica para cristalização. Como os sistemas formadores de vidros silicatos tem viscosidade relativamente elevadas³, as taxas de cristalização são mensuráveis em escala de tempo experimental, permitindo estudo das cinéticas de nucleação e crescimento de cristais [49].

2.2.1 Força Motriz Termodinâmica

Na análise dos processos de nucleação e crescimento de cristais é importante conhecer a força motriz termodinâmica para cristalização (ΔG_v), determinada pela seguinte Eq. (2.9).

$$\Delta G_v(T)V_m = \Delta H - T\Delta S = \frac{\Delta H_m}{T_m}(T - T_m) + \int_T^{T_m} \Delta C_p dT' - T \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T'} dT' \quad (2.9)$$

onde: V_m é o volume molar; ΔH é a diferença de entalpia do líquido e do cristal; ΔS a diferença de entropia entre o líquido e o cristal; ΔH_m é a entalpia molar de fusão do cristal; T_m a temperatura de fusão; ΔC_p a diferença entre o calor específico molar do líquido ($C_{p,l}$) e do cristal ($C_{p,c}$), a pressão constante [50].

A Eq. (2.9) despreza a ocorrência de transformação de fases cristalinas, de forma que ΔC_p não apresenta descontinuidade no intervalo de temperatura analisado. A diferença entre a energia livre do cristal (G_c) e do líquido (G_l) por unidade de volume fornece ΔG_v . Como abaixo de T_m a fase termodinamicamente estável é a cristalina, ou seja, $G_c < G_l$, o valor de ΔG_v negativo indica que a

³ $\eta(T_g)$ é da ordem de 10^{12} Pa·s em vidros óxidos [1].

cristalização é o processo espontâneo nesse intervalo de temperatura. Quanto maior o valor absoluto de ΔG_v , menor será a tendência do sistema à formação de vidro.

Devido à dificuldade de encontrar dados experimentais de $C_{p,l}$ e $C_{p,c}$ para muitos sistemas formadores de vidros, é comum o uso de aproximações para o cálculo de ΔG_v . As mais usadas são as aproximações de Turnbull (Eq. (2.10)) [51] e Hoffman (Eq. (2.11)) [52], consideradas os limites superior e inferior, respectivamente, do valor experimental de ΔG_v .

$$\Delta G_v V_m = \Delta H_m \frac{(T - T_m)}{T_m} \quad (2.10)$$

$$\Delta G_v V_m = \Delta H_m \frac{(T - T_m)}{T_m} \frac{T}{T_m} \quad (2.11)$$

A aproximação de Turnbull [51] foi desenvolvida considerando ΔH e ΔS constantes com a temperatura ($\Delta C_p = 0$). Por sua vez, a aproximação de Hoffman foi derivada assumindo uma função linear para ΔH [52]. Ambas as equações fornecem uma boa aproximação para ΔG_v quando a temperatura está próxima a T_m , mas se desviam do valor real com o aumento do super-resfriamento.

2.2.2 Nucleação de Cristais

2.2.2.1 Nucleação Homogênea e Heterogênea

O processo de cristalização de um sistema formador de vidro é iniciado por flutuações localizadas, que resultam no surgimento de regiões cristalinas. Esse primeiro estágio da cristalização é denominado nucleação. Apenas regiões cristalinas maiores do que o tamanho crítico irão crescer, promovendo a cristalização do líquido [4].

Durante a formação de um núcleo esférico de raio r e isotrópico, em temperatura fixa, a variação de energia livre do sistema, $\Delta G(r)$, desconsiderando

a contribuição das tensões elásticas, é dada pela Eq. (2.12):

$$\Delta G(r) = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.12)$$

onde σ é a energia interfacial cristal-líquido e ΔG_v a força motriz termodinâmica por unidade de volume (definida em 3.2.1).

Para que ocorra nucleação deve ser superada a barreira termodinâmica (W^*) a qual é consequência do aumento da energia livre do sistema com a formação de núcleo crítico de raio r^* [49]. O raio crítico r^* é o raio a partir do qual a contribuição de ΔG_v , responsável por reduzir a energia livre do sistema, predomina em relação a σ , como representado na Figura 2.4, permitindo a formação de núcleos estáveis.

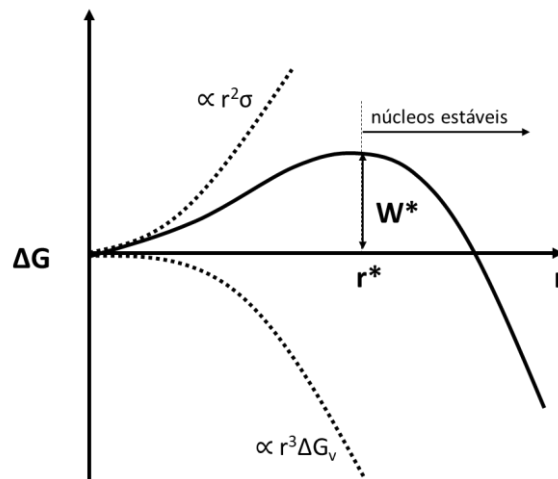


Figura 2.4 - Variação da energia livre em função do raio de um núcleo cristalino.

Matematicamente, r^* e W^* são determinados pela Eq. (2.13), já que seus valores correspondem ao máximo na curva $\Delta G(r)$.

$$\frac{d\Delta G(r)}{dr} = 0 \quad (2.13)$$

Assim, são obtidas as seguintes expressões para r^* e W^* :

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (2.14)$$

$$W^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (2.15)$$

Quando a nucleação ocorre com a mesma probabilidade em qualquer ponto da superfície ou volume, é denominada homogênea. Por sua vez, a nucleação heterogênea se inicia a partir de sítios preferenciais, como interfaces e impurezas, que reduzem W^* . [53]

2.2.2.2 Teoria Clássica de Nucleação

Dentre os modelos teóricos de nucleação, a Teoria Clássica de Nucleação, CNT (do inglês, *Classical Nucleation Theory*) é a mais usada para a descrição do processo de nucleação de uma nova fase [3]. A CNT foi formulada com base em estudo desenvolvido por Gibbs [54] para análise termodinâmica de sistemas heterogêneos, onde é suposto que duas fases homogêneas em equilíbrio são separadas por uma superfície matemática de espessura desprezível. Por meio das condições de equilíbrio propostas por Gibbs, as propriedades dos núcleos críticos são determinadas a partir das propriedades da fase ambiente.

De acordo com a CNT, a taxa de nucleação em regime estacionário (I_{st}) é proporcional a probabilidade termodinâmica de uma flutuação resultar na formação de um núcleo com raio superior ao raio crítico (r^*) [4], e é dada pela equação a seguir [7], [13], [49], [55]:

$$I_{st}(T) = \frac{D_1}{d_0^4} \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

onde D_1 é o coeficiente de difusão efetivo para nucleação de cristais e d_0 representa a distância de salto referente ao processo de difusão, a qual é da ordem do parâmetro de rede do cristal e pode ser calculado por: $d_0 \approx \sqrt[3]{V_m/N_A}$,

sendo N_A o número de Avogadro. Portanto, o termo pré-exponencial da Eq. (2.16) é determinado essencialmente pela barreira cinética para nucleação, já o segundo termo, $\exp(-W^*/k_B T)$, corresponde à barreira termodinâmica.

A força motriz termodinâmica e a energia interfacial são os principais parâmetros da CNT [23]. Usualmente é assumido que as propriedades termodinâmicas de estado dos núcleos são independentes do seu tamanho e são equivalentes às da fase macroscópica que está em desenvolvimento [49]. Assim, a energia interfacial cristal-líquido (σ) é estimada pelo valor relativo a interface plana (σ_∞), independentemente do tamanho do núcleo crítico (aproximação de capilaridade) [3].

O coeficiente de difusão D_l pode ser aproximado pelo coeficiente de difusão efetivo para escoamento viscoso ou assumindo que seja inversamente proporcional ao tempo de indução para nucleação. Outra alternativa para determinar D_l é a partir das taxas de crescimento de cristais. Esses diferentes coeficientes de difusão, sua correlação e as limitações do uso de cada um para estimar a barreira cinética de nucleação serão discutidos nas Seções 2.3 e 3.1.

Devido a competição entre a redução em W^* e o aumento na barreira cinética para nucleação com a redução de temperatura, há uma temperatura em que I_{st} é máxima. A taxa de nucleação homogênea máxima ($I_{m\acute{a}x}$) ocorre em temperatura ($T_{m\acute{a}x}$) próxima a T_g . Abyzov, Fokin e Zanotto [56] mostraram que em 34 silicatos que apresentam nucleação homogênea a diferença entre $T_{m\acute{a}x}$ e T_g fica entre -15 e $+35^\circ\text{C}$, indicando que $T_{m\acute{a}x} \approx T_g$ é uma boa estimativa. Além disso, $I_{m\acute{a}x}$ tende a cair com o aumento de T_{gr} , fazendo com que não seja detectável nucleação homogênea em vidros com $T_{gr} > 0,58$ [57]. Este comportamento é consequência de que com o aumento de T_{gr} a inibição cinética ocorre em maiores temperaturas, nas quais a força motriz termodinâmica para cristalização é baixa.

A aplicação da Eq. (2.16) na descrição de dados experimentais de nucleação homogênea em sistemas vítreos apresenta algumas limitações de caráter qualitativo e quantitativo. Esses problemas que implicam na não validade da CNT em determinadas condições serão descritos na Seção 3.2, bem como algumas hipóteses já propostas para explicação das falhas da teoria.

2.2.2.3 Interface Cristal-Líquido

Além de ser resultante de flutuações térmicas e estruturais na fase de origem, a nucleação homogênea é um fenômeno de superfície, pois o tamanho pequeno dos núcleos estáveis faz com que boa parte de seus átomos ou moléculas esteja na região interfacial [58]. Portanto, a interface cristal-líquido é fundamental na compreensão do processo de nucleação de cristais.

Conforme pode ser observado na Eq. (2.16), o valor de σ é importante ⁴ no cálculo teórico de I_{st} , pois pequenas alterações podem causar variações consideráveis na taxa de nucleação [59]. Conforme será descrito na Seção 4.2, o modelo usado para σ é essencial na melhoria do acordo entre a teoria e os dados experimentais.

Diferentemente do que é assumido na aplicação da CNT, as propriedades termodinâmicas do núcleo crítico não são equivalentes às da fase macroscópica que está em desenvolvimento, levando a diferenças nas propriedades de interface em relação à interface cristal-líquido plana [49]. Assim, na descrição das propriedades dos cristais de tamanho nanométrico, desenvolvidos do processo de nucleação, deve ser especificada a dependência de σ com os parâmetros de estado do núcleo [60].

Quando cristal e líquido são estruturalmente semelhantes, σ e ΔG_v diminuem, pois ambos são determinados pela diferença entre as propriedades de estado das duas fases. Assim, σ e ΔG_v são afetados por fatores estruturais. Como a queda em ΔG_v é acompanhada de redução em σ , os efeitos negativos na taxa de nucleação decorrentes da menor força motriz para cristalização são parcialmente compensados, já que $W^* \propto \sigma^3 / \Delta G_v^2$. [61]

A dependência de σ com a temperatura, correspondente a núcleos de tamanho $r = r^*$, é comumente obtida a partir do ajuste entre a taxa de nucleação medida e a teoria [62]. Devido à característica difusa da interface entre o núcleo crítico e o LSR, é esperado crescimento monotônico de σ com a temperatura [63]. Esse comportamento de $\sigma(T)$ também é justificado pela redução local de

⁴ Na Eq. (2.16) o parâmetro σ também está dentro do termo exponencial, pois $W^* \propto \sigma^3 / \Delta G_v^2$.

entropia do líquido causada pelo ordenamento próximo ao núcleo cristalino [49].

Porém, devido ao suposto “breakdown da CNT” em $T_{m\acute{a}x}$ (Seção 3.2), σ e, conseqüentemente, W^* (Eq. (2.15)) apresentam comportamento anômalo quando calculados a partir de dados experimentais de nucleação, conforme ilustrado na Figura 2.5 para o vidro $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ (LS_2). Portanto, a dependência de σ com a temperatura fornece outro método de análise se a CNT é consistente com as considerações feitas.

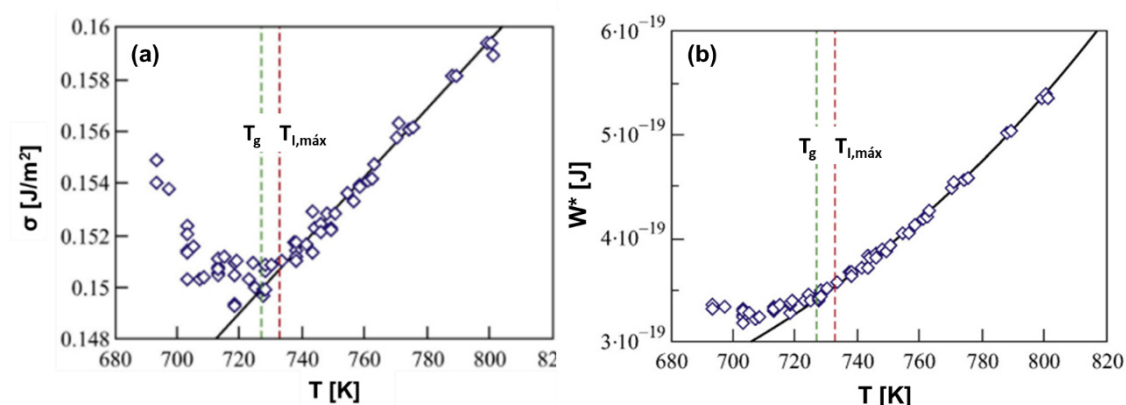


Figura 2.5 - Dependência com a temperatura da energia interfacial cristal-líquido (a) e barreira termodinâmica para nucleação (b), ambos obtidos a partir de um ajuste forçado para acordo entre os dados experimentais e a teoria para o vidro $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$. [64]

Em consequência da falta de métodos precisos para medida de σ , seu valor é estimado considerando-a como parâmetro de ajuste nas análises de nucleação, o que torna inviável a comparação direta das taxas de nucleação experimentais com cálculos teóricos [65]. Além disso, como σ não pode ser determinada experimentalmente com a precisão desejada para interpretação dos experimentos de nucleação, torna-se difícil avaliar a influência dos fatores estruturais de escala atômica no seu valor [61].

A dependência de σ com a temperatura pode ser apenas uma consequência do efeito da curvatura dos núcleos críticos [66], pois o seu tamanho varia com a temperatura. Para o caso limite, quando $T \rightarrow T_m$, o tamanho do núcleo crítico tende a infinito e $\sigma(T \rightarrow T_m)$ se aproxima da energia interfacial específica para coexistência de equilíbrio das fases líquida e cristalina em interface plana (σ_∞) [67].

2.2.2.4 Cinética de Nucleação de Cristais

A cinética de formação de núcleos cristalinos pode ser representada por meio das reações ilustradas na Figura 2.6. Nesta figura E_n é um núcleo constituído de n átomos ou moléculas, k_n^+ é a taxa de adição das unidades estruturais a um núcleo E_n e k_n^- a taxa de remoção das unidades estruturais de um núcleo de tamanho E_n .

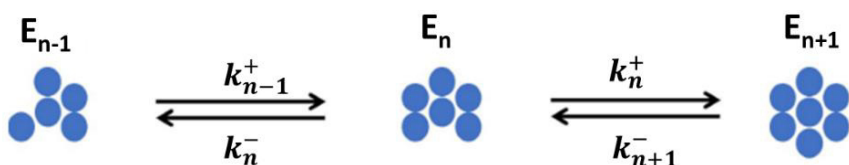


Figura 2.6 - Representação esquemática das reações que controlam o tamanho dos núcleos cristalinos. Adaptado de [23].

Portanto, a variação com o tempo da densidade numérica de núcleos de tamanho n , $N_n(t)$, é determinada pela Eq. (2.17) [4]. Partindo desse modelo cinético, a taxa de nucleação dependente do tempo de núcleos com $n \propto r^3$ é dada pela Eq. (2.18), pois apenas os núcleos maiores do que n irão contribuir em $I_n(t)$.

$$\frac{dN_n(t)}{dt} = k_{n-1}^+ E_{n-1} + k_{n+1}^- E_{n+1} - (k_n^- E_n + k_n^+ E_n) \quad (2.17)$$

$$I_n(t) = k_n^+ E_n - k_{n+1}^- E_{n+1} \quad (2.18)$$

A cinética de nucleação em vidros silicatos é sensível a composição química e pequenas variações no teor de OH^- . Variações de composição influenciam na energia interfacial cristal-líquido, resultando em mudança em $I(T)$ [68]. Em vidros do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ com composição próxima a estequiométrica $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$), por exemplo, o aumento do percentual de Na_2O reduz as barreiras cinética e termodinâmica de nucleação resultando em aumento de $I(T)$ [69]. Além disso, as taxa de nucleação e crescimento de cristais tendem a aumentar com o teor de OH^- , devido a redução da barreira cinética [37], [70].

Como a fração volumétrica dos núcleos estáveis é pequena, normalmente

abaixo do limite de detecção dos métodos experimentais, é difícil a observação direta da cinética de nucleação [71]. Assim, para determinação da densidade numérica de núcleos estáveis por volume (N_v) é frequente o uso do método Tammann, no qual a amostra é inicialmente submetida a nucleação em temperatura T_N e, em seguida, os cristais são desenvolvidos em $T_d > T_N$, até tamanho visível por microscopia ótica ou microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa técnica de tratamento térmico em dois estágios é mais conveniente quando há pequena sobreposição das curvas de nucleação e crescimento de cristais. Em sistemas com grande sobreposição dessas curvas é possível o uso do tratamento em único estágio a T_N . [66]

A taxa de nucleação de cristais, definida como o número de núcleos com tamanho superior ao crítico formados por unidade de volume, por unidade de tempo, é obtida a partir da derivada temporal da curva $N_v(t)$, em temperatura fixa:

$$I(T_N, t) = \frac{\partial N_v(T_N, T_d, t)}{\partial t} \quad (2.19)$$

A Figura 2.7 apresenta esquematicamente a diferença entre as curvas de N_v em função do tempo de nucleação após tratamento térmico em um e dois estágios. Nessa curva nota-se que nos estágios iniciais do tratamento em T_N a taxa $I(T_N, t)$ cresce com o tempo, até atingir o estado estacionário, onde a dependência de N_v com o tempo se torna linear, resultando em $I(T_N, t) = I_{st}(T_N)$. O comportamento transiente da nucleação é uma consequência da evolução da distribuição inicial de núcleos cristalinos até a distribuição estacionária referente a uma dada T_N , quando é atingida a taxa de nucleação independente do tempo. Esse efeito dependente do tempo é melhor observado em baixas temperaturas ($T \leq T_g$), em que os processos cinéticos são mais lentos [63].

Quando utilizado o método Tammann, núcleos com $r > r^*(T_d)$ tem maior probabilidade de crescer até tamanho detectável no segundo estágio do tratamento térmico. Isso faz com que a curva N_v vs. t seja deslocada por determinado tempo dependente da velocidade de crescimento em T_N , $U(T_N)$, superestimando o tempo de indução real para nucleação, apesar de fornecer os valores corretos de I_{st} [49]. Portanto, a curva $N_v(t)$ obtida por esse método

apresenta dois tempos característicos: t_0 , que corresponde ao tempo necessário para um núcleo de tamanho $r^*(T_N)$ crescer até $r^*(T_d)$ em T_N (Eq. (2.20), onde $U(T_N, r)$ é a velocidade de crescimento de um núcleo de raio r em T_N), e $t_{ind}(T_N, T_d)$, definido como tempo de indução experimental, obtido pela extrapolação da curva $N_v(t)$ na região estacionária até o eixo horizontal [4]. O tempo de indução experimental que seria obtido em tratamento de um estágio, $t_{ind}(T_N)$, pode ser estimado subtraindo de $t_{ind}(T_N, T_d)$ o tempo $t_0(T_N, T_d)$ [21].

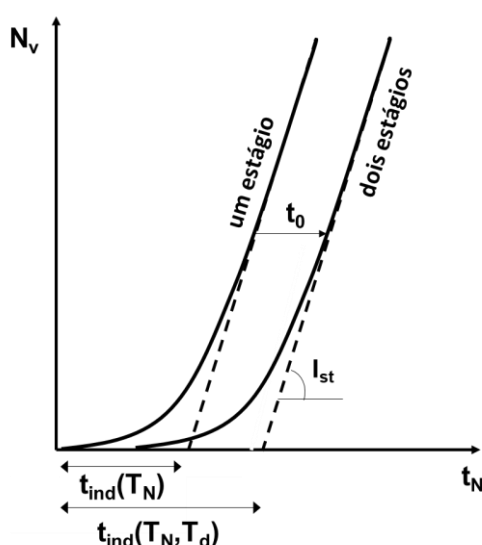


Figura 2.7 - Densidade numérica de cristais em função do tempo de nucleação, para tratamento térmico em um e dois estágios.

$$t_0(T_N, T_d) = \int_{r^*(T_N)}^{r^*(T_d)} \frac{dr}{U(T_N, r)} \quad (2.20)$$

Outra medida característica do processo de nucleação é τ , um tempo de indução intrínseco do processo, que indica o tempo necessário para atingir o regime de nucleação estacionária de núcleos críticos [72], ou seja, está relacionado ao tempo em que nucleação é transiente. O tempo τ é inversamente proporcional a k_n^+ , sendo, portanto, sensível ao mecanismo de ligação das unidades estruturais do LSR ao núcleo cristalino [73]. Dessa forma, como a mobilidade das unidades estruturais tende a aumentar com a temperatura, o período de nucleação transiente é curto em altas temperaturas, $T > T_g$,

resultando em um comportamento aproximadamente linear de N_v vs. t durante todo intervalo de tempo analisado.

Os dados experimentais de nucleação em função do tempo, quando há presença de nucleação transiente, são frequentemente descritos por meio das equações de Kashchiev (KS) ou de Shneidman (SH). A equação KS permite estimar I_{st} e τ a partir de um modelo desenvolvido considerando uma distribuição prévia de tamanho de núcleos (N_0). Para o caso limite em que $N_0 \rightarrow 0$ [74]:

$$N_v(t) = I_{st} \left[t - \frac{1}{6} \pi^2 \tau_{KS} - 2\tau_{KS} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(-\frac{n^2 t}{\tau_{KS}} \right) \right] \quad (2.21)$$

$$N_{as}(t) = I_{st} \left(t - \frac{1}{6} \pi^2 \tau_{KS} \right) \quad (2.22)$$

onde N_{as} é número de núcleos na assíntota representada na Figura 2.7, paralela à região linear da curva $N_v(t)$. Assim, de acordo com a equação de KS, τ_{KS} e t_{ind} estão relacionados da seguinte forma:

$$\tau_{KS} = \frac{6}{\pi^2} t_{ind}^{KS} \quad (2.23)$$

A principal limitação na análise de dados experimentais de nucleação transiente com a equação KS é que sua formulação considera apenas o tratamento térmico em T_N , desprezando o deslocamento de tempo associado ao método de Tammann (tratamento térmico em dois estágios). Logo, essa equação, em sua forma original, não pode ser usada para análise quantitativa das curvas $N_v(t)$ [75]. A fim de permitir a avaliação de dados experimentais, Kashchiev propôs uma modificação para a Eq. (2.21), onde o tempo t é substituído por $(t - t_0)$ [73] na Eq. (2.24), a qual é válida apenas quando $t > t_0$

$$N_v(t) = I_{st} \left[(t - t_0) - \frac{1}{6} \pi^2 \tau_{KS} - 2\tau_{KS} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(-\frac{n^2 (t - t_0)}{\tau_{KS}} \right) \right] \quad (2.24)$$

Apesar da adaptação do modelo de Kashchiev para o tratamento térmico em dois estágios [73], a dificuldade na estimativa de t_0 por meio de medidas experimentais faz com que a Eq. (2.24) seja indicada apenas para análise quantitativa de I_{st} . Além de depender do segundo estágio de tratamento térmico, t_0 e, conseqüentemente, t_{ind} e τ_{KS} são influenciados pela taxa de aquecimento entre T_N e T_d , a qual raramente é reportada na literatura [75]. Dessa forma, para uma análise precisa dos dados experimentais de nucleação deve ser considerada toda a história térmica.

Por sua vez, além dos parâmetros τ e I_{st} , o modelo de SH (Eq. (2.25)) utiliza o parâmetro t_i , denominado tempo de incubação, o qual depende do tamanho do núcleo e da velocidade de crescimento em T_d . Durante o período em que $t < t_i$, a taxa de nucleação é aproximadamente nula [76].

$$N_v(t) = \tau_{SH} I_{st} E_1 \left\{ \exp \left[-\frac{t-t_i(r)}{\tau_{SH}} \right] \right\} \quad (2.25)$$

onde E_1 é a função exponencial integral.

Pela equação de SH, τ_{SH} , t_i e t_{ind} estão relacionados pela Eq. (2.26), em que γ é a constante de Euler–Mascheroni ($\gamma = 0,57721\dots$).

$$t_{ind}^{SH} = t_i + \gamma \tau_{SH} \quad (2.26)$$

A relação entre os tempos t_{ind}^{SH} e τ_{SH} , assumindo que a adição das unidades estruturais do LSR ao núcleo ocorre de forma aleatória [76], é dada por:

$$\frac{t_{ind}^{SH}(R)}{\tau_{SH}} = R - 2 + \ln(R - 1) + \ln \frac{6W^*}{k_B T} + \gamma \quad (2.27)$$

Na expressão acima R é a razão entre r/r^* , onde r é o menor raio detectável, para tratamento térmico em um estágio, ou o raio crítico em T_d quando empregado o método Tammann [77].

Como t_i está relacionado às condições experimentais, tais como T_d e a taxa de aquecimento até T_d , o modelo de SH inclui o efeito do deslocamento da curva $N_v(t)$ no tratamento térmico em dois estágios e fornece valores de τ_{SH} quase independentes das condições experimentais, quando mantida a T_N [75]. Esse modelo, portanto, fornece melhor análise quantitativa da nucleação transiente, se corretamente empregado. Entretanto, a falta de dados termodinâmicos para determinação precisa de W^* e r^* também leva a limitações no emprego da equação de SH para determinação de t_{ind} .

2.2.3 Crescimento de Cristais

Para determinação da fração cristalizada é essencial conhecer os fatores que influenciam a cinética de crescimento [63]. Em vidros estequiométricos, que apresentam cristalização isoquímica, não é necessária difusão de longo alcance para crescimento de cristais. Portanto, é suposto que o rearranjo interfacial seja responsável pelo processo de crescimento.

Os modelos padrão utilizados para descrever o mecanismo de crescimento de cristais, assumindo controle pela interface, são: “normal”, “discordância em hélice” (SD, do inglês *screw dislocation*) e “nucleação superficial 2D” [78], [79]. Os três modelos pressupõem que o calor latente liberado durante o processo não altera a temperatura da interface líquido-cristal. Essa hipótese é válida, pois apesar de a cristalização ser exotérmica, na análise dos mecanismos de difusão, a correção da temperatura da interface tem pouca influência em temperaturas bem abaixo da temperatura de máxima velocidade de crescimento (U_{max}), $T_{U,max}$ [80].

No modelo de crescimento “normal” é assumido que a interface é rugosa em escala atômica, de modo que átomos ou moléculas podem ser adicionados ou removidos de qualquer sítio da interface cristal-líquido. Por sua vez, no modelo SD a interface é considerada lisa, mas imperfeita em nível atômico, com sítios de crescimento preferenciais originados por discordâncias em espiral que intersectam a interface. O modelo de “nucleação superficial” supõe que a

interface cristal-líquido é atômicamente lisa e sem defeitos, permitindo crescimento pela formação de núcleos bidimensionais sobre os cristais primários. [81]

A velocidade de crescimento de cristais (U) para os modelos “normal” e “SD” [82], [83], os mais comuns em vidros óxidos, é dada pela Eq. (2.28):

$$U(T) = f_U \frac{D_U}{d_0} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \right] \quad (2.28)$$

onde f_U é a fração de sítios de crescimento preferenciais, D_U é o coeficiente de difusão efetivo para crescimento de cristais e ΔG a força motriz termodinâmica molar para cristalização ($\Delta G = \Delta G_v(T)V_m$).

Como no modelo “normal” todos os sítios da interface têm a mesma probabilidade para adesão de átomos, $f_U \approx 1$. Já no modelo “SD”, f_U é função do super-resfriamento ($T_m - T$) e pode ser aproximado por [78]:

$$f_U = \frac{d_0 \Delta G}{4\pi\sigma V_m} \approx \frac{T_m - T}{2\pi T_m} \quad (2.29)$$

Uma abordagem utilizada para prever o tipo de crescimento em sistemas formadores de vidros é o modelo de Jackson para interface. De acordo com esse modelo, materiais com $\Delta S_m/R < 2$ apresentam interface rugosa, resultando em crescimento de cristais segundo o modelo “normal”. Nos casos em que a entropia de fusão é elevada ($\Delta S_m/R > 4$) a interface apresentará algumas faces mais lisas e outras mais rugosas, resultando em crescimento segundo os modelos “nucleação superficial” ou “SD”. [84]

Em geral, o mecanismo é avaliado em temperaturas próximas a T_m ou um pouco acima T_g , por ser a região em que as taxas de crescimento de cristais podem ser facilmente medidas [79]. O ajuste dos dados experimentais de $U(T)$ possibilita a análise do melhor modelo de crescimento. Contudo, a forma mais recomendada de avaliar o mecanismo de crescimento é por meio da dependência com a temperatura da velocidade de crescimento reduzida (U_R) em baixos super-resfriamentos, em temperaturas próximas à $T_{U,máx}$, Eq. (2.30) [21].

$$U_R(T) = \frac{U(T)\eta}{1 - \exp(\Delta G/RT)} \quad (2.30)$$

A temperatura $T_{U,m\acute{a}x}$ é pr3xima a T_m , sendo portanto superior à temperatura de máxima taxa de nucleação ($T_{m\acute{a}x} \approx T_g$). Assim, na maioria dos sistemas formadores de vidros é pequeno o intervalo de temperaturas em que as curvas $I_{st}(T)$ e $U(T)$ tem sobreposição significativa, ou seja, em escala de tempo experimental $I_{st}(T)$ é desprezível em temperaturas próximas a $T_{U,m\acute{a}x}$.

O processo de crescimento também apresenta um período de indução (t_{ind}^U). O valor de t_{ind}^U pode ser aproximado pela soma do tempo requerido para formação de número suficiente de núcleos críticos para serem detectados em estágio de crescimento avançado e o tempo para atingir velocidade de crescimento de cristais constante. Normalmente os tempos de indução referentes a nucleação são inferiores ao medido no processo de crescimento, podendo ter discrepância de uma ordem de magnitude. Essa diferença indica desvios de estrutura ou de composição das propriedades do núcleo crítico em relação a fase estável em desenvolvimento. [85]

2.2.4 Cristalização Total

Os processos de nucleação e crescimento de cristais, embora apresentem cinética distinta, ocorrem simultaneamente e determinam a cinética de cristalização total do material. A temperatura onde ocorre a taxa máxima de cristalização localiza-se entre as temperaturas de máxima I_{st} e U .

Uma forma de avaliar a cinética de transformação de fases em vidros é por meio da equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). A equação JMAK permite o cálculo da fração volumétrica cristalizada (α) em função do tempo, se conhecidas I_{st} e U , em condições isotérmicas. Essa equação é representada da seguinte forma [86]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t U(t) dt \right]^3 dt' \right] \quad (2.31)$$

em que o termo g é o fator de forma, o qual assume o valor de $4\pi/3$ para cristais esféricos. O desenvolvimento da equação JMAK supõe que o sistema tem tamanho infinito, a nucleação é uniforme e o crescimento cessa nos pontos onde os cristais colidem [87].

Quando ocorre nucleação homogênea no volume, se I e U forem constantes durante o processo de transformação, $\alpha(t)$ é dado pela Eq. (2.32). Para nucleação heterogênea no volume, com crescimento a partir de número fixo de núcleos por unidade de volume (N_v), $\alpha(t)$ é calculado a partir da Eq. (2.33).

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left(-g \frac{I_{st} U^3 t^4}{4} \right) \quad (2.32)$$

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-g N_v U^3 t^3) \quad (2.33)$$

As equações acima representam situações limite da teoria JMAK. Para casos gerais, considerando apenas a nucleação estacionária, a fração volumétrica cristalizada é representada pela Eq. (2.34) [88].

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.34)$$

onde k é uma constante e n é o parâmetro de Avrami, o qual permite avaliar o mecanismo de cristalização. Por exemplo, se a taxa I_{st} for constante e o controle do crescimento de cristais é pela interface, $n = 4$; caso o controle do crescimento seja por difusão, quando os cristais em desenvolvimento apresentam composição diferente do vidro, então $n = 2,5$ [88], [89].

2.3 PROCESSOS DIFUSIONAIS

A cinética de nucleação e crescimento de cristais é determinada por equações essencialmente definidas em função da difusão e energia de ativação para difusão [60], além da força motriz termodinâmica para cristalização. Portanto, a estabilidade de um vidro está relacionada a processos difusionais, que são responsáveis por evitar a cristalização, termodinamicamente favorável.

A seguir serão descritos os processos de difusão responsáveis pelo escoamento viscoso, nucleação e crescimento de cristais, bem como a relação entre os coeficientes de difusão efetivos para cada processo. Para análise correta da cristalização em vidros é importante que sejam conhecidas as temperaturas de desacoplamento entre esses coeficientes (Seção 3.1), cujo efeito deve ser contabilizado na formulação de equações de nucleação e crescimento [90].

2.3.1 Difusão para Escoamento Viscoso

Uma das propriedades mais importantes de líquidos formadores de vidros é a viscosidade. Contudo, a falta de conhecimento das unidades que participam do escoamento viscoso, da forma como a estrutura do líquido muda com a temperatura e qual a influência das mudanças estruturais nas unidades responsáveis pelo escoamento viscoso dificultam sua análise teórica. Em determinados intervalos de temperatura é suposto que essas unidades têm tamanho fixo, resultando em fluido com comportamento molecular. [21]

O cálculo do coeficiente de difusão efetivo para escoamento viscoso (D_{η}) pode ser feito por meio da equação de Stokes-Einstein, $D_{\eta,SE}$ (Eq. (2.35)), desenvolvida com base nas equações de Navier-Stokes para escoamento de fluidos incompressíveis e na teoria do movimento browniano [91], [92]. Outra equação semelhante que relaciona D_{η} com a viscosidade do fluido é a equação de Eyring, $D_{\eta,E}$ (Eq. (2.36)), que considera fluxo de moléculas de tamanho semelhante às partículas do fluido [93].

$$D_{\eta,SE} = \frac{k_B T}{3\pi d_0 \eta} \quad (2.35)$$

$$D_{\eta,E} = \frac{k_B T}{d_0 \eta} \quad (2.36)$$

2.3.2 Difusão para Crescimento de Cristais

Para avaliar a cinética de crescimento de cristais deve ser conhecida a força motriz termodinâmica e a energia livre de ativação para difusão através da interface cristal-líquido, que define o coeficiente de difusão efetivo para o crescimento de cristais [78]. Contudo, na prática, apenas a barreira cinética é relevante neste processo, principalmente em elevados super-resfriamentos, em que o fator exponencial da Eq. (2.28) é próximo de zero [24]. Assim, a mobilidade das “unidades estruturais” é um fator de extrema importância para análise do processo de crescimento [94]. A espécie que se difunde mais lentamente será determinante para a cinética de crescimento. Dessa forma, como os coeficientes de difusão Si e O são menores, comparados aos demais elementos comumente presentes nos vidros silicatos estequiométricos, como Na, Ca, Li e Ba, a mobilidade do Si e O irá definir a velocidade de crescimento (U), resultando em U semelhantes para diferentes vidros se medidas à mesma viscosidade [95].

Quando a cristalização é estequiométrica é suposto que o crescimento de cristais seja governado pela difusão de curto alcance através da interface cristal-líquido. Devido à dificuldade de medir experimentalmente a taxa de difusão na interface, em análises teóricas da cinética de crescimento de cristais geralmente é assumido que o transporte das “unidades estruturais” é determinado pelo coeficiente de difusão efetivo para escoamento viscoso (Seção 2.3.1) [96]. Contudo, a difusividade D_U , assumindo crescimento de acordo com modelos “normal” ou “SD”, pode ser calculada pela Eq. (2.37) se conhecida $U(T)$ em um intervalo de temperatura suficiente para ajuste dos dados pela teoria [84].

$$D_U = \frac{d_0 U(T)}{f_U} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (2.37)$$

2.3.3 Difusão para Nucleação de Cristais

A energia de ativação para transferência das unidades estruturais do líquido para o núcleo crítico, também denominada barreira cinética para nucleação, é um dos principais parâmetros cinéticos que determinam a nucleação de cristais. Esse processo de transferência ocorre pela difusão através da interface cristal-líquido, um processo termicamente ativado [21]. Devido à dificuldade de medir o coeficiente de difusão efetivo para nucleação de cristais (D_I), por não ser conhecida a espécie que controla a difusão no sistema, geralmente é suposto que a viscosidade controla a difusão ($D_I \approx D_\eta$) [56].

Outro método utilizado para mensurar a difusividade relacionada a nucleação de cristais é por meio do tempo de indução intrínseco de nucleação (τ), D_τ , pois o período transiente da nucleação está relacionado a difusão. Como os tempos t_{ind} e τ são essencialmente determinados pela mobilidade atômica [63], são considerados uma medida indireta do coeficiente de difusão efetivo para nucleação. A equação a seguir fornece a relação entre τ e D_τ [16]:

$$D_\tau = \frac{16}{3} \frac{k_B T \sigma}{\Delta G_V^2 d_0^2 \tau} \quad (2.38)$$

Outra forma de estimar D_I é a partir de dados experimentais de $U(T)$ [19], [20], assumindo assim que os processos de nucleação e crescimento de cristais são controlados pela mesma barreira cinética ($D_I = D_U$).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RELAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DIFUSIONAIS PARA ESCOAMENTO VISCOSO E CRISTALIZAÇÃO

As “unidades estruturais” que controlam os processos dinâmicos envolvidos na nucleação, crescimento de cristais e escoamento viscoso podem ser íons individuais formadores de rede, cátions modificadores de rede ou unidades complexas, envolvendo tetraedros de SiO_4^{4-} [97]. O conhecimento da unidade responsável por cada um desses processos é fundamental para a definição do mecanismo difusional e a determinação do valor real dos coeficientes D_l , D_U e D_η . Contudo, limitações experimentais para medida direta da mobilidade das “unidades estruturais” fazem com que essa questão ainda seja um ponto em aberto na ciência dos vidros.

Apesar de a aproximação $D_U = D_\eta$ ser largamente usada para todos os sistemas formadores de vidros, quando empregados os modelos de crescimento clássicos “normal”, “SD” e “2D” (Seção 2.2.3), Nascimento e Zanotto [81] mostraram que a viscosidade não descreve a barreira cinética para crescimento de cristais em vidros frágeis em temperaturas próximas a T_g , onde a viscosidade é alta ($\sim 10^{12}$ Pa·s). A temperatura de desacoplamento relativa ao coeficiente de difusão efetivo para crescimento de cristais ($T_{U,d}$) na qual há mudança no mecanismo de difusão, ocorre em torno de $1,1-1,2.T_g$ [21], [81], [98]. Em temperaturas inferiores a $T_{U,d}$ os modelos de crescimento clássicos apresentam divergência em relação aos dados experimentais de $U(T)$, que passam a apresentar comportamento Arrheniano.

Entre os possíveis fatores para o desacoplamento entre D_U e D_η está o fato de que D_U se refere a processos na interface cristal-líquido, já D_η é correspondente ao transporte de matéria no interior do líquido. A hipótese de que o processo de crescimento é controlado pela difusividade no volume ($D_U \approx D_\eta$) é mais provável em sistemas nos quais as fases cristalinas formadas têm composição muito diferente do vidro de origem, tornando necessária difusão de longo alcance das “unidades estruturais”. A origem desse desacoplamento

também é associada a heterogeneidades dinâmicas, que apresentam diferentes tempos de relaxação. [21]

Em $T > T_{U,d}$ é esperado que as mesmas espécies controlam os fenômenos de transporte que governam a cristalização e o escoamento viscoso [21], contudo, é importante o conhecimento da unidade em difusão que controla esses processos também em temperaturas abaixo de $T_{U,d}$, já que D_U é diretamente proporcional a mobilidade dessas unidades [94]. De acordo com a análise feita em [21], onde a difusividade dos íons Li^+ , O^{2-} e Si^{4+} no vidro LS_2 medida experimentalmente foi comparada com a estimada por dinâmica molecular, abaixo de $T_{U,d}$ os íons Li^+ se difundem mais rapidamente do que D_U e D_η . Em estudo semelhante feito para o $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ [97], foi suposto que acima de $T_{U,d}$ o crescimento de cristais e a viscosidade são controlados pelas mesmas unidade, já em baixas temperaturas a natureza das unidades em difusão que controlam esses dois processos é diferente, sendo espécies mais lentas do que os íons Pb^{2+} e Si^{4+} .

Contudo, um modelo recentemente proposto por Martin, Hillis e Hou [99], denominado *Transition Zone Theory* (TZT), não apresenta desacoplamento com os dados experimentais de $U(T)$, mesmo em elevados superesfriamentos. Ao contrário dos modelos clássicos, o TZT não inclui considerações relacionadas ao escoamento viscoso e adição/remoção de partículas na interface cristal-líquido para descrever o crescimento de cristais, mas se baseia no conceito de que a cristalização ocorre em um conjunto. Com este modelo TZT os autores sugerem que não há relação entre os processos de escoamento viscoso e crescimento de cristais, eliminando assim a hipótese de desacoplamento entre D_U e D_η .

Também há evidências de desacoplamento entre a difusão no volume e na superfície de vidros silicatos. Segundo Yuritsyn, Abyzov e Fokin [95] quando D_U é calculado a partir de crescimento de cristais na superfície a temperatura $T_{U,d}$ é superior a obtida quando é considerado crescimento no volume do vidro $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$). A comparação entre as taxas $U(T)$ no volume e superfície em outros vidros silicatos pode corroborar com as conclusões obtidas para o $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$.

Além disso, alguns autores sugerem que ocorra um desacoplamento entre os coeficientes de difusão D_η e D_τ (calculado pelo tempo de indução intrínseco da nucleação, τ) em temperaturas próximas a T_g ($T_{l,d}$) [7], [21], [22], resultando em divergência entre os valores de $I_{st}(T)$ calculados considerando D_l (que controla a nucleação) governado por τ e os calculados assumindo $D_l = D_\eta$. Essa discrepância entre o coeficiente de difusão avaliado pela viscosidade e pelos resultados experimentais de τ sugere que diferentes modos de difusão sejam responsáveis pela cristalização e escoamento viscoso [100]. Contudo, Fokin et al. [24] verificaram para um vidro silicato que o coeficiente de difusão calculado pelo tempo de indução para nucleação se aproxima de D_η mesmo em temperaturas abaixo de T_g .

Apesar de os coeficientes de difusão D_τ e D_U serem associados à transferência de matéria na interface cristal-líquido, muitos autores [16], [24], [101] supõe que seus valores sejam diferentes, bem como as temperaturas $T_{l,d}$ e $T_{U,d}$. Em baixas temperaturas, D_U é superior a D_τ , indicando que a velocidade de crescimento de nanocristais é menor que a de macrocristais [24]. Essa diferença pode ser devido às interfaces dos núcleos críticos serem mais difusas do que a de cristais maiores, empregados na medida de $U(T)$, levando a velocidade de difusão das “unidades estruturais” através da interface cristal-líquido dependente do tamanho do núcleo em desenvolvimento [101]. A discrepância entre D_U e D_τ também pode ser consequência da diferença entre a composição dos núcleos críticos e dos macrocristais [16].

Por sua vez, Van Hoesen et al. [23] ao avaliarem a cristalização do vidro estequiométrico $BaO \cdot 2SiO_2$ (BS_2) observaram que ocorre divergência entre D_η e D_τ , porém este se aproxima de D_U , ao contrário de outras pesquisas que sugerem que $D_U > D_\tau$ na faixa de temperatura em que a nucleação é medida. Portanto, esses diferentes resultados levantam questionamentos sobre a dependência com a temperatura dos coeficientes de difusão associados ao escoamento viscoso e a cristalização em vidros silicatos.

Tanto a viscosidade quanto o tempo de indução intrínseco de nucleação são usados para calcular a barreira cinética de nucleação na equação da CNT. Contudo, o uso de diferentes propriedades pode levar a conclusões distintas com

relação a capacidade preditiva da CNT (Seção 3.2). Assim, é essencial que seja verificada a correlação entre os coeficientes D_η e D_τ . Se confirmado que a aproximação $D_\eta \approx D_\tau$ é válida em todo intervalo de temperatura, o uso da viscosidade seria a melhor alternativa, pois é uma propriedade que pode ser medida diretamente, ao contrário de τ que é obtido a partir dos modelos de nucleação (Seção 2.2.2.4) e é influenciado pelo tratamento térmico em dois estágios, o que dificulta a determinação do real valor de τ . Outra forte limitação no cálculo da difusividade a partir de τ é a influência do processo de relaxação estrutural, principalmente em temperaturas abaixo de T_g [17], [18] onde ambas são mensuráveis.

Alternativamente, a barreira cinética de nucleação pode ser estimada por meio das taxas de crescimento de cristais. Do ponto de vista teórico, essa aproximação é fundamentada pelo fato de que a nucleação e crescimento de cristais em vidros estequiométricos é controlada pela transferência de massa através da interface cristal-líquido [21], [78], já o escoamento viscoso é um processo que ocorre no volume. Em estudos em vidros metálicos [19] e orgânicos [20] foi verificado que a CNT descreve bem as taxas de nucleação quando a barreira cinética de nucleação é medida por D_U . Recentemente, a aproximação $D_I \approx D_U$ foi utilizada para análise da cinética de nucleação no vidro LS_2 em [18], onde foi demonstrado que as taxas de nucleação medidas tendem a se aproximar da curva $I_{st}(T)$ prevista quando a difusividade é calculada por $U(T)$.

3.2 VALIDADE DA TEORIA CLÁSSICA DE NUCLEAÇÃO

A Eq. (2.16) é a forma comum da CNT utilizada para avaliar a cinética de nucleação de cristais em vidros. Essa equação fornece $I_{st}(T)$ semelhante a obtida experimentalmente dentro da maior parte do intervalo de temperatura. Contudo, sua forma original não permite definir quantitativamente os valores de I_{st} .

Zanotto e James [5] verificaram que a discrepância entre o valor experimental de I_{st} e o previsto pela teoria chega a 30 ordens de magnitude

quando a viscosidade é utilizada para calcular D_l e é empregado um valor médio para σ , resultante de um ajuste linear. Essa discrepância entre os valores de I_{st} obtidos experimentalmente e os calculados pela teoria é uma das supostas falhas da CNT. Para permitir o acordo entre a ordem de grandeza dos valores experimentais e teóricos, James [12] propôs que σ varia com a temperatura ($\sigma = \sigma(T)$). Por sua vez, Manrich e Zanotto [6] desenvolveram algumas adaptações da CNT, considerando σ em função do tamanho do núcleo ($\sigma = \sigma(r)$), o que melhorou a estimativa da magnitude da $I_{st}(T)$ para vidros silicatos estequiométricos. A redução de temperatura promove aumento no valor absoluto de ΔG_v , resultando em redução no raio de curvatura do núcleo crítico e queda na energia de superfície núcleo-líquido [7], de modo que há correlação entre a dependência de σ com o raio de curvatura e a temperatura.

Previsões por dinâmica molecular em líquidos super-resfriados Lennard-Jones [65], BaS [102] e $Ni_{50}Ti_{50}$ [103] fornecem evidências adicionais da validade da CNT na previsão da ordem de grandeza de I_{st} . Esses estudos possibilitam boa descrição da ordem de magnitude das taxas de nucleação pela CNT utilizando parâmetros físicos, como o coeficiente de difusão, obtidos diretamente por simulação computacional, ao invés de empregar valores calculados por aproximações a partir de dados experimentais.

A segunda falha da CNT, conhecida como “*breakdown* da CNT”, consiste na suposta incapacidade dessa teoria em prever a dependência com a temperatura de I_{st} em temperaturas inferiores a $T_{m\acute{a}x}$. A expressão da CNT, considerando a difusão efetiva para nucleação definida por η , pode ser escrita da seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{I_{st}\eta}{\sqrt{T}}\right) = \ln\left(\frac{\sqrt{k_B}\sigma}{d_0^5}\right) - \frac{16\pi\sigma^3}{3k_B} \frac{1}{T\Delta G_v^2} \quad (3.1)$$

Assim, considerando σ constante, é possível construir um gráfico $\ln(I_{st}\eta/\sqrt{T})$ vs. $1/(T\Delta G_v^2)$ a partir dos dados experimentais (Figura 3.1)⁵. Esse é

⁵ Um gráfico $\ln(I_{st}\eta/T)$ vs. $1/(T\Delta G_v^2)$ também deve ter comportamento linear se a CNT for válida dentro das considerações feitas.

um dos métodos usados para avaliar se a teoria descreve bem $I_{st}(T)$. Uma equação semelhante a Eq. (3.1) é originada quando assumido que a barreira cinética de nucleação é determinada por τ ou U . Caso a CNT seja válida em todo intervalo de temperatura deve ser possível o ajuste linear.

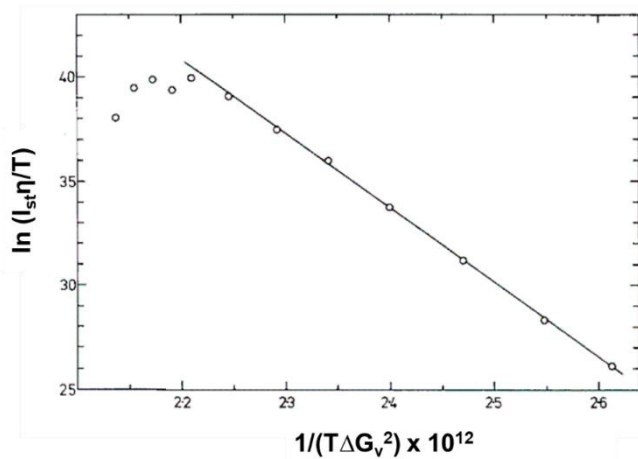


Figura 3.1 - Gráfico $\ln(I_{st} \cdot \eta / T)$ vs. $1/(T \cdot \Delta G_v^2)$, para o vidro LS_2 [12].

A falha na descrição teórica da dependência de I_{st} com a temperatura utilizando a CNT pode ser observado nas Figura 3.2, onde nota-se que $I_{st}(T)$ é superestimada em $T < T_{m\acute{a}x}$.

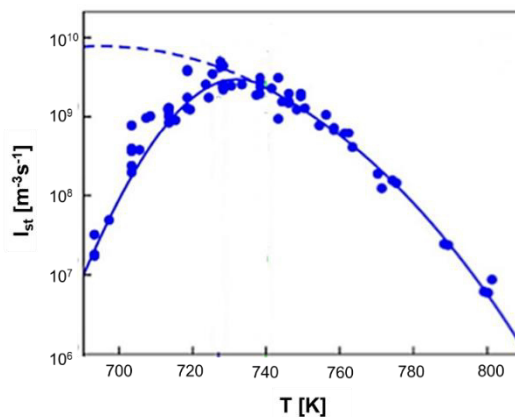


Figura 3.2 – Taxa de nucleação estacionária em função da temperatura para o vidro LS_2 . A linha tracejada foi calculada pela CNT considerando difusão definida por τ . [7]

Uma das hipóteses sugeridas para eliminar o “*breakdown* da CNT” é a descrição da barreira cinética de nucleação por τ ao invés da viscosidade. Porém, mesmo com o teste da CNT empregando dados experimentais de τ , permanece a discrepância em baixas temperaturas entre I_{st} medida e estimada

[8]. Apesar do uso de τ ser supostamente mais adequado, pois a difusão é o principal termo cinético que determina a taxa de nucleação, os dados experimentais de I_{st} em temperaturas abaixo de $T_{m\acute{a}x}$ são mais próximos aos determinados quando o termo cinético é calculado pela viscosidade. Esse comportamento é consequência de que os elevados valores de η nessa faixa de temperatura resultam em menor $I_{st}(T)$ estimado, apesar de ainda superiores aos valores experimentais [59].

A nucleação a partir de fases metaestáveis foi outra suposição levantada para justificar a falha da CNT, pois fases metaestáveis apresentam ΔG_v diferente da fase cristalina estável [9]. Entretanto, ao avaliar os estágios iniciais da cristalização do vidro LS_2 , Soares et al. [10] verificaram que a fase metaestável não afeta a cinética de nucleação da fase estável, pois ocorre nucleação homogênea simultânea das fases metaestável e estável. Portanto, ao menos para este vidro, a precipitação inicial de uma fase metaestável não explica o suposto “*breakdown* da CNT”.

Abyzov et al. [64] estudaram o efeito das tensões elásticas na barreira termodinâmica para nucleação, visando obter uma justificativa para o comportamento anômalo de $I_{st}(T)$ em baixas temperaturas. Contudo, os autores constataram que apesar de as tensões elásticas aumentarem W^* , esse efeito não justifica a falha da CNT.

Para explicar a cinética de nucleação em baixas temperaturas, Fokin et al. [11] sugeriram que o tamanho das “unidades estruturais” que controlam a nucleação aumenta conforme a temperatura cai abaixo de $T_{m\acute{a}x}$, eliminando a divergência observada entre teoria e medidas experimentais. Outra solução para o problema da CNT em $T < T_{m\acute{a}x}$ baseada na estrutura do líquido é de que a nucleação é suprimida em regiões rígidas, devido à baixa mobilidade das “unidades estruturais” [7]. Contudo, essas hipóteses têm a limitação de os cálculos dos parâmetros relacionados a estrutura serem realizados a partir dos dados experimentais de nucleação, de forma que a teoria perde sua capacidade preditiva.

O possível efeito das heterogeneidades dinâmicas na cinética de nucleação foi avaliado por Gupta, Cassar e Zanutto [13]. De acordo com os

autores, a queda acentuada em I_{st} abaixo de $T_{m\acute{a}x}$ é consequência de que próximo a essa temperatura as regiões de rearranjo cooperativo (RRC)⁶ passam a ser maiores do que o tamanho do núcleo crítico (r^*) definido pela CNT. Portanto, foi sugerido que r^* e I_{st} sejam controlados pelo tamanho das RRC em baixas temperaturas.

É esperado que a CNT de fato perca a sua validade na temperatura em que o tamanho do núcleo crítico se iguala ao parâmetro de rede do cristal, aproximadamente igual a d_0 , pois o núcleo crítico deve ser maior que a célula unitária [65]. Essa temperatura já foi estimada para diferentes vidros silicatos [14], [24], onde foi verificado que seu valor é muito inferior a $T_{m\acute{a}x}$. Dessa forma, essa não é uma justificativa provável para o “*breakdown* da CNT”.

Ao contrário das suposições de que a falha da CNT em baixas temperaturas está relacionada as considerações teóricas feitas no seu desenvolvimento, algumas pesquisas indicam que o que o suposto “*breakdown* da CNT” é resultado da determinação incorreta de I_{st} , devido ao tempo relativamente curto empregado nas medidas experimentais de nucleação [14], [15]. Como em baixas temperaturas o tempo de nucleação transiente é muito longo, podendo ser da ordem de meses, é possível que o processo de nucleação não tenha atingido o estado estacionário durante o tempo de tratamento térmico empregado nas medidas reportadas na literatura, resultando em valores subestimados de I_{st} e $t_{ind}(T_N, T_d)$. Esse efeito é representado esquematicamente na Figura 3.3, onde é possível observar que a taxa de nucleação I_1 , estimada apenas a partir das medidas de N_v em tempos mais curtos, dentro do período de nucleação transiente, é inferior à taxa I_2 , obtida a partir da curva $N_v(t)$ completa.

Visando testar essa hipótese, Cassar et al. [14] analisaram a CNT utilizando dados de nucleação disponíveis na literatura para os vidros $Li_2O \cdot 2SiO_2$, $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$, $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ e $2BaO \cdot TiO_2 \cdot 2SiO_2$. Nesse estudo foi assumido que a difusividade efetiva para nucleação é controlada pelo escoamento viscoso. Para eliminar a influência de pequenos desvios de composição química e variações de OH^- nos processos dinâmicos, foram

⁶ As RCC indicam a escala de tamanho da relaxação em um líquido com heterogeneidades dinâmicas [13].

utilizados apenas dados experimentais de amostras do mesmo lote. Considerando a propagação de incertezas em todos os cálculos e com o uso de um teste proposto para verificar se o regime estacionário foi atingido, os autores observaram evidências da falha da CNT apenas em um conjunto de dados do vidro LS_2 e no $N_2C_1S_3$. Portanto, os resultados indicam que se “*breakdown da CNT*” existir, não é um fenômeno comum a todos os sistemas formadores de vidros óxidos.

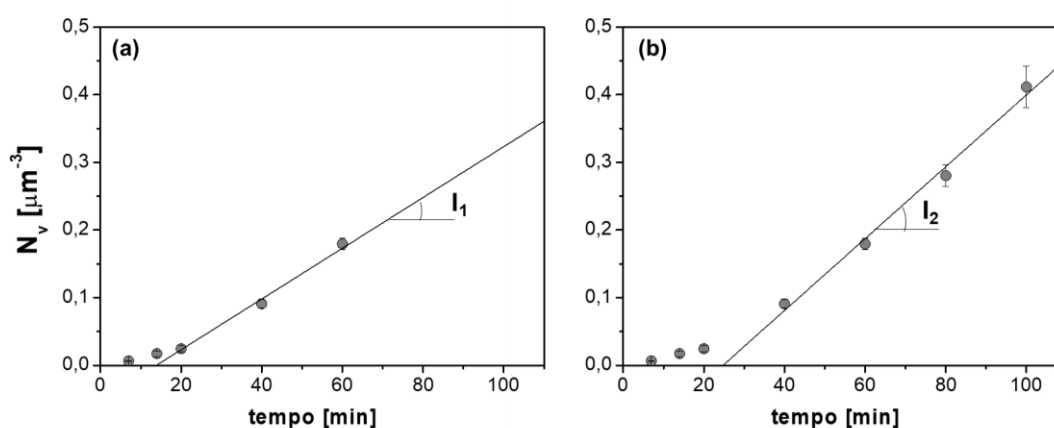


Figura 3.3 - Densidade numérica de núcleos por unidade de volume em função do tempo de nucleação, medidos na mesma temperatura. Estimava da taxa de nucleação (a) desprezando os dados em maiores tempos de nucleação (I_1) e (b) considerando todos os dados (I_2).

Experimentos realizados por Xia et al. [15] reforçam a hipótese levantada em [14], mostrando que o emprego de maiores tempos de nucleação resulta em valores de I_{st} dentro do previsto pela CNT, mesmo assumindo que o coeficiente de difusão D_l seja definido pelo tempo de indução para nucleação. Os autores determinaram a curva $N_v(t)$ para o vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$ a 50 K abaixo da temperatura de máxima I_{st} experimental ($T_{m\acute{a}x} = 998$ K), com tempo máximo de nucleação significativamente superior (115 dias) ao empregado para o mesmo sistema pesquisa anterior (1100 min) [27]. Os autores verificaram que ao prolongar o tratamento térmico em $T_N = 948$ K até 115 dias, os valores de I_{st} e $t_{ind}(T_N, T_d)$ são, respectivamente, 7 e 11 vezes maiores em comparação aos resultados reportados em [27].

Apesar as conclusões de [14] e [15] demonstrarem evidências de que “*breakdown da CNT*” é um produto de medidas incorretas de nucleação em

baixas temperaturas, que não atingiram o regime estacionário, essa falha da teoria não pode ser completamente rejeitada. Dentre os vidros analisados em [14], mesmo considerando apenas os dados de $N_v(t)$ que atendem ao critério sugerido para verificar se o estado estacionário foi atingido, em dois conjuntos de dados a presença do “*breakdown* da CNT” não pode ser descartada. Por sua vez, o estudo desenvolvido em [15] apresenta a limitação de ter sido realizado em apenas um sistema formador de vidro e em apenas uma temperatura abaixo de $T_{m\acute{a}x}$. Portanto, o estudo desse tema ainda é de alta relevância científica. Para uma conclusão mais abrangente são necessárias novas medidas experimentais de nucleação abaixo de $T_{m\acute{a}x}$ em diferentes sistemas, utilizando tempos de nucleação suficientemente longos, a fim de garantir que seja atingido o regime estacionário do processo de nucleação.

É importante que seja confirmada a existência ou não da falha da CNT em $T_{m\acute{a}x}$, para ser possível prever a dependência de I_{st} com a temperatura, mesmo em $T < T_{m\acute{a}x}$. A relevância de verificar a capacidade preditiva dessa teoria reside no fato de que a nucleação é o estágio inicial em grande parte das transformações de fase, de forma que o controle do processo é de interesse prático, pois permite o desenvolvimento de microestruturas específicas para a aplicação desejada [63].

3.3 EFEITO DA RELAXAÇÃO ESTRUTURAL NA CINÉTICA DE NUCLEAÇÃO

Recentemente, foi levantada uma nova hipótese relacionada à aparente falha da CNT em baixas temperaturas, a qual questiona a consideração de que o processo de nucleação ocorre apenas após a completa relaxação estrutural do vidro para o estado LSR [17], [18]. Como na aplicação da CNT é usualmente assumido que o líquido está completamente relaxado (estado LSR), é importante que seja verificado se em $T < T_{m\acute{a}x}$ a relaxação tem influência na nucleação de cristais, já que com a redução de temperatura abaixo do intervalo de transição vítrea a relaxação se torna mais relevante.

Ao analisar a relação entre a nucleação e a relaxação em vidros

poliméricos, Androsch et al. (2018) [104] observaram que a nucleação homogênea ocorre somente após a entalpia atingir o valor referente ao estado LSR, ou seja, após completa relaxação estrutural. Contudo, em temperaturas muito abaixo do intervalo de transição vítrea, em que o material se comporta como sólido elástico, o tempo de relaxação característico é superior ao tempo de indução intrínseco de nucleação e passa a ter a mesma ordem de magnitude próximo a faixa de transição vítrea. De acordo com os autores, a nucleação homogênea é observada experimentalmente apenas em tempo superior ao de relaxação, pois os núcleos supercríticos precisam se estabilizar para ser possível a medida.

Entretanto, recentemente foi proposto um tratamento teórico por Schmelzer et al. (2020) [17] considerando que o processo de nucleação inicia simultaneamente a relaxação, de forma que a nucleação estacionária final é estabelecida apenas quando os parâmetros de ordem estrutural atingem o valor de equilíbrio. Assim, para análise teórica da cinética de nucleação devem ser incluídos os efeitos decorrentes do desvio em relação ao equilíbrio metaestável, pois durante a mudança estrutural ocorre variação de ΔG_v e σ . Portanto, a taxa de nucleação e W^* também serão dependentes do tempo. Essa influência da relaxação deve ser contabilizada em temperaturas próximas ou inferiores ao intervalo de transição vítrea e possivelmente ocorre apenas em casos em que a difusividade efetiva para nucleação e a viscosidade apresentam desacoplamento. A análise teórica realizada confirmou que as tensões elásticas só têm influência no processo de nucleação se os tempos característicos de relaxação estrutural forem da mesma ordem de grandeza ou maiores do que o tempo característico de nucleação. Por meio do tratamento teórico proposto, os autores mostraram que se incluído o efeito da relaxação, é possível boa descrição dos estágios inicial, intermediário e final de nucleação com a CNT.

O modelo teórico de Schmelzer et al. (2020) [17] foi fundamentado em [18] por meio de resultados experimentais de nucleação para o vidro LS_2 . Foi verificado que I_{st} aumenta significativamente quando é feito tratamento de nucleação em tempo muito superior ao comumente reportado na literatura ($t_N > 2000$ h a $T_N = (T_g - 23$ K)), chegando a valores superiores ao previstos pela CNT

quando a difusividade é calculada pela viscosidade. Além disso, não foi possível a descrição da dependência com o tempo de N_v utilizando valores constantes de σ e D_l . Os autores atribuíram esse comportamento ao processo de relaxação estrutural, que leva a redução em W^* e aumento contínuo em I_{st} (Figura 3.4) conforme o vidro se aproxima do estado LSR. Essa relaxação estrutural é mais lenta do que a convencional, comumente medida por propriedades como densidade, pois a taxa de nucleação continua crescendo mesmo em tempos superiores ao requerido para estabilização dessas propriedades.

As análises teóricas e experimentais apresentadas em [17], [18] corroboram com a hipótese testada em [14], [15], fornecendo evidências de que o “breakdown da CNT” é consequência do uso de dados incorretos de nucleação em baixas temperaturas. Além disso, em [17], [18] é apresentada uma justificativa para o longo tempo requerido para que a taxa de nucleação atinja o valor relativo ao regime estacionário em $T < T_{max}$ e o aumento da I_{st} experimental “aparente” com o tempo de tratamento térmico o qual é atribuído à relaxação estrutural do vidro, e não apenas à nucleação transiente.

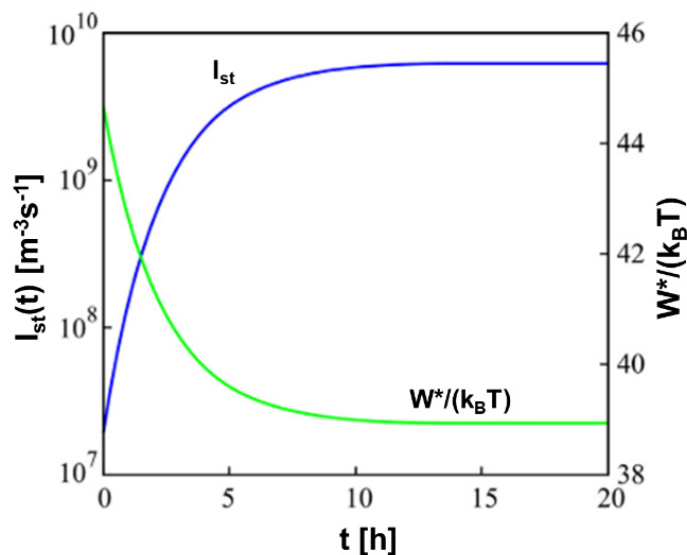


Figura 3.4 - Variação com o tempo da taxa de nucleação e do trabalho para formação do núcleo crítico para o vidro LS_2 a $T = 723$ K. [18]

3.4 VIDROS SILICATOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Silicatos com nucleação homogênea no volume e cristalização estequiométrica são ideais para análises quantitativas e estudos de nucleação em faixa de temperatura relativamente extensa [63], além de ser possível tratar esses sistemas como sendo de um componente [49]. Portanto, para o desenvolvimento dessa pesquisa foram escolhidos dois vidros silicatos estequiométricos: o $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$) e o $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ (B_5S_8).

Ambos sistemas apresentam nucleação homogênea no volume [25]–[27], [105], o que é esperado pois o vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ tem $T_{gr} \approx 0,51$, já o B_5S_8 possui $T_{gr} \approx 0,56$, ambas inferiores ao valor limite de T_{gr} (0,58) para detecção de nucleação de cristais no volume em escala de tempo experimental [56], [57]. Ainda deve-se ressaltar que a $I_{m\acute{a}x}$ em ambos os vidros é relativamente elevada, da ordem de $10^{13} \text{ m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ [25], [26] e $10^{12} \text{ m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ [27] nos vidros $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ e B_5S_8 , respectivamente, viabilizando o desenvolvimento de tratamentos térmicos de nucleação em baixas temperaturas em escala de tempo experimental. Os vidros estequiométricos $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ e B_5S_8 também tem a vantagem de apresentarem cristais esféricos⁷, facilitando os cálculos relacionados à cinética de nucleação.

Além disso, os dois vidros escolhidos para a pesquisa apresentam taxas de crescimento mensuráveis na faixa de temperatura em que $U(T)$ tem comportamento Arrheniano (temperaturas inferiores a $\sim 1,1T_g$), permitindo a extrapolação de $U(T)$ até o intervalo de temperatura das medidas de nucleação. Portanto, os dois vidros permitem a análise da validade da CNT empregando diferentes parâmetros para inferir a difusividade, bem como o estudo dos efeitos da relaxação estrutural na nucleação, o qual é mais evidente em baixas temperaturas, onde ocorre o suposto “*breakdown* da CNT”.

⁷ Com o avanço do processo de cristalização, os cristais do vidro B_5S_8 passam a desenvolver forma irregular, contudo, esse comportamento não interfere nas análises da cinética de nucleação.

3.4.1 $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$

O vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ é classificado como um metassilicato, pois a razão Si:O é igual a 1:3, resultando em predominância de grupos Q^2 em sua estrutura [106]. Esse vidro pertence ao sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$. Vidros e vitrocerâmicas desse sistema, com adição de P_2O_5 , podem ser utilizadas para o desenvolvimento de biomateriais [107]–[111].

Na Figura 3.5 é representado o diagrama pseudo-binário da seção metassilicato $\text{CaSiO}_3\text{-Na}_2\text{SiO}_3$. A partir do diagrama de fases, nota-se que a fase $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ apresenta entre aproximadamente 750 e 1150°C uma faixa de solução sólida estável (2:1:3ss), que se torna mais estreita com a redução de temperatura.

O sistema $\text{CaSiO}_3\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ apresenta algumas fases cristalinas estáveis em uma faixa de composição, o que pode resultar na formação inicial de núcleos cristalinos com composição diferente da estequiométrica, conforme já verificado para outro vidro $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$) [112], cuja fase 1:2:3 forma solução sólida. Contudo, ainda não foi constatado experimentalmente se comportamento semelhante é observado no vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$. Além disso, deve-se ressaltar que o intervalo de composição da fase 2:1:3ss é menor do que o intervalo da fase 1:2:3ss. Dessa forma, espera-se que a cristalização no vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ seja menos influenciada por diferenças de composição entre a matriz vítrea e o cristal em desenvolvimento, quando comparado ao vidro $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$.

Se o vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ parcialmente cristalizado for mantido em temperatura inferior a 750°C por tempo suficiente, a fase $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, metaestável a temperatura ambiente, se dissocia nas fases $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ (1:2:3ss) e Na_2SiO_3 [113]. A fase 2:1:3ss sofre fusão incongruente, se dissociando nas fases 1:2:3 e líquida acima de aproximadamente 1150°C, com temperatura *liquidus* (T_m) em torno de 1200°C. Nota-se que a solidificação do líquido com a mesma composição da fase $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ se inicia com a formação de 1:2:3ss, cujo teor de CaO reduz com a temperatura, até a solidificação total com a formação da fase 2:1:3ss.

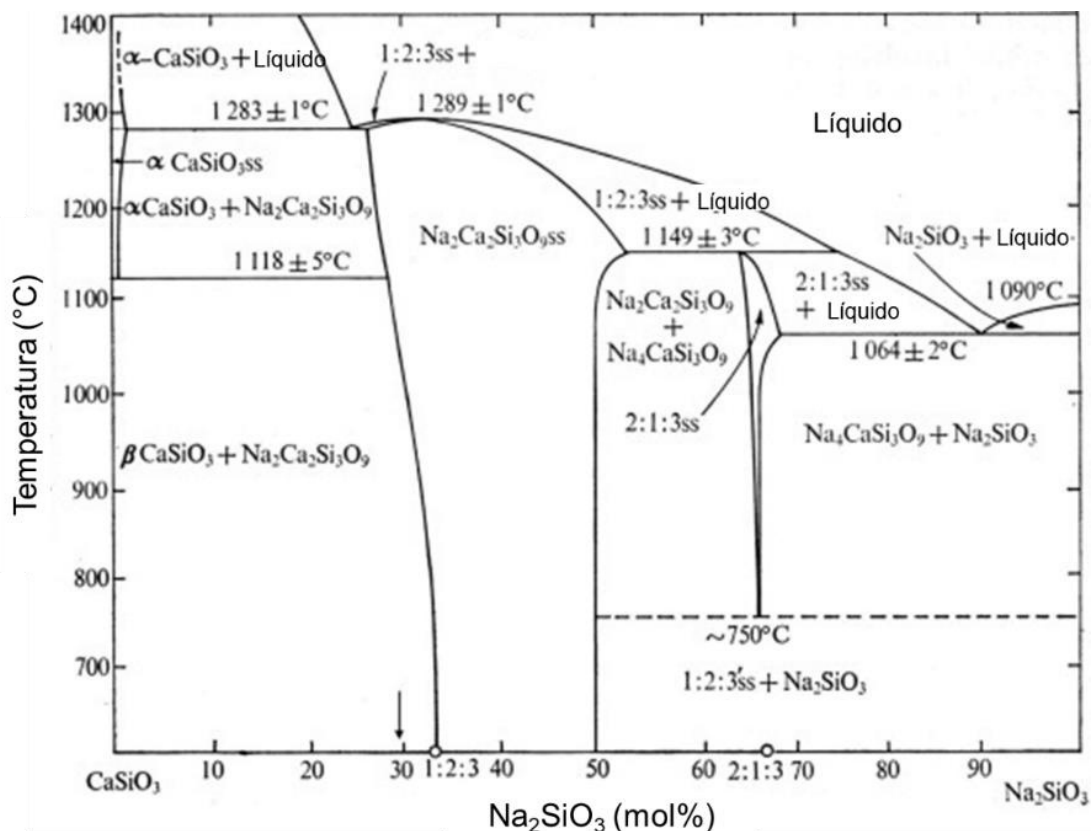


Figura 3.5 - Diagrama de fases pseudobinário $\text{CaSiO}_3\text{-Na}_2\text{SiO}_3$. [113]

3.4.2 $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$

O vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ (B_5S_8) apresenta relação Si:O igual a 8:21, indicando que contém maior quantidade de grupos Q^3 e Q^4 em relação ao $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$, de forma que seja mais estável frente a cristalização. Esse vidro pertence ao sistema binário BaO-SiO₂. Vitrocerâmicas de silicatos de bário dopadas com íons de terras raras podem ser usadas para o desenvolvimento de materiais óticos por apresentarem propriedades luminescentes [114], [115].

Pode ser observado no diagrama de fases (Figura 3.6) que a fase cristalina $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ apresenta fusão congruente em torno de 1450°C e é estável até a temperatura ambiente. O sistema BaO-SiO₂, além da fase $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$, apresenta as seguintes fases estequiométricas: BaSiO_3 , Ba_2SiO_4 , BaSi_2O_5 , $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ e Ba_3SiO_5 . Entre essas fases, a $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ é a que possui entalpia molar de formação padrão mais negativa [116], sugerindo que seja a

mais estável termodinamicamente. Assim, a nucleação inicial da fase $Ba_5Si_8O_{21}$ no vidro com composição estequiométrica $BaO \cdot 2SiO_2$ (BS_2) [117], pode estar associado às propriedades termodinâmicas das fases cristalinas do sistema $BaO-SiO_2$. Além disso, a fase B_5S_8 apresenta energia de solvatação maior que a da fase BS_2 , indicando que a B_5S_8 seja a primeira a formar núcleos [71].

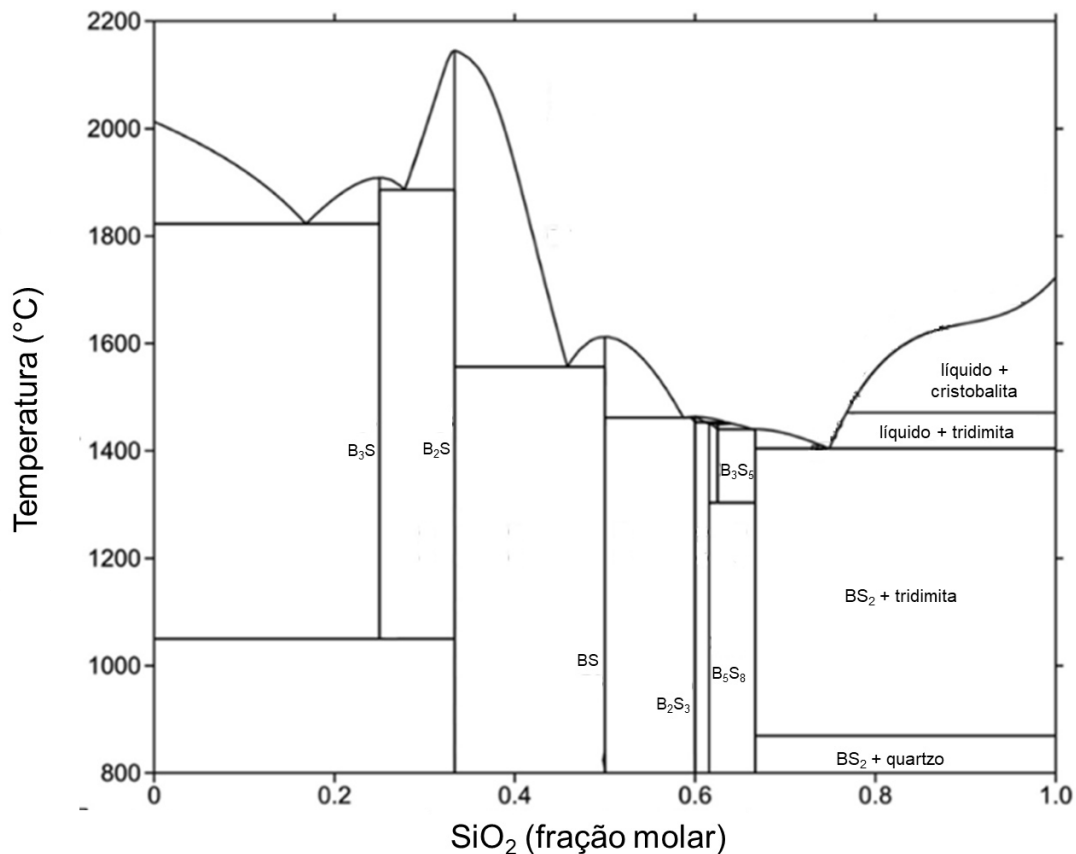


Figura 3.6 - Diagrama de fases do sistema $BaO-SiO_2$. Os símbolos B e S foram usados como abreviação dos óxidos BaO e SiO_2 , respectivamente. [118]

4 OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese é avaliar a cinética de nucleação em vidros silicatos por meio da Teoria Clássica de Nucleação (CNT) utilizando diferentes parâmetros para inferir a difusividade. Os objetivos específicos são:

- Verificar a relação entre os coeficientes de difusão calculados pela viscosidade, tempo de indução para nucleação, e velocidade de crescimento de cristais, utilizando dados experimentais obtidos em amostras de vidros dos mesmos lotes;
- Verificar a validade da CNT na descrição da dependência com a temperatura da taxa de nucleação de cristais em temperaturas inferiores à de máxima taxa de nucleação homogênea ($T_{\text{máx}}$);
- Avaliar se a relaxação estrutural influencia na cinética de nucleação de cristais, principalmente abaixo de $T_{\text{máx}}$.

Para isso foram utilizados como modelos os silicatos vítreos $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$) e $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ (B_5S_8).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 5.1 apresenta esquematicamente a metodologia que foi utilizada no desenvolvimento desta tese.

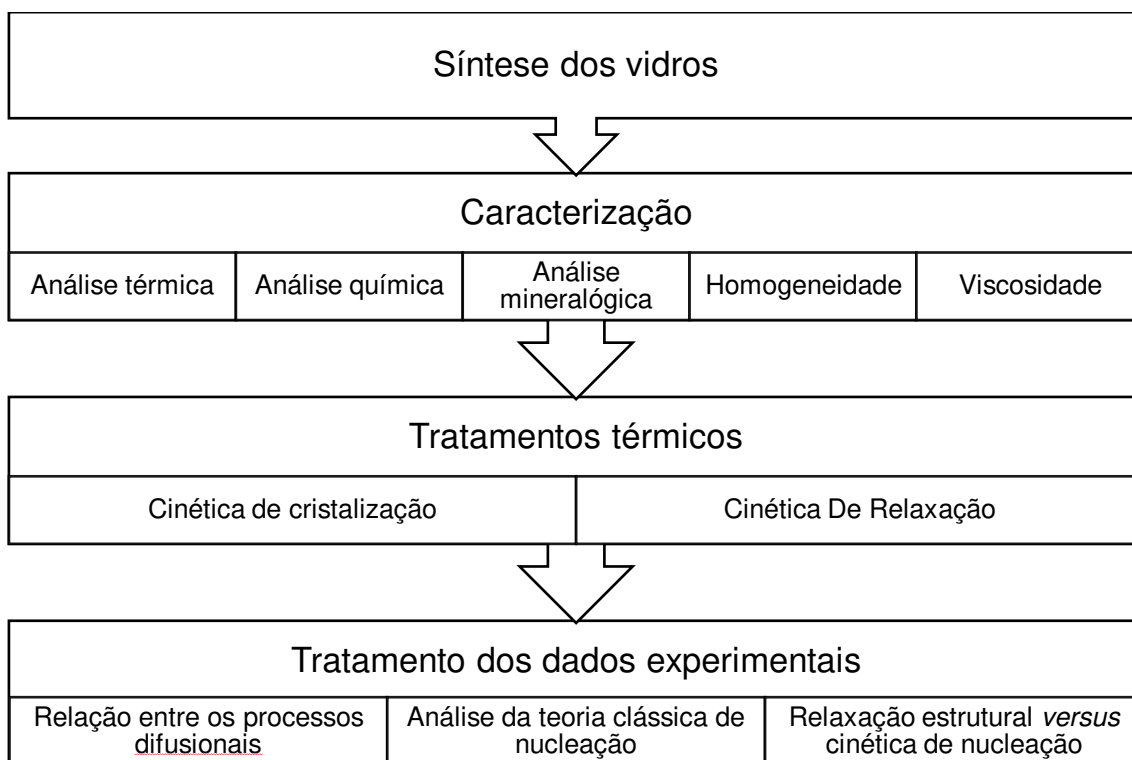


Figura 5.1 – Metodologia utilizada neste trabalho.

5.1 SÍNTESE DOS VIDROS

Nesta pesquisa foram utilizados os vidros estequiométricos $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$) e $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ (B_5S_8).

Para obtenção do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ foram utilizados os reagentes CaCO_3 (Synth, > 99,0%), Na_2CO_3 (Vetec, > 99,5%) e SiO_2 com tamanho de partícula < 44 μm (Vitrovita, > 99,98%) previamente secos em estufa a 383 K durante 24 h. Os reagentes foram pesados nas proporções específicas a fim de obter 200 g de vidro. As matérias-primas foram misturadas durante 5 h em misturador Turbula T10B e, em seguida calcinadas durante 10 h a 1123 K para eliminação de CO_2 .

Após calcinação, foi feita homogeneização em moinho de jarros utilizando bolas de alumina. A mistura foi fundida em cadinho de platina a 1573 K por 6 h, em forno Deltech. Para garantir a homogeneidade do vidro, o material foi vertido, fragmentado e refundido 3 vezes. O resfriamento do fundido para formação do vidro foi realizado por *splat cooling*, prensando o material entre duas placas metálicas.

O vidro B_5S_8 foi sintetizado a partir dos reagentes $BaCO_3$ (Alfa Aesar, 99,8%) e SiO_2 com tamanho de partícula $< 44 \mu m$ (Vitrovita, $> 99,99\%$). Após secagem em estufa a 383 K durante 24 h, o $BaCO_3$ e o SiO_2 foram misturados nas proporções específicas para obtenção de 250 g de vidro. Inicialmente, foi feita homogeneização em misturador Turbula T10B durante 4 h. As matérias-primas foram submetidas a tratamento térmico a 1653 K por 48 h, em cadinho de platina, para decomposição do $BaCO_3$ e formação da fase $Ba_5Si_8O_{21}$. A reação do estado sólido anterior a fusão tem o objetivo de favorecer a homogeneidade desse vidro, pois o BaO ($M = 153,33 \text{ g/mol}$) apresenta massa molar muito superior à do SiO_2 ($M = 60,08 \text{ g/mol}$). A fusão foi realizada a 1793 K, por cerca de 30 min, em cadinho de platina, utilizando forno Deltech. A fim de melhorar a homogeneidade, o material foi vertido, fragmentado e refundido 2 vezes. O resfriamento também foi feito por *splat cooling* para evita a cristalização. Para medida de viscosidade foi preparada uma amostra cilíndrica do vidro B_5S_8 com $\sim 5 \text{ mm}$ de espessura e 13 mm de diâmetro, resfriada em molde de grafite. Apenas esta amostra foi submetida a recozimento para alívio de tensões a 45 K abaixo de T_g por 2 h.

Para evitar nucleação incipiente, não foi realizado tratamento de recozimento nas amostras para análise das cinéticas de cristalização.

5.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.2.1 Análise Térmica

Para identificação das temperaturas de transição vítrea (T_g) e do pico de

cristalização (T_c), a análise térmica dos vidros foi realizada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em equipamento Netzch DSC 404. A análise foi realizada em amostras monolíticas de aproximadamente 30 mg, utilizando taxa de aquecimento de 10 K/min. As temperaturas características T_g e T_c obtidas foram utilizadas para planejamento dos tratamentos térmicos. Essa análise foi realizada no Laboratório de Materiais Vítreos da Universidade Federal de São Carlos (LaMaV/UFSCar).

5.2.2 Análise Química

A análise química dos vidros foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) em equipamento Rigaku ZSX Primus II.

O percentual de OH^- nos vidros antes e após tratamento térmico em um estágio foi medido por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O espectro FTIR foi obtido na faixa de 2000 a 4000 cm^{-1} , onde ocorrem as vibrações de estiramento fundamentais dos grupos OH em vidros [119], utilizando espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum GX FT-IR System. A amostra do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_2$ foi submetida a tratamento térmico a 713 K por 144 h, já o vidro B_5S_8 foi tratado por 88 h a 948 K. Para essa análise as amostras foram polidas até grau ótico nas duas faces. O objetivo das medidas após tratamentos logos em baixas temperaturas foi verificar se ocorre variação do teor de OH^- , que pode influenciar na cinética de nucleação.

O cálculo da concentração de OH^- (c , ppm) foi feito utilizando a Lei de Beer-Lambert (Eq. (5.1)), onde A é a absorvância, M_w a massa molar da água (18,015 g/mol), ϵ o coeficiente de extinção (L/mol.cm), ρ a densidade do vidro (g/L) e d a espessura da amostra (cm) [120].

$$c = 10^6 \frac{A \cdot M_w}{\epsilon \rho d} \quad (5.1)$$

As análises por FRX e FTIR foram realizadas no LaMaV/UFSCar.

5.2.3 Análise Mineralógica

Para verificar se ocorre desenvolvimento de fases diferentes da estequiométrica durante a cristalização no volume, amostras monolíticas dos vidros $N_2C_1S_3$ e B_5S_8 tratadas termicamente, após remoção da camada superficial cristalizada, foram analisadas por difração de raios X (DRX). Para esta análise uma amostra do vidro $N_2C_1S_3$ foi tratada por 100 min a 813 K. Já o vidro B_5S_8 , com o objetivo de também avaliar se as microestruturas observadas são resultantes do desenvolvimento de fases cristalinas diferentes, foram usadas duas amostras para análise por DRX, submetidas aos seguintes tratamentos: 384 min a 983 K seguido de tratamento a 1085 por 10 min; 20 min a 1143 K.

Como foi observada a presença de dois picos exotérmicos observados na análise térmica do vidro B_5S_8 (Seção 6.1.1), foram tratadas em DSC duas amostras monolíticas de cerca de 60 mg, com taxa de aquecimento de 10 K/min, visando verificar se esses picos de cristalização são decorrentes da formação de fases metaestáveis. A primeira amostra foi submetida a aquecimento da temperatura ambiente até 1178 K, com patamar de 15 min em 1147 K (1º pico de cristalização), enquanto a segunda amostra foi aquecida até 1253 K, com patamar de 5 min em 1220 K (2º pico de cristalização). As respectivas curvas DSC, com o ciclo de aquecimento, encontram-se no APÊNDICE A. Após resfriamento até a temperatura ambiente, sem controle da taxa, a microestrutura das amostras foi analisada por microscopia ótica (Seção 5.2.6) e as amostras foram moídas com auxílio de almofariz e pistilo de ágata para análise por DRX.

Os ensaios de DRX foram realizados no LaMaV/UFSCar, em difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV. Foi utilizada radiação $Cu-K\alpha$, intervalo de 10 a 70° (2θ) e velocidade de varredura de 0,02°/s. A interpretação das fases presentes foi efetuada por meio do *software* Search-Match, comparando o ângulo de difração e intensidade dos picos com os padrões fornecidos pela base de dados *Powder Diffraction File* (PDF).

5.2.4 Homogeneidade

5.2.4.1 Método Químico

A homogeneidade química dos vidros sintetizados foi avaliada por meio da técnica LIBS (*laser induced breakdown spectroscopy*), em equipamento Applied Spectra, modelo J200, com laser pulsado de Nd:YAG, disponível no departamento de química da UFSCar. Essa técnica é considerada semi-quantitativa e permite a análise da variação de composição em escala micrométrica, de acordo com o *spot size* utilizado. A análise por LIBS foi feita nos vidros sem tratamento térmico, com a superfície desbastada em lixas de SiC (granulometrias 320 a 1200 mesh), utilizando um matriz cujo número de linhas e colunas variou de acordo com o tamanho da amostra⁸. Em cada ponto foram aplicados 10 pulsos, com *spot size* de 100 μm .

A identificação dos elementos químicos a partir dos espectros obtidos por esta técnica foi realizada com o software LIBS++. A área do pico relativo aos elementos Na, Ca e Ba foi utilizada para estimar a diferença de concentração relativa desses elementos entre cada um dos pontos da amostra. Esse cálculo foi realizado no *software* MATLAB com a rotina desenvolvida em [121].

Para verificar se ocorre difusão de algum componente do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ para regiões próximas a superfície durante tratamentos térmicos longos também foi utilizada a técnica LIBS. As medidas foram realizadas em 9 pontos de uma amostra (Figura 5.2) submetida a tratamento isotérmico a 713 K por 240 h. Em cada ponto foram aplicados 10 pulsos, com *spot size* de 50 μm .

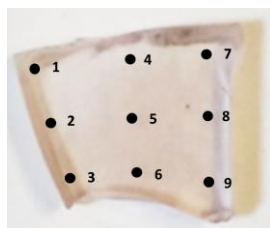


Figura 5.2 - Amostra submetida a tratamento isotérmico por 240 h a 713 K e analisada por LIBS (borda da amostra corresponde aos pontos 1, 2 e 3). A área da amostra é de aproximadamente 40 mm^2 .

⁸ A área da seção transversal das amostras variou entre 15 e 25 mm^2 .

5.2.4.2 Método Estatístico

Para avaliar a homogeneidade química do vidro B₅S₈ também foi aplicado um método estatístico. Com relação à análise pelo método químico, o teste estatístico tem a vantagem de permitir que a homogeneidade química seja avaliada em menor escala espacial, já que a menor escala possível de ser verificada por LIBS é limitada pelo *spot size*.

O método estatístico para a análise da homogeneidade química de vidros utilizado é baseado no índice de agregação (*R-index*), inicialmente aplicado em estudos de ecologia [122]. Esse método consiste em analisar se os cristais estão dispersos de forma aleatória na matriz vítrea, de acordo com a distância entre os vizinhos mais próximos (\bar{r}) observados em micrografias da seção transversal das amostras, utilizando diferentes ampliações. Como a taxa de nucleação é sensível a variações de composição do vidro de origem, a distribuição aleatória de cristais é uma evidência da homogeneidade química da amostra.

A razão entre \bar{r} e a distância esperada em uma distribuição aleatória ($\bar{r}_E = 1/2\sqrt{\rho}$, onde ρ é o número de cristais por unidade de área da micrografia), Eq. (5.2), indica se a distribuição dos cristais é aleatória ($R = 1$), periódica em padrão hexagonal ($R = 2,1491$) ou se apresenta máxima agregação ($R = 0$).

$$R = \frac{\bar{r}}{\bar{r}_E} \quad (5.2)$$

A distância \bar{r} foi determinada considerando uma correção de borda, a qual despreza os cristais próximos à borda das micrografias cuja distância do centro do cristal até a borda da micrografia é menor do que a distância até o centro do vizinho mais próximo dentro da micrografia. Outro parâmetro importante para esta análise é o *Z-score* [123], que demonstra a significância estatística:

$$Z = \frac{\bar{r} - \bar{r}_E}{\sigma_{\bar{r}_E}} \quad (5.3)$$

onde $\sigma_{\bar{r}_E} = 0,26136/\sqrt{N\rho}$ é o desvio padrão, sendo N o número de cristais. Para $|Z| < 1,96$ a diferença $\bar{r} - \bar{r}_e$ não é estatisticamente significativa (distribuição aleatória e homogênea) e se $|Z| \geq 1,96$ a diferença $\bar{r} - \bar{r}_e$ é considerada significativa (distribuição de cristais se desvia da aleatória e homogênea).

Para análise no vidro B_5S_8 foram utilizadas amostras submetidas aos seguintes tratamentos isotérmicos em dois estágios:

- Amostra 1: nucleação por 5 h a 948 K, seguido de crescimento a 1085 K por 8 min;
- Amostra 2: nucleação por 10 min a 988 K, seguido de crescimento a 1103 K por 5 min.

Em cada amostra foram obtidas 17, 18 e 19 micrografias nas magnificações de 500 \times , 1000 \times , e 1500 \times , respectivamente, para que o resultado seja estatisticamente representativo (mínimo de 385 cristais contados por magnificação). O procedimento para análise da microestrutura das amostras por microscopia ótica será descrito na Seção 5.2.6. As micrografias foram analisadas com o *software* ImageJ para determinação do número de cristais e das suas coordenadas cartesianas do centro geométrico. A rotina de cálculos para correção de borda e determinação do parâmetro \bar{r} foi desenvolvida pela doutoranda Maria Helena R. Acosta [124].

Essa análise não foi realizada no vidro $N_2C_1S_3$ devido à sua elevada máxima taxa de nucleação ($\sim 10^{13} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$), que inviabiliza o uso desse método com micrografias obtidas por microscopia ótica.

5.2.5 Viscosidade

As medidas de viscosidade de equilíbrio (η) em baixa temperatura, próximo ao intervalo de transição vítrea, foram feitas em amostras do mesmo lote dos vidros utilizados para as análises da cinética de cristalização e relaxação, a fim de evitar influência de pequenas variações de composição ou do teor de OH^- . Foram utilizadas amostras de aproximadamente 2,5 mm e 5 mm para os vidros $N_2C_1S_3$ e B_5S_8 , respectivamente, com duas faces paralelas. A

viscosidade foi medida empregando o método de penetração, em um viscosímetro de fabricação própria, com indentador Nimonic 80A, disponível no LaMaV/UFSCar. Esse método permite o cálculo de η a partir da profundidade de penetração de um indentador rígido em função do tempo, quando aplicado em uma amostra de vidro sob ação de uma carga [125].

Os dados experimentais foram ajustados com o modelo de viscosidade de equilíbrio MYEGA, pois fornece melhor descrição da viscosidade tanto em alta quanto em baixas temperaturas (Seção 2.1.2). O ajuste foi feito utilizando a equação MYEGA reescrita em termos de parâmetros com significado físico [41] (Eq. (5.4)), onde η_∞ é a viscosidade no limite $T \rightarrow \infty$, m é a fragilidade e T_{12} a temperatura em que $\eta \equiv 10^{12}$ Pa·s ($T_{12} \approx T_g$).

$$\begin{aligned} \log_{10}(\eta) = & \log_{10}(\eta_\infty) \\ & + \frac{T_{12}}{T} [12 \\ & - \log_{10}(\eta_\infty)] \exp \left[\left(\frac{m}{12 - \log_{10}(\eta_\infty)} - 1 \right) \left(\frac{T_{12}}{T} - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (5.4)$$

5.2.6 Análise microestrutural

As amostras submetidas a tratamentos térmicos de nucleação e crescimento (Seção 5.3) foram analisadas por microscopia ótica de luz refletida (microscópios LEICA DMRX e Nikon Eclipse LV100N POL) para determinação da densidade numérica de núcleos por unidade de volume (N_v) e tamanho dos maiores cristais. Após tratamento térmico, uma das faces das amostras foi desbastada com lixas de SiC com granulometrias 150, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200 mesh e polida com suspensão aquosa de CeO_2 (granulometria de 3 μm) até grau ótico. Não foi necessário ataque químico para observação dos cristais por microscopia nas amostras do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$. Já as amostras do vidro B_5S_8 foram atacadas quimicamente com solução de HF 2% após polimento, por cerca de 10 s, para revelar a microestrutura.

Algumas amostras após tratamento térmico foram analisadas por

microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), em equipamento Philips XL-30 FEG. As amostras para análises por MEV foram recobertas com ouro após polimento.

5.3 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

A cinética de cristalização dos vidros $N_2C_1S_3$ e B_5S_8 foi avaliada a partir da medida das taxas de nucleação e da velocidade de crescimento de cristais em tratamentos isotérmicos. Para realização dessas medidas amostras de aproximadamente $4 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ foram submetidas a tratamentos térmicos em fornos tubulares verticais, com temperatura pré-estabilizada em $\pm 1 \text{ K}$.

5.3.1 Crescimento de Cristais

As velocidades de crescimento de cristais no volume, $U(T)$, foram medidas em temperaturas próximas ou inferiores a $1,2T_g$. A faixa de temperatura usada para o vidro $N_2C_1S_3$ foi de $T_U = 793\text{-}883 \text{ K}$, já para o vidro B_5S_8 $U(T)$ foi medida em $T_U = 1013\text{-}1153 \text{ K}$. Como os dois vidros em estudo tem $I_{m\acute{a}x}$ relativamente elevada, a quantidade de cristais atérmicos permitiu que $U(T)$ fosse medida utilizando tratamentos isotérmicos em um estágio.

Como o vidro B_5S_8 também apresenta cristalização superficial, foi medida a velocidade de crescimento da camada cristalina superficial (U_s) no vidro entre 1074 e 1133 K. Para a medida de U_s foram utilizadas amostras com uma das faces desbastada com lixas de SiC com granulometrias de 220 a 1200 mesh.

As amostras tratadas termicamente foram analisadas por microscopia ótica de luz refletida, seguindo procedimento descrito na Seção 5.2.6. Os raios dos maiores cristais (R) e espessura da camada cristalina (H) foram medidos com auxílio do *software* de análise de imagens ImageJ e plotados em função do tempo de tratamento na temperatura de crescimento (T_U).

5.3.2 Nucleação de Cristais

Para medida da densidade numérica de núcleos por unidade de volume (N_v) em função do tempo de nucleação (t_N) foi empregado o método Tammann (Seção 2.2.2.4), no qual os cristais nucleados em diferentes temperaturas (T_N) foram desenvolvidos em temperatura $T_d > T_N$ até tamanho detectável por microscopia ótica. Foram feitas medidas até temperaturas $\sim 30-40$ K abaixo e $\sim 50-70$ K acima de $T_{m\acute{a}x}$ experimental, dependendo do sistema em estudo, utilizando t_N superior ao reportado na literatura para vidros com mesma composição nominal [27], [126].

A temperatura T_d foi escolhida a partir dos resultados de $U(T)$, de forma que $U(T_d) \gg U(T_N)$ e $I(T_d) \ll I(T_N)$, para que a nucleação durante o segundo estágio do tratamento térmico seja desprezível. Como $r^*(T_d) > r^*(T_N)$, a curva N_v vs. t_N real é deslocada por tempo t_0 , o qual depende de $U(T_N)$ e de T_d , para ser possível a comparação entre os dados experimentais, foi fixada a T_d em cada curva $N_v(T_N, t_N)$ obtida. Foi escolhida pelo menos uma T_N de cada sistema para variar T_d , a fim de avaliar se o deslocamento t_0 , associado ao segundo estágio de tratamento térmico, é relevante. O tempo de desenvolvimento (t_d) foi definido de acordo com $U(T_d)$ e o N_v previsto, a fim de evitar a colisão entre os cristais, o que impede a contagem do número de núcleos por unidade de área com a precisão requerida para determinação da taxa de nucleação.

No vidro $N_2C_1S_3$ a faixa de T_N foi de 719 a 808 K e $T_d = 843$ K ($t_d = 2,5$ a 9 min). Para $T_N = 759$ K também foi determinada a curva $N_v(t)$ utilizando $T_d = 823$ K ($t_d = 11$ a 13 min). Já o vidro B_5S_8 teve sua taxa de nucleação medida entre 948 e 1053 K. No intervalo de $T_N = 948-983$ K a T_d utilizada foi de 1085 K ($t_d = 2$ a 16 min), já entre 978 e 1053 K foi utilizada $T_d = 1103$ K ($t_d = 2,5$ a 5 min). Para comparação das curvas $N_v(t)$, em $T_N = 978$ e 998 K foram feitos tratamentos com $T_d = 1085$ e 1103 K. Nas temperaturas T_N mais baixas foi necessário o uso de menor T_d devido ao longo tempo t_N . As amostras do vidro B_5S_8 submetidas aos maiores tempos de tratamento térmico em 948 e 958 K foram analisadas por MEV, as demais amostras foram analisadas por microscopia ótica de reflexão. As temperaturas T_N e T_d e o tempo máximo de nucleação experimental ($t_{m\acute{a}x}$)

utilizados nos tratamentos térmicos de nucleação em amostras de cada vidro estão descritos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Temperaturas de nucleação e desenvolvimento e tempo máximo de nucleação experimental utilizados nos tratamentos térmicos realizados nos vidros $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ e $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$.

Composição	T_N [K]	T_d [K]	$t_{\text{máx}}$ [s]
$2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	719	843	694500
	729	843	194400
	738	843	64800
	748	843	23400
	759	843	6900
	759	823	6600
	768	843	9600
	778	843	3600
	793	843	5400
	808	843	1800
$5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$	948	1085	518400
	958	1085	279000
	968	1085	154800
	978	1103	11400
	978	1085	34200
	983	1085	27000
	988	1103	6600
	998	1103	1800
	998	1085	1800
	1013	1103	5400
1023	1103	1800	
1038	1103	2400	
1053	1103	2700	

Apesar de ser recomendado reportar as taxas de aquecimento e resfriamento entre a temperatura ambiente e T_N e entre a temperatura ambiente

e T_d , espera-se que o efeito do tempo de estabilização da amostra na temperatura do forno seja desprezível em N_v , pois foram utilizadas amostras de tamanho semelhante e os tratamentos térmicos foram realizados no mesmo forno. Além disso, como os tempos de nucleação foram longos, com o objetivo de atingir o regime estacionário, o valor de I_{st} não deve ser influenciado pelos tempos de aquecimento/resfriamento [75].

As amostras submetidas aos tratamentos em dois estágios foram preparadas seguindo o procedimento descrito na Seção 5.2.6 para análise por microscopia ótica de reflexão ou MEV. O número de cristais, a área analisada e o diâmetro dos maiores cristais (D_M) foram determinados utilizando o *software* ImageJ. Em cada amostra foram selecionadas áreas aleatórias e contados pelo menos 300 cristais para obter uma boa estatística.

A partir da análise microestrutural das amostras tratadas termicamente em dois estágios, foi obtido o número de cristais por unidade de área (N_s), que está relacionado ao número de cristais por unidade de volume (N_v) pela Eq. (5.5), assumindo cristais esféricos [127].

$$N_v = \frac{N_s}{D_M} \quad (5.5)$$

A análise da seção transversal das amostras por meio de microscópio ótico de luz refletida pode subestimar o valor de N_v e, conseqüentemente, I_{st} , pois uma fração dos cristais seccionados podem ser menores do que o limite de resolução do microscópio. Dessa forma, na análise dos dados de experimentais de nucleação obtidos por microscopia ótica foi necessário o uso da correção estereológica. Como os tratamentos em dois estágios permitem que o tamanho dos cristais apresente distribuição estreita, pois em T_N a velocidade de crescimento é baixa, o cálculo da fração de cristais subestimada (f) foi feito utilizando a equação para o caso de sistemas monodispersos [49]:

$$f = \frac{2}{\pi} \arcsin\left(\frac{\varepsilon}{D_M}\right) \quad (5.6)$$

onde ε é o limite de resolução do microscópio. O valor de ε depende da abertura numérica da lente objetiva do microscópio e para as ampliações utilizadas (200 a 1500x) os valores foram entre 0,3 e 0,6 μm .

O valor corrigido da densidade numérica de núcleos ($N_v^{\text{corrigido}}$) é dado por:

$$N_v^{\text{corrigido}} = \frac{N_v}{1 - f} \quad (5.7)$$

Essa correção não foi aplicada aos dados referentes as micrografias por MEV, pois o limite de resolução do microscópio utilizado é da ordem de poucos nanômetros, de forma que o valor de f é desprezível.

5.3.3 Cristalização Total

A evolução com o tempo da fração cristalizada (α) foi medida por microscopia ótica e os dados foram ajustados com a equação de Avrami (Eq. (2.34)), representada na forma linearizada (Eq. (5.8)). Com base nos valores do parâmetro de Avrami (n) foi avaliado o mecanismo de transformação de fases dos sistemas em estudo.

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k + n \ln t \quad (5.8)$$

A faixa de temperatura para medida de $\alpha(t)$ foi de 793-843 K no vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ e 1023-1118 K no vidro B_5S_8 .

5.4 CINÉTICA DE RELAXAÇÃO

A cinética de relaxação estrutural foi avaliada por meio da variação do índice de refração (n) e da temperatura de transição vítrea (T_g) com o tempo de

tratamento isotérmico em temperaturas abaixo da T_g -DSC inicial do vidro.

Para as medidas de relaxação por índice de refração foram utilizadas amostras de aproximadamente 10 x 10 x 2 mm, com duas faces perpendiculares polidas. Inicialmente, as amostras dos vidros $N_2C_1S_3$ e B_5S_8 foram mantidas em fornos tubulares verticais, com temperatura estabilizada em 742 K (40 min) e em 968 K (60 min), respectivamente, para fixar a temperatura fictícia (T_f). Em seguida, cada amostra foi submetida a tratamentos isotérmicos em ~20 K abaixo de T_g -DSC por diferentes tempos, para medida da variação de n . Após cada tratamento térmico, as amostras foram mantidas dentro do cadinho durante 20 min para resfriamento até a temperatura ambiente, e em seguida o índice de refração foi medido 10 vezes.

O índice de refração foi determinado utilizando refratômetro Carl Zeiss Jena Pulfrich PR2, com lâmpada de mercúrio e linha monocromática-e verde ($\lambda = 546,1$ nm) e prisma V Vo F5 com índice de refração $n_\lambda = 1,748005$. Para melhorar o contato com o prisma, as faces da amostra foram imersas em óleo. Para cálculo do índice de refração foi utilizada a seguinte equação:

$$n^2 = n_\lambda^2 - \cos(\gamma) \sqrt{n_\lambda^2 - \cos^2(\gamma)} \quad (5.9)$$

onde γ é o ângulo do feixe refratado.

Para medida da relaxação do vidro B_5S_8 a 953 K por variação de T_g foram utilizadas amostras monolíticas com massa de aproximadamente 40 mg. A T_g foi medida por DSC em equipamento Netzch DSC 404, utilizando cadinho de Pt e taxa de aquecimento de 30 K/min⁹. As amostras para medida de relaxação pela variação de T_g também foram inicialmente submetidas a tratamento de 60 min a 958 K para fixar a T_f . A T_g de cada amostra foi inferida 4 vezes no *software* NETZSCH *Proteus*[®].

⁹ Esta maior taxa de aquecimento, em comparação à taxa empregada na análise térmica citada na Seção 5.2.1, foi utilizada para facilitar a determinação de T_g , no *software* NETZSCH *Proteus*[®], pois quanto maior a taxa de aquecimento, maior é o desvio da linha base na região de transição vítrea da curva obtida por DSC.

5.5 TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Os cálculos descritos a seguir foram realizados utilizando os *softwares* Origin, MATLAB e Microsoft Excel.

5.5.1 Cinética de Crescimento

Para determinação da curva $U(T)$ foi feito um ajuste linear nos dados de R vs. t e de H vs. t . Como a velocidade de crescimento foi medida apenas em elevado super-resfriamento, em $T < 1,2T_g$, $U(T)$ apresenta comportamento Arrheniano e pode ser ajustado com a seguinte equação:

$$U(T) = U_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.10)$$

onde U_0 é o termo pré-exponencial e E_a a energia de ativação para crescimento de cristais. Portanto, é possível a extrapolação de $U(T)$ até a temperatura de nucleação mais baixa com precisão razoável.

O tempo de indução para crescimento (t_{ind}^U) foi determinado considerando-o igual a interseção das retas R vs. t e H vs. t . com o eixo tempo.

5.5.2 Cinética de Nucleação

Utilizando as equações de Kashchiev (KS) modificada (Eq. (2.24)) e de Shneidman (SH) (Eq.(2.25)), foi feito o ajuste das curvas N_v vs. t_N corrigidas, a fim de obter os parâmetros I_{st} e τ , desprezando o possível efeito da relaxação nesses parâmetros. Foi necessário o uso da equação KS modificada ($t = t - t_0$) devido ao deslocamento da curva real N_v vs. t_N com o tratamento térmico em dois estágios. Com o ajuste a partir da equação de SH, essa correção do tempo

por $t = t - t_0$ não é necessária pois essa equação inclui o tempo de incubação (t_i) que está relacionado ao deslocamento da curva $N_v(t_N)$.

Para realizar a regressão não linear, as equações KS e SH devem conter apenas dois parâmetros livres, uma vez que os tempos t_0 e τ_{KS} e t_i e τ_{SH} são interdependentes, podendo resultar em erros significativos nos resultados se t_0 ou t_i forem mantidos como parâmetro de ajuste. Portanto, para o ajuste com a Eq. (2.24), foi assumido $n = 100$ e t_0 foi estimado a partir da Eq. (2.20), pois não foi possível fazer uma estimativa precisa desse parâmetro a partir dos dados experimentais. Como a velocidade de crescimento é constante em cada temperatura de nucleação, a Eq. (2.20) se torna:

$$t_0(T_N, T_d) = \frac{r^*(T_d) - r^*(T_N)}{U(T_N)} \quad (5.11)$$

onde $U(T_N)$ foi calculada a partir da extrapolação dos dados experimentais de crescimento de cristais no volume. Os valores de $r^*(T_d)$ e $r^*(T_N)$ foram determinados pela Eq. (2.14), assumindo $\sigma = \sigma_\infty$. Devido à falta de dados experimentais, o valor de σ_∞ foi calculado pela equação de Skapski-Turnbull [128]–[130], $\sigma_\infty = \alpha \Delta H_m / \sqrt[3]{N_A \cdot V_m^2}$, em que α é uma constante adimensional cujo valor fica entre 0,4 e 0,6 [6].

Por sua vez, a relação entre t_i e τ_{SH} (Eq. (2.25)) foi estimada pelas Eqs. (2.26) e (2.27). As funções utilizadas para o ajuste não linear de cada modelo e os dados termodinâmicos de cada vidro usados nos cálculos são apresentadas no APÊNDICE B.

5.5.3 Processos Difusionais

O valor de D_η foi estimado pela Eq. (2.36), comumente denominada de equação de Stokes-Einstein/Eyring (SEE).

O cálculo do coeficiente de difusão a partir das taxas de crescimento foi feito assumindo o modelo de crescimento SD (Eqs. (2.28) e (2.29)), o mais

comum em vidros silicatos com $\Delta S_m/R > 4$, como os usados nesta pesquisa¹⁰. Como as medidas de crescimento foram feitas em elevado super resfriamento, o fator termodinâmico da Eq. (2.28) é desprezível. Portanto, D_U pode ser determinado pela Eq. (5.12).

$$D_U = \frac{d_0 U(T)}{f_U} = \frac{2\pi T_m d_0 U_0}{T_m - T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.12)$$

O terceiro coeficiente de difusão estimado por dados experimentais foi o definido pelo tempo transiente intrínseco do processo de nucleação (τ), D_τ (Eq. (2.38)). Os tempos τ utilizados nesses cálculos foram os obtidos a partir da regressão não-linear das curvas $N_V(t)$ com o modelo KS. O valor de σ na Eq. (2.38) foi considerado igual a σ_∞ .

5.5.4 Validade da Teoria Clássica de Nucleação

Inicialmente, a análise da CNT foi feita utilizando a abordagem convencional, com os parâmetros resultantes dos ajustes das curvas $N_V(t)$ realizados segundo o procedimento descrito na Seção 5.5.2. Para avaliar se foi atingido o regime estacionário, foi calculada a taxa de nucleação reduzida (I/I_{st}) em função do tempo de tratamento térmico e aplicado o teste proposto em [14]. Esse teste, baseado em análises de Shneidman [76], sugere que o valor de I_{st} previsto pelos modelos de nucleação é preciso se o tempo máximo experimental de nucleação for suficiente para que $I(t)$ alcance 93% de I_{st} , caso contrário, tanto I_{st} quanto t_{ind} podem ser subestimados pelo ajuste não linear. Vale ressaltar que este teste não garante que tenha sido atingido o regime estacionário, entretanto, dados que não passam neste teste tem maior tendência a estarem dentro do período transiente ou em um intervalo de tempo em que os efeitos da relaxação estrutural são relevantes (Seção 5.5.5).

Com os valores de I_{st} e a difusividade estimada por η , τ e U de cada vidro

¹⁰ No vidro $N_2C_1S_3$, $\Delta S_m = 5,52R$ e no B_5S_8 , $\Delta S_m = 14,9R$.

foi testada a validade da CNT utilizando a Eq. (2.16) na forma linearizada, ou seja, assumido que a energia interfacial cristal-líquido (σ) é constante. Considerado que os cristais formados são esféricos, para $D_l = D_\eta$ a Eq. (2.16) linearizada é dada pela Eq. (3.1), já para as aproximações $D_l = D_\tau$ e $D_l = D_U$, a forma linearizada da CNT é representada pelas Eqs. (5.13) e (5.14), respectivamente. Devido à ausência de dados experimentais de ΔC_p para os sistemas em estudo, a força motriz termodinâmica (ΔG_v) foi determinada por meio da aproximação de Turnbull (Eq. (2.10)). O único termo desconhecido das Eqs. (3.1), (5.13) e (5.14) é σ , que foi mantido como parâmetro de ajuste.

$$\ln\left(\frac{I_{st}\tau\Delta G_v^2}{\sqrt{T}}\right) = \ln\left(\frac{16\sqrt{k_B\sigma^3}}{3d_0^6}\right) - \frac{16\pi\sigma^3}{3k_B} \frac{1}{T\Delta G_v^2} \quad (5.13)$$

$$\ln\left(\frac{I_{st}f_U\sqrt{T}}{U}\right) = \ln\left(\frac{1}{d_0^3}\sqrt{\frac{\sigma}{k_B}}\right) - \frac{16\pi\sigma^3}{3k_B} \frac{1}{T\Delta G_v^2} \quad (5.14)$$

Caso o gráfico resultante das Eqs. (3.1), (5.13) e (5.14) apresente comportamento linear, o suposto “*breakdown* da CNT” pode ser descartado.

O segundo método usado para avaliar a validade da CNT na descrição de $I_{st}(T)$, consiste na análise da dependência de σ com a temperatura. O cálculo de $\sigma(T)$, a partir dos dados de nucleação foi feito de acordo com a solução desenvolvida em [131]. De acordo com esse método, os valores de σ em cada T_N são determinados pelas Eqs. (5.15)-(5.17), as quais foram derivadas assumindo a difusividade controlada por η , τ e U , respectivamente. O termo W_{-1} representa a função W de Lambert calculada no ramo -1.

$$\sigma(T) = \left[-\frac{k_B T \Delta G_v^2}{32\pi} W_{-1} \left(-\frac{32\pi d_0^{30}}{\Delta G_v^2} \left[\frac{1}{k_B T} \right]^4 [I_{st}\eta]^6 \right) \right]^{1/3} \quad (5.15)$$

$$\sigma(T) = \left[-\frac{3k_B T \Delta G_v^2}{32\pi} W_{-1} \left(-\frac{3}{8} \pi d_0^{12} \Delta G_v^2 \left[\frac{I_{st}\tau}{k_B T} \right]^2 \right) \right]^{1/3} \quad (5.16)$$

$$\sigma(T) = \left[-\frac{k_B T \Delta G_V^2}{32\pi} W_{-1} \left(-\frac{32\pi d_0^{18}}{\Delta G_V^2} [k_B T]^2 \left[\frac{I_{st} f U}{U} \right]^6 \right) \right]^{1/3} \quad (5.17)$$

Para que a CNT seja considerada consistente com as considerações feitas, σ deve apresentar crescimento monotônico com a temperatura.

5.5.5 Efeito da Relaxação Estrutural na Cinética de Nucleação

Os dados de variação do índice de refração com o tempo foram ajustados com a equação de Kohlrausch (Eq. (2.6)), para determinação do tempo de relaxação característico (τ_K), β e o tempo para a propriedade atingir 99,9% do valor de equilíbrio. Os tempos de relaxação estrutural determinados pelas propriedades de cada vidro foram comparados com os tempos de relaxação característicos do processo de nucleação (τ_{sr}), estimados pelas curvas $N_v(t)$, e os calculados pela relação de Maxwell (Eq. (2.8)).

A análise da CNT realizada segundo a metodologia descrita na Seção 5.5.4 assume que a nucleação de cristais ocorre no LSR, após completa relaxação estrutural do vidro. Contudo, publicações recentes [17], [18], que utilizam o vidro LS₂ como modelo, indicam que o aumento progressivo de I_{st} em baixas temperaturas ($T < T_{m\acute{a}x}$) é consequência da ocorrência simultânea dos processos de nucleação e relaxação estrutural. Para verificar se esse efeito ocorre nos sistemas em estudo, foi incluído o parâmetro de ordem estrutural $\zeta(t)$ [18] nos termos termodinâmicos relacionados à cristalização (Eqs. (5.18)-(5.20)). Nessas equações, os parâmetros com o subscrito “eq” se referem aos valores relativos ao estado LSR ($\zeta = 1$).

$$\Delta G_v(T, \zeta) = \Delta G_{v,eq}(T) \zeta(t) \quad (5.18)$$

$$\sigma(T, \zeta) = \sigma_{eq}(T) \zeta(t) \quad (5.19)$$

$$W^*(T, \zeta) = W_{eq}^*(T)\zeta(t) \quad (5.20)$$

O parâmetro $\zeta(t)$ varia com o tempo de acordo com a Eq. (5.21), onde ζ_0 , τ_{sr} e β são parâmetros de ajuste obtidos a partir dos dados de nucleação, cuja dependência com o tempo de N_v é calculada pela Eq. (5.22) [18].

$$\zeta(t, T) = 1 + \zeta_0(T) \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{sr}(T)} \right)^\beta \right] \quad (5.21)$$

$$N_v(t) = \int_0^t I_{st}(t') dt' \quad (5.22)$$

Substituindo as Eqs. (5.19) e (5.20) na Eq. (2.16), a taxa de nucleação em função da temperatura e do tempo será dada por:

$$I_{st}(T, t) = \frac{D_I}{d_0^4} \sqrt{\frac{\sigma_{eq}(T)\zeta(t)}{k_B T}} \exp \left(- \frac{W_{eq}^*(T)\zeta(t)}{k_B T} \right) \quad (5.23)$$

Quando $\zeta = 1$ o sistema está completamente relaxado e o valor de I_{st} resultante do ajuste das curvas $N_v(t)$ se refere ao estado estacionário final em uma determinada temperatura, previsto pela CNT.

Assumindo que os processos de nucleação e crescimento são governados pela mesma cinética, nesses cálculos será usada apenas a aproximação $D_I = D_U$. Com base na formulação proposta em [17], [18], apenas nos estágios iniciais de nucleação a relaxação pode ser desprezada. Portanto, para comparação o tempo de indução intrínseco ao processo de nucleação foi estimado pela Eq. (5.24).

$$\tau = \frac{16}{3} \frac{k_B T \sigma}{\Delta G \zeta d_0^2 D_U} \quad (5.24)$$

A determinação dos parâmetros ζ_0 , τ_{sr} e β referente aos dados experimentais de $N_v(t)$ dos vidros $N_2C_1S_3$ e B_5S_8 preparados nesta tese foi feita pelo Dr. Alexander S. Abyzov em [132], [133].

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO

6.1.1 Análise Térmica

Na Figura 6.1 é apresentado o resultado de uma análise térmica dos vidros $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$) e $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ (B_5S_8), realizada por calorimetria exploratória diferencial (DSC). De acordo com as curvas DSC, a temperatura de transição vítrea (T_g -DSC) dos vidros $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ e B_5S_8 são 747 K e 969 K, respectivamente, as quais são próximas aos valores reportados na literatura [25], [27] para vidros com mesma composição nominal.

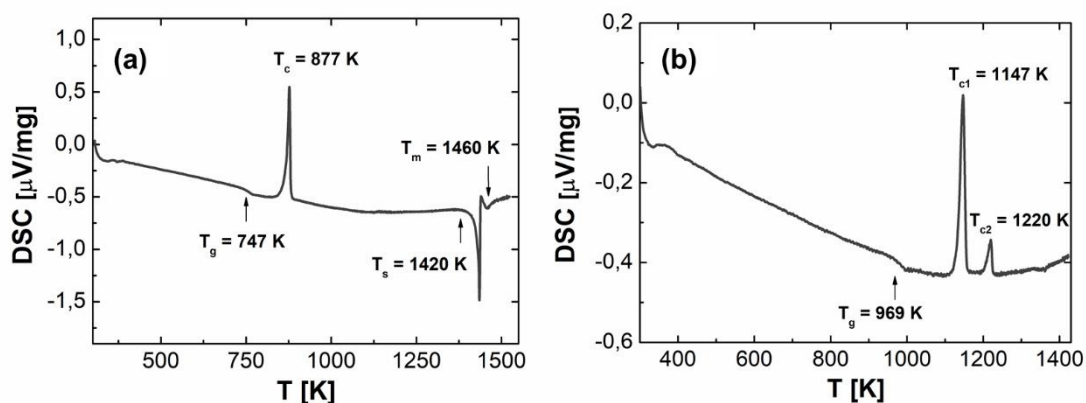


Figura 6.1 – Curva DSC para amostras monolíticas dos vidros (a) $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ e (b) $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. Taxa de aquecimento: 10 K/min.

A curva DSC do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ (Figura 6.1(a)) apresenta um pico exotérmico em 877 K, o qual é atribuído a temperatura em que ocorre a máxima taxa de cristalização (T_c), além de dois picos endotérmicos acima de 1400 K. Estes picos estão associados às temperaturas *solidus* (T_s) e *liquidus* (T_m) do diagrama de fases pseudobinário CaSiO_3 - Na_2SiO_3 (Figura 3.5).

Por sua vez, a análise térmica do vidro B_5S_8 apresenta dois picos exotérmicos, $T_{c1} = 1147$ K e $T_{c2} = 1220$ K. Como o comportamento térmico desse vidro foi pouco estudado, as causas desses dois picos de cristalização ainda são desconhecidas. As possíveis causas do segundo pico T_{c2} são transformação

polimórfica ou formação de segunda fase. Comportamento semelhante já foi observado em curvas DSC do vidro $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, em que o segundo pico exotérmico foi atribuído a cristalização do vidro residual e de fases não-estequiométricas, além da transformação da fase monoclinica $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ para ortorrômbica $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ [134]. Dentro do intervalo de temperatura utilizado na análise não foi possível identificar a temperatura T_m desse vidro, portanto, nos cálculos das Seções 6.2 a 6.5 foi utilizado o valor $T_m = 1719 \text{ K}$, medido em [27].

6.1.2 Análise Química

A composição química dos vidros, obtida pela técnica de fluorescência de raios X (FRX) é apresentada nas Tabelas 6.1 e 6.2. Ambos apresentam composição química próxima a nominal estequiométrica. A maior diferença verificada para o vidro B5S8 está dentro do erro da técnica ($\pm 5\%$ em massa).

Tabela 6.1 - Composição química do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ obtida por fluorescência de raios X.

Óxido	Analisado (% em massa)	Nominal (% em massa)
SiO_2	49,6	50,0
Na_2O	33,8	34,4
CaO	16,2	15,6
MgO	0,156	0
Al_2O_3	0,0936	0
P_2O_5	0,0508	0
SrO	0,0416	0

Tabela 6.2 - Composição química do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ obtida por fluorescência de raios X.

Óxido	Analisado (% em massa)	Nominal (% em massa)
SiO_2	40,47	38,54
BaO	59,53	61,46

A concentração de OH^- (em ppm) dos vidros foi calculada pela Lei de Beer-Lambert (Eq. (5.1)), utilizando a absorvância inferida a partir do espectro FTIR. A espessura da amostra do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_2$ utilizada para esta análise foi de 2,34 mm, já espessura da amostra de B_5S_8 foi de 1,77 mm. Apesar dessa técnica ser a mais comum para determinação do teor de OH^- em vidros, a determinação precisa do coeficiente de extinção (ϵ) para as bandas de absorção requer a medida da concentração de OH^- por um método diferente, portanto, a análise por FTIR é mais recomendada para análise qualitativa [119]. Assim, visando avaliar se há perda de OH^- durante tratamentos térmicos longos comumente utilizados em experimentos de nucleação realizados em temperaturas abaixo de T_g , foram comparados os espectros FTIR dos vidros antes e após tratamento térmico. Como essa análise foi apenas qualitativa, não foi estimada a concentração de OH^- nas amostras tratadas termicamente.

As bandas de absorção são resultantes das vibrações das ligações e a posição e a largura dependem do grau de associação do grupo OH ao oxigênio vizinho [119], de forma que o espectro varia de acordo com a composição química do vidro. Em geral, o sinal associado ao estiramento da ligação O-H em vidros silicatos origina uma banda assimétrica centrada em $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$, além de bandas largas entre 2000 e 3000 cm^{-1} [135]. Nos espectros do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ antes e após tratamento térmico a 713 K ($\sim 35 \text{ K}$ abaixo de T_g) por 144 h (Figura 6.2) nota-se a absorção se inicia próxima a 3600 cm^{-1} , além da presença de duas bandas de absorção largas mais definidas em 2832 e 2380 cm^{-1} , sendo estes últimos associados aos modificadores de rede, Na e Ca [119].

Como o valor de ϵ varia de acordo com o número de onda, para estimar o teor de OH^- no vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ foi utilizada a absorvância em 2832 cm^{-1} . Nesse número de onda a transmitância (T_r) é de $21,3\%$. A T_r e A estão relacionadas de acordo com: $A = -\log(T_r)$. Devido à ausência de dados experimentais de ϵ para o vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$, foi utilizado o valor de $\epsilon = 38 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, referente a um vidro com composição $16\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{CaO}\cdot 74\text{SiO}_2$ [136]. A densidade utilizada nos cálculos desse vidro foi 2661 g/L , medida em um vidro com mesma composição nominal [137]. Portanto, a concentração de OH^- calculada pela Lei de Beer-Lambert é de 511 ppm . Esse valor um pouco acima do comumente presente em

vidros silicatos comerciais, que é de cerca de 100 a 300 ppm [37], é atribuído a elevada capacidade de absorção de água desse vidro, devido à sua alta concentração de Na_2O (Tabela 6.1).

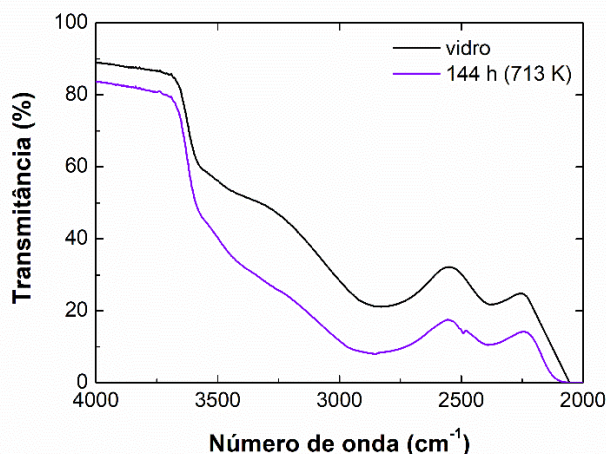


Figura 6.2 - Espectros FTIR da amostra antes e após tratamento térmico por 144 h a 713 K do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$.

Comparando os espectros do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ antes e após o tratamento térmico, foi observado que a transmitância diminui na amostra tratada. Esse comportamento pode estar relacionado a absorção de água superficialmente [138], ao contrário da inicialmente suposta perda de OH^- que levaria à redução da taxa de nucleação. O desenvolvimento de cristais e as mudanças estruturais da amostra durante o tratamento também podem ter influenciado na redução da transmitância.

Devido à sua composição, o vidro B_5S_8 é menos higroscópico do que o $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$, levando a maior transmitância, tanto do vidro quanto da amostra após tratamento por 88 h a 948 K (~ 20 K abaixo de T_g) (Figura 6.3). Esse vidro apresenta apenas uma banda de absorção associada ao modificador de rede em 2812 cm^{-1} , em que $\text{Tr} = 56\%$. Para estimar a concentração de OH^- neste vidro, foi utilizado $\epsilon = 57\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, medido para o vidro BS_2 ¹¹ [139] e densidade de 4110 g/L , medida pela doutoranda Mariza V. Senk [140] em um vidro com a composição nominal B_5S_8 . Assim, a concentração de OH^- aproximada é de 109 ppm, inferior a no vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$.

¹¹Foi feita essa aproximação com os dados de outro vidro do sistema $\text{BaO}\text{-SiO}_2$ devido à falta de dados para o vidro com a composição B_5S_8 .

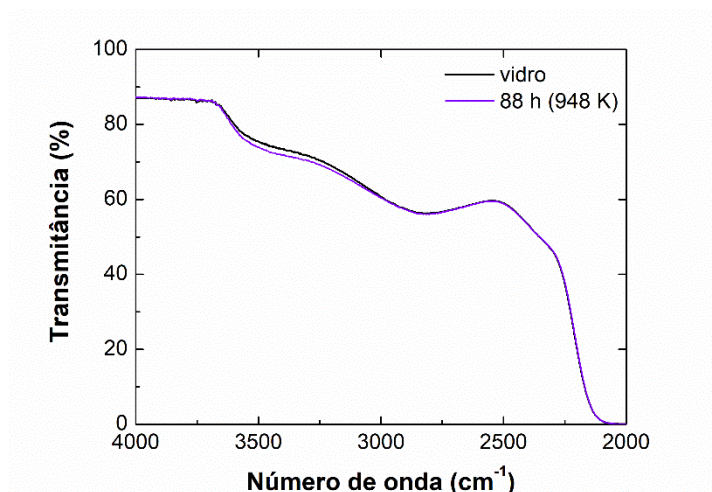


Figura 6.3 - Espectros FTIR da amostra antes e após tratamento térmico por 88 h a 948 K do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$.

Observa-se que é desprezível a variação entre o espectro FTIR resultante da análise na amostra após tratamento térmico em relação ao espectro do vidro B_5S_8 sem tratamento, confirmando que o tempo de tratamento térmico não influencia na concentração de OH^- . Vale ressaltar que as análises por FTIR antes e após tratamento térmico foram realizadas na mesma amostra. Portanto, o suposto “*breakdown* da CNT”, onde a taxa de nucleação prevista pela teoria é superior a reportada em medidas experimentais em $T < T_{\text{máx}}$, não está relacionado a perda de OH^- durante os tratamentos térmicos longos em baixas temperaturas.

6.1.3 Análise Mineralógica

No difratograma de raios X realizado em uma amostra monolítica do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ (Figura 6.4 (a)) tratada por 100 min a 813 K foi identificada apenas a fase estequiométrica ($\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$), apesar de esta não ser a fase termodinamicamente estável a temperatura ambiente, como pode ser observado no diagrama de fases apresentado na Figura 3.5. A micrografia desta amostra (Figura 6.4 (b)), obtida por microscopia ótica, mostrou que os cristais têm forma aproximadamente esférica e o tempo de tratamento térmico não foi suficiente para cristalizar totalmente a amostra.

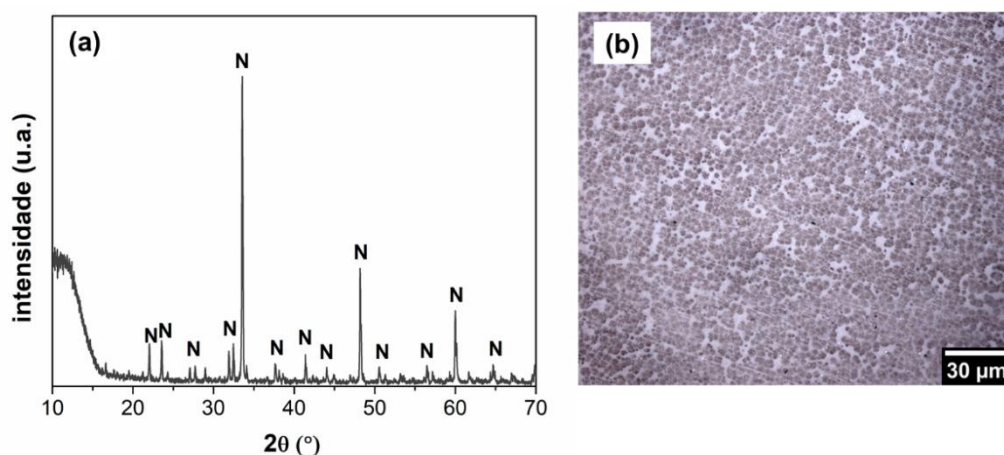


Figura 6.4 - (a) Difratoograma de raios X e (b) micrografia do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ tratado a 813 K por 100 min. N: $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ (PDF 37-282).

Foi observado que o vidro B_5S_8 apresenta cristais com diferentes morfologias de acordo com o tamanho (Seção 6.2.1.2). Na amostra tratada por 384 min a 983 K seguido de tratamento a 1085 K por 10 min (Figura 6.5 (b)) os cristais são esféricos e tem diâmetro de cerca de $3\ \mu\text{m}$, já a amostra submetida a tratamento por 20 min a 1143 K (Figura 6.5 (c)) tem cristais com forma irregular e tamanho aproximado de $100\ \mu\text{m}$. O difratograma resultante da análise das amostras monolíticas mostrou que a única fase cristalina presente é a estequiométrica $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$, apesar de não ser possível descartar a presença da fase $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$, pois a posição (2θ) dos picos é próxima.

Na Figura 6.6 são apresentados os difratogramas e as respectivas microestruturas referentes às amostras do vidro B_5S_8 cristalizadas em DSC, com patamar em temperatura dentro do primeiro pico exotérmico (amostra 1) e com patamar no segundo pico exotérmico (amostra 2). As micrografias apresentadas sugerem que o ciclo de aquecimento utilizado foi suficiente para cristalizar completamente ambas as amostras. Entretanto, ao comparar os difratogramas nota-se que na amostra 1 os picos são mais largos além de haver a presença de halo amorfo, indicando maior fração não-cristalizada. Nas duas amostras foi identificada apenas a fase estequiométrica, permitindo o uso dos dados termodinâmicos da fase $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ nos cálculos referentes a esse vidro. Dessa forma, o segundo pico exotérmico presente na análise térmica desse vidro (Figura 6.1 (b)) possivelmente sofre contribuição da cristalização do vidro

residual, pois os cristais desse vidro têm estrutura esferulítica (Figura 6.7), a qual é composta de lamelas cristalinas dispersas radialmente em uma matriz amorfa.

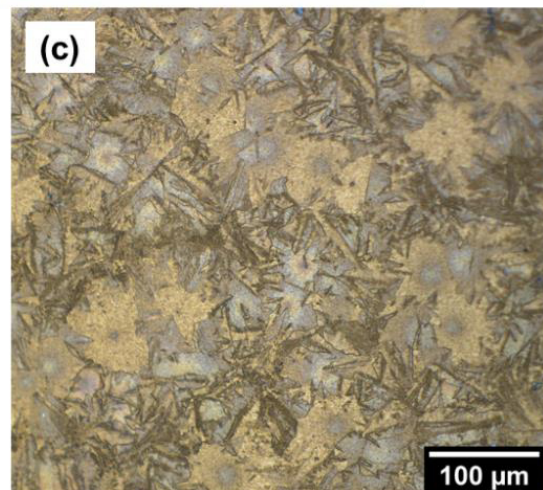
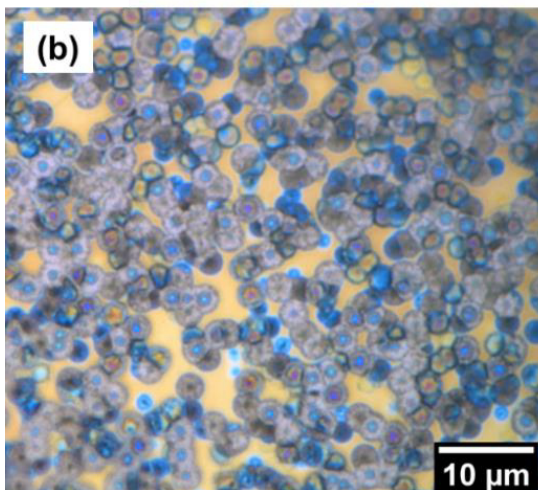
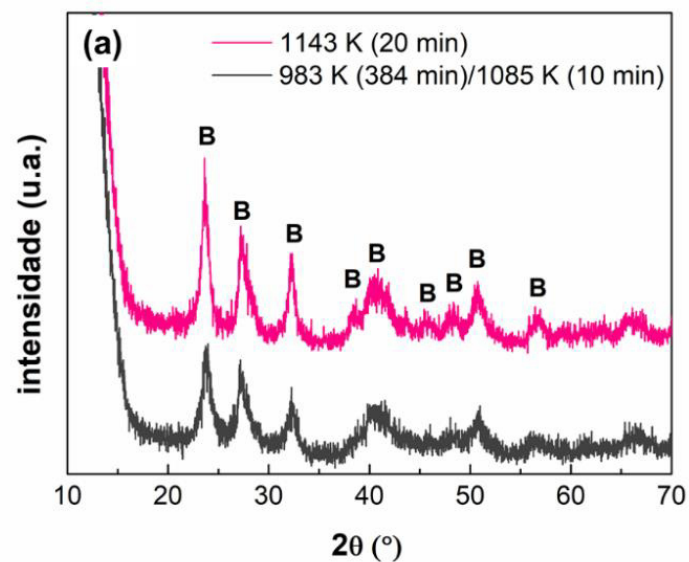


Figura 6.5 - (a) Difratoograma de raios X e micrografias do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ tratado a (b) 983 K por 384 min e 1085 K por 10 min e (c) 1143 K por 20 min. B: $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ (PDF 83-1443).

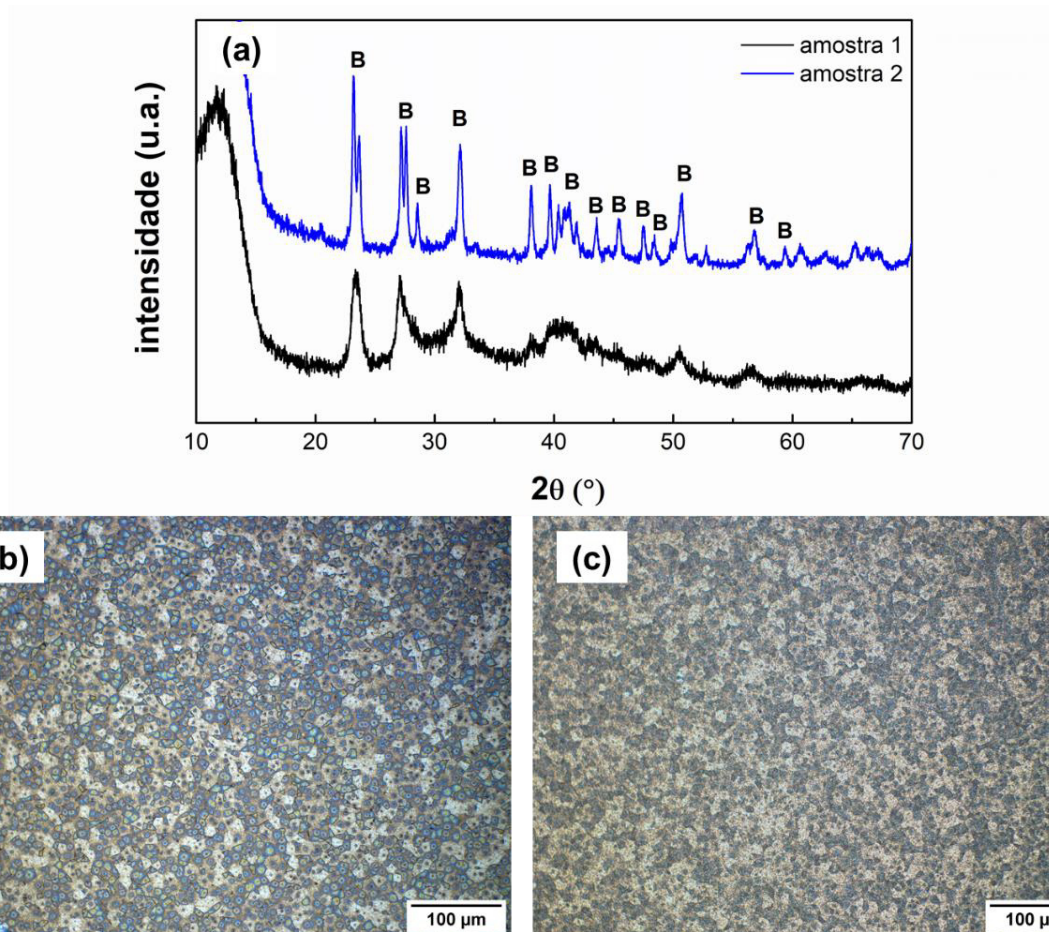


Figura 6.6 - (a) Difratoograma de raios X e micrografias das amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ cristalizadas em DSC: (b) amostra 1 e (c) amostra 2. B: $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ (PDF 83-1443).

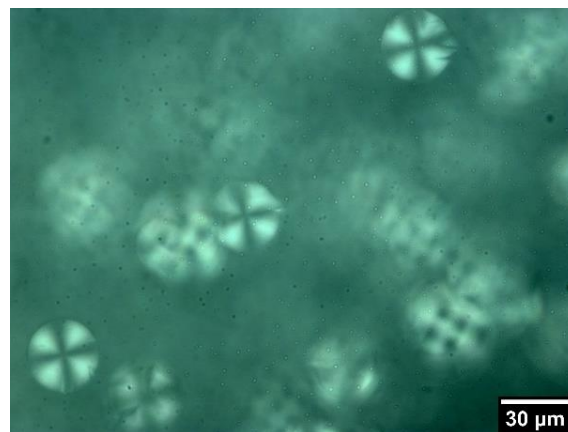


Figura 6.7 – Micrografia ótica de luz transmitida de uma amostra do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ submetida a tratamento térmico a 1113 K por 20 min.

6.1.4 Homogeneidade

Como a maioria das teorias de nucleação consideram que o material é quimicamente homogêneo, é importante que seja verificado se o método de preparação utilizado na síntese dos vidros permite que as amostras obtidas apresentem homogeneidade química.

6.1.4.1 Método Químico

Os espectros obtidos por LIBS do segundo pulso aplicado em um ponto de cada amostra, com a identificação dos picos relativos aos elementos Ca, Na, Ba e Si, principais componentes dos vidros analisados, encontram-se no APÊNDICE C. Para verificar a distribuição dos elementos foi utilizado o sinal de gerado pelos pulsos 1, 4, 7 e 10 em cada ponto das amostras. Assim, é possível avaliar se concentração varia na seção transversal e com a profundidade. Vale ressaltar que, como a medida foi feita em uma seção transversal da amostra obtida por *splat cooling*, a possível variação de composição inferida a partir da intensidade emitida pelos diferentes pulsos não tem relação com a localização do material no cadinho durante a fusão. Para ser realizada uma quantificação precisa de cada elemento seriam necessários padrões para calibração.

Na Figura 6.8 é apresentada a distribuição de sinal relativa às linhas espectrais dos elementos Na e Ca do vidro $N_2C_1S_3$. Observa-se que a distribuição dos elementos é semelhante em todos os pulsos analisados, cuja área do pico referente ao Na é da ordem de 10000 a 15000 u.a. e do Ca é de 3500 a 5000 u.a. Além disso, a distribuição é aparentemente homogênea na área analisada. A maior diferença foi observada no primeiro pulso, o que pode ser consequência da presença de impurezas na superfície da amostra. Apesar de a escala espacial dessa técnica ser da ordem de vários micrometros, ela apresenta a vantagem de permitir a análise de elementos leves, como o Na, ao contrário do método de espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), que apesar de ser possível a análise química em áreas menores, não tem precisão na análise

de elementos leves.

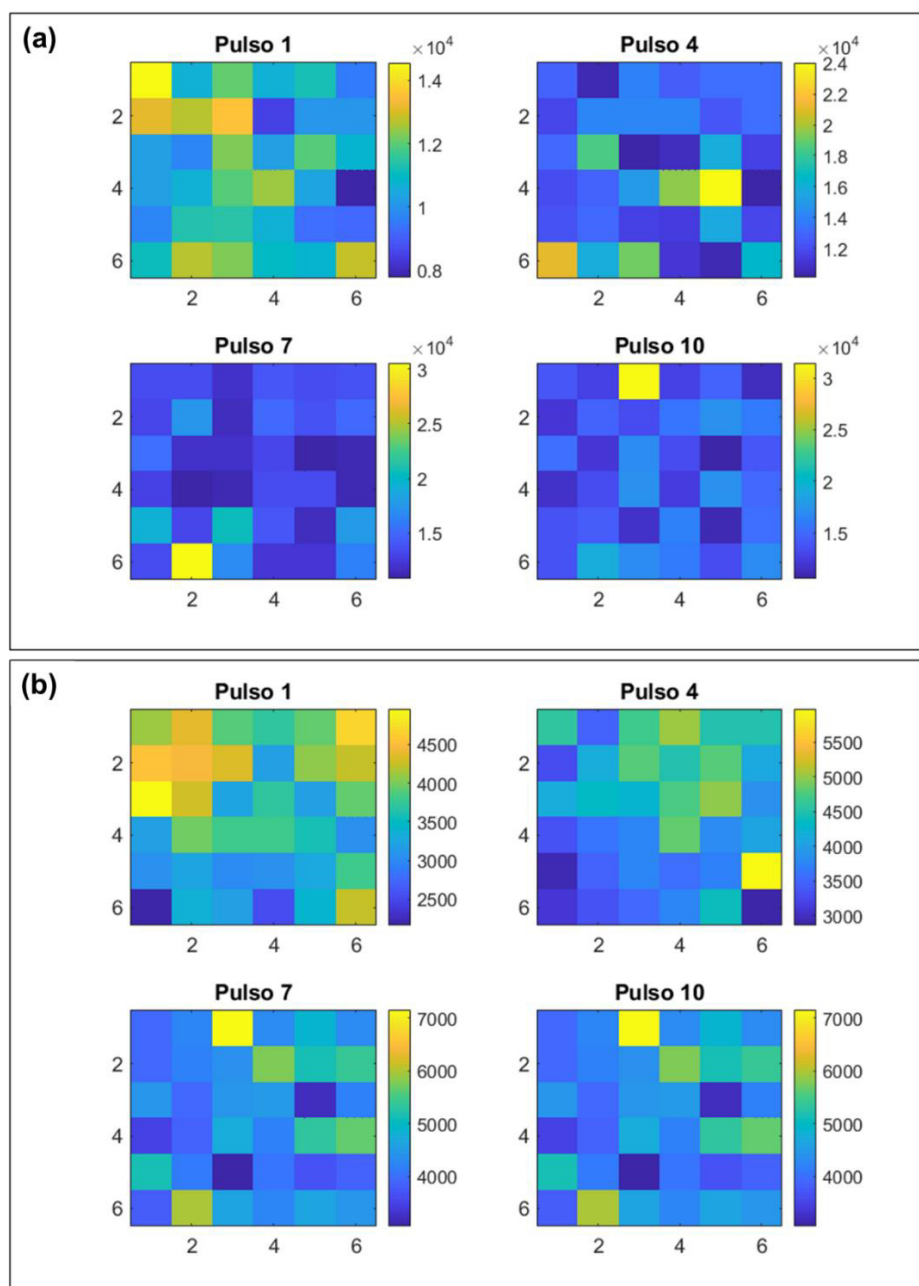


Figura 6.8 - Distribuição relativa dos elementos (a) Na e (b) Ca na amostra do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. Os números nas colunas vertical e horizontal correspondem à linha e coluna de cada ponto na matriz da análise por LIBS.

Uma amostra do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ tratada a 713 K por 240 h foi analisada por LIBS, a fim de verificar se o gradiente de número de núcleos próximo a superfície (Seção 6.2.2) é consequência da difusão de algum elemento durante o tratamento térmico. A distribuição de intensidade dos picos dos elementos Na e

Ca é apresentada na Figura 6.9, onde os pontos da coluna à esquerda são os mais próximos a borda da amostra submetida ao tratamento térmico. Essa imagem sugere que não há variação significativa no teor dos elementos químicos entre as regiões próximas a borda ou centro.

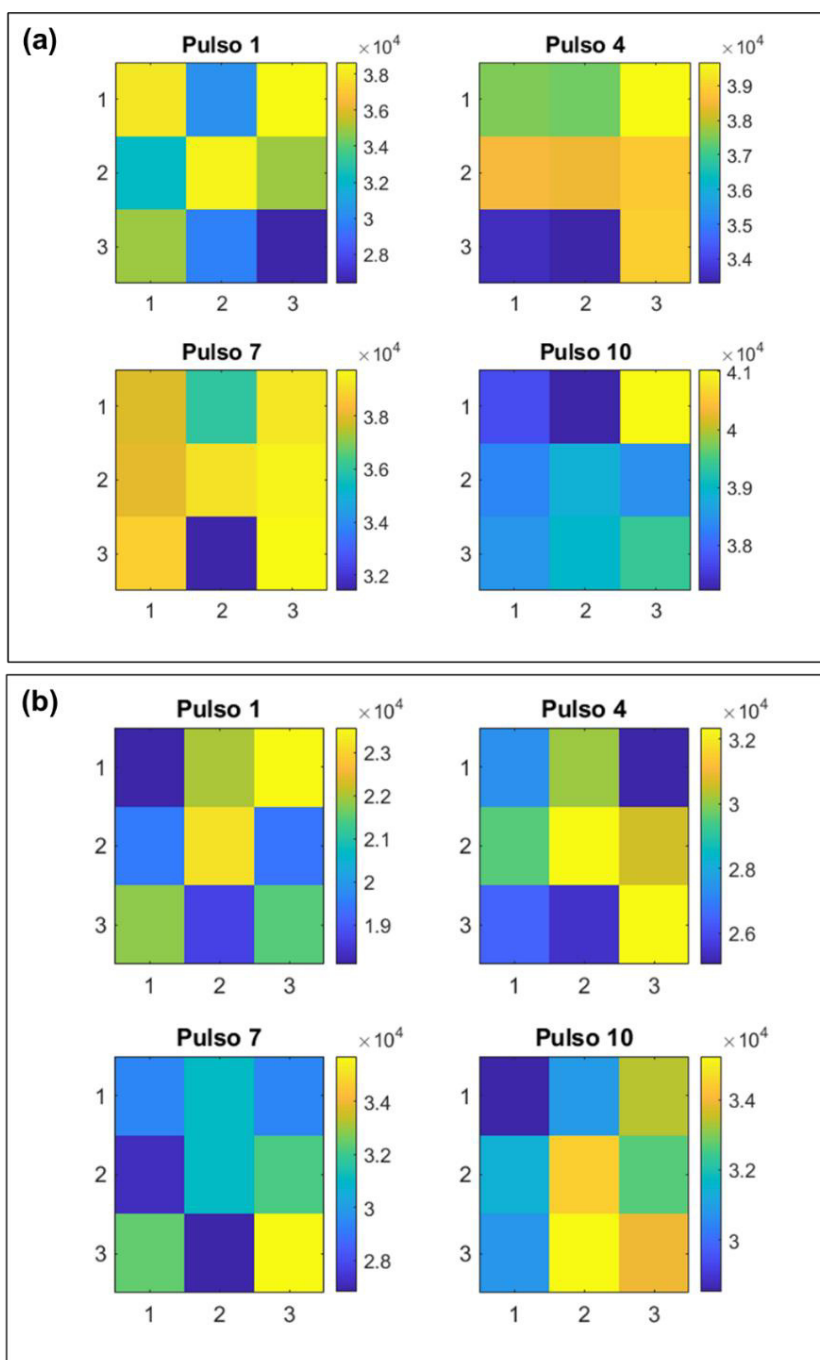


Figura 6.9 - Distribuição relativa dos elementos (a) Na e (b) Ca na amostra do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ tratada a 713 K por 240 h. Os números nas colunas vertical e horizontal correspondem à linha e coluna de cada ponto na matriz da análise por LIBS.

Assim como observado para o vidro $N_2C_1S_3$, a distribuição do Ba na amostra do vidro B_5S_8 (Figura 6.10) mostrou que, dentro da escala espacial analisada, a amostra é homogênea. A área dos picos relativos à emissão do Ba ficou entre cerca de 4000 a 6000 u.a. na maior parte da seção transversal, independentemente do pulso analisado.

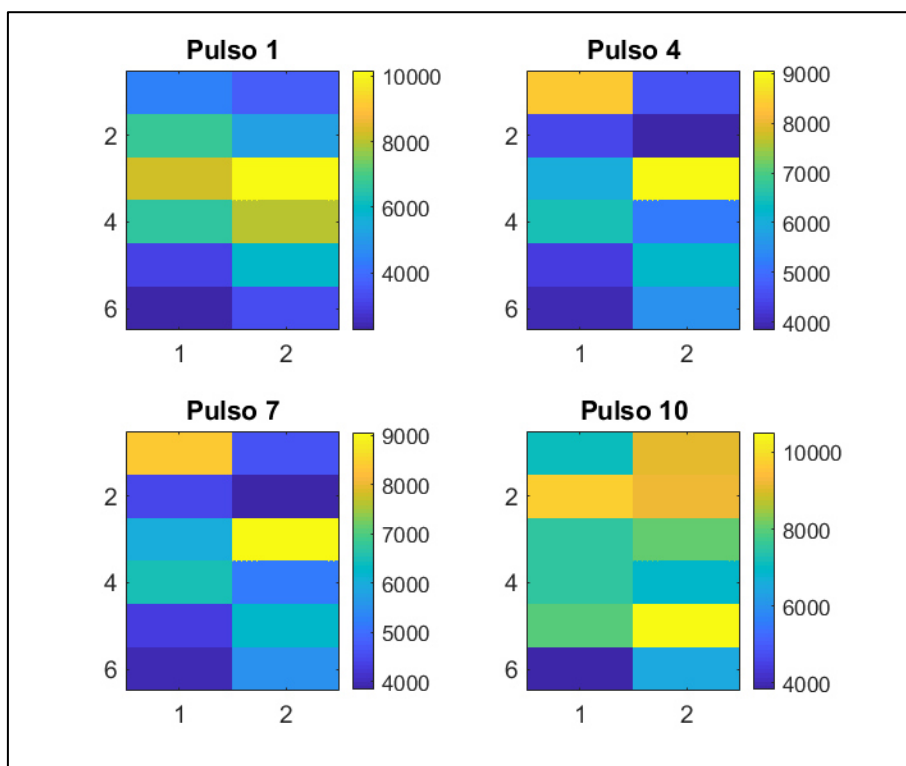


Figura 6.10 - Distribuição relativa do Ba na amostra do vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$. Os números nas colunas vertical e horizontal correspondem à linha e coluna de cada ponto na matriz da análise por LIBS.

6.1.4.2 Método Estatístico

Os valores dos parâmetros \bar{r} , \bar{r}_e , R e Z, o número médio de cristais por micrografia (N) e o número médio de cristais por unidade de área (ρ) referentes à distribuição de cristais nas amostras do vidro B_5S_8 tratadas a 948 K por 300 min e 988 K por 10 min encontram-se na Tabela 6.3. Um dos indicativos de que a distribuição de cristais em ambas as amostras é homogênea é o valor de ρ independente da magnificação, considerando o desvio padrão.

As duas amostras analisadas apresentaram R próximo a 1, independentemente da magnificação utilizada, indicando distribuição de cristais aleatória. Portanto, as medidas experimentais da cinética de nucleação serão independentes das áreas observadas, pois o vidro é quimicamente homogêneo em todas as escalas espaciais analisadas por este método. Além disso, o Z é sempre inferior a 1,96, mostrando que a diferença $\bar{r} - \bar{r}_e$ não é estatisticamente significativa, confirmando que a distribuição de cristais é aleatória e homogênea.

Tabela 6.3 – Número de cristais absoluto (N) e por unidade de área (ρ) e parâmetros \bar{r} , \bar{r}_e , R e Z referentes às micrografias de amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ tratadas a 948 K (300 min) e 988 K (10 min)

T_N [K]	t_N [min]	Parâmetro	Magnificação		
			500x	1000x	1500x
948	300	N	232±18	51±7	20±6
		ρ (μm^{-2})	$(5,4\pm 0,4)\cdot 10^{-3}$	$(5,3\pm 0,6)\cdot 10^{-3}$	$(6\pm 1)\cdot 10^{-3}$
		\bar{r} (μm)	6,6±0,3	6,4±0,7	6±1
		r_E (μm)	6,9±0,2	6,9±0,4	6,8±0,7
		R	0,98±0,03	0,92±0,08	0,9±0,1
		Z	1,04	1,06	1,16
988	10	N	172±13	40±7	14±4
		ρ (μm^{-2})	$(4,0\pm 0,3)\cdot 10^{-3}$	$(4,3\pm 0,6)\cdot 10^{-3}$	$(5\pm 1)\cdot 10^{-3}$
		\bar{r} (μm)	7,6±0,5	7,2±0,9	7±1
		r_E (μm)	7,9±0,3	7,7±0,6	7,6±0,8
		R	0,97±0,06	0,94±0,09	1,0±0,1
		Z	0,79	0,76	0,28

Esse resultado demonstra que além de ser quimicamente homogêneo, não ocorre nucleação preferencial de cristais próximos a outros previamente existentes, como sugerido por Shibuta et al. [141] para solidificação de metais. Assim, a nucleação pode ser assumida como homogênea, pois não há formação de aglomerados.

Além disso, apesar de essa análise ter sido realizada em um espaço bidimensional, as conclusões podem ser estendidas para o espaço

tridimensional, já que a distribuição de cristais em uma seção transversal representa a distribuição no volume de uma amostra parcialmente cristalizada.

Portanto, a análise da homogeneidade pelos métodos químicos e estatístico indicam que o método convencional de repetidas etapas de fusão/fragmentação, comumente usado na síntese de vidros em escala laboratorial, permitiu a obtenção de amostras quimicamente homogêneas.

6.1.5 Viscosidade

As curvas de penetração em função do tempo, utilizadas para determinação da viscosidade de equilíbrio (η), são apresentadas no APÊNDICE D. Como pode ser verificado nas Figuras D.1 e D.2, os tempos máximos de medida de viscosidade utilizados nas temperaturas mais baixas foram de cerca de 20 h para o vidro $N_2C_1S_3$ ($\eta \sim 10^{14}$ Pa·s) e 9 h para o vidro B_5S_8 ($\eta \sim 10^{13}$ Pa·s). Esses tempos de medida são suficientemente longos para garantir que a viscosidade medida se refere ao valor de equilíbrio [142], além de evitar a influência das tensões elásticas [125]. Nas Figuras D.1 a D.3 observa-se que nas temperaturas mais baixas as curvas penetração *versus* tempo tem comportamento não-linear no início, ao contrário das curvas obtidas em altas temperaturas, acima do intervalo de transição vítrea, que apresentam dependência linear em todo intervalo de tempo. Esse comportamento é decorrente da relaxação do vidro em $T < T_g$, portanto, para estimar a viscosidade de equilíbrio nessa faixa de temperatura foram usados os dados obtidos em maiores tempos, onde a taxa de penetração é constante.

Na Figura 6.11 é apresentada a dependência com a temperatura de η para os vidros $N_2C_1S_3$ e B_5S_8 . Os dados experimentais foram ajustados com o modelo de viscosidade de equilíbrio MYEGA (Eq. (5.4)) e os parâmetros T_{12} , m e $\log_{10}(\eta_\infty)$ de cada vidro determinados pela regressão não-linear estão descritos na Tabela 6.4.

Observa-se que o intervalo de temperatura em que foi medida η é menor para vidro $N_2C_1S_3$, resultando intervalo de confiança da regressão não-linear

mais largo (Figura 6.11(a)) nas maiores temperaturas utilizadas nos experimentos de nucleação (T_N entre 778 e 808 K). A ausência de dados de η em $T > 780$ K deve-se à elevada taxa de cristalização desse vidro nessa faixa de temperatura, o que impossibilita a medida de η . Por sua vez, o vidro B_5S_8 tem menor facilidade de cristalização em relação ao $N_2C_1S_3$, permitindo a medida de $\eta(T)$ na mesma faixa de temperatura em que foi avaliada a cinética de nucleação ($T_N = 948$ -1053 K), resultando em um intervalo de confiança relativamente estreito (Figura 6.11(b)) e, conseqüentemente, menor incerteza nos cálculos.

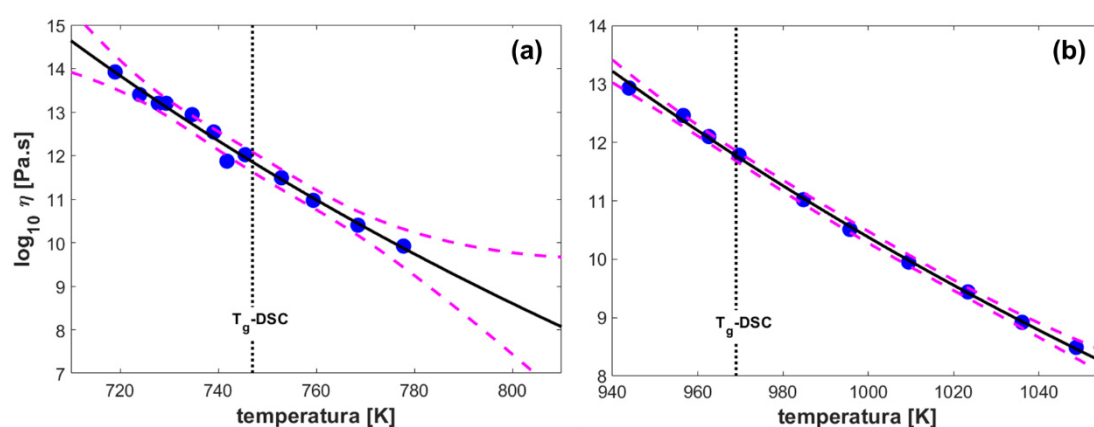


Figura 6.11 – Dependência com a temperatura da viscosidade de equilíbrio dos vidros: (a) $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ e (b) $5BaO \cdot 8SiO_2$. Os pontos em azul representam os dados experimentais. O ajuste e o intervalo de confiança (95%) da regressão não-linear dos dados experimentais com a equação MYEGA (Eq. (5.4)), são representados pelas linhas preta contínua e rosa tracejada, respectivamente.

Tabela 6.4 – Parâmetros T_{12} , m e $\log_{10}(\eta_\infty)$ obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais de viscosidade de equilíbrio com a Eq. (5.4).

Composição	T_{12} [K]	m	$\log_{10}(\eta_\infty)$ [Pa·s]
$2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$	745 ± 1	52 ± 2	-14 ± 35
$5BaO \cdot 8SiO_2$	$964,2 \pm 0,5$	46 ± 1	-12 ± 8

Como não estão disponíveis dados experimentais de $\eta(T)$ em altas temperaturas, próximas a T_m , a incerteza associada ao parâmetro $\log_{10}(\eta_\infty)$ é elevada (Tabela 6.4). O valor de T_{12} fornecido pelo ajuste com a Eq. (5.4) foi aproximadamente igual à T_g -DSC para os dois vidros.

6.2 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

6.2.1 Cinética de Crescimento

6.2.1.1 $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$

Na Figura 6.12 pode-se observar que os cristais do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$, desenvolvidos após tratamento isotérmico em um estágio, tem forma aproximadamente esférica. Portanto, a determinação da velocidade de crescimento de cristais no volume (U) em diferentes temperaturas foi feita a partir da variação com o tempo dos raios dos maiores cristais ($R(t)$) observados nas micrografias da seção transversal de cada amostra.

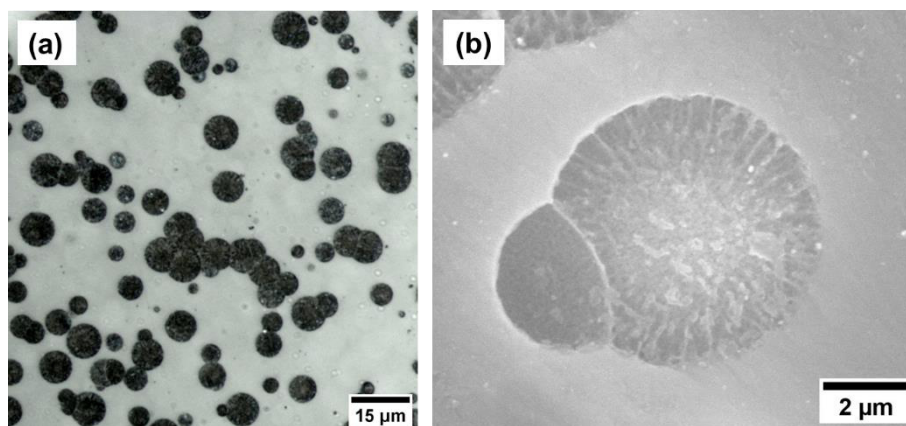


Figura 6.12 – Micrografias da seção transversal de uma amostra do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ submetida a tratamento térmico de 30 min a 843 K obtidas por: (a) microscopia óptica de luz refletida e (b) microscopia eletrônica de varredura.

Conforme apresentado na Figura 6.13, $R(t)$ tem comportamento linear em todas as temperaturas de crescimento (T_U) analisadas, mostrando que $U(T)$ é constante com o tempo. Dessa forma, apesar de já ter sido observado em vitrocerâmicas do sistema $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ que os cristais são enriquecidos em Ca, em comparação a composição estequiométrica [108], a provável variação contínua de composição da matriz vítrea durante a evolução da cristalização aparentemente não afeta a cinética de crescimento do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$. Ao contrário do que ocorre com o vidro $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$, no qual o desvio em

relação à composição estequiométrica leva a redução da velocidade de crescimento durante a cristalização [112], o vidro em estudo não apresenta mudança de inclinação das retas correspondentes ao ajuste linear dos dados experimentais de $R(t)$. Possivelmente, como a faixa de composição em que a fase cristalina $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ é estável é menor do que a faixa de estabilidade da fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, a variação de composição é menos evidente no vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$.

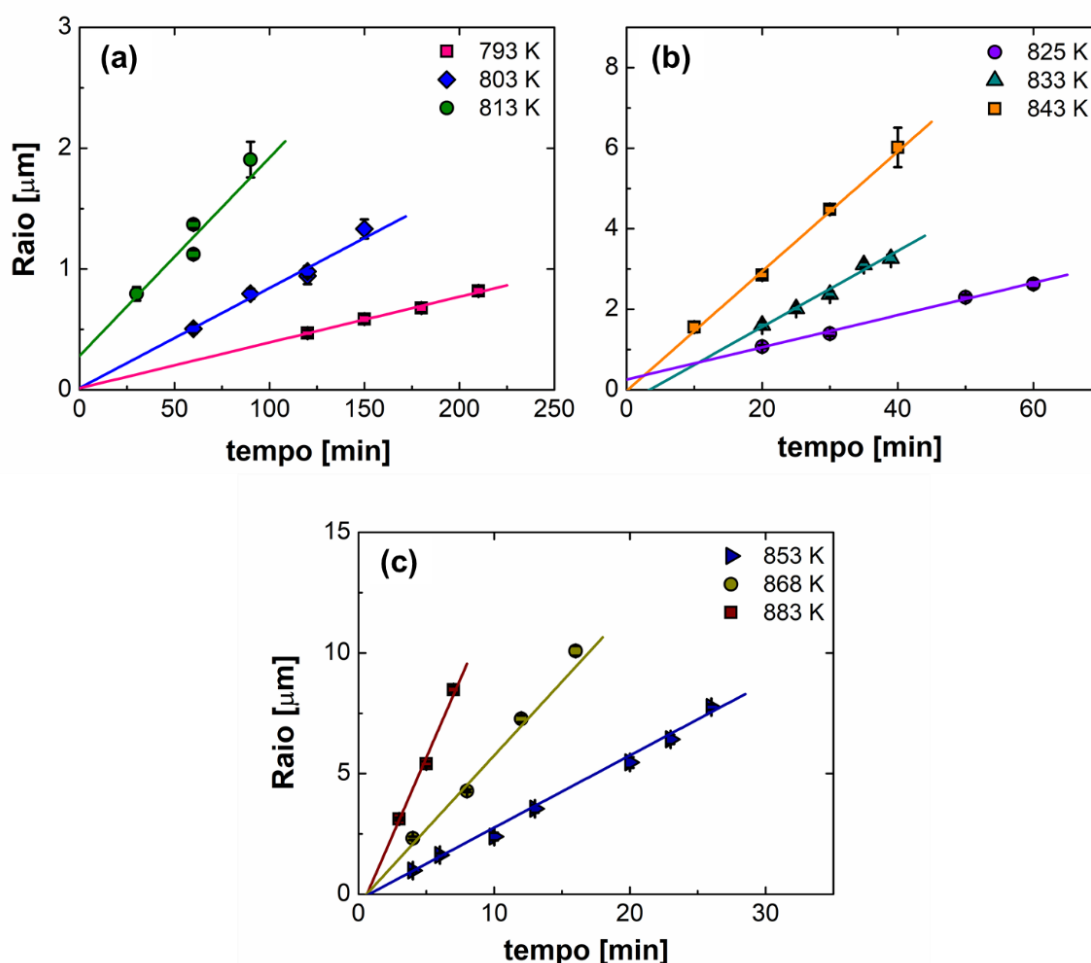


Figura 6.13 - Raio dos maiores cristais em função do tempo de tratamento em um estágio entre 793-883 K para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. A linha contínua corresponde ao ajuste linear dos dados experimentais.

Os valores de $U(T)$ resultantes das regressões lineares realizada em cada T_U , bem como o tempo obtido pela extrapolação da reta $R(t)$ até o eixo t , que indica o tempo de indução para crescimento (t_{ind}^U), estão disponíveis no APÊNDICE E. Na Tabela E.1 nota-se que a maioria dos valores de t_{ind}^U inferidos por esse método são negativos. A imprecisão na determinação de t_{ind}^U a partir

dos dados de $R(t)$ é consequência de que esse tempo é dependente das condições experimentais e do raio detectável, além de ser influenciado pelo intervalo de tempo em que R foi medido [143].

A dependência com a temperatura de U é ilustrada na Figura 6.14. Para comparação, foram incluídos os dados de crescimento de cristais de [126], referentes a um vidro com mesma composição nominal, mostrando que os dados experimentais estão de acordo com os reportados na literatura. Os parâmetros resultantes do ajuste de $U(T)$ com a Eq. (5.10), utilizando apenas os dados desta tese, foram: $U_0 = 6,29 \cdot 10^{16} \text{ m.s}^{-1}$ e $E_a = 6,81 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Como $U(T)$ tem comportamento Arrheniano e o intervalo de confiança (95%) resultante do ajuste é relativamente estreito, é possível extrapolar $U(T)$ até a faixa de temperatura em que foi avaliada a cinética de nucleação de forma confiável.

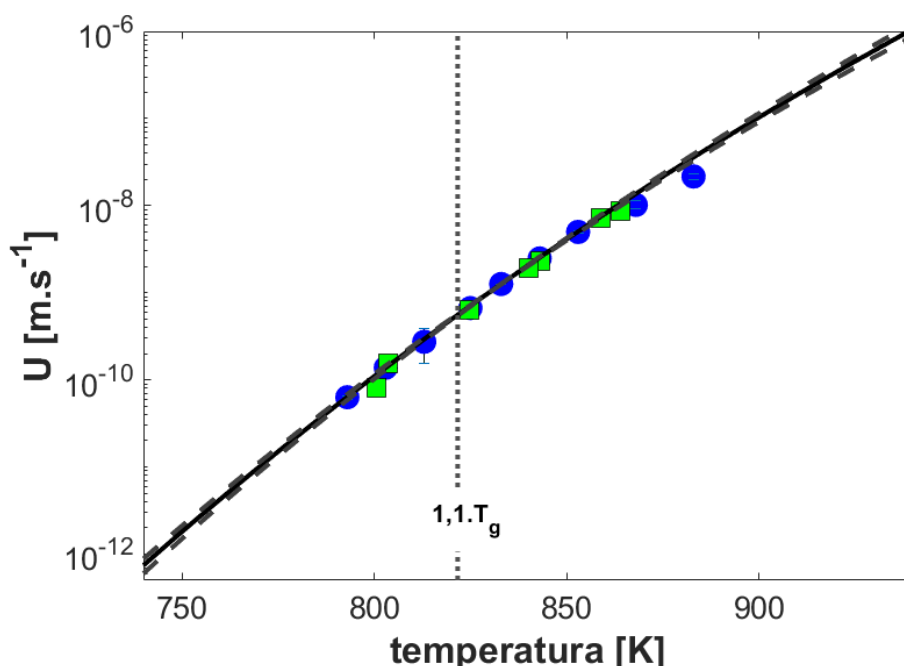


Figura 6.14 - Velocidade de crescimento de cristais no volume em função da temperatura para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. Os pontos em azul e verde correspondem aos dados experimentais desta tese e da ref. [126], respectivamente. As linhas contínua e tracejada correspondem ao ajuste dos dados desta tese com a Eq. (5.10) e o intervalo de confiança (95%), respectivamente.

6.2.1.2 $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$

De acordo com a temperatura e tempo de tratamento isotérmico em um estágio, o vidro B_5S_8 apresenta cristais com forma esférica (Figura 6.15). Entretanto, em temperaturas mais elevadas foi verificado que com o avanço da cristalização os cristais mudam de forma, como representado na Figura 6.16. Quando é feito tratamento isotérmico a 1133 K por 6 min, os cristais formados são esféricos (Figura 6.16 (a)), já com tratamento de 8,5 min os cristais começam a perder a forma esférica, até se tornarem irregulares (Figura 6.16 (c)) nos estágios finais de cristalização.

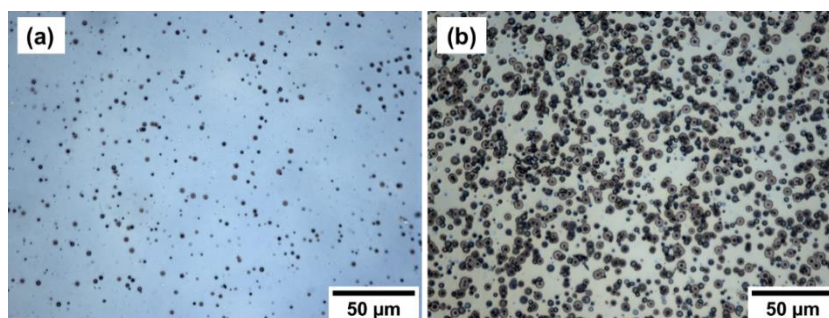


Figura 6.15 - Micrografias obtidas por microscopia ótica de luz refletida de amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ após tratamento térmico a 1038 K por: (a) 120 min e (b) 250 min.

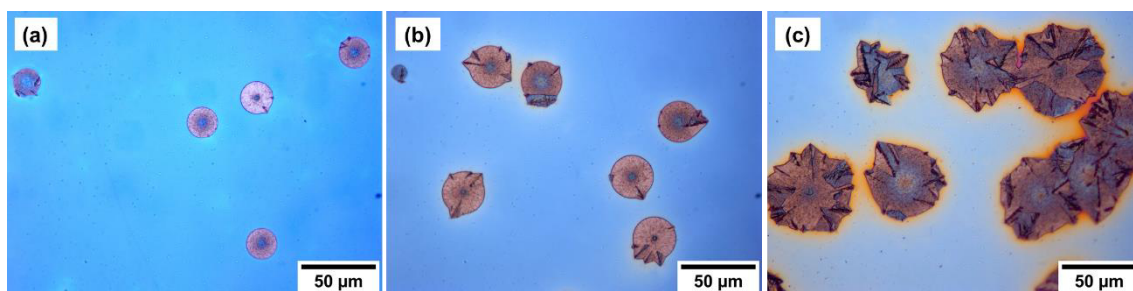


Figura 6.16 - Micrografias obtidas por microscopia ótica de luz refletida de amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ após tratamento térmico a 1133 K por: (a) 6 min; (b) 8,5 min e (c) 15 min.

Na Figura 6.17(a) é possível observar a distribuição de tamanho dos cristais da amostra tratada em 1074 K, em consequência da maior taxa de nucleação nesta temperatura, resultando em cristais com origem em diferentes tempos. A forma final dos cristais formados no vidro B_5S_8 em altas temperaturas é ilustrada na Figura 6.17(b).

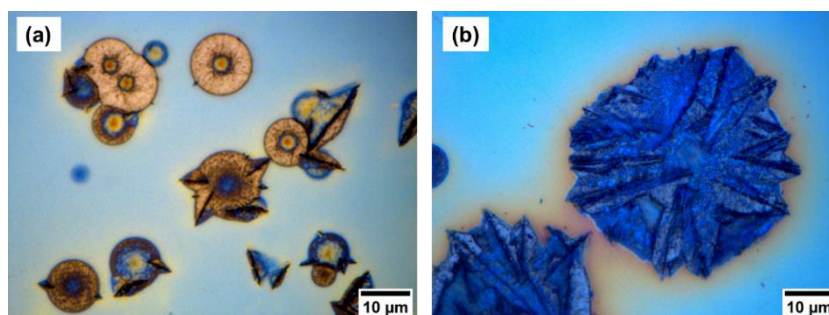


Figura 6.17 – Micrografias obtidas por microscopia ótica de luz refletida da amostra do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ após tratamento térmico em um estágio a: (a) 1074 K por 75 min e (b) 1103 K por 35 min.

Uma das possíveis causas para a mudança microestrutural durante a cristalização deste vidro seria o desenvolvimento de fases metaestáveis, como ocorre nos estágios iniciais de cristalização do vidro BS_2 [117], [144], porém as análises por DRX (Seção 6.1.3) indicaram somente a presença da fase $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$. Apesar da temperatura relativamente elevada usada na cristalização das amostras em DSC, os cristais têm aparentemente a mesma morfologia (Figura 6.6 (b)-(c)). Isso ocorre devido à taxa de aquecimento do ensaio (10 K/min) levar as amostras a permanecerem durante um tempo razoável no intervalo de temperatura em que a taxa de nucleação é significativa. Assim, são formados muitos núcleos no aquecimento até o pico de cristalização, resultando em cristais pequenos na amostra cristalizada.

A partir do mapeamento por EDS realizado (APÊNDICE F) na amostra cuja micrografia obtida por MEV está apresentada na Figura 6.18 não foi identificada diferença de composição entre os cristais e a matriz vítrea, mesmo nas regiões onde os cristais começam a perder a forma esférica. Assim, a mudança de morfologia na microestrutura deste vidro pode estar associada ao crescimento dendrítico.

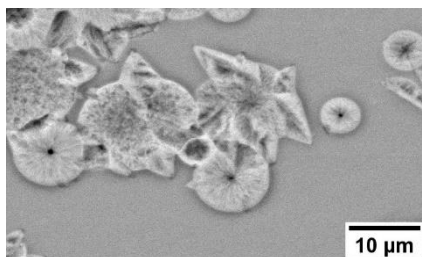


Figura 6.18 – Micrografia obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BSE) da seção transversal da amostra do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, após tratamento térmico em um estágio a 1074 K por 90 min.

A Figura 6.19 apresenta a dependência com o tempo do raio dos maiores cristais (R) observados na seção transversal das amostras. Nos cristais com forma irregular R corresponde à metade da maior dimensão. Pode-se observar que para $T_U = 1093-1143$ K a inclinação de R vs. t aumenta para maiores tempos de tratamento térmico. Esse comportamento está associado a mudança na morfologia dos cristais, indicando a presença de diferentes cinéticas de crescimento, de acordo com o estágio de cristalização. Assim, para esse intervalo de temperaturas foram feitos dois ajustes lineares para determinação de U : o nas regiões iniciais (U_i), onde os cristais no volume crescem com forma esférica, e nos estágios finais (U_f) da transformação de fases, em que os cristais têm forma irregular.

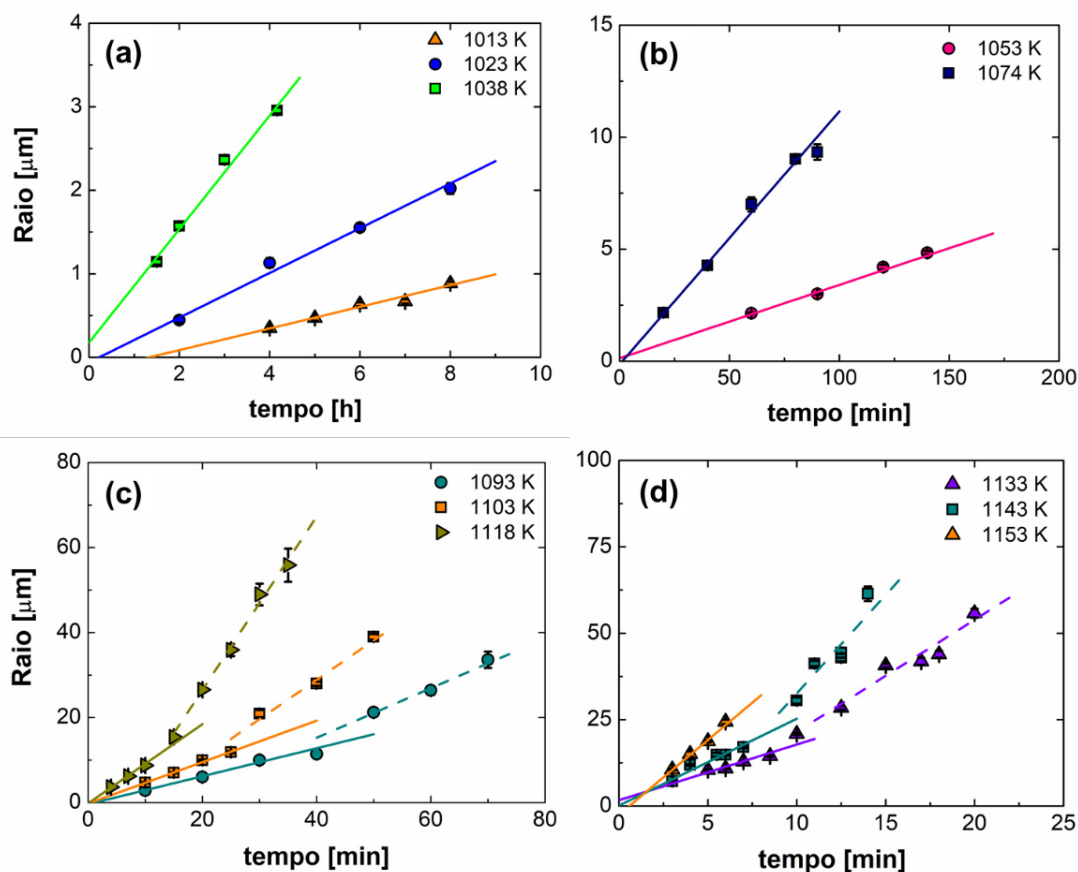


Figura 6.19 - Raio dos maiores cristais em função do tempo de tratamento em um estágio entre 1013-1153 K para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. As linhas contínua e tracejada correspondem ao ajuste linear dos dados experimentais referentes aos cristais esféricos e irregulares, respectivamente.

Apesar de não terem sido identificadas fases diferentes nas análises por

DRX realizadas, não pode ser descartada o desenvolvimento de uma segunda fase cristalina de silicato de bário. Em estudo realizado por Ramsden e James [145], foi verificado que no início da cristalização em vidro com composição próxima ao BS_2 inicialmente são formados esferulitos da fase $BaSi_2O_5$ monoclinica e após um determinado tempo são desenvolvidas agulhas sobre a superfície dos esferulitos, compostas de $BaSi_2O_5$ ortorrômbico, as quais apresentam diferentes taxas de crescimento. É possível que um comportamento semelhante ocorra com os cristais formados no vidro B_5S_8 , contudo já nos estágios avançados de cristalização.

Além disso, nota-se nas curvas $R(t)$ que a mudança de inclinação ocorre aproximadamente para o mesmo tamanho de cristal ($R \approx 20 \mu m$) em todas as temperaturas (Figura 6.19 (c)-(d)). Portanto, nas T_U mais baixas (Figura 6.19 (a)-(b)), como a sobreposição das curvas das curvas $I(T)$ e $U(T)$ é maior, o elevado número de núcleos formados durante o tratamento isotérmico impede que o raio dos cristais seja superior a $\sim 20 \mu m$, mesmo nos estágios finais de cristalização, levando a velocidade de crescimento constante.

No vidro B_5S_8 também há desenvolvimento de camada cristalina superficial (Figura 6.20). A espessura da camada cristalina (H) em função do tempo de tratamento isotérmico, mostrada na Figura 6.21, indica que a velocidade de crescimento superficial (U_s) é constante, sugerindo que ocorra crescimento de apenas uma fase cristalina a partir da superfície.

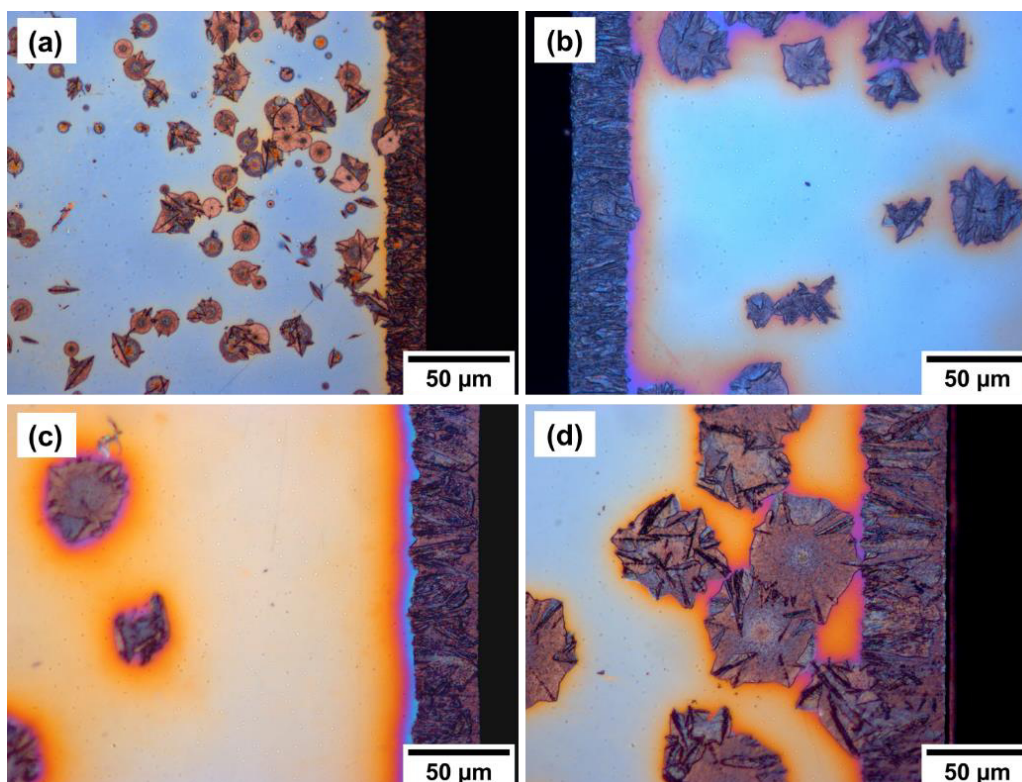


Figura 6.20 – Micrografias obtidas por microscopia ótica de luz refletida mostrando a camada cristalina superficial em amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, após tratamento térmico em um estágio a: (a) 1074 K por 75 min; (b) 1103 K por 30 min; (c) 1118 K por 20 min e (d) 1133 K por 15 min.

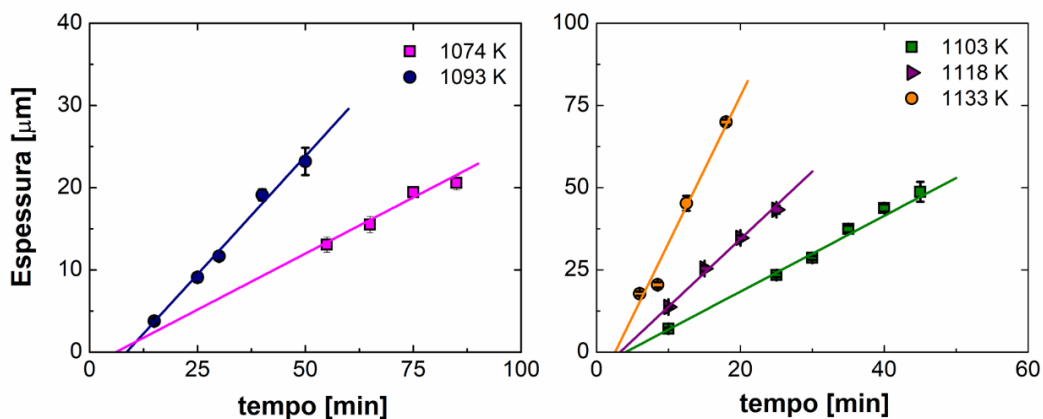


Figura 6.21 - Espessura da camada cristalina em função do tempo de tratamento em um estágio entre 1074-1133 K para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. As linhas contínuas correspondem ao ajuste linear.

O resultado do ajuste linear realizado nos dados de crescimento no volume e superficial e o $t_{\text{ind}}^{\text{U}}$, correspondente a interseção das retas $R(t)$ e $H(t)$ com o eixo tempo, podem ser verificados na Tabela E.2 (APÊNDICE E). Assim como no vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$, alguns valores estimados de $t_{\text{ind}}^{\text{U}}$ são negativos, contudo,

é possível observar que há tendência de queda nesse tempo com o aumento de temperatura.

A Figura 6.22 apresenta a dependência com a temperatura das taxas de crescimento de cristais no volume e superfície para o vidro B_5S_8 sintetizado nesta pesquisa e os dados experimentais obtidos para um vidro com mesma composição nominal em [146]. Os dados da literatura se aproximam da velocidade de crescimento U_i somente em temperaturas acima de $1,1T_g$, apesar de serem da mesma ordem de grandeza em toda faixa de temperatura. Essa divergência pode estar associada às condições experimentais, como o uso de tratamento térmico em dois estágios para medir $U(T)$ em [146]. Observa-se que as taxas U_f e U_s são semelhantes e seus valores são aproximadamente duas vezes maiores que U_i , indicando que, se as diferentes cinéticas de crescimento forem associadas à formação de fases polimórficas, as fases superficial e a formada no estágios finais de cristalização são iguais.

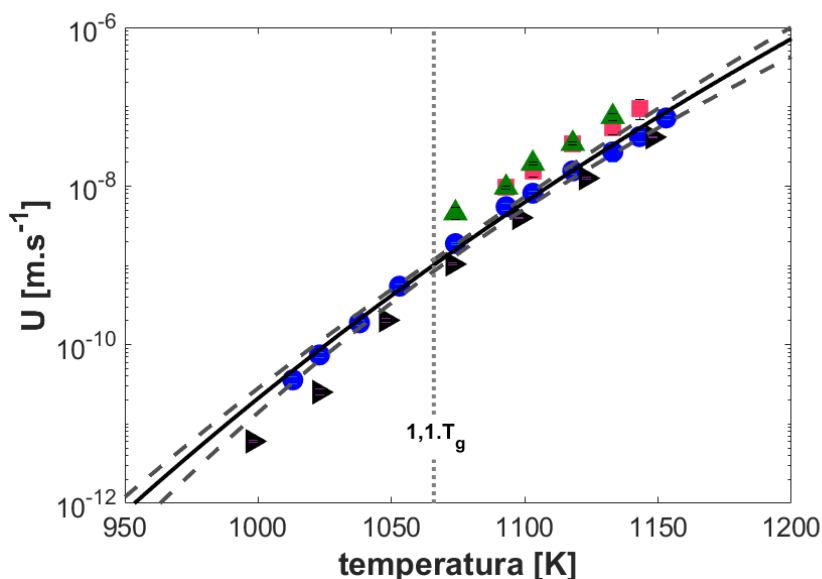


Figura 6.22 - Velocidade de crescimento de cristais no volume e superfície em função da temperatura para o vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$. Os pontos em azul e rosa correspondem à U_i e U_f , respectivamente. Os triângulos verdes são referentes à U_s . Já os triângulos em pretos são os dados de [146]. As linhas contínua e tracejada correspondem ao ajuste de U_i com a Eq. (5.10) e o intervalo de confiança (95%), respectivamente.

Os parâmetros de ajuste obtidos a partir da regressão dos dados de U_i , U_f e U_s com a Eq. (5.10), estão descritos na Tabela 6.5. Nota-se que, apesar de U_f

e U_s apresentarem valores superiores a U_i , a energia de ativação (E_a) para crescimento é próxima para as três taxas, mostrando que a dependência com a temperatura é semelhante, como ilustrado na Figura E.1. O mesmo comportamento com a temperatura ocorre para a difusividade determinada pelas diferentes taxas de crescimento, portanto, esse sistema não apresenta desacoplamento entre as cinéticas de crescimento superficial e no volume.

Tabela 6.5 - Parâmetros U_0 e E_a obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais de crescimento de cristais no volume (U_i e U_f) e superfície (U_s) com a Eq. (5.10).

Parâmetro	Volume – Inicial	Volume – Final	Superfície
U_0 [$m.s^{-1}$]	$3,31 \times 10^{16}$	$4,75 \times 10^{14}$	$7,04 \times 10^{15}$
E_a [J]	$8,65 \times 10^{-19}$	$7,88 \times 10^{-19}$	$8,28 \times 10^{-19}$

Para os cálculos das Seções 6.3 e 6.4 será usado apenas o resultado do ajuste com os dados de U_i .

6.2.2 Cinética de Nucleação

A cinética de nucleação dos dois vidros, desprezando o efeito da relaxação em temperaturas dentro ou abaixo da região de transição vítrea, foi avaliada a partir do ajuste dos dados experimentais da densidade numérica de núcleos por unidade de volume (N_v) utilizando as equações de Kashchiev modificada (KS), Eq. (2.24), e de Shneidman (SH), Eq. (2.25). Os dados de N_v em função do tempo de nucleação de cada vidro e os respectivos ajustes com as Eqs. (2.24) e (2.25) estão apresentados no APÊNDICE G.

Conforme será apresentado a seguir, os ajustes com as equações KS e SH levaram a valores próximos da taxa de nucleação estacionária (I_{st}). Contudo, em altas temperaturas não foi possível ajustar os dados experimentais de N_v à equação de SH. Portanto, para os cálculos das Seções 6.3 e 6.4 serão usados apenas os parâmetros resultantes do ajuste com a equação KS.

6.2.2.1 $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$

Ao avaliar a cinética de nucleação do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$), foi observado que, de acordo com a temperatura e o tempo de tratamento térmico, as taxas de nucleação são aparentemente maiores na região próxima à superfície da amostra (Figura 6.23). Assim, é originado um gradiente de N_v em função da profundidade, sendo esse efeito mais acentuado em baixas temperaturas, devido ao maior tempo de tratamento térmico necessário para ser atingido o estado estacionário. Como pode ser observado na Figura 6.24, esse fenômeno não corresponde à cristalização estritamente superficial, pois a nucleação não ocorre exclusivamente a partir de sítios existentes na superfície da amostra, mas avança para o interior do material (podendo ser superior a 500 μm), atingindo um valor constante de N_v , que não varia mais com a espessura.

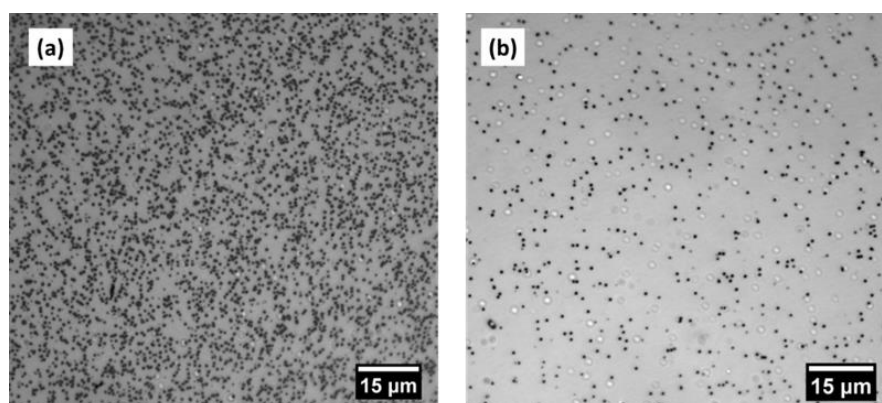


Figura 6.23 - Micrografia ótica de luz refletida de amostras do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ submetidas à tratamento por: (a) 20 h a 738 K e 3 min a 843 K e (b) 6,5 h a 748 K ($\sim T_g$ -DSC) e 3 min a 843 K.

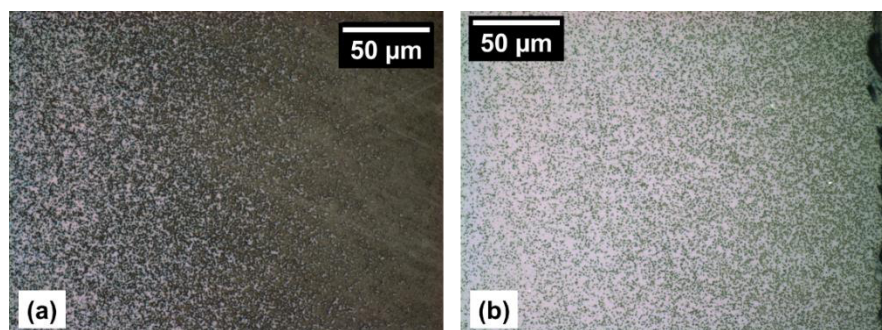


Figura 6.24 - Micrografias óticas por luz refletida de uma amostra do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ submetida à tratamento por 192 h a 713 K seguido de tratamento a 843 K por 2,5 min: (a) seção transversal próxima a superfície; (b) seção transversal a aproximadamente 1 mm de profundidade a partir da superfície.

A Figura 6.25 apresenta a espessura aproximada da borda, medida por microscopia ótica, em função do tempo de tratamento térmico de nucleação para as temperaturas de 713 e 719 K. Observa-se que a espessura é dependente do tempo e da temperatura de tratamento térmico. Assim, é possível que esse comportamento esteja relacionado à difusão de algum componente do interior para a superfície do vidro durante o tratamento térmico das amostras, pois a cinética de cristalização é fortemente dependente da composição química e do teor residual de OH^- , principalmente em vidros do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [69], [70]. Contudo, com a análise por LIBS (Seção 6.1.4.1) não foi identificada variação significativa de Na e Ca, quando comparadas as medidas feitas próximas a superfície e no centro da amostra.

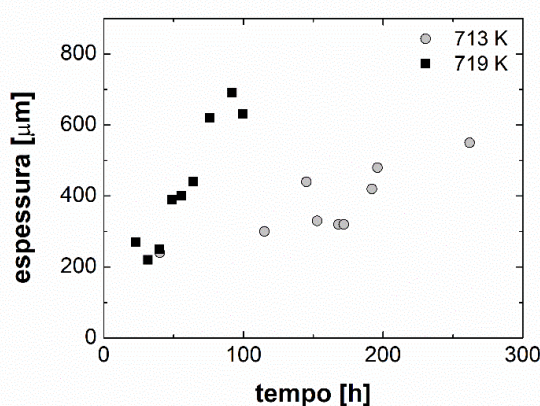


Figura 6.25 – Espessura da camada com maior densidade de cristais, medida por microscopia ótica, em função do tempo de tratamento térmico a 713 e 719 K.

Como as amostras são pequenas (aproximadamente 3 mm de espessura), a presença de gradiente de temperatura durante o tratamento isotérmico não é uma causa provável desse efeito. Para evitar a influência desse gradiente de N_v na taxa de nucleação experimental, foi removida cerca de 1 mm de espessura das amostras analisadas por microscopia ótica após o segundo estágio de tratamento térmico.

Devido à elevada taxa de nucleação homogênea do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$, para que não ocorra colisão entre os cristais, inviabilizando a contagem com a precisão necessária para estimar N_v , o tempo de tratamento (t_d) no segundo estágio de tratamento térmico foi relativamente curto. Os tempos t_d utilizados levaram a formação de cristais esféricos pequenos, com diâmetro comumente

próximo ou um pouco inferior 1 μm (Figura 6.26).

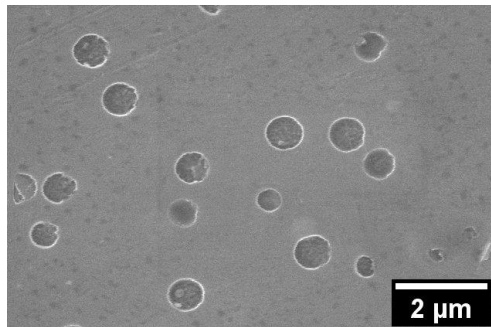


Figura 6.26 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (SE) da amostra do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ submetida a tratamento térmico por 60 min a 768 K e 5 min a 843 K.

Os valores de t_0 estimados em cada T_N a partir dos dados de crescimento e resultado dos ajustes com os modelos de KS e SH são apresentados no APÊNDICE H. O ajuste das curvas $N_V(t)$ com o modelo de KS em $T_N = 793$ e 808 K foi feito com a equação (2.22), pois $t_{\text{máx}} \gg \tau_{\text{KS}}$. Nestas duas maiores T_N , a interseção da reta assintótica $N_V(t)$ na região estacionária até o eixo horizontal para determinação do tempo de indução experimental leva a valores negativos de $t_{\text{ind}}(T_N, T_d)$, como pode ser verificado na Figura G.1 e Tabela H.1. Assim, não foi possível realizar a regressão não-linear dos dados de $N_V(t)$ com a equação de SH (Eq. (2.25)). Uma das causas possíveis para $\tau < 0$ é a presença de núcleos formados durante a preparação do vidro ou no aquecimento da temperatura ambiente até T_N ou T_d , devido à elevada taxa de nucleação do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$.

De modo geral, as regressões com as equações KS e SH se ajustaram bem aos dados experimentais do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ (Figuras G.1 e G.2). Na Figura 6.27 observa-se que a equação de SH leva a menores valores de $t_{\text{ind}}(T_N, T_d)$. Além disso, a equação KS leva a maiores valores de I_{st} em baixas temperaturas, quando o estado estacionário final ainda não foi atingido no máximo tempo experimental de nucleação ($t_{\text{máx}}$), como indicado pela linha assintótica mostrada na Figura 6.27(a). Isso é consequência das diferentes relações entre os tempos de $t_{\text{ind}}(T_N, T_d)$ e τ definidos pelos modelos KS e SH (Eqs. (2.23) e (2.26)). Entretanto, a diferença entre os valores de $t_{\text{ind}}(T_N, T_d)$ e I_{st} obtidos a partir da regressão não-linear com os dois modelos de nucleação transiente são da mesma ordem de grandeza (Figura 6.28), sendo coincidentes nas maiores T_N ,

nas quais as curvas $N_v(t)$ tem comportamento linear em quase todo intervalo de tempo experimental.

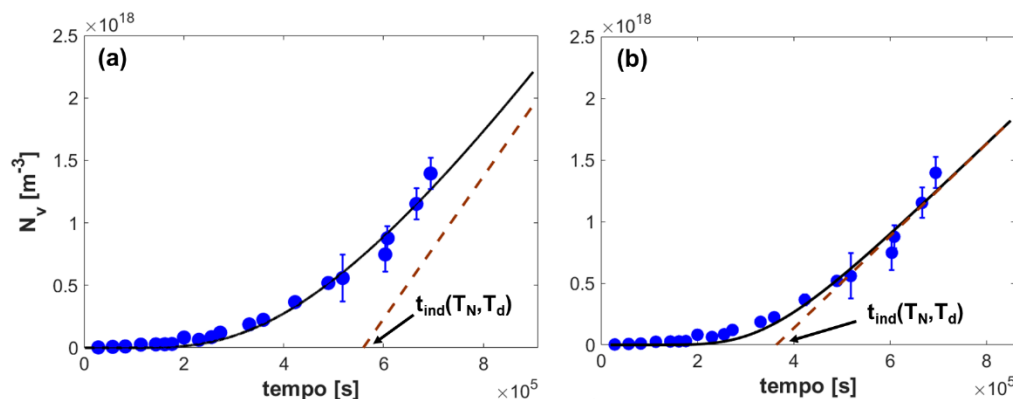


Figura 6.27 – Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, em $T_N = 719$ K. As linhas contínuas correspondem ao ajuste com as equações de: (a) Kashchiev modificada e (b) Shneidman. As linhas tracejadas indicam a assíntota com inclinação igual a I_{st} .

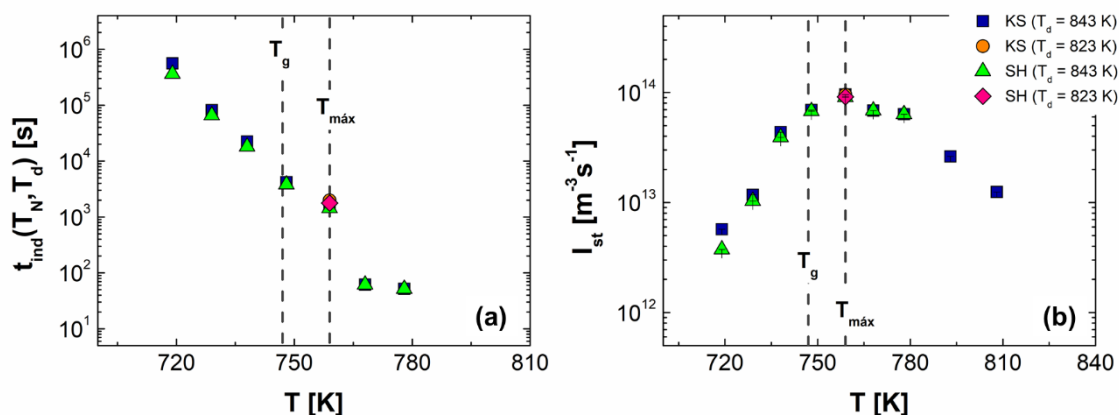


Figura 6.28 – Dependência com a temperatura (a) do tempo de indução para nucleação e (b) da taxa de nucleação estacionária resultantes da regressão não-linear dos dados experimentais do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ com as equações de Kashchiev modificada e de Shneidman.

Nas Figuras 6.29 e 6.30 é feita uma comparação entre as curvas determinadas pelas equações de KS e SH, onde pode-se notar que em baixas temperaturas (Figura 6.29) há uma pequena diferença entre as duas curvas, tanto para os estágios iniciais quanto na região final. Por sua vez, com o aumento de temperatura ambas as curvas são quase coincidentes, mesmo nos estágios iniciais (Figura 6.30).

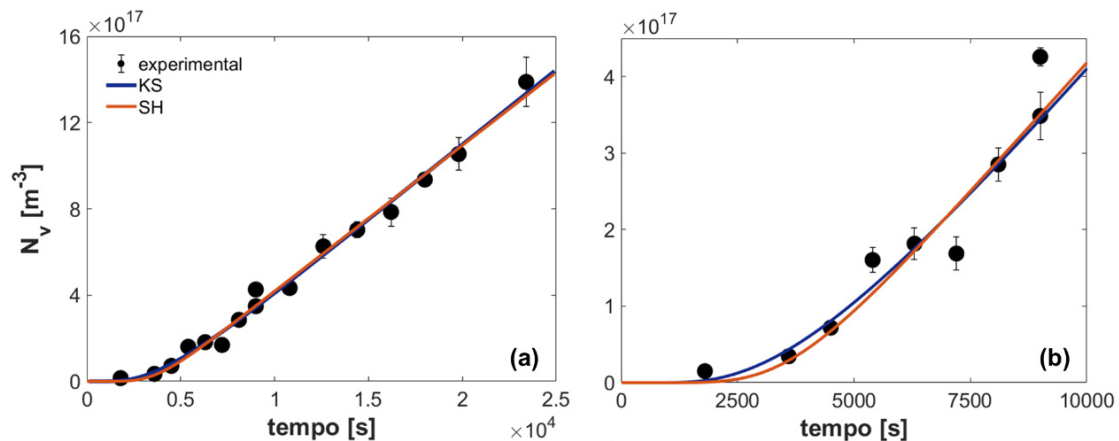


Figura 6.29 – Comparação entre a regressão não-linear com as equações de Kashchiev modificada (KS) e Shneidman (SH) para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, em $T_N = 719$ K. (a) curva completa e (b) região inicial.

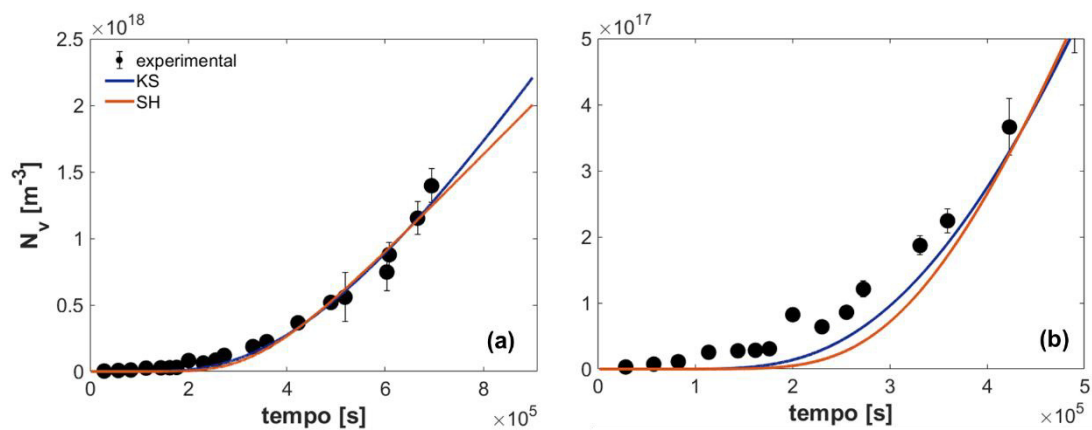


Figura 6.30 – Comparação entre a regressão não-linear com as equações de Kashchiev modificada (KS) e Shneidman (SH) para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, em $T_N = 748$ K. (a) curva completa e (b) região inicial.

As diferentes formas dessas curvas calculadas com as equações de KS e SH fazem com que a I_{st} prevista pelo modelo de SH seja atingida em menores tempos (Figura 6.31), apesar de não ser garantido que o tempo experimental foi suficiente para ser atingido o estado estacionário final. Porém, quando a taxa de nucleação reduzida (I/I_{st}) é avaliada em função do tempo reduzido (t/τ), o valor de I_{st} é aparentemente obtido com menor tempo de tratamento com a equação KS (Figura 6.32). Esse comportamento é consequência de que a equação SH fornece menores valores de τ (Tabelas H.1 e H.2), devido ao parâmetro t_i (tempo de incubação) da Eq. (2.25), que está relacionado às condições experimentais

do tratamento em T_d . O tempo t_i (APÊNDICE H) determinado de acordo com os parâmetros de ajuste e aproximações usadas na regressão com a equação de SH (APÊNDICE B) é da mesma ordem de magnitude de $t_{ind}(T_N, T_d)$, enquanto o valor de t_0 usado nas regressões com o modelo de KS chega ser duas ordens de grandeza menor que $t_{ind}(T_N, T_d)$, como mostrado na Tabela H.1.

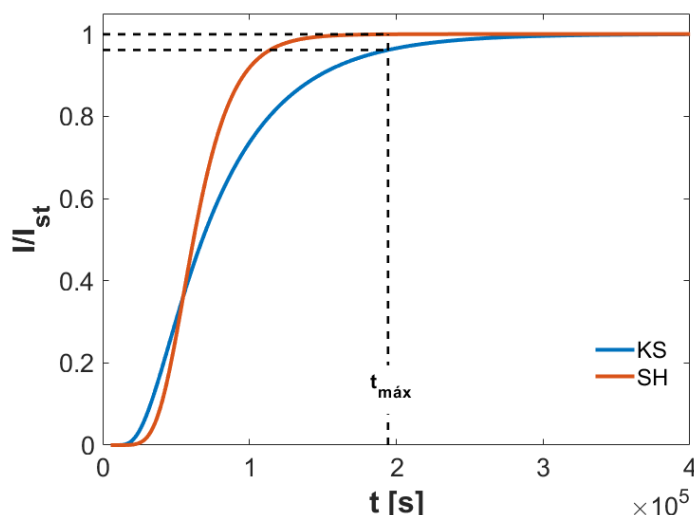


Figura 6.31 – Dependência com o tempo da taxa de nucleação reduzida para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}$ em $T_N = 729\text{ K}$, comparado as equações de Kashchiev (KS) e de Shneidman (SH).

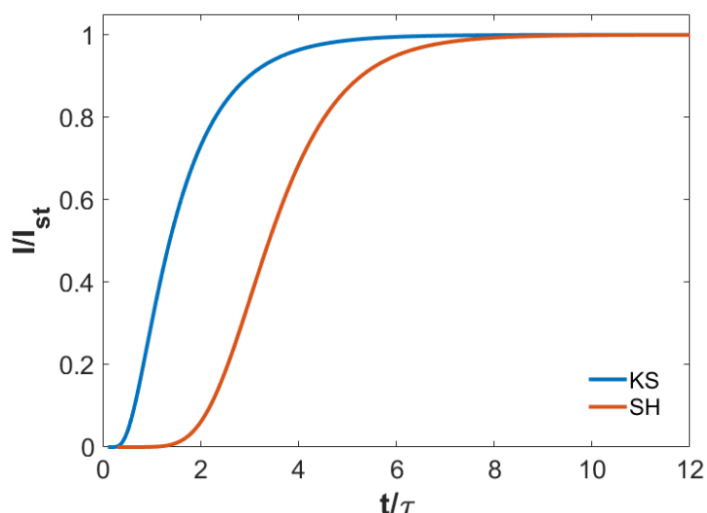


Figura 6.32 - Taxa de nucleação reduzida em função do tempo reduzido, comparado as equações de Kashchiev (KS) e de Shneidman (SH).

Nas Figuras 6.33 e 6.34 é apresentada a razão I/I_{st} em função do tempo reduzido – $(t-t_0)/\tau$ ou $t-t_0/\tau$ – para as temperaturas $T_N \leq T_{m\acute{a}x}$.

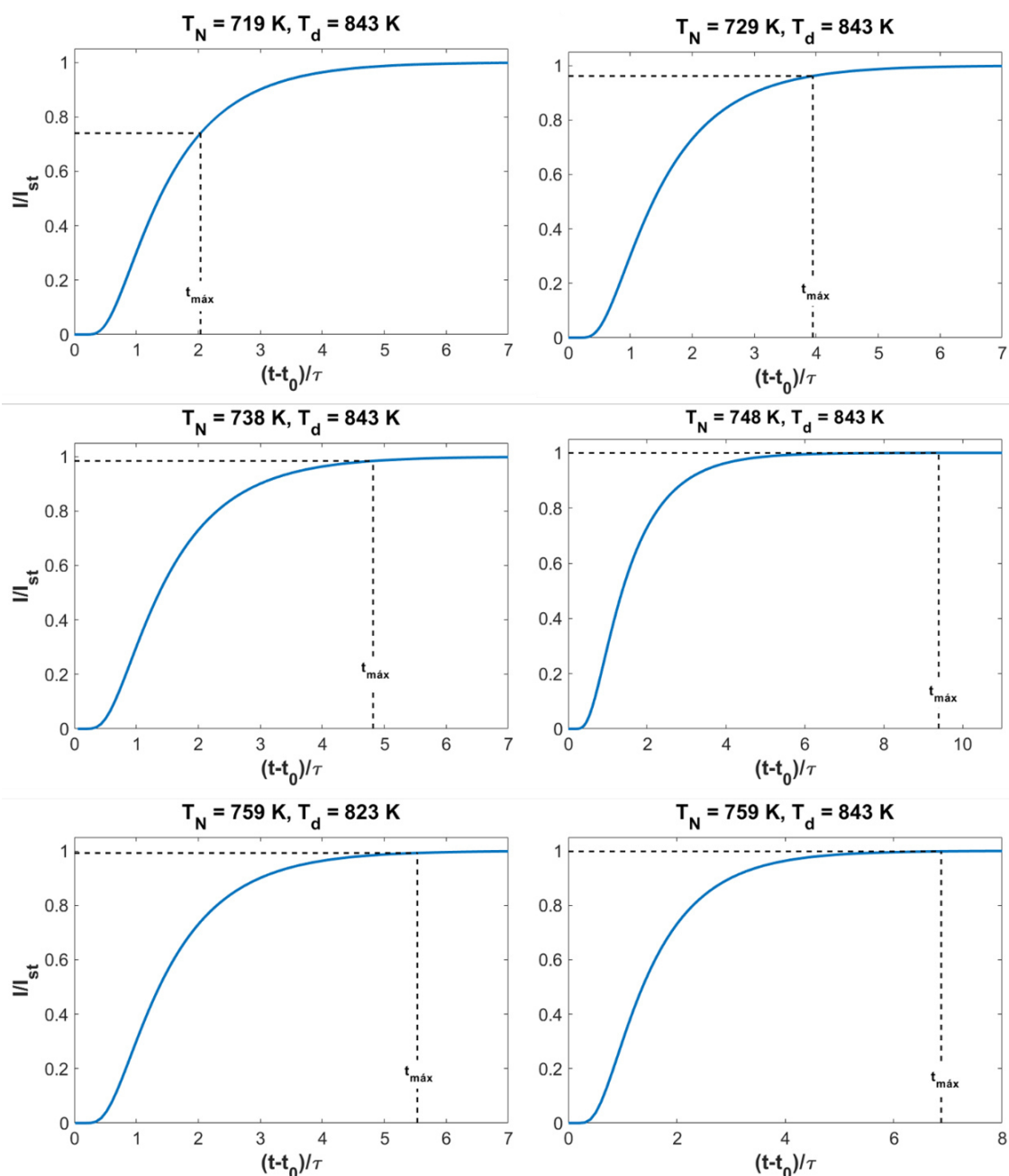


Figura 6.33 – Taxa de nucleação reduzida em função do tempo reduzido para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, utilizando os parâmetros de ajuste obtidos a partir da regressão não-linear com a Equação de Kashchiev em $T_N = 719$ a 759 K . A linha tracejada vertical indica o máximo tempo de nucleação experimental.

De acordo com o resultado do ajuste das curvas $N_v(t)$ com a equação KS (Figura 6.33), apenas os dados em $T_N = 719 \text{ K}$ não atingiram o regime estacionário ($I/I_{st} > 0,93$), segundo o critério sugerido em [14]. Já o resultado do ajuste com a equação SH (Figura 6.34), mostrou que em todas as T_N o tempo

$t_{\text{máx}}$ foi suficiente para ser atingido o regime estacionário, indicando que a regressão com a equação de SH é mais dependente dos dados em maiores tempos do que a equação de KS.

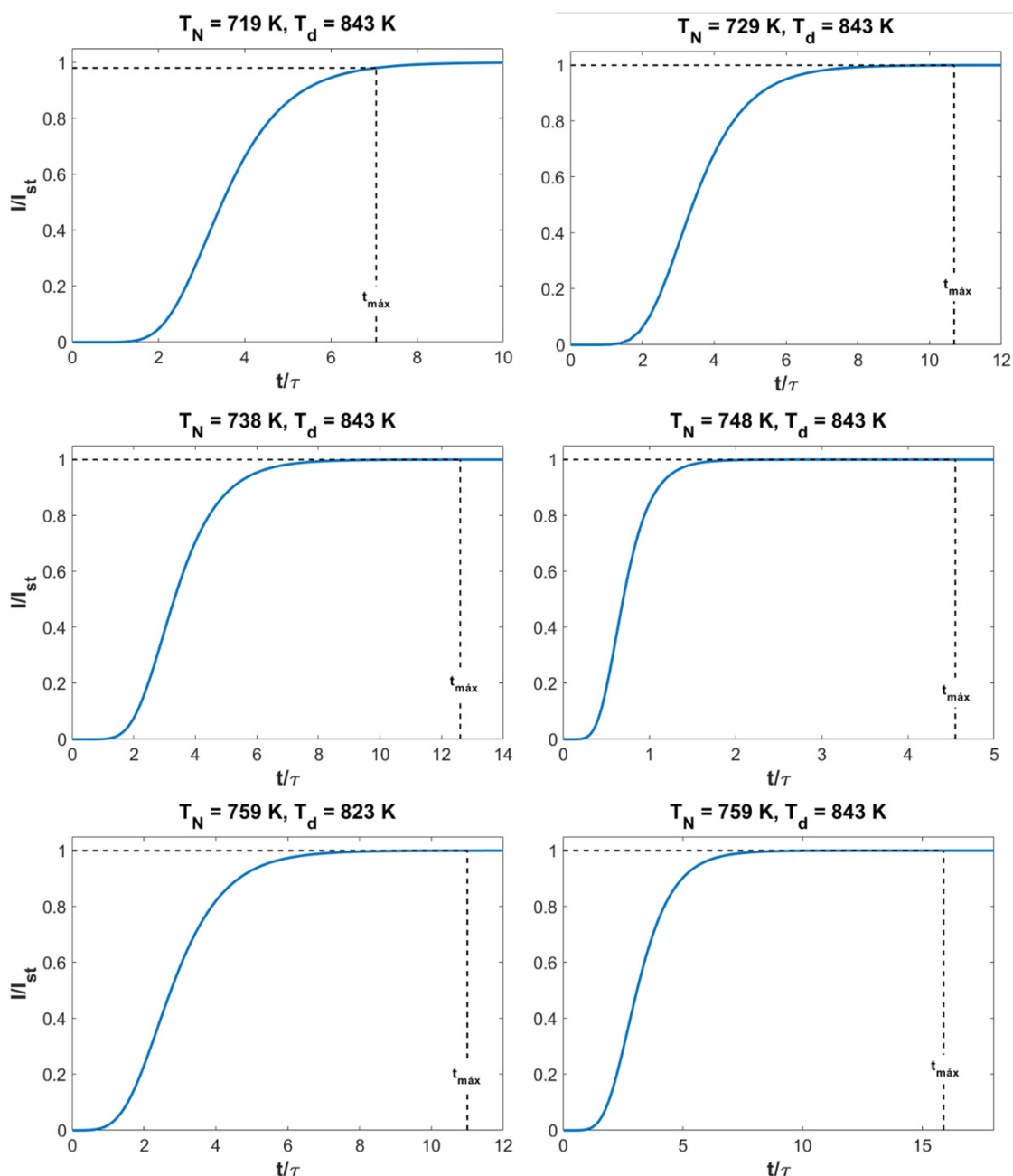


Figura 6.34 - Taxa de nucleação reduzida em função do tempo reduzido para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, utilizando os parâmetros de ajuste obtidos a partir da regressão não-linear com a equação de Shneidman em $T_N = 719$ a 759 K . A linha tracejada vertical indica o máximo tempo de nucleação experimental.

Considerando os parâmetros obtidos com a equação KS, para que $I/I_{st} =$

0,93 em 719 K seria necessário um tempo de nucleação superior a aproximadamente 312 h, o qual é muito superior ao $t_{\text{máx}}$ dessa temperatura (193 h). É inviável do ponto de vista experimental esse tempo de tratamento pois o N_v seria muito alto ($\sim 6,41 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$), cuja distância entre o centro dos cristais é de apenas $\sim 540 \text{ nm}$.

As curvas $N_v(t)$ apresentadas em coordenadas adimensionais (Figura 6.35) permitem a combinação de dados de diferentes temperaturas de nucleação. Observa-se que os dados experimentais estão próximos do previsto pela curva teórica calculada com a Eq. (2.24). Nesta figura, em que foram incluídos apenas os resultados para as cinco T_N mais baixas, nota-se que em maiores temperaturas o tempo experimental para medida de N_v foi superior ao necessário para atingir o regime estacionário, indicando maior precisão na determinação dos parâmetros I_{st} e τ para essas temperaturas.

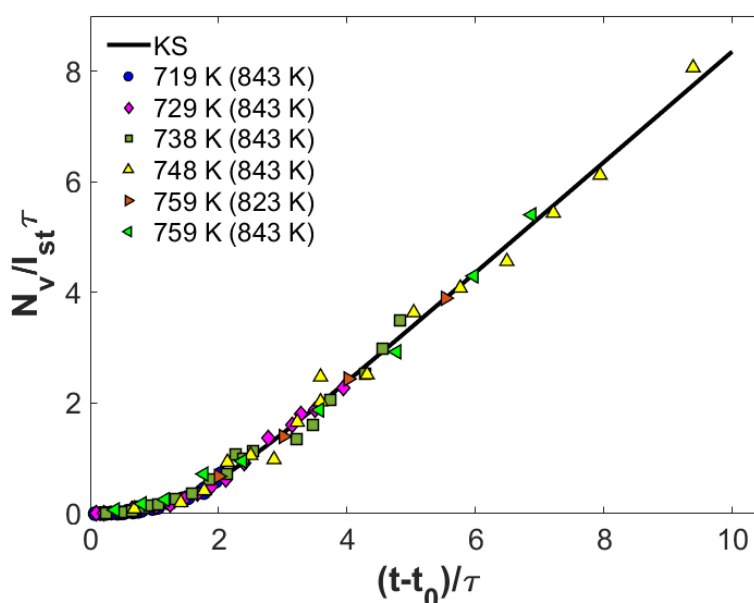


Figura 6.35 - Curvas $N_v(t)$ em coordenadas adimensionais para as temperaturas de nucleação mais baixas do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. A linha contínua representa a previsão pela equação de Kashchiev.

O uso de diferentes temperaturas T_d não levou a deslocamento significativo da curva $N_v(t)$, como pode ser visualizado na Figura 6.36, onde também é feita uma comparação dos ajustes com as equações KS e SH com cada conjunto de dados. Esse resultado indica que a dissolução de núcleos de tamanho menor do que o crítico em T_d é desprezível, em consequência das taxas

de crescimento elevadas do vidro $N_2C_1S_3$, ao contrário de outros sistemas, como o LS_2 , em que esse deslocamento é relevante [75]. Portanto, a temperatura T_d tem pouca influência nos parâmetros I_{st} e τ fornecidos pela regressão não-linear com as equações de KS e SH (Figura 6.28).

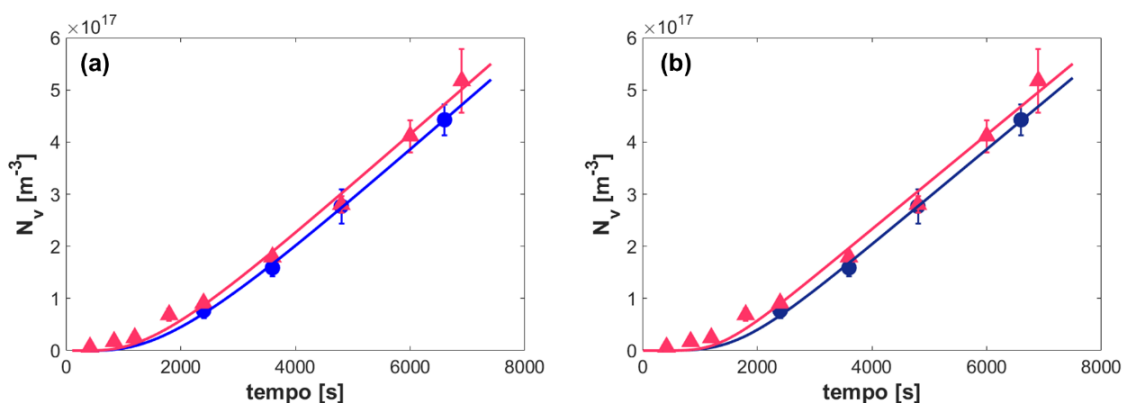


Figura 6.36 – Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$, em $T_N = 759$ K. Os símbolos em azul e rosa representam os dados obtidos com $T_d = 823$ K e $T_d = 843$ K, respectivamente. As linhas contínuas correspondem ao ajuste com as equações de: (a) Kashchiev modificada e (b) Shneidman.

Na Figura 6.37 são comparados os tempos $t_{ind}(T_N, T_d)$, obtidos a partir do resultado do ajuste não-linear das curvas $N_v(t)$ do vidro $N_2C_1S_3$ com o modelo de KS, com o t_{ind}^U , nas temperaturas T_U em que foram obtidos valores positivos desse parâmetro. Apesar de valores de t_{ind}^U com significado físico terem sido obtidos em poucas temperaturas, os dados indicam que a relação entre t_{ind}^U e $t_{ind}(T_N, T_d)$ é semelhante a apresentada em [147] para um vidro com mesma composição nominal, onde os dois tempos de indução são da mesma ordem de magnitude. Segundo Fokin et al. (2008) [85], a similaridade entre t_{ind}^U e $t_{ind}(T_N, T_d)$ indica que as cinéticas de nucleação e crescimento correspondem a mesma fase, ou seja, os cristais referentes às medidas de crescimento e os núcleos críticos tem composição semelhante.

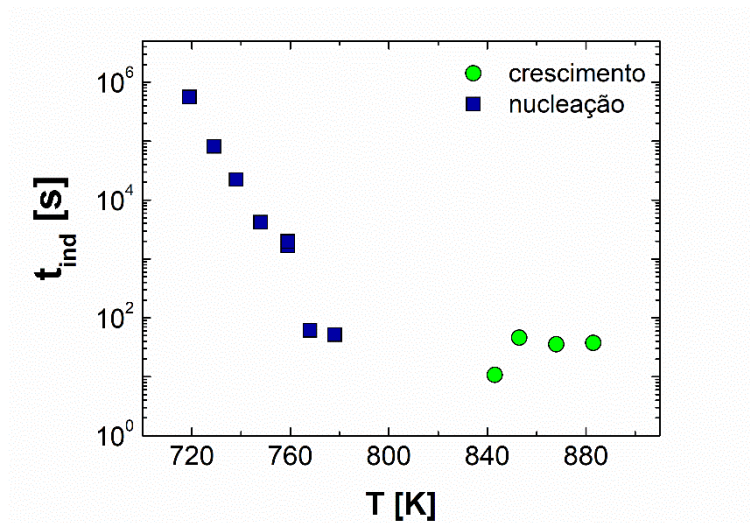


Figura 6.37 – Comparação entre o tempo de indução para nucleação, $t_{ind}(T_N, T_d)$, calculados pela equação de Kashchiev e os tempo de indução para crescimento estimados para o vidro $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$.

6.2.2.2 $5BaO \cdot 8SiO_2$

Apesar de os cristais do vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$ (B_5S_3) terem diferentes morfologias em determinados tempos/temperaturas de tratamento, como os cristais das amostras utilizadas para as medidas de nucleação são pequenos, com raio normalmente inferior a $3 \mu m$, todas as amostras tratadas em dois estágios apresentaram cristais esféricos (Figura 6.38).

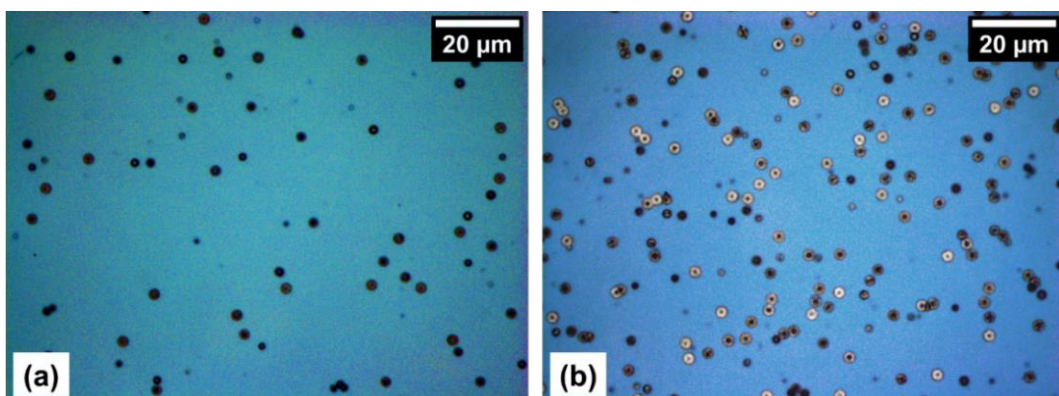


Figura 6.38 - Micrografia ótica de luz refletida das amostras do vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$ submetidas aos seguintes tratamentos térmicos: (a) 5 h a 948 K e 8 min a 1085 K e (b) 25 min a 998 K e 8 min a 1085 K.

Para permitir a medida de N_v de forma mais precisa em tempos longos de nucleação, as amostras submetidas a tratamento térmico a 948 K e por tempo $t_N \geq 65$ h e em 958 K por $t_N \geq 32,5$ h foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas micrografias obtidas por MEV apresentadas na Figura 6.39 nota-se que com o tempo de nucleação utilizado já ocorre colisão entre os cristais, sugerindo que para o emprego de t_N maiores seria necessário diminuir a temperatura T_d .

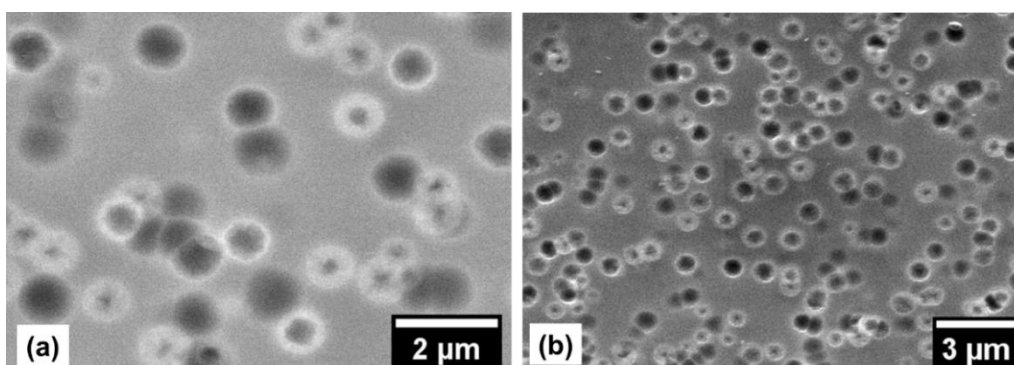


Figura 6.39 - Micrografia obtida por MEV das amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ submetidas aos seguintes tratamentos térmicos: (a) 32,5 h a 958 K e 3 min a 1085 K (BSE) e (b) 56 h a 958 K e 2,5 min a 1085 K (SE).

Assim como no vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$, o ajuste com o modelo de KS das curvas experimentais $N_v(t)$ correspondentes às temperaturas mais altas ($T_N = 1023$ - 1053 K), onde $t_{\text{máx}} \gg \tau_{\text{KS}}$, foi feito com a Eq. (2.22). Os valores negativos de $t_{\text{ind}}(T_N, T_d)$ nessas temperaturas (Figura G.4) impossibilitaram o ajuste com a equação de SH. Os parâmetros I_{st} e τ obtidos pela regressão não-linear dos dados experimentais com as equações de KS e SH, bem como os valores de t_0 e t_i calculados estão apresentados no APÊNDICE H.

A Figura 6.40 apresenta a curva $N_v(t)$ para $T_N = 948$ K e os ajustes com as equações KS e SH, indicando o tempo $t_{\text{ind}}(T_N, T_d)$ estimado por cada modelo. Nota-se que em baixas temperaturas a equação de SH leva a menores $t_{\text{ind}}(T_N, T_d)$, contudo, a diferença entre as curvas determinadas pelas equações KS e SH é menos evidente para esses dados em relação à menor T_N ao vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ (Figura 6.27). Portanto, independentemente do modelo de nucleação utilizado para análise dos dados do vidro B_5S_8 , os valores de $t_{\text{ind}}(T_N, T_d)$ e I_{st} são semelhantes (Figura 6.41). A vantagem do modelo KS é a possibilidade de obter

o parâmetro I_{st} , mesmo nos casos em que τ assume valores negativos.

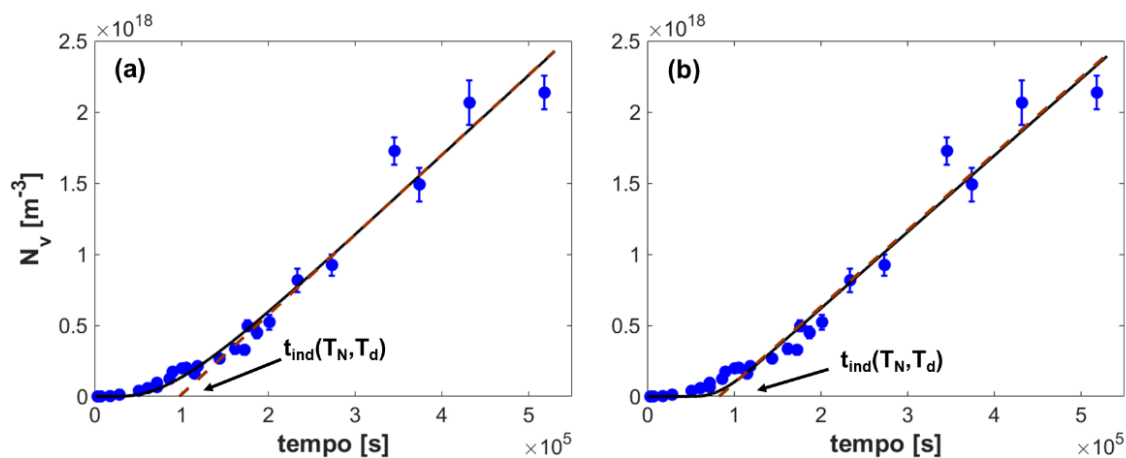


Figura 6.40 - Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$, em $T_N = 948$ K. As linhas contínuas correspondem ao ajuste com as equações de: (a) Kashchiev modificada e (b) Shneidman. As linhas tracejadas indicam a assíntota com inclinação igual a I_{st} .

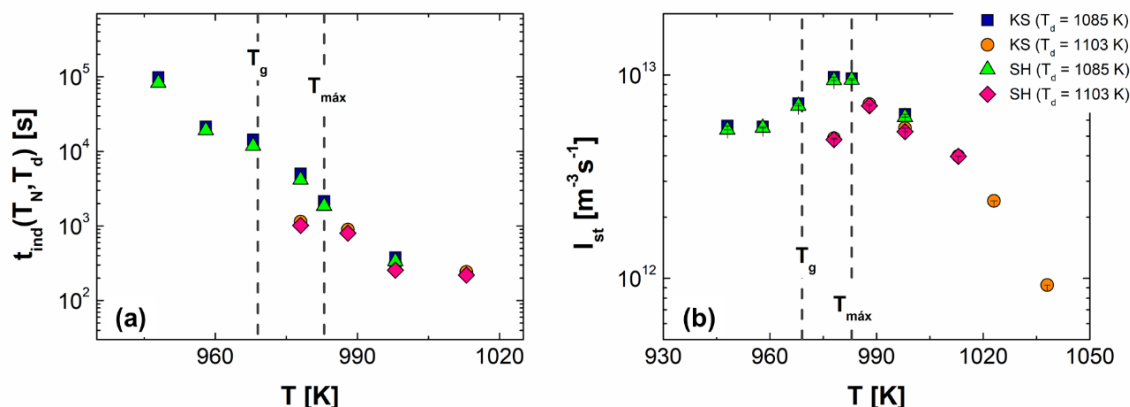


Figura 6.41 – Dependência com a temperatura (a) do tempo de indução para nucleação e (b) da taxa de nucleação estacionária resultantes da regressão não-linear dos dados experimentais do vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$ com as equações de Kashchiev modificada e de Shneidman.

Pode ser verificado na Figura 6.41 que em $T_N = 978$ K o tempo $t_{ind}(978$ K, 1103 K) é cerca de 5 vezes maior do que $t_{ind}(978$ K, 1085 K) e I_{st} para $T_d = 1085$ K é aproximadamente o dobro do estimado pelos dados com $T_d = 1103$ K. Apesar de esta discrepância estar aparentemente associada à temperatura T_d , as curvas $N_v(t)$ apresentadas na Figura 6.42 mostram que esse resultado é consequência do menor tempo $t_{m\acute{a}x}$ usado para as medidas em $T_N = 978$ K e $T_d = 1103$ K. Os dados experimentais de N_v não apresentam deslocamento significativo devido

ao uso de diferentes T_d , o que poderia afetar $t_{ind}(T_N, T_d)$. Além disso, se houvesse influência de T_d , seria esperado que o maior valor de $t_{ind}(T_N, T_d)$ fosse obtido para os dados com $T_d = 1103$ K, já que a diferença entre o tamanho dos raios críticos $r^*(T_N)$ e $r^*(T_d)$ é maior nestas condições.

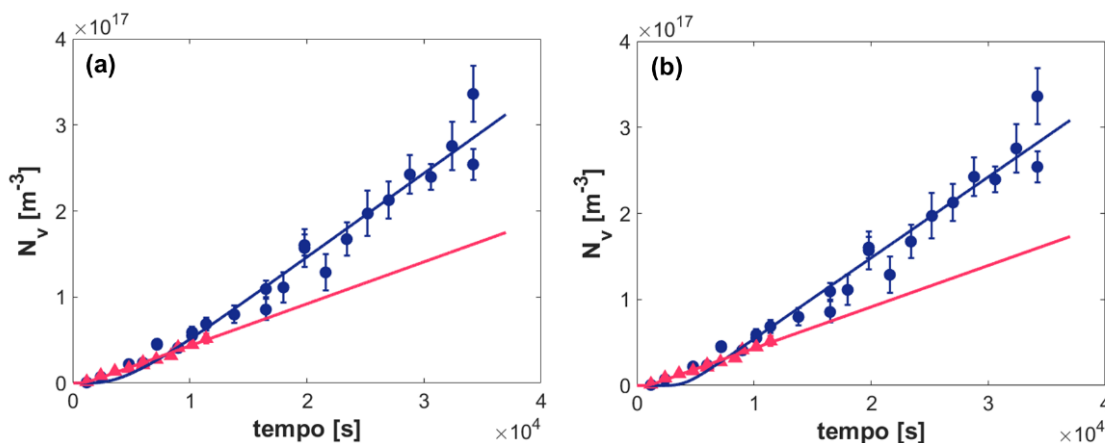


Figura 6.42 - Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, em $T_N = 978$ K. Os símbolos em azul e rosa representam os dados obtidos com $T_d = 1085$ K e $T_d = 1103$ K, respectivamente. As linhas contínuas correspondem ao ajuste com as equações de: (a) Kashchiev modificada e (b) Shneidman.

A Figura 6.43 reforça a conclusão de que a mudança de T_d de 1085 K para 1103 K não afeta os valores de I_{st} e $t_{ind}(T_N, T_d)$.

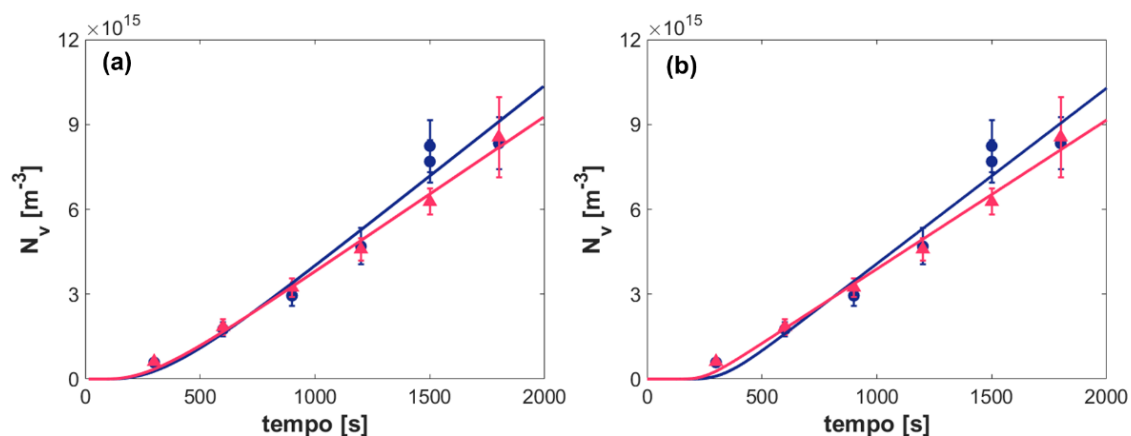


Figura 6.43 – Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, em $T_N = 998$ K. Os símbolos em azul e rosa representam os dados obtidos com $T_d = 1085$ K e $T_d = 1103$ K, respectivamente. As linhas contínuas correspondem ao ajuste com as equações de: (a) Kashchiev modificada e (b) Shneidman.

A razão I/I_{st} em função do tempo reduzido em $T_N \leq T_{m\acute{a}x}$ para o vidro B_5S_8 é apresentada nas Figuras 6.44 e 6.45.

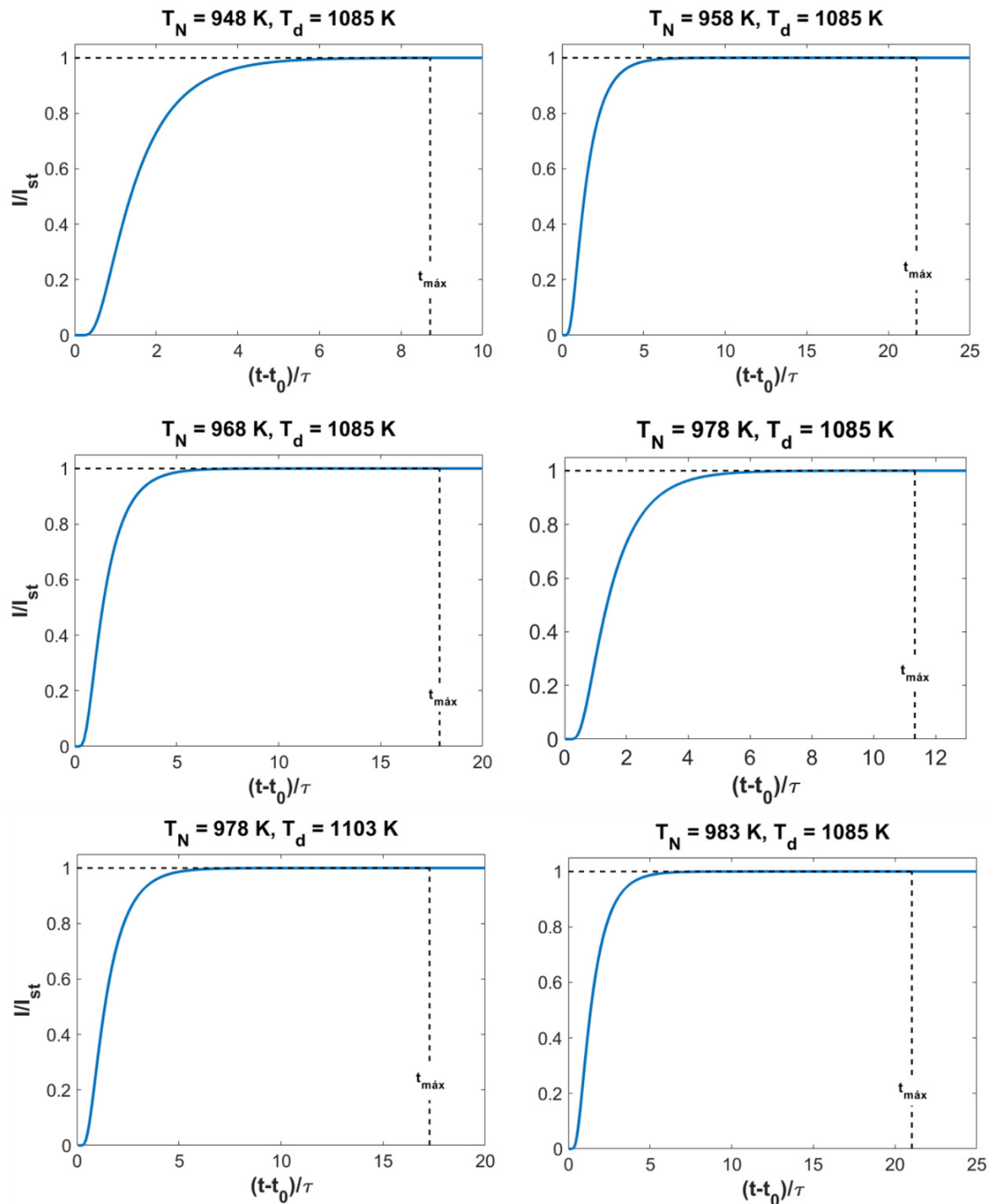


Figura 6.44 - Taxa de nucleação reduzida em função do tempo reduzido para o vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$, utilizando os parâmetros de ajuste obtidos a partir da regressão não-linear com a equação de Kashchiev em $T_N = 948$ a 983 K . A linha tracejada vertical indica o máximo tempo de nucleação experimental.

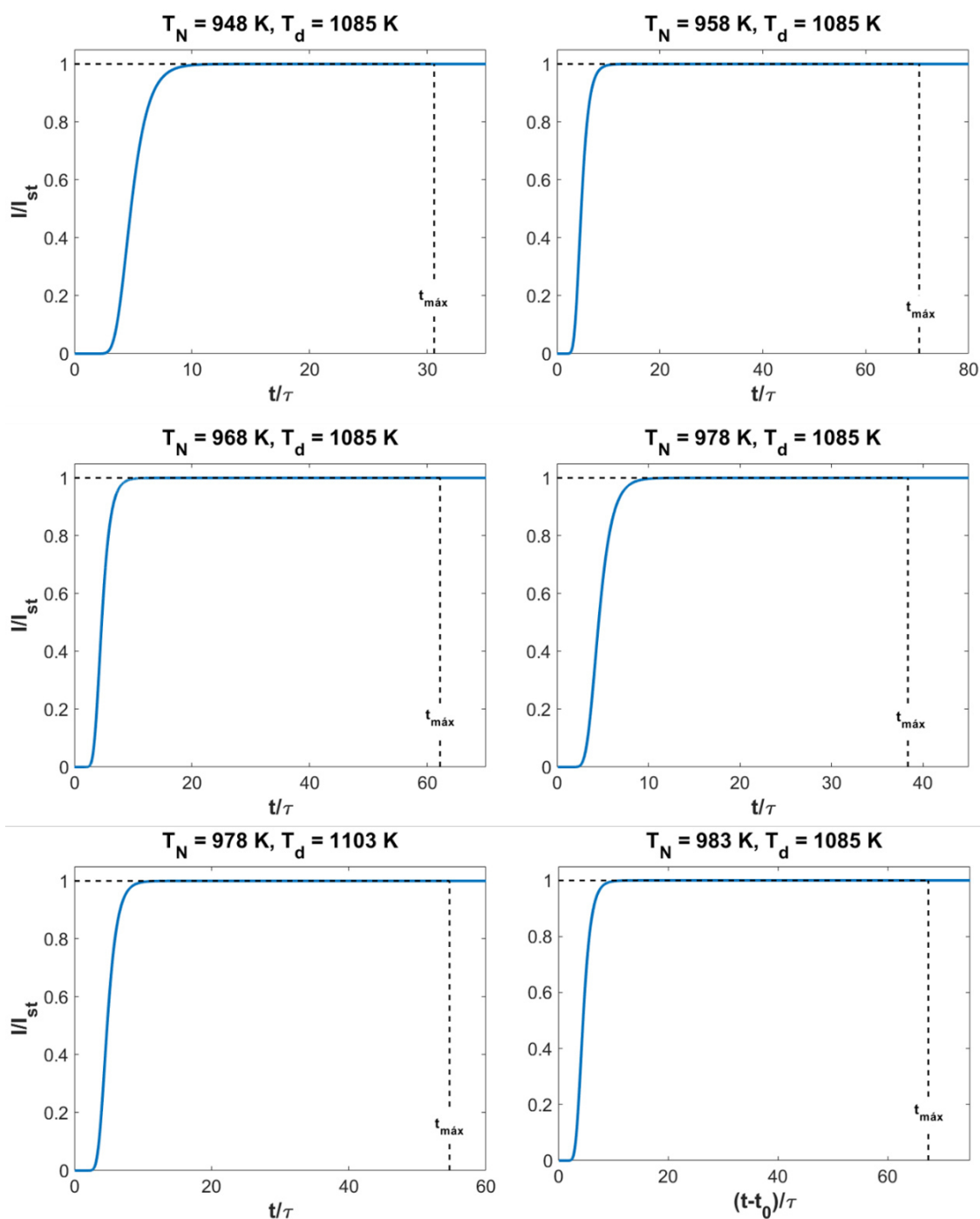


Figura 6.45 – Taxa de nucleação reduzida em função do tempo reduzido para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$, utilizando os parâmetros de ajuste obtidos a partir da regressão não-linear com a equação de Shneidman em $T_N = 948$ a 983 K . A linha tracejada vertical indica o máximo tempo de nucleação experimental.

De acordo com o teste proposto por Cassar et al. (2020) [14] para verificar se foi atingido o regime estacionário em $t_{m\acute{a}x}$, em todas as temperaturas T_N analisadas o tempo experimental levou a medidas em tempo superiores ao

necessário para obtenção do valor real de I_{st} . Contudo, como já destacado, esse não é um teste definitivo, apesar de indicar que se $t_{máx}$ não passa no teste, a condição estacionária não foi atingida. Esse fato pode ser exemplificado pelas medidas em 978 K, pois os dois conjuntos de dados atendem a desigualdade $I/I_{st} > 0,93$ em $t = t_{máx}$, contudo, com o aumento do tempo t_N ($T_d = 1085$ K) ainda houve aumento em I_{st} .

A combinação dos dados de $N_V(t)$ para $T_N = 948-983$ K utilizando coordenadas adimensionais (Figura 6.46) mostrou que os dados ficam próximos da curva teórica e em algumas temperaturas chegam a $(t-t_0)/\tau$ superiores ao atingido com os dados do vidro $N_2C_1S_3$. Isso indica que os tempos de nucleação usados nas medidas do vidro B_5S_8 permitiram a obtenção de mais dados dentro do estado estacionário.

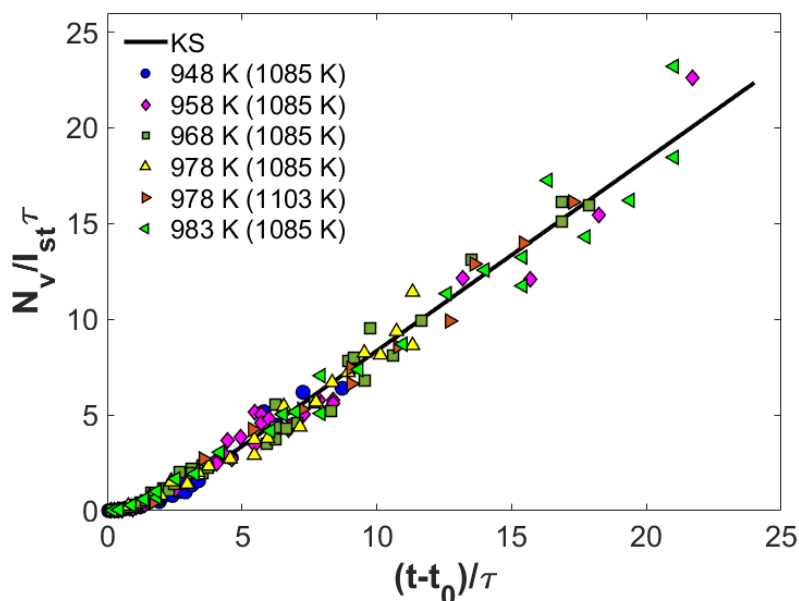


Figura 6.46 - Curvas $N_V(t)$ em coordenadas adimensionais para as temperaturas de nucleação mais baixas do vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$. A linha contínua representa a previsão pela equação de Kashchiev.

Ao contrário do observado para o vidro $N_2C_1S_3$, o tempo t_{ind}^U referente ao vidro B_5S_8 é superior ao $t_{ind}(T_N, T_d)$ (Figura 6.47 (a)), chegando a diferença de uma ordem de magnitude em 1013 K, como indicado pela intersecção das linhas pontilhadas, apresentadas na Figura 6.47 (b), com o eixo tempo. Essa diferença indica variações de composição ou estrutura das propriedades dos núcleos críticos em relação à fase estável, fornecendo evidências da diferença de

propriedades entre o núcleo crítico e a fase macroscópica estável [85].

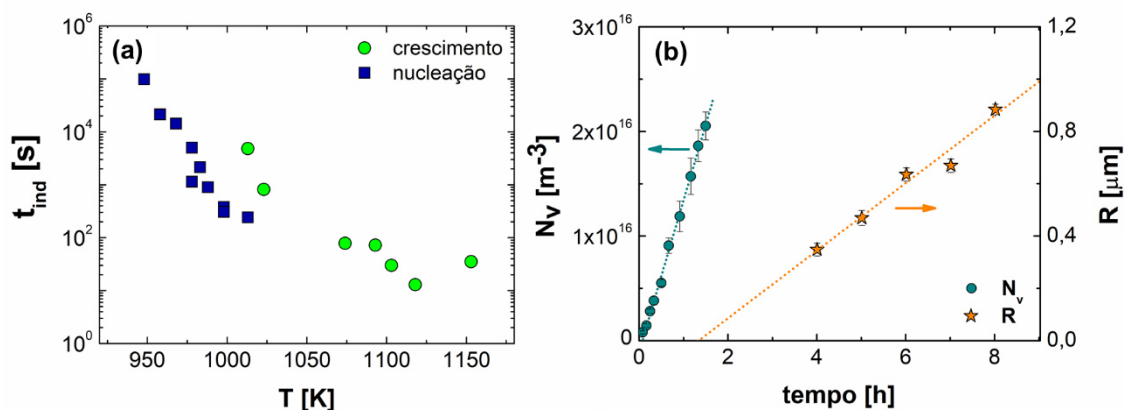


Figura 6.47 – (a) tempo de indução para nucleação, $t_{ind}(T_N, T_d)$, calculado pela equação de Kashchiev e o tempo de indução para crescimento no volume estimados para o vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$ e (b) densidade numérica de núcleos (N_v) e raio dos maiores cristais (R) em função do tempo para tratamentos realizados em 1013 K. As linhas pontilhadas representam o ajuste linear de $N_v(t)$ e $R(t)$.

6.2.3 Cristalização Total

Como a fração volumétrica cristalizada (α) dos vidros $N_2C_1S_3$ e B_5S_8 foi determinada por microscopia ótica, os valores de α apresentados nesta Seção correspondem a fração de esferulitos, que inclui um percentual de vidro residual.

Dentro do intervalo de tempo analisado, observa-se que a evolução com o tempo de α do vidro $N_2C_1S_3$ (Figura 6.48) é bem descrita pela teoria JMAK, uma vez que o gráfico $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ versus $\ln(t)$ tem comportamento linear. Os parâmetros n e k (Eq. (5.8)) resultantes do ajuste dos dados experimentais são apresentados na Tabela 6.6. Os valores do parâmetro de Avrami (n) entre 3 e 4 para esse sistema sugere que o crescimento de cristais é controlado pela interface [89], como esperado para um vidro estequiométrico. Assim, os possíveis desvios em relação à estequiometria por formação de solução sólida não interferem na cinética de cristalização, ao contrário do que ocorre com outros vidros do mesmo sistema [112]. Os valores de k normalmente não são comparados com valores teóricos [88].

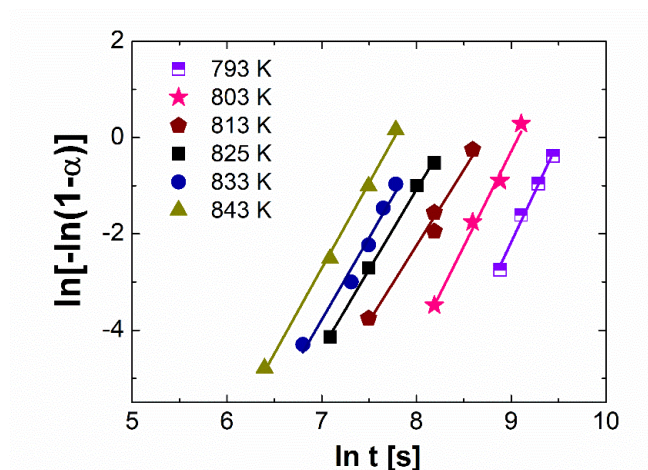


Figura 6.48 – Fração cristalizada do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ em função do tempo de tratamento isotérmico entre 793 e 843 K. As linhas contínuas correspondem ao ajuste linear.

Tabela 6.6 – Parâmetros n e k obtidos a partir do ajuste linear (Eq. (5.8)) da evolução da fração cristalizada com o tempo de tratamento isotérmico do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$.

T [K]	n	ln k
793	$4,2 \pm 0,3$	-40 ± 3
803	$3,9 \pm 0,2$	-36 ± 2
813	$3,1 \pm 0,3$	-27 ± 3
825	$3,3 \pm 0,1$	$-27,6 \pm 0,7$
833	$3,4 \pm 0,3$	-28 ± 2
843	$3,5 \pm 0,1$	$-27,5 \pm 0,8$

A evolução temporal de α para o vidro B_5S_8 submetido a tratamentos isotérmicos em diferentes temperaturas é apresentada na Figura 6.49. Nota-se que entre 1023 e 1074 K (Figura 6.49 (a)-(d)), os dados experimentais têm comportamento linear e os valores de n próximos a 4 (Tabela 6.7) nesta faixa de temperatura demonstram que a cristalização isotérmica corresponde à condição em que a taxa de nucleação é constante e o crescimento de cristais é controlado pela interface [89], indicando desenvolvimento de fase cristalina com mesma composição do vidro de origem.

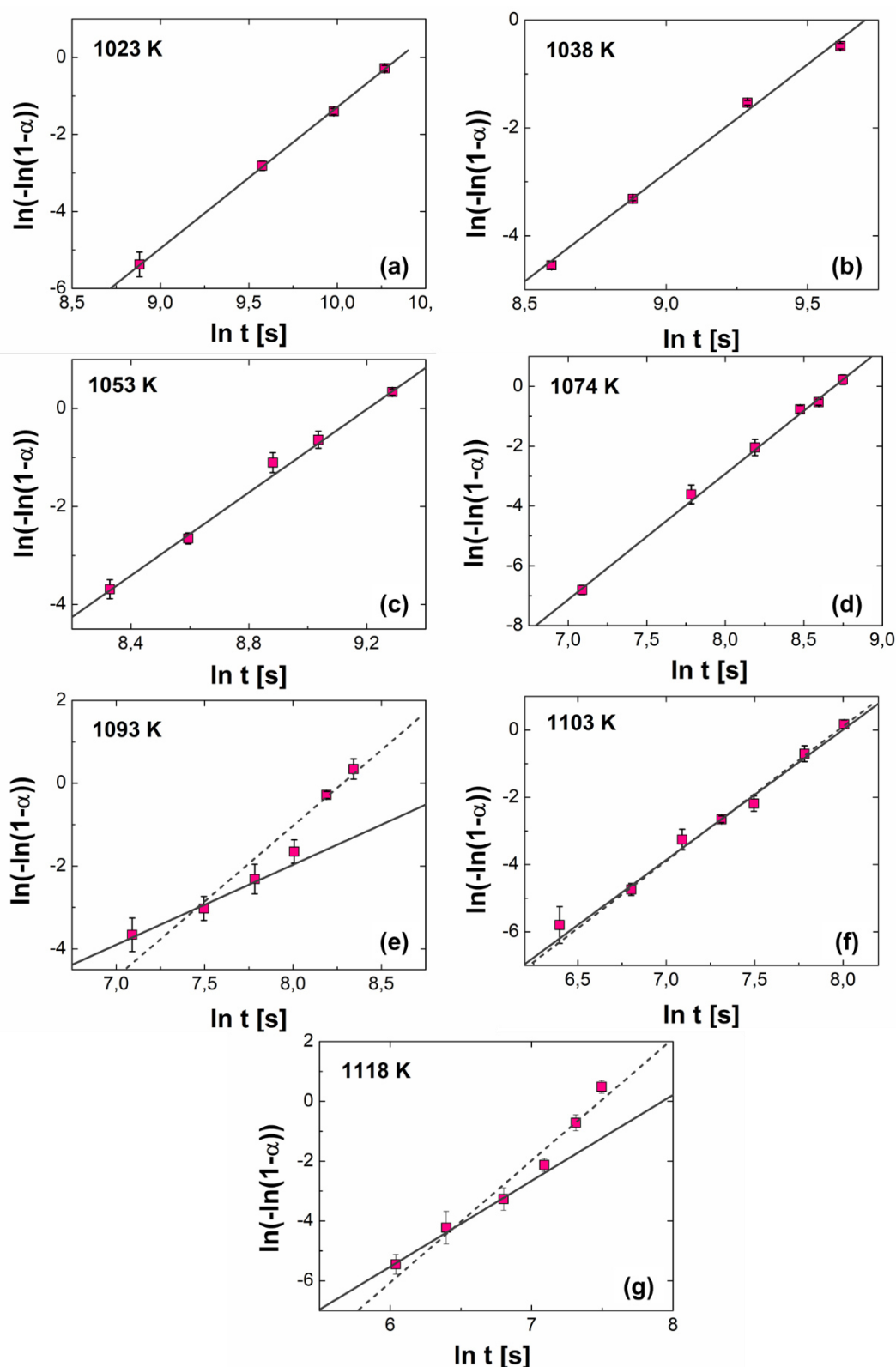


Figura 6.49 – Fração cristalizada do vidro 5BaO·8SiO₂ em função do tempo de tratamento isotérmico entre 1023 e 1118 K. As linhas contínuas correspondem ao ajuste linear no intervalo de tempo em que os cristais apresentam forma esférica. Em (e)-(g) as linhas tracejadas representam o ajuste linear com todos os dados.

Tabela 6.7 – Parâmetros n e k obtidos a partir do ajuste linear (Eq. (5.8)) da evolução da fração cristalizada com o tempo de tratamento isotérmico do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. O resultado apresentado para as temperaturas entre 1093 e 1118 K corresponde ao ajuste no intervalo de tempo em que os cristais apresentam forma esférica.

T [K]	n	ln k
1023	$3,7 \pm 0,1$	$-38,0 \pm 0,8$
1038	$4,0 \pm 0,2$	-39 ± 2
1053	$4,2 \pm 0,1$	-39 ± 1
1074	$4,2 \pm 0,1$	$-36,6 \pm 0,8$
1093	$1,9 \pm 0,3$	-17 ± 2
1103	$3,9 \pm 0,3$	-31 ± 2
1118	$2,9 \pm 0,2$	-23 ± 1

Entretanto, os dados experimentais referentes à cristalização isotérmica do vidro B_5S_8 entre 1093 e 1118 K sugerem que ocorre mudança no mecanismo de cristalização, pois alguns pontos dos gráficos $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ versus $\ln(t)$ apresentam inclinação diferente. Esse comportamento pode ser atribuído à mudança na forma dos cristais que ocorre nessas temperaturas, a qual leva a aumento na velocidade de crescimento. Para comparação, na Figura 6.49 (e)-(g) foi feito o ajuste linear com todos os dados (linha tracejada), demonstrando o desvio em relação a linearidade. Apenas em 1103 K a inclinação da reta é pouco influenciada pelo intervalo de tempo considerado. Possivelmente, isso é consequência de erros experimentais nas medidas de α por microscopia ótica ou devido ao valor máximo de α em 1103 K ser inferior ao de 1093 e 1118 K, não sendo evidente à mudança de mecanismo de cristalização.

Os valores de n apresentados na Tabela 6.7 correspondem ao ajuste linear apenas no intervalo de tempo em que foi observado que os cristais têm forma esférica e U constante. Em 1103 K, o parâmetro n também foi próximo ao valor teórico de 4. Contudo, o valor de $n < 3$ nos estágios iniciais da cristalização em 1093 K sugere crescimento controlado por difusão, já $n \sim 3$ (1118 K) é associado à crescimento controlado pela interface, com número constante de sítios [89]. Essa diferença sugerida de mecanismo de cristalização nos estágios iniciais de cristalização nestas duas temperaturas é decorrente de que a

mudança de forma dos cristais e conseqüente aumento em U está associada ao tamanho dos cristais no volume, e não à fração cristalizada. Além disso, em 1118 K a taxa de nucleação é mais baixa, de forma que nos estágios iniciais de cristalização pode ser assumido que a cristalização ocorre apenas a partir de sítios pré-existentes.

6.2.4 Conclusões Parciais

Os dois vidros estudados apresentam cristalização no volume sem a necessidade de adição de agentes nucleantes, com cristais com a mesma composição química do vidro de origem. Contudo, as cinéticas de crescimento têm comportamento diferente, levando a diferentes comportamentos na evolução da fração cristalizada com o tempo. Como os cristais do vidro $N_2C_1S_3$ tem forma esférica durante todo intervalo de tempo, U é dependente da temperatura, mas é constante com o tempo. Já o vidro B_5S_8 apresenta mudança do mecanismo de cristalização no volume decorrente da alteração na forma dos cristais quando chegam a tamanhos superiores a $R \sim 20 \mu m$. Devido à maior taxa de nucleação, nas temperaturas de crescimento mais baixas essa mudança de microestrutura não ocorre e U é constante.

Como a cinética de crescimento dos dois vidros foi avaliada apenas em elevados super-resfriamentos, a dependência com a temperatura foi bem descrita com o ajuste com o modelo Arrheniano. Assim, considerando o intervalo de temperatura das medidas de $U(T)$ é possível a extrapolação até a faixa de temperatura dos experimentos de nucleação.

Os dados de nucleação foram bem descritos pelo ajuste com os modelos de KS e SH. Porém, devido ao tempo de indução curto, em altas temperaturas não foi possível o ajuste com o modelo de SH. Portanto, para o conjunto de dados obtidos e as considerações feitas, a análise dos dados de nucleação foram melhor ajustados com o modelo de KS, apesar de as taxas I_{st} resultantes das regressões não-lineares serem semelhantes. Também foi verificado que, para os sistemas em estudo, devido à elevada velocidade de crescimento, que

indica alta difusividade, a temperatura do segundo estágio de tratamento térmico tem pouca influência nas curvas $N_V(t)$.

6.3 PROCESSOS DIFUSIONAIS

6.3.1 Relação entre os Coeficientes de Difusão

A Figura 6.50 compara os diferentes coeficientes de difusão calculados a partir dos dados experimentais de viscosidade (Eq. (2.36)), nucleação (Eq. (2.38)) e crescimento de cristais (Eq. (5.12)). Não foram considerados nos cálculos de D_τ as temperaturas T_N nas quais a regressão não-linear com o modelo de KS forneceu valores de τ negativos ou com desvio padrão maior do que o próprio valor. Como demonstrado na Seção 6.2.2.2, o valor de τ referente à curva $N_V(t)$ em $T_N = 978$ K e $T_d = 1103$ K está subestimado devido ao tempo t_N relativamente curto, portanto, para $T_N = 978$ K apenas os resultados correspondentes à curva $N_V(t)$ obtida com $T_d = 1085$ K foi incluído na análise de D_τ . Os dados de D_U do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ são referentes ao crescimento de cristais esféricos no volume.

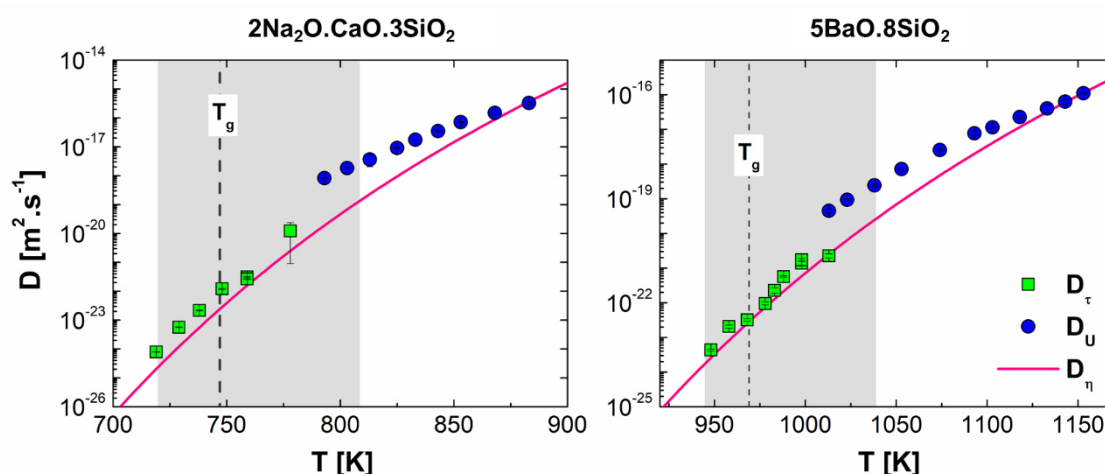


Figura 6.50 – Coeficientes de difusão determinados a partir da velocidade de crescimento (Eq. (5.12)), tempo de indução para nucleação (Eq. (2.38)) e viscosidade (Eq. (2.36)). A região sombreada indica a faixa de temperatura dos experimentos de nucleação.

Em altas temperaturas, foi feito o ajuste dos dados de $U(T)$ com a Eq. (2.28) modificada (Eq. (6.1))¹², a fim de obter uma constante κ , dependente das aproximações teóricas feitas no desenvolvimento de D_η [90], para que $D_U = D_\eta$. Para o vidro $N_2C_1S_3$ o valor de κ obtido pelo ajuste foi de 1,57, já para o B_5S_8 o valor foi de 0,10.

$$U(T) = f_U \frac{D_\eta}{\kappa d_0} \quad (6.1)$$

De acordo com os resultados apresentados na Figura 6.50, com a redução de temperatura há divergência entre os coeficientes D_U e D_η , a qual aumenta com a redução de temperatura (Figura 6.51), como esperado pelas análises realizadas em outros sistemas formadores de vidros [81]. Entretanto, segundo Martin, Hillis e Hou [99], é incorreto associar esse comportamento a um desacoplamento entre η e U , pois o escoamento viscoso não tem relação com o processo de crescimento de cristais.

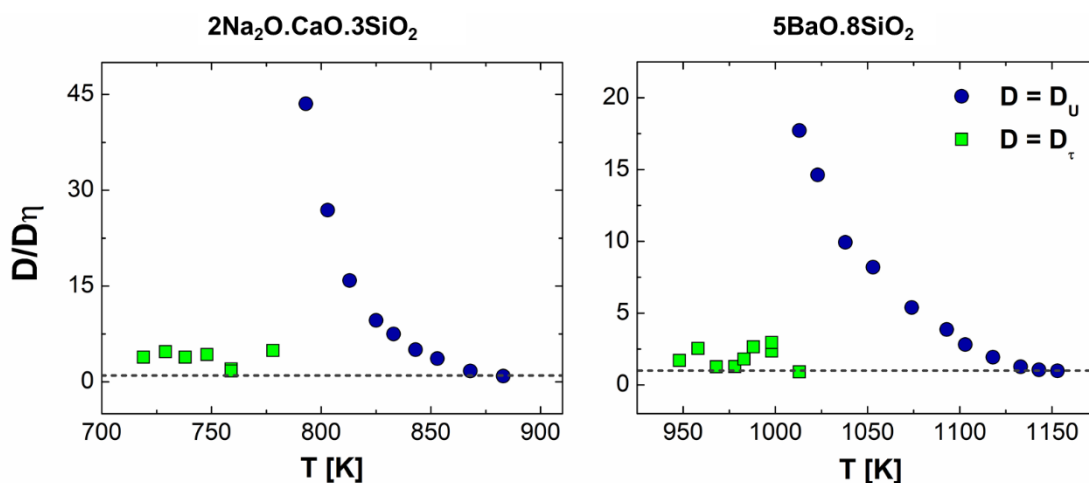


Figura 6.51 - Razão entre os coeficientes de difusão efetivos para cristalização (D_U e D_τ) e D_η . A linha tracejada horizontal corresponde à razão D/D_η igual a 1.

Os valores de D_U são superiores a difusividade estimada pelos dados experimentais de nucleação, o que pode ser consequência de diferentes

¹² Na Eq. (6.1) não foi incluído o fator exponencial da Eq. (2.28) pois seu valor é muito menor do que 1 na faixa de temperatura analisada.

mecanismos de difusão associados aos processos de nucleação e crescimento ou de diferenças composicionais e estruturais dos núcleos críticos em relação à fase cristalina estável, mesmo quando ocorre cristalização estequiométrica [16], como no caso dos vidros $N_2C_1S_3$ e B_5S_8 . Essa hipótese é suportada por simulações computacionais desenvolvidas em [148], em que os autores sugerem que os núcleos críticos em vidros silicatos de bário são formados a partir de um núcleo rico em Si e sua composição muda com o tamanho do cristal em crescimento.

No entanto, na Figura 6.51 nota-se que a dependência com a temperatura de D_τ é semelhante à de D_η , de forma que a relação D_τ/D_η é aproximadamente constante com a temperatura. Os resultados para as duas composições em estudo corroboram com o reportado em [24], onde foi demonstrado para o vidro LS_2 que não há desacoplamento entre os coeficientes D_τ e D_η .

Porém, alguns estudos [7], [21], [23] sugerem que há divergência na dependência com a temperatura de D_τ e D_η . As diferentes conclusões obtidas entre o presente estudo e as análises de [7], [21], [23] podem estar associadas ao tempo experimental t_N . Como em $T < T_{m\acute{a}x}$ as curvas $N_v(t)$ tem comportamento não-linear em um intervalo de tempo detectável experimentalmente, em tempos t_N curtos, o valor de τ determinado pelos modelos de nucleação transiente será subestimado, levando a valores de D_τ ($\propto 1/\tau$) superiores ao real em baixas temperaturas. Portanto, assim como a suposta falha da CNT em baixas temperaturas, o aparente desacoplamento entre D_η e D_τ também está relacionado à determinação incorreta da maior parte dos dados de nucleação disponíveis na literatura.

6.3.2 Conclusões Parciais

Os resultados experimentais apresentados nesta seção auxiliam a resolver a dúvida sobre qual parâmetro é mais recomendado para avaliar a mobilidade das “unidades estruturais” na interface núcleo crítico-LSR em sistemas multicomponentes. De acordo com as medidas de viscosidade,

nucleação e crescimento de cristais nos vidros $N_2C_1S_3$ e B_5S_8 , não há desacoplamento entre os coeficientes de difusão estimados pelo tempo de indução para nucleação e pela viscosidade, apesar de permanecer a divergência entre D_U e D_η com a redução de temperatura.

A boa correlação entre a difusividade calculada pelos dados experimentais de τ e η indica a validade da aproximação $D_I = D_\eta$ comumente usada na análise da barreira cinética da equação da CNT, apesar da diferença conceitual desses dois coeficientes de difusão. Portanto, esses resultados sugerem que independentemente do uso de D_τ e D_η para estimar a difusividade efetiva para nucleação, a análise da CNT deve fornecer resultados semelhantes, mesmo em $T < T_g$, apesar de em vidros estequiométricos, como os usados nesta pesquisa, D_I estar relacionado à difusividade atômica na interface e D_η ser correspondente a processos de transferência de massa no volume.

6.4 VALIDADE DA TEORIA CLÁSSICA DE NUCLEAÇÃO

6.4.1 Teste da Teoria Clássica de Nucleação

A partir dos dados experimentais apresentados nas Seções 6.2 e 6.3, foi avaliada a validade da CNT na descrição da dependência com a temperatura de I_{st} , utilizando os diferentes parâmetros – η , τ e U – para inferir a barreira cinética de nucleação. Os parâmetros I_{st} e τ usados nos cálculos a seguir correspondem ao ajuste das curvas $N_v(t)$ com a equação de KS modificada. Vale ressaltar que a análise da CNT nesta seção foi feita considerando a abordagem convencional, que despreza os efeitos da relaxação estrutural na cinética de nucleação.

Inicialmente, foi feito o teste da CNT considerando a energia interfacial cristal-líquido (σ) independente da temperatura. Os gráficos originados com essa consideração são apresentados nas Figuras 6.52, 6.54 e 6.55. Nos cálculos realizados a incerteza em η , τ e U foi determinada pelo intervalo de confiança do ajuste dos dados experimentais. No ajuste linear apresentado foram considerando apenas os dados em temperaturas acima de $T_{m\acute{a}x}$ experimental,

onde supostamente ocorre o denominado “*breakdown* da CNT” [14]. Os dados do vidro B_5S_8 apresentados nesta seção não incluem os valores resultantes da regressão não-linear realizada com a curva $N_v(t)$ em $T_N = 978$ K e $T_d = 1103$ K, pois já foi demonstrado que I_{st} e τ em 978 K são subestimados por esse conjunto de dados (Figura 6.41).

A Figura 6.52 apresenta o resultado da análise da CNT para os vidros $N_2C_1S_3$ e B_5S_8 , assumindo que a difusividade efetiva para nucleação é determinada por η . Os erros maiores associados aos dados do vidro $N_2C_1S_3$ (Figura 6.52 (a)), principalmente nas temperaturas mais altas, são consequência do largo intervalo de confiança resultante da regressão não-linear dos dados experimentais de η (Figura 6.11 (a)). Nota-se que apenas os dois pontos referentes as temperaturas T_N mais baixas do vidro $N_2C_1S_3$ se desviam do comportamento linear, já para o vidro B_5S_8 todos os dados são bem descritos pelo ajuste linear.

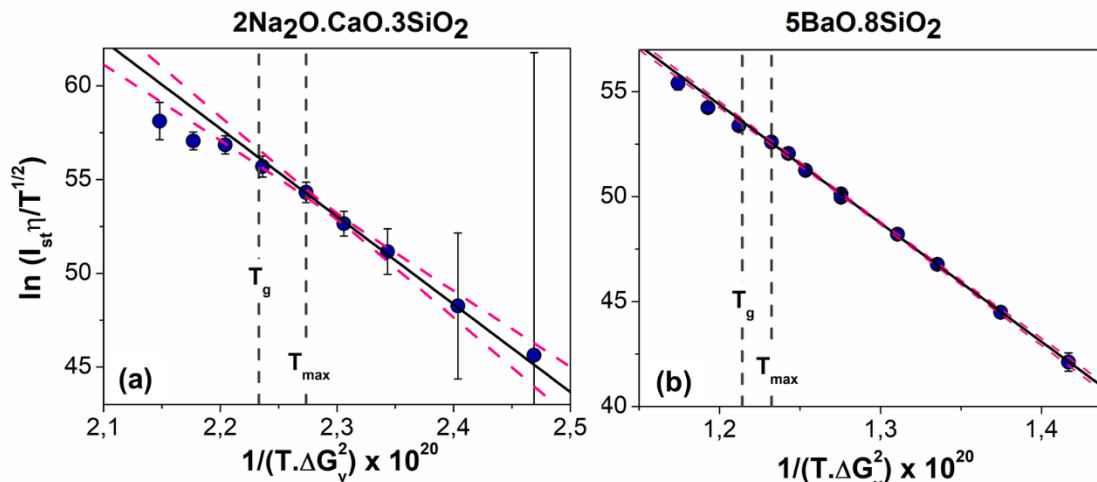


Figura 6.52 – Análise da teoria clássica de nucleação considerando $D_l = D_\eta$ e σ independente da temperatura. A linha preta contínua representa o ajuste linear com os dados acima de $T_{m\acute{a}x}$ e as linhas rosa tracejadas indicam o intervalo de confiança (95%).

Conforme discutido na Seção 6.2.2.1, na menor T_N do vidro $N_2C_1S_3$ (719 K) o tempo de nucleação não passou no teste proposto em [14] para verificação se o estado estacionário foi atingido, quando considerado o ajuste com a equação KS (Figura 6.33). Assim, o desvio em relação ao previsto pela teoria está associado ao máximo tempo experimental t_N . Em 729 K, apesar de os dados

demonstrarem que $I/I_{st} > 0,93$ em $t_{m\acute{a}x}$, possivelmente o tempo de nucleação foi insuficiente para atingir o regime estacionário final, pois esse teste não é definitivo. Contudo, esses dois dados em menor temperatura estão próximos do intervalo de confiança (95%) do ajuste linear, além de estarem a aproximadamente 30 K abaixo da temperatura em que supostamente ocorre a falha da CNT [8], [11], [12], [64].

Como o vidro B_5S_8 tem $I_{m\acute{a}x}$ menor do que o vidro $N_2C_1S_3$, foi possível a medida de N_v em tempos maiores, de forma que em todas as temperaturas T_N razão I/I_{st} em $t = t_{m\acute{a}x}$ é próxima a 1 (Figura 6.44), levando à ausência de evidências da falha da CNT para esse sistema, quando considerado $D_l = D_\eta$. Esses resultados corroboram com a hipótese recentemente levantada em [14] e testada experimentalmente em apenas uma temperatura abaixo de $T_{m\acute{a}x}$ por Xia et al. [15], de que o “*breakdown* da CNT” é decorrente da medida incorreta de I_{st} em baixas temperaturas, com tempos de nucleação insuficientes para ser atingido o regime estacionário.

Visando avaliar se o uso de diferentes parâmetros para estimar a barreira cinética da CNT leva a diferentes conclusões, também foi feita a análise da CNT considerado $D_l = D_\tau$. Como nas maiores temperaturas de nucleação não foi possível obter valores positivos de τ , os valores determinados a partir dos dados de nucleação em baixas temperaturas foram extrapolados (Figura 6.53) para permitir o cálculo de D_τ em todo o intervalo de temperatura em que foi medida a taxa de nucleação.

Na Figura 6.54 é apresentada a análise da CNT com a difusividade determinada por τ . Mesmo usando essa aproximação, apenas os dados do vidro $N_2C_1S_3$ (Figura 6.54 (a)) apresentam evidências do “*breakdown* da CNT” nas mesmas temperaturas que apresentaram desvio do comportamento teórico com $D_l = D_\eta$ (Figura 6.52 (a)). Além disso, essa discrepância entre os valores teóricos e experimentais é menos evidente do que o previamente reportado na literatura quando a barreira cinética da CNT é calculada por D_τ [8], [27]. Isso é decorrente da subestimativa em τ nos trabalhos anteriores, já que assim como I_{st} , τ aumenta com o uso de maiores tempos de nucleação.

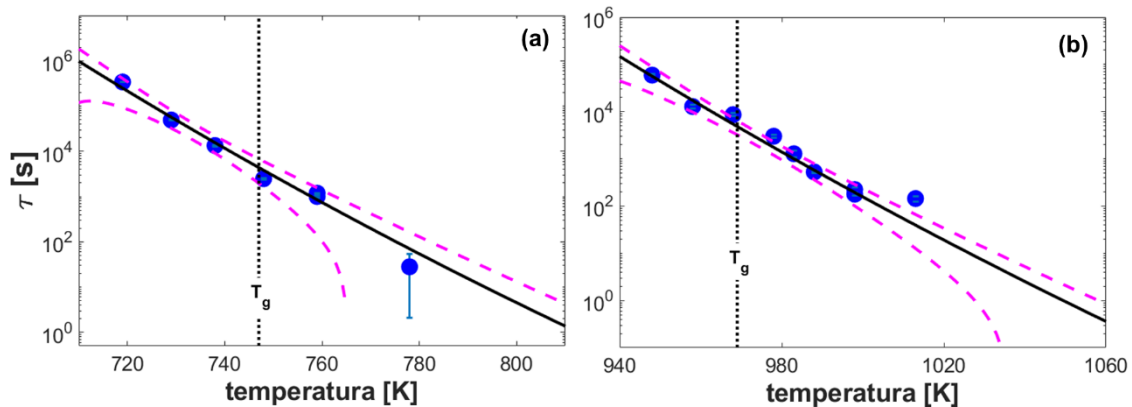


Figura 6.53 – Dependência com a temperatura do tempo de indução intrínseco do processo de nucleação determinado pela equação de Kashchiev. (a) $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($\tau = 3,76 \cdot 10^{-42} \cdot \exp(77515/T)$); (b) $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ ($\tau = 3,76 \cdot 10^{-45} \cdot \exp(107344/T)$). As linhas tracejadas indicam o intervalo de confiança (95%).

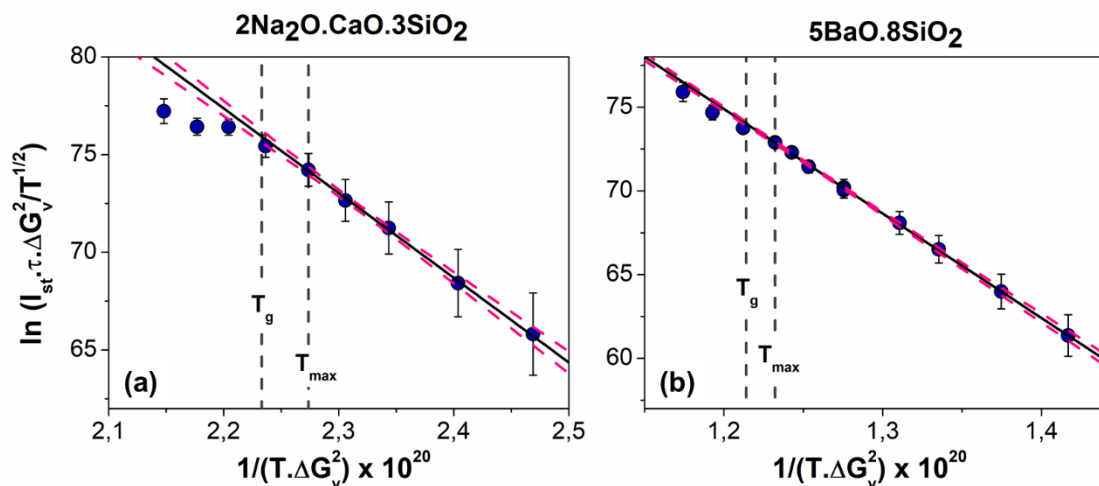


Figura 6.54 – Análise da teoria clássica de nucleação considerando $D_l = D_\tau$ e σ independente da temperatura. A linha preta contínua representa o ajuste linear com os dados acima de $T_{\text{máx}}$ e as linhas rosa tracejadas indicam o intervalo de confiança (95%).

Esse resultado fornece uma evidência experimental de que a determinação da barreira cinética para nucleação por η ou τ leva a conclusões similares com relação à validade da teoria, como esperado pela comparação dos coeficientes de difusão na faixa de temperatura de medida da cinética de nucleação (Figura 6.50).

Outra possibilidade para a análise da CNT é o uso de dados experimentais da cinética de crescimento de cristais para determinação de D_l (Figura 6.55). Do ponto de vista teórico, a aproximação $D_l = D_u$ é fundamentada pelo fato de que

as cinéticas de nucleação e crescimento de cristais são determinadas pela difusão das “unidades estruturais” na interface cristal-líquido. Resultados experimentais, utilizando o vidro LS₂ como modelo, contribuem para a validade desta consideração [18], pois como também observado nesta pesquisa, a taxa de nucleação determinada pela inclinação da parte final das curvas $N_v(t)$ tende a aumentar com t_N , podendo chegar a valores de I_{st} ainda superiores ao predito por $D_l = D_\eta$. Além disso, simulações por dinâmica molecular mostraram que o coeficiente de difusão em elevado super-resfriamento pode ser estimado por dados de $U(T)$, pois este apresentou boa correlação com estimativas de difusividade atômica [149].

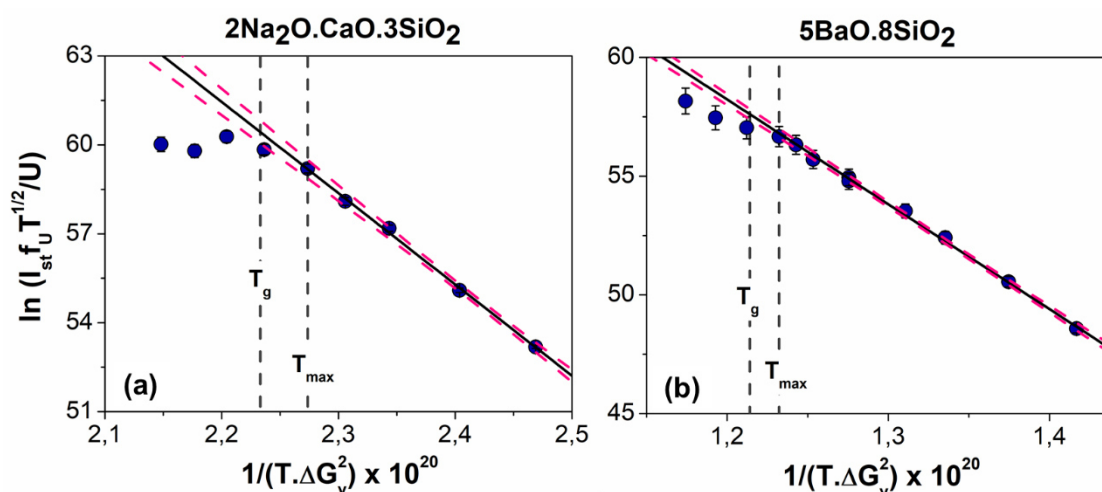


Figura 6.55 – Análise da teoria clássica de nucleação considerando $D_l = D_U$ e σ independente da temperatura. A linha preta contínua representa o ajuste linear com os dados acima de $T_{m\acute{a}x}$ e as linhas rosa tracejadas indicam o intervalo de confiança (95%).

Com esta suposição, os dois sistemas em estudo apresentam indicativos da falha da CNT, sendo mais evidente no vidro $N_2C_1S_3$, como já verificado com as aproximações anteriormente citadas. Essa diferença na dependência com a temperatura está associada ao fato de D_U apresentar valores com ordens de magnitude acima dos valores de D_η e D_τ na região onde a cinética de nucleação está sendo avaliada (Figura 6.50). Portanto, os resultados experimentais do vidro b5s8 também indicam que o desvio em relação ao esperado pela teoria deve-se ao tempo de nucleação experimental, o qual foi limitado pelo elevado $N_v(t)$, principalmente para o vidro $N_2C_1S_3$.

A Tabela 6.8 apresenta os valores calculados de σ a partir dos ajustes lineares apresentados nas Figuras 6.52, 6.54 e 6.55, onde pode-se observar que os valores são próximos, independentemente do parâmetro usado para estimar D_l , a maior diferença ocorre quando D_l é aproximado por D_u .

Tabela 6.8 – Valores de energia interfacial cristal-líquido (σ) obtidos a partir da análise da CNT considerando σ independente da temperatura e a difusividade estimada por η , τ e U .

Composição	$\sigma(D_l = D_\eta)$ [J.m⁻²]	$\sigma(D_l = D_\tau)$ [J.m⁻²]	$\sigma(D_l = D_u)$ [J.m⁻²]
2Na ₂ O·CaO·3SiO ₂	0,157	0,153	0,136
5BaO·8SiO ₂	0,167	0,173	0,154

O segundo método usado para verificar a consistência da CNT foi avaliando o comportamento de $\sigma(T)$, pois é esperado que esse fator, por representar uma propriedade termodinâmica, varie com a temperatura. Os valores resultantes do cálculo de σ em cada temperatura T_N , utilizando as Eqs. (5.15)-(5.17), são apresentados nas Figuras 6.56 e 6.57. De acordo com as considerações feitas, σ deve aumentar levemente com a temperatura, como indicado pelos dados acima de $T_{\text{máx}}$ dos dois sistemas, independentemente do parâmetro usado para inferir a difusividade.

A dependência de σ com a temperatura é outro indicativo da ausência da falha da CNT, pois para o vidro N₂C₁S₃ apenas os dados referentes a $T_N = 719$ e 729 K, os quais possivelmente não correspondem ao estado estacionário, não apresentam crescimento monotônico com a temperatura quando é usada a aproximação $D_l = D_u$ (Figura 6.56 (c)). Como nesta composição os dois dados em menor temperatura também apresentam um pequeno desvio em relação ao comportamento linear com $D_l = D_\eta$ ou $D_l = D_\tau$, para o cálculo de $\sigma(T) = \sigma_0 + \sigma_1 \cdot T$, onde σ_0 e σ_1 são constantes, (Tabela 6.9) foram usados apenas os dados em $T > T_{\text{máx}}$, independentemente da aproximação usada para D_l .

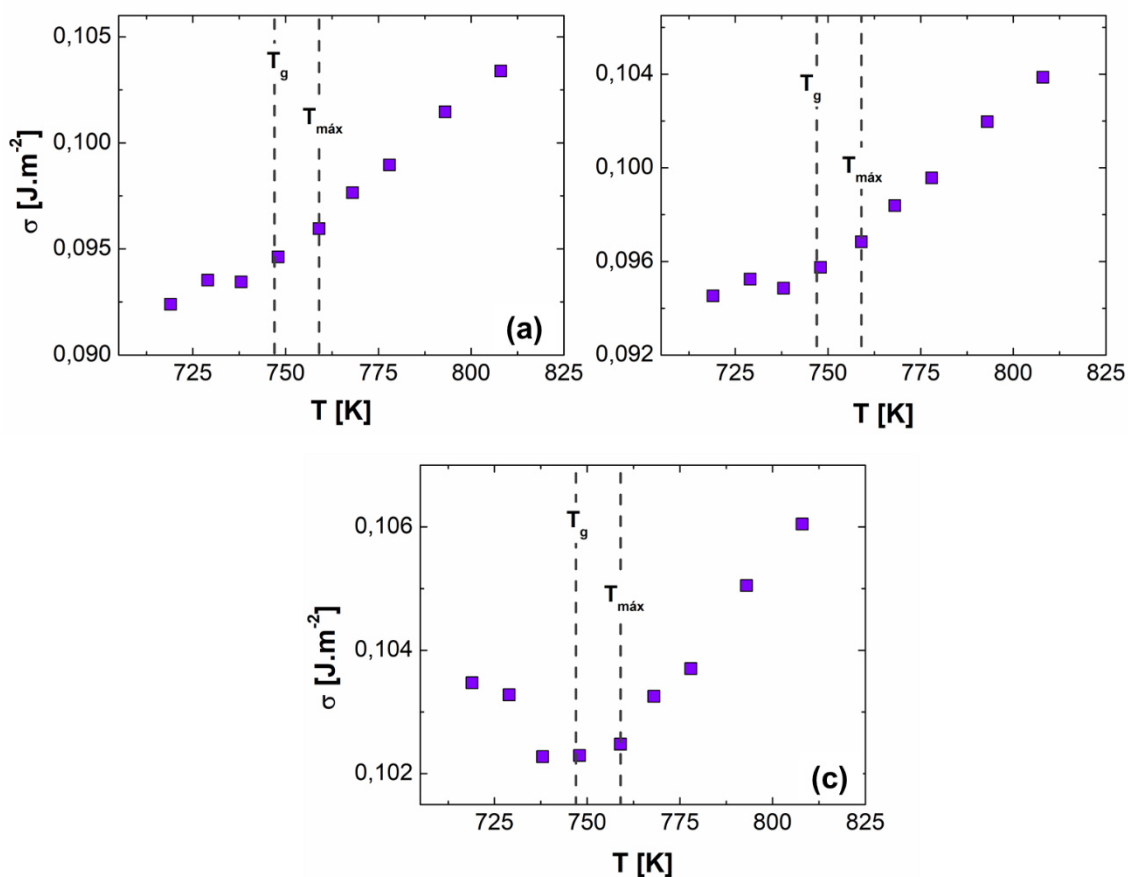


Figura 6.56 – Dependência com a temperatura da energia interfacial para o vidro 2Na₂O·CaO·3SiO₂ calculada considerando a difusividade controlada por: (a) viscosidade, (b) tempo de indução intrínseco para nucleação e (c) velocidade de crescimento.

O comportamento de $\sigma(T)$ determinado a partir dos dados experimentais de I_{st} do vidro B₅S₈ (Figura 6.57) mostram que essa propriedade tem crescimento monotônico com a temperatura quando assumido que $D_l = D_\eta$ ou $D_l = D_\tau$ e os dados nas temperaturas mais baixas apresentam desvio da linearidade quando D_l é aproximado por D_U . Portanto, essa análise sugere que a CNT é coerente com as considerações feitas. Contudo, para um teste definitivo da validade da CNT seria necessária a determinação de $\sigma(T)$ por um método experimental independente, para ser possível a comparação com os valores calculados pelos dados de nucleação.

Para o cálculo dos parâmetros σ_0 e σ_1 para o vidro B₅S₈ (Tabela 6.9) foram usados todos os dados determinados quando feitas as aproximações $D_l = D_\eta$ ou $D_l = D_\tau$ (Figura 6.57 (a),(b)), pois nesse caso o comportamento é linear em toda a faixa de temperatura. Já para a aproximação $D_l = D_U$, foram usados apenas os

dados acima de $T_{\text{máx}}$.

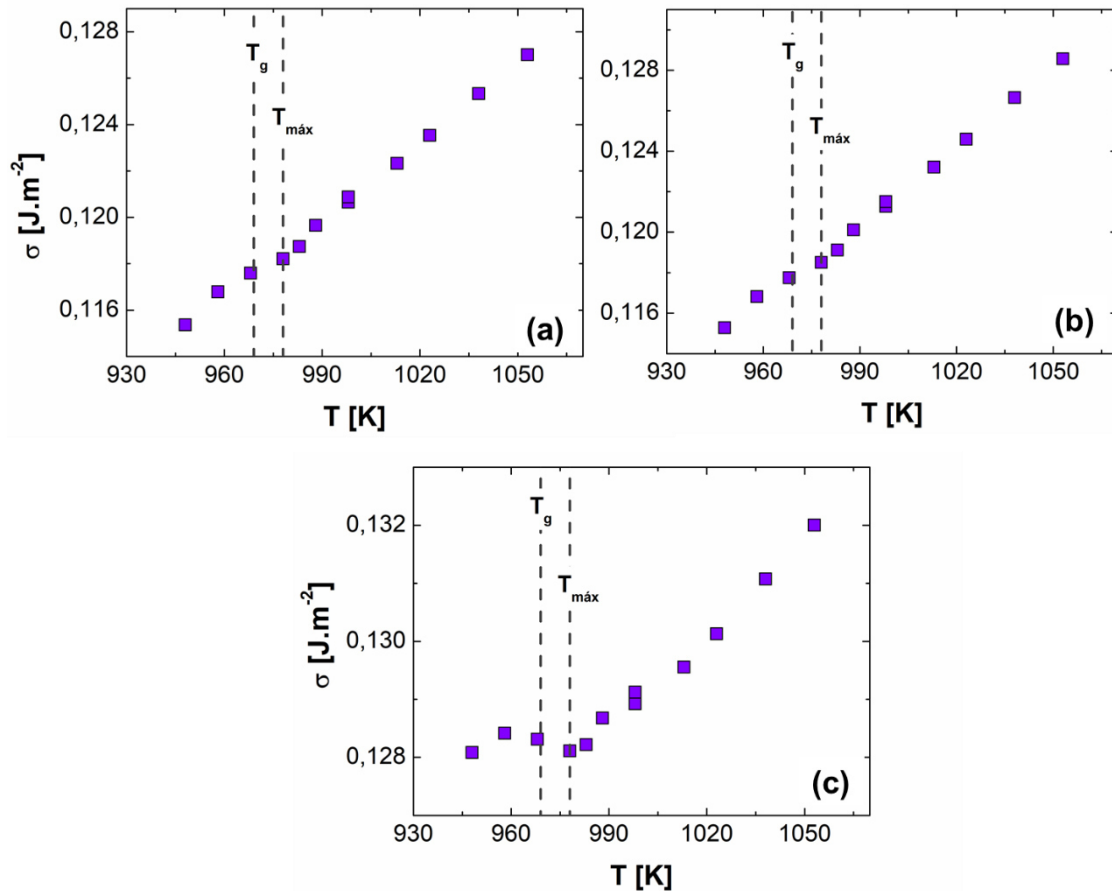


Figura 6.57 – Dependência com a temperatura da energia interfacial para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ calculada considerando a difusividade controlada por: (a) viscosidade, (b) tempo de indução intrínseco para nucleação e (c) velocidade de crescimento.

O crescimento monotônico de $\sigma(T)$ é justificado pela dependência de σ com a curvatura da interface [62]. Outra provável causa do comportamento de σ é a presença de uma interface difusa entre núcleo crítico e o líquido [150]. Além disso, este comportamento em $\sigma(t)$ também pode ser atribuído ao ordenamento do líquido próximo ao núcleo cristalino em crescimento, e conseqüente redução de entropia [49], [151]. A falta de métodos experimentais para medida direta de σ impede que os valores calculados sejam comparados com os reais [65]. Apesar da variação de σ com a temperatura, nota-se que essa variação é muito pequena (Figuras 6.56 e 6.57), sendo menor quando D_I é determinada por D_U , como indicado pelo parâmetro σ_1 (Tabela 6.9). Isso reflete os diferentes

comportamentos na dependência com a temperatura de I_{st} quando este parâmetro é usado para calcular a difusividade.

Tabela 6.9 – Parâmetros σ_0 e σ_1 obtidos a partir do ajuste linear da energia interfacial cristal-líquido determinada considerando a difusividade estimada por η , τ e U .

Aproximação		$2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	$5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$
$D_I = D_\eta$	σ_0 [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$]	$-0,019\pm 0,004$	$0,011\pm 0,002$
	σ_1 [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$]	$(1,51\pm 0,05)\cdot 10^{-4}$	$(1,10\pm 0,02)\cdot 10^{-4}$
$D_I = D_\tau$	σ_0 [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$]	$-0,012\pm 0,003$	$-0,005\pm 0,002$
	σ_1 [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$]	$(1,43\pm 0,04)\cdot 10^{-4}$	$(1,26\pm 0,02)\cdot 10^{-4}$
$D_I = D_U$	σ_0 [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$]	$0,047\pm 0,003$	$0,078\pm 0,002$
	σ_1 [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$]	$(7,3\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(5,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$

As Figuras 6.58 e 6.59 ilustram os valores experimentais de I_{st} e os previstos pela teoria (Eq. (2.16)) considerando os parâmetros η , τ e U para determinação da difusividade e a dependência linear de σ apresentada na Tabela 6.9.

Os dados do vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ (Figura 6.58) são mais bem descritos quando assumido que $D_I = D_\eta$, já que os dados de I_{st} “aparente”¹³ em $T < T_{m\acute{a}x}$ são superestimados com o uso de τ e U para cálculo da barreira cinética.

Pode-se observar na Figura 6.59 que, tanto D_η quanto D_τ resultaram em boa descrição de $I_{st}(T)$ experimental do vidro B_5S_8 . Contudo, os dados em temperaturas próximas à $T_{m\acute{a}x}$ experimental se ajustam melhor a curva teórica prevista considerando $D_I = D_U$, enquanto os demais são superestimados por essa aproximação. Dados em temperaturas mais baixas, obtidos em maior t_N poderiam confirmar a tendência citada em [18], de que a difusividade efetiva para nucleação é melhor descrita por $U(T)$.

¹³ O termo “aparente” foi incluído pois os resultados desta tese e de publicações recentes indicam que em baixas temperaturas alguns dados experimentais de I_{st} não correspondem ao real estado estacionário.

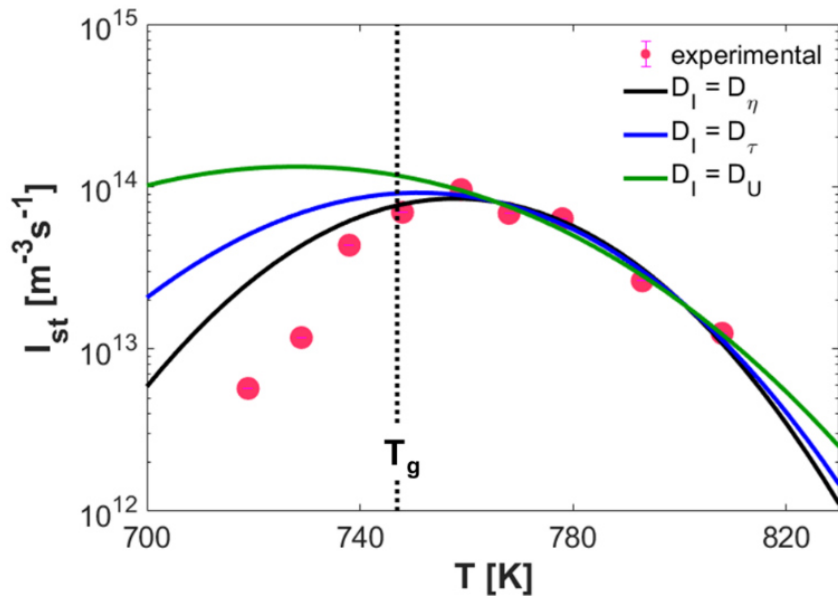


Figura 6.58 - Dependência com a temperatura da taxa de nucleação estacionária "aparente" do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. As linhas contínuas foram plotadas a partir da Eq. (2.16), considerando $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1.T$.

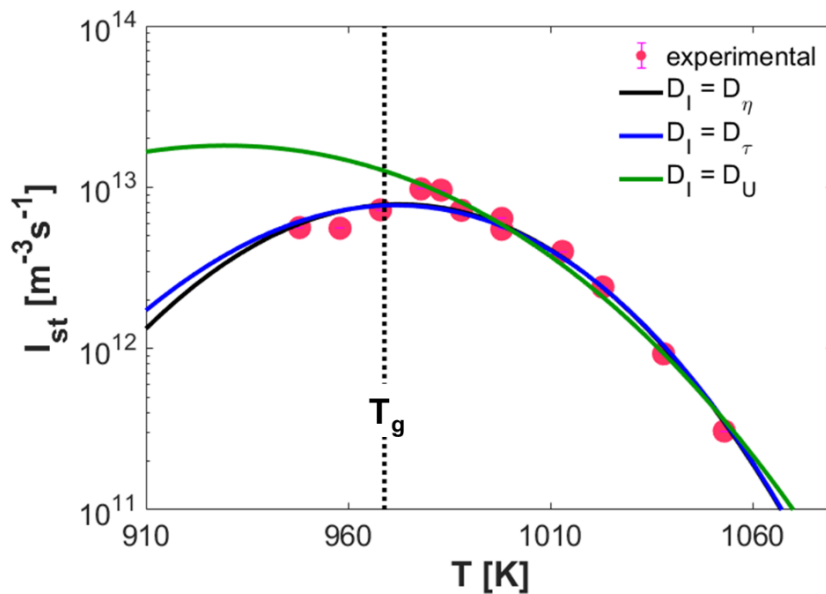


Figura 6.59 - Dependência com a temperatura da taxa de nucleação estacionária "aparente" do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. As linhas contínuas foram plotadas a partir da Eq. (2.16), considerando $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1.T$.

Além disso, em ambos os sistemas analisados, a temperatura $T_{\text{máx}}$ experimental é inferior a reportada na literatura para vidros com mesma composição nominal. Para o vidro $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$, de acordo com dados experimentais da ref. [25], $T_{\text{máx}} \sim 778$ K, cerca de 20 K acima da $T_{\text{máx}}$ inferida a partir dos dados

desta tese. A $T_{\text{máx}}$ experimental estimada para o vidro B_5S_8 ($T_{\text{máx}} = 978$ K) também está 20 K abaixo da reportada em [27]. Essas observações são mais uma consequência do aumento em I_{st} promovido pelo uso de maior tempo experimental de nucleação. Conforme apresentado na Tabela 6.10, a curva teórica prevista assumindo $D_l = D_\eta$ fornece $T_{\text{máx}}$ mais próxima do valor experimental, já a aproximação $D_l = D_U$ é a que resulta nos menores valores de $T_{\text{máx}}$.

Tabela 6.10 – Comparação entre a temperatura de máxima taxa de nucleação obtida experimentalmente e prevista pela teoria considerando a difusividade estimada por η , τ e U .

Composição	$T_{\text{máx}}$ [K]			
	Experimental	$D_l = D_\eta$	$D_l = D_\tau$	$D_l = D_U$
$2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$	759	758	751	728
$5BaO \cdot 8SiO_2$	978	973	972	930

6.4.2 Conclusões Parciais

As análises realizadas indicam que o suposto “*breakdown* da CNT” em $T_{\text{máx}}$ é consequência de medidas experimentais em tempos de nucleação curtos, que resultam em valores subestimados de I_{st} e τ . Os dados do vidro $N_2C_1S_3$ referentes às temperaturas mais baixas foram os que mais se distanciaram do regime estacionário, devido à elevada taxa de nucleação desse vidro, impossibilitando o aumento do tempo experimental t_N . Mesmo com os desvios em relação ao previsto pela teoria, as evidências do suposto “*breakdown* da CNT” foram observadas em temperaturas bem abaixo do reportado na literatura.

Como esperado pela comparação entre os coeficientes de difusão, a aproximação de D_l por D_τ ou D_η fornecem conclusões semelhantes com relação à validade da CNT. Esse resultado demonstra que o uso da viscosidade de equilíbrio é uma boa aproximação para a difusividade. As vantagens do uso de η ao invés de τ incluem a possibilidade de medidas em altas temperaturas, nas

quais τ não pode ser determinado pelos modelos de nucleação transiente, além da ausência de efeitos de relaxação estrutural em η . Além disso, o tempo de nucleação transiente é influenciado pelo modelo de nucleação usado para ajuste das curvas $N_v(t)$, devido ao tratamento em dois estágios, cujo deslocamento não pode ser calculado de forma precisa.

Outra observação relevante fornecida pela análise da cinética de nucleação é o deslocamento da temperatura $T_{m\acute{a}x}$ em relação aos valores da literatura para vidros com mesma composição nominal. Esse comportamento também está associado ao aumento de I_{st} com o tempo de nucleação em baixas temperaturas. As curvas teóricas previstas por $D_l = D_U$ fornecem o menor valor de $T_{m\acute{a}x}$, o qual possivelmente seria atingido se o tempo experimental de nucleação fosse longo o bastante.

6.5 RELAXAÇÃO ESTRUTURAL

6.5.1 Cinética de Relaxação

A variação do índice de refração (n) do vidro $N_2C_1S_3$ com o tempo de tratamento térmico em 729 K é apresentada na Figura 6.60. A variação do índice de refração com o tempo de relaxação é associada à mudança de densidade do vidro, a qual aumenta até o valor de equilíbrio, quando mantido por determinado tempo em uma temperatura abaixo da temperatura fictícia [152].

Devido à cristalização superficial da amostra, o máximo tempo em que foi possível medir n (~ 7 h) está no limite de tempo necessário para ser atingido o valor de equilíbrio desta propriedade (n_∞) em 729 K. Contudo, nota-se que a regressão não-linear com a Eq. (2.6), resulta em boa descrição dos dados experimentais, permitindo a estimativa do tempo para que seja atingido 99,9% de n_∞ ($\tau_{99,9}$). Os parâmetros de ajuste obtidos a partir dos dados experimentais do vidro $N_2C_1S_3$ a 729 K foram: $\tau_K = (2860 \pm 689)$ s; $\beta = 0,696 \pm 0,090$. O tempo de relaxação característico τ_K corresponde ao material 63,2 % relaxado,

portanto, o tempo $\tau_{99,9}$ calculado foi de $4,59 \times 10^4$ s.

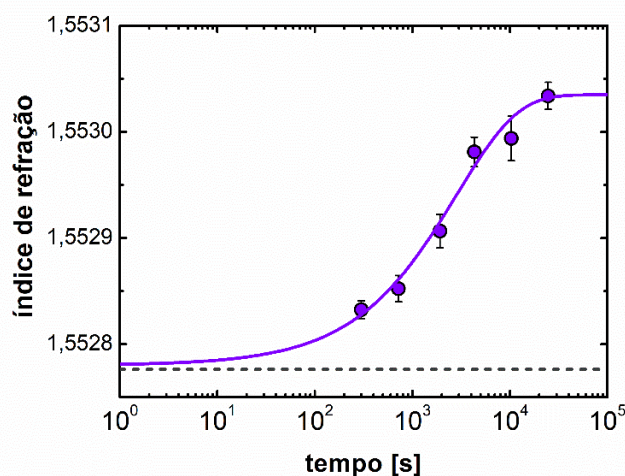


Figura 6.60 – Índice de refração do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ em função do tempo de tratamento isotérmico em 729 K ($T_f - 13$ K). A linha contínua representa a regressão não-linear com a Eq. (2.6) e a tracejada horizontal indica o valor do índice de refração em $t = 0$.

Como pode-se verificar na Figura 6.61 (a), as medidas de n realizadas na amostra do vidro B_5S_8 , tratada por diferentes tempos a 948 K, foram feitas em tempos superiores ao necessário para $n = n_\infty$, pois esse vidro tem menor tendência à cristalização superficial em relação ao $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$. Os parâmetros de ajuste (Eq. (2.6)) obtidos foram: $\tau_K = (1084 \pm 98)$ s; $\beta = 0,867 \pm 0,084$. Para esta temperatura, $\tau_{99,9} = 1,01 \times 10^4$ s.

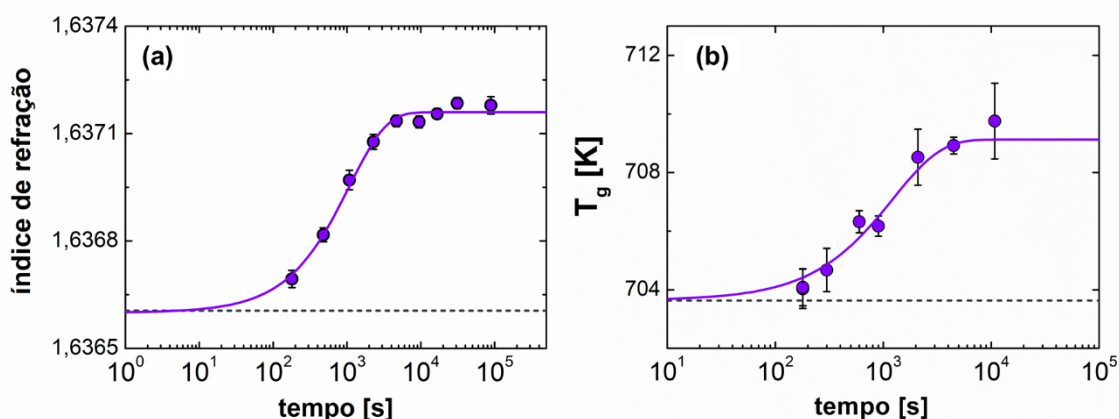


Figura 6.61 – Relaxação do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$: (a) índice de refração do em função do tempo de tratamento isotérmico em 948 K ($T_f - 20$ K) e (b) temperatura de transição vítrea em função do tempo de tratamento isotérmico em 953 K ($T_f - 15$ K). A linha contínua representa a regressão não-linear com a Eq. (2.6) e a tracejada horizontal indica o valor da propriedade em $t = 0$.

A relaxação do vidro B_5S_8 a 953 K foi medida pela variação de T_g (Figura 6.61 (b)). Assim, além de comparar os tempos $\tau_{99,9}$ em diferentes temperaturas foi possível avaliar se a cinética de relaxação avaliada por diferentes propriedades tem comportamento semelhante. As curvas DSC das amostras tratadas em diferentes tempos a 953 K, mostrando o método usado para a medida de T_g no *software* NETZSCH Proteus®, encontram-se no APÊNDICE I. Observa-se que além da variação em T_g , há uma tendência em aumento da profundidade do pico na região de transição vítrea com o aumento do tempo de tratamento isotérmico (Figura 6.62). Esse comportamento é outro indicativo da relaxação estrutural do material, pois a entalpia é uma das propriedades que variam durante a relaxação do vidro até o estado LSR [104]. A T_g inferida pela curva da amostra submetida apenas a tratamento em $T_f = 968$ K ($t = 0$) é superior a T_g inicial do vidro devido ao tempo de tratamento nesta temperatura e à maior taxa de aquecimento usada nos experimentos de relaxação.

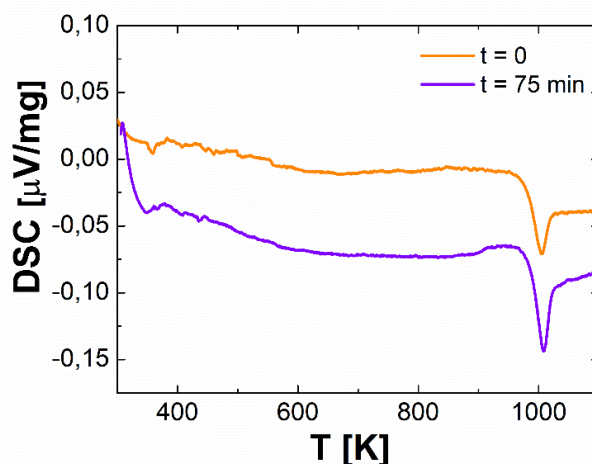


Figura 6.62 – Curvas DSC para amostras monolíticas do vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$ após tratamento isotérmico por 0 e 75 min a 953 K. Taxa de aquecimento: 30 K/min.

Nota-se que os dados experimentais obtidos com as medidas de T_g (Figura 6.61 (b)), tem maior dispersão em relação ao ajuste com a Eq. (2.6). Isso ocorre devido ao erro na análise por DSC (± 2 K), mesmo tendo sido mantidas as condições de ensaio (massa da amostra, cadinho e taxa de aquecimento). Para esta temperatura os parâmetros de ajuste obtidos foram: $\tau_K = (1235 \pm 364)$ s; $\beta = 0,975 \pm 0,280$ e $\tau_{99,9} = 8,96 \times 10^3$ s. O aumento de β com a temperatura

está de acordo com o esperado, entretanto, o tempo τ_K é superior ao estimado para relaxação em 948 K, o que pode estar relacionado a propriedades usada para a medida, pois os parâmetros τ_K e β tendem a ser maiores quando determinados pela variação de T_g [153].

A Figura 6.63 compara a evolução com o tempo do parâmetro de relaxação φ (Eq. (6.2)), o qual depende de P_0 (valor da propriedade em $t = 0$) e P_∞ (valor da propriedade no material relaxado em uma dada temperatura). Esse gráfico demonstra que a relaxação em 953 K é um pouco mais rápida, apesar de os tempos para atingir P_∞ serem semelhantes.

$$\varphi(t) = \frac{[P(t) - P_\infty]}{[P_0 - P_\infty]} \quad (6.2)$$

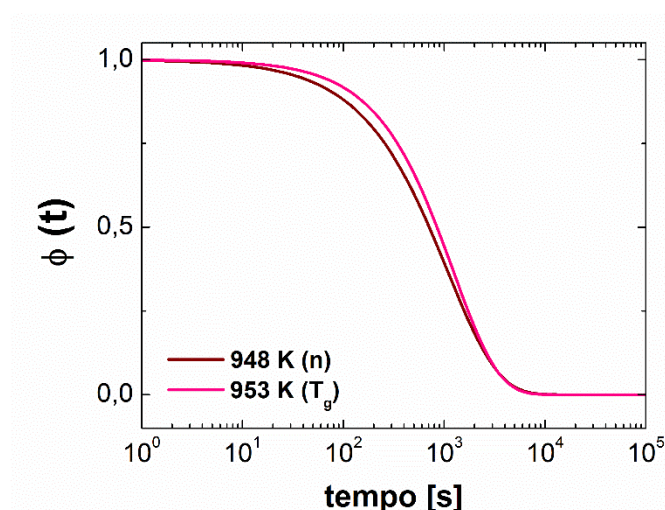


Figura 6.63 – Dependência com o tempo do parâmetro de relaxação calculado com os valores de τ_K e β resultantes do ajuste dos dados experimentais de relaxação do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$.

6.5.2 Efeito da Relaxação Estrutural na Cinética de Nucleação

Na análise da CNT apresentada na Seção 6.4, desconsiderado o provável efeito do processo de relaxação na nucleação, foi verificado que há um deslocamento da temperatura de máxima taxa de nucleação ($T_{\text{máx}}$) associado ao aumento da taxa de nucleação estacionária “aparente”, quando é aumentado o

tempo de nucleação em baixas temperaturas. Inicialmente, esse comportamento foi atribuído apenas a nucleação transiente, pois a cinética se torna mais lenta com a redução de temperatura, principalmente abaixo de T_g . Entretanto, em análises teóricas e experimentais realizadas em [17], [18] foi suposto que o longo tempo para ser atingido o estado estacionário é decorrente da ocorrência simultânea dos fenômenos de relaxação e nucleação de cristais.

Visando avaliar se o efeito da relaxação estrutural na cinética de nucleação reportado para o vidro LS_2 [17], [18] ocorre nos sistemas em estudo, foi feita a comparação (Figura 6.64) entre os tempos de relaxação característico do processo de nucleação (τ_{sr}), o tempo para relaxação completa do índice de refração ou T_g ($\tau_{99,9}$) e o tempo de relaxação de Maxwell (τ_M). Para o cálculo de τ_M , os valores de G_∞ usados para o $N_2C_1S_3$ e o B_5S_8 foram 28,00 GPa e 29,37 GPa, respectivamente, ambos retirados da base de dados do SciGlass®.

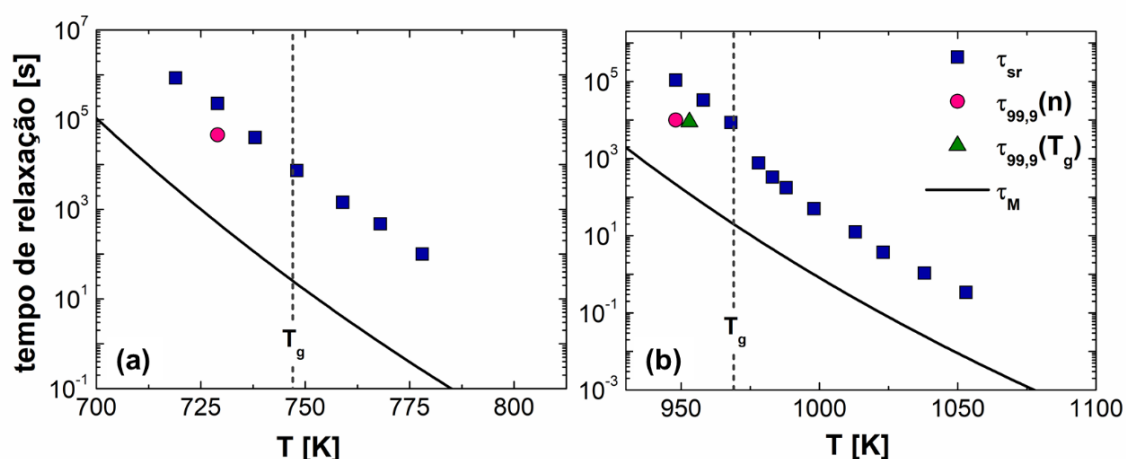


Figura 6.64 – Comparação entre os tempos de relaxação calculados pelas curvas $N_v(t)$ (Eq. (5.21)), índice de refração e T_g , equação de Maxwell (Eq. (2.8)) para os vidros: (a) $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ e (b) $5BaO \cdot 8SiO_2$. Os valores de τ_{sr} foram calculados em [132], [133].

O tempo de relaxação τ_{sr} , correspondente a cinética de nucleação, é cerca de 3 ordens de magnitude superior ao tempo τ_M e aproximadamente 1 ordem de magnitude maior do que o tempo para relaxação completa (99,9%) das propriedades utilizadas para avaliar a relaxação estrutural comum (índice de refração ou T_g). Portanto, a relação de Maxwell (Eq. (2.8)) fornece apenas um limite inferior para o tempo de relaxação estrutural [44], [46], [47]. Além disso, a Figura 6.64 demonstra que a dependência com a temperatura de τ_{sr} e τ_M são

semelhantes, indicando que os dois processos têm a mesma energia de ativação. O tempo τ_{sr} superior à $\tau_{99,9}$ sugere que o processo de relaxação associado à nucleação é mais lento do que a relaxação estrutural convencional, medida por propriedades como índice de refração e densidade. Esse resultado indica que a cinética de nucleação, principalmente nos estágios iniciais, é afetada pela relaxação [18].

As Tabelas 6.11 e 6.12 apresentam os parâmetros ζ_0 e β (Eq. (5.21)) obtidos a partir das curvas $N_v(t)$ [132], [133] e o tempo τ dos vidros $N_2C_1S_3$ e B_5S_8 calculados com a aproximação $D = D_U$ (Eq. (5.24)) e assumindo $\sigma = \sigma(T)$. Para o vidro $N_2C_1S_3$ (Tabela 6.11) o melhor ajuste dos dados de nucleação foi obtido com $\beta = 1$ em todas as temperaturas.

Tabela 6.11 – Parâmetros ζ_0 e β (Eq. (5.21)) obtidos a partir das curvas $N_v(t)$ [132] e o tempo de indução intrínseco do processo de nucleação (Eq. (5.24)) do vidro $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$.

Temperatura	ζ_0	β	τ [s]
719	0,077	1	289,0
729	0,053	1	116,8
738	0,04	1	52,8
748	0,029	1	22,4
759	0,021	1	9,0
768	0,021	1	4,3
778	0,021	1	2,0
793	0,021	1	0,6
808	0,021	1	0,2

Observa-se que o valor τ calculado com a aproximação $D = D_U$ é muito inferior aos tempos de relaxação τ_{sr} e τ_M , além de ser inferior ao tempo τ estimado pelo ajuste dos dados $N_v(t)$, com a abordagem convencional (equações KS e SH, Seção 6.2.2). Dessa forma, a consideração de que a nucleação e o crescimento são governados pelas mesmas cinéticas implica que o regime estacionário em um determinado estado é atingido em um tempo muito inferior ao requerido para relaxação. Nesses tempos iniciais o efeito da relaxação

estrutural pode ser desprezado. De acordo com a Eq. (5.20), cada instante de tempo a taxa de nucleação assume um valor estacionário para aquele estado e a taxa final prevista pela CNT é atingida quando o fator ζ é igual a 1, ou seja, o vidro está completamente relaxado (estado LSR).

Como os fatores termodinâmicos envolvidos na cristalização são função da diferença entre as propriedades do cristal e da matriz vítrea, se ocorrer mudanças estruturais, seus valores também irão variar com o tempo, conforme indicado nas Eqs. (5.18)-(5.20). Com a relaxação, a diferença entre as propriedades do vidro e da fase cristalina correspondente diminuem (Figura 2.1), de forma que o valor de ζ cai com o tempo. Conseqüentemente, haverá aumento em I_{st} com o tempo de nucleação até que as propriedades sejam equivalentes ao valor de equilíbrio, em que a matriz corresponde ao estado LSR.

Tabela 6.12 – Parâmetros ζ_0 e β (Eq. (5.21)) obtidos a partir das curvas $N_V(t)$ [133] e o tempo de indução intrínseco do processo de nucleação (Eq. (5.24)) do vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$.

Temperatura	ζ_0	β	τ [s]
948	0,05	0,45	19,6
958	0,05	0,35	29,8
968	0,045	0,35	15,8
978	0,045	0,35	8,5
983	0,045	0,35	6,3
988	0,045	0,35	4,6
998	0,045	0,35	2,6
1013	0,045	0,35	1,1
1023	0,045	0,35	0,6
1038	0,045	0,35	0,3
1053	0,045	0,35	0,1

A Figura 6.65 ilustra a evolução temporal de I_{st} e W^* nas temperaturas de nucleação mais baixas utilizadas nos experimentos com os vidros $N_2C_1S_3$ e B_5S_8 . A redução de W^* é acompanhada do crescimento em I_{st} , de forma que no estado final (LSR), I_{st} deixa de ser dependente do tempo e chega ao valor previsto pela

teoria calculada com $D_l = D_U$ (Figuras 6.58 e 6.59). Esse efeito também justifica o deslocamento de $T_{m\acute{a}x}$ quando os tratamentos térmicos em baixa temperatura são prolongados. De fato, nas temperaturas próximas à $T_{m\acute{a}x}$ do B_5S_8 os valores de I_{st} são mais bem descritos com $D_l = D_U$, e apesar de estarem acima de T_g , essas temperaturas ainda estão dentro do intervalo de transição vítrea determinado por DSC (Figura 6.1 (b)).

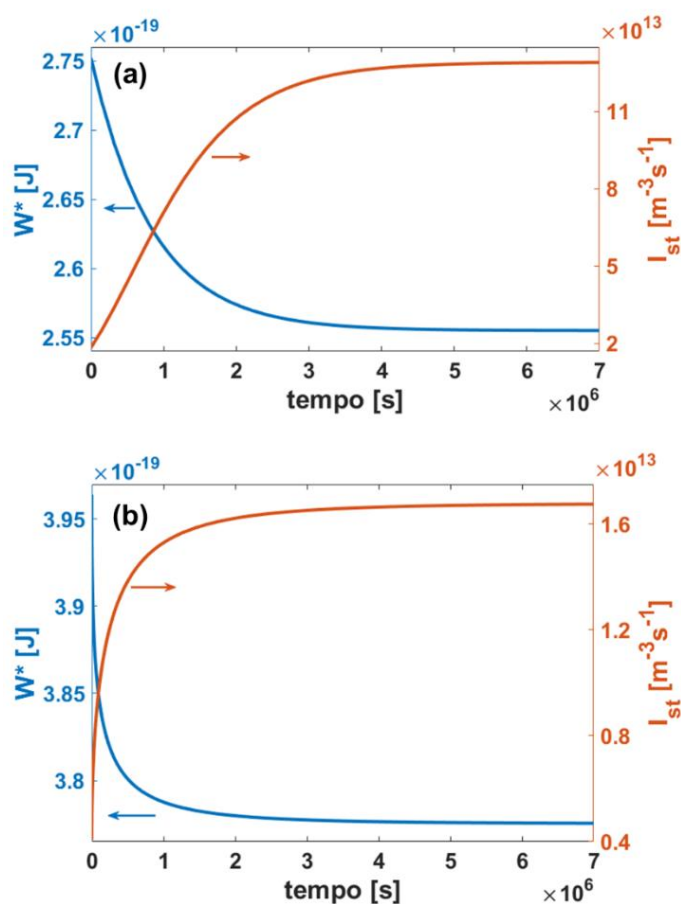


Figura 6.65 – Evolução com o tempo da barreira termodinâmica e da taxa de nucleação para: (a) $T_N = 719$ K ($2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$) e (b) $T_N = 948$ K ($5BaO \cdot 8SiO_2$).

De acordo com a Figura 6.65 (a), o tempo para ser atingida a taxa I_{st} final a 719 K no vidro $N_2C_1S_3$ é de aproximadamente 5×10^6 s, o qual é cerca de uma ordem de grandeza maior do que o tempo experimental usado no tratamento de nucleação ($\sim 7 \times 10^5$ s). Já para ser estabelecida a I_{st} no vidro B_5S_8 a $T_N = 948$ K é necessário $\sim 3,5 \times 10^6$ s (Figura 6.65 (b)), também cerca de uma ordem de magnitude superior ao tempo de nucleação experimental, que foi $5,2 \times 10^5$ s.

Esse resultado sugere que a discrepância entre os dados da I_{st} “aparente” experimentais e a $I_{st}(T)$ teórica, quando considerado $D = D_U$ (Figuras 6.58 e 6.59), é decorrente do tempo insuficiente de tratamento térmico em T_N .

O efeito da relaxação, resultando no aumento progressivo de I_{st} em baixas temperaturas até atingir o valor real de I_{st} , no LSR completamente relaxado, recentemente foi suportado por análises experimentais apresentadas em [154]. Os autores verificaram que ocorrem mudanças estruturais na ordem de curto alcance do vidro LS_2 mesmo quando tratado em temperaturas muito abaixo de T_g , de forma que esse ordenamento, além de ser atribuído ao início da cristalização, é relacionado à relaxação estrutural. Entretanto, esse comportamento ainda requer estudos mais aprofundados a fim de confirmar se tais alterações na estrutura do vidro ocorrem com tratamentos mais longos e em diferentes sistemas óxidos formadores de vidro.

6.5.3 Conclusões Parciais

Os resultados experimentais mostraram que a relaxação estrutural medidas pela variação temporal de propriedades como o índice de refração e T_g é mais lenta do que a calculada pela relação de Maxwell, utilizando valores de viscosidade de equilíbrio. Assim, o tempo de relaxação estrutural não pode ser determinado pelo escoamento viscoso, apesar de este fornecer um limite inferior.

Ao comparar os tempos de relaxação característicos do processo de nucleação com os medidos pelo índice de refração ou T_g , foi verificado que a nucleação apresenta um processo de relaxação mais lento, porém tem a mesma dependência com a temperatura de τ_M nos dois vidros. Além disso, a relaxação associada à nucleação resulta em aumento progressivo da taxa I_{st} em baixas temperaturas, de forma que o valor final de I_{st} , independente do tempo, é atingido quando o sistema está completamente relaxado. Esse resultado corrobora com a hipótese de que o “*breakdown* da CNT” reportado por diversos autores é consequência da subestimativa das taxas de nucleação experimentais. Como ocorre aumento em I_{st} com o tempo de nucleação, possivelmente o uso de

tempos longos de nucleação em baixas temperaturas irá resultar em valores próximos aos previstos pela curva teórica determinada por $D_I = D_U$.

Ainda deve-se ressaltar que mesmo se considerados os tempos $\tau_{99,9}$ medidos por índice de refração e T_g , é possível inferir que os estágios iniciais de nucleação são afetados pelas mudanças estruturais do vidro durante o tratamento térmico. Portanto, na análise da cinética de nucleação deve ser considerado o efeito da relaxação estrutural, frequentemente desprezado, já que comumente é suposto que a nucleação ocorre apenas no LSR.

7 CONCLUSÕES

As cinéticas de nucleação e crescimento de cristais, bem como os processos difusionais e a relaxação estrutural foram analisados utilizando os vidros $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$) e $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ (B_5S_8) como modelo.

De acordo com os dados experimentais de viscosidade (η) e tempo de indução intrínseco para nucleação (τ), obtidos em amostras do mesmo lote dos vidros $\text{N}_2\text{C}_1\text{S}_3$ e B_5S_8 , os coeficientes de difusão associados a esses parâmetros (D_τ e D_η) apresentam dependência com a temperatura semelhante. Portanto, a análise da Teoria Clássica de Nucleação (CNT) utilizando a aproximação $D_I = D_\eta$ ou $D_I = D_\tau$ leva a conclusões similares. A ausência de divergência entre os coeficientes D_η e D_τ verificada com os dados desta pesquisa é consequência dos maiores tempos de nucleação utilizados em baixas temperaturas ($T < T_{\text{máx}}$), que resultam em aumento de τ . Entretanto, deve-se destacar que os diversos erros associados à determinação de τ por meio de dados experimentais de nucleação tornam η um melhor parâmetro para estimar a difusividade.

A comparação entre os diferentes coeficientes de difusão mostrou que permanece a conhecida divergência entre a dependência com a temperatura dos coeficientes D_η e D_U , estimado pelas taxas de crescimento.

Utilizando a abordagem convencional da CNT, que despreza os efeitos da relaxação na cinética de nucleação, não foram observadas evidências do suposto “*breakdown* da CNT” na temperatura de máxima taxa de nucleação ($T_{\text{máx}}$) para os dados do vidro B_5S_8 , quando a difusividade foi calculada por D_τ ou D_η . Para este sistema, as aproximações $D_I = D_U$ e energia interfacial (σ) constante levaram a um pequeno desvio dos dados em $T < T_g$ em relação à previsão teórica, o qual foi mais evidente com a consideração de $\sigma = \sigma(T)$. Esse resultado é coerente com a discrepância entre os coeficientes D_U e D_η com a redução de temperatura. Assim, no intervalo de temperatura considerado e assumindo que apenas os efeitos de nucleação transiente afetam τ , a difusividade efetiva para nucleação foi mais bem descrita por D_τ e D_η , apesar de os dados em temperaturas próximas à $T_{\text{máx}}$ se ajustarem melhor aos valores previstos considerando $D_I = D_U$.

Por sua vez, os dados do vidro $N_2C_1S_3$ apresentam desvio de I_{st} em relação ao previsto pela teoria nas duas menores temperaturas de nucleação analisadas, independentemente do parâmetro usado para avaliar a difusividade. Esse comportamento é decorrente de o vidro $N_2C_1S_3$ apresentar maiores taxas de nucleação, limitando o tempo de nucleação nas temperaturas mais baixas. Vale ressaltar que essas evidências de falha da CNT neste vidro ocorreram em temperaturas bem abaixo da reportada na literatura para ocorrência do “*breakdown* da CNT”.

Além disso, os dados experimentais de nucleação mostraram que a temperatura $T_{m\acute{a}x}$ é inferior à previamente reportada na literatura. Essa observação também pode ser atribuída ao maior tempo de nucleação, que resulta em aumento de I_{st} . Assim, apesar de ter sido verificada alguma divergência entre os valores experimentais e teóricos quando assumido $D_l = D_u$, possivelmente os valores teóricos de $T_{m\acute{a}x}$ com essa aproximação seriam atingidos com o uso de tempo experimental de nucleação suficientemente longo.

O aumento progressivo de I_{st} em baixas temperaturas também foi avaliado considerando os efeitos da relaxação estrutural, comumente desprezado na análise da cinética de nucleação. Essa nova abordagem, a qual inclui na equação geral da CNT um parâmetro de relaxação dependente do tempo, sugere a presença de um processo de relaxação estrutural mais lento do que o convencional, medido por propriedades como índice de refração e T_g . Portanto, os processos de cristalização e relaxação ocorrem simultaneamente, até a relaxação completa, em que o vidro atinge o estado metaestável (líquido super-resfriado) e a taxa I_{st} se iguala aos valores previstos pela teoria.

A inclusão do efeito da relaxação estrutural na análise dos dados de nucleação reforça a hipótese de que o aparente “*breakdown* da CNT” é resultante de dados incorretos de I_{st} , subestimados pelos tempos relativamente curtos de tratamento térmico em $T < T_{m\acute{a}x}$. Além disso, esse efeito contribui para justificar o aumento observado em I_{st} com o tempo de nucleação, o qual inicialmente foi associado apenas à nucleação transiente.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a causa do gradiente de nucleação próximo a superfície em amostras do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ submetidas a tratamentos térmicos longos de nucleação;
- verificar por microscopia eletrônica de transmissão se a fase formada nos estágios iniciais de cristalização do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ corresponde a fase estequiométrica;
- avaliar as causas das diferenças microestruturais observadas em cristais do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$;
- analisar a validade da Teoria Clássica de Nucleação e a relação entre os processos difusionais associados à cristalização e escoamento viscoso em vidros orgânicos e metálicos;
- utilizar diferentes técnicas experimentais, como espectroscopia Raman e NMR, para analisar as mudanças estruturais associadas à relaxação.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, "The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 471, pp. 490–495, 2017.
- [2] M. Montazerian, S. P. Singh, and E. D. Zanotto, "An analysis of glass-ceramic research and commercialization," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 94, no. 4, pp. 30–35, 2015.
- [3] S. Karthika, T. K. Radhakrishnan, and P. Kalaichelvi, "A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories," *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, pp. 6663–6681, 2016.
- [4] K. F. Kelton, "Crystal Nucleation in Liquids and Glasses," *Solid State Phys.*, vol. 45, pp. 75–177, 1991.
- [5] E. D. Zanotto and P. F. James, "Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 74, no. 2–3, pp. 373–394, 1985.
- [6] S. Manrich and E. D. Zanotto, "Nucleação de cristais em silicatos vítreos analisada através de diferentes formas da teoria clássica," *Cerâmica*, vol. 41, pp. 105–109, 1995.
- [7] A. S. Abyzov, V. M. Fokin, N. S. Yuritsyn, A. M. Rodrigues, and J. W. P. Schmelzer, "The effect of heterogeneous structure of glass-forming liquids on crystal nucleation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 462, pp. 32–40, 2017.
- [8] M. C. Weinberg and E. D. Zanotto, "Re-examination of the temperature dependence of the classical nucleation rate: homogeneous crystal nucleation in glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 108, no. 1, pp. 99–108, 1989.
- [9] A. Hishinuma and D. R. Uhlmann, "Nucleation kinetics in some silicate glass-forming melts," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 96, pp. 449–456, 1987.
- [10] P. C. Soares Jr, E. D. Zanotto, V. M. Fokin, and H. Jain, "TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 331, no. 1–3, pp. 217–227, 2003.
- [11] V. M. Fokin, A. S. Abyzov, E. D. Zanotto, D. R. Cassar, A. M. Rodrigues, and J. W. P. Schmelzer, "Crystal nucleation in glass-forming liquids: Variation of the size of the 'structural units' with temperature," *J. Non. Cryst.*

- Solids*, vol. 447, pp. 35–44, 2016.
- [12] P. F. James, “Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 73, no. 1–3, pp. 517–540, 1985.
- [13] P. K. Gupta, D. R. Cassar, and E. D. Zanotto, “Role of dynamic heterogeneities in crystal nucleation kinetics in an oxide supercooled liquid,” *J. Chem. Phys.*, vol. 145, p. 211920, 2016.
- [14] D. R. Cassar, A. H. Serra, O. Peitl, and E. D. Zanotto, “Critical assessment of the alleged failure of the Classical Nucleation Theory at low temperatures,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 547, p. 120297, 2020.
- [15] X. Xia, D. C. Van Hoesen, M. E. Mckenzie, R. E. Youngman, and K. F. Kelton, “Low-temperature nucleation anomaly in silicate glasses shown to be artifact in a 5BaO·8SiO₂ glass,” *Nat. Commun.*, vol. 12:2026, pp. 1–6, 2021.
- [16] V. M. Fokin, J. W. P. Schmelzer, M. L. F. Nascimento, and E. D. Zanotto, “Diffusion coefficients for crystal nucleation and growth in deeply undercooled glass-forming liquids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 23, p. 234507, 2007.
- [17] J. W. P. Schmelzer, T. V. Tropin, V. M. Fokin, A. S. Abyzov, and E. D. Zanotto, “Effects of glass transition and structural relaxation on crystal nucleation: Theoretical description and model analysis,” *Entropy*, vol. 22, no. 10, pp. 1–36, 2020.
- [18] V. M. Fokin, A. S. Abyzov, N. S. Yuritsyn, J. W. P. Schmelzer, and E. D. Zanotto, “Effect of structural relaxation on crystal nucleation in glasses,” *Acta Mater.*, vol. 203, pp. 9–11, 2021.
- [19] L. Gránásy, “Quantitative analysis of the classical nucleation theory on glass-forming alloys,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 156–158, pp. 514–518, 1993.
- [20] C. Huang, Z. Chen, Y. Gui, C. Shi, G. G. Z. Zhang, and L. Yu, “Crystal nucleation rates in glass-forming molecular liquids: D-sorbitol, D-arabitol, D-xylitol, and glycerol,” *J. Chem. Phys.*, vol. 149, no. 5, 2018.
- [21] M. L. F. Nascimento, V. M. Fokin, E. D. Zanotto, and A. S. Abyzov, “Dynamic processes in a silicate liquid from above melting to below the

- glass transition," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, p. 194703, 2011.
- [22] S. Krüger and J. Deubener, "Lag time to crystal nucleation of supercooled lithium disilicate melts: A test of the classical nucleation theory," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 426, pp. 1–6, 2015.
- [23] D. C. Van Hoesen, X. Xia, M. E. McKenzie, and K. F. Kelton, "Modeling nonisothermal crystallization in a BaO·2SiO₂ glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 4, pp. 2471–2482, 2020.
- [24] V. M. Fokin *et al.*, "Effect of non-stoichiometry on the crystal nucleation and growth in oxide glasses," *Acta Mater.*, vol. 180, pp. 317–328, 2019.
- [25] A. M. Kalinina, V. N. Filipovich, and V. M. Fokin, "Stationary and non-stationary crystal nucleation rate in a glass of 2Na₂O·CaO·3SiO₂ stoichiometric composition," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 38/39, pp. 723–728, 1980.
- [26] V. M. Fokin, A. M. Kalinina, and V. N. Filipovich, "Nucleation in silicate glasses and effect of preliminary heat treatment on it," *J. Cryst. Growth*, vol. 52, pp. 115–121, 1981.
- [27] X. Xia, D. C. Van Hoesen, M. E. Mckenzie, R. E. Youngman, O. Gulbitten, and K. F. Kelton, "Time-dependent nucleation rate measurements in BaO·2SiO₂ and 5BaO·8SiO₂ glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 525, p. 119575, 2019.
- [28] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, "Supercooled liquids and the glass transition," *Nature*, vol. 410, pp. 259–267, 2001.
- [29] J. C. Mauro, "Through a Glass, Darkly: Dispelling Three Common Misconceptions in Glass Science," *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 245–261, 2011.
- [30] M. D. Ediger, C. A. Angell, and S. R. Nagel, "Supercooled Liquids and Glasses," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 31, pp. 13200–13212, 1996.
- [31] A. Q. Tool, "Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 9, pp. 240–253, 1946.
- [32] J. C. Mauro, R. J. Loucks, and P. K. Gupta, "Fictive Temperature and the Glassy State," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 1, pp. 75–86, 2009.

- [33] C. A. Angell, "Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 102, pp. 205–221, 1988.
- [34] P. K. Gupta and A. Heuer, "Physics of the iso-structural viscosity," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 24, pp. 3551–3558, 2012.
- [35] I. Avramov and A. Milchev, "Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 104, pp. 253–260, 1988.
- [36] I. Avramov, "Viscosity of glassforming melts," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 238, pp. 6–10, 1998.
- [37] P. F. James, C. J. R. Gonzalez-Oliver, P. S. Johnson, and P. F. James, "Influence of water content on the rates of crystal nucleation and growth in lithia-silica and soda-lime-silica glasses," *J. Mater. Sci.*, vol. 14, no. 5, pp. 1159–1169, 1979.
- [38] H. Vogel, "Das temperatureabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten," *Phys. Zeitschrift*, vol. 22, pp. 645–646, 1921.
- [39] G. S. Fulcher, "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 6, pp. 339–355, 1925.
- [40] G. Tammann and W. Hesse, "Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 156, no. 1, pp. 245–257, 1926.
- [41] J. C. Mauro, Y. Yue, A. J. Ellison, P. K. Gupta, and D. C. Allan, "Viscosity of glass-forming liquids," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 106, no. 47, pp. 19780–19784, 2009.
- [42] E. D. Zanotto and D. R. Cassar, "The race within supercooled liquids — Relaxation versus crystallization," *J. Chem. Phys.*, vol. 149, p. 024503, 2018.
- [43] J. C. Phillips, "Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses," *Reports Prog. Phys.*, vol. 59, no. 9, pp. 1133–1207, 1996.
- [44] K. Doss, C. J. Wilkinson, Y. Yang, K. H. Lee, L. Huang, and J. C. Mauro, "Maxwell relaxation time for nonexponential α -relaxation phenomena in glassy systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, pp. 3590–3599, 2020.
- [45] M. Potuzak, R. C. Welch, and J. C. Mauro, "Topological origin of stretched

- exponential relaxation in glass,” *J. Chem. Phys.*, vol. 135, p. 214502, 2011.
- [46] R. F. Lancelotti, D. R. Cassar, M. Nalin, O. Peitl, and E. D. Zanotto, “Is the Structural Relaxation of Glasses Controlled by Equilibrium Shear Viscosity?,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 104, pp. 2066–2076, 2021.
- [47] J. P. Rino, S. C. C. Prado, and E. D. Zanotto, “The race between relaxation and nucleation in supercooled liquid and glassy BaS – A molecular dynamics study,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 192, p. 110417, 2021.
- [48] C. B. Bragatto, D. R. Cassar, O. Peitl, J. L. Souquet, and A. C. M. Rodrigues, “Structural relaxation in AgPO₃ glass followed by in situ ionic conductivity measurements,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 437, pp. 43–47, 2016.
- [49] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, N. S. Yuritsyn, and J. W. P. Schmelzer, “Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 26–27, pp. 2681–2714, 2006.
- [50] D. R. Cassar, “Crystallization Driving Force of Supercooled Oxide Liquids,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 262–269, 2016.
- [51] D. Turnbull, “Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets,” *J. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 3, pp. 411–424, 1952.
- [52] J. D. Hoffman, “Thermodynamic Driving Force in Nucleation and Growth Processes,” *J. Chem. Phys.*, vol. 29, pp. 1192–1193, 1958.
- [53] R. Müller, E. D. Zanotto, and V. M. Fokin, “Surface crystallization of silicate glasses: Nucleation sites and kinetics,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 274, no. 1, pp. 208–231, 2000.
- [54] J. W. Gibbs, “On the equilibrium of heterogeneous substances,” *Trans. Connect. Acad. ARTS Sci.*, vol. s3-16, no. 96, pp. 441–458, 1878.
- [55] V. M. Fokin, R. M. C. V Reis, A. S. Abyzov, C. R. Chinaglia, and E. D. Zanotto, “Nonstoichiometric crystallization of lithium metasilicate – calcium metasilicate glasses . Part 1 — Crystal nucleation and growth rates,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 362, pp. 56–64, 2013.
- [56] A. S. Abyzov, V. M. Fokin, and E. D. Zanotto, “Predicting homogeneous nucleation rates in silicate glass-formers,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 500,

- pp. 231–234, 2018.
- [57] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, and J. W. P. Schmelzer, “Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 321, pp. 52–65, 2003.
- [58] V. G. Baidakov and A. O. Tipseev, “Crystal nucleation and the solid–liquid interfacial free energy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 136, p. 074510, 2012.
- [59] J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov, V. M. Fokin, and C. Schick, “Kauzmann paradox and the crystallization of glass-forming melts,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 501, pp. 21–35, 2018.
- [60] J. W. P. Schmelzer, V. M. Fokin, and A. S. Abyzov, “Crystallization of Glass: What We Know, What We Need to Know,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 253–261, 2016.
- [61] J. W. P. Schmelzer and A. S. Abyzov, “Crystallization of glass-forming melts: New answers to old questions,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 501, no. December 2017, pp. 11–20, 2017.
- [62] V. M. Fokin and E. D. Zanotto, “Crystal nucleation in silicate glasses: the temperature and size dependence of crystal/liquid surface energy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 265, pp. 105–112, 2000.
- [63] K. F. Kelton and A. L. Greer, *Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology*, vol. 15. Oxford: Elsevier, 2010.
- [64] A. S. Abyzov, V. M. Fokin, A. Mendes, E. D. Zanotto, and J. W. P. Schmelzer, “The effect of elastic stresses on the thermodynamic barrier for crystal nucleation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 432, pp. 325–333, 2016.
- [65] A. O. Tipseev, E. D. Zanotto, and J. P. Rino, “Diffusivity, Interfacial Free Energy, and Crystal Nucleation in a Supercooled Lennard-Jones Liquid,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 50, p. 28884–28894, 2018.
- [66] J. Deubener and M. C. Weinberg, “Crystal-liquid surface energies from transient nucleation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 231, pp. 143–151, 1998.
- [67] J. W. P. Schmelzer and A. S. Abyzov, “Crystallization of glass-forming liquids: Specific surface energy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 145, p. 064512, 2016.
- [68] K. L. Narayan and K. F. Kelton, “First measurements of time-dependent

- nucleation as a function of composition in Na₂O.2CaO.3SiO₂ glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 220, pp. 222–230, 1997.
- [69] O. V. Potapov, V. M. Fokin, V. L. Ugoikov, L. Y. Suslova, and V. N. Filipovich, “Influence of Na₂O Content on the Nucleation Kinetics in Glasses of Compositions Close to the Na₂O.2CaO.3SiO₂ Stoichiometry,” *Glas. Phys. Chem.*, vol. 26, no. 1, pp. 27–32, 2000.
- [70] O. V. Potapov, V. M. Fokin, and V. N. Filipovich, “Nucleation and crystal growth in water containing soda-lime-silica glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 247, pp. 74–78, 1999.
- [71] M. E. Mckenzie *et al.*, “Implicit glass model for simulation of crystal nucleation for glass-ceramics,” *npj Comput. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, 2018.
- [72] J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov, and V. G. Baidakov, “Time of formation of the first supercritical nucleus, time-lag, and the steady-state nucleation rate,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 8, pp. 48–60, 2017.
- [73] D. Kashchiev, *Nucleation: basic theory with applications*. Oxford: Elsevier, 2000.
- [74] D. Kashchiev, “Nucleation at existing cluster size distributions,” *Surf. Sci.*, vol. 18, pp. 389–397, 1969.
- [75] J. Deubener, M. Montazerian, S. Krüger, O. Peitl, and E. D. Zanotto, “Heating rate effects in time-dependent homogeneous nucleation in glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 474, pp. 1–8, 2017.
- [76] V. A. Shneidman, “Establishment of a steady-state nucleation regime. Theory and comparison with experimental data for glasses,” *Sov.Phys.Tech.Phys.*, vol. 33, no. 11, pp. 1338–1342, 1988.
- [77] V. A. Shneidman and E. V. Goldstein, “Nucleation time lag at nano-sizes,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, pp. 1512–1521, 2005.
- [78] V. M. Fokin, M. L. F. Nascimento, and E. D. Zanotto, “Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 10–11, pp. 789–794, 2005.
- [79] S. Reinsch, M. L. F. Nascimento, R. Müller, and E. D. Zanotto, “Crystal growth kinetics in cordierite and diopside glasses in wide temperature

- ranges," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 52–54, pp. 5386–5394, 2008.
- [80] M. L. F. Nascimento, E. B. Ferreira, and E. D. Zanotto, "Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming liquid," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, p. 8924, 2004.
- [81] M. L. F. Nascimento and E. Dutra Zanotto, "Does viscosity describe the kinetic barrier for crystal growth from the liquidus to the glass transition?," *J. Chem. Phys.*, vol. 133, p. 174701, 2010.
- [82] D. R. Uhlmann, "A kinetic treatment of glass formation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 7, pp. 337–348, 1972.
- [83] L. L. Burgner and M. C. Weinberg, "An assessment of crystal growth behavior in lithium disilicate glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 279, pp. 28–43, 2001.
- [84] K. A. Jackson, D. R. Uhlmann, and J. D. Hunt, "On the nature of crystal growth from the melt," *J. Cryst. Growth*, vol. 1, pp. 1–36, 1967.
- [85] V. M. Fokin, N. S. Yuritsyn, E. D. Zanotto, J. W. P. Schmelzer, and A. A. Cabral, "Nucleation time-lag from nucleation and growth experiments in deeply undercooled glass-forming liquids," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, pp. 3785–3792, 2008.
- [86] A. A. Cabral, V. M. Fokin, E. D. Zanotto, and C. R. Chinaglia, "Nanocrystallization of fresnoite glass. I. Nucleation and growth kinetics," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 330, pp. 174–186, 2003.
- [87] M. C. Weinberg, "A few topics concerning nucleation and crystallization in glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 255, pp. 1–14, 1999.
- [88] E. D. Zanotto and A. Galhardi, "Experimental test of the general theory of transformation kinetics: homogeneous nucleation in a Na₂O-2CaO-3SiO₂ glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 104, pp. 73–80, 1988.
- [89] E. D. Zanotto, "The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization," *Thermochim. Acta*, vol. 280–281, no. SPEC. ISS., pp. 73–82, 1996.
- [90] J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov, V. M. Fokin, C. Schick, and E. D. Zanotto, "Crystallization in glass-forming liquids: Effects of decoupling of diffusion and viscosity on crystal growth," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 429,

- pp. 45–53, 2015.
- [91] A. Einstein, “On the Motion of Small Particles Suspended in Liquids at Rest Required by the Molecular-Kinetic Theory of Heat,” *Ann. Phys.*, vol. 17, pp. 549–560, 1905.
- [92] S. R. A. Salinas, “Einstein e a teoria do movimento browniano,” *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 27, no. 2, pp. 263–269, 2005.
- [93] H. Eyring, “Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates,” *J. Chem. Phys.*, vol. 4, pp. 283–291, 1936.
- [94] D. R. Cassar, A. M. Rodrigues, M. L. F. Nascimento, and E. D. Zanotto, “The diffusion coefficient controlling crystal growth in a silicate glass-former,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 9, pp. 373–382, 2018.
- [95] N. S. Yuritsyn, A. S. Abyzov, and V. M. Fokin, “Distinct crystal growth on the surface and in the interior of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 498, pp. 42–48, 2018.
- [96] M. L. F. Nascimento and E. D. Zanotto, “Mechanisms and dynamics of crystal growth, viscous flow, and self-diffusion in silica glass,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 024209, 2006.
- [97] D. R. Cassar *et al.*, “Elemental and cooperative diffusion in a liquid, supercooled liquid and glass resolved,” *J. Chem. Phys.*, vol. 147, p. 014501, 2017.
- [98] A. M. Rodrigues, D. R. Cassar, V. M. Fokin, and E. D. Zanotto, “Crystal growth and viscous flow in barium disilicate glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 479, pp. 55–61, 2018.
- [99] J. D. Martin, B. G. Hillis, and F. Hou, “Transition Zone Theory Compared to Standard Models: Reexamining the Theory of Crystal Growth from Melts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 34, pp. 18724–18740, 2020.
- [100] L. Gránásy and P. F. James, “Nucleation and growth in cluster dynamics: A quantitative test of the classical kinetic approach,” *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 21, pp. 9810–9821, 2000.
- [101] K. F. Kelton and M. C. Weinberg, “Calculation of macroscopic growth rates from nucleation data,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 180, pp. 17–24, 1994.
- [102] S. C. C. Prado *et al.*, “Successful test of the classical nucleation theory by

- molecular dynamic simulations of BaS,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 161, pp. 99–106, 2019.
- [103] A. O. Tipeev and E. D. Zanotto, “Nucleation kinetics in supercooled Ni₅₀Ti₅₀: Computer simulation data corroborate the validity of the Classical Nucleation Theory,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 735, p. 136749, 2019.
- [104] R. Androsch, E. Zhuravlev, J. W. P. Schmelzer, and C. Schick, “Relaxation and crystal nucleation in polymer glasses,” *Eur. Polym. J.*, vol. 102, pp. 195–208, 2018.
- [105] X. Xia, I. Dutta, J. C. Mauro, B. G. Aitken, and K. F. Kelton, “Temperature dependence of crystal nucleation in BaO·2SiO₂ and 5BaO·8SiO₂ glasses using differential thermal analysis,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 459, pp. 45–50, 2017.
- [106] E. Muller, K. Heide, and E. D. Zanotto, “Molecular structure and nucleation in silicate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 155, no. 1, pp. 56–66, 1993.
- [107] R. L. Siqueira *et al.*, “Cation-doped bioactive ceramics: In vitro bioactivity and effect against bacteria of the oral cavity,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 7, pp. 9231–9244, 2019.
- [108] I. C. J. Dechandt, “Bioatividade de Vidros no Sistema 2Na₂O·1CaO·3SiO₂-P₂O₅,” Dissertação de mestrado, 2015.
- [109] K. C. Ribeiro, “Bioatividade de Vidros e Vitrocerâmicas do Sistema 2Na₂O·1CaO·3SiO₂ com Adições de P₂O₅, K₂O e SrO,” Dissertação de mestrado, 2018.
- [110] O. Peitl, E. Zanotto, and L. Hench, “Highly bioactive P₂O₅-Na₂O-CaO-SiO₂ glass-ceramics,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 292, pp. 115–126, 2001.
- [111] O. P. Filho, G. P. Latorre, and L. L. Hench, “Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 30, no. 4, pp. 509–514, 1996.
- [112] V. M. Fokin, O. V Potapov, E. D. Zanotto, F. M. Spiandorello, V. L. Ugolkov, and B. Z. Pevzner, “Mutant crystals in Na₂O·2CaO·3SiO₂ glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 331, pp. 240–253, 2003.
- [113] G. K. Moir and F. P. Glasser, “Phase equilibria in the system Na₂SiO₃-CaSiO₃,” *Phys. Chem. Glas.*, vol. 15, no. 1, pp. 6–11, 1974.

- [114] A. Herrmann, A. Simon, and C. Rüssel, "Preparation and luminescence properties of Eu²⁺-doped BaSi₂O₅ glass-ceramics," *J. Lumin.*, vol. 132, no. 1, pp. 215–219, 2012.
- [115] K. Asami, J. Ueda, and S. Tanabe, "Long persistent luminescence and blue photochromism in Eu²⁺ -Dy³⁺ co-doped barium silicate glass ceramic phosphor," *J. Lumin.*, vol. 207, pp. 246–250, 2019.
- [116] R. Zhang, H. Mao, and P. Taskinen, "Thermodynamic descriptions of the BaO-CaO, BaO-SrO, BaO-SiO₂ and SrO-SiO₂ systems," *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 54, pp. 107–116, 2016.
- [117] Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, and T. Fujiwara, "Transmission electron microscopy and in situ Raman studies of glassy sanbornite : An insight into nucleation trend and its relation to structural variation," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, p. 063507, 2010.
- [118] R. Zhang and P. Taskinen, "Experimental investigation of liquidus and phase stability in the BaO-SiO₂ binary system," *J. Alloys Compd.*, vol. 657, pp. 770–776, 2016.
- [119] H. Ebendorff-Heidepriem and D. Ehrt, "Determination of the OH content of glasses," *Glas. Technol. J. Glas. Sci. Technol. Part A*, vol. 68, no. 5, pp. 139–145, 1995.
- [120] M. J. Davis, P. D. Ihinger, and A. C. Lasaga, "Influence of water on nucleation kinetics in silicate melt," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 219, pp. 62–69, 1997.
- [121] V. C. Costa *et al.*, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applications in the chemical analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE)," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 108, pp. 65–73, 2018.
- [122] P. J. Clark and F. C. Evans, "Distance to nearest neighbor as a measure of spatial relationships in populations," *Ecology*, vol. 35, no. 4, pp. 445–453, 1954.
- [123] S. Bernstein and R. Bernstein, *Schaum's Outline of Elements of Statistics II: Inferential Statistics*. McGraw-Hill Education, 1999.

- [124] Maria Helena R. Acosta, "Avaliação da anomalia da teoria de nucleação clássica em vidros silicatos," Tese - Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (em andamento), Universidade Federal de São Carlos, 2021.
- [125] E. D. Zanotto, "Viscosidade de vidros pelo método de penetração - Parte I," *Cerâmica*, vol. 29, no. 162, pp. 135–139, 1983.
- [126] V. M. Fokin, "The investigation of stationary and non-stationary crystal nucleation rate in model glasses of stoichiometric composition $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ and $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$," PhD Thesis, Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy Sciences (in Russian), 1980.
- [127] R. T. DeHoff and F. N. Rhines, "Determination of number of particles per unit volume from measurements made on random plane sections: the general cylinder and the ellipsoid," *Trans. Met. Soc. AIME*, vol. 221, no. 5, pp. 975–982, 1961.
- [128] A. S. Skapski, "The surface tension of liquid metals," *J. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 4, pp. 389–393, 1948.
- [129] D. Turnbull, "Formation of crystal nuclei in liquid metals," *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 10, pp. 1022–1028, 1950.
- [130] Adam S. Skapski, "A theory of surface tension of solids - Application to metals," *Acta Metall.*, vol. 4, pp. 576–582, 1956.
- [131] D. R. Cassar, "Solving the classical nucleation theory with respect to the surface energy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 511, pp. 183–185, 2019.
- [132] L. R. Rodrigues, A. S. Abyzov, V. M. Fokin, and E. D. Zanotto, "Effect of structural relaxation on crystal nucleation in a soda-lime-silica glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 104, pp. 3212–3223, 2021.
- [133] A. S. Abyzov, L. R. Rodrigues, V. M. Fokin, O. Peitl, and E. D. Zanotto, "Nucleation and Growth Kinetics in a $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ Glass." in preparation.
- [134] B. J. A. Moulton *et al.*, "The origin of the unusual DSC peaks of supercooled barium disilicate liquid," *CrystEngComm*, vol. 21, pp. 2768–2778, 2019.
- [135] C. Le Losq, G. D. Cody, and B. O. Mysen, "Complex IR spectra of OH-groups in silicate glasses: Implications for the use of the 4500 cm^{-1} IR peak as a marker of OH- groups concentration," *Am. Mineral.*, vol. 100, no. 4, pp. 945–950, 2015.

- [136] U. Harder and H. Geißler, "IR spectroscopic investigations on the determination of the water content in glasses," *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 361, pp. 585–586, 1998.
- [137] E. C. Ziemath, "Caracterização de vidros e vitrocerâmicas com composição $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 1\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$," PhD Thesis, USP, 1990.
- [138] E. C. Ziemath, "Degradation of the surface of a metasilicate glass due to atmosphere moisture," *Quim. Nova*, vol. 21, no. 3, pp. 356–360, 1998.
- [139] H. Behrens, R. Kappes, and P. Heitjans, "Proton conduction in glass – an impedance and infrared spectroscopic study on hydrous BaSi_2O_5 glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 306, pp. 271–281, 2002.
- [140] Mariza Veiga Senk, "Mecanismos determinantes da curva-R em materiais vitrocerâmicos," Tese - Doutorado em Ciências (em andamento), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- [141] Y. Shibuta, S. Sakane, E. Miyoshi, S. Okita, T. Takaki, and M. Ohno, "Heterogeneity in homogeneous nucleation from billion-atom molecular dynamics simulation of solidification of pure metal," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [142] A. Sipp, D. R. Neuville, and P. Richet, "Viscosity, configurational entropy and relaxation kinetics of borosilicate melts," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 211, no. 3, pp. 281–293, 1997.
- [143] M. C. Weinberg, "Induction time for crystal growth," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 170, pp. 300–302, 1994.
- [144] L. Cai *et al.*, "Nucleation and early stage crystallization in barium disilicate glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 548, p. 120330, 2020.
- [145] A. H. Ramsden and P. F. James, "The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in BaO-SiO_2 glasses. Part I: General survey," *J. Mater. Sci.*, vol. 19, pp. 1406–1419, 1984.
- [146] D. C. Van Hoesen, X. Xia, M. E. Mckenzie, and K. F. Kelton, "Crystallization kinetics in a $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 553, p. 120479, 2021.
- [147] J. Deubener, R. Brückner, and M. Sternitzke, "Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses," *J. Non. Cryst.*

- Solids*, vol. 163, pp. 1–12, 1993.
- [148] M. E. McKenzie *et al.*, “Nucleation pathways in barium silicate glasses,” *Sci. Rep.*, vol. 11:69, pp. 1–15, 2021.
- [149] S. An, Y. Li, J. Li, S. Zhao, B. Liu, and P. Guan, “The linear relationship between diffusivity and crystallization kinetics in a deeply supercooled liquid Ni₅₀Ti₅₀ alloy,” *Acta Mater.*, vol. 152, pp. 1–6, 2018.
- [150] L. Gránásy, “Diffuse interface model of crystal nucleation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 219, pp. 49–56, 1997.
- [151] J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov, and V. G. Baidakov, “Entropy and the Tolman Parameter in Nucleation Theory,” *Entropy*, vol. 21, no. 7, pp. 1–45, 2019.
- [152] H. N. Ritland, “Density Phenomena in the Transformation Range of a Borosilicate Crown Glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 8, pp. 370–378, 1954.
- [153] R. F. Lancelotti, “Relaxação Estrutural de Vidros Metassilicato de Chumbo e Dissilicato de Lítio,” Dissertação – Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2021.
- [154] S. Buchner, A. S. Pereira, J. C. de Lima, and N. M. Balzaretta, “Effect of annealing close to T_g on the short-range order of lithium disilicate glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 560, p. 120729, 2021.

APÊNDICE A

Curvas DSC para as amostras do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ cristalizadas no primeiro e segundo picos de cristalização.

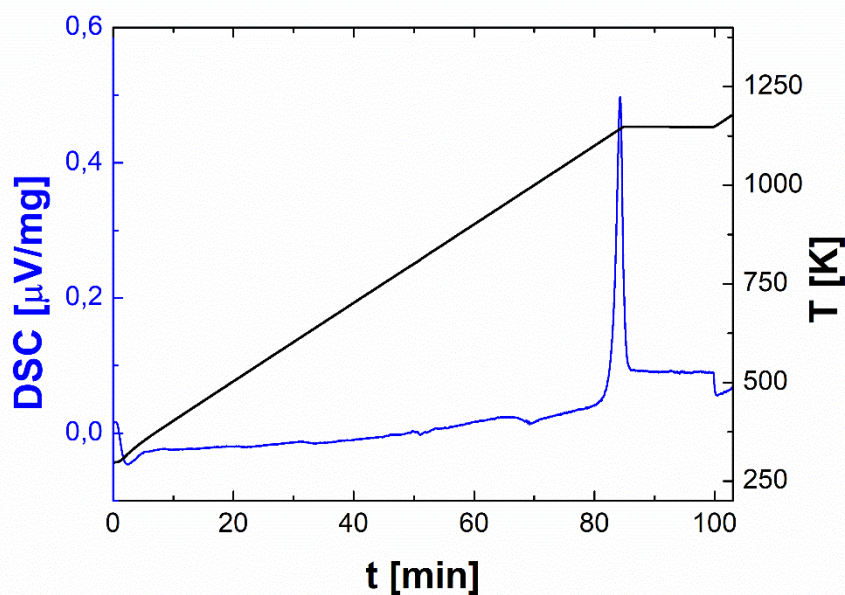


Figura A.1 – Curva DSC em função do tempo e ciclo de aquecimento da amostra do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ submetida a cristalização até temperatura entre o primeiro e segundo picos exotérmicos (amostra 1).

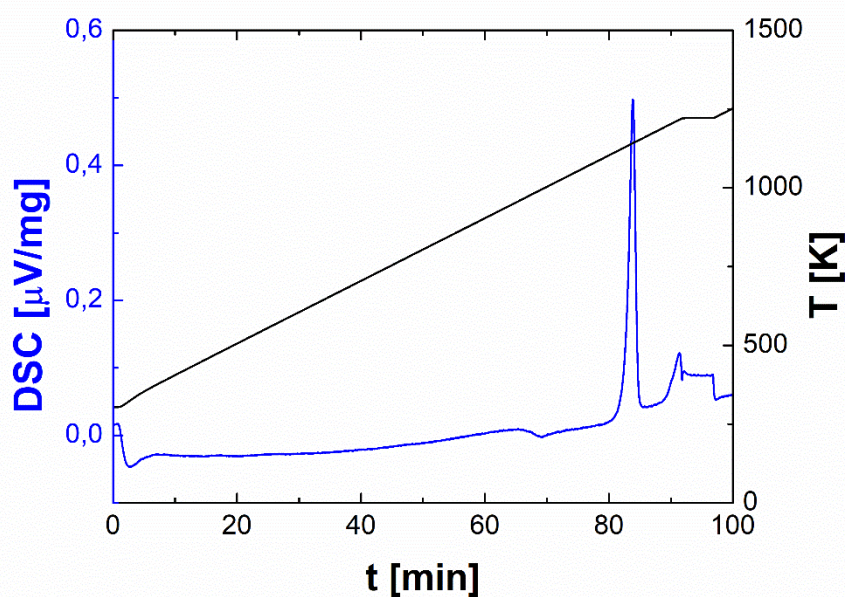


Figura A.2 – Curva DSC em função do tempo e ciclo de aquecimento da amostra do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ submetida a cristalização até temperatura superior a temperatura do segundo pico exotérmico (amostra 2).

APÊNDICE B

Função usada no *software* MATLAB para ajuste dos dados experimentais de nucleação com a equação de Kashchiev modificada:

```
function Nv_ks = kashchiev_t0(b,x)
% modelo de Kashchiev modificado para tratamento térmico double stage

% parâmetros de ajuste
%Ist = b(1);
%tau_ck = b(2);

%t0 = deslocamento resultante do tratamento em dois estágios [s]

% x = tempo de nucleação experimental [s]

t0 = 0;

soma = 0;

    for n = 1:1:100

        soma = soma + (power(-1,n)/power(n,2)).*exp(-(power(n,2).*(x-
t0))/b(2)));

    end

Nv_ks = b(1).*((x-t0) - (1/6)*power(pi,2)*b(2) - 2*(b(2)).*soma);

end
```

Função usada no *software* MATLAB para ajuste dos dados experimentais de nucleação do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ com a equação de Schneidman:

```
function Nv_sh = shneidman213(b,x)

% modelo de Schneidman para o vidro SLS 213
% regressão não linear para dados de densidade de núcleos em função do
tempo

% parâmetros de ajuste
%Ist = b(1);
%tau_sh = b(2);

% variável independente: x = tempo de nucleação

% ti = tempo de incubação [s]
% tind = tempo de indução [s]
% tau_sh = time-lag [s]
% R = raio detectável [m]
% Em TT double stage R é o tamanho crítico na temperatura de
% desenvolvimento se o aquecimento entre os dois estágios é rápido
% [Shneidman, V. A., Goldstein, E. V. (2005). Nucleation time lag at
nano-sizes, 351, 1512-1521]
%
% Rc = raio crítico [m]
% Rc = 2*sigma / deltaG
% deltaG_Turnbull = deltaHm*(T - Tm)/(Tm*d0^3)
%
% Wc = trabalho para formação de núcleo crítico [J]
% Wc = 16*pi*sigma^3/(3*deltaG^2)

% constantes

gamma = double(eulergamma); %constante de Euler-Mascheroni

k_B = 1.381e-23; %constante de Boltzmann [J/K]

Na = 6.023e23; % número de Avogadro [mol-1]

sigma = 0.117; % energia interfacial calculada pela equação de
Skapski-Turnbull (interface plana)[J/m2]

Tm = 1460; % temperatura de fusão [K]

d0 = 5.99e-10; % distância de salto [m]

deltaHm = 64.9e3; % entalpia de fusão [J/mol]

% determinação dos valores de Rc e Wc

Tn = 719; % temperatura de nucleação [K]
Td = 843; % temperatura de desenvolvimento [K]

deltaG_Tn = deltaHm*(Tm - Tn)/Tm/((d0)^3*Na); %aproximação de Turnbull
```

```

deltaG_Td = deltaHm*(Tm - Td)/Tm/((d0)^3*Na); %aproximação de Turnbull

    Rc = 2*sigma / deltaG_Tn;
    R = 2*sigma / deltaG_Td;

    Wc = 16*pi*sigma^3/(3*deltaG_Tn^2);

% relações entre os parâmetros de ajuste

tind = b(2)*(R/Rc - 2 + log(R/Rc - 1) + log(6*Wc/(kB*Tn)) + gamma);

ti = tind - gamma*b(2);

% modelo de Shneidman

Nv_sh = b(1)*b(2)*(expint(exp(-(x - ti)/b(2))));

end

```

Função usada no *software* MATLAB para ajuste dos dados experimentais de nucleação do vidro 5BaO·8SiO₂ com a equação de Schneidman:

```

function Nv_sh = shneidmanB5S8(b,x)

% modelo de Schneidman para o vidro B5S8
% regressão não linear para dados de densidade de núcleos em função do
tempo

% parâmetros de ajuste
%Ist = b(1);
%tau_sh = b(2);

% variável independente: x = tempo de nucleação

% ti = tempo de incubação [s]
% tind = tempo de indução [s]
% tau_sh = time-lag [s]
% R = raio detectável [m]
% Em TT double stage R é o tamanho crítico na temperatura de
% desenvolvimento se o aquecimento entre os dois estágios é rápido
% [Shneidman, V. A., Goldstein, E. V. (2005). Nucleation time lag at
nano-sizes, 351, 1512-1521]
%
% Rc = raio crítico [m]
% Rc = 2*sigma / deltaG
% deltaG_Turnbull = deltaHm*(T - Tm)/(Tm*d0^3)
%
% Wc = trabalho para formação de núcleo crítico [J]
% Wc = 16*pi*sigma^3/(3*deltaG^2)

```

```

% constantes

gamma = double(eulergamma); %constante de Euler-Mascheroni

k_B = 1.381e-23; %constante de Boltzmann [J/K]

Na = 6.023e23; % número de Avogadro [mol-1]

sigma = 0.216; % energia interfacial calculada pela equação de
Skapski-Turnbull (interface plana) [J/m2]

Tm = 1719; % temperatura de fusão [K] [X. Xia et al. (2019).J. Non.
Cryst. Solids, 525, 119575]

d0 = 8.08e-10; % distância de salto [m] [X. Xia et al. (2019).J. Non.
Cryst. Solids, 525, 119575]

deltaHm = 212.3e3; % entalpia de fusão [J/mol] [X. Xia et al.
(2019).J. Non. Cryst. Solids, 525, 119575]

% determinação dos valores de Rc e Wc

Tn = 948; % temperatura de nucleação [K]
Td = 1085; % temperatura de desenvolvimento [K]

deltaG_Tn = deltaHm*(Tm - Tn)/Tm/((d0)^3*Na); %aproximação de Turnbull

deltaG_Td = deltaHm*(Tm - Td)/Tm/((d0)^3*Na); %aproximação de Turnbull

    Rc = 2*sigma / deltaG_Tn;
    R = 2*sigma / deltaG_Td;

    Wc = 16*pi*sigma^3/(3*deltaG_Tn^2);

% relações entre os parâmetros de ajuste

tind = b(2)*(R/Rc - 2 + log(R/Rc - 1) + log(6*Wc/(k_B*Tn)) + gamma);

ti = tind - gamma*b(2);

% modelo de Shneidman

Nv_sh = b(1)*b(2)*(expint(exp(-(x - ti)/b(2))));

end

```

APÊNDICE C

Espectros obtidos por LIBS em amostras dos vidros $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ e $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$.

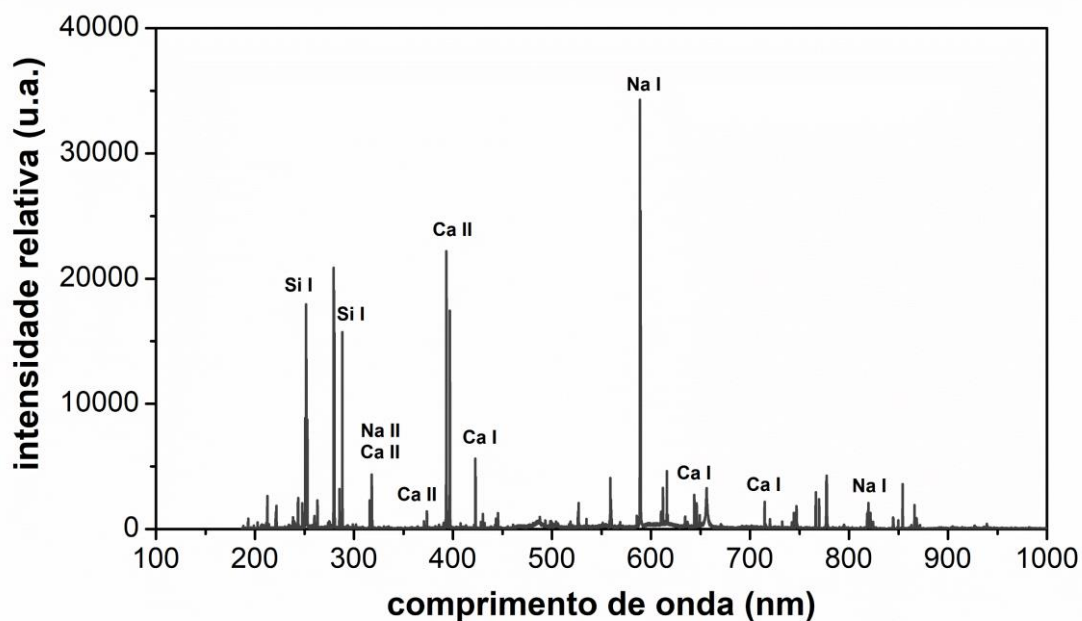


Figura C.1 - Espectro obtido por LIBS do segundo pulso aplicado em um dos pontos analisados da amostra do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$.

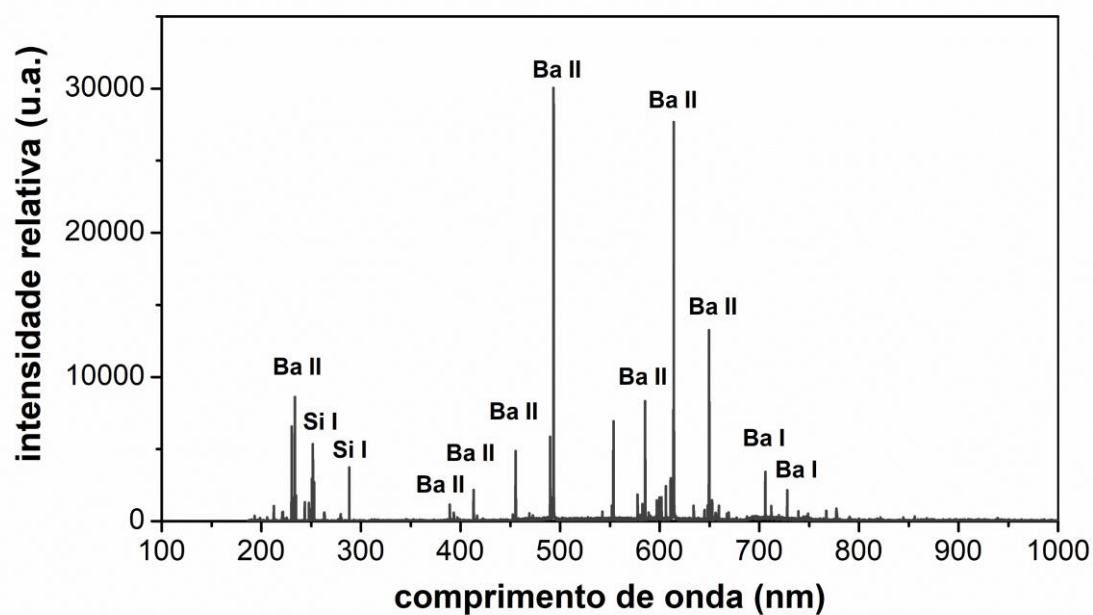


Figura C.2 - Espectro obtido por LIBS do segundo pulso aplicado em um dos pontos analisados da amostra do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$.

APÊNDICE D

Curvas de penetração utilizadas para as medidas de viscosidade.

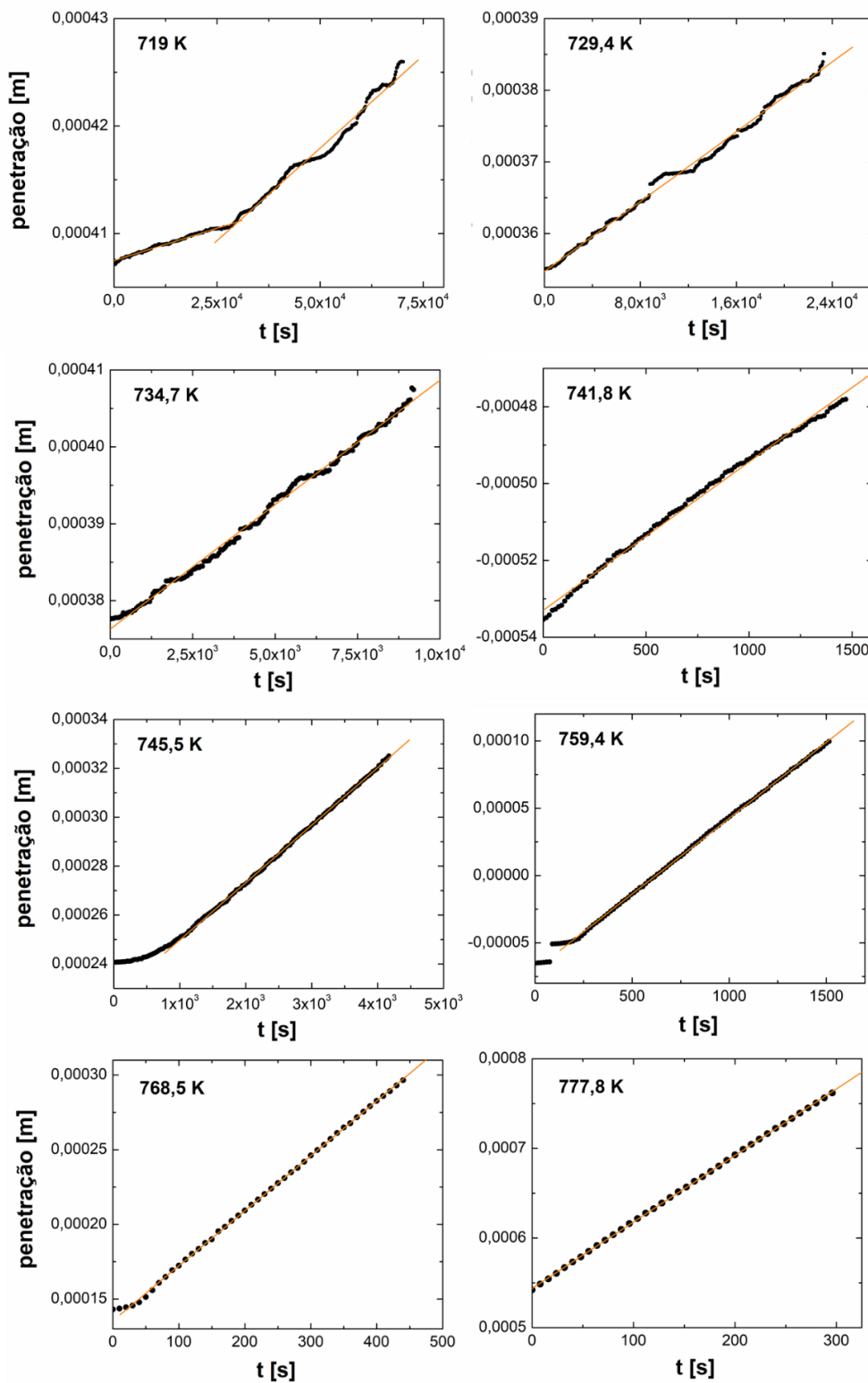


Figura D.1 - Curvas de penetração em função do tempo em diferentes temperaturas, obtidas para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$.

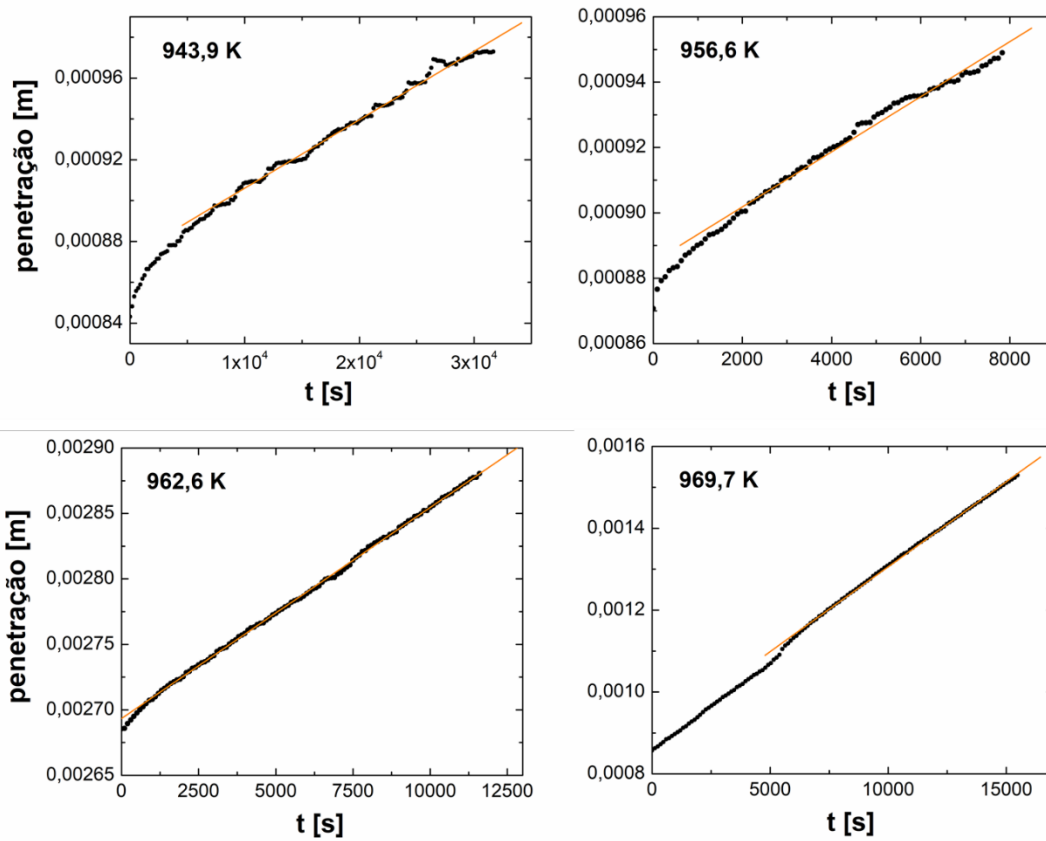


Figura D.2 - Curvas de penetração em função do tempo obtidas para o vidro 5BaO·8SiO₂ em temperaturas entre 943,9 e 969,7 K.

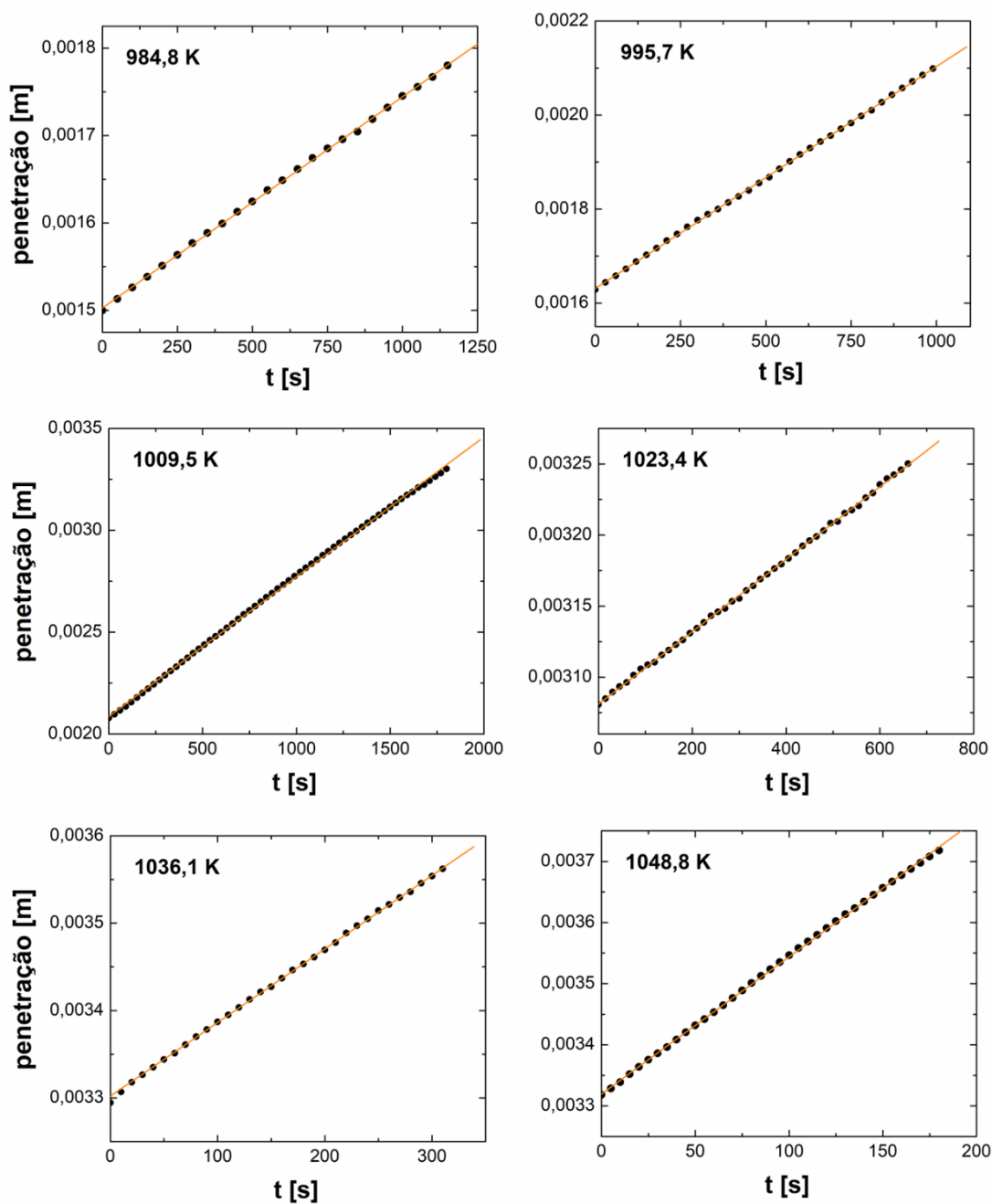


Figura D.3 - Curvas de penetração em função do tempo obtidas para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ em temperaturas entre 984,8 e 1048,8 K.

APÊNDICE E

Resultados dos ajustes com os dados experimentais de crescimento de cristais.

Tabela E.1 - Velocidade de crescimento de cristais no volume (U) e tempo de indução para crescimento (t_{ind}^U) estimados pelos dados de R(t) para o vidro $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$.

T [K]	U [m.s ⁻¹]	t_{ind}^U [s]
793	$(6,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$	-219,0
803	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	-110,9
813	$(2,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-10}$	-1028,2
825	$(6,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	-385,8
833	$(1,259 \pm 0,005) \cdot 10^{-9}$	-36,8
843	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$	10,7
853	$(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$	46,2
868	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$	35,7
883	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	37,4

Tabela E.2 – Velocidade de crescimento de cristais no volume (U_i e U_f) e superfície (U_s) e tempo de indução para crescimento (t_{ind}^U) estimados pelos dados de $R(t)$ e $H(t)$ para o vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$.

T [K]	Volume – Inicial		Volume – Final	Superfície	
	U_i [$m \cdot s^{-1}$]	t_{ind}^U [s]	U_f [$m \cdot s^{-1}$]	U [m/s]	t_{ind}^U [s]
1013	$(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$	4805,6	-	-	-
1023	$(7,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$	817,9	-	-	-
1038	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	-934,3	-	-	-
1053	$(5,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	-236,8	-	-	-
1074	$(1,88 \pm 0,06) \cdot 10^{-9}$	78,0	-	$(4,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-9}$	364,4
1093	$(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$	72,1	$(9,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-9}$	$(9,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$	514,6
1103	$(8,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-9}$	29,9	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	$(1,92 \pm 0,07) \cdot 10^{-8}$	242,0
1118	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$	12,9	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$	196,7
1133	$(2,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-8}$	-62,6	$(5,41 \pm 0,98) \cdot 10^{-8}$	$(7,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-8}$	154,7
1143	$(4,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$	-2,9	$(9,5 \pm 2,7) \cdot 10^{-8}$	-	-
1153	$(7,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$	35,1	-	-	-

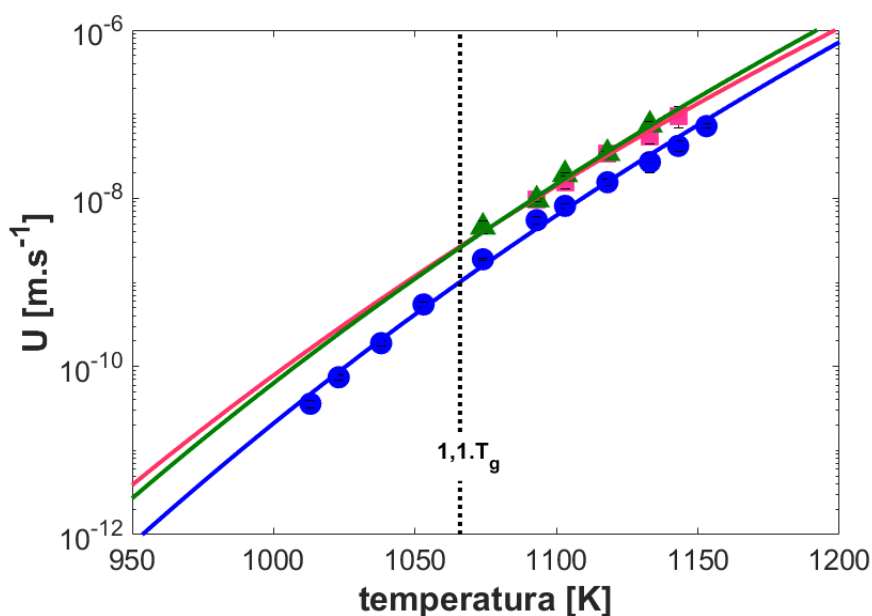


Figura E.1 - Dependência com a temperatura da velocidade de crescimento de cristais no volume e superfície para o vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$. Os pontos em azul e rosa correspondem à U_i e U_f , respectivamente. Os triângulos em verde indicam U_s . As linhas contínuas correspondem ao ajuste de dos dados experimentais com a Eq. (5.10).

APÊNDICE F

Mapeamento por EDS de uma amostra do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$.

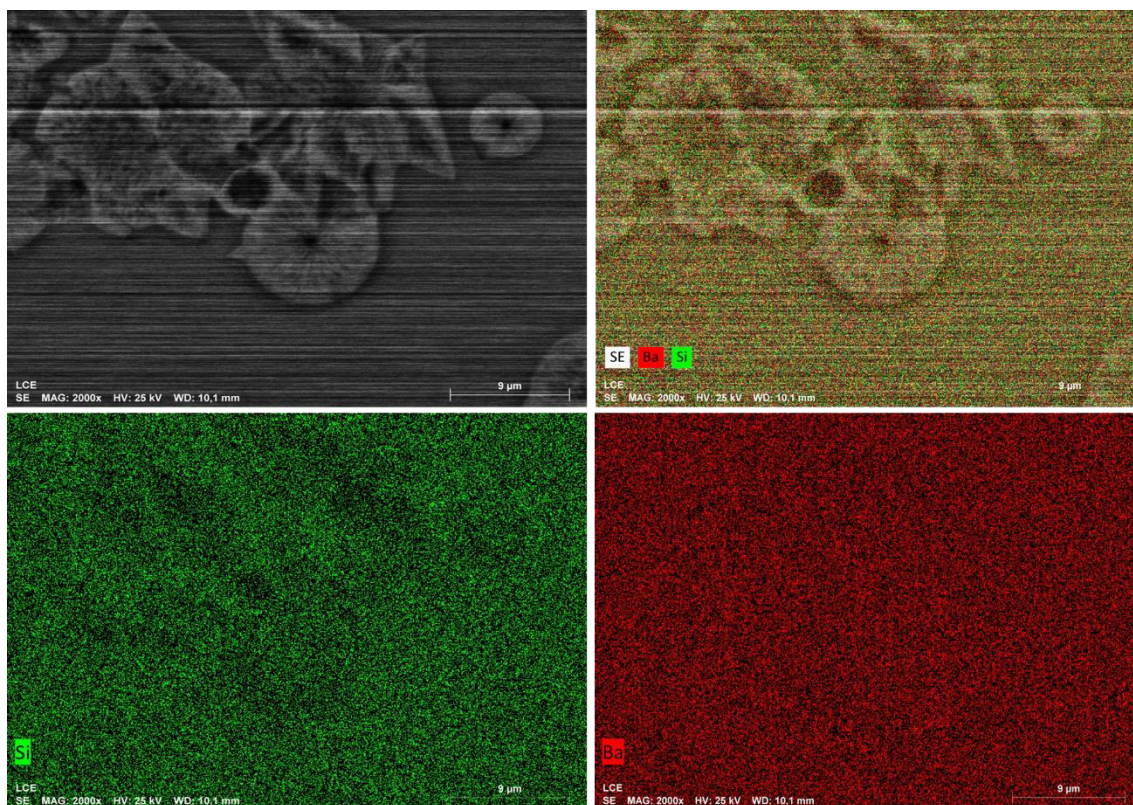


Figura F.1 - Mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva amostra do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ submetida a tratamento térmico em um estágio a 1074 K por 90 min.

APÊNDICE G

Dados experimentais de densidade numérica de núcleos por unidade de volume para os vidros $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ e $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$.

Tabela G.1 – Densidade numérica de núcleos por unidade de volume para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ para cada temperatura e tempo de nucleação.

T_N [K]	T_d [K]	t_N [s]	N_v [m^{-3}]	N_v [m^{-3}] erro
719	843	28800	$3,19\cdot 10^{15}$	$4,88\cdot 10^{14}$
		57600	$7,44\cdot 10^{15}$	$8,32\cdot 10^{14}$
		82800	$1,12\cdot 10^{16}$	$9,83\cdot 10^{14}$
		114000	$2,54\cdot 10^{16}$	$3,91\cdot 10^{15}$
		144000	$2,76\cdot 10^{16}$	$5,45\cdot 10^{15}$
		162000	$2,84\cdot 10^{16}$	$1,05\cdot 10^{16}$
		176400	$3,07\cdot 10^{16}$	$5,42\cdot 10^{15}$
		200400	$8,23\cdot 10^{16}$	$1,06\cdot 10^{16}$
		230400	$6,40\cdot 10^{16}$	$7,63\cdot 10^{15}$
		255600	$8,59\cdot 10^{16}$	$7,15\cdot 10^{15}$
		273000	$1,21\cdot 10^{17}$	$1,21\cdot 10^{16}$
		331200	$1,87\cdot 10^{17}$	$1,41\cdot 10^{16}$
		359400	$2,24\cdot 10^{17}$	$1,78\cdot 10^{16}$
		423000	$3,66\cdot 10^{17}$	$4,30\cdot 10^{16}$
		489600	$5,19\cdot 10^{17}$	$4,07\cdot 10^{16}$
		518400	$5,59\cdot 10^{17}$	$1,85\cdot 10^{17}$
		603600	$7,47\cdot 10^{17}$	$1,39\cdot 10^{17}$
608400	$8,78\cdot 10^{17}$	$9,32\cdot 10^{16}$		
666000	$1,15\cdot 10^{18}$	$1,23\cdot 10^{17}$		
694500	$1,40\cdot 10^{18}$	$1,26\cdot 10^{17}$		
729	843	5460	$3,13\cdot 10^{15}$	$5,42\cdot 10^{14}$
		10800	$4,68\cdot 10^{15}$	$5,74\cdot 10^{14}$
		21600	$1,64\cdot 10^{16}$	$3,92\cdot 10^{15}$

		32400	$3,88 \cdot 10^{16}$	$2,90 \cdot 10^{15}$
		32400	$5,28 \cdot 10^{16}$	$9,60 \cdot 10^{15}$
		39600	$6,61 \cdot 10^{16}$	$1,48 \cdot 10^{16}$
		50940	$6,85 \cdot 10^{16}$	$4,82 \cdot 10^{15}$
		61740	$9,12 \cdot 10^{16}$	$1,25 \cdot 10^{16}$
		72540	$1,53 \cdot 10^{17}$	$8,56 \cdot 10^{15}$
		82800	$2,10 \cdot 10^{17}$	$1,59 \cdot 10^{16}$
729	843	93600	$2,95 \cdot 10^{17}$	$2,78 \cdot 10^{16}$
		104400	$3,58 \cdot 10^{17}$	$6,98 \cdot 10^{16}$
		118200	$5,31 \cdot 10^{17}$	$8,18 \cdot 10^{16}$
		136800	$7,90 \cdot 10^{17}$	$1,49 \cdot 10^{16}$
		154800	$9,21 \cdot 10^{17}$	$9,49 \cdot 10^{16}$
		162000	$1,03 \cdot 10^{18}$	$5,36 \cdot 10^{16}$
		172800	$1,09 \cdot 10^{18}$	$1,63 \cdot 10^{17}$
		194400	$1,31 \cdot 10^{18}$	$1,56 \cdot 10^{17}$
		3600	$7,14 \cdot 10^{15}$	$6,18 \cdot 10^{14}$
		7200	$1,85 \cdot 10^{16}$	$1,55 \cdot 10^{15}$
		9000	$2,68 \cdot 10^{16}$	$3,00 \cdot 10^{15}$
		10800	$7,90 \cdot 10^{16}$	$7,84 \cdot 10^{15}$
		11400	$6,62 \cdot 10^{16}$	$9,99 \cdot 10^{15}$
		12600	$8,19 \cdot 10^{16}$	$5,22 \cdot 10^{15}$
		14400	$9,35 \cdot 10^{16}$	$5,18 \cdot 10^{15}$
		18000	$1,56 \cdot 10^{17}$	$1,04 \cdot 10^{16}$
738	843	21600	$2,11 \cdot 10^{17}$	$8,19 \cdot 10^{15}$
		25200	$3,57 \cdot 10^{17}$	$2,58 \cdot 10^{16}$
		28800	$4,25 \cdot 10^{17}$	$2,41 \cdot 10^{16}$
		28800	$4,17 \cdot 10^{17}$	$3,82 \cdot 10^{16}$
		30600	$6,22 \cdot 10^{17}$	$3,39 \cdot 10^{16}$
		32160	$5,75 \cdot 10^{17}$	$1,01 \cdot 10^{16}$
		34200	$6,64 \cdot 10^{17}$	$3,16 \cdot 10^{16}$
		43200	$7,88 \cdot 10^{17}$	$7,19 \cdot 10^{16}$
		46800	$9,35 \cdot 10^{17}$	$1,42 \cdot 10^{17}$

		50400	$1,20 \cdot 10^{18}$	$1,18 \cdot 10^{17}$
738	843	57600	$1,47 \cdot 10^{18}$	$8,02 \cdot 10^{16}$
		61200	$1,73 \cdot 10^{18}$	$1,50 \cdot 10^{17}$
		64800	$2,04 \cdot 10^{18}$	$1,14 \cdot 10^{17}$
		1800	$1,50 \cdot 10^{16}$	$1,33 \cdot 10^{15}$
		3600	$3,46 \cdot 10^{16}$	$7,49 \cdot 10^{15}$
		4500	$7,19 \cdot 10^{16}$	$6,58 \cdot 10^{15}$
		5400	$1,60 \cdot 10^{17}$	$1,61 \cdot 10^{16}$
		6300	$1,82 \cdot 10^{17}$	$2,09 \cdot 10^{16}$
		7200	$1,69 \cdot 10^{17}$	$2,20 \cdot 10^{16}$
		8100	$2,85 \cdot 10^{17}$	$2,17 \cdot 10^{16}$
748	843	9000	$3,49 \cdot 10^{17}$	$3,10 \cdot 10^{16}$
		9000	$4,26 \cdot 10^{17}$	$1,22 \cdot 10^{16}$
		10800	$4,33 \cdot 10^{17}$	$1,64 \cdot 10^{16}$
		12600	$6,26 \cdot 10^{17}$	$5,39 \cdot 10^{16}$
		14400	$7,03 \cdot 10^{17}$	$3,68 \cdot 10^{16}$
		16200	$7,86 \cdot 10^{17}$	$6,50 \cdot 10^{16}$
		18000	$9,36 \cdot 10^{17}$	$3,37 \cdot 10^{16}$
		19800	$1,05 \cdot 10^{18}$	$7,66 \cdot 10^{16}$
		23400	$1,39 \cdot 10^{18}$	$1,14 \cdot 10^{17}$
		420	$6,62 \cdot 10^{15}$	$3,93 \cdot 10^{14}$
		840	$1,73 \cdot 10^{16}$	$4,28 \cdot 10^{15}$
		1200	$2,46 \cdot 10^{16}$	$4,03 \cdot 10^{15}$
		1800	$6,87 \cdot 10^{16}$	$1,20 \cdot 10^{16}$
		2400	$9,10 \cdot 10^{16}$	$6,38 \cdot 10^{15}$
759	843	3600	$1,80 \cdot 10^{17}$	$8,44 \cdot 10^{15}$
		4800	$2,80 \cdot 10^{17}$	$1,60 \cdot 10^{16}$
		6000	$4,12 \cdot 10^{17}$	$3,08 \cdot 10^{16}$
		6900	$5,17 \cdot 10^{17}$	$6,15 \cdot 10^{16}$
		2400	$7,68 \cdot 10^{16}$	$1,50 \cdot 10^{16}$
		3600	$1,59 \cdot 10^{17}$	$1,57 \cdot 10^{16}$
		4800	$2,77 \cdot 10^{17}$	$3,28 \cdot 10^{16}$

759	823	6600	$4,43 \cdot 10^{17}$	$2,94 \cdot 10^{16}$
		900	$5,78 \cdot 10^{16}$	$2,45 \cdot 10^{15}$
		1800	$1,02 \cdot 10^{17}$	$6,38 \cdot 10^{15}$
		1800	$1,38 \cdot 10^{17}$	$7,15 \cdot 10^{15}$
		2700	$1,82 \cdot 10^{17}$	$1,36 \cdot 10^{16}$
		3600	$3,09 \cdot 10^{17}$	$1,53 \cdot 10^{16}$
768	843	4500	$2,73 \cdot 10^{17}$	$1,34 \cdot 10^{16}$
		4500	$2,79 \cdot 10^{17}$	$8,58 \cdot 10^{15}$
		5400	$3,34 \cdot 10^{17}$	$4,29 \cdot 10^{16}$
		6600	$4,50 \cdot 10^{17}$	$3,78 \cdot 10^{16}$
		8100	$5,25 \cdot 10^{17}$	$3,97 \cdot 10^{16}$
		9600	$6,88 \cdot 10^{17}$	$5,88 \cdot 10^{16}$
		600	$3,21 \cdot 10^{16}$	$4,09 \cdot 10^{15}$
		1200	$7,28 \cdot 10^{16}$	$4,85 \cdot 10^{15}$
778	843	1800	$1,19 \cdot 10^{17}$	$3,69 \cdot 10^{15}$
		2700	$1,60 \cdot 10^{17}$	$9,32 \cdot 10^{15}$
		3600	$2,27 \cdot 10^{17}$	$1,44 \cdot 10^{16}$
		1200	$6,44 \cdot 10^{16}$	$5,57 \cdot 10^{15}$
		2400	$1,06 \cdot 10^{17}$	$3,39 \cdot 10^{15}$
793	843	3600	$1,32 \cdot 10^{17}$	$9,75 \cdot 10^{15}$
		4800	$1,46 \cdot 10^{17}$	$6,53 \cdot 10^{15}$
		5400	$1,89 \cdot 10^{17}$	$1,37 \cdot 10^{16}$
		600	$2,07 \cdot 10^{16}$	$2,93 \cdot 10^{15}$
808	843	900	$2,71 \cdot 10^{16}$	$4,19 \cdot 10^{15}$
		1500	$3,32 \cdot 10^{16}$	$4,34 \cdot 10^{15}$
		1800	$3,64 \cdot 10^{16}$	$4,81 \cdot 10^{15}$

Tabela G.2 – Densidade numérica de núcleos por unidade de volume para o vidro 5BaO·8SiO₂ para cada temperatura e tempo de nucleação.

T_N [K]	T_d [K]	t_N [s]	N_v [m⁻³]	N_v [m⁻³] erro
		3600	1,83·10 ¹⁴	2,88·10 ¹³
		7200	4,39·10 ¹⁴	5,18·10 ¹³
		18000	2,87·10 ¹⁵	2,16·10 ¹⁴
		28800	1,29·10 ¹⁶	2,01·10 ¹⁵
		51120	4,00·10 ¹⁶	3,81·10 ¹⁵
		61200	5,90·10 ¹⁶	1,00·10 ¹⁶
		72000	6,65·10 ¹⁶	7,75·10 ¹⁵
		72000	9,63·10 ¹⁶	1,45·10 ¹⁶
		86400	1,24·10 ¹⁷	1,27·10 ¹⁶
		90000	1,74·10 ¹⁷	1,74·10 ¹⁶
		100800	1,98·10 ¹⁷	1,29·10 ¹⁶
		105600	2,02·10 ¹⁷	1,87·10 ¹⁶
948	1085	115200	1,61·10 ¹⁷	1,95·10 ¹⁶
		118800	2,13·10 ¹⁷	3,35·10 ¹⁶
		144000	2,67·10 ¹⁷	2,93·10 ¹⁶
		162000	3,35·10 ¹⁷	3,56·10 ¹⁶
		172800	3,28·10 ¹⁷	3,20·10 ¹⁶
		176400	4,95·10 ¹⁷	3,81·10 ¹⁶
		187200	4,49·10 ¹⁷	4,02·10 ¹⁶
		201600	5,23·10 ¹⁷	5,16·10 ¹⁶
		234000	8,17·10 ¹⁷	8,21·10 ¹⁶
		273600	9,24·10 ¹⁷	7,31·10 ¹⁶
		345600	1,73·10 ¹⁸	9,45·10 ¹⁶
		374400	1,49·10 ¹⁸	1,19·10 ¹⁷
		432000	2,07·10 ¹⁸	1,57·10 ¹⁷
		518400	2,14·10 ¹⁸	1,18·10 ¹⁷

		1800	$9,02 \cdot 10^{13}$	$8,55 \cdot 10^{12}$
		3600	$6,47 \cdot 10^{14}$	$1,43 \cdot 10^{14}$
		5400	$1,04 \cdot 10^{15}$	$4,17 \cdot 10^{14}$
		7200	$3,27 \cdot 10^{15}$	$3,39 \cdot 10^{14}$
		10800	$8,80 \cdot 10^{15}$	$9,08 \cdot 10^{14}$
		12600	$6,59 \cdot 10^{15}$	$8,00 \cdot 10^{14}$
		13800	$1,24 \cdot 10^{16}$	$1,17 \cdot 10^{15}$
		14400	$1,67 \cdot 10^{16}$	$2,32 \cdot 10^{15}$
		18000	$2,26 \cdot 10^{16}$	$2,22 \cdot 10^{15}$
		21600	$3,92 \cdot 10^{16}$	$3,97 \cdot 10^{15}$
		25200	$5,59 \cdot 10^{16}$	$1,08 \cdot 10^{16}$
		25200	$5,19 \cdot 10^{16}$	$5,64 \cdot 10^{15}$
		28800	$8,42 \cdot 10^{16}$	$5,84 \cdot 10^{15}$
		32400	$7,93 \cdot 10^{16}$	$6,68 \cdot 10^{15}$
		51180	$1,81 \cdot 10^{17}$	$1,51 \cdot 10^{16}$
958	1085	52200	$1,77 \cdot 10^{17}$	$1,36 \cdot 10^{16}$
		56400	$2,05 \cdot 10^{17}$	$2,08 \cdot 10^{16}$
		57600	$2,63 \cdot 10^{17}$	$2,27 \cdot 10^{16}$
		59400	$1,94 \cdot 10^{17}$	$1,52 \cdot 10^{16}$
		63600	$2,74 \cdot 10^{17}$	$1,74 \cdot 10^{16}$
		70200	$3,69 \cdot 10^{17}$	$3,57 \cdot 10^{16}$
		70200	$2,47 \cdot 10^{17}$	$2,15 \cdot 10^{16}$
		73800	$3,58 \cdot 10^{17}$	$3,06 \cdot 10^{16}$
		73800	$3,25 \cdot 10^{17}$	$1,81 \cdot 10^{16}$
		77400	$3,45 \cdot 10^{17}$	$2,85 \cdot 10^{16}$
		86400	$3,04 \cdot 10^{17}$	$1,91 \cdot 10^{16}$
		87000	$3,14 \cdot 10^{17}$	$3,97 \cdot 10^{16}$
		93600	$3,59 \cdot 10^{17}$	$5,81 \cdot 10^{16}$
		100800	$4,14 \cdot 10^{17}$	$5,65 \cdot 10^{16}$
		108000	$4,13 \cdot 10^{17}$	$2,07 \cdot 10^{16}$
		108000	$4,00 \cdot 10^{17}$	$2,64 \cdot 10^{16}$
		117000	$5,29 \cdot 10^{17}$	$4,06 \cdot 10^{16}$

		169200	$8,69 \cdot 10^{17}$	$5,71 \cdot 10^{16}$
958	1085	201600	$8,65 \cdot 10^{17}$	$6,25 \cdot 10^{16}$
		234000	$1,10 \cdot 10^{18}$	$7,72 \cdot 10^{16}$
		279000	$1,62 \cdot 10^{18}$	$1,11 \cdot 10^{17}$
		1800	$6,49 \cdot 10^{14}$	$8,31 \cdot 10^{13}$
		3600	$2,33 \cdot 10^{15}$	$3,25 \cdot 10^{14}$
		4500	$3,35 \cdot 10^{15}$	$5,07 \cdot 10^{14}$
		5400	$8,65 \cdot 10^{15}$	$1,31 \cdot 10^{15}$
		6300	$8,79 \cdot 10^{15}$	$7,12 \cdot 10^{14}$
		7200	$1,26 \cdot 10^{16}$	$1,67 \cdot 10^{15}$
		9000	$2,07 \cdot 10^{16}$	$2,44 \cdot 10^{15}$
		10800	$2,57 \cdot 10^{16}$	$3,65 \cdot 10^{15}$
		12600	$3,49 \cdot 10^{16}$	$6,02 \cdot 10^{15}$
		12600	$3,49 \cdot 10^{16}$	$6,02 \cdot 10^{15}$
		14400	$5,71 \cdot 10^{16}$	$5,94 \cdot 10^{15}$
		16200	$3,95 \cdot 10^{16}$	$4,23 \cdot 10^{15}$
		18000	$7,35 \cdot 10^{16}$	$6,35 \cdot 10^{15}$
968	1085	19800	$6,68 \cdot 10^{16}$	$1,04 \cdot 10^{16}$
		21600	$8,59 \cdot 10^{16}$	$4,75 \cdot 10^{15}$
		23400	$1,25 \cdot 10^{17}$	$1,66 \cdot 10^{16}$
		27000	$1,38 \cdot 10^{17}$	$1,40 \cdot 10^{16}$
		27000	$1,24 \cdot 10^{17}$	$9,56 \cdot 10^{15}$
		30600	$1,22 \cdot 10^{17}$	$1,25 \cdot 10^{16}$
		30600	$1,49 \cdot 10^{17}$	$1,28 \cdot 10^{16}$
		32400	$1,42 \cdot 10^{17}$	$2,40 \cdot 10^{16}$
		51420	$2,21 \cdot 10^{17}$	$2,75 \cdot 10^{16}$
		54000	$2,33 \cdot 10^{17}$	$2,31 \cdot 10^{16}$
		54000	$2,71 \cdot 10^{17}$	$2,63 \cdot 10^{16}$
		54000	$3,45 \cdot 10^{17}$	$2,53 \cdot 10^{16}$
		57600	$2,67 \cdot 10^{17}$	$1,99 \cdot 10^{16}$
		61200	$2,87 \cdot 10^{17}$	$2,85 \cdot 10^{16}$
		61200	$2,86 \cdot 10^{17}$	$2,15 \cdot 10^{16}$

		66600	$3,54 \cdot 10^{17}$	$3,82 \cdot 10^{16}$
		72000	$3,25 \cdot 10^{17}$	$2,75 \cdot 10^{16}$
		77400	$4,90 \cdot 10^{17}$	$4,00 \cdot 10^{16}$
		79200	$5,01 \cdot 10^{17}$	$3,90 \cdot 10^{16}$
		82800	$4,26 \cdot 10^{17}$	$4,92 \cdot 10^{16}$
968	1085	84600	$5,95 \cdot 10^{17}$	$6,99 \cdot 10^{16}$
		91800	$5,06 \cdot 10^{17}$	$4,41 \cdot 10^{16}$
		100800	$6,22 \cdot 10^{17}$	$5,82 \cdot 10^{16}$
		117000	$8,19 \cdot 10^{17}$	$7,01 \cdot 10^{16}$
		145800	$1,01 \cdot 10^{18}$	$1,55 \cdot 10^{17}$
		145800	$9,44 \cdot 10^{17}$	$1,10 \cdot 10^{17}$
		154800	$1,00 \cdot 10^{18}$	$6,08 \cdot 10^{16}$
		1200	$1,47 \cdot 10^{15}$	$1,21 \cdot 10^{14}$
		2400	$8,68 \cdot 10^{15}$	$8,91 \cdot 10^{14}$
		3600	$1,36 \cdot 10^{16}$	$1,85 \cdot 10^{15}$
		4800	$1,70 \cdot 10^{16}$	$1,87 \cdot 10^{15}$
		6000	$2,12 \cdot 10^{16}$	$2,64 \cdot 10^{15}$
978	1103	6000	$2,39 \cdot 10^{16}$	$3,61 \cdot 10^{15}$
		7140	$2,75 \cdot 10^{16}$	$2,28 \cdot 10^{15}$
		8400	$3,18 \cdot 10^{16}$	$2,87 \cdot 10^{15}$
		9000	$4,13 \cdot 10^{16}$	$2,37 \cdot 10^{15}$
		10200	$4,48 \cdot 10^{16}$	$4,11 \cdot 10^{15}$
		11400	$5,17 \cdot 10^{16}$	$5,65 \cdot 10^{15}$
		1200	$6,85 \cdot 10^{14}$	$7,81 \cdot 10^{13}$
		2400	$7,22 \cdot 10^{15}$	$1,27 \cdot 10^{15}$
		4800	$2,20 \cdot 10^{16}$	$1,43 \cdot 10^{15}$
		6000	$2,36 \cdot 10^{16}$	$5,09 \cdot 10^{15}$
978	1085	7200	$4,57 \cdot 10^{16}$	$4,63 \cdot 10^{15}$
		7200	$4,45 \cdot 10^{16}$	$4,31 \cdot 10^{15}$
		9000	$4,09 \cdot 10^{16}$	$5,15 \cdot 10^{15}$
		10200	$5,51 \cdot 10^{16}$	$5,97 \cdot 10^{15}$
		10200	$5,92 \cdot 10^{16}$	$5,98 \cdot 10^{15}$

		11400	$6,86 \cdot 10^{16}$	$7,24 \cdot 10^{15}$
		13800	$7,97 \cdot 10^{16}$	$1,02 \cdot 10^{16}$
		16500	$8,54 \cdot 10^{16}$	$1,23 \cdot 10^{16}$
		16500	$1,09 \cdot 10^{17}$	$9,96 \cdot 10^{15}$
		18000	$1,11 \cdot 10^{17}$	$1,78 \cdot 10^{16}$
		19800	$1,57 \cdot 10^{17}$	$2,22 \cdot 10^{16}$
		19800	$1,60 \cdot 10^{17}$	$1,24 \cdot 10^{16}$
978	1085	21600	$1,29 \cdot 10^{17}$	$2,12 \cdot 10^{16}$
		23400	$1,67 \cdot 10^{17}$	$1,91 \cdot 10^{16}$
		25200	$1,97 \cdot 10^{17}$	$2,64 \cdot 10^{16}$
		27000	$2,13 \cdot 10^{17}$	$2,17 \cdot 10^{16}$
		28800	$2,43 \cdot 10^{17}$	$2,22 \cdot 10^{16}$
		30600	$2,40 \cdot 10^{17}$	$1,53 \cdot 10^{16}$
		32400	$2,76 \cdot 10^{17}$	$2,81 \cdot 10^{16}$
		34200	$2,54 \cdot 10^{17}$	$1,83 \cdot 10^{16}$
		34200	$3,36 \cdot 10^{17}$	$3,24 \cdot 10^{16}$
		300	$1,72 \cdot 10^{14}$	$3,55 \cdot 10^{13}$
		600	$6,34 \cdot 10^{14}$	$1,19 \cdot 10^{14}$
		1200	$3,51 \cdot 10^{15}$	$4,13 \cdot 10^{14}$
		1800	$7,34 \cdot 10^{15}$	$7,40 \cdot 10^{14}$
		2400	$8,52 \cdot 10^{15}$	$8,90 \cdot 10^{14}$
		2400	$1,24 \cdot 10^{16}$	$1,48 \cdot 10^{15}$
		3300	$2,05 \cdot 10^{16}$	$2,47 \cdot 10^{15}$
983	1085	4200	$2,36 \cdot 10^{16}$	$2,55 \cdot 10^{15}$
		5400	$3,76 \cdot 10^{16}$	$4,14 \cdot 10^{15}$
		7800	$5,13 \cdot 10^{16}$	$7,69 \cdot 10^{15}$
		8400	$6,19 \cdot 10^{16}$	$7,08 \cdot 10^{15}$
		9000	$6,36 \cdot 10^{16}$	$5,80 \cdot 10^{15}$
		10200	$6,25 \cdot 10^{16}$	$8,32 \cdot 10^{15}$
		10200	$8,68 \cdot 10^{16}$	$9,81 \cdot 10^{15}$
		12000	$9,06 \cdot 10^{16}$	$7,55 \cdot 10^{15}$
		14100	$1,07 \cdot 10^{17}$	$8,18 \cdot 10^{15}$

		16200	$1,39 \cdot 10^{17}$	$7,83 \cdot 10^{15}$
		18000	$1,55 \cdot 10^{17}$	$1,22 \cdot 10^{16}$
		19800	$1,45 \cdot 10^{17}$	$1,68 \cdot 10^{16}$
		19800	$1,63 \cdot 10^{17}$	$1,76 \cdot 10^{16}$
983	1085	21000	$2,12 \cdot 10^{17}$	$2,42 \cdot 10^{16}$
		22800	$1,76 \cdot 10^{17}$	$1,59 \cdot 10^{16}$
		24900	$1,99 \cdot 10^{17}$	$1,41 \cdot 10^{16}$
		27000	$2,86 \cdot 10^{17}$	$2,12 \cdot 10^{16}$
		27000	$2,27 \cdot 10^{17}$	$2,04 \cdot 10^{16}$
		300	$1,62 \cdot 10^{14}$	$2,79 \cdot 10^{13}$
		600	$1,21 \cdot 10^{15}$	$1,64 \cdot 10^{14}$
		1200	$4,21 \cdot 10^{15}$	$5,50 \cdot 10^{14}$
		1800	$6,81 \cdot 10^{15}$	$6,66 \cdot 10^{14}$
		2400	$1,03 \cdot 10^{16}$	$9,42 \cdot 10^{14}$
988	1103	3000	$1,47 \cdot 10^{16}$	$1,91 \cdot 10^{15}$
		3600	$1,81 \cdot 10^{16}$	$1,95 \cdot 10^{15}$
		4200	$2,45 \cdot 10^{16}$	$1,90 \cdot 10^{15}$
		4800	$2,90 \cdot 10^{16}$	$2,68 \cdot 10^{15}$
		5700	$3,50 \cdot 10^{16}$	$2,67 \cdot 10^{15}$
		6600	$4,04 \cdot 10^{16}$	$3,17 \cdot 10^{15}$
		300	$6,14 \cdot 10^{14}$	$9,46 \cdot 10^{13}$
		600	$1,84 \cdot 10^{15}$	$2,76 \cdot 10^{14}$
		900	$3,24 \cdot 10^{15}$	$3,28 \cdot 10^{14}$
998	1103	1200	$4,59 \cdot 10^{15}$	$3,95 \cdot 10^{14}$
		1500	$6,27 \cdot 10^{15}$	$4,59 \cdot 10^{14}$
		1800	$8,55 \cdot 10^{15}$	$1,41 \cdot 10^{15}$
		300	$5,88 \cdot 10^{14}$	$7,00 \cdot 10^{13}$
		600	$1,76 \cdot 10^{15}$	$2,55 \cdot 10^{14}$
		900	$2,95 \cdot 10^{15}$	$3,49 \cdot 10^{14}$
998	1085	1200	$4,69 \cdot 10^{15}$	$6,40 \cdot 10^{14}$
		1500	$8,24 \cdot 10^{15}$	$9,23 \cdot 10^{14}$
		1500	$7,69 \cdot 10^{15}$	$7,51 \cdot 10^{14}$

998	1085	1800	$8,33 \cdot 10^{15}$	$9,18 \cdot 10^{14}$
		300	$7,95 \cdot 10^{14}$	$1,47 \cdot 10^{14}$
		600	$1,44 \cdot 10^{15}$	$1,90 \cdot 10^{14}$
		900	$2,81 \cdot 10^{15}$	$2,07 \cdot 10^{14}$
		1200	$3,82 \cdot 10^{15}$	$3,82 \cdot 10^{14}$
1013	1103	1800	$5,50 \cdot 10^{15}$	$3,33 \cdot 10^{14}$
		2400	$9,09 \cdot 10^{15}$	$7,42 \cdot 10^{14}$
		3300	$1,19 \cdot 10^{16}$	$1,46 \cdot 10^{15}$
		4200	$1,57 \cdot 10^{16}$	$1,73 \cdot 10^{15}$
		4800	$1,86 \cdot 10^{16}$	$1,50 \cdot 10^{15}$
		5400	$2,05 \cdot 10^{16}$	$1,34 \cdot 10^{15}$
		300	$6,89 \cdot 10^{14}$	$9,50 \cdot 10^{13}$
		600	$1,59 \cdot 10^{15}$	$2,00 \cdot 10^{14}$
1023	1103	900	$2,30 \cdot 10^{15}$	$3,26 \cdot 10^{14}$
		1200	$2,68 \cdot 10^{15}$	$1,00 \cdot 10^{15}$
		1800	$4,43 \cdot 10^{15}$	$4,52 \cdot 10^{14}$
		300	$3,43 \cdot 10^{14}$	$3,49 \cdot 10^{13}$
		900	$9,24 \cdot 10^{14}$	$9,94 \cdot 10^{13}$
1038	1103	1200	$1,09 \cdot 10^{15}$	$1,02 \cdot 10^{14}$
		1800	$1,70 \cdot 10^{15}$	$2,59 \cdot 10^{14}$
		2400	$2,30 \cdot 10^{15}$	$2,87 \cdot 10^{14}$
		600	$2,46 \cdot 10^{14}$	$3,20 \cdot 10^{13}$
		1200	$4,94 \cdot 10^{14}$	$6,79 \cdot 10^{13}$
		1800	$6,57 \cdot 10^{14}$	$5,01 \cdot 10^{13}$
1053	1103	2400	$7,77 \cdot 10^{14}$	$8,15 \cdot 10^{13}$
		2400	$7,81 \cdot 10^{14}$	$1,18 \cdot 10^{14}$
		2700	$9,69 \cdot 10^{14}$	$1,03 \cdot 10^{14}$

Curvas de densidade numérica de núcleos por unidade de volume obtidas em diferentes temperaturas.

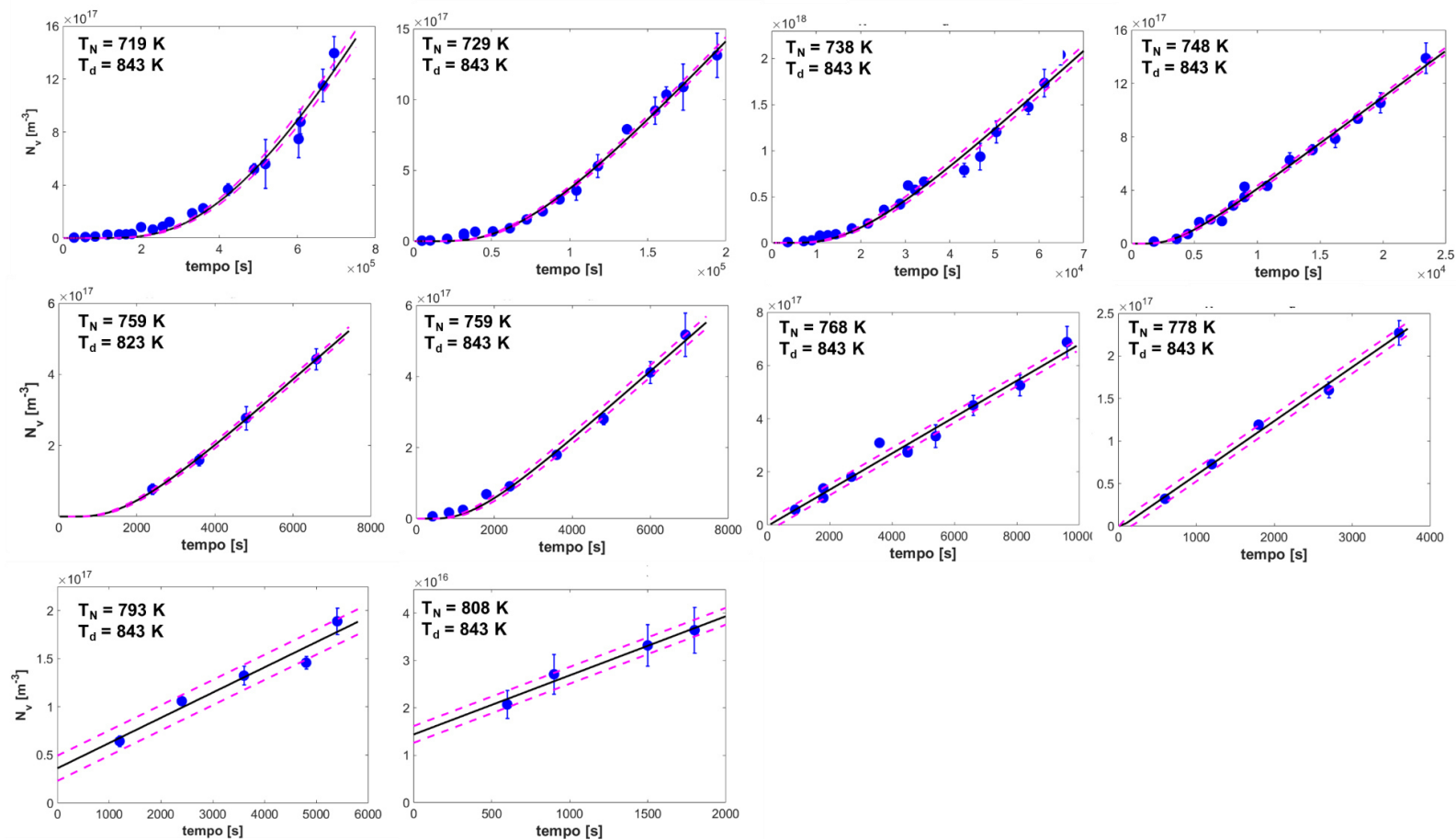


Figura G.1- Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. As linhas contínua e tracejadas representam o ajuste com a equação de Kashcheyev e o intervalo de confiança (95%), respectivamente.

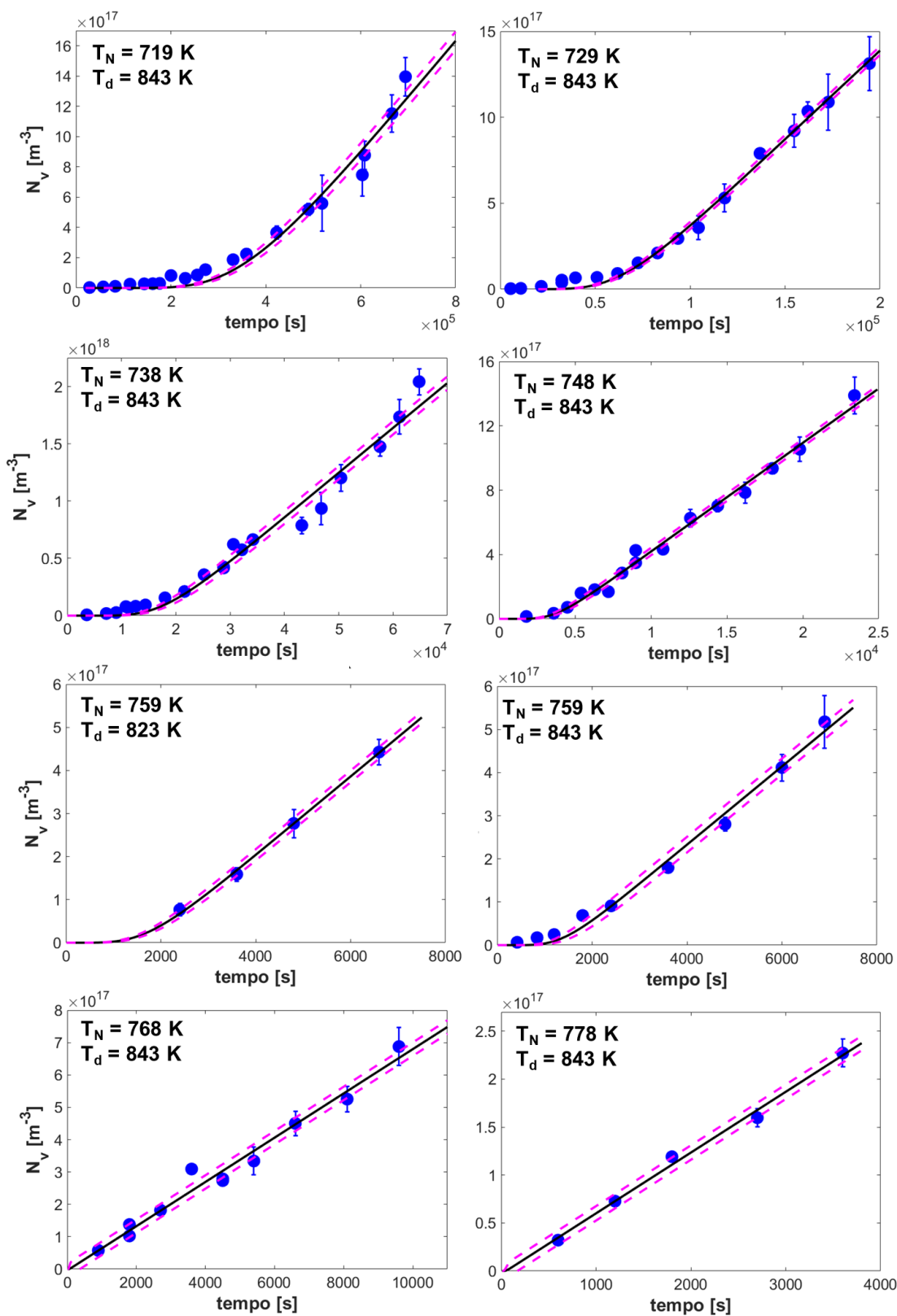


Figura G.2 - Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. As linhas contínua e tracejada representam o ajuste com a equação de Shneidman e o intervalo de confiança (95%), respectivamente.

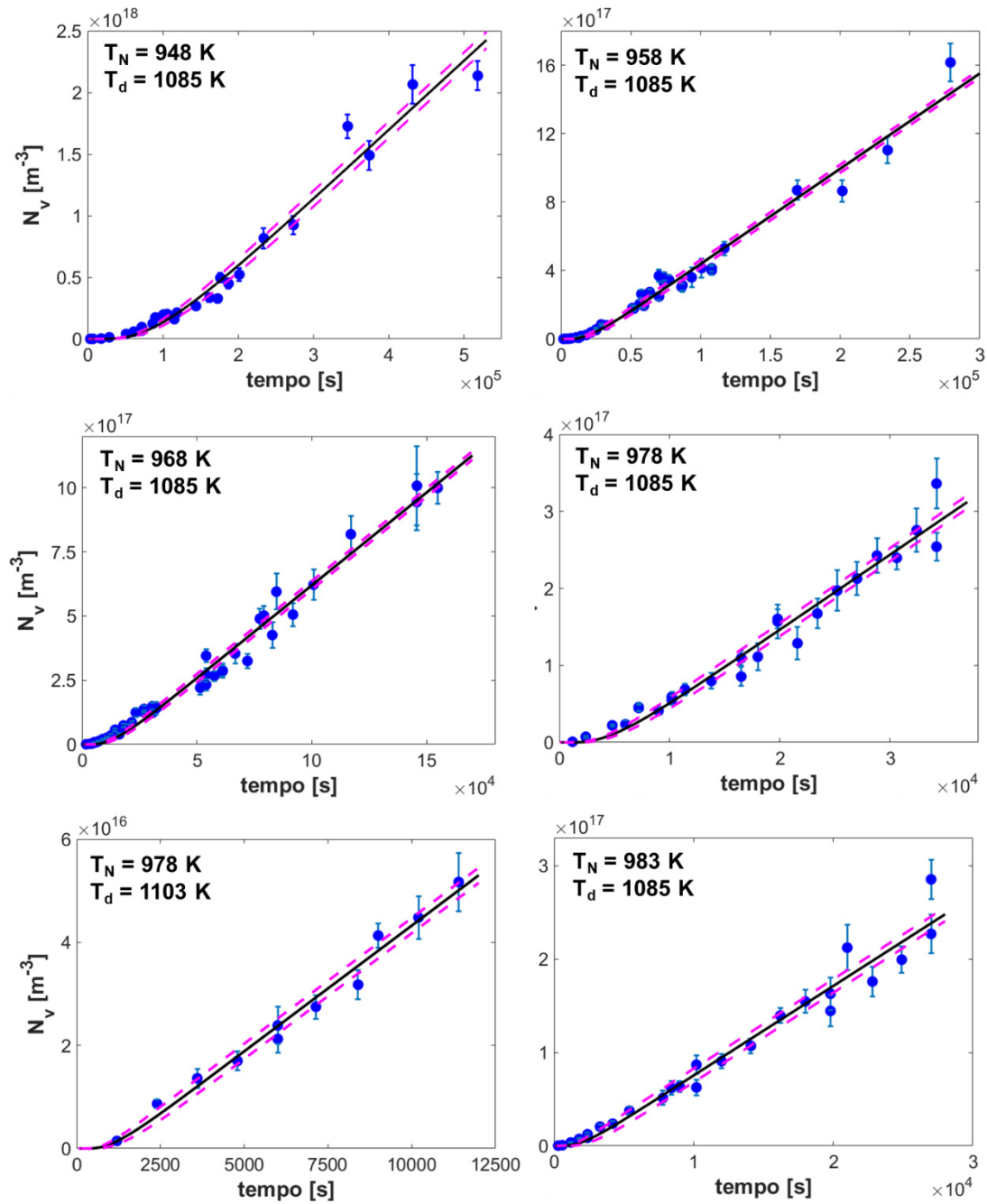


Figura G.3 - Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro 5BaO·8SiO₂ em $T_N = 948$ a 983 K. As linhas contínua e tracejadas representam o ajuste com a equação de Kashchiev e o intervalo de confiança (95%), respectivamente.

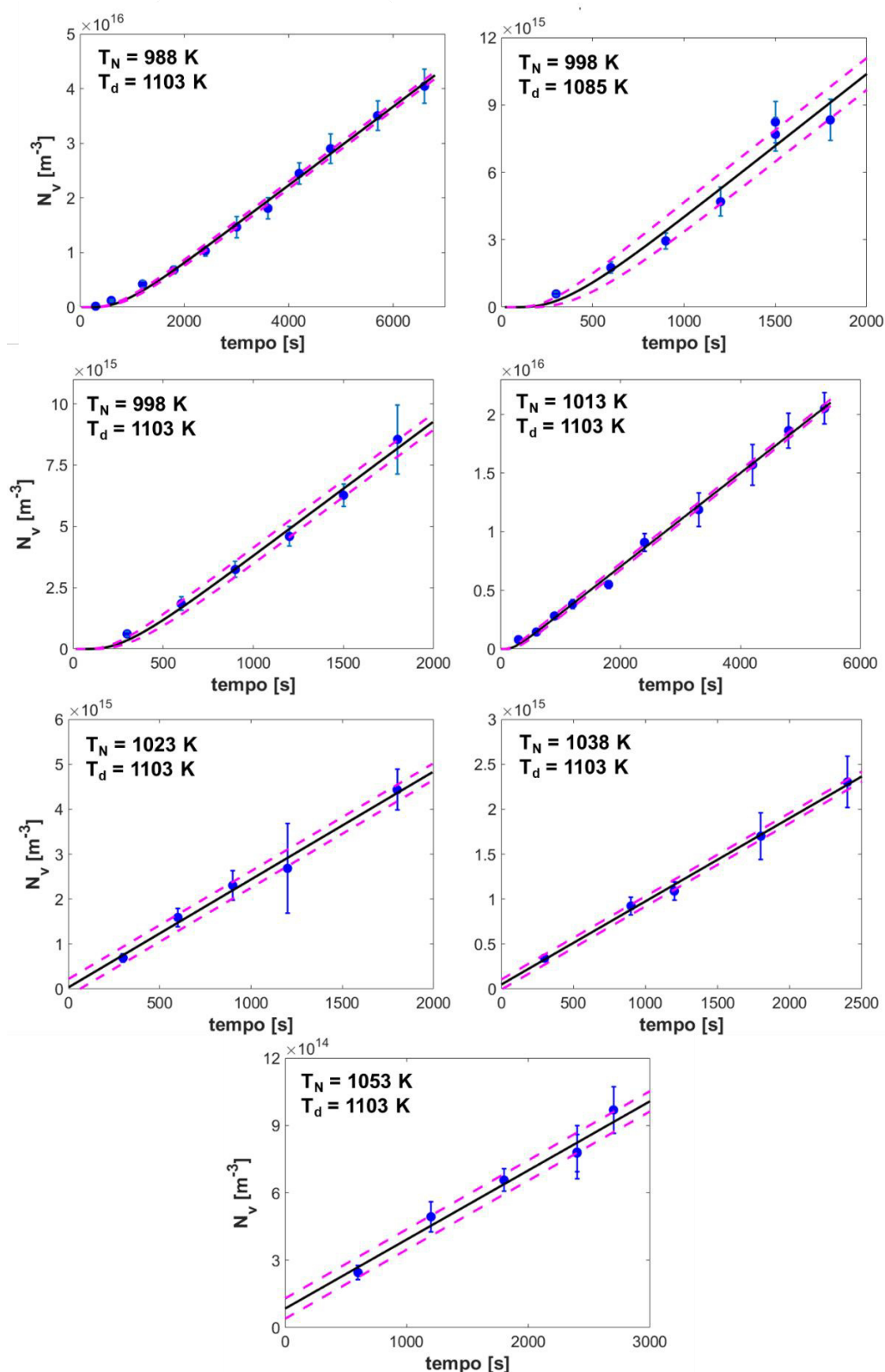


Figura G.4 - Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro 5BaO·8SiO₂ em $T_N = 988$ a 1053 K. As linhas contínua e tracejadas representam o ajuste com a equação de Kashchiev e o intervalo de confiança (95%), respectivamente.

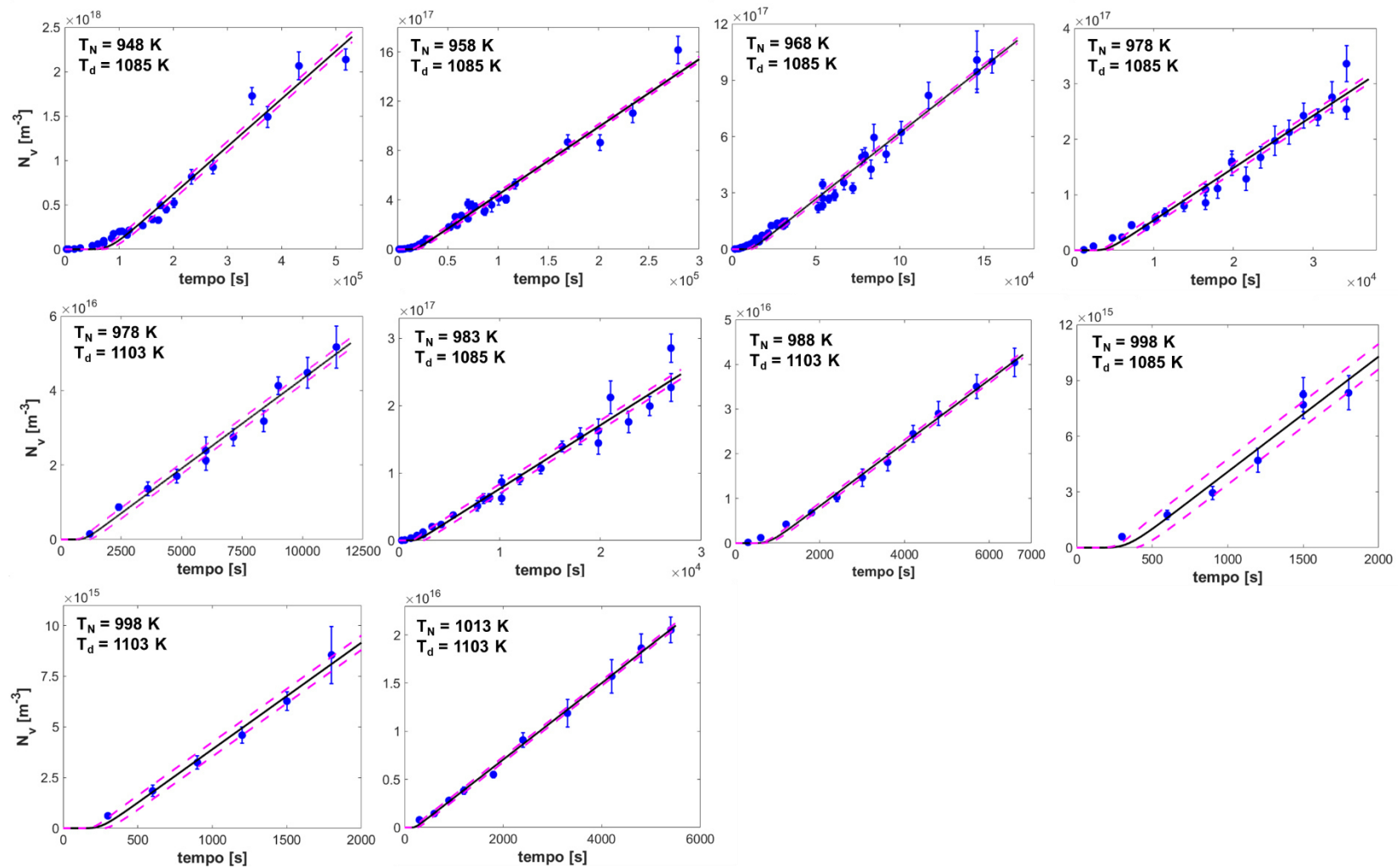


Figura G.5 - Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$. As linhas contínua e tracejadas representam o ajuste com a equação de Shneidman e o intervalo de confiança (95%), respectivamente.

APÊNDICE H

Resultado da regressão não-linear dos dados experimentais de nucleação com as equações de Kashchiev modificada e de Shneidman.

Tabela H.1 - Parâmetros I_{st} e τ obtidos a partir da regressão não-linear das curvas $N_v(t)$ do vidro $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ com a equação de Kashchiev. O valor de t_0 foi calculado a partir da Eq. (2.20).

T_N [K]	T_d [K]	t_0 [s]	I_{st} [$m^{-3}s^{-1}$]	I_{st} [$m^{-3}s^{-1}$] erro	τ_{KS} [s]	τ_{KS} [s] erro
719	843	1745,05	$5,71 \cdot 10^{12}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$	340172,46	5624,91
729	843	635,00	$1,17 \cdot 10^{13}$	$3,95 \cdot 10^{-6}$	49096,36	798,38
738	843	259,61	$4,35 \cdot 10^{13}$	$1,90 \cdot 10^{-7}$	13391,00	439,70
748	843	97,53	$6,94 \cdot 10^{13}$	$9,02 \cdot 10^{-9}$	2481,01	103,43
759	843	33,70	$9,59 \cdot 10^{13}$	$1,06 \cdot 10^{-9}$	998,35	46,52
759	823	24,87	$9,56 \cdot 10^{13}$	$4,91 \cdot 10^{-10}$	1188,21	22,71
768	843	14,24	$6,84 \cdot 10^{13}$	$3,26 \cdot 10^{-9}$	28,73	82,57
778	843	5,49	$6,34 \cdot 10^{13}$	$4,81 \cdot 10^{-10}$	28,08	26,00
793	843	1,30	$2,62 \cdot 10^{13}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	-839,37	109,22
808	843	0,29	$1,25 \cdot 10^{13}$	$3,11 \cdot 10^{-9}$	-700,97	27,09

Tabela H.2 - Parâmetros I_{st} e τ obtidos a partir da regressão não-linear das curvas $N_v(t)$ do vidro $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ com a equação de Shneidman e t_i calculado pela Eq. (2.26).

T_N [K]	T_d [K]	I_{st} [$m^{-3}s^{-1}$]	I_{st} [$m^{-3}s^{-1}$] erro	τ_{SH} [s]	τ_{SH} [s] erro	t_i [s]
719	843	$3,74 \cdot 10^{12}$	$3,92 \cdot 10^{-5}$	98447,46	2120,39	307116,61
729	843	$1,03 \cdot 10^{13}$	$6,42 \cdot 10^{-7}$	18198,03	313,80	55188,63
738	843	$3,91 \cdot 10^{13}$	$3,64 \cdot 10^{-8}$	5141,33	199,53	15158,45
748	843	$6,76 \cdot 10^{13}$	$1,77 \cdot 10^{-9}$	1115,93	47,09	3176,49
759	843	$9,07 \cdot 10^{13}$	$2,81 \cdot 10^{-10}$	433,99	26,42	1181,39
759	823	$9,14 \cdot 10^{13}$	$1,74 \cdot 10^{-10}$	599,97	15,66	1429,51
768	843	$6,84 \cdot 10^{13}$	$8,69 \cdot 10^{-10}$	19,31	42,64	50,36
778	843	$6,34 \cdot 10^{13}$	$1,41 \cdot 10^{-10}$	16,99	14,06	41,88

Tabela H.3 - Parâmetros I_{st} e τ obtidos a partir da regressão não-linear das curvas $N_v(t)$ do vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$ com a equação de Kashchiev. O valor de t_0 foi calculado a partir da Eq. (2.20).

T_N [K]	T_d [K]	t_0 [s]	I_{st} [$m^{-3}s^{-1}$]	I_{st} [$m^{-3}s^{-1}$] erro	τ_{KS} [s]	τ_{KS} [s] erro
948	1085	458,60	$5,62 \cdot 10^{12}$	$7,58 \cdot 10^{-5}$	59430,37	3507,76
958	1085	216,13	$5,57 \cdot 10^{12}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	12834,35	1265,40
968	1085	102,70	$7,23 \cdot 10^{12}$	$3,36 \cdot 10^{-6}$	8646,82	682,18
978	1085	49,13	$9,76 \cdot 10^{12}$	$2,67 \cdot 10^{-7}$	3014,95	256,78
978	1103	59,07	$4,88 \cdot 10^{12}$	$6,04 \cdot 10^{-8}$	656,81	82,76
983	1085	34,04	$9,59 \cdot 10^{12}$	$1,85 \cdot 10^{-7}$	1282,43	223,02
988	1103	28,81	$7,19 \cdot 10^{12}$	$6,61 \cdot 10^{-9}$	526,59	24,52
998	1085	11,38	$6,40 \cdot 10^{12}$	$2,56 \cdot 10^{-9}$	223,34	27,51
998	1103	14,13	$5,49 \cdot 10^{12}$	$1,52 \cdot 10^{-9}$	178,52	14,49
1013	1103	4,89	$4,00 \cdot 10^{12}$	$7,10 \cdot 10^{-9}$	144,25	18,82
1023	1103	2,41	$2,40 \cdot 10^{12}$	$4,15 \cdot 10^{-9}$	-9,65	16,87
1038	1103	0,83	$9,26 \cdot 10^{11}$	$1,20 \cdot 10^{-8}$	-32,55	13,29
1053	1103	0,27	$3,08 \cdot 10^{11}$	$1,46 \cdot 10^{-7}$	-167,71	34,71

Tabela H.4 - Parâmetros I_{st} e τ obtidos a partir da regressão não-linear das curvas $N_v(t)$ do vidro $5BaO \cdot 8SiO_2$ com a equação de Shneidman e t_i calculado pela Eq. (2.26).

T_N [K]	T_d [K]	I_{st} [$m^{-3}s^{-1}$]	I_{st} [$m^{-3}s^{-1}$] erro	τ_{SH} [s]	τ_{SH} [s] erro	t_i [s]
948	1085	$5,38 \cdot 10^{12}$	$5,79 \cdot 10^{-6}$	16943,59	1032,58	72987,40
958	1085	$5,49 \cdot 10^{12}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	3964,27	404,01	16817,29
968	1085	$7,04 \cdot 10^{12}$	$3,34 \cdot 10^{-7}$	2489,14	223,47	10381,92
978	1085	$9,41 \cdot 10^{12}$	$2,88 \cdot 10^{-8}$	891,59	86,51	3648,88
978	1103	$4,81 \cdot 10^{12}$	$6,31 \cdot 10^{-9}$	208,46	27,06	895,24
983	1085	$9,45 \cdot 10^{12}$	$2,05 \cdot 10^{-8}$	400,66	75,43	1622,82
988	1103	$7,06 \cdot 10^{12}$	$7,75 \cdot 10^{-10}$	167,17	9,15	705,82
998	1085	$6,21 \cdot 10^{12}$	$3,14 \cdot 10^{-10}$	75,10	9,82	293,57
998	1103	$5,26 \cdot 10^{12}$	$1,86 \cdot 10^{-10}$	54,12	5,45	224,19
1013	1103	$3,98 \cdot 10^{12}$	$8,40 \cdot 10^{-10}$	48,03	6,67	192,41

APÊNDICE I

Curvas de aquecimento DSC do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ utilizadas para as medidas de relaxação em 953 K.

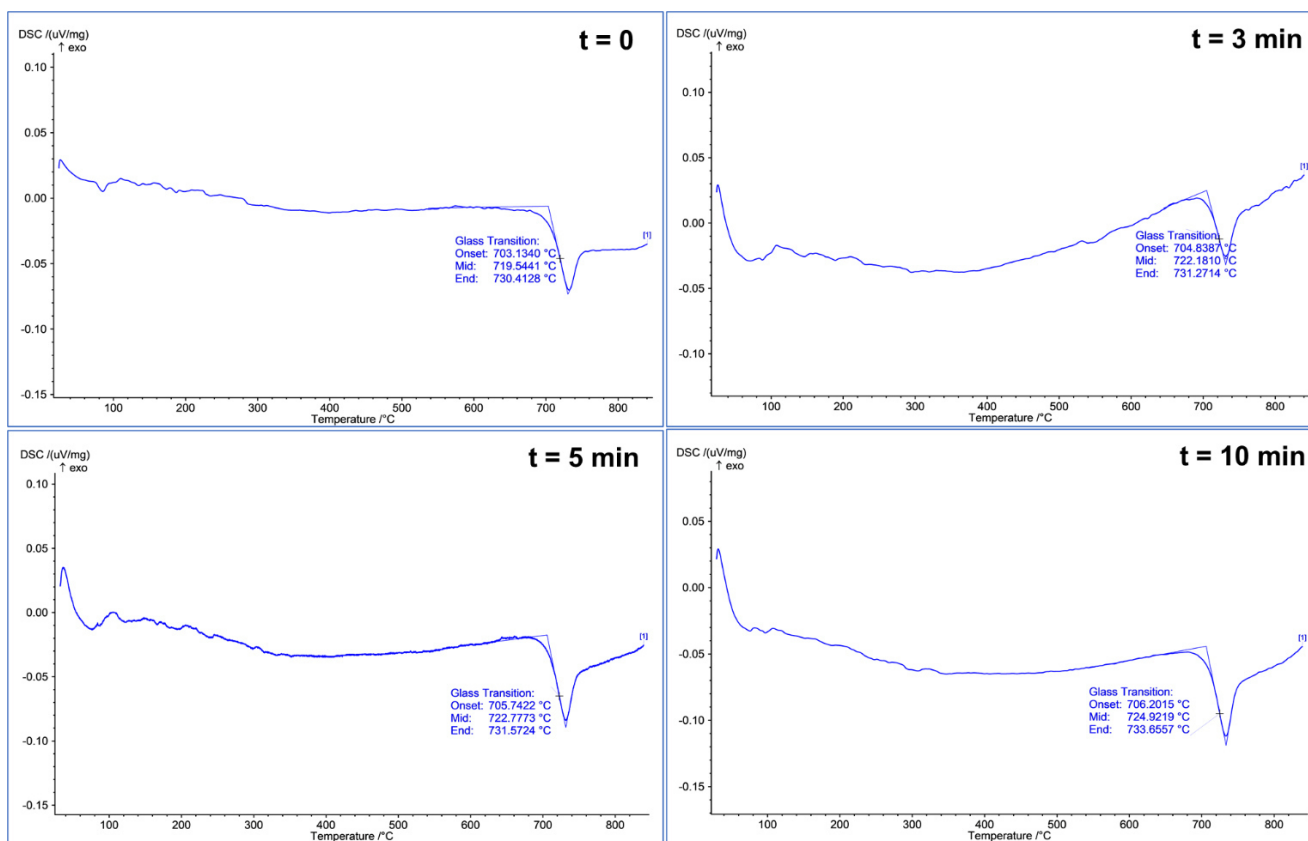


Figura I.1 - Curvas DSC para amostras monolíticas do vidro $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ após tratamento isotérmico entre 0 e 10 min a 953 K. Taxa de aquecimento: 30 K/min.

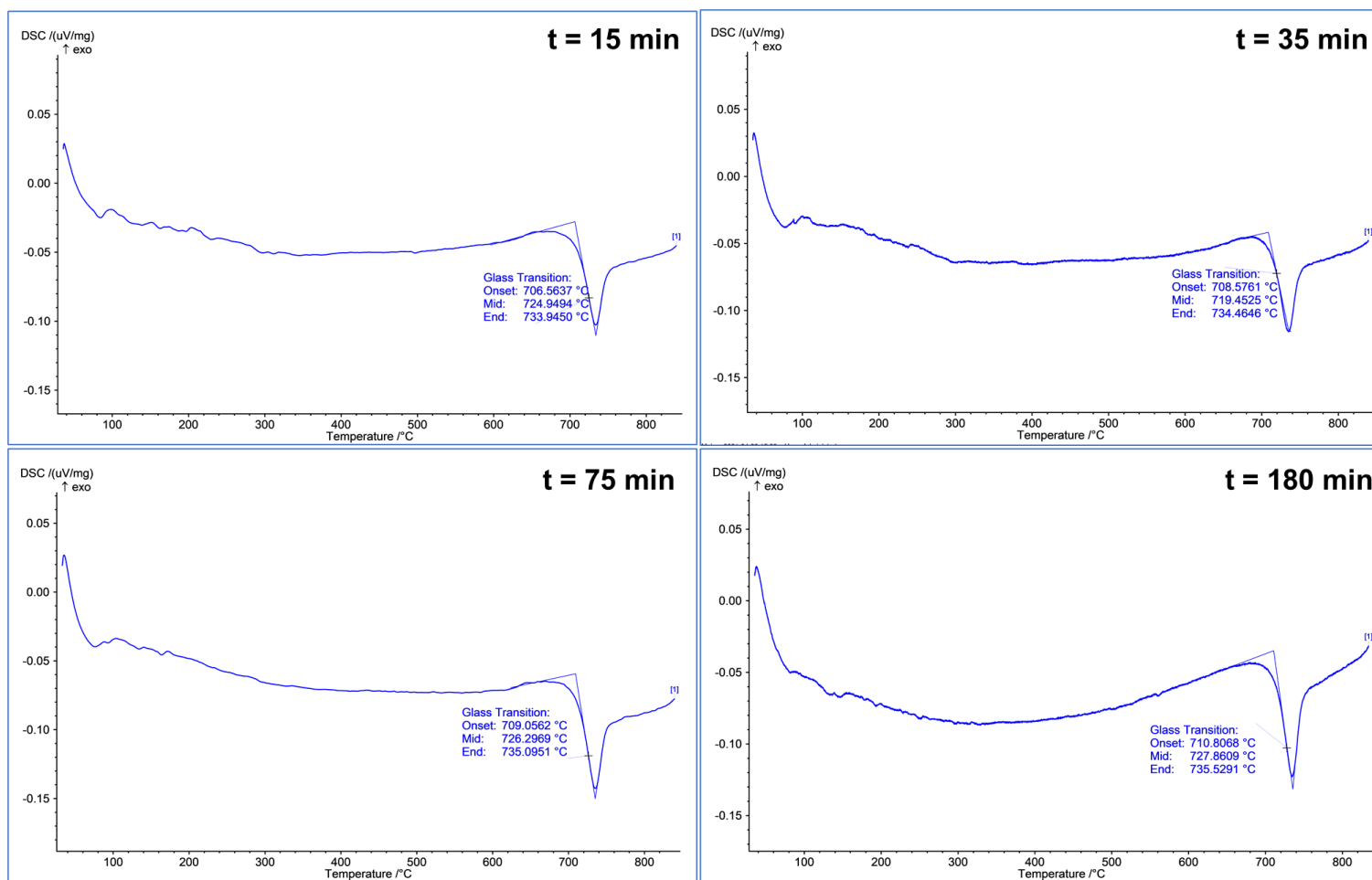


Figura I.2 – Curvas DSC para amostras monolíticas do vidro 5BaO·8SiO₂ após tratamento isotérmico entre 15 e 180 min a 953 K. Taxa de aquecimento: 30 K/min.