

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

NUCLEAÇÃO, CRESCIMENTO DE CRISTAIS, RELAXAÇÃO E ESCOAMENTO
VISCOSO EM VIDROS DE DIOPSÍDIO E DIBORATO DE LÍTIO

Daniel Roberto Cassar

São Carlos

2014

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

NUCLEAÇÃO, CRESCIMENTO DE CRISTAIS, RELAXAÇÃO E ESCOAMENTO
VISCOSO EM VIDROS DE DIOPSÍDIO E DIBORATO DE LÍTIO

Daniel Roberto Cassar

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

Orientador: Dr. Edgar Dutra Zanotto

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos

2014

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

C343nc Cassar, Daniel Roberto.
Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de dióxido de lítio e diborato de lítio / Daniel Roberto Cassar. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
176 p.

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

1. Vidro. 2. Cristalização. 3. Viscosidade. 4. Relaxação. I. Título.

CDD: 620.144 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha família, 万歳!

À minha amada Carolina, とても愛してるね!

Aos velhos amigos, オーサンキューフォーヨーカインダテンション.

Aos velhíssimos amigos, その鶏はからと青いです.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2009)

“All life begins with Nu and ends with Nu... This is the truth! This is my belief! ... at least for now.”

Belthasar em “The Mystery of Life” Vol. 841 Ch. 26

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE DANIEL ROBERTO CASSAR APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 23 DE ABRIL DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



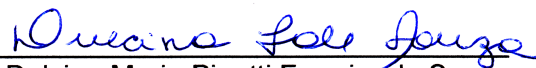
Dr. Edgar Dutra Zanotto
Orientador
UFSCar



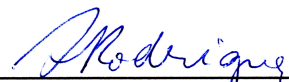
Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento
UFBA



Dr. Eduardo Bellini Ferreira
USP



Dr.ª Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
UFSCar



Dr.ª Ana Candida Martins Rodrigues
UFSCar

AGRADECIMENTOS

O FUNDAMENTO. Agradeço muito à minha mãe Maria do Carmo, meu pai Camillo, minha irmã Camilla e aqueles professores que, com muita dedicação, me ensinaram o alicerce para chegar até aqui.

O APOIO. O constante apoio de todos os familiares foi fundamental. Em especial, aos meus tios Marcelo e Fátima e primos Guilherme e Gabriel, por todo carinho e pois sem café esta tese ainda estaria sendo escrita! E mais em especial ainda, aos meus avós que são exemplos de força e perseverança. Descanse em paz querido avô Elias.

A ORIENTAÇÃO. Trilhar este caminho não foi nada trivial, obrigado professor Zanotto pela excelente orientação durante todos estes anos. Muitíssimo obrigado pela sugestão de transferência para o doutorado direto e a confiança em minha capacidade para encarar o desafio. Obrigado pela oportunidade de fazer parte deste laboratório que também existe devido ao trabalho árduo de Laurie, José e dos professores Ana e Oscar.

A CIÊNCIA. Obrigado Marcio, Fokin, Luciana e Raphael pelos ensinamentos que hoje são a base da minha formação científica. Obrigado João e Luiza por me darem a oportunidade de ensinar um pouco do que aprendi. Aliás, João, muitíssimo obrigado por toda a força e empenho com o daborato!

A AVENTURA. Nada como ter ao lado bons amigos: Thiago, Bisca, E.T., Cabra, Paulo, V.J., Vitão, Barca, Vinícius, Gisele, Marina, Max, YoMan, Bruna, Pistola, Tiozão, Urso, Bona “o Bona”, tia Chris, Marcel e Matheus. Vocês são o máximo!

O COMPANHEIRISMO. Agradeço os companheiros de trabalho Anne, José Luis, Mariana, Murilo, Viviane, Clever, Juliana, Guilherme e Carlos, com os quais aprendi muito enquanto tomava um bom café.

A AJUDA. Sou muito grato a toda ajuda dos professores e pesquisadores Marcelo Nalin, Marcelo Andreeta, Eduardo Bellini, Francisco Aquino e Edenir Filho.

O SUPORTE. Obrigado à FAPESP pelo apoio financeiro. Obrigado à infraestrutura e suporte do complexo UFSCar–DEMa–PPG-CEM.

A DEDICAÇÃO. Obrigado aos cientistas do presente e do passado por transformarem curiosidade em conhecimento. Obrigado a todos os desenvolvedores de *software* livre que dedicam o seu tempo e conhecimento em prol de um mundo melhor. Esta tese dificilmente existiria sem todos vocês.

O AMOR. Nada disso seria tão prazeroso, assim como nada disso teria a mesma graça, sem a minha querida Carolina. Obrigado pelo carinho, pelas gostosuras e, neste contexto, pela revisão minuciosa desta tese.

RESUMO

Cristalização, relaxação e escoamento viscoso são processos cinéticos de grande importância científica e tecnológica na área de vidros. Neste trabalho, estes processos foram observados e rigorosamente analisados segundo diversas teorias e modelos, para dois vidros: diopsídio ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) e diborato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$). Estas análises tiveram como objetivo responder as seguintes perguntas: qual modelo de viscosidade melhor descreve os dados experimentais? Qual modelo de viscosidade melhor descreve a cinética de relaxação estrutural abaixo da temperatura de transição vítrea? A cinética de cristalização pode ser satisfatoriamente correlacionada com a cinética de escoamento viscoso, ou ocorre um desacoplamento entre elas, como já reportado na literatura? Os resultados mostraram que o modelo MYEGA de viscosidade descreve bem a cinética de escoamento viscoso e de relaxação estrutural. Além disso, os resultados obtidos dão embasamento para uma explicação sobre o desacoplamento entre as cinéticas de escoamento viscoso e de cristalização: trata-se de um fenômeno em que, para viscosidades maiores que $5,6(6) \times 10^3 \text{ Pa s}$, as unidades estruturais que participam do crescimento de cristais se movimentam sem a necessidade de rearranjos cooperativos. Finalmente, o conjunto dos resultados obtidos permitiu confirmar, para o diborato de lítio, a proposta de resolução do paradoxo de Kauzmann sugerida pelo próprio: este vidro cristaliza totalmente antes de atingir o equilíbrio metaestável na temperatura de Kauzmann. Isto significa que a “transição vítrea ideal” é inatingível para um vidro de diborato de lítio confeccionado pela rota de fusão e posterior resfriamento. Estes resultados encontram aplicação em processos tecnológicos como recozimento de vidros, desenvolvimento microestrutural de novos materiais vitrocerâmicos, e formação de produtos vítreos.

NUCLEATION, CRYSTAL GROWTH, RELAXATION AND VISCOUS FLOW IN DIOPSIDE AND LITHIUM DIBORATE GLASSES

ABSTRACT

Heated glasses undergo a variety of kinetic processes, such as crystallization, relaxation and viscous flow, that are very important both scientifically and technologically. In this work, we measured and rigorously analyzed these processes according to several models and theories, for two glass compositions: diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$) and lithium diborate ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$). These analyses addressed the following questions: which viscosity model better describes the experimental data? Which viscosity model better describes the structural relaxation kinetics below the glass transition temperature? Does the decoupling between crystallization and viscous flow kinetics occur for the studied materials, as reported in the literature for lithium disilicate? The results showed that the MYEGA viscosity model described well both viscous flow and structural relaxation data. Moreover, our results point towards an explanation for the breakdown between crystallization and viscous flow kinetics: it is a phenomenon in which the crystal growth structural units are able to move without cooperative rearrangements if the viscosity is above $5,6(6) \times 10^3 \text{ Pa s}$. With our results for lithium diborate, we confirmed Kauzmann's resolution for his own paradox: this glass fully crystallizes before achieving a metastable equilibrium state when kept at the Kauzmann's temperature. This means that such glass cannot undergo the "ideal glass transition". These findings are useful for technological processes such as glass annealing, new glass-ceramic microstructure design, and glass making.

PUBLICAÇÕES

Apresentações orais:

- CASSAR, D. R.; RODRIGUES, A. M.; BALDIN, J. M. C.; ZANOTTO, E. D. Evidence for a breakdown between viscous flow and crystal growth kinetics in inorganic glasses. 23rd International Congress on Glass 2013, 2013, Praga
- CASSAR, D. R.; RODRIGUES, B. P.; ZANOTTO, E. D. Glass relaxation well below T_g observed by three experimental techniques. 2012. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba.

Resumos publicados em anais de congressos:

- CASSAR, D. R.; RODRIGUES, A. M.; BALDIN, J. M. C.; ZANOTTO, E. D. Evidence for a breakdown between viscous flow and crystal growth kinetics in inorganic glasses. In: 23rd International Congress on Glass 2013, 2013, Praga. The 23rd International Congress on Glass 2013 Book of Abstracts, 2013.
- BRAGATTO, C. B.; SZEMKUS, S.; CASSAR, D. R.; RODRIGUES, A. C. M.; SOUQUET, J.-L. Structural relaxation in AgPO₃ glasses observed through electrical conductivity measurements. In: 23rd International Congress on Glass 2013, 2013, Praga. The 23rd International Congress on Glass Book of Abstracts, 2013.
- CASSAR, D. R.; RODRIGUES, B. P.; ZANOTTO, E. D. Glass relaxation well below T_g observed by three experimental techniques. In: 56 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba. Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.
- BALDIN, J. M. C.; CASSAR, D. R.; ZANOTTO, E. D. Crystal growth rates and viscosity for lithium diborate glass near and below T_g . In: 10th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 2012, Goslar. 10th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids Programme and Abstracts, 2012.
- DIZ, L.; ZANOTTO, E. D.; CASSAR, D. R. Fluxo viscoso e crescimento de cristais em metassilicato de chumbo (PbO.SiO₂) vítreo. In: 9a Jornada Científica e Tecnológica da UFSCar, 2011, São Carlos. Anais de eventos da UFSCAR, 2011.

- RODRIGUES, A. M.; CASSAR, D. R.; ZANOTTO, E. D. Teste das equações de viscosidade de VFT, AG e MYEGA para vidros de diopsídio e dissilicato de bário. In: XIV Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais, 2011, São Carlos. Livro de Resumos do XIV Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais, 2011.
- CASSAR, D. R.; NASCIMENTO, M. L. F.; ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M.; KLYEV, V. P. On The Diffusion Coefficient For Crystal Growth And Viscous Flow In Diopside Glass. In: International Congress on Glass 2010, 2010, Salvador, BA. XXII International Congress on Glass Program and Book of Abstracts, 2010.

Sumário

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Materiais vítreos	3
2.1.1 O estado vítreo	3
2.1.2 Transição vítrea	4
2.1.3 Obtenção de materiais vítreos	6
2.1.4 Estrutura vítrea	7
2.1.5 Temperatura fictícia	9
2.2 Cristalização	9
2.2.1 Força motriz para a cristalização	10
2.2.2 Nucleação de cristais	12
2.2.3 Crescimento de cristais	15
2.2.4 Temperatura da interface durante a cristalização	19
2.2.5 Fração cristalizada em função do tempo	20
2.3 Viscosidade	21
2.3.1 Modelos para viscosidade de equilíbrio	24
2.3.2 Modelo para viscosidade fora do equilíbrio	29
2.4 Relaxação	30

2.5	Difusão	31
2.5.1	Difusão para a cinética de escoamento viscoso	32
2.5.2	Difusão para rearranjos não-cooperativos	32
2.5.3	Correlação entre os processos difusionais para cristalização e escoamento viscoso	33
2.6	O paradoxo de Kauzmann	34
2.7	Materiais de interesse	35
2.7.1	Diopsídio	35
2.7.2	Diborato de Lítio	39
3	OBJETIVOS	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	Procedimentos básicos	45
4.1.1	Síntese dos vidros	45
4.1.2	Preparação das amostras	45
4.1.3	Tratamentos térmicos	46
4.1.4	Microscopia ótica	46
4.1.5	Funções para V_m , C_p e ΔT_i	47
4.1.6	Cálculos estatísticos e numéricos	48
4.2	Caracterização dos materiais	49
4.2.1	Caracterização química	49
4.2.2	Caracterização térmica	49
4.3	Medidas experimentais	50
4.3.1	Viscosidade	50
4.3.2	Cinética de relaxação	51
4.3.3	Nucleação de cristais	53
4.3.4	Crescimento de cristais	54
4.4	Análise dos modelos de viscosidade de equilíbrio	57
4.5	Análise da cinética de relaxação	59
4.5.1	Relaxação estrutural	59
4.5.2	Relaxação das tensões mecânicas	60
4.6	Análise dos modelos de cristalização	60
4.6.1	Força motriz para a cristalização	61
4.6.2	Dedução de uma expressão para A_0	62
4.6.3	Cristalização considerando a hipótese de rearranjos cooperativos	62

4.6.4	Cristalização considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos	66
4.7	Paradoxo de Kauzmann	67
5	RESULTADOS	69
5.1	Caracterização dos materiais	69
5.1.1	Caracterização química	69
5.1.2	Caracterização térmica	69
5.2	Medidas experimentais	71
5.2.1	Viscosidade	71
5.2.2	Cinética de relaxação	74
5.2.3	Taxa de nucleação de cristais	76
5.2.4	Taxa de crescimento de cristais	79
5.3	Análise dos modelos de viscosidade de equilíbrio	88
5.3.1	Modelos VFT, MYEGA e AM	89
5.3.2	Modelos UVE e Frenkel generalizado	96
5.3.3	Modelo de Adam–Gibbs	104
5.3.4	Comparação entre os ajustes dos modelos de viscosidade	106
5.4	Análise da cinética de relaxação	110
5.4.1	Relaxação estrutural	110
5.4.2	Relaxação das tensões mecânicas	111
5.5	Análise dos modelos de cristalização	113
5.5.1	Força motriz para a cristalização	113
5.5.2	Dedução de uma expressão para A_0	113
5.5.3	Cristalização considerando a hipótese de rearranjos cooperativos	115
5.5.4	Cristalização considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos	142
5.6	Paradoxo de Kauzmann	145
6	DISCUSSÃO	147
6.1	Modelos de viscosidade de equilíbrio	147
6.1.1	Frenkel generalizado	147
6.1.2	VFT	147
6.1.3	AG	148
6.1.4	AM	149
6.1.5	UVE	149
6.1.6	MYEGA	150

6.2	Relaxação	151
6.3	Cristalização	152
6.3.1	Considerando a hipótese de rearranjos cooperativos	153
6.3.2	Considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos .	154
6.3.3	O desacoplamento	155
6.3.4	Aplicações tecnológicas da cinética de cristalização	158
6.4	Paradoxo de Kauzmann	159
7	CONCLUSÕES	161
8	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	163
8.1	Relaxação	163
8.2	Cristalização	163
8.3	Paradoxo de Kauzmann	163
8.4	Outras composições	164
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165

Lista de Tabelas

4.1	Definição das faixas de temperaturas denominadas de “região de $T_{g,12}$ ” e “região de T_m ” para o diopsídio e para o diborato de lítio.	61
5.1	Valores experimentais de viscosidade (em logaritmo de Pa s) para o diopsídio, medidos em diversas temperaturas (em K). As amostras 1 e 2 foram medidas por micro-penetração e a amostra 3 por reometria de torque.	71
5.2	Valores experimentais de viscosidade (em logaritmo de Pa s) para o diborato de lítio, medidos em diversas temperaturas (em K). As amostras 1 e 2 foram medidas por micro-penetração e a amostra 3 por reometria de torque.	72
5.3	Valores obtidos para o tom de cinza médio Ψ , e respectivo cálculo de ϕ , medidos em vários tempos (em s) para diopsídio tratado isotermicamente a 948 K e para diborato de lítio tratado isotermicamente a 665 K.	75
5.4	Valores obtidos para o índice de refração, medidos em vários tempos (em s) para diopsídio tratado isotermicamente a 948 K.	76
5.5	Valores de taxa de nucleação de cristais para o estado estacionário (em $m^{-3}s^{-1}$) e do tempo de indução (em s), medidos em várias temperaturas (em K) para o diborato de lítio.	76
5.6	Valores da taxa de crescimento de cristais (em m/s) para diopsídio e diborato de lítio medidos em diversas temperaturas (em K).	87
5.7	Parâmetros $T_{g,12}$, η_∞ e m obtidos para diversos modelos de viscosidade de equilíbrio para o diopsídio e para o diborato de lítio. Valores de $T_{g,12}$ em K e de $\log_{10}(\eta_\infty)$ em logaritmo de Pa s.	89
5.8	Parâmetros T_0 , A_{VFT} , θ e α_{AM} obtidos para os modelos VFT e AM de viscosidade de equilíbrio para o diopsídio e para o diborato de lítio.	96
5.9	Parâmetros $E_{F,L}$, $E_{F,H}$ e T_F obtidos para o modelo de viscosidade de equilíbrio de Frenkel generalizado para o diopsídio e para o diborato de lítio.	103
5.10	Diversos parâmetros obtidos para o modelo UVE de viscosidade de equilíbrio para o diopsídio e para o diborato de lítio.	103
5.11	Parâmetro B_e obtido para o modelo de Adam–Gibbs de viscosidade de equilíbrio para o diopsídio e para o diborato de lítio.	106

5.12	Temperatura fictícia (em K) e respectiva viscosidade nesta temperatura (em logaritmo de Pa s) calculada para diversos modelos de viscosidade considerando comportamento isoestrutural. Cálculos realizados para diopsídio e para diborato de lítio vitrificados pela técnica de <i>splat cooling</i>	112
5.13	Parâmetros obtidos para a regressão de σ_{cm} para o diborato de lítio. A equação da regressão é: $\sigma_{cm}(T) = a + bT + cT^2$. O modelo MYEGA de viscosidade de equilíbrio foi utilizado para o cálculo de D_η	115
5.14	Parâmetros obtidos da regressão linear dos dados de σ para o diopsídio e para o diborato de lítio, considerando o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice. O modelo MYEGA de viscosidade de equilíbrio foi utilizado para o cálculo de D_η	123
5.15	Parâmetros obtidos para a regressão de σ para o diopsídio e para o diborato de lítio, considerando a generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária. A equação da regressão é: $\sigma(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$. O modelo MYEGA de viscosidade de equilíbrio foi utilizado para o cálculo de D_η	134
5.16	Parâmetros obtidos para a regressão de σ para o diopsídio e para o diborato de lítio, considerando a generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária. A equação da regressão é: $\sigma(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$. O modelo MYEGA de viscosidade de equilíbrio foi utilizado para o cálculo de D_η	142
5.17	Parâmetros A_A e B_A obtidos para diopsídio e diborato de lítio considerando o modelo de crescimento normal de cristais com a hipótese de rearranjos não-cooperativos. O parâmetro A_A tem unidade de m^2/s , e o parâmetro B_A tem unidade de J/mol.	142
5.18	Temperatura de Kauzmann calculada para diopsídio e para o diborato de lítio.	145
6.1	Temperatura de desacoplamento, sua posição relativa em relação a $T_{g,12}$ e T_m , e sua viscosidade calculada pelo modelo MYEGA de viscosidade de equilíbrio. Dados obtidos para diopsídio e para diborato de lítio.	158

Lista de Figuras

- 2.1 Diagrama ilustrando o comportamento do volume específico em função da temperatura para um vidro, sólido cristalino, líquido e líquido super-resfriados hipotéticos. 5
- 2.2 Representação esquemática do comportamento térmico habitual de materiais vítreos na região de T_g durante ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O gráfico mostra três formas de se obter o valor de T_g , bem como a faixa onde ocorre a transição vítrea. 6
- 2.3 Projeção esquemática em duas dimensões de estruturas de **(a)** materiais cristalinos e **(b)** materiais não cristalinos, como líquidos, líquidos super-resfriados e vidros. As esferas representam átomos e as linhas, ligações químicas. Os átomos brancos representam formadores de rede, os átomos negros representam o oxigênio e os átomos hachurados representam modificadores de rede. O tamanho dos átomos e das ligações químicas representadas é meramente ilustrativo. 8
- 2.4 Representação esquemática da variação da energia livre em função da distância para o processo de cristalização em uma temperatura $T < T_m$. Cada unidade estrutural percorre em média uma distância λ para deixar de fazer parte do líquido e se acoplar ao cristal. 11
- 2.5 Representação esquemática da energia livre em função do raio do embrião/núcleo cristalino para uma temperatura $T < T_m$. r^* é o raio crítico a partir do qual o embrião cristalino passa a ser um núcleo estável. 13
- 2.6 Representação esquemática do comportamento de nucleação para um tratamento isotérmico a uma temperatura $T_1 < T_m$ qualquer. A taxa de nucleação é constante apenas quando o estado estacionário é atingido. 14
- 2.7 Representação esquemática do crescimento normal de cristais. A interface líquido–cristal é irregular em escala atômica e o crescimento não ocorre em sítios preferenciais. 16
- 2.8 Representação esquemática do crescimento de cristais por discordâncias em hélice. A interface líquido–cristal é lisa em escala atômica, mas contém defeitos em forma de discordâncias em hélice. 17

2.9	Representação esquemática da generalidade tipo camada-por-camada do crescimento de cristais por nucleação superficial secundária.	18
2.10	Representação esquemática da generalidade tipo polinúcleos do crescimento de cristais por nucleação superficial secundária. . . .	19
2.11	Variação da temperatura da interface em função da taxa de crescimento de cristais para o diborato de lítio. Dados obtidos por Herron e Bergeron [39].	20
2.12	Representação esquemática do comportamento da viscosidade de equilíbrio para um líquido forte e um líquido frágil em gráfico de OLUA. O índice de fragilidade m é obtido pelo coeficiente angular da curva em $T_g/T = 1$. Viscosidade em Pa s.	23
2.13	Representação esquemática do comportamento da viscosidade isoestrutural. A linha cheia representa o comportamento da viscosidade de equilíbrio e as linhas tracejadas representam duas viscosidades isoestruturais com diferentes temperaturas fictícias. .	29
2.14	Representação esquemática da variação da entropia em função da temperatura para um sólido cristalino e o respectivo líquido e vidro. Se o comportamento do líquido for extrapolado para temperaturas abaixo de T_g , ilustrado no gráfico pela linha tracejada, então é possível observar uma temperatura onde a entropia do líquido é igual a do cristal (T_K) e uma temperatura paradoxal onde a entropia do líquido é zero acima do zero absoluto.	35
2.15	Volume molar da fase líquida em função da temperatura para o diopsídio. Dados obtidos por Lange [78], Gottsmann e Dingwell [79]. As barras de erro representam o desvio padrão dos dados.	36
2.16	Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio [80,81]. .	37
2.17	Calor específico das fases (a) cristalina [82] e (b) vítrea [18,84] para o diopsídio.	37
2.18	Taxa de crescimento de cristais próximo de T_m para o diopsídio. Medidas obtidas por Kirkpatrick e colaboradores [85,86].	38
2.19	Volume molar da fase cristalina em função da temperatura para o diborato de lítio. Dados obtidos por Adamiv e colaboradores [92] e Sennova e colaboradores [93].	39
2.20	Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio [94,95].	40
2.21	Taxa de crescimento de cristais para o diborato de lítio [94,96,97].	41

5.1	Curva de DSC para uma amostra monolítica vítrea de diopsídio. Taxa de aquecimento de 9 K/min.	70
5.2	Curva de DSC para duas amostras monolíticas vítreas de diborato de lítio. Taxa de aquecimento de (a) 20 K/min e (b) 1 K/min.	70
5.3	Valores experimentais de viscosidade obtidos neste trabalho em conjunto com dados da literatura [80,81] para o diopsídio. Os dados estão em função da temperatura e estão divididos em duas regiões: (a) região de $T_{g,12}$ e (b) região de T_m	73
5.4	Valores experimentais de viscosidade obtidos neste trabalho em conjunto com dados da literatura [94, 95] para o diborato de lítio. Os dados estão em função da temperatura e estão divididos em duas regiões: (a) região de $T_{g,12}$ e (b) região de T_m	73
5.5	Imagens obtidas por microscopia ótica de transmissão com luz polarizada para o diborato de lítio vítreo produzido através da técnica de <i>splat cooling</i> . Tratamento isotérmico realizado a 665 K por (a) 0 s, (b) 6×10^2 s, (c) $1,2 \times 10^3$ s, (d) $1,8 \times 10^3$ s, (e) $3,6 \times 10^3$ s, (f) $7,2 \times 10^3$ s, (g) $1,44 \times 10^4$ s, (h) $2,88 \times 10^4$ s, (i) $5,76 \times 10^4$ s, (j) $1,3 \times 10^5$ s e (k) $2,04 \times 10^5$ s.	74
5.6	Evolução do número de cristais no volume em função do tempo para o diborato de lítio durante tratamento isotérmico a (a) 763 K, (b) 773 K, (c) 783 K, e (d) 793 K, calculada pelo método do tempo de nascimento dos cristais. A linha contínua é o ajuste da Equação (2.12). Os pontos desconsiderados estão no limite de resolução da observação por microscopia ótica.	77
5.7	Gráfico de $t_{ind}\Delta G_V^2 T^{-1}$ em função de T^{-1} para o diborato de lítio. A linha cheia representa a regressão linear realizada.	78
5.8	Figura esquemática ilustrando as fases de diopsídio e solução sólida com estrutura de wollastonita na camada cristalina superficial de um vidro de diopsídio.	79
5.9	Tamanho da camada cristalina em função do tempo para diopsídio tratado isotermicamente em (a) 1002 K, (b) 1020 K, (c) 1033 K, (d) 1053 K, (e) 1073 K, (f) 1086 K, (g) 1104 K, (h) 1122 K, (i) 1143 K, (j) 1162 K e (k) 1182 K. A linha cheia corresponde à regressão linear realizada.	80
5.10	Direção das medidas realizadas nos cristais nucleados no volume de diborato de lítio.	81

5.11 Cristal de diborato de lítio no volume observado por microscopia ótica de transmissão, acompanhado ao longo de quatro tratamentos térmicos em 773 K por (a) 30 min, (b) 37 min, (c) 44 min e (d) 51 min. Todas as micrografias foram obtidas com a lente Achroplan 40x/0.65 do microscópio ZEISS.	81
5.12 Raio medido no eixo maior de diversos cristais nucleados no volume para o diborato de lítio tratado isotermicamente a (a) 723 K, (b) 743 K, (c) 765 K, (d) 773 K, (e) 783 K, (f) 793 K e (g) 803 K. Uma regressão linear foi realizada para cada cristal observado e está ilustrada na forma de linhas para todos os gráficos.	82
5.13 Raio medido no eixo menor de diversos cristais nucleados no volume para o diborato de lítio tratado isotermicamente a (a) 723 K, (b) 743 K, (c) 765 K, (d) 773 K, (e) 783 K e (f) 793 K, (g) 803 K. Uma regressão linear foi realizada para cada cristal observado e está ilustrada na forma de linhas para todos os gráficos.	83
5.14 Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para diborato de lítio na região de $T_{g,12}$. Os dados obtidos neste trabalho estão plotados em conjunto com os dados de Kim [96] e de Smith e Weinberg [113].	85
5.15 Posição da interface em função do tempo para diopsídio, observado por microscopia com estágio a quente na temperatura de 1659 K.	86
5.16 Posição da interface em função do tempo para diborato de lítio, observado por microscopia com estágio a quente nas temperaturas de (a) 1182 K, (b) 1183 K e (c) 1184 K.	86
5.17 Dados de taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para (a) diopsídio e (b) diborato de lítio. Os dados experimentais deste trabalho estão plotados em conjunto com os dados de Kirkpatrick [85, 86] e de Nagel, Herron e Bergeron [94].	88
5.18 Viscosidade em função da temperatura para diopsídio. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) MYEGA, (b) VFT e (c) AM de viscosidade de equilíbrio.	90
5.19 Viscosidade em função da temperatura para diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) MYEGA, (b) VFT e (c) AM de viscosidade de equilíbrio.	91
5.20 Viscosidade em função da temperatura para diopsídio, com foco na região de T_m . As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) MYEGA, (b) VFT e (c) AM de viscosidade de equilíbrio.	92

5.21	Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) MYEGA, (b) VFT e (c) AM de viscosidade de equilíbrio.	93
5.22	Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio, com foco na região de $T_{g,12}$. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) MYEGA, (b) VFT e (c) AM de viscosidade de equilíbrio.	94
5.23	Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) MYEGA, (b) VFT e (c) AM de viscosidade de equilíbrio.	95
5.24	Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) UVE-D, (b) UVE-DOL e (c) Frenkel generalizado de viscosidade de equilíbrio.	97
5.25	Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) UVE-D, (b) UVE-DOL e (c) Frenkel generalizado de viscosidade de equilíbrio.	98
5.26	Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio, com foco na região de T_m . As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) UVE-D, (b) UVE-DOL e (c) Frenkel generalizado de viscosidade de equilíbrio.	99
5.27	Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) UVE-D, (b) UVE-DOL e (c) Frenkel generalizado de viscosidade de equilíbrio.	100
5.28	Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio, com foco na região de $T_{g,12}$. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) UVE-D, (b) UVE-DOL e (c) Frenkel generalizado de viscosidade de equilíbrio.	101
5.29	Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) UVE-D, (b) UVE-DOL e (c) Frenkel generalizado de viscosidade de equilíbrio.	102
5.30	Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio. As linhas cheias correspondem aos ajustes do modelo de viscosidade de equilíbrio de Adam–Gibbs utilizando o modelo de (a) S_c clássico e (b) S_c de Richet.	104

- 5.31 Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. As linhas cheias correspondem aos ajustes do modelo de viscosidade de equilíbrio de Adam–Gibbs utilizando o modelo de **(a)** S_c clássico e **(b)** S_c de Richet. 105
- 5.32 Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio, com foco na região de T_m . As linhas cheias correspondem aos ajustes do modelo de viscosidade de equilíbrio de Adam–Gibbs utilizando o modelo de **(a)** S_c clássico e **(b)** S_c de Richet. 105
- 5.33 Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao ajuste do modelo de viscosidade de equilíbrio de Adam–Gibbs utilizando o modelo de S_c clássico. 106
- 5.34 Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio, com foco **(a)** na região de $T_{g,12}$ e **(b)** na região de T_m . A linha cheia corresponde ao ajuste do modelo de viscosidade de equilíbrio de Adam–Gibbs utilizando o modelo de S_c clássico. 107
- 5.35 Resíduos (em $\log_{10}(\eta)$) dos modelos de viscosidade para o diopsídio. **(a)** VFT, **(b)** MYEGA, **(c)** AM, **(d)** UVE-D, UVE-DOL e Frenkel generalizado, **(e)** AG com S_c clássica e **(f)** AG com S_c de Richet. 108
- 5.36 Resíduos (em $\log_{10}(\eta)$) dos modelos de viscosidade para o diborato de lítio. **(a)** VFT, **(b)** MYEGA, **(c)** AM, **(d)** UVE-D, UVE-DOL e Frenkel generalizado e **(e)** AG com S_c clássica. 109
- 5.37 Parâmetro de relaxação ϕ em função do tempo para **(a)** dois processos de relaxação do diopsídio em 948 K: relaxação das tensões mecânicas e do índice de refração, e para **(b)** relaxação de tensões mecânicas para diborato de lítio tratado em 665 K. 110
- 5.38 Fator de relaxação ϕ em função do tempo para relaxação estrutural observada pela mudança do índice de refração do diopsídio em 948 K. As curvas cheias são as cinéticas previstas pelos modelos de viscosidade, assumindo comportamento de fluido de Maxwell. Os modelos de Frenkel, UVE e AG com S_c clássica resultaram em cinéticas muito próximas e estão descritos como “outros modelos” no gráfico. 111

- 5.39 Fator de relaxação ϕ em função do tempo para relaxação das tensões mecânicas residuais em **(a)** diopsídio tratado isotermicamente a 948 K, e **(b)** diborato de lítio tratado isotermicamente a 665 K. A curva cheia representa a regressão da equação de Kohlrausch. Os pontos onde cristalização superficial foi observada não foram utilizados na regressão. 112
- 5.40 Força motriz para cristalização em função da temperatura calculada por três modelos para **(a)** diopsídio e **(b)** diborato de lítio. 113
- 5.41 Ilustração esquemática da nucleação de um cristal secundário de formato cilíndrico sobre uma superfície cristalina. 113
- 5.42 Energia superficial da interface embrião-líquido em função da temperatura para a cinética de nucleação do diborato de lítio considerando o modelo CNT, a hipótese de rearranjos cooperativos, e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A linha cheia representa o ajuste polinomial dos dados. 115
- 5.43 Taxa de nucleação de cristais para o estado estacionário em função da temperatura para o diborato de lítio. A curva cheia é o modelo CNT considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A função de σ_{em} utilizada no modelo está apresentada na Tabela 5.13. 116
- 5.44 Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diopsídio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. 117
- 5.45 Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. 117

- 5.46 Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. 118
- 5.47 Fração de sítios disponíveis para cristalização em função da temperatura para o diopsídio. Estes valores foram calculados utilizando o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A linha cheia mostra o limite superior para os valores de f , acima do qual ele deixa de ter sentido físico. 119
- 5.48 Fração de sítios disponíveis para cristalização em função da temperatura para o diborato de lítio. Estes valores foram calculados utilizando o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)(c)** Eyring e **(b)(d)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A correção da temperatura da interface foi aplicada apenas para os gráficos com subíndice **(c)** e **(d)**. A linha cheia mostra o limite superior para os valores de f , acima do qual ele deixa de ter sentido físico. . . . 120
- 5.49 Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura para o diopsídio. Estes valores foram calculados utilizando o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A linha cheia mostra a regressão linear dos dados. 121

- 5.50 Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura para o diborato de lítio. Estes valores foram calculados utilizando o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)(c)** Eyring e **(b)(d)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A correção da temperatura da interface foi aplicada apenas para os gráficos com subíndice **(c)** e **(d)**. A linha cheia mostra a regressão linear dos dados. 122
- 5.51 Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diopsídio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A função de σ utilizada no modelo está apresentada na Tabela 5.14. 124
- 5.52 Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A função de σ utilizada no modelo está apresentada na Tabela 5.14. 124
- 5.53 Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A função de σ utilizada no modelo está apresentada na Tabela 5.14. 125

- 5.54 Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de terceiro grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de terceiro grau de σ 126
- 5.55 Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de terceiro grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de terceiro grau de σ . 127
- 5.56 Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ . 128

- 5.57 Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ . 129
- 5.58 Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ 130
- 5.59 Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ 131

- 5.60 Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa a regressão linear dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando a regressão linear de σ 132
- 5.61 Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa a regressão linear dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando a regressão linear de σ 133
- 5.62 Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de terceiro grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de terceiro grau de σ 134

- 5.63 Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o dióxido de silício, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de terceiro grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de terceiro grau de σ 135
- 5.64 Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ 136
- 5.65 Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ . 137

5.66 Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ 138

5.67 Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ 139

5.68 Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa a regressão linear dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando a regressão linear de σ 140

- 5.69 Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa a regressão linear dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando a regressão linear de σ 141
- 5.70 Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diopsídio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos. **(a)** Comportamento geral e **(b)** foco na região de $T_{g,12}$ 143
- 5.71 Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos. **(a)** Comportamento geral e **(b)** foco na região de $T_{g,12}$ 144
- 5.72 Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos. **(a)** Comportamento geral e **(b)** foco na região de $T_{g,12}$ 144
- 5.73 Entropia configuracional em função da temperatura para **(a)** diopsídio e **(b)** diborato de lítio. 145
- 5.74 Cinéticas de cristalização total e de relaxação em função do tempo para o diborato de lítio na temperatura de Kauzmann (659 K). **(a)** Fração volumétrica cristalizada. **(b)** Parâmetro de relaxação. 146

- 6.1 Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diopsídio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e a equação de difusão de Eyring com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A função de σ utilizada no modelo está apresentada na Tabela 5.14. A linha tracejada corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos. 156
- 6.2 Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e a equação de difusão de Eyring com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A função de σ utilizada no modelo está apresentada na Tabela 5.14. A linha tracejada corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos. 157

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A	Parâmetro do modelo UVE-D de viscosidade (unidade no SI: Pa s/K)
A_0	Área crítica para formação de um núcleo secundário (unidade no SI: m)
A_1	Parâmetro do modelo UVE-DOL de viscosidade (unidade no SI: Pa s/K)
A_{2D}	Área criada por um núcleo secundário (unidade no SI: m ²)
A_A	Parâmetro pré-exponencial do modelo de rearranjos não-cooperativos (unidade no SI: m ² /s)
A_b	Absorbância
AG	Modelo de viscosidade proposto por Adam e Gibbs
AM	Modelo de viscosidade proposto por Avramov e Milchev
A_{VFT}	Parâmetro de ajuste do modelo VFT (unidade no SI: K)
B	Parâmetro exponencial do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária (unidade no SI: J)
B_A	Energia de ativação do modelo de rearranjos não-cooperativos (unidade no SI: J/mol)
B_e	Barreira energética para que ocorra quebra e formação de ligação química no fluido (unidade no SI: J/mol)
BO	Oxigênio ponteante (<i>bridging oxygen</i> , em inglês)
C	Parâmetro pré-exponencial do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária (unidade no SI: m)
c	Concentração (unidade no SI: mol/m ³)
CNT	Teoria clássica da nucleação (<i>classical nucleation theory</i> , em inglês)
C_p	Calor específico (unidade no SI: J/K.mol)
$C_{p,c}$	Calor específico do cristal (unidade no SI: J/K.mol)
$C_{p,l}$	Calor específico do líquido (unidade no SI: J/K.mol)

$C_{p,v}$	Calor específico do vidro (unidade no SI: J/K.mol)
d	Diâmetro (unidade no SI: m)
D_A	Coeficiente de difusão efetivo para rearranjos não-cooperativos (unidade no SI: m ² /s)
D_η	Coeficiente de difusão efetivo para o escoamento viscoso (unidade no SI: m ² /s)
$D_{\eta,\varphi}$	Coeficiente de difusão efetivo para o escoamento viscoso, dependente de φ (unidade no SI: m ² /s)
$D_{\eta,E}$	Coeficiente de difusão efetivo da equação de Eyring para o escoamento viscoso (unidade no SI: m ² /s)
$D_{\eta,SE}$	Coeficiente de difusão efetivo da equação de Stokes–Einstein para o escoamento viscoso (unidade no SI: m ² /s)
D_I	Coeficiente de difusão efetivo para a nucleação de cristais (unidade no SI: m ² /s)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
D_U	Coeficiente de difusão efetivo para o crescimento de cristais (unidade no SI: m ² /s)
e	Número de Euler, vale 2,718
E_c	Energia de ativação para movimentação de um átomo/molécula em uma rede cristalina perfeita (unidade no SI: J/mol)
E_F	Energia de ativação do modelo de viscosidade de Frenkel (unidade no SI: J/mol)
$E_{F,H}$	Energia de ativação para o escoamento viscoso na região de $T_{g,12}$, segundo o modelo de Frenkel generalizado (unidade no SI: J/mol)
$E_{F,L}$	Energia de ativação para o escoamento viscoso na região de T_m , segundo o modelo de Frenkel generalizado (unidade no SI: J/mol)
E_H	Energia de ativação para o escoamento viscoso na região de $T_{g,12}$, segundo o modelo UVE (unidade no SI: J/mol)

E_L	Energia de ativação para o escoamento viscoso na região de T_m , segundo o modelo UVE (unidade no SI: J/mol)
f	Fração de sítios disponíveis para acoplar e desacoplar partículas na interface líquido–cristal
g	Parâmetro de forma do modelo de JMAK
G_∞	Módulo de cisalhamento a uma frequência infinita (unidade no SI: Pa)
G_l	Energia livre de Gibbs do líquido (unidade no SI: J)
G_s	Energia livre de Gibbs do cristal (unidade no SI: J)
G_v	Energia livre de Gibbs do vidro (unidade no SI: J)
h	Altura (unidade no SI: m)
I	Taxa de nucleação homogênea de cristais (unidade no SI: $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
I_{st}	Taxa de nucleação homogênea de cristais para o estado estacionário (unidade no SI: $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
k	Constante de Boltzmann, vale $1,380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
l	Espessura (unidade no SI: m)
m	Índice de fragilidade
MYEGA	Modelo de viscosidade proposto por Mauro e colaboradores
n	Índice de refração
n_a	Índice de Avrami
N_A	Número de Avogadro, vale $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
NBO	Oxigênio não-ponteante (<i>non-bridging oxygen</i> , em inglês)
N_S	Número de unidades estruturais por unidade de área (unidade no SI: m^{-2})
N_V	Número de unidades estruturais por unidade de volume (unidade no SI: m^{-3})
$N_{r>r^*}$	Número de núcleos estáveis por unidade de volume (unidade no SI: m^{-3})

p	Propriedade qualquer (unidade no SI: depende da propriedade)
p_0	Valor inicial de uma propriedade qualquer no contexto de relaxação (unidade no SI: depende da propriedade)
p_∞	Valor de equilíbrio de uma propriedade qualquer no contexto de relaxação (unidade no SI: depende da propriedade)
R	Constante universal dos gases, vale 8,314 J/K.mol
r	Raio do embrião/núcleo cristalino (unidade no SI: m)
r_{2D}^*	Raio crítico para a formação de um núcleo secundário (unidade no SI: m)
r^*	Raio crítico de um embrião cristalino (unidade no SI: m)
S_c	Entropia configuracional (unidade no SI: J/mol.K)
S_{cr}	Entropia do cristal (unidade no SI: J/mol.K)
S_d	Entropia de formação de defeitos (unidade no SI: J/mol.K)
S_{exc}	Entropia de excesso (unidade no SI: J/mol.K)
S_l	Entropia do líquido (unidade no SI: J/mol.K)
S_m	Entropia de movimentação de defeitos (unidade no SI: J/mol.K)
T	Temperatura absoluta (unidade no SI: K)
t	Tempo (unidade no SI: s)
T_0	Temperatura de divergência para o modelo de VFT (unidade no SI: K)
T_c	Temperatura do pico de cristalização observado em análise de DSC (unidade no SI: K)
T_d	Temperatura de desacoplamento (unidade no SI: K)
$t_{e,i}$	Tempo de existência do cristal i (unidade no SI: s)
T_F	Temperatura de Frenkel (unidade no SI: K)
T_f	Temperatura fictícia (unidade no SI: K)
T_g	Temperatura de transição vítrea (unidade no SI: K)

$T_{g,12}$	Temperatura para a qual a viscosidade do material é 10^{12} Pa s (unidade no SI: K)
t_{ind}	Tempo de indução para a cinética de nucleação (unidade no SI: s)
T_K	Temperatura de Kauzmann (unidade no SI: K)
T_m	Temperatura de fusão (unidade no SI: K)
$t_{n,i}$	Tempo do nascimento do cristal i (unidade no SI: s)
T_r	Transmitância
U	Taxa de crescimento de cristais (unidade no SI: m/s)
UVE-DOL	Formulação do modelo universal de viscosidade proposta por Doremus, Ojovan e Lee, consiste em uma modificação do modelo UVE-D
UVE-D	Formulação do modelo universal de viscosidade proposta por Douglas
UVE	Modelo universal de viscosidade (<i>universal viscosity equation</i> , em inglês) que possui duas formulações distintas: UVE-D e UVE-DOL
V_0	Volume da amostra (unidade no SI: m ³)
V_a	Volume de análise (unidade no SI: m ³)
V_c	Volume de fase cristalina (unidade no SI: m ³)
VFT	Modelo de viscosidade proposto por Vogel, Fulcher, Tammann e Hesse. Também conhecido como VF ou VFTH
V_m	Volume molar (unidade no SI: m ³ /mol)
W_n	Função W de Lambert calculada no ramo n
Z	Número de caminhos (<i>channels</i> , em inglês) disponíveis para um átomo ou molécula sair de sua posição atual
α	Coefficiente relacionado com a viscosidade do material, representa a soma das componentes instantânea e estrutural (unidade no SI: Pa s/K)
α_{AM}	Parâmetro do modelo AM de viscosidade
α_c	Fração cristalizada

α_e	Coeficiente relacionado com a viscosidade de equilíbrio do material (unidade no SI: Pa s/K)
α_f	Coeficiente relacionado com a viscosidade isoestrutural do material (unidade no SI: Pa s/K)
α_i	Componente instantânea do coeficiente α (unidade no SI: Pa s/K)
α_s	Componente estrutural do coeficiente α (unidade no SI: Pa s/K)
β	Parâmetro exponencial da equação de Kohlrausch
ΔC_p	Diferença entre o calor específico do líquido e do cristal (unidade no SI: J/K.mol)
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs por mol para o processo de cristalização (unidade no SI: J/mol)
ΔG^*	Varição da energia livre de Gibbs para a criação de um embrião de raio crítico (unidade no SI: J)
ΔG_{2D}	Varição da energia livre de Gibbs para o processo de nucleação de um núcleo secundário (unidade no SI: J)
ΔG_D	Barreira energética para a difusão (unidade no SI: J)
ΔG_r	Varição da energia livre de Gibbs em função do raio do embrião/núcleo cristalino (unidade no SI: J)
ΔG_V	Varição da energia livre de Gibbs por unidade de volume para o processo de cristalização (unidade no SI: J/m ³)
ΔH_m	Entalpia de fusão (unidade no SI: J/mol)
ΔS_m	Entropia de fusão (unidade no SI: J/mol.K)
ΔT_i	Varição da temperatura da interface líquido–cristal durante a cristalização (unidade no SI: K)
ϵ	Coeficiente de extinção (unidade no SI: m ³ /mol)
Γ	Função gama (generalização da função fatorial)
η	Viscosidade de equilíbrio (unidade no SI: Pa s)
η_a	Viscosidade (unidade no SI: Pa s)

η_χ	Parâmetro do modelo de Frenkel generalizado (unidade no SI: Pa s)
η_i	Viscosidade isoestrutural (unidade no SI: Pa s)
η_∞	Viscosidade assintótica para quando a temperatura tende ao infinito (unidade no SI: Pa s)
λ	Distância média de salto (unidade no SI: m)
ν_0	Frequência de vibração de uma partícula dentro de sua posição (unidade no SI: s ⁻¹)
ϕ	Parâmetro de relaxação
π	Constante matemática referente a razão entre a circunferência e o diâmetro de um círculo, vale 3,141
Ψ	Tom de cinza médio obtido em análise de imagem
σ	Energia superficial da interface líquido–cristal (unidade no SI: J/m ²)
σ_{cm}	Energia superficial da interface líquido–embrião (unidade no SI: J/m ²)
σ_e	Dispersão das barreiras energéticas para difusão (unidade no SI: J/mol)
τ	Tempo médio de relaxação (unidade no SI: s)
θ	Parâmetro do modelo AG de viscosidade (unidade no SI: K)

1 INTRODUÇÃO

Vidros são materiais não-cristalinos que possuem estrutura atômica semelhante à de um líquido.

Os vidros *não* estão em equilíbrio termodinâmico* [1]: é apenas uma questão de tempo† até que sua estrutura se rearranje e chegue ao estado de equilíbrio metaestável de um *líquido super-resfriado*. Este fenômeno onde o vidro busca uma situação de equilíbrio é conhecido como *relaxação* e pode envolver a movimentação cooperativa‡ ou isolada§ de átomos ou moléculas.

Com o passar do tempo, tanto vidros quanto líquidos super-resfriados podem sofrer uma transformação de fase onde o arranjo atômico deixa de ser desordenado e passa a ser periódico. Este fenômeno é chamado de *cristalização*. A cinética de cristalização é classicamente dividida em duas etapas: a formação de embriões cristalinos estáveis, chamada de *nucleação*, e o posterior desenvolvimento dos mesmos resultando em aumento de seu volume, denominado de *crescimento de cristais*.

Materiais vítreos possuem uma faixa de *temperatura de transição vítrea* (T_g) e se comportam como líquidos super-resfriados quando aquecidos acima da mesma. Isto significa que o tempo de relaxação de sua estrutura passa a ser menor que o tempo de observação. Acima de T_g o material apresenta uma resposta viscosa mensurável (em escala de tempo laboratorial) quando solicitado mecanicamente. Existem diversos modelos para descrever o comportamento viscoso de vidros, líquidos e líquidos super-resfriados disponíveis na literatura [2–10], que são de grande interesse científico e tecnológico.

O objetivo deste trabalho foi estudar os processos cinéticos de cristalização, relaxação e escoamento viscoso em dois vidros com diferentes composições. As seguintes perguntas foram respondidas com sucesso: qual modelo de viscosidade melhor descreve os dados experimentais? Qual modelo de viscosidade melhor descreve a cinética de relaxação estrutural abaixo de T_g ? A cinética de cristalização, que compreende nucleação e crescimento de cristais, pode ser satisfatoriamente correlacionada com a cinética de escoamento viscoso?

As respostas para as perguntas acima forneceram embasamento suficiente

* Isto quer dizer que a energia livre de Gibbs de um material vítreo pode mudar mesmo mantendo temperatura, pressão e número de partículas constantes.

† Obviamente, a quantidade de tempo necessária é dependente da quantidade de energia cinética que os átomos têm disponível.

‡ Referente a átomos e moléculas pertencentes a estrutura vítrea.

§ Íons fracamente ligados a estrutura vítrea, por exemplo.

para testar a proposta de resolução do *paradoxo de Kauzmann** sugerida pelo próprio Walter Kauzmann em 1948: segundo ele, um material vítreo mantido na temperatura de Kauzmann deve se cristalizar totalmente antes de atingir o equilíbrio metaestável de líquido super-resfriado.

O presente estudo foi realizado com vidros de diopsídio ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) e diborato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) por apresentarem cristais com mesma composição da matriz não-cristalina†. Mediu-se diversas propriedades de interesse para um *mesmo lote* destes vidros, resultando em um conjunto de dados bastante conciso. Em especial, foram realizadas medidas da cinética de cristalização‡ nas cercanias de T_g e da cinética de relaxação estrutural em uma temperatura 52 K abaixo de T_g §.

Este estudo é relevante por ser um teste refinado dos modelos de cristalização, escoamento viscoso e relaxação em materiais vítreos e líquidos super-resfriados. Os resultados obtidos neste trabalho avançam no entendimento da ciência dos materiais vítreos e encontram aplicações tecnológicas no desenvolvimento de novos materiais vitrocerâmicos, no recozimento de peças vítreas e no estudo de formação de materiais vítreos.

* O paradoxo de Kauzmann é uma situação paradoxal obtida por extrapolação de dados termodinâmicos. Ela será apresentada na Seção 2.6 na página 34.

† Característica importante em estudos de cristalização controlada. Estes tipos de materiais são também conhecidos como “vidros estequiométricos”.

‡ Nucleação volumétrica de cristais foi observada e quantificada apenas para o diborato de lítio. Esta tese apresenta os primeiros resultados experimentais reportados para nucleação de cristais obtida pela técnica do tempo de nascimento de cristais. Mais informações na Subseção 4.3.3 na página 53.

§ Relaxação estrutural foi quantificada apenas para o diopsídio. A rápida cristalização superficial do diborato de lítio impediu a realização destas medidas para este material.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais vítreos

2.1.1 O estado vítreo

As substâncias podem ser classicamente divididas em três grupos quando analisadas de um ponto de vista “cinético–molecular” [1]: gases, líquidos e sólidos. Esta divisão leva em consideração o arranjo espacial e a mobilidade das partículas* presentes.

Gases, em geral, possuem densidade menor do que líquidos e sólidos. Suas partículas se movimentam com grande independência umas das outras e percorrem distâncias muito maiores que seus próprios tamanhos. O tempo total que dura uma interação entre duas partículas (como uma colisão, por exemplo) é muito menor que o tempo em que elas se movem livremente dentro do recipiente em que estão contidas. Finalmente, gases são compressíveis, isto é: uma redução do seu volume é observada junto com um aumento na pressão.

Líquidos possuem densidade maior que gases. A coesão entre suas partículas impede um movimento completamente independente das mesmas. A compressibilidade de líquidos é muito menor do que de gases, sendo que alguns líquidos são simplesmente incompressíveis. Frenkel [11] sugeriu uma aproximação para líquidos da seguinte forma: as partículas estão constantemente oscilando ao redor de uma posição média temporária, que muda sua localização após um tempo médio τ_R . A distância média entre duas posições é da ordem de grandeza do tamanho das partículas. Cada movimentação de partículas para uma nova posição requer uma reconfiguração das partículas de sua vizinhança. Desta visão simplificada, observa-se que partículas líquidas possuem alta mobilidade e apresentam cooperatividade local, culminando em uma propriedade de bastante interesse neste trabalho: líquidos apresentam escoamento viscoso (mais sobre este tema será apresentado na Seção 2.3 na página 21).

Sólidos apresentam partículas que, assim como líquidos, oscilam ao redor de uma posição média. Esta posição, no entanto, é praticamente constante ao longo do tempo. Como resultado, sólidos possuem forma e volume bem definidos e estáveis†, o que faz com que não apresentem escoamento viscoso. Além de

* Partículas, neste caso, referem-se a átomos, moléculas ou íons, dependendo da substância.

† Mudanças volumétricas em sólidos só ocorrem com a aplicação de uma força.

ordem de curto alcance, sólidos apresentam periodicidade atômica de longo alcance.

Esta divisão clássica é bastante útil, mas rígida demais para classificar os materiais vítreos. Da mesma forma que elétrons podem se comportar como partículas ou como ondas, vidros podem se comportar tanto como sólidos quanto como líquidos:

- Vidros não apresentam ordem atômica de longo alcance e escoam de forma viscosa. Se tempo e energia cinética suficientes forem fornecidos a um material vítreo, a posição média temporária de seus átomos irá mudar, resultando em reconfigurações estruturais locais. Sob esta ótica, vidros se comportam como *líquidos*.
- Vidros possuem forma e volume bem definidos que podem ser alterados com aplicação de força. Observações da ordem de tempo laboratorial podem não ser suficientes para que uma mudança da posição média de cada partícula presente em um vidro seja notada. Assim, vidros se comportam como *sólidos*.

Apesar da classificação controversa dos materiais vítreos, existe uma característica importantíssima que pode ser utilizada para diferenciá-los: eles estão *fora do equilíbrio termodinâmico*. Isto significa que sua energia livre de Gibbs varia ao longo do tempo, mesmo mantendo-se temperatura, pressão e número de partículas constantes. Nesta ótica, vidros são considerados um estado não-clássico da matéria.

2.1.2 Transição vítrea

Uma definição bastante aceita de materiais vítreos diz que são “materiais não-cristalinos que apresentam temperatura de transição vítrea” [12]. O intervalo de temperaturas da transição vítrea – cujo símbolo é T_g – é onde ocorre mudança na ergodicidade do material. Isto é, quebra ou recuperação de uma situação de equilíbrio dentro de uma certa escala de tempo, chamada de “tempo de observação”.

Uma forma de ilustrar o conceito é imaginando um líquido em equilíbrio (isto é, acima da temperatura de fusão T_m) que passa por um resfriamento em um ensaio dinâmico de análise térmica. Por hora, admite-se que este líquido não tem tendência de se cristalizar e que a taxa de resfriamento imposta pelo ensaio é passível de ser realizada em um equipamento real de laboratório. O que ocorre?

Ao ser resfriado abaixo de T_m , este líquido atinge o estado metaestável de líquido super-resfriado (lembrando que ele não possui tendência de se cristalizar). Neste estado ele ainda se comporta como líquido para todos os efeitos, mas sua viscosidade aumenta bastante com a redução da temperatura. Em algum momento, a viscosidade deste líquido super-resfriado passa a ser tão grande que qualquer rearranjo atômico demora um tempo comparável ao “tempo de observação”. Neste momento, o material está na faixa de T_g . Resfriando-o ainda mais, ocorrerá a perda do equilíbrio metaestável e o material resultante é um vidro. A Figura 2.1 mostra esquematicamente o comportamento do volume molar em função da temperatura para a situação descrita acima.

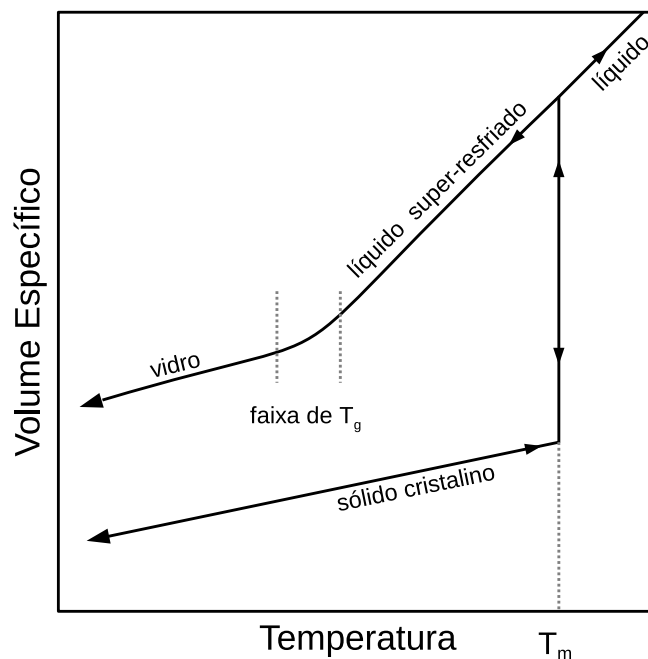


Figura 2.1: Diagrama ilustrando o comportamento do volume específico em função da temperatura para um vidro, sólido cristalino, líquido e líquido super-resfriados hipotéticos.

É importante clarificar que durante a transição vítrea não ocorre transformação de fases. Outro ponto importante é que a transição vítrea não é uma transição termodinâmica de segunda ordem*, mas sim uma transição cinética. Isto quer dizer que a faixa onde a transição vítrea ocorre é *dependente* da taxa de variação da temperatura imposta ao material.

* Transição termodinâmica de segunda ordem ocorre quando há uma descontinuidade na segunda derivada do potencial químico. Se a pressão for mantida constante, uma transição termodinâmica de segunda ordem ocorre a uma temperatura específica que não depende da taxa de aquecimento ou resfriamento. A temperatura de Curie é um exemplo de transição termodinâmica de segunda ordem.

Apesar da transição vítrea ocorrer em um intervalo de temperaturas, a maneira convencional de ser reportada na literatura é na forma de um único valor. Isto gera discrepâncias entre valores reportados por diversos autores. A Figura 2.2 mostra uma curva esquemática de análise térmica diferencial e três maneiras diferentes de se obter os valores de T_g : *onset*, *endpoint* e ponto de inflexão. Uma forma de padronizar os valores de T_g é utilizando a $T_{g,12}$ que é definida como “a temperatura para a qual a viscosidade do material é 10^{12} Pa s”.

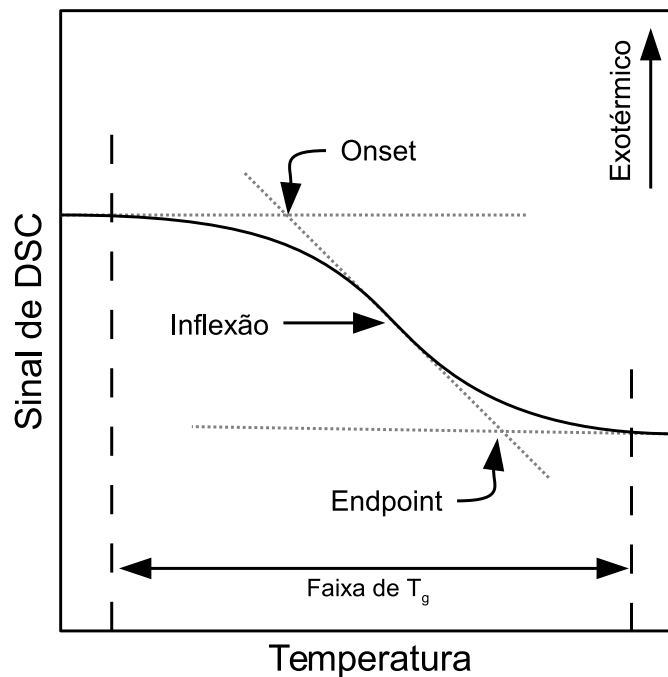


Figura 2.2: Representação esquemática do comportamento térmico habitual de materiais vítreos na região de T_g durante ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O gráfico mostra três formas de se obter o valor de T_g , bem como a faixa onde ocorre a transição vítrea.

Por fim, materiais vítreos e materiais amorfos são ambos exemplos de materiais não-cristalinos. No entanto, são diferentes entre si, pois materiais amorfos não possuem ordem atômica de curto alcance e não apresentam o fenômeno de transição vítrea [13].

2.1.3 Obtenção de materiais vítreos

Teoricamente, qualquer material levado à fase líquida pode ser vitrificado, basta que este seja resfriado a uma taxa suficientemente alta que evite sua cristalização [14]. Há uma grande distinção entre a facilidade com que isso pode ser feito de material para material:

- Certos materiais requerem uma taxa de resfriamento baixa para vitrificarem. Para fins práticos, uma taxa de resfriamento baixa significa que não é necessário remover calor do líquido a uma taxa maior que a de resfriamento livre*. Estes materiais são chamados de *bons formadores de vidro* e B_2O_3 é um exemplo deste grupo.
- Quando é necessário remover calor forçadamente do material, ele deixa de ser um bom formador de vidro. Dentro desta categoria existem dois grandes tipos:
 - *Formadores de vidro*: os vidros que podem ser formados via *splat cooling*, técnica que consiste em prensar o material líquido entre duas placas metálicas para retirar calor rapidamente.
 - *Maus formadores de vidro*: vidros que necessitam de técnicas de remoção de calor mais eficientes que via *splat cooling*. Água é um exemplo deste tipo de formadores.

Existem outras técnicas para obtenção de materiais vítreos como sol-gel [15,16], por exemplo. Elas não estão no escopo deste trabalho.

2.1.4 Estrutura vítrea

Vidros apresentam ordem atômica de curto alcance, mas não de longo. A Figura 2.3 mostra duas estruturas lado a lado para comparação: uma cristalina e uma não-cristalina típica de materiais vítreos. A estrutura de materiais vítreos inorgânicos é frequentemente formada por quatro *elementos estruturais* distintos como ilustrado na Figura 2.3b, são eles:

- **Formador da rede**: são átomos que participam da rede vítrea formando cadeias. Em geral são átomos de silício, boro ou fósforo. É a rede vítrea que contribui para um grande aumento da viscosidade com a redução da temperatura.
- **Oxigênio ponteante**: são oxigênios que estão ligados a dois elementos formadores de rede. Sigla: BO (do inglês: *bridging oxygen*).
- **Oxigênio não-ponteante**: são oxigênios que estão ligados a um formador de rede e a um modificador de rede. Apesar de fazer parte da rede vítrea, eles não dão continuidade à mesma. Sigla: NBO (do inglês: *non-bridging oxygen*).

* Isto é, o líquido é removido do forno e mantido em repouso à temperatura ambiente.

- **Modificador da rede:** são elementos que não fazem parte da rede vítrea e estão necessariamente conectados a oxigênios não-ponteantes. Em geral, a adição de modificadores de rede reduz a viscosidade do material por promover quebra da rede. Exemplos de elementos considerados modificadores de rede: cálcio, magnésio, lítio, bário, sódio e chumbo.

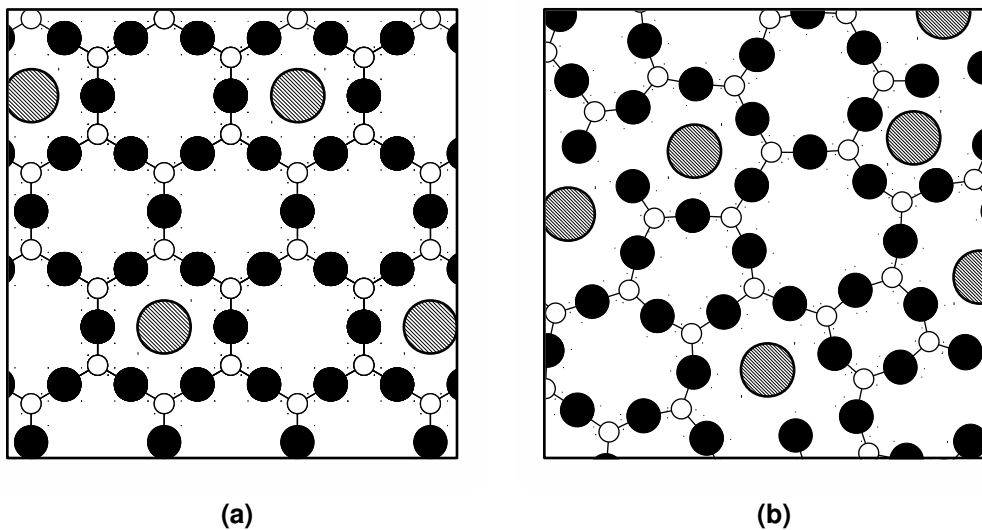


Figura 2.3: Projeção esquemática em duas dimensões de estruturas de **(a)** materiais cristalinos e **(b)** materiais não cristalinos, como líquidos, líquidos super-resfriados e vidros. As esferas representam átomos e as linhas, ligações químicas. Os átomos brancos representam formadores de rede, os átomos negros representam o oxigênio e os átomos hachurados representam modificadores de rede. O tamanho dos átomos e das ligações químicas representadas é meramente ilustrativo.

A estrutura de materiais vítreos depende da sua história térmica, por exemplo: vidros de mesma composição que foram confeccionados via resfriamento da fase líquida possuem diferentes estruturas se foram resfriados com taxas de resfriamento diferentes.

Processos cinéticos que ocorrem em materiais vítreos*, ou em líquidos super-resfriados, envolvem a movimentação da estrutura não-cristalina. Considera-se que estes processos ocorrem por deslocamentos ou rotações de *unidades estruturais*, sendo que estas podem ser compostas de um átomo isolado ou um conjunto de átomos. Estas entidades que se difundem são desconhecidas e podem ser diferentes para diferentes processos cinéticos. Espera-se que as unidades estruturais que controlam processos cinéticos altamente cooperativos

* Como cristalização, relaxação e escoamento viscoso, por exemplo.

(como o escoamento viscoso, por exemplo) contenham átomos formadores de rede e oxigênios ponteantes.

2.1.5 Temperatura fictícia

Temperatura fictícia – cujo símbolo é T_f – foi introduzida por Tool e Eicitlin [17] em 1931 como parâmetro estrutural para explicar as diferenças observadas entre medidas de C_p para materiais vítreos com diferentes histórias térmicas.

A ideia fundamental desta temperatura é fornecer um parâmetro que esteja relacionado com o momento exato em que a estrutura de líquido super-resfriado congelou. A definição de T_f é: “temperatura na qual o vidro deve ser aquecido para que a sua *estrutura atual* esteja em equilíbrio”. Por exemplo, se um vidro hipotético possui uma T_f de 500 K, isto quer dizer que se ele for aquecido até esta temperatura a sua estrutura já estará em equilíbrio metaestável de líquido super-resfriado, sem a necessidade de nenhuma reorganização atômica.

A transição vítrea e a temperatura fictícia possuem definições próximas, mas não iguais. A primeira representa uma faixa de temperaturas onde o equilíbrio é atingido em tempo da mesma ordem de grandeza do tempo de observação. A segunda é uma medida indireta da estrutura do material vítreo. Mesmo assim, as duas podem ser relacionadas em certas aplicações*.

Vidros de mesma composição, porém com diferentes temperaturas fictícias, podem apresentar diferentes propriedades estruturais e termodinâmicas, como por exemplo: densidade, volume molar, índice de refração e calor específico.

2.2 Cristalização

Cristalização é uma transformação de fase onde um arranjo desordenado de partículas[†] se reorganiza em um arranjo periódico, denominado cristal. A força motriz para a cristalização é a redução da energia livre de Gibbs, que é maior em vidros e líquidos super-resfriados, em comparação com sólidos cristalinos abaixo de T_m . O estudo da cinética de cristalização é classicamente dividido em dois processos fenomenológicos: a origem de uma região cristalina termodinamicamente

* Para certos fins práticos, como medidas de propriedades termoquímicas, o valor de T_f é considerado como sendo o valor de T_g obtido durante o resfriamento do material [18].

† Novamente, o termo “partículas” pode se referir a átomos, moléculas ou íons, dependendo do material. Este termo tem o mesmo sentido que “unidades estruturais” no contexto de cristalização. Tais unidades são *a priori* desconhecidas. É sugerido na literatura [19] que estas unidades sejam tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{-4}$ para vidros silicatos.

estável, denominada *nucleação de cristais*, e o posterior desenvolvimento desta região, aumentando seu volume, conhecido como *crescimento de cristais*.

Um material vítreo cuja cristalização resulta em uma microestrutura ou distribuição regular de cristais é denominado de vitrocerâmico. A possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas com porosidade próxima ou igual a zero e do controle de suas propriedades mecânicas, óticas, térmicas e elétricas (dentro de certos limites) são características de grande interesse tecnológico destes materiais. Combinada a estas vantagens está a rota de produção, que pode ser a mesma já utilizada para confecção de materiais vítreos tradicionais, bastando acrescentar um tratamento térmico pós-conformação [20], ou a sinterização com cristalização concorrente [21], semelhante ao processo tradicional de conformação de pós cerâmicos.

2.2.1 Força motriz para a cristalização

A Figura 2.4 mostra de forma esquemática o processo de cristalização junto com alguns parâmetros de grande importância: a redução de energia livre por unidade de volume ΔG_V para o processo de cristalização, a barreira energética para a difusão ΔG_D , a distância média de salto λ para que uma partícula deixe de pertencer à fase líquida e passe a pertencer à fase cristalina, e os valores da energia livre de Gibbs das fases vítrea, líquida e cristalina: G_v , G_l e G_c , respectivamente.

A variação ΔG de energia livre por mol para cristalização está relacionada com ΔG_V pela Equação (2.1) e pode ser calculada através da Equação (2.2). Na ausência de dados de calor específico para as fases líquida e cristalina, ΔG pode ser estimado pelas equações de Turnbull (Equação (2.4)) ou de Hoffman (Equação (2.5)) [22–24]. Estas estimativas são consideradas os limites superior e inferior, respectivamente, para os valores de ΔG [25]. Em sua dedução, as equações de Turnbull e de Hoffman assumem um valor igual a zero e igual a uma constante, respectivamente, para o parâmetro ΔC_p .

$$\Delta G_V(T) = \frac{\Delta G(T)}{V_m(T)} \quad (2.1)$$

$$\Delta G(T) = \Delta H_m \left(\frac{T}{T_m} - 1 \right) + \int_T^{T_m} \Delta C_p(T) dT - T \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad (2.2)$$

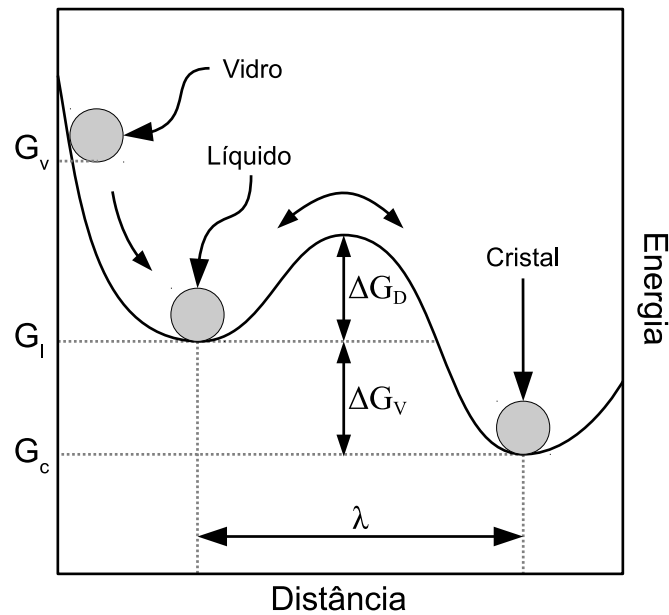


Figura 2.4: Representação esquemática da variação da energia livre em função da distância para o processo de cristalização em uma temperatura $T < T_m$. Cada unidade estrutural percorre em média uma distância λ para deixar de fazer parte do líquido e se acoplar ao cristal.

$$\Delta C_p(T) = C_{p,l}(T) - C_{p,c}(T) \quad (2.3)$$

$$\Delta G(T) = \Delta H_m \left(\frac{T}{T_m} - 1 \right) \quad (2.4)$$

$$\Delta G(T) = \Delta H_m \left(\frac{T}{T_m} - 1 \right) \frac{T}{T_m} \quad (2.5)$$

Onde V_m é o volume molar do material, ΔH_m é a entalpia de fusão, T_m é a temperatura de fusão, $C_{p,l}$ é o calor específico da fase líquida, $C_{p,c}$ é o calor específico da fase cristalina, e T é a temperatura absoluta.

Neste trabalho, um valor negativo de ΔG significa *redução* na energia livre de Gibbs. Abaixo de T_m , a fase cristalina é mais estável que a fase líquida, logo o valor de ΔG para a cristalização é negativo. Muita atenção deve ser tomada quando as equações deste trabalho forem comparadas com trabalhos que consideram que a variação da energia livre de Gibbs para a cristalização é positiva.

2.2.2 Nucleação de cristais

A Teoria Clássica da Nucleação (CNT, *Classical Nucleation Theory*) fornece a base teórica para compreender o surgimento de cristais em materiais não-cristalinos, que pode ocorrer preferencialmente em algumas regiões (denominada nucleação *heterogênea*) ou aleatoriamente ao longo de toda amostra (nucleação *homogênea*) [25]. Apenas a teoria para nucleação homogênea será abordada neste trabalho.

Formação de um núcleo

A constante vibração dos átomos da rede pode resultar em arranjos cristalinos momentâneos (contendo algumas células unitárias intercaladas entre si), chamados de embriões. A formação destes embriões está intimamente ligada a um balanço entre área e volume. Considerando estes embriões como sendo esféricos e isotrópicos [24], é possível estimar a variação da energia livre ΔG_r para criação de um embrião em função do raio r e da temperatura T :

$$\Delta G_r(r, T) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V(T) + 4\pi r^2 \sigma_{cm}(T) \quad (2.6)$$

Onde σ_{cm} é a energia superficial da interface líquido–embrião.

O comportamento da energia do sistema descrito pela Equação (2.6) está ilustrado na Figura 2.5. Existe um raio crítico r^* , Equação (2.7), onde se observa um ponto de máximo da função. O embrião formado passa a ser termodinamicamente estável se atingir um tamanho infinitesimalmente maior que r^* , quando finalmente qualquer aumento no volume leva a um abaixamento na energia livre de Gibbs. A partir deste momento ele é considerado um núcleo cristalino estável e está apto a dar continuidade ao processo de cristalização (fenômeno de crescimento de cristais, ver Subseção 2.2.3 na página 15). Embriões que não atingirem o raio crítico (termodinamicamente instáveis) podem ser dissolvidos na matriz não-cristalina.

$$\left. \frac{\partial \Delta G_r(r, T)}{\partial r} \right|_{r=r^*} = 0 \iff r^*(T) = -\frac{2\sigma_{cm}(T)}{\Delta G_V(T)} \quad (2.7)$$

Associado ao raio crítico, existe uma barreira energética ΔG^* para a criação de um embrião esférico com raio igual a r^* , como mostra a Equação (2.8).

$$\Delta G_r(r^*(T), T) \equiv \Delta G^*(T) = \frac{16\pi\sigma_{cm}^3(T)}{3\Delta G_V^2(T)} \quad (2.8)$$

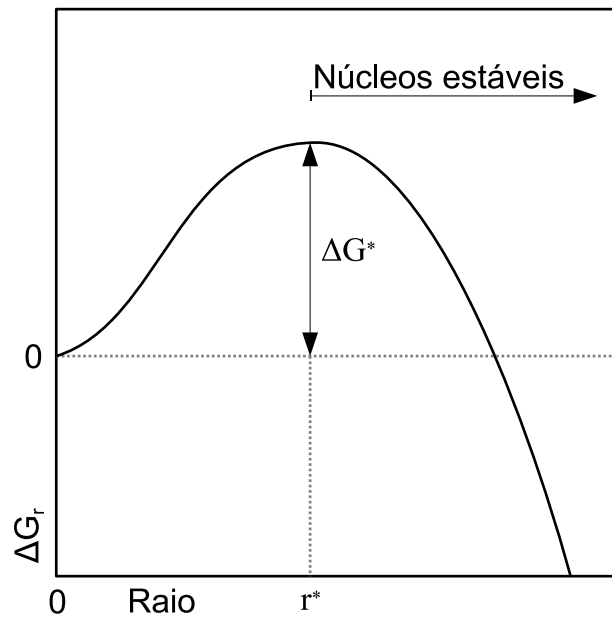


Figura 2.5: Representação esquemática da energia livre em função do raio do embrião/núcleo cristalino para uma temperatura $T < T_m$. r^* é o raio crítico a partir do qual o embrião cristalino passa a ser um núcleo estável.

Taxa de nucleação de cristais

A taxa I de nucleação de cristais é definida como “o número de núcleos cristalinos estáveis formados por unidade de volume por unidade de tempo”. A Equação (2.9) é a representação matemática desta definição.

$$I(t, T) = \frac{\partial N_{r>r^*}(t, T)}{\partial t} \quad (2.9)$$

Onde $N_{r>r^*}$ é o número de núcleos estáveis (isto é, que apresentam $r > r^*$) por unidade de volume, e t é o tempo.

A variação de $N_{r>r^*}$ com o tempo está exemplificada na Figura 2.6 para uma situação isotérmica onde $T = T_1$. Para um tempo $t \gg t_{ind}$ observa-se que a taxa de nucleação tende para um valor independente do tempo, isto é $I(t, T_1) \rightarrow I_{st}(T_1)$. t_{ind} é chamado de tempo de indução e graficamente é obtido pela extrapolação da reta assíntota de $N_{r>r^*}$ até atingir $y = 0$, como ilustrado na Figura 2.6.

A taxa I_{st} de nucleação homogênea de cristais para o estado estacionário (isto é, independente do tempo) para o modelo CNT é dada pela Equação (2.10) [24]. Vários trabalhos sugerem que o modelo CNT é bom o suficiente para descrever a dependência com a temperatura dos dados experimentais, mas falha em descrever a ordem de grandeza dos mesmos [22, 25–28]. Modificações no parâmetro σ_{cm}

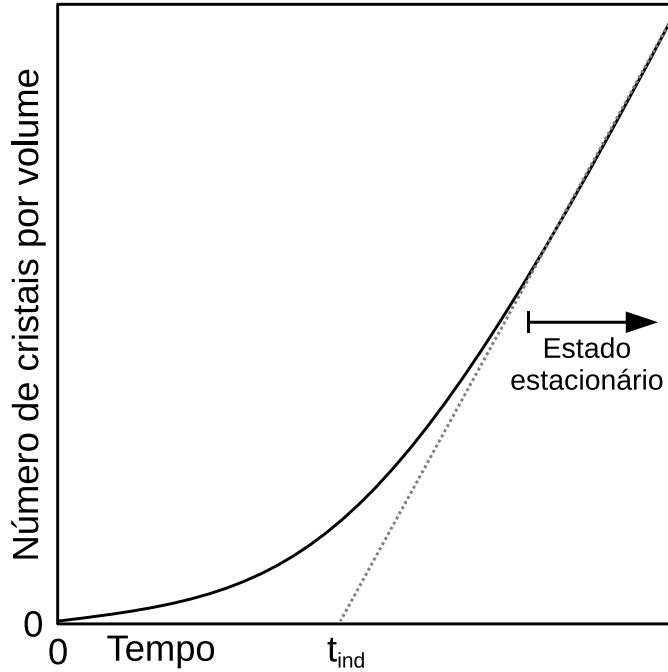


Figura 2.6: Representação esquemática do comportamento de nucleação para um tratamento isotérmico a uma temperatura $T_1 < T_m$ qualquer. A taxa de nucleação é constante apenas quando o estado estacionário é atingido.

são comumente empregadas [29–32] para minimizar a discrepância observada na ordem de grandeza, mas isto pode piorar a descrição da dependência com a temperatura.

$$I_{st}(T) = \frac{2N_V(T) D_I(T)}{\lambda(T)} \left(\frac{\sigma_{cm}(T)}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{16\pi\sigma_{cm}^3(T)}{3kT\Delta G_V^2(T)} \right) \quad (2.10)$$

Onde k é a constante de Boltzmann, N_V é o número de unidades estruturais por unidade de volume (ver Subseção 4.6 na página 60), e D_I é o coeficiente de difusão efetivo para a nucleação.

Finalmente, a formulação de Collins–Kashchiev [33, 34] para a taxa de nucleação I é apresentada na Equação (2.11). Integrando-a em função do tempo, obtém-se a Equação (2.12) que fornece valores para o número de núcleos $N_{r>r^*}$ em função do tempo e da temperatura.

$$I(T, t) = I_{st}(T) \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2 t}{6t_{ind}(T)} \right) \right] \quad (2.11)$$

$$N_{r>r^*}(T, t) = I_{st}(T) t_{ind}(T) \left[\frac{t}{t_{ind}(T)} - 1 - \frac{12}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 t}{6 t_{ind}(T)}\right) \right] \quad (2.12)$$

Para tempos muito grandes ($t \gg t_{ind}$), a Equação (2.13) fornece uma boa aproximação para $N_{r>r^*}$. Já para tempos tendendo a zero, $N_{r>r^*}$ tende a zero também (Equação (2.14)).

$$t \gg t_{ind} \Rightarrow N_{r>r^*}(T, t) = I_{st}(T) (t - t_{ind}(T)) \quad (2.13)$$

$$t \rightarrow 0 \Rightarrow N_{r>r^*} \rightarrow 0 \quad (2.14)$$

Vidros confeccionados através da rota de fusão e posterior resfriamento estão sujeitos a desenvolverem núcleos estáveis durante este processo, denominados de *núcleos atérmicos*. A quantidade final destes núcleos depende, geralmente de forma inversamente proporcional, da taxa de resfriamento imposta. A formulação de Collins–Kashchiev não leva em consideração o número de núcleos atérmicos.

2.2.3 Crescimento de cristais

Após o desenvolvimento de um núcleo estável, há uma redução da energia do sistema com o aumento do seu volume, como pode ser observado na Figura 2.5. Este fenômeno é conhecido como *crescimento de cristais* e quando executado de forma controlada, em conjunto com a nucleação, é a chave do processamento e desenvolvimento de materiais vitrocerâmicos [20].

A teoria clássica de crescimento de cristais [35, 36] fornece três modelos gerais para descrever este fenômeno: crescimento normal, por discordâncias em hélice e por nucleação superficial secundária. Estes modelos diferem entre si na forma como a interface entre o cristal e a fase líquida é considerada.

Crescimento normal de cristais

Para o *modelo de crescimento normal de cristais*, a interface líquido–cristal é considerada irregular na escala atômica, não havendo sítios preferenciais nesta interface para que as partículas se acoplem ou se retirem do cristal. A Equação (2.15) mostra a formulação matemática deste modelo.

$$U(T) = \frac{D_U(T)}{\lambda(T)} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right] \quad (2.15)$$

Onde U é a taxa de crescimento de cristais, D_U é o coeficiente de difusão efetivo para o crescimento de cristais, e R é a constante universal dos gases.

A Figura 2.7 esquematiza a forma como o modelo trata o crescimento de cristais.

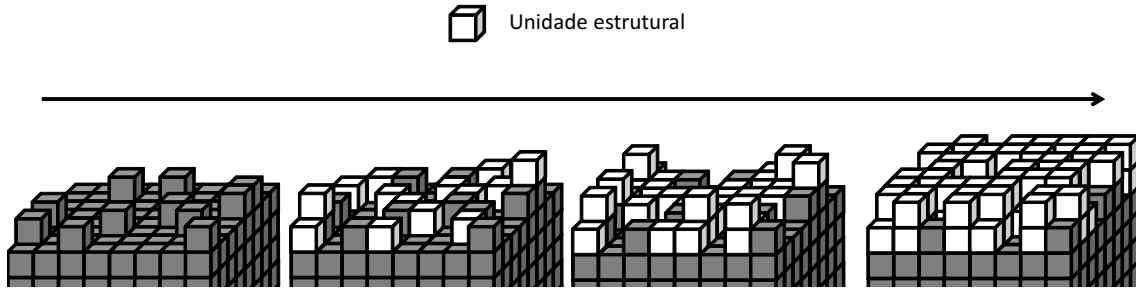


Figura 2.7: Representação esquemática do crescimento normal de cristais. A interface líquido–cristal é irregular em escala atômica e o crescimento não ocorre em sítios preferenciais.

Crescimento de cristais por discordâncias em hélice

De acordo com o *modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice** a interface líquido–cristal é lisa, mas imperfeita em escala atômica. Os sítios disponíveis para acoplar ou desacoplar as partículas são as imperfeições na forma de discordâncias em hélice. A formulação matemática, Equação (2.16) [24], para esse tipo de crescimento é muito semelhante à do crescimento normal de cristais, sendo corrigida por um fator f .

$$U(T) = f(T) \frac{D_U(T)}{\lambda(T)} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right] \quad (2.16)$$

Onde f é a fração de sítios disponíveis para acoplar e desacoplar as partículas. Esta fração pode ter valores entre 0 e 1, inclusive. O caso em que $f = 1$ é o descrito pelo modelo de crescimento normal de cristais. Já se $f = 0$, o crescimento deve ocorrer por nucleação superficial secundária, como será descrito a seguir. A Equação (2.17) mostra um modelo para f disponível na literatura [19].

$$f(T) = -\frac{\lambda(T) \Delta G_V(T)}{4\pi\sigma(T)} \quad (2.17)$$

* Também conhecido como *crescimento de cristais em espiral*.

Onde σ é a energia interfacial da superfície líquido–cristal*.

A Figura 2.8 esquematiza a linha de discordância em hélice e a forma como as unidades estruturais são acopladas no cristal.

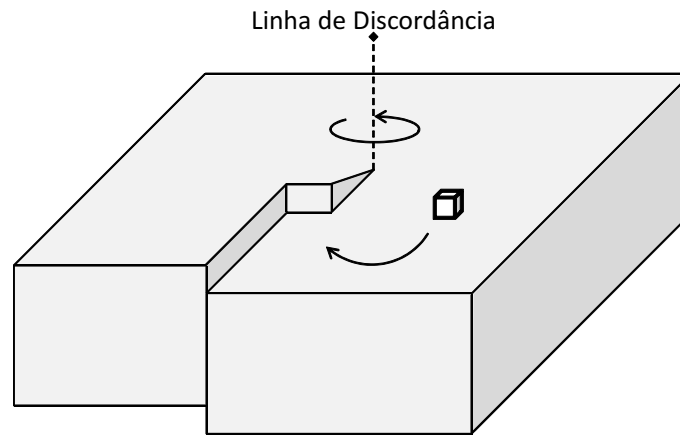


Figura 2.8: Representação esquemática do crescimento de cristais por discordâncias em hélice. A interface líquido–cristal é lisa em escala atômica, mas contém defeitos em forma de discordâncias em hélice.

Crescimento de cristais por nucleação superficial secundária

O *crescimento de cristais por nucleação superficial secundária*[†] prevê que a interface líquido–cristal é lisa e perfeita em escala atômica, e que o crescimento se dá por nucleação de um núcleo bidimensional na interface líquido–cristal, e posterior crescimento no sentido de preencher toda a superfície do cristal. Este núcleo formado na interface é denominado de *núcleo secundário*. A Equação (2.18) mostra a formulação deste modelo [24].

$$U(T) = \frac{C(T) D_U(T)}{\lambda^2(T)} \exp\left(\frac{B(T)}{kT}\right) \quad (2.18)$$

Onde C e B são parâmetros que dependem da taxa de nucleação do núcleo secundário.

Se a taxa de nucleação do núcleo secundário é relativamente *baixa*, permitindo que o núcleo secundário cresça bastante antes que surja um outro núcleo secundário, então se tem a generalidade do tipo *camada-por-camada*. Como o próprio nome sugere, o crescimento do cristal se dá por camadas: um núcleo secundário

* A energia interfacial σ não é necessariamente igual a σ_{cm} . Isto pode ocorrer principalmente devido ao embrião ter uma composição diferente do cristal estequiométrico [37] e/ou da variação de σ_{cm} em função do raio do cristal.

† Também conhecido como *crescimento de cristais em 2D*.

surge, ele cresce preenchendo a superfície do cristal, e somente após um tempo é que outro núcleo secundário surge e o ciclo se repete.

Para esta generalidade, os parâmetros C e B são dados pelas Equações (2.19) e (2.20), e a Equação (2.21) é a formulação final desta generalidade. A Figura 2.9 ilustra esta situação. Esta generalidade também é conhecida como *crescimento de cristais por nucleação superficial secundária com cristais pequenos** [35, 36].

$$B(T) = \frac{\pi\lambda(T)\sigma^2(T)}{\Delta G_V(T)} \quad (2.19)$$

$$C(T) = \lambda(T) N_S(T) A_0(T) \quad (2.20)$$

$$U(T) = \frac{N_S(T) A_0(T) D_U(T)}{\lambda(T)} \exp\left(\frac{\pi\lambda(T)\sigma^2(T)}{kT\Delta G_V(T)}\right) \quad (2.21)$$

Onde N_S é o número de unidades estruturais por unidade de área (ver Subseção 4.6 na página 60), e A_0 é a área crítica para formar um núcleo secundário (ver Subseção 5.5.2 na página 113).

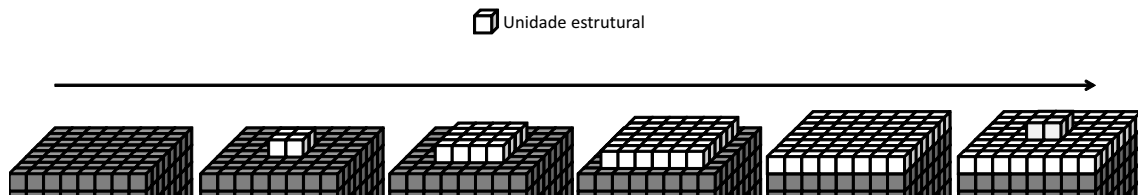


Figura 2.9: Representação esquemática da generalidade tipo camada-por-camada do crescimento de cristais por nucleação superficial secundária.

Se a taxa de nucleação do núcleo secundário é relativamente *alta*, então um núcleo secundário cresce pouco antes que outro surja, como mostra a Figura 2.10. Esta é a generalidade do tipo *polinúcleos*. Os parâmetros B e C são determinados pelas Equações (2.22) e (2.23), respectivamente, e a Equação (2.24) mostra a formulação final desta generalidade. Este caso também é conhecido como *crescimento de cristais por nucleação superficial secundária com cristais grandes* [35, 36].


$$B(T) = \frac{\pi\lambda(T)\sigma^2(T)}{3\Delta G_V(T)} \quad (2.22)$$

* Este nome vem do fato de que o núcleo secundário ocupa uma área “pequena” em relação a área do cristal bidimensional no qual ele nucleou.

$$C(T) = \frac{1}{\Gamma(4/3)} \sqrt[3]{\frac{\pi N_S(T) \lambda^5(T)}{3}} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right]^{2/3} \quad (2.23)$$

$$U(T) = \frac{D_U(T)}{\Gamma(4/3)} \sqrt[3]{\frac{\pi N_S(T)}{3\lambda(T)}} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right]^{2/3} \exp\left(-\frac{\pi\lambda(T)\sigma^2(T)}{3kT\Delta G_V(T)}\right) \quad (2.24)$$

Onde Γ é a função gama*.

 Unidade estrutural

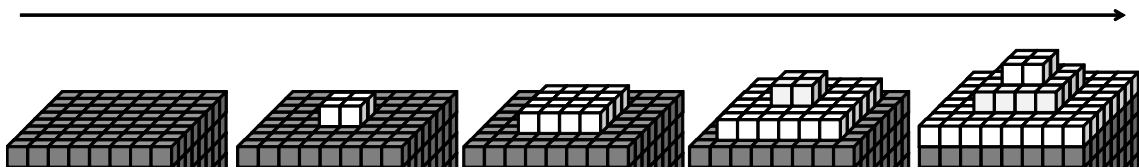


Figura 2.10: Representação esquemática da generalidade tipo polinúcleos do crescimento de cristais por nucleação superficial secundária.

2.2.4 Temperatura da interface durante a cristalização

O calor latente liberado durante a cristalização pode aquecer a interface líquido–cristal, promovendo aumento significativo de temperatura caso não seja dissipado rapidamente (comportamento geralmente observado em materiais com baixa condutividade térmica, como é geralmente o caso de vidros e líquidos inorgânicos).

Transporte de calor proposto por Alvarez e Cooper

Alvarez e Cooper [38] propuseram um equacionamento para a variação da temperatura na interface líquido–cristal durante a cristalização. No modelo que desenvolveram a amostra é finita no eixo z , mas suficientemente grande (infinita) nos outros eixos. O crescimento ocorre em apenas uma direção e pode ser originado na superfície ou no centro da amostra.

As condições de contorno que utilizaram são bastante plausíveis, no entanto, eles consideram que a taxa de crescimento de cristais *diminui* com o aumento da temperatura. Isto é válido apenas para temperaturas acima da temperatura onde a taxa de crescimento de cristais é máxima (que, em geral, ocorre próximo da temperatura de fusão).

* A função gama é a generalização da função fatorial, sendo $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$ e $\Gamma(4/3) \approx 0,893$.

Relação empírica de Herron e Bergeron

Herron e Bergeron [39] mediram experimentalmente variação da temperatura da interface ΔT_i para a cristalização do diborato de lítio. A Figura 2.11 mostra o resultado obtido por eles: quanto maior a taxa de cristalização, maior é a variação da temperatura da interface.

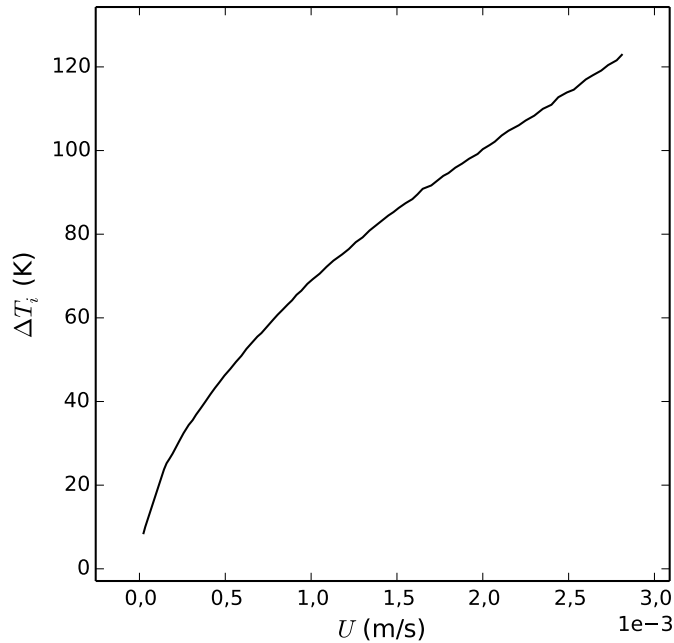


Figura 2.11: Variação da temperatura da interface em função da taxa de crescimento de cristais para o diborato de lítio. Dados obtidos por Herron e Bergeron [39].

2.2.5 Fração cristalizada em função do tempo

Conhecendo a dependência de U e de I com relação ao tempo e à temperatura, é possível calcular a fração cristalizada α_c em função do tempo para uma temperatura de tratamento T_a utilizando a equação de Johnson–Mehl–Avrami–Komalgorov, também conhecida como JMAK. A forma geral deste modelo é apresentada na Equação (2.25).

$$\alpha_c(t) \equiv \frac{V_c(t)}{V_0} = 1 - \exp \left(-g \int_0^t I(\tau_i, T_a) \left[\int_{\tau_i}^t U(\tau_u, T_a) d\tau_u \right]^{n_a} d\tau_i \right) \quad (2.25)$$

Onde V_0 é o volume da amostra, V_c é o volume de fase cristalina contido em V_0 , g é um parâmetro que depende do formato do cristal em crescimento, e n_a é

conhecido como índice de Avrami e está relacionado com o tipo de crescimento* e a dimensionalidade do cristal em crescimento†.

Para o caso da taxa U de crescimento de cristais não ser dependente do tempo, a Equação (2.25) pode ser simplificada em (2.26).

$$\alpha_c(t) = 1 - \exp\left(-g[U(T_a)]^{n_a} \int_0^t I(\tau_i, T_a) [t - \tau_i]^{n_a} d\tau_i\right) \quad (2.26)$$

Um cristal que cresce em formato de esfera tem o parâmetro $g = 4\pi/3$. Se o tipo de crescimento deste cristal for controlado pela interface‡, então $n_a = 3$.

2.3 Viscosidade

Viscosidade é uma propriedade característica fundamental de todos os fluidos e é a medida de sua resistência ao escoamento e cisalhamento. Ela é uma medida indireta da capacidade do fluido de dissipar momento [40, 41].

Segundo Mazurin [7], a viscosidade η_a está relacionada a um coeficiente α segundo a Equação (2.27). Ele defende que α é o resultado da soma de duas componentes: uma *instantânea* (α_i) e uma *estrutural* (α_s) como mostra a Equação (2.28). Estas componentes também estão relacionadas com a viscosidade e dependem tanto da temperatura absoluta T quanto do arranjo estrutural do material (representado pela temperatura fictícia T_f) e estão definidas nas Equações (2.29) e (2.30).

$$\alpha(T, T_f) \equiv \frac{\partial \eta_a(T, T_f)}{\partial T} \quad (2.27)$$

$$\alpha(T, T_f) = \alpha_i(T, T_f) + \alpha_s(T, T_f) \quad (2.28)$$

$$\alpha_i(T, T_f) \equiv \left(\frac{\partial \eta_a(T, T_f)}{\partial T}\right)_{T_f} \quad (2.29)$$

$$\alpha_s(T, T_f) \equiv \left(\frac{\partial \eta_a(T, T_f)}{\partial T_f}\right)_T \quad (2.30)$$

Dois tipos de viscosidade serão abordados nesta tese, partindo da definição

* Que pode ser controlado pela interface ou controlado pela difusão.

† Por exemplo, um cristal que cresce em formato de agulhas (1D) apresenta um valor de n menor que um cristal que cresce em formato de placas (2D).

‡ Isto é, todos os elementos necessários para o crescimento já estão disponíveis na interface líquido–cristal, não sendo necessário que eles se difundam de outras regiões do material.

apresentada acima:

- *Viscosidade de equilíbrio*: é definida como sendo a viscosidade quando $T_f = T$. Acima de $T_{g,12}$ esta condição é válida para escalas de tempo laboratoriais. Isto significa que a variação de temperatura gera uma variação estrutural rápida, atingindo o equilíbrio da estrutura líquida. É possível medir a viscosidade de equilíbrio abaixo de $T_{g,12}$, mas deve-se garantir que a condição $T_f = T$ seja respeitada (isso pode levar bastante tempo, dependendo do quão distante de $T_{g,12}$ o material se encontra). A Equação (2.31) define a componente α_e que controla este tipo de viscosidade.
- *Viscosidade fora do equilíbrio*: é definida como sendo a viscosidade quando T_f permanece constante*. Idealmente nenhum rearranjo estrutural ocorre e apenas a componente instantânea contribui para o escoamento viscoso. Esta condição pode ser considerada válida (em escala de tempo laboratorial) para temperaturas razoavelmente abaixo de $T_{g,12}$ onde os tempos de relaxação estrutural são altíssimos (mais informações sobre este tópico na Seção 2.4 na página 30). A Equação (2.32) define a componente α_f que controla este tipo de viscosidade.

$$\left. \frac{\partial \eta_a(T, T_f)}{\partial T} \right|_{T_f=T} \equiv \alpha_e(T) = \alpha_i(T, T) + \alpha_s(T, T) \quad (2.31)$$

$$\left. \frac{\partial \eta_a(T, T_f)}{\partial T} \right|_{T_f=T_b} \equiv \alpha_f(T, T_b) = \alpha_i(T, T_b) \quad (2.32)$$

Nesta tese o símbolo η é utilizado para a viscosidade de equilíbrio e η_i para a viscosidade isoestrutural.

Angell dividiu o comportamento viscoso de fluidos em dois grandes grupos baseados em um tipo de gráfico chamado de “Oldekop–Laughlin–Uhlmann–Angell plot”† (simplificadamente chamado de gráfico de OLU). Este gráfico mostra o logaritmo da viscosidade de equilíbrio η em função de $T_{g,12}/T$ e os dois grupos propostos por Angell são:

- *Fluidos fortes*: apresentam viscosidade de equilíbrio com comportamento arrheniano em função da temperatura (isto é, são lineares no gráfico de

* Neste caso, a notação $T_f = T_b$ indica que a temperatura fictícia é igual a um valor constante T_b qualquer.

† Este tipo de gráfico é comumente chamado de “gráfico de Angell”, mas esta denominação não é recomendada [42] pois Oldekop, Laughlin e Uhlmann já o utilizaram antes de Angell. No entanto, a divisão atual de fluidos fortes e frágeis é de fato atribuída a Angell.

OLUA). Poucos são os materiais conhecidos que apresentam este comportamento, sendo SiO_2 e GeO_2 os vidros inorgânicos mais notórios desse grupo.

- *Fluidos frágeis*: desviam consideravelmente da linearidade em um gráfico de OLUA, isto é, têm comportamento não-arrheniano.

Apesar dos nomes “forte” e “frágil”, esta classificação nada tem a ver com as propriedades mecânicas do material. Uma forma de comparar o comportamento viscoso de diferentes fluidos é através do índice de fragilidade m (Equação (2.33)): quanto maior este índice, mais frágil o fluido é. A Figura 2.12 mostra o comportamento de um fluido forte e um frágil em um gráfico de OLUA [43].

$$m = \left. \frac{\partial \log_{10}(\eta(T))}{\partial (T_{g,12}/T)} \right|_{T=T_{g,12}} \quad (2.33)$$

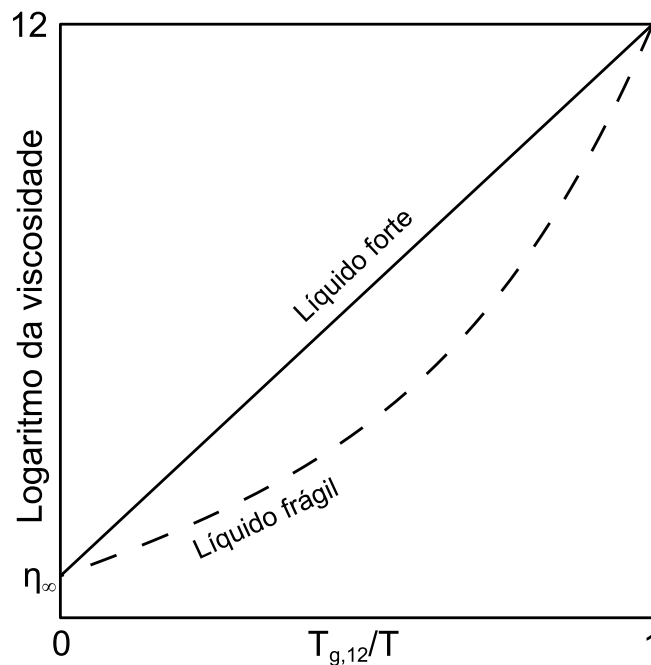


Figura 2.12: Representação esquemática do comportamento da viscosidade de equilíbrio para um líquido forte e um líquido frágil em gráfico de OLUA. O índice de fragilidade m é obtido pelo coeficiente angular da curva em $T_g/T = 1$. Viscosidade em Pa s.

2.3.1 Modelos para viscosidade de equilíbrio

Frenkel

O trabalho pioneiro de Frenkel [11] para a formulação do comportamento viscoso (Equação (2.34)) leva em consideração uma energia de ativação E_F e a viscosidade assintótica η_∞ (Equação (2.35)). O modelo de Frenkel nada mais é que uma formulação arrheniana para a viscosidade.

$$\eta(T) = \eta_\infty \exp\left(\frac{E_F}{RT}\right) \quad (2.34)$$

$$\eta_\infty = \lim_{T \rightarrow \infty} \eta(T) \quad (2.35)$$

VFT (Vogel–Fulcher–Tammann–Hesse)

Um modelo clássico bastante utilizado para descrever o comportamento da viscosidade em função da temperatura é apresentado na Equação (2.36), obtido independentemente por Vogel, Fulcher, Tammann e Hesse [2–5]. Este modelo foi desenvolvido de forma empírica. Ele é conhecido como VF [43], VFT [19,41,44,45] ou VFTH [46–48]. Será utilizada a notação “VFT” nesta tese por ser a mais comum atualmente na literatura.

O modelo de VFT possui três parâmetros: viscosidade assintótica η_∞ , temperatura de divergência T_0 (ponto de singularidade onde $\eta \rightarrow \infty$ em uma temperatura $T > 0$ K, como mostra a Equação (2.37)) e um parâmetro A_{VFT}^* sem sentido físico. Apesar de bastante simples e frequentemente utilizado, Ojovan [10] critica o resultado do ajuste deste modelo para dados experimentais com ordem de grandeza próxima a de η_∞ .

$$\eta(T) = \eta_\infty 10^{\left(\frac{A_{VFT}}{T-T_0}\right)} \quad (2.36)$$

$$\lim_{T \rightarrow T_0 \neq 0 \text{ K}} \eta(T) = \infty \quad (2.37)$$

A equação de VFT foi revista por Mauro e colaboradores [9] e reescrita (Equação (2.38)) de forma que todos os parâmetros tivessem sentido físico. As Equações (2.39) e (2.40) relacionam os parâmetros clássicos com os parâmetros presentes na forma reescrita por Mauro.

* O nome usual deste parâmetro encontrado na literatura é apenas “A”. No entanto, para não gerar confusão ou dupla interpretação nesta tese, optou-se por utilizar a notação A_{VFT} .

$$\eta(T) = \eta_{\infty} 10^{\left[\frac{(12 - \log_{10}(\eta_{\infty}))^2}{m(T/T_{g,12} - 1) + (12 - \log_{10}(\eta_{\infty}))} \right]} \quad (2.38)$$

$$A_{VFT} = \frac{T_{g,12} (12 - \log_{10}(\eta_{\infty}))^2}{m} \quad (2.39)$$

$$T_0 = T_{g,12} \left(1 - \frac{12 - \log_{10}(\eta_{\infty})}{m} \right) \quad (2.40)$$

AG (Adam–Gibbs)

Outro modelo clássico bastante aceito para descrever o comportamento da viscosidade em função da temperatura foi deduzido fisicamente por Adam e Gibbs em 1965 [6] e posteriormente rededuzido fenomenologicamente por Richet em 2009 [49].

A proposta central deste modelo é que o rearranjo atômico de um fluido passa a ser cada vez mais cooperativo com a redução da temperatura. Os autores propuseram que a relaxação estrutural do mesmo pode ser descrita através destes rearranjos cooperativos, que ocorrem dentro de regiões mutualmente independentes, cujos tamanhos aumentam com a redução da temperatura.

A chance w de um rearranjo ocorrer a uma dada temperatura T , segundo este modelo, é descrita pela Equação (2.41). Como o tempo médio de relaxação estrutural τ é inversamente proporcional à chance de um rearranjo ocorrer, a Equação (2.41) pode ser reescrita em (2.42). Finalmente, utilizando a relação de um fluido de Maxwell (que será apresentada com mais detalhes na Seção 2.4 na página 30), chega-se na forma final da equação de viscosidade de Adam–Gibbs, a Equação (2.43).

$$w(T) = w_{\infty} \exp\left(-\frac{B_e}{TS_c(T)}\right) \quad (2.41)$$

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{B_e}{TS_c(T)}\right) \quad (2.42)$$

$$\eta(T) = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{B_e}{TS_c(T)}\right) \quad (2.43)$$

Onde w_{∞} é a chance de rearranjos atômicos para $T \rightarrow \infty$, B_e é a barreira energética para que ocorra quebra e formação de ligação química no fluido, S_c é a entropia configuracional do material, e τ_{∞} é o tempo de relaxação para $T \rightarrow \infty$ (da ordem de 10^{-13} s [49]).

A vantagem deste modelo é que ele possui apenas dois parâmetros de ajuste: η_∞ e B_e . A desvantagem é que não existe consenso na literatura sobre a melhor forma de calcular a entropia configuracional S_c , uma vez que ela não pode ser medida diretamente.

A entropia configuracional S_c pode ser calculada através de dados experimentais de calorimetria por meio de duas equações diferentes: a Equação (2.44)* que assume que S_c é igual à entropia de excesso S_{exc} entre o líquido e o cristal, ou a Equação (2.45) [18, 49–51]†, que assume que a entropia configuracional depende da entropia S_v de um vidro a 0 K, calculada pela Equação (2.46). Ambas necessitam de dados de calor específico do líquido e do cristal, mas a Equação (2.45) necessita também do calor específico do vidro.

$$S_c(T) = S_{exc}(T) = S_l(T) - S_{cr}(T) = \Delta S_m - \int_T^{T_m} \frac{C_{p,l}(T) - C_{p,c}(T)}{T} dT \quad (2.44)$$

$$S_c(T) = S_v(0) + \int_{T_f}^T \frac{C_{p,l}(T) - C_{p,v}(T_f)}{T} dT \quad (2.45)$$

$$S_v(0) = \Delta S_m + \int_0^{T_m} \frac{C_{p,c}(T)}{T} dT + \int_{T_m}^{T_f} \frac{C_{p,l}(T)}{T} dT + \int_{T_f}^0 \frac{C_{p,v}(T)}{T} dT \quad (2.46)$$

Onde S_l é a entropia do líquido, S_{cr} é a entropia do cristal, ΔS_m é a entropia de fusão (ver Equação (2.47)), e $C_{p,v}$ é o calor específico do vidro. Neste trabalho, a igualdade $T_f = T_{g,12}$ foi assumida nas Equações (2.45) e (2.46).

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad (2.47)$$

AM (Avramov–Milchev)

Avramov e Milchev [8] propuseram uma nova equação de viscosidade, 23 anos depois de Adam e Gibbs. A hipótese deste modelo é que uma desordem estrutural promove uma distribuição aleatória de barreiras energéticas para difusão. Assumindo que tal distribuição tenha o formato de uma distribuição de Poisson‡

* Que será denominada “equação clássica” de S_c .

† Que será denominada “equação de Richet”.

‡ No artigo original, os autores testaram também a distribuição Gaussiana e a distribuição uniforme, ambas truncadas em $E = E_c$. Segundo eles, não há diferença significativa entre elas desde que os valores de σ_e , E_c e Z estejam dentro de certos limites físicos aceitáveis.

truncada em $E = E_c$, a formulação do modelo passa a ser descrita pela Equação (2.48). Caso a distribuição da barreira energética tenda a zero, como mostra a Equação (2.49), a formulação matemática do modelo torna-se semelhante à proposta por Frenkel. Se o calor específico da fase em questão for constante (aproximação bastante razoável para líquidos), a Equação (2.48) pode ser simplificada para a Equação (2.50), que será utilizada neste trabalho. Este modelo não prevê uma temperatura de divergência para a viscosidade.

$$\eta(T) = \frac{G_\infty}{Z\nu_0(T)} \frac{\left(\frac{\sigma_e}{RT} - 1\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{E_c}{\sigma_e}\right)\right)}{\exp\left(-\frac{E_c}{\sigma_e}\right) - \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)} \quad (2.48)$$

$$\lim_{\sigma_e \rightarrow 0} \eta(T) = \frac{G_\infty}{Z\nu_0(T)} \exp\left(\frac{E_c}{RT}\right) \quad (2.49)$$

$$\eta(T) = \eta_\infty \exp\left(\frac{\theta}{T}\right)^{\alpha_{AM}} \quad (2.50)$$

Onde G_∞ é o módulo de cisalhamento a uma frequência infinita, Z é o número de caminhos (*channels*, em inglês) disponíveis para um átomo ou molécula sair de sua posição atual (Z é considerado como sendo da ordem de grandeza do número de coordenação do átomo/molécula em questão), ν_0 é a frequência de vibração de uma partícula dentro de sua posição, E_c é a energia de ativação para movimentação de um átomo/molécula em uma rede cristalina perfeita, σ_e é a dispersão das barreiras energéticas para difusão, θ é um parâmetro que não possui sentido físico, e α_{AM} é um parâmetro exponencial relacionado com o calor específico do material.

Mauro e colaboradores [9] reescreveram a equação de AM, Equação (2.51), utilizando outros parâmetros físicos: $T_{g,12}$ e m . As Equações (2.52) e (2.53) relacionam os parâmetros clássicos com os parâmetros presentes na forma reescrita por Mauro.

$$\eta(T) = \eta_\infty 10^{\left[(12 - \log_{10}(\eta_\infty)) \left(\frac{T_{g,12}}{T}\right)^{\frac{m}{(12 - \log_{10}(\eta_\infty))}} \right]} \quad (2.51)$$

$$\theta = T_{g,12} (\ln(10) (12 - \log_{10}(\eta_\infty)))^{\left[\frac{12 - \log_{10}(\eta_\infty)}{m} \right]} \quad (2.52)$$

$$\alpha_{AM} = \frac{m}{(12 - \log_{10}(\eta_\infty))} \quad (2.53)$$

UVE (Universal Viscosity Equation)

Um modelo de viscosidade mais complexo foi proposto por Douglas [52] em 1949 e está representado na Equação (2.54). Ele leva em consideração um termo configuracional $(1 + \exp(-\frac{S_d}{R}) \exp(\frac{E_H - E_L}{RT}))$ e um termo de escoamento $(AT \exp(\frac{E_L}{RT}))$. Aproximadamente 50 anos depois, Doremus, Ojovan e Lee [53–55] modificaram o modelo (Equação (2.55)) dando significado físico para os parâmetros presentes com base na teoria dos configurons, levando em conta a formação e movimentação de defeitos. Eles o batizaram de equação universal de viscosidade.

$$\eta(T) = AT \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{S_d}{R}\right) \exp\left(\frac{E_H - E_L}{RT}\right)\right] \quad (2.54)$$

$$\eta(T) = A_1 T \left[1 + \exp\left(-\frac{S_m}{R}\right) \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)\right] \left[1 + \exp\left(-\frac{S_d}{R}\right) \exp\left(\frac{E_H - E_L}{RT}\right)\right] \quad (2.55)$$

Onde A é um parâmetro de ajuste sem sentido físico, A_1 é um parâmetro de ajuste relacionado com a difusão das partículas, S_m é a entropia de movimentação de defeitos, E_L é a energia de ativação para o escoamento viscoso na região de T_m , S_d é a entropia de formação de defeitos, e E_H é a energia de ativação para o escoamento viscoso na região de $T_{g,12}$.

MYEGA (Mauro–Yue–Ellison–Gupta–Allan)

Por fim, Mauro e colaboradores [9] propuseram um novo modelo (Equação (2.56), hoje conhecido como modelo MYEGA) baseado na teoria de Adam–Gibbs e na teoria do *potential landscape* onde os três parâmetros utilizados tivessem sentido físico, sendo eles: índice de fragilidade m , viscosidade assintótica η_∞ e temperatura $T_{g,12}$. Segundo o modelo proposto não há divergência da viscosidade para nenhuma temperatura acima do zero absoluto. Richet [49] critica este modelo, apontando que ele prevê entropia residual igual a zero para vidros resfriados até o zero absoluto. Segundo ele, tal valor contraria a 3ª Lei da Termodinâmica pois apenas um cristal perfeito teria entropia igual a zero nesta temperatura.

$$\eta(T) = \eta_\infty 10^{\left[\frac{(12 - \log_{10}(\eta_\infty))T_{g,12}}{T} \exp\left(\left(\frac{m}{12 - \log_{10}(\eta_\infty)} - 1\right)\left(\frac{T_{g,12}}{T} - 1\right)\right)\right]} \quad (2.56)$$

2.3.2 Modelo para viscosidade fora do equilíbrio

Neste tipo de viscosidade a componente estrutural permanece constante. Devido a isto, este modelo foi denominado de *viscosidade isoestrutural*. Diversos autores [7, 56–59] reportaram que o comportamento da viscosidade isoestrutural é arrheniano. Bottinga e Richet [57] propuseram a Equação (2.57), baseada na equação de Adam–Gibbs, para se calcular a viscosidade isoestrutural para qualquer $T_f = T_b$ (isto é, uma temperatura fictícia constante igual a uma temperatura T_b qualquer).

$$\eta_i(T \leq T_b, T_b) = \eta_\infty \exp\left(\frac{B_e}{T S_c(T_b)}\right) \Big|_{T_f=T_b} \quad (2.57)$$

O comportamento da viscosidade isoestrutural está esquematizado na Figura 2.13. Desta figura observa-se que o valor desta viscosidade é sempre inferior ao valor de equilíbrio e que diferentes estruturas, representadas por diferentes temperaturas fictícias, resultam em comportamentos isoestruturais distintos.

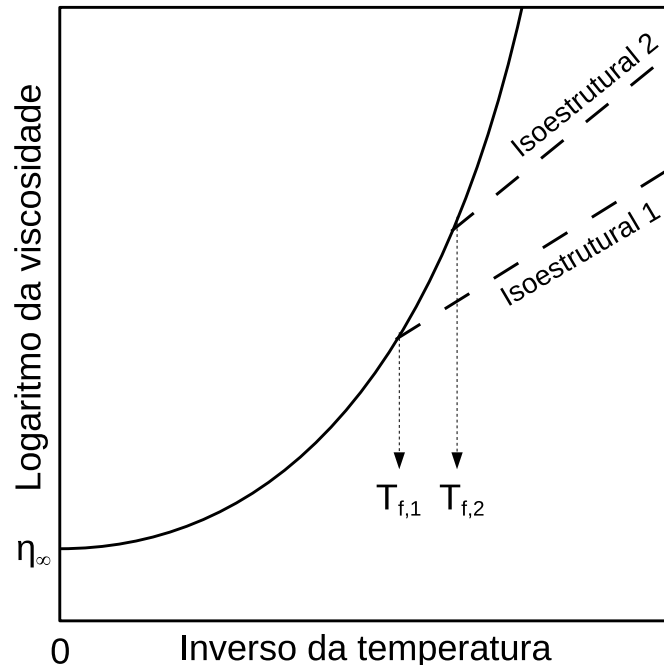


Figura 2.13: Representação esquemática do comportamento da viscosidade isoestrutural. A linha cheia representa o comportamento da viscosidade de equilíbrio e as linhas tracejadas representam duas viscosidades isoestruturais com diferentes temperaturas fictícias.

2.4 Relaxação

O termo *relaxação* é utilizado para descrever o processo *irreversível* e dependente do tempo onde um sistema muda seu estado termodinâmico em direção a uma situação de *equilíbrio*, ocorrendo dissipação de energia durante este processo [42].

Relaxação é, portanto, um processo que só faz sentido se o sistema está fora de uma situação de equilíbrio. Para vidros e líquidos super-resfriados o equilíbrio depende do *tempo de observação*, como já foi mencionado na Subseção 2.1.2. Um material vítreo está fora do equilíbrio para tempos de observação laboratoriais, logo, o fenômeno de relaxação pode ser observado para este tipo de material. De fato, vidros estão *constantemente* relaxando, mesmo a temperatura ambiente*.

Em 1854, Kohlrausch observou a variação da condutividade elétrica em uma garrafa de Leiden ao longo do tempo. Ele observou que a mudança na condutividade seguia um decaimento exponencial alongado, como mostra a Equação (2.58). Esta equação é ainda hoje a mais geral e preferível para explicar o comportamento de relaxação [42].

$$\phi(t, T, T_f) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau(T, T_f)}\right)^\beta\right) \quad (2.58)$$

Onde ϕ é o parâmetro de relaxação e vale 1 para a situação totalmente não relaxada e 0 para a situação de equilíbrio totalmente relaxada, t é o tempo, τ é o tempo médio de relaxação, e β é um fator adimensional que satisfaz a desigualdade $0 < \beta \leq 1$.

Segundo Phillips, Potuzak e colaboradores [62, 63], existem três valores denominados “mágicos” para o parâmetro β : 1, $3/5$ e $3/7$. Segundo eles, tais valores estão relacionados com o tipo de relaxação que está ocorrendo:

- O valor $\beta = 1$ equivale a uma relaxação denominada “rápida”, resultante de partículas que se movem independentemente e de forma não cooperativa com a sua vizinhança. A equação de Kohlrausch se torna um decaimento exponencial simples neste caso.
- Os valores $\beta = 3/5$ e $\beta = 3/7$ equivalem a relaxações denominadas “mecânicas” e “estruturais”, respectivamente. Segundo Ngai [42], esta situação deve

* Relaxação a temperatura ambiente é denominada de “envelhecimento” (*aging*, em inglês). Uma observação deste fenômeno foi a variação das leituras dos pontos de fusão e ebulição da água quando medidas com um mesmo termômetro vítreo ao longo de muito tempo (conhecido hoje como o efeito de termômetro [60, 61]).

ser modelada considerando espécies interagindo entre si em um sistema complexo de muitos corpos* que se movem de forma cooperativa. A relaxação mecânica envolve a cooperatividade de uma espécie e seus vizinhos próximos, já a relaxação estrutural está relacionada a uma movimentação mais abrangente, como a movimentação de uma cadeia atômica.

Diferentes espécies atômicas/moleculares podem apresentar tempos de relaxação diferentes. Um oxigênio não-ponteante, por exemplo, tem mobilidade maior que um oxigênio ponteante, logo ele relaxa (isto é, atinge uma situação de equilíbrio) mais rapidamente.

Quando um material vítreo com uma temperatura fictícia T_f é levado até uma temperatura de tratamento T_1 qualquer, o parâmetro ϕ pode ser escrito pela Equação (2.59).

$$\phi(t, T_1, T_f) = \frac{p(t) - p_\infty(T_1)}{p_0(T_f) - p_\infty(T_1)} \quad (2.59)$$

Onde p é uma propriedade qualquer† que está mudando ao longo do tempo devido ao fenômeno de relaxação, p_∞ é o valor desta propriedade para $t \rightarrow \infty$ e p_0 é o valor desta propriedade quando $t = 0$.

A relação entre o tempo médio de relaxação e a viscosidade para um fluido de Maxwell está apresentada na Equação (2.60) [64]. Muitos trabalhos consideram vidros como fluidos de Maxwell.

$$\tau(T, T_f) = \frac{\eta_a(T, T_f)}{G_\infty(T)} \quad (2.60)$$

Onde G_∞ é o módulo de cisalhamento a uma frequência infinita, usualmente entre 10^9 e 10^{12} Pa [65], sendo valores entre 1×10^{10} e 3×10^{10} Pa comumente observados para vidros silicatos [49, 66]. Além disso, é reportado que G_∞ varia menos que uma ordem de grandeza com a variação de temperatura e composição dos vidros [49, 67].

2.5 Difusão

Difusão é um fenômeno de transporte que envolve transferência de massa. Difusão ocorre naturalmente nos materiais devido aos movimentos atômicos/mole-

* *Many-body interacting complex systems*, em inglês.

† Densidade e índice de refração são propriedades clássicas analisadas em estudos de relaxação.

culares aleatórios, mas também pode ser ativada pela existência de um gradiente químico.

Coeficiente de difusão é uma propriedade física que depende da temperatura, da pressão e da entidade que se difunde. Quanto maior o coeficiente de difusão para um dado processo cinético, maior é o fluxo da entidade que participa deste processo.

2.5.1 Difusão para a cinética de escoamento viscoso

Estudando partículas de açúcar dissolvidas em água, Einstein questionou a possibilidade de relacionar o movimento das mesmas com a resistência oferecida pelo fluido [68, 69]. Seguindo uma relação entre a teoria do movimento browniano e as equações de Navier–Stokes, Einstein chegou à correlação apresentada na Equação (2.61), hoje conhecida como Equação de Stokes–Einstein, onde são consideradas partículas esféricas de diâmetro d , dispostas em um líquido com viscosidade η que se propagam com coeficiente de difusão $D_{\eta,SE}$. Einstein considera que as partículas que se difundem são razoavelmente maiores que as do meio.

$$D_{\eta,SE}(T) = \frac{kT}{3\pi d(T)\eta(T)} \quad (2.61)$$

Pouco mais de trinta anos depois, Eyring [70] chegou a uma relação semelhante partindo de uma dedução distinta. Em sua análise considerou as partículas que se difundem como sendo de dimensões semelhantes às partículas do meio e, por fim, chegou à Equação (2.62), conhecida como equação de Eyring.

$$D_{\eta,E}(T) = \frac{kT}{d(T)\eta(T)} \quad (2.62)$$

2.5.2 Difusão para rearranjos não-cooperativos

Segundo Dittmar e colaboradores [71], se as espécies que se difundem são capazes de realizar saltos difusionais sem a necessidade de rearranjos cooperativos da estrutura da fase líquida, então a difusão destas espécies é totalmente desacoplada da viscosidade e segue uma expressão arrheniana segundo a Equação (2.63).

$$D_A(T) = A_A \exp\left(-\frac{B_A}{RT}\right) \quad (2.63)$$

Onde D_A é o coeficiente de difusão para rearranjos não-cooperativos, A_A e B_A são parâmetros que dependem da espécie em movimento e da composição da fase líquida.

2.5.3 Correlação entre os processos difusionais para cristalização e escoamento viscoso

Jackson e colaboradores [72] foram os primeiros a sugerir uma conexão entre as cinéticas de escoamento viscoso e de cristalização. Muitos trabalhos posteriores testaram esta hipótese, defendendo que as unidades estruturais que se difundem durante o processo de cristalização se movimentam de forma cooperativa com os rearranjos estruturais ao redor das mesmas. Esta hipótese será chamada de *hipótese de rearranjos cooperativos**.

Nascimento e colaboradores [44, 45] testaram esta hipótese para sílica (SiO_2) e constataram que ela é boa o suficiente em relacionar as cinéticas de viscosidade e crescimento de cristais.

Entretanto, esta hipótese não foi suficiente para descrever o comportamento de nucleação e de crescimento de cristais para o dissilicato de lítio [48] ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$): certos dados experimentais próximos de $T_{g,12}$ não foram bem descritos considerando esta hipótese.

Este fenômeno é conhecido como o desacoplamento (*breakdown*, em inglês) entre as cinéticas de cristalização e escoamento viscoso. A explicação para este desacoplamento, dada por Nascimento e colaboradores [48], é baseada na teoria das heterogeneidades dinâmicas [73] (*dynamic heterogeneities*, em inglês).

Esta teoria defende que o material não-cristalino é constituído de regiões volumétricas independentes que possuem diferentes tempos de relaxação. O crescimento de cristais, portanto, pode se beneficiar das regiões mais rápidas por ser uma movimentação localizada de partículas. Já o escoamento viscoso, por ser mais cooperativo e envolver um maior número destas regiões volumétricas, está sempre limitado a cinética da região mais lenta.

* De forma análoga, se as unidades estruturais que se difundem durante o processo de cristalização não necessitam de rearranjos estruturais dos átomos que as cercam, tem-se um movimento não-cooperativo. Esta hipótese será chamada de *hipótese de rearranjos não-cooperativos*.

2.6 O paradoxo de Kauzmann

Em 1948, Walter Kauzmann [74] apontou que pode existir certa temperatura T_K acima de zero absoluto onde a diferença entre a entropia de um líquido super-resfriado e a entropia do respectivo cristal é zero. Tal temperatura é hoje conhecida como *temperatura de Kauzmann*. Esta situação, apesar de inusitada, não contradiz nenhuma lei da termodinâmica. A Equação (2.64) [75] mostra como calcular a temperatura de Kauzmann via entropia configuracional*.

$$S_c(T_K) = 0 \quad (2.64)$$

Uma situação paradoxal surge quando a entropia do líquido super-resfriado é extrapolada para temperaturas abaixo de T_K . Dependendo do modelo utilizado para extrapolar, eventualmente se atingirá uma temperatura onde a entropia do líquido se iguala a zero acima do zero absoluto, ferindo a terceira lei da termodinâmica†. Tal situação é conhecida como *Paradoxo de Kauzmann* e está esquematizada na Figura 2.14.

O paradoxo de Kauzmann é um problema que relaciona relaxação e cristalização. O próprio Walter Kauzmann propôs uma hipótese (mas não apresentou dados para defendê-la) para a resolução desta situação paradoxal: o material vítreo deve se cristalizar totalmente antes de atingir o estado de líquido super-resfriado, quando mantido isotermicamente em T_K .

Finalmente, Gibbs e DiMarzio [76] defendem que a temperatura de Kauzmann é o limite inferior de T_g , atuando como uma “temperatura de transição vítrea ideal”. Apenas neste caso a T_g seria considerada uma transição termodinâmica de segunda ordem.

* Esta, por sua vez, já foi apresentada nas Equações (2.44) e (2.45).

† Esta lei postula que apenas um cristal perfeito de uma substância pura possui entropia igual a zero no zero absoluto.

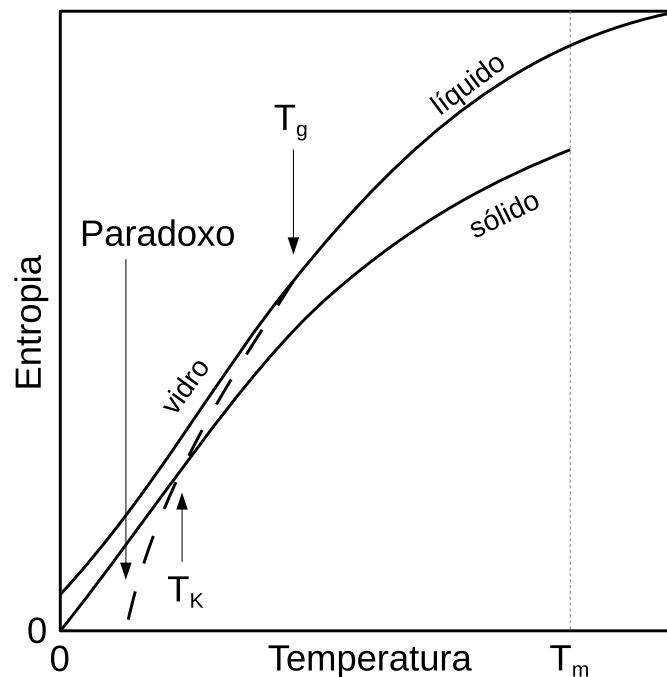


Figura 2.14: Representação esquemática da variação da entropia em função da temperatura para um sólido cristalino e o respectivo líquido e vidro. Se o comportamento do líquido for extrapolado para temperaturas abaixo de T_g , ilustrado no gráfico pela linha tracejada, então é possível observar uma temperatura onde a entropia do líquido é igual a do cristal (T_K) e uma temperatura paradoxal onde a entropia do líquido é zero acima do zero absoluto.

2.7 Materiais de interesse

2.7.1 Diopsídio

Diopsídio é um mineral monoclinico pertencente à família dos piroxênios, cuja fórmula química é $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$. Ele é um material bastante estudado pelo seu interesse geológico. Além disso, ele apresenta crescimento de cristais com a mesma composição química da fase líquida, que é uma característica importante para o estudos de cristalização controlada.

A temperatura de fusão do diopsídio é 1670(5) K [77] e a sua entalpia de fusão é 137,7(20) kJ/mol [77]. Além disso, valores experimentais para o volume molar da fase líquida [78, 79] estão disponíveis na literatura, como mostra a Figura 2.15.

Urbain, Sipp e colaboradores [80, 81] mediram a viscosidade para o diopsídio em uma extensa faixa de temperaturas, como mostra a Figura 2.16.

Segundo Richet e Bottinga [77], o C_p para diopsídio líquido é independente da temperatura e vale 334,567 J/K mol. Diopsídio também possui dados de C_p

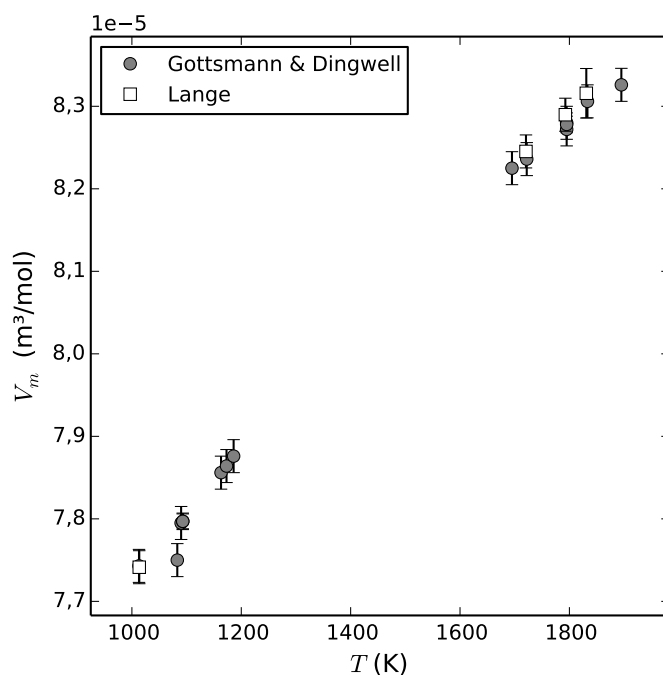


Figura 2.15: Volume molar da fase líquida em função da temperatura para o diopsídio. Dados obtidos por Lange [78], Gottsmann e Dingwell [79]. As barras de erro representam o desvio padrão dos dados.

disponíveis na literatura para o cristal [82, 83] e para o vidro [18, 84], como mostra a Figura 2.17.

Kirkpatrick e colaboradores [85, 86] mediram a taxa de crescimento de cristais próximo da temperatura de fusão, como mostra a Figura 2.18. É reportado na literatura [87–89] que a cristalização de uma solução sólida com estrutura similar à da wollastonita* é favorecida no diopsídio quando sob pressão.

* Wollastonita é outro mineral da família dos piroxênios, cuja fórmula química é $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

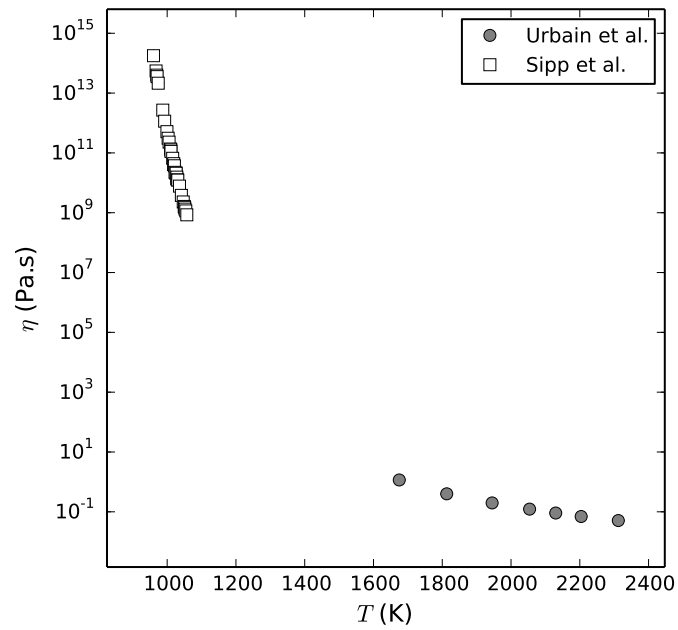


Figura 2.16: Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio [80, 81].

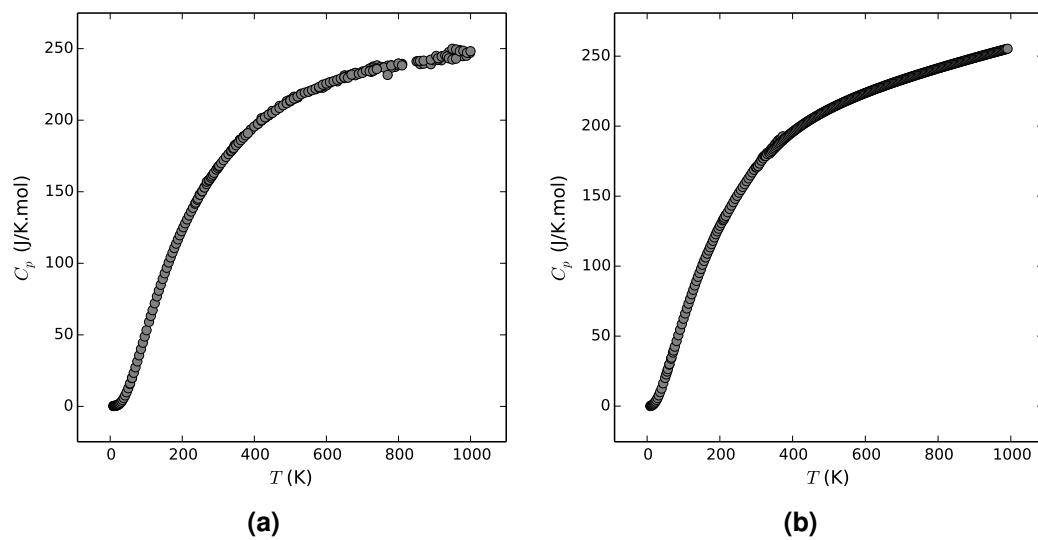


Figura 2.17: Calor específico das fases **(a)** cristalina [82] e **(b)** vítrea [18, 84] para o diopsídio.

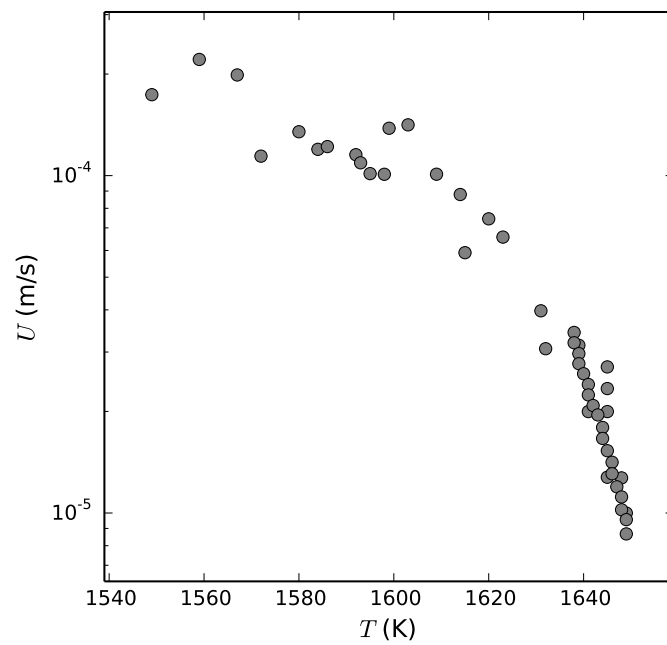


Figura 2.18: Taxa de crescimento de cristais próximo de T_m para o diopsídio. Medidas obtidas por Kirkpatrick e colaboradores [85, 86].

2.7.2 Diborato de Lítio

Diborato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) apresenta uma combinação interessante de propriedades óticas, acústicas e eletrônicas [90]. Em ciência dos materiais não-cristalinos, é um dos poucos materiais reportados que apresenta nucleação volumétrica observável em tempos laboratoriais, sem a necessidade de adição de agentes nucleantes. Além disso, seus cristais crescem com a mesma composição da fase líquida. Desta forma, o diborato de lítio é considerado um vidro modelo para estudos de cristalização [25].

A temperatura de fusão do diborato de lítio é 1190(2) K [91] e sua entalpia de fusão é $1,2 \times 10^5$ J/mol. Apenas valores experimentais do volume molar da fase cristalina estão disponíveis na literatura [92, 93], como mostra a Figura 2.19.

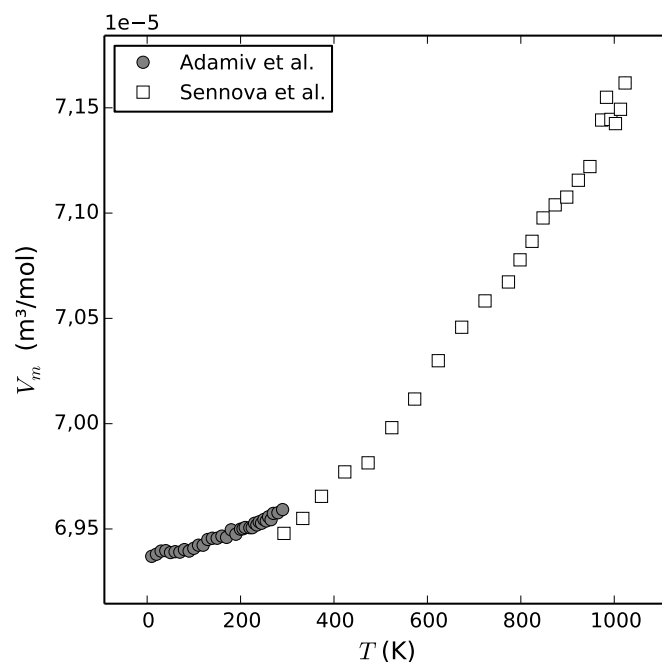


Figura 2.19: Volume molar da fase cristalina em função da temperatura para o diborato de lítio. Dados obtidos por Adamiv e colaboradores [92] e Sennova e colaboradores [93].

Smith, Weinberg, Nagel e colaboradores [94, 95] mediram a viscosidade do diborato de lítio, como mostra a Figura 2.20. Em conjunto com Kim [94–96], também mediram a taxa de crescimento de cristais para temperaturas próximas de T_m e de $T_{g,12}$, como ilustrado na Figura 2.21.

Segundo Heslin e Shelby [98], a concentração de ligações –OH (também conhecido como “água estrutural”) para o vidro diborato de lítio está relacionada com vibração no comprimento de onda de 2857 nm. O coeficiente de extinção neste comprimento de onda é de $7,5(2)$ m³/mol [99].

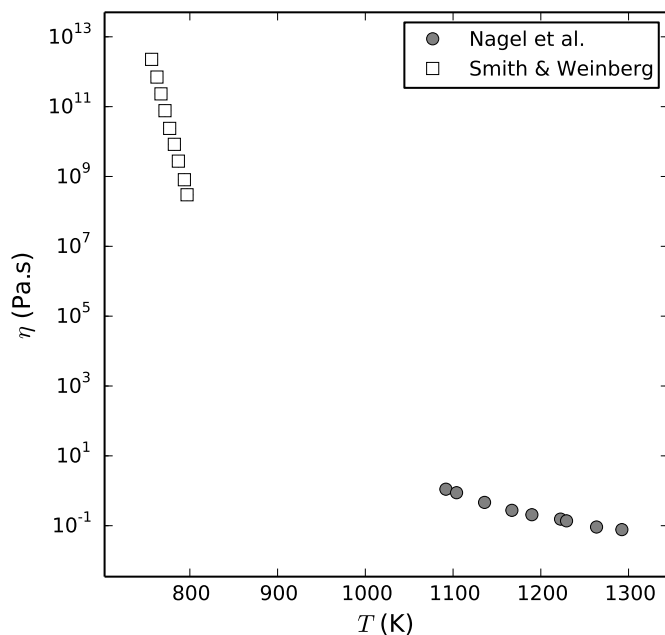


Figura 2.20: Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio [94, 95].

Os valores de calor específico para o líquido e para o cristal estão apresentados nas Equações (2.65) e (2.66) [100], respectivamente.

$$C_{p,l}(T) = 436,5 + 26,209 \times 10^{-3}T \quad \text{para } T_m \leq T \leq 3000 \text{ K} \quad (2.65)$$

$$C_{p,c}(T) = 83,8 + 0,302T - 84,3 \times 10^{-6}T^2 + \frac{14,1 \times 10^5}{T^2} \quad \text{para } 298 \text{ K} \leq T \leq T_m \quad (2.66)$$

Vidros óxidos contendo boro em conjunto com modificadores de rede alcalinos* apresentam um comportamento inusitado de certas propriedades (como viscosidade e coeficiente de expansão térmica) quando analisadas em função da porcentagem de modificadores. Este comportamento é conhecido como a “anomalia do boro”.

A explicação para esta anomalia se fundamenta na possibilidade do boro ser coordenado por 3 ou 4 átomos de oxigênio [14]: quando um vidro de B_2O_3 é acrescido de uma pequena quantidade de modificadores alcalinos, nenhum oxigênio ponteante é formado, mas sim o número de coordenação médio dos boros presentes aumenta. Este comportamento é observado até a adição de

* Como é o caso do sistema $Li_2O-B_2O_3$, do qual o diborato de lítio faz parte.

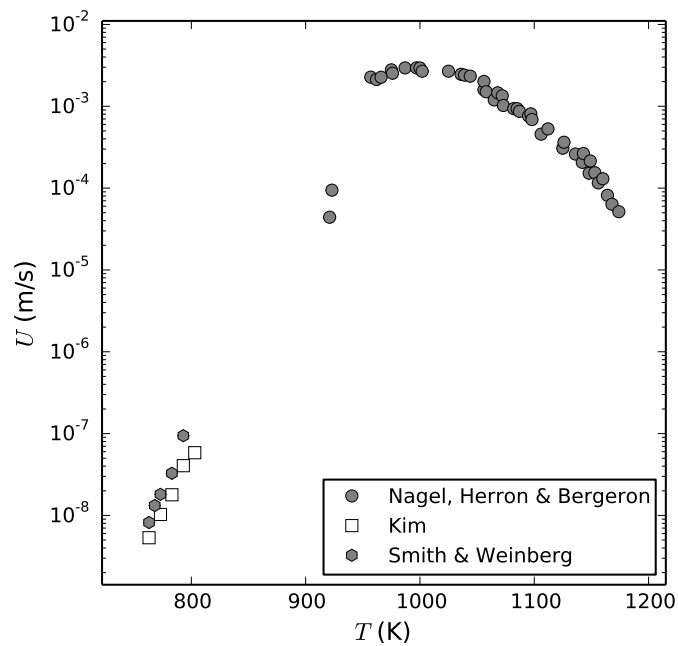


Figura 2.21: Taxa de crescimento de cristais para o diborato de lítio [94, 96, 97].

16–30 % em mol de modificadores. Para valores acima desta faixa* os átomos de boro já se encontram saturados e oxigênios não-ponteantes são formados com a adição de modificadores.

* Diborato de lítio, por exemplo, contém 33,3 % de mol de modificadores de rede.

3 OBJETIVOS

Os objetivos e perguntas deste trabalho estão fortemente fundamentados nos conceitos descritos no capítulo de introdução e de revisão bibliográfica. São eles:

- i* Testar diversos modelos de viscosidade de equilíbrio disponíveis na literatura. Eles são capazes de descrever os dados experimentais de viscosidade entre $T_{g,12}$ e T_m ?
- ii* Checar se algum dos modelos de viscosidade estudados é capaz de descrever o comportamento de relaxação estrutural para temperaturas abaixo de $T_{g,12}$. A relaxação estrutural está conectada com a viscosidade de equilíbrio?
- iii* Testar os modelos de cristalização considerando as hipóteses de rearranjos cooperativos e não-cooperativos. As unidades estruturais que se difundem nos processos de nucleação e de crescimento de cristais se movimentam de maneira cooperativa, da mesma forma que a viscosidade? Este comportamento é válido para toda a faixa de temperaturas onde dados experimentais estão disponíveis?
- iv* Utilizar as informações obtidas nos itens *i*, *ii*, e *iii* descritos acima para testar a proposta de resolução do paradoxo de Kauzmann sugerida pelo próprio Walter Kauzmann. O material se cristaliza totalmente antes de atingir o equilíbrio metaestável na temperatura de Kauzmann?

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Procedimentos básicos

4.1.1 Síntese dos vidros

O vidro de diopsídio ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$) foi sintetizado nas dependências do Laboratório de Materiais Vítreos da Universidade Federal de São Carlos (LaMaV) pela Dr.^a Anne J. Barbosa junto com o Dr. Raphael M. C. V. Reis [101]. Ele foi obtido através da mistura de carbonato de cálcio (CaCO_3 , J.T. Baker 99,9 % lote E06348), óxido de magnésio (MgO , J.T. Baker 99,9 % lote E25597) e sílica coloidal (SiO_2 , Aldrich 99,8 %, lote MKAA0249). Os reagentes em forma de pó passaram por secagem prévia a 673 K (CaCO_3 e MgO) e 1173 K (SiO_2) por doze horas. Em seguida, foram pesados em proporções adequadas, misturados e homogeneizados durante duas horas em moinho de baixa rotação FRITSCH Pulversiette 6 com presença de oito bolas de ágata.

Uma reação do estado sólido foi realizada através de tratamento térmico a 1473 K durante 48h em cadinho de Zirconia-Alumina-Sílica. Prosseguiu-se com fusão a 1823 K por 15 min em cadinho de platina num forno CM Bloomfield. Em seguida, verteu-se o fundido que em pouco tempo vitrificou e passou por tratamento de recozimento a 998 K por 240 min.

Diborato de lítio vítreo ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$) também foi sintetizado nas dependências do LaMaV e foi obtido através de fusão do reagente $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ (F. Maia 98 %, lote 34115) a 1203 K em cadinho de platina. Foi necessário resfriamento tipo *splat cooling* em suporte de bronze para evitar a cristalização do fundido e finalmente obter o material em sua forma vítrea. Um total de 14 discos vítreos (raio ~ 50 mm e altura ~ 1 mm) foram obtidos deste lote durante a mesma fusão, com intervalo de 10 min entre cada *splat cooling*. Os discos foram numerados de 1 a 14 de acordo com a ordem de produção. As amostras utilizadas para medidas experimentais de nucleação e crescimento de cristais foram obtidas apenas do disco 3.

4.1.2 Preparação das amostras

Amostras em formato de cubo de aresta de 2 mm foram obtidas em cortadeira de baixa rotação Buehler Isomet e posteriormente tiveram suas faces polidas até atingir grau ótico, passando por lixas d'água de carbeto de silício (marca Norton

Saint-Gobain) de numeração 360, 400, 500, 600, 1200, em sequência, depois em politriz da Montasupal, modelo 110, utilizando como agente de polimento uma suspensão de óxido de cério (fornecedor Policer). Tais amostras foram utilizadas para se obter informações sobre a taxa de crescimento da camada cristalina para o diopsídio.

Da mesma maneira como as amostras em forma de cubo, placas de $10 \times 10 \times 2$ mm de ambos os vidros foram cortadas e utilizadas para a medida de viscosidade por micro-penetração no *Silicate Chemistry Institute*, Rússia, e medida do índice de refração.

Amostras monolíticas para análise de DSC, estudos de nucleação, crescimento de cristais no volume e relaxação das tensões residuais não demandaram um formato geométrico específico.

4.1.3 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados em fornos tubulares verticais de fabricação própria com elemento resistivo Kanthal A1. A temperatura de cada tratamento foi acompanhada por um termopar tipo cromel-alumel, calibrado com auxílio de sistema dedicado para tal, que compreende: um termopar padrão secundário ISOTECH tipo R, um forno Fluke Portable Furnace 9150, um gerador de zero grau Celsius Fluke Zero Point Calibrator 9101 e um sistema de aquisição de dados com multímetro Fluke Thermometer Readout 1560.

4.1.4 Microscopia ótica

As amostras tratadas foram polidas sempre que necessário. Dois tipos de análise de microscopia ótica foram utilizados neste trabalho:

- *Microscopia ótica de reflexão*: realizada em microscópio ótico LEICA DMRX com câmera de aquisição digital modelo LEICA DFC 490.
- *Microscopia ótica de transmissão*: realizada em microscópio ótico ZEISS AXIO Image.A1me com câmera de aquisição digital modelo AxioCam ICc3.

As micrografias digitais obtidas foram analisadas utilizando o *software* livre *ImageJ* [102]. Este aplicativo foi devidamente calibrado para todas as lentes disponíveis (objetivas com aumentos de $1,25\times$ a $100\times$), possibilitando medidas diretas de tamanho e área das imagens obtidas.

4.1.5 Funções para V_m , C_p e ΔT_i

Os dados experimentais de volume molar e calor específico disponíveis na literatura, e apresentados na Seção 2.7 na página 35, são de grande importância para análises de cristalização, relaxação e escoamento viscoso. As Equações (4.1), (4.2) e (4.3) mostram as funções utilizadas para V_m , $C_{p,c}$ e $C_{p,v}$ para o diopsídio, respectivamente. Estas funções foram obtidas por regressão dos dados apresentados na Subseção 2.7.1 na página 35.

$$V_m(T) = 7,01 \times 10^{-5} + 7,21 \times 10^{-9}T \quad (4.1)$$

$$C_{p,c}(T) = \begin{cases} 0,032T - 2,22 \times 10^{-3}T^2 + 1,43 \times 10^{-4}T^3 & \text{para } 0 \leq T \leq 36 \text{ K} \\ -3,68 - 0,045T + 8,98 \times 10^{-3}T^2 - 2,95 \times 10^{-5}T^3 & \text{para } 36 < T \leq 150 \text{ K} \\ -58,6 + 1,34T - 2,56 \times 10^{-3}T^2 + 1,97 \times 10^{-6}T^3 & \text{para } 150 < T \leq 293 \text{ K} \\ 470 - 0,1T + \frac{2,45}{T^2} - 4820\sqrt{T} + 2,81 \times 10^{-5}T^2 & \text{para } 293 < T \leq 1664 \text{ K} \end{cases} \quad (4.2)$$

$$C_{p,v}(T) = \begin{cases} 6,94 \times 10^{-3}T & \text{para } 0 \leq T \leq 9 \text{ K} \\ 0,627 - 0,177T + 0,013T^2 - 2,35 \times 10^{-5}T^3 & \text{para } 9 < T \leq 23 \text{ K} \\ 1,20 - 0,281T + 0,018T^2 - 9,83 \times 10^{-5}T^3 & \text{para } 23 < T \leq 75 \text{ K} \\ -37 + 1,2T - 2,26 \times 10^{-3}T^2 + 1,82 \times 10^{-6}T^3 & \text{para } 75 < T \leq 290 \text{ K} \\ -92,6 + 1,6T - 3,05 \times 10^{-3}T^2 + 2,13 \times 10^{-6}T^3 & \text{para } 290 < T \leq 411 \text{ K} \\ 200 + 6,03 \times 10^{-2}T - \frac{45,5 \times 10^5}{T^2} & \text{para } 411 < T \leq 1005 \text{ K} \end{cases} \quad (4.3)$$

Da mesma forma, a Equação (4.4) mostra a função para V_m para o diborato de lítio, obtida por regressão dos dados apresentados na Subseção 2.7.2 na página 39.

$$V_m(T) = 6,34 \times 10^{-5} - 1,38 \times 10^{-10}T + 2,73 \times 10^{-12}T^2 - 5,07 \times 10^{-16}T^3 \quad (4.4)$$

A equação de Herron e Bergeron (Equação (4.5)) para a correção da temperatura da interface foi obtida por meio de regressão dos dados apresentados na Figura 2.11 na página 20.

$$\log_{10}(\Delta T_i(T)) = \log_{10}(U(T)) 0,56 + 3,5 \quad (4.5)$$

4.1.6 Cálculos estatísticos e numéricos

Todos os cálculos estatísticos e numéricos foram realizados utilizando aplicativos livres e de código aberto*. A linguagem de programação escolhida foi *Python* 3.3 utilizada com a ferramenta de computação interativa *IPython Notebook* 1.1.0 [103]. Os seguintes módulos foram utilizados neste trabalho:

- *Numpy* 1.8.0 [104]: cálculo numérico, álgebra linear e regressões polinomiais.
- *Scipy* 0.13.2 [104]: algoritmos de regressão, funções especiais (como a função gama e a função W de Lambert [105, 106]), algoritmo do método de Brent [107], diferenciação e integração numérica, e valores para as constantes π , k , N_A e R .
- *Uncertainties* 2.3.6 [108]: propagação de incertezas.
- *Pandas* 0.12.0 [109]: análise e organização de dados.
- *Matplotlib* 1.3.1 [110]: apresentação dos dados em formato de gráfico.

Regressões polinomiais foram realizadas utilizando o método dos mínimos quadrados, implementado no módulo *Numpy*. Já as regressões não lineares foram obtidas com o algoritmo de Levenberg–Marquardt, incluso no módulo *Scipy*. A propagação de incertezas foi realizada pelo módulo *Uncertainties*, segundo a teoria de propagação linear de erros. Todas as barras de erro apresentadas nos resultados correspondem ao desvio padrão das medidas ou cálculos.

* Isto quer dizer que qualquer suspeita futura de um eventual cálculo errado pode ser analisada totalmente, pois os algoritmos utilizados estão livremente disponíveis para consultas e alterações.

4.2 Caracterização dos materiais

4.2.1 Caracterização química

O vidro de diopsídio foi caracterizado quimicamente por via úmida em análise realizada no *Silicate Chemistry Institute*, Rússia.

O vidro de diborato de lítio foi caracterizado pela técnica de espectroscopia de plasma induzido por laser (LIBS) em um equipamento J200 produzido pela Applied Spectra equipado com um laser pulsado de Nd:Y₃Al₅O₁₂ que foi operado com uma potência de 50 mJ a 1024 nm. Esta medida foi realizada pelo Dr. Francisco Wendel Batista de Aquino e pelo prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, ambos do Grupo de Análise Instrumental Aplicada do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

A concentração c de ligações –OH (também conhecida como “água estrutural”) no diborato de lítio foi estimada utilizando a lei de Beer–Lambert (Equação (4.6)) em uma amostra vítrea monolítica de espessura $l = 1,01$ mm. Para tal, mediu-se a transmitância T_r no comprimento de onda de 2857 nm (que está relacionado com as ligações –OH [98]) utilizando um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX FT.IR System.

$$c = \frac{A_b}{\epsilon l} \quad (4.6)$$

$$A_b = -\log_{10}(T_r) \quad (4.7)$$

Onde ϵ é o coeficiente de extinção, e A_b é a absorbância.

4.2.2 Caracterização térmica

Os dois materiais estudados passaram por análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em equipamento Neztch DSC404. A temperatura de fusão do diborato de lítio foi obtida em análise de DSC com taxa de aquecimento de 1 K/min e amostra de 1,8 mg. A temperatura de fusão do diopsídio está fora da faixa de operação do equipamento utilizado. Sendo assim, utilizou-se o valor reportado por Richet [77] (1665 K) para T_m em todos os cálculos realizados para este material.

4.3 Medidas experimentais

4.3.1 Viscosidade

A viscosidade para os dois materiais estudados neste trabalho foi medida em duas regiões de temperaturas diferentes:

- *Próximo de $T_{g,12}$* : medidas de viscosimetria obtidas por micro-penetração em equipamento de fabricação própria no *Silicate Chemistry Institute*, Rússia. As medidas foram obtidas pelo Dr. V. P. Klyuev segundo o método descrito por ele na literatura [111]. O experimento foi realizado em duas placas de $10 \times 10 \times 2$ mm para o diopsídio e para o diborato de lítio. Para diopsídio, a faixa de medidas foi entre 1032,6 e 1098,3 K, já para o diborato de lítio esta região foi de 771,8 a 781,8 K.
- *Próximo de T_m* : estas medidas foram realizadas em reômetro de torque marca Brookfield Model DV-III acoplado com o controlador Theta Power Control Series 7300. A calibração do torque deste viscosímetro foi realizada antes das medidas utilizando óleos de calibração da marca Brookfield. Os vidros foram primeiramente refundidos em cadinho de platina especial do equipamento, no qual preencheram um volume de 100 ml. O procedimento de medida está descrito abaixo:
 - i* A temperatura foi elevada até um valor acima de T_m . Isto foi 1335 K para o diborato de lítio e 1730 K para o diopsídio.
 - ii* O *spindle** foi inserido no líquido.
 - iii* Patamar de 10 min.
 - iv* O motor do *spindle* foi ligado na frequência de 30 RPM.
 - v* Patamar de 10 min.
 - vi* Realizou-se medidas de temperatura e viscosidade com espaçamento de 10 s entre elas.
 - vii* O motor do *spindle* foi desligado, e uma nova temperatura foi definida. Retornou-se ao passo *iii*.

Após encerrada a medida de viscosidade na região de T_m , o material resultante foi refundido e vitrificado novamente utilizando a técnica de *splat cooling*. A cinética de relaxação de tensões mecânicas do diopsídio foi observada em amostras resultantes deste *splat cooling*.

* Sonda cilíndrica capaz de rotacionar em seu eixo de simetria.

4.3.2 Cinética de relaxação

Os tratamentos para o estudo de relaxação foram isotérmicos e em temperaturas abaixo da $T_{g,12}$ de cada material. Dois tipos de relaxação foram observados neste trabalho: relaxação das tensões mecânicas residuais e relaxação estrutural via índice de refração.

Relaxação das tensões mecânicas

Esta técnica foi desenvolvida neste trabalho e consiste em uma medida quantitativa da variação das tensões mecânicas residuais no material. Tanto o diopsídio quanto o diborato de lítio foram analisados desta forma. A sequência de passos está descrita abaixo:

- i* Esta técnica necessita de amostras vítreas com largura da ordem de 10 mm e com espessura da ordem de 1 mm. Obviamente, é necessário que a amostra tenha tensões internas residuais. O resfriamento forçado via *splat cooling* fornece este tipo de condição. Nenhum formato específico de amostra é necessário*.
- ii* A amostra é analisada por microscopia ótica de transmissão com luz polarizada: antes do feixe de luz incidir na amostra ele passa por um polarizador e após sair da amostra ele passa por outro polarizador com defasagem de 90° em relação ao primeiro. Uma micrografia digital em tons de cinza da amostra toda é obtida. As configurações óticas do microscópio e as configurações do software de aquisição de imagem devem ser constantes durante todo o experimento. Qualquer alteração nestas configurações deve ser evitada pois irá influenciar o valor do tom de cinza médio, descrito abaixo.
- iii* A amostra é levada a um tratamento térmico a uma temperatura T_1 por certo tempo e micrografada segundo o passo *ii*. Neste trabalho, o diopsídio foi tratado a 948 K e o diborato de lítio foi tratado a 665 K. Os tempos de tratamento utilizados estão na Subseção 5.2.2 na página 74.

As micrografias em tons de cinza obtidas foram analisadas no *software* livre GIMP 2.8, sendo que, de cada amostra, apenas a região central (sem a borda) foi analisada. Isto é necessário pois o caminho ótico nas bordas irregulares das amostras[†] não é o mesmo do que na região central.

* Aliás, é bastante difícil cortar amostras com tensões mecânicas residuais pois elas estilhaçam facilmente.

† Lembre-se que as amostras não tem um formato específico devido à dificuldade de se cortar amostras com tensões internas residuais.

A escala de tons de cinza de imagens digitais vai de zero até 255, sendo que zero representa a cor preta e 255 representa a cor branca. Os valores intermediários estão relacionados com os tons de cinza que preenchem um gradiente entre as cores preto e branco. Um gráfico da quantidade de *pixels* em função do tom de cinza é chamado de histograma da imagem.

A mediana do histograma de cada imagem analisada foi obtida utilizando o *software* GIMP. Este valor corresponde ao tom de cinza que divide o histograma em duas regiões de mesma área. Este valor foi chamado de *tom de cinza médio*, com a sigla Ψ .

Relaxação do índice de refração

A relaxação do índice de refração foi realizada apenas para uma amostra de diopsídio, seguindo os passos descritos abaixo:

- i* Uma amostra de $10 \times 10 \times 2$ mm de diopsídio foi cortada e todas as suas faces foram desbastadas em lixas de carbetto de silício de numeração 360, 400, 500, 600, 1200, em sequência, e posteriormente polidas com diamante de granulometria $3 \mu\text{m}$ utilizando uma solução a base de álcool como lubrificante.
- ii* A amostra foi tratada isotermicamente a 993 K por 300 min e resfriada rapidamente com jato de ar. O objetivo deste tratamento foi de homogenizar a estrutura do líquido super-resfriado em uma temperatura conhecida. Após este tratamento, esta amostra tem $T_f \equiv 993$ K.
- iii* O índice de refração foi medido para esta amostra no comprimento de onda de 543 nm pelo prof. Dr. Marcelo Nalin no Laboratório de Química Inorgânica da UNESP de Araraquara em um equipamento M-lines Metricon 2010/M Prism Coupler.
- iv* A amostra foi então tratada isotermicamente a 948 K (temperatura 52 K abaixo de $T_{g,12}$) pelos tempos de $3,60 \times 10^2$, $3,60 \times 10^3$, $3,60 \times 10^4$, $1,05 \times 10^6$ e $8,78 \times 10^6$ s. O índice de refração foi medido da forma mencionada no passo *iii* após cada tratamento.

Cristais superficiais foram observados após o tratamento de $8,78 \times 10^6$ s. Devido a isto, a amostra teve que ser repolida como descrito no passo *i* para a realização da medida do índice de refração.

A altíssima taxa de crescimento de cristais do diborato de lítio impediu a análise de relaxação através do índice de refração para este material.

4.3.3 Nucleação de cristais

A taxa de nucleação homogênea para estado estacionário I_{st} foi obtida pela técnica do tempo de nascimento [25], que será descrita abaixo. Esta técnica pode ser empregada apenas quando nucleação e crescimento de cristais são observados na mesma escala de tempo de análise, em tratamento isotérmico. Quando este é o caso, diz-se que ocorre uma grande sobreposição (*strong overlap*, em inglês) entre nucleação e crescimento de cristais. Fokin e colaboradores [25] descrevem em seu artigo de revisão outras formas de medidas que não foram utilizadas neste trabalho.

O objetivo principal das medidas é obter a densidade $N_{r>r^*}$ de cristais nucleados por unidade de volume em função do tempo para um tratamento isotérmico. Quanto maior o tempo total do tratamento, mais próxima a taxa I estará do comportamento estacionário I_{st} (como mostra a Figura 2.6 na página 14).

A técnica do tempo de nascimento está descrita em etapas:

- i* A amostra é submetida a um tratamento isotérmico na temperatura T_1 de interesse durante um tempo t_1 . Neste passo, busca-se uma situação final onde a densidade de cristais no volume $N_{r>r^*}$ seja alta o suficiente mas com baixo número de cristais que se colidiram. Idealmente, a taxa de nucleação $I(t_1, T_1)$ deve estar próxima de $I_{st}(T_1)$. É necessário o conhecimento prévio de $U(T_1)$, que será utilizado no passo *iii*.
- ii* A amostra é lixada, polida e analisada via microscopia ótica, onde se mede o raio r_i de cada cristal i dentro de um volume de análise V_a . Quanto maior o volume analisado, melhor será o resultado.
- iii* Calcula-se o *tempo do nascimento* $t_{n,i}$ para cada cristal i pela equação $t_{n,i} = t_1 - t_{e,i}$. O *tempo de existência* $t_{e,i}$ de cada cristal é dado por: $t_{e,i} = r_i/U(T_1)$.
- iv* Finalmente, os valores de $N_{r>r^*}(t)$ para todo $t \leq t_1$ são calculados pela Equação (4.8).

$$N_{r>r^*}(t) = \sum_{i \forall t_{n,i} \leq t} \frac{1}{V_a - V_c(t)} \quad (4.8)$$

Onde $V_c(t)$ é o volume total cristalizado no tempo t dentro do volume de análise V_a .

Esta técnica subestima o valor de $N_{r>r^*}$ para tempos $t_{n,i}$ próximos de t_1 . Isto pois os últimos cristais que foram nucleados ainda não atingiram tamanho maior que o limite de resolução do microscópio e não são, desta forma, contabilizados. O restante da curva não é afetado por esta limitação do equipamento.

Uma regressão da Equação (2.12) foi realizada a partir da curva de $N_{r>r^*}$ em função de t . Da regressão se obtém os valores de I_{st} e de t_{ind} .

Apenas o diborato de lítio apresentou nucleação volumétrica de cristais. Durante os experimentos, observou-se que nucleação e crescimento de cristais ocorrem concomitantemente no volume. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 763, 773, 783, e 793 K.

4.3.4 Crescimento de cristais

Valores para taxa U de crescimento de cristais foram obtidos para diversas temperaturas na região de $T_{g,12}$ através de tratamentos isotérmicos. Foi necessário utilizar o método do *crescimento da camada cristalina* para medir a taxa de crescimento de cristais para o diopsídio, uma vez que o mesmo não apresentou nucleação volumétrica de cristais. O diborato de lítio, no entanto, permitiu realizar medidas segundo o método do *crescimento de cristais no volume*, cujas vantagens serão apresentadas abaixo. Medidas de U próximas a T_m foram realizadas em *microscopia com estágio a quente*.

Crescimento da camada cristalina

A preparação das amostras para o método de crescimento da camada cristalina segue as seguintes etapas:

- i* O material é cortado em formato de cubo da maneira descrita na Subseção 4.1.2 na página 45.
- ii* O cubo é inserido no forno de tratamento isotérmico devidamente estabilizado na temperatura de interesse T_1 , no qual ele permanecerá um certo tempo até ser retirado. O tempo escolhido não deve ser pequeno demais a ponto do crescimento da camada ser insignificante ou grande demais a ponto da amostra cristalizar-se totalmente.
- iii* Uma das faces da amostra é então polida e analisada por microscopia ótica de transmissão, como descrito na Subseção 4.1.4 na página 46. O valor do tamanho da camada cristalina é obtido.
- iv* Repetir os passos *ii* e *iii* quantas vezes forem necessárias, a fim de se obter diversos valores de tamanho da camada cristalina para diversos tempos de tratamento.

- v* Efetuar regressão linear em gráfico de espessura da camada em função do tempo. O coeficiente angular equivale a taxa U de crescimento de cristais.
- vi* Se julgar necessário, escolher uma temperatura $T_2 \neq T_1$ e voltar ao passo *i*.

Como já dito anteriormente, este método foi utilizado para medir a taxa de crescimento de cristais para o diopsídio. Três cubos distintos foram utilizados para cada temperatura estudada a fim de checar repetibilidade. Cubos com tratamento prévio foram novamente tratados – na mesma temperatura – sempre que necessário. Neste caso, o tempo acumulado total dos tratamentos foi considerado para cada medida.

Os tratamentos isotérmicos para diopsídio foram realizados nas seguintes temperaturas: 1002, 1020, 1033, 1053, 1073, 1086, 1104, 1122, 1143, 1162, e 1182 K.

Crescimento de cristais no volume

As etapas para realizar este método são:

- i* O material é inserido no forno de tratamento isotérmico devidamente estabilizado na temperatura de interesse T_1 , no qual ele permanecerá um certo tempo até ser retirado. O tempo escolhido não deve ser pequeno demais a ponto do crescimento ser insignificante ou grande demais a ponto da amostra cristalizar-se totalmente. Não há necessidade de utilizar um formato específico para a amostra.
- ii* Duas faces paralelas da amostra devem ser polidas e analisadas por microscopia ótica de transmissão.
- iii* A posição dos cristais de interesse deve ser mapeada para consultas futuras. Os cristais de interesse devem ser micrografados individualmente na melhor condição de aumento que o microscópio oferece.
- iv* Um novo tratamento térmico em T_1 é realizado com a mesma amostra.
- v* As faces da amostra são polidas novamente e os cristais de interesse são reencontrados e novamente micrografados.
- vi* Repetir os passos *iv* e *v* quantas vezes forem necessárias a fim de se obter diversas micrografias de diversos cristais para vários tempos de tratamento.

vii O raio de cada cristal é medido e plotado em função do tempo. Um ajuste linear para cada cristal deve ser realizado, sendo que a taxa de crescimento de cristais é o coeficiente angular do ajuste.

viii Se julgar necessário, escolher uma temperatura $T_2 \neq T_1$ e voltar ao passo *i*.

Este método foi utilizado para o diborato para as temperaturas de 765, 773, 783, e 793 K. Uma vantagem deste método é que cada cristal é acompanhado e analisado individualmente, resultando em um conjunto de dados bastante conciso. Uma técnica semelhante bastante utilizada anteriormente se baseava em encontrar o maior cristal para cada tempo de tratamento e posteriormente medi-lo. Isto pode introduzir erros na análise, uma vez que não se tem garantia que será sempre o mesmo cristal que será avaliado.

Existem temperaturas, no entanto, onde o tempo de indução da nucleação é alto demais e/ou a taxa de nucleação é baixa demais de forma que não é possível observar cristais no volume em escala de tempo laboratorial para realizar as medidas.

Nestes casos, é necessário nuclear os cristais em uma temperatura onde ocorre nucleação e posteriormente tratá-los na temperatura desejada. Os cristais gerados no tratamento inicial de nucleação são chamados de *sementes*. Após as sementes serem criadas, o procedimento é idêntico ao descrito acima, mas tendo início no passo *ii*. Para o diborato de lítio, três temperaturas utilizaram este método das sementes:

- 723 K: com sementes nucleadas em 783 K por 15 min.
- 743 K: com sementes nucleadas em 783 K por 15 min.
- 803 K: com sementes nucleadas em 783 K por 22 min.

Crescimento de cristais observado por microscopia com estágio a quente

Esta técnica também é conhecida como microscopia com *hot stage*. Ela é especialmente útil para medidas de crescimento de cristais para temperaturas na região de T_m . O equipamento utilizado foi um Linkam modelo TS1500. O procedimento realizado seguiu os passos abaixo:

- i* A amostra a ser analisada deve ser colocada em um cadinho de platina que é inserido no forno do estágio a quente. Não há necessidade de se utilizar grande quantidade de amostra, mas é desejável que o volume de amostra

seja suficiente para que o material fundido preencha toda a área do fundo do cadinho.

- ii* A câmera de aquisição de imagens do microscópio deve ser ajustada para o modo vídeo ou configurada para tirar fotos entre intervalos bem definidos de tempo. A câmera utilizada permitia apenas a segunda opção.
- iii* A amostra deve ser aquecida até uma temperatura T_a onde se observa a situação de “fusão parcial”. Este é o passo mais complicado pois parte do material deve estar fundido e em equilíbrio com uma região que ainda é cristalina. Esta situação ocorre devido ao gradiente térmico dentro do cadinho de platina (inerente do equipamento).
- iv* Quando o equilíbrio for atingido, uma região de interface líquido–cristal deve ser localizada. Esta interface está exatamente na temperatura de fusão do material.
- v* Uma nova temperatura $T_b < T_a$ é inserida no controlador. A posição da interface líquido–cristal irá mudar devido ao fenômeno de crescimento de cristais. O vídeo ou as imagens registradas são gravados e analisados posteriormente.
- vi* Se julgar necessário, voltar ao passo *iv* escolhendo uma temperatura $T_c \neq T_b$ no passo *v*.

Um ponto importante é que o crescimento de cristais não ocorre em situação isotérmica: ele ocorre concomitantemente com a variação de temperatura de T_a para T_b . O erro resultante desta variação é minimizado se T_a e T_b forem próximas.

4.4 Análise dos modelos de viscosidade de equilíbrio

Com exceção do modelo de Frenkel, todos os outros modelos de viscosidade de equilíbrio apresentados na Subseção 2.3.1 (página 24) foram testados para os dados experimentais de η obtidos para dióxido de silício e para o diborato de lítio.

O modelo de Frenkel descreve razoavelmente bem o comportamento viscoso na região de $T_{g,12}$ ou na região de T_m , mas não ambas ao mesmo tempo. Devido a isto, o modelo de “Frenkel generalizado” (Equação (4.9)) foi proposto e testado. Trata-se da combinação das regiões onde o modelo original de Frenkel melhor descreve os dados experimentais.

$$\eta(T) = \begin{cases} \eta_{\infty} \exp\left(\frac{E_{F,L}}{RT}\right) & \text{para } T \geq T_F \\ \eta_{\chi} \exp\left(\frac{E_{F,H}}{RT}\right) & \text{para } T < T_F \end{cases} \quad (4.9)$$

$$T_F = \frac{E_{F,L} - E_{F,H}}{R \ln\left(\frac{\eta_{\chi}}{\eta_{\infty}}\right)} \quad (4.10)$$

Onde $E_{F,H}$ é a energia de ativação para o escoamento viscoso na região de $T_{g,12}$, $E_{F,L}$ é a energia de ativação para o escoamento viscoso na região de T_m , η_{χ} é um parâmetro relacionado com o índice de fragilidade pela Equação (4.11), e T_F é a temperatura onde ocorre mudança da energia de ativação para o escoamento viscoso, batizada de “Temperatura de Frenkel”. A Equação (4.12) mostra a forma de calcular a $T_{g,12}$ a partir deste modelo.

$$m = 12 - \log_{10}(\eta_{\chi}) \quad (4.11)$$

$$T_{g,12} = \frac{E_{F,H}}{R \ln\left(\frac{10^{12}}{\eta_{\chi}}\right)} \quad (4.12)$$

Os modelos foram analisados quanto à capacidade de melhor descrever a dependência com a temperatura e à ordem de grandeza dos dados experimentais de viscosidade para os dois materiais estudados. Para facilitar a visualização, os modelos foram analisados em grupos por similaridade, sendo eles:

- *Grupo 1*: VFT, MYEGA e AM.
- *Grupo 2*: UVE e Frenkel generalizado.
- *Grupo 3*: Adam–Gibbs.

Os modelos de viscosidade passaram por análise de resíduos. O resíduo é calculado para cada dado experimental de viscosidade e equivale a diferença entre o valor experimental de η e o valor predito pelo modelo. O melhor modelo é aquele que descreve bem os dados experimentais e apresenta os menores resíduos.

O melhor modelo de viscosidade será considerado na análise de cristalização. Parte desta análise considera a hipótese de movimentos cooperativos, onde o escoamento viscoso tem um papel fundamental.

4.5 Análise da cinética de relaxação

O parâmetro de relaxação ϕ foi calculado para os dados de relaxação das tensões mecânicas e para os dados de relaxação do índice de refração, utilizando a Equação (2.59). A variação de ϕ em função do tempo foi calculada pela equação de Kohlrausch (Equação (2.58)). Para tal, foi necessário fixar um valor para o parâmetro β que está relacionado com a cooperatividade dos rearranjos atômicos provenientes de cada tipo de relaxação.

4.5.1 Relaxação estrutural

O procedimento realizado neste trabalho para a medida da relaxação do índice de refração* partiu de uma situação onde o material está estruturalmente homogêneo com uma temperatura fictícia T_f conhecida, que foi de 993 K para o dióxido de silício.

Esta estrutura buscou uma nova situação de equilíbrio durante tratamento realizado na temperatura de 948 K. A ideia foi inferir esta mudança estrutural de forma indireta com as medidas de índice de refração.

Assumiu-se que esta mudança estrutural é altamente cooperativa, isto é: para um átomo se rearranjar ele deve movimentar todos os seus vizinhos. Seguindo o modelamento de Phillips, Potuzak e colaboradores [62, 63], o valor de β nesta situação é de $3/7$. Este valor foi fixado na equação de Kohlrausch para a análise da relaxação via índice de refração.

O caráter altamente cooperativo da movimentação da estrutura foi considerado como sendo proporcionado pela viscosidade de equilíbrio. Desta forma, utilizando a Equação (2.60), foi possível calcular o tempo médio de relaxação previsto por todos os modelos de viscosidade de equilíbrio estudados. Estes cálculos foram realizados para a temperatura de tratamento (948 K). Observe que esta temperatura é 52 K abaixo de $T_{g,12}$, onde não é possível medir a viscosidade por técnicas experimentais disponíveis atualmente.

O parâmetro ϕ para o índice de refração foi plotado em conjunto com a equação de Kohlrausch com os tempos médios de relaxação previstos pelos modelos de viscosidade de equilíbrio, sem nenhum parâmetro de ajuste[†].

* Descrito na Subseção 4.3.2 na página 51.

† Lembrando que β foi fixado em $3/7$, como já mencionado no texto.

4.5.2 Relaxação das tensões mecânicas

As tensões mecânicas foram oriundas do resfriamento rápido do tipo *splat cooling* que resultou em vidros estruturalmente não-homogêneos. Isto quer dizer que certas regiões destes materiais possuem ligações químicas tracionadas e outras regiões possuem ligações químicas comprimidas, gerando tensões internas residuais.

Assumiu-se que para eliminar estas tensões, os átomos devem se acomodar dentro do confinamento imposto pelos seus átomos vizinhos, sem a necessidade de mudar a estrutura vítrea global. Pelo modelamento de Phillips, Potuzak e colaboradores [62, 63], o valor de β neste caso é de $3/5$. Este valor foi fixado durante o ajuste da equação de Kohlrausch.

A movimentação atômica sem necessidade de alteração da estrutura do material é a regida pela viscosidade isoestrutural. No entanto, o cálculo da viscosidade isoestrutural depende do conhecimento prévio da temperatura fictícia. Como já foi mencionado acima, este não é o caso para as amostras com tensões internas residuais. Qualquer tentativa para fixar uma T_f antes das medidas iria eliminar as tensões residuais, impossibilitando esta análise.

Sendo assim, a estratégia para este caso foi realizar uma regressão da equação de Kohlrausch – mantendo o β fixo como mencionado acima – e obter o tempo médio de relaxação das tensões mecânicas. Com este valor foi possível estimar a temperatura fictícia da amostra inicial* utilizando o modelo de viscosidade isoestrutural.

4.6 Análise dos modelos de cristalização

Neste trabalho, a distância média de salto λ foi calculada partindo da hipótese que este valor é proporcional à raiz cúbica do volume molar da fase líquida, como mostra a Equação (4.13). Reinsch e colaboradores [47] utilizaram a Equação (4.14) em seu estudo de cristalização. Ela satisfaz a proporcionalidade apresentada na Equação (4.13) e foi utilizada neste trabalho. Infelizmente, apenas o volume molar da fase cristalina está disponível na literatura para o diborato de lítio.

$$\lambda(T) \propto (V_m(T))^{1/3} \quad (4.13)$$

* A amostra vítrea após o *splat cooling*, sem nenhum tratamento térmico.

$$\lambda(T) = \left(\frac{V_m(T)}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.14)$$

Onde N_A é o número de Avogadro.

Assumindo que a distância de salto é igual ao diâmetro d da unidade estrutural que se difunde e que esta unidade estrutural é cúbica, expressões para N_S e N_V em função de V_m foram deduzidas como mostram as Equações (4.15) e (4.16), respectivamente.

$$N_S(T)|_{d=\lambda} = \left(\frac{1}{\lambda(T)} \right)^2 = \left(\frac{N_A}{V_m(T)} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.15)$$

$$N_V(T)|_{d=\lambda} = \left(\frac{1}{\lambda(T)} \right)^3 = \frac{N_A}{V_m(T)} \quad (4.16)$$

Durante as análises, a correção da temperatura da interface não foi aplicada ao diopsídio por não existirem medidas experimentais desta correção para este material disponíveis na literatura. Além disso, espera-se que a variação da temperatura na interface não seja tão alta para o diopsídio, pois a sua taxa de crescimento de cristais é bem menor que a do diborato de lítio*. Já para o caso do diborato de lítio, as análises foram realizadas tanto com quanto sem a correção da temperatura de interface.

Por fim, certas análises dos modelos de crescimento de cristais se focaram em faixas específicas de temperaturas, denominadas de “região de $T_{g,12}$ ” e “região de T_m ”. Elas estão definidas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Definição das faixas de temperaturas denominadas de “região de $T_{g,12}$ ” e “região de T_m ” para o diopsídio e para o diborato de lítio.

	Diopsídio	Diborato de lítio
Região de $T_{g,12}$	1000–1180 K	723–803 K
Região de T_m	1550–1650 K	920–1175 K

4.6.1 Força motriz para a cristalização

O valor de ΔG foi calculado por todos os modelos apresentados na Subseção 2.2.1 na página 10, a fim de observar a diferença entre eles. No entanto, tanto o diopsídio quanto o diborato de lítio possuem dados de $C_{p,c}$ e $C_{p,l}$ na região de

* Dando mais tempo para a dissipação do calor latente de cristalização.

interesse para cristalização. Desta forma, a Equação (2.2) pode ser aplicada para os dois materiais. Esta foi a equação utilizada neste trabalho pois ela não carrega nenhuma suposição para ΔC_p .

4.6.2 Dedução de uma expressão para A_0

O parâmetro A_0 é a área crítica para formar um núcleo secundário e é um parâmetro utilizado na generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária. Nenhuma expressão para A_0 foi encontrada na literatura. Uma expressão foi deduzida para este parâmetro.

4.6.3 Cristalização considerando a hipótese de rearranjos cooperativos

A maioria das análises de cristalização deste trabalho foram feitas assumindo a *hipótese de rearranjos cooperativos*. Esta é uma hipótese clássica em estudos de cristalização que considera que as unidades estruturais que se difundem durante o processo de cristalização efetuam saltos efetivos que rearranjam a estrutura do líquido ao seu redor. Sendo assim a viscosidade de equilíbrio da fase líquida tem um papel fundamental durante a cristalização, uma vez que é a medida da facilidade de efetuar tais rearranjos. Fisicamente isto significa que os coeficientes de difusão para a cristalização e o escoamento viscoso estão relacionados entre si, isto é, a igualdade $D_I = D_U = D_\eta$ é válida.

Nas análises, o valor do coeficiente D_η de difusão para o escoamento viscoso foi calculado pelas equações de Stokes–Einstein e de Eyring (Equações (2.61) e (2.62), respectivamente). Estas equações consideram o diâmetro d das partículas em movimento. Neste trabalho, assumiu-se que d é igual ao valor da distância de salto λ .

A semelhança entre as equações de Stokes–Einstein e de Eyring permitiu reescrevê-las de uma forma geral apresentada na Equação (4.17). Nesta formulação um fator φ é considerado. Ele vale 1 para o caso da abordagem de Eyring, e 3π para a situação proposta por Einstein. A Equação (4.17) já leva em consideração a suposição que $d = \lambda$.

$$D_{\eta,\varphi}(T) = \frac{kT}{\varphi\lambda(T)\eta(T)} \quad (4.17)$$

O objetivo final destas análises de cristalização foi obter um gráfico contendo

os pontos experimentais de I ou U em conjunto com a curva do modelo sendo analisado. Três resultados possíveis são esperados, dependendo do acordo entre o modelo e os pontos experimentais:

- i* Se a curva do modelo descrever bem *todos* os pontos experimentais, então a hipótese de rearranjos cooperativos é boa o suficiente para ser aplicada para a cinética de cristalização estudada (nucleação ou crescimento de cristais).
- ii* Se a curva do modelo descrever bem *alguns* pontos experimentais, mas não todos, então a hipótese de rearranjos cooperativos é boa o suficiente até certo ponto. Este caso sugere que a cinética de cristalização estudada deixa de ser controlada pela viscosidade de equilíbrio. Na literatura este comportamento é referido como desacoplamento entre as cinéticas de cristalização e escoamento viscoso.
- iii* Se a curva do modelo não descreve *nenhum* ponto experimental, então a hipótese de rearranjos cooperativos não é boa o suficiente ou o modelo utilizado não se aplica.

Modelo CNT de nucleação de cristais

Quando a hipótese de rearranjos cooperativos é considerada, a Equação (2.10) pode ser reescrita na Equação (4.18).

$$I_{st}(T)|_{D_I=D_{\eta,\varphi}} = \frac{2N_V(T) \sqrt{Tk\sigma_{cm}(T)}}{\varphi\eta(T) \lambda^2(T)} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{cm}^3(T)}{3kT\Delta G_V^2(T)}\right) \quad (4.18)$$

O único parâmetro desconhecido na Equação (4.18) é σ_{cm} . Uma expressão onde σ_{cm} ficasse em evidência foi encontrada com o auxílio do *website* Wolframalpha [112]. Ela é apresentada na Equação (4.19).

$$\sigma_{cm}(T)|_{D_I=D_{\eta,\varphi}} = \left(\frac{W_{-1}(B_\sigma(T) A_\sigma(T))}{B_\sigma(T)}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.19)$$

$$A_\sigma(T) = \left(\frac{\varphi I_{st}(T) \eta(T) \lambda^2(T)}{2N_V(T) \sqrt{kT}}\right)^6 \quad (4.20)$$

$$B_\sigma(T) = -\frac{32\pi}{kT\Delta G_V^2(T)} \quad (4.21)$$

Onde W_{-1} é a função W de Lambert* [105, 106] calculada no ramo -1 .

Uma regressão polinomial de segunda ordem foi realizada para os valores calculados de σ_{cm} . Esta regressão foi então utilizada na Equação (4.18) para se obter uma curva de I_{st} que foi comparada com os valores experimentais de I_{st} .

Modelo de crescimento normal de cristais

Quando a hipótese de rearranjos cooperativos é considerada, a Equação (2.15) do modelo de crescimento normal de cristais pode ser reescrita na Equação (4.22).

$$U(T)|_{D_U=D_{\eta,\varphi}} = \frac{kT}{\varphi\eta(T)\lambda^2(T)} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right] \quad (4.22)$$

A expressão acima não possui nenhum parâmetro de ajuste. Desta forma, os pontos experimentais de U foram plotados em conjunto com o modelo a fim de checar se há acordo entre eles.

Modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice

Quando a hipótese de rearranjos cooperativos é considerada, a Equação (2.16) do modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice pode ser reescrita na Equação (4.23).

$$U(T)|_{D_U=D_{\eta,\varphi}} = \frac{kTf(T)}{\varphi\eta(T)\lambda^2(T)} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right] \quad (4.23)$$

O único parâmetro desconhecido é a fração f de sítios disponíveis para o crescimento. Rearranjando a Equação (4.23) é possível isolar o parâmetro f como mostra a Equação (4.24).

$$f(T)|_{D_U=D_{\eta,\varphi}} = \frac{\varphi\eta(T)U(T)\lambda^2(T)}{kT \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right]} \quad (4.24)$$

Como já mencionado na Subseção 2.2.3 na página 15, os valores de f devem satisfazer a desigualdade $0 \leq f \leq 1$. Qualquer valor obtido fora deste intervalo é fisicamente absurdo e não foi utilizado para o cálculo de σ descrito no parágrafo abaixo†.

* A função $W_n(z)$ de Lambert é definida pela equação $z = W_n(z) \exp(W_n(z))$, onde n é um número inteiro e representa o ramo onde a função é calculada.

† Afinal, não faz sentido nenhum dizer que existe mais do que 100% da superfície total disponível para a cristalização ou que existe -15% de superfície disponível.

Utilizando o modelo de f dado pela Equação (2.17), foi possível calcular o valor da energia interfacial σ , utilizando a Equação (4.25)*. Uma regressão linear destes valores foi realizada†.

$$\sigma(T) = -\frac{\lambda(T) \Delta G_V(T)}{4\pi f(T)} \quad (4.25)$$

Os pontos experimentais de U foram plotados em conjunto com o modelo (utilizando a expressão para sigma obtida pela regressão linear) para todos os casos analisados, a fim de checar se existe acordo entre eles.

Modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária – generalidade tipo camada-por-camada

Utilizando a expressão para A_0 deduzida nesta tese (Equação (5.9)) e a hipótese de rearranjos cooperativos, a Equação (2.21) pode ser reescrita na Equação (4.26).

$$U(T)|_{D_U=D_{\eta,\varphi}} = -\frac{2\pi kT N_S(T) \sigma(T)}{\varphi \lambda(T) \eta(T) \Delta G_V(T)} \exp\left(\frac{\pi \lambda(T) \sigma^2(T)}{kT \Delta G_V(T)}\right) \quad (4.26)$$

A energia interfacial σ é o único parâmetro desconhecido desta equação e a Equação (4.27) (obtida com o auxílio do *website* Wolframalpha [112]) mostra como calcular este parâmetro.

$$\sigma(T)|_{D_U=D_{\eta,\varphi}} = \left(\frac{W_{-1}(D_\sigma(T) C_\sigma(T))}{D_\sigma(T)}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.27)$$

$$C_\sigma(T) = \left(-\frac{\varphi U(T) \lambda(T) \eta(T) \Delta G_V(T)}{2\pi kT N_S(T)}\right)^2 \quad (4.28)$$

$$D_\sigma(T) = \frac{2\pi \lambda(T)}{kT \Delta G_V(T)} \quad (4.29)$$

Os valores de σ foram analisados em duas faixas de temperaturas diferentes: região de $T_{g,12}$ e de T_m . Uma regressão polinomial foi realizada isoladamente para cada conjunto de dados. Valores complexos resultantes dos cálculos de σ não foram considerados na análise.

Os pontos experimentais de U foram plotados em conjunto com o modelo para todos os casos analisados, a fim de checar se existe acordo entre eles.

* Que é apenas a Equação (2.17) com os termos rearranjados.

† James [27] também utilizou uma dependência linear em função da temperatura para σ .

Modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária – generalidade tipo polinúcleos

Quando a hipótese de rearranjos cooperativos é considerada, a Equação (2.24) pode ser reescrita na Equação (4.30).

$$U(T)|_{D_U=D_{\eta,\varphi}} = \frac{kT}{\varphi \Gamma(4/3) \eta(T)} \sqrt[3]{\frac{\pi N_S(T)}{3\lambda^4(T)}} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right]^{\frac{2}{3}} \times \exp\left(\frac{\pi\lambda(T)\sigma^2(T)}{3kT\Delta G_V(T)}\right) \quad (4.30)$$

Novamente, a energia interfacial σ é o único parâmetro desconhecido desta equação e a Equação (4.31) mostra como calcular este parâmetro.

$$\sigma(T)|_{D_U=D_{\eta,\varphi}} = (F_\sigma(T) \ln(E_\sigma(T)))^{\frac{1}{2}} \quad (4.31)$$

$$E_\sigma(T) = \frac{\varphi U(T) \Gamma(4/3) \eta(T)}{kT} \sqrt[3]{\frac{3\lambda^4(T)}{\pi N_S(T)}} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right]^{-\frac{2}{3}} \quad (4.32)$$

$$F_\sigma(T) = \frac{3kT\Delta G_V(T)}{\pi\lambda(T)} \quad (4.33)$$

Os valores de σ foram analisados em duas faixas de temperaturas diferentes: região de $T_{g,12}$ e de T_m . Uma regressão polinomial foi realizada isoladamente para cada conjunto de dados. Valores complexos resultantes dos cálculos de σ não foram considerados na análise.

Os pontos experimentais de U foram plotados em conjunto com o modelo para todos os casos analisados, a fim de checar se existe acordo entre eles.

4.6.4 Cristalização considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos

Uma análise considerando a *hipótese de rearranjos não-cooperativos* foi realizada apenas para dados de crescimento de cristais*. Esta hipótese diz que as unidades estruturais que participam da cristalização são capazes de realizar saltos efetivos sem a necessidade de alterar a posição das partículas que estão

* Uma vez que a hipótese de rearranjos cooperativos foi suficiente para descrever a cinética de nucleação.

ao seu redor, se movendo, portanto, de forma não-cooperativa. Como a estrutura do material permanece inalterada, a viscosidade de equilíbrio da fase líquida não controla este processo. Neste caso se tem a relação: $D_U = D_A \neq D_\eta$.

Apenas o modelo de crescimento normal de cristais foi testado utilizando a hipótese de rearranjos não-cooperativos. Desta forma, a Equação (2.15) pode ser reescrita na Equação (4.34).

$$U(T)|_{D_U=D_A} = \frac{A_A}{\lambda(T)} \exp\left(-\frac{B_A}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right)\right] \quad (4.34)$$

Esta equação é facilmente linearizável, como mostra a Equação (4.35), de onde os parâmetros A_A e B_A foram obtidos através de regressão linear em gráfico de y_U versus x_U .

$$y_U(T) = \ln(A_A) - B_A x_U(T) \quad (4.35)$$

$$y_U(T) = \ln\left(\frac{\lambda(T) U(T)}{\left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G(T)}{RT}\right)\right]}\right) \quad (4.36)$$

$$x_U(T) = \frac{1}{RT} \quad (4.37)$$

Os demais modelos de crescimento de cristais e o modelo CNT de nucleação de cristais apresentam correlação entre os parâmetros de ajuste quando esta hipótese é considerada, inviabilizando a consideração da mesma para estes casos.

4.7 Paradoxo de Kauzmann

A temperatura de Kauzmann foi calculada através da entropia configuracional utilizando a Equação (2.64). Os dados disponíveis de C_p para o diopsídio permitiram o cálculo de S_c pelo modelo de entropia configuracional de Richet. Infelizmente, os dados disponíveis de C_p para o diborato de lítio não são suficientes para aplicar o modelo de Richet para este material. O modelo clássico de entropia configuracional foi calculado para ambos os materiais.

A proposta de resolução do paradoxo de Kauzmann sugerida pelo próprio Walter Kauzmann foi testada. Segundo ele o material se cristalizaria antes de atingir a estrutura de equilíbrio do líquido super-resfriado, quando mantido em T_K .

Este teste foi realizado comparando a cinética de relaxação estrutural com a

cinética de cristalização total para o diborato de lítio na temperatura de Kauzmann. Não foi possível realizar este teste para o diopsídio pois ele não apresentou nucleação volumétrica mensurável em tempos laboratoriais.

A cinética de relaxação estrutural foi calculada pela equação de Kohlrausch (Equação (2.58)) utilizando $\beta = 3/7$ e os modelos de viscosidade de MYEGA e AM. Este valor de β equivale à relaxação altamente cooperativa da estrutura do material, segundo Phillips, Potuzak e colaboradores [62, 63], e os modelos de MYEGA e AM foram escolhidos pois foram os que melhor descreveram a cinética de relaxação estrutural abaixo de $T_{g,12}$ (ver Subseção 5.4.1 na página 110).

A cinética de cristalização total foi calculada pela equação de JMAK (Equação (2.26)). Neste caso, o modelo de Collins–Kashchiev [33, 34] com o fator σ exponencial foi utilizado para os valores de $I(t_{ind}, T)$ (ver Subseção 5.5.3 na página 115), e o modelo de U utilizado foi o da Figura 6.2 na página 157.

O parâmetro de forma g empregado no modelo JMAK foi $4\pi/3$, pois os cristais do diborato de lítio crescem na forma de esferas abaixo de 743 K, como mostra a Figura 5.14 na página 85. Como eles crescem em três dimensões, utilizou-se $n_a = 3$.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização dos materiais

5.1.1 Caracterização química

A análise química realizada no *Silicate Chemistry Institute*, Rússia, revelou a seguinte composição para o vidro de diopsídio: 25,8 CaO, 18,6 MgO e 55,4 SiO₂ (em porcentagem de peso, onde 0,2 % são de impurezas). A composição obtida é muito próxima da estequiometria teórica do material: 25,9 CaO, 18,6 MgO e 55,5 SiO₂.

Para o diborato de lítio, a razão entre a quantidade de átomos de boro em relação a átomos de lítio obtida pela técnica LIBS foi de 1,9(2). Considerando o erro experimental, este valor está dentro da estequiometria teórica do material, que corresponde a dois átomos de boro para cada átomo de lítio.

A absorvância do diborato de lítio no comprimento de onda de 2857 nm foi de 0,37(1). A concentração de –OH neste vidro, calculada pela lei de Beer–Lambert, é de $3,9(1) \times 10^{-3}$ mol de –OH por mol de Li₂O · 2 B₂O₃.

5.1.2 Caracterização térmica

A Figura 5.1 mostra a curva de DSC para uma amostra monolítica de diopsídio, realizada a uma taxa de aquecimento de 9 K/min. Obteve-se o valor de $T_{g,9\text{K/min}} = 999$ K para a temperatura de transição vítrea. Dois picos de cristalização foram observados e as temperaturas nas quais eles ocorreram foram: $T_{c,1} = 1254$ K e $T_{c,2} = 1319$ K. Estes picos já foram estudados por Fokin e colaboradores [87, 89]: o primeiro está relacionado a cristalização de diopsídio e de uma fase de solução sólida com estrutura da wollastonita, o segundo é transformação desta fase de solução sólida para diopsídio.

A Figura 5.2a mostra uma curva de DSC obtida para o diborato de lítio, realizada com amostra monolítica submetida à taxa de aquecimento de 20 K/min. Obteve-se $T_{g,20\text{K/min}} = 766$ K e $T_{c,20\text{K/min}} = 851$ K. A Figura 5.2b mostra outra curva de DSC obtida também para uma amostra monolítica, mas com a taxa de aquecimento de 1 K/min. Desta curva se obteve o valor de T_m do material: 1185(3) K. Este valor é estatisticamente igual ao reportado por Sastry e Hummel [91]: 1190(2) K.

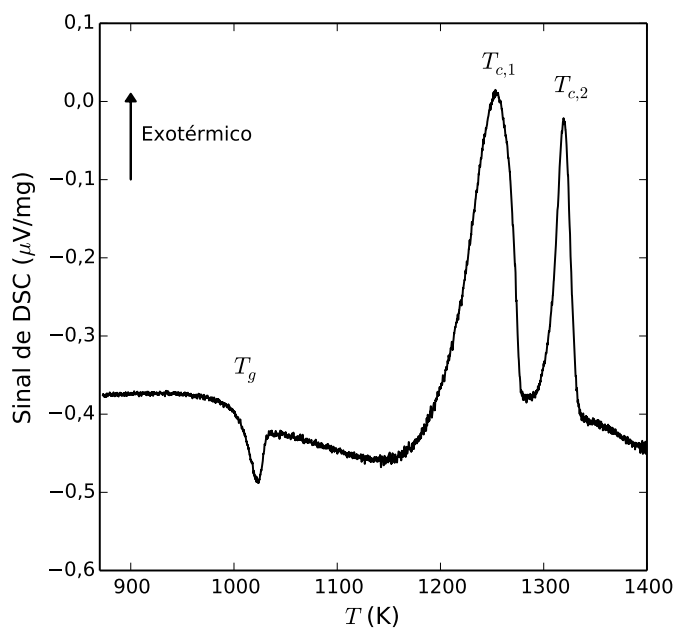


Figura 5.1: Curva de DSC para uma amostra monolítica vítrea de diopside. Taxa de aquecimento de 9 K/min.

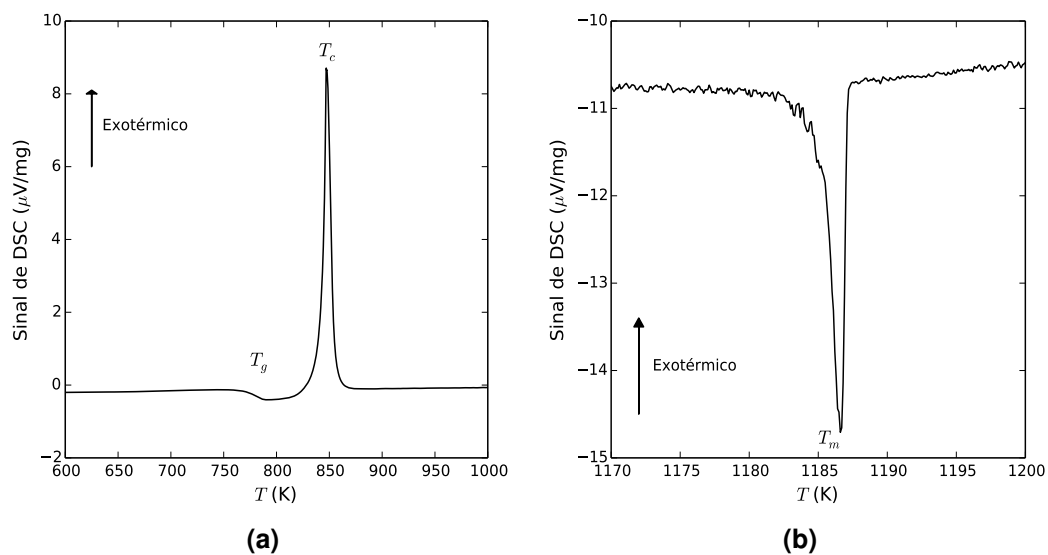


Figura 5.2: Curva de DSC para duas amostras monolíticas vítreas de diborato de lítio. Taxa de aquecimento de **(a)** 20 K/min e **(b)** 1 K/min.

5.2 Medidas experimentais

5.2.1 Viscosidade

As medidas de viscosidade obtidas neste trabalho estão nas Tabelas 5.1 e 5.2 para o dióxido de silício e para o diborato de lítio, respectivamente.

Tabela 5.1: Valores experimentais de viscosidade (em logaritmo de Pa s) para o dióxido de silício, medidos em diversas temperaturas (em K). As amostras 1 e 2 foram medidas por micro-penetração e a amostra 3 por reometria de torque.

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 2		Amostra 3	
T	$\log_{10}(\eta)$	T	$\log_{10}(\eta)$	T	$\log_{10}(\eta)$	T	$\log_{10}(\eta)$
1027(1)	10,4(1)	1067(1)	8,5(1)	1088(1)	7,6(1)	1594(1)	0,4(1)
1028(1)	10,4(1)	1067(1)	8,4(1)	1089(1)	7,6(1)	1614(1)	0,3(1)
1029(1)	10,3(1)	1068(1)	8,4(1)	1090(1)	7,6(1)	1634(1)	0,2(1)
1030(1)	10,3(1)	1069(1)	8,4(1)	1091(1)	7,5(1)	1654(1)	0,2(1)
1031(1)	10,2(1)	1070(1)	8,3(1)	1092(1)	7,5(1)	1673(1)	0,1(1)
1032(1)	10,2(1)	1071(1)	8,3(1)	1093(1)	7,5(1)	1692(1)	0,0(1)
1033(1)	10,1(1)	1072(1)	8,3(1)	1093(1)	7,4(1)	1712(1)	-0,1(1)
1034(1)	10,0(1)	1072(1)	8,2(1)	1094(1)	7,4(1)	1730(1)	-0,1(1)
1035(1)	10,0(1)	1073(1)	8,2(1)	1095(1)	7,4(1)	—	—
1036(1)	10,0(1)	1074(1)	8,2(1)	1095(1)	7,3(1)	—	—
1037(1)	9,9(1)	1075(1)	8,2(1)	1096(1)	7,3(1)	—	—
1038(1)	9,8(1)	1075(1)	8,1(1)	1097(1)	7,3(1)	—	—
1039(1)	9,8(1)	1076(1)	8,1(1)	1098(1)	7,3(1)	—	—
1040(1)	9,8(1)	1077(1)	8,1(1)	—	—	—	—
1040(1)	9,7(1)	1078(1)	8,0(1)	—	—	—	—
1041(1)	9,7(1)	1079(1)	8,0(1)	—	—	—	—
1042(1)	9,6(1)	1080(1)	8,0(1)	—	—	—	—
1043(1)	9,5(1)	1080(1)	7,9(1)	—	—	—	—
1044(1)	9,5(1)	1081(1)	7,9(1)	—	—	—	—
1045(1)	9,5(1)	1082(1)	7,9(1)	—	—	—	—
1045(1)	9,4(1)	1083(1)	7,8(1)	—	—	—	—
1046(1)	9,4(1)	1084(1)	7,8(1)	—	—	—	—
1047(1)	9,4(1)	1085(1)	7,8(1)	—	—	—	—
1048(1)	9,3(1)	1085(1)	7,7(1)	—	—	—	—
1049(1)	9,3(1)	1086(1)	7,7(1)	—	—	—	—
1050(1)	9,2(1)	1087(1)	7,7(1)	—	—	—	—

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram os dados de viscosidade obtidos neste trabalho em conjunto com dados reportados na literatura [80, 81, 94, 95]. Observa-se que eles são comparáveis entre si. Segundo Nascimento e colaboradores [48],

Tabela 5.2: Valores experimentais de viscosidade (em logaritmo de Pa s) para o diborato de lítio, medidos em diversas temperaturas (em K). As amostras 1 e 2 foram medidas por micro-penetração e a amostra 3 por reometria de torque.

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
T	$\log_{10}(\eta)$	T	$\log_{10}(\eta)$	T	$\log_{10}(\eta)$
772(1)	10,8(1)	777(1)	10,4(1)	1198(1)	-0,7(1)
773(1)	10,8(1)	777(1)	10,3(1)	1184(1)	-0,6(1)
773(1)	10,7(1)	778(1)	10,3(1)	1174(1)	-0,5(1)
774(1)	10,7(1)	778(1)	10,3(1)	1164(1)	-0,5(1)
774(1)	10,6(1)	778(1)	10,2(1)	1154(1)	-0,4(1)
775(1)	10,6(1)	779(1)	10,2(1)	1144(1)	-0,3(1)
775(1)	10,5(1)	779(1)	10,1(1)	1134(1)	-0,3(1)
776(1)	10,5(1)	780(1)	10,1(1)	1124(1)	-0,2(1)
776(1)	10,4(1)	781(1)	10,0(1)	1114(1)	-0,1(1)
777(1)	10,4(1)	782(1)	10,0(1)	1104(1)	0,0(1)
777(1)	10,3(1)	—	—	1094(1)	0,1(1)
778(1)	10,3(1)	—	—	1084(1)	0,2(1)
778(1)	10,2(1)	—	—	1074(1)	0,3(1)
779(1)	10,2(1)	—	—	1065(1)	0,4(1)
779(1)	10,1(1)	—	—	1055(1)	0,5(1)
780(1)	10,1(1)	—	—	1044(1)	0,6(1)
781(1)	10,1(1)	—	—	1035(1)	0,7(1)
781(1)	10,0(1)	—	—	1023(1)	0,9(1)
—	—	—	—	1014(1)	1,0(1)
—	—	—	—	1004(1)	1,2(1)
—	—	—	—	993(1)	1,3(1)
—	—	—	—	983(1)	1,5(1)

viscosidade e taxa de crescimento de cristais são propriedades sensíveis a variações composicionais, o que reforça o resultado obtido sobre a caracterização química dos vidros estudados: ela deve estar próxima do valor nominal desejado.

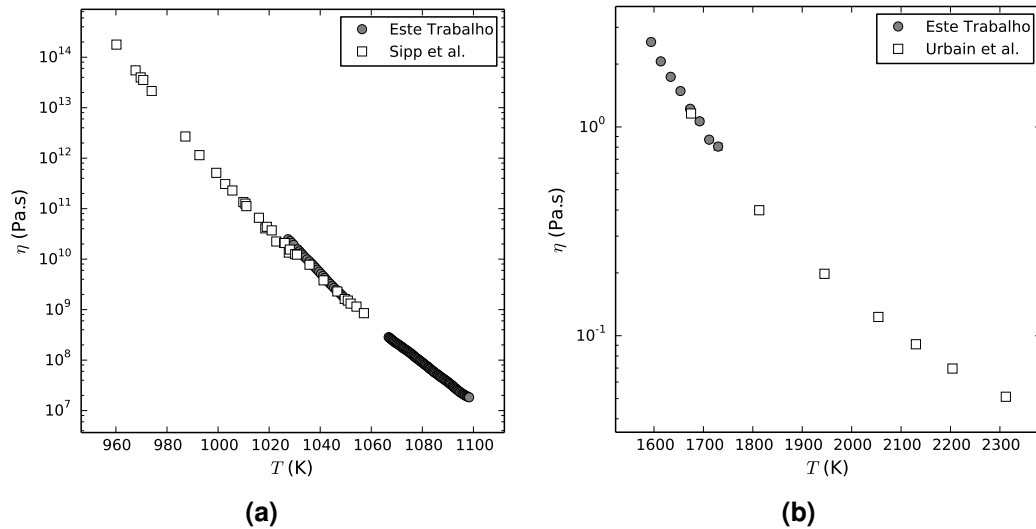


Figura 5.3: Valores experimentais de viscosidade obtidos neste trabalho em conjunto com dados da literatura [80, 81] para o diopsídio. Os dados estão em função da temperatura e estão divididos em duas regiões: **(a)** região de $T_{g,12}$ e **(b)** região de T_m .

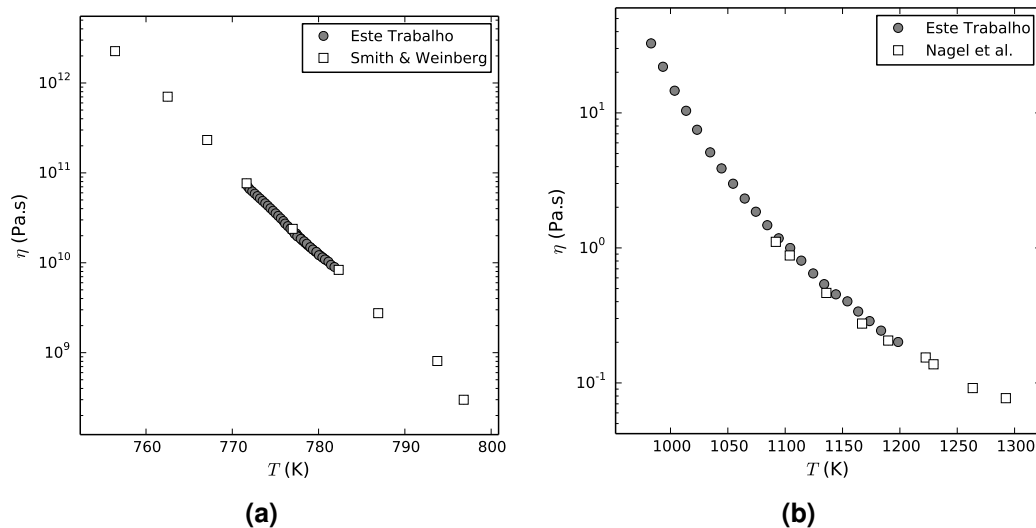


Figura 5.4: Valores experimentais de viscosidade obtidos neste trabalho em conjunto com dados da literatura [94, 95] para o diborato de lítio. Os dados estão em função da temperatura e estão divididos em duas regiões: **(a)** região de $T_{g,12}$ e **(b)** região de T_m .

5.2.2 Cinética de relaxação

Relaxação das tensões mecânicas

A Figura 5.5 ilustra as imagens obtidas por microscopia com luz polarizada. Os resultados das análises de imagem para os dois materiais estão apresentados na Tabela 5.3.

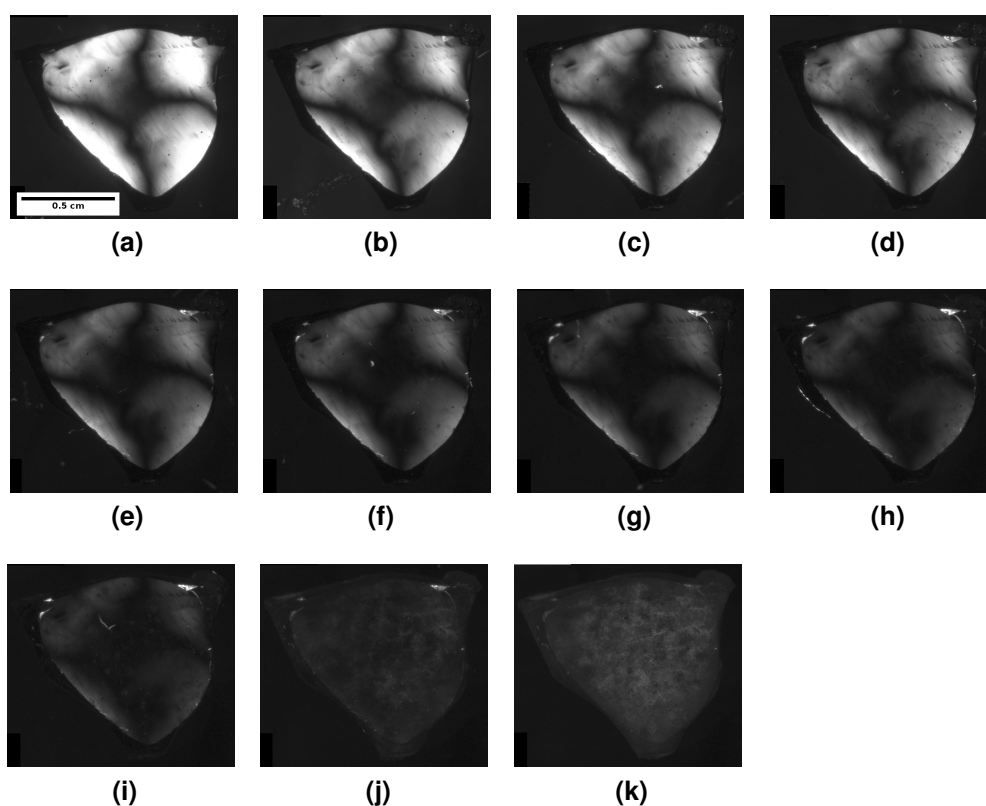


Figura 5.5: Imagens obtidas por microscopia ótica de transmissão com luz polarizada para o diborato de lítio vítreo produzido através da técnica de *splat cooling*. Tratamento isotérmico realizado a 665 K por **(a)** 0 s, **(b)** 6×10^2 s, **(c)** $1,2 \times 10^3$ s, **(d)** $1,8 \times 10^3$ s, **(e)** $3,6 \times 10^3$ s, **(f)** $7,2 \times 10^3$ s, **(g)** $1,44 \times 10^4$ s, **(h)** $2,88 \times 10^4$ s, **(i)** $5,76 \times 10^4$ s, **(j)** $1,3 \times 10^5$ s e **(k)** $2,04 \times 10^5$ s.

Cristalização superficial foi observada para a amostra de diborato de lítio tratado isotermicamente a 665 K a partir de $5,76 \times 10^4$ s. É possível observar este efeito nas Figuras 5.5*i, j* e *k*, onde a amostra passa a ficar mais esbranquiçada devido à interação dos cristais com a luz polarizada.

Tabela 5.3: Valores obtidos para o tom de cinza médio Ψ , e respectivo cálculo de ϕ , medidos em vários tempos (em s) para diopsídio tratado isotermicamente a 948 K e para diborato de lítio tratado isotermicamente a 665 K.

Diopsídio			
t	Ψ	ϕ	Obs.
0	150	1	Valor de p_0
60	71	0,38	—
120	51	0,23	—
900	23	0	—
2100	23	0	Valor de p_∞
Diborato de lítio			
t	Ψ	ϕ	Obs.
0	133	1	Valor de p_0
$6,00 \times 10^2$	92	0,61	—
$1,20 \times 10^3$	76	0,46	—
$1,80 \times 10^3$	69	0,39	—
$3,60 \times 10^3$	47	0,18	—
$7,20 \times 10^3$	39	0,10	—
$1,44 \times 10^4$	34	0,06	—
$2,88 \times 10^4$	28	0	Valor de p_∞
$5,76 \times 10^4$	28	0	Observou-se cristais
$1,30 \times 10^5$	34	0,06	Observou-se cristais
$2,04 \times 10^5$	53	0,24	Observou-se cristais

Relaxação do índice de refração

As medidas de índice de refração para o diopsídio estão na Tabela 5.4. Cristais superficiais foram observados por microscopia ótica para o tempo de $8,78 \times 10^6$ s, durante o tratamento isotérmico a 948 K.

Tabela 5.4: Valores obtidos para o índice de refração, medidos em vários tempos (em s) para diopsídio tratado isotermicamente a 948 K.

t	n	ϕ	Obs.
0	1,5813(2)	1,0(2)	Valor de p_0
$3,60 \times 10^2$	1,5815(2)	0,9(1)	—
$3,60 \times 10^3$	1,5816(2)	0,9(1)	—
$3,60 \times 10^4$	1,5820(2)	0,7(1)	—
$1,05 \times 10^6$	1,5832(1)	0,1(2)	—
$8,78 \times 10^6$	1,5835(2)	0,0(2)	Valor de p_∞

5.2.3 Taxa de nucleação de cristais

Os dados de $N_{r>r^*}$ em função do tempo estão apresentados na Figura 5.6, junto com o ajuste da Equação (2.12). Os valores de I_{st} e de t_{ind} obtidos do ajuste estão na Tabela 5.5. Este é o primeiro resultado da técnica de medida de nucleação via tempo de nascimento de cristais reportado na literatura, logo é uma aplicação inédita desta técnica. O resultado obtido foi bastante satisfatório.

Tabela 5.5: Valores de taxa de nucleação de cristais para o estado estacionário (em $m^{-3}s^{-1}$) e do tempo de indução (em s), medidos em várias temperaturas (em K) para o diborato de lítio.

T	I_{st}	t_{ind}
763(1)	$1,73(3) \times 10^8$	10 680(70)
773(1)	$8,97(6) \times 10^8$	2177(7)
783(1)	$6,23(6) \times 10^8$	1426(7)
793(1)	$6,87(6) \times 10^7$	233(9)

A Figura 5.7 mostra os valores de t_{ind} e a regressão linear (Equação (5.1)) realizada.

$$t_{ind}(T) = \frac{T}{\Delta G_V^2(T)} 10^{\frac{32\,000}{T} - 24} \quad (5.1)$$

Cristais no volume não foram observados para temperaturas maiores que 793 K. Apesar do tempo de indução ser bastante reduzido nestas temperaturas, a taxa de crescimento de cristais é alta demais e a camada cristalina domina a amostra antes que as medidas possam ser realizadas.

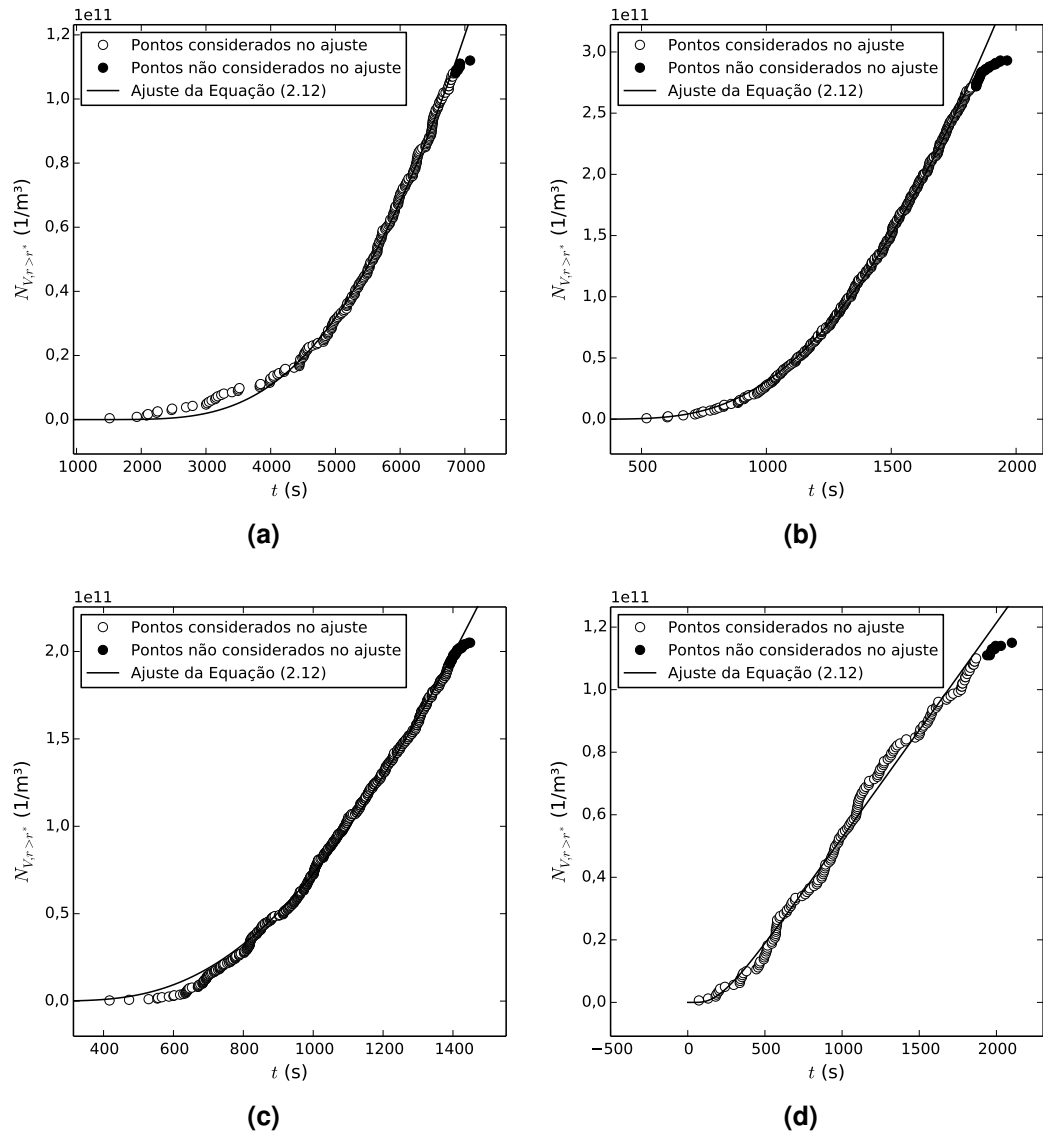


Figura 5.6: Evolução do número de cristais no volume em função do tempo para o diborato de lítio durante tratamento isotérmico a **(a)** 763 K, **(b)** 773 K, **(c)** 783 K, e **(d)** 793 K, calculada pelo método do tempo de nascimento dos cristais. A linha contínua é o ajuste da Equação (2.12). Os pontos desconsiderados estão no limite de resolução da observação por microscopia ótica.

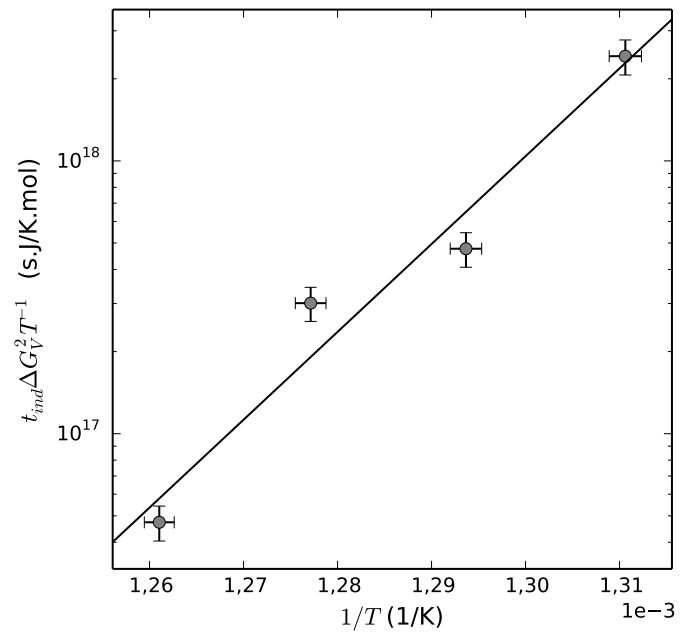


Figura 5.7: Gráfico de $t_{ind} \Delta G_V^2 T^{-1}$ em função de T^{-1} para o diborato de lítio. A linha cheia representa a regressão linear realizada.

5.2.4 Taxa de crescimento de cristais

Crescimento da camada cristalina

A taxa de crescimento de cristais para o diopsídio foi medida segundo o método do crescimento da camada cristalina. Observou-se o aparecimento da solução sólida com estrutura de wollastonita, assim como descrito na literatura [87–89] e de acordo com resultados de DSC deste trabalho. A Figura 5.8 mostra esquematicamente as duas fases na camada cristalina.

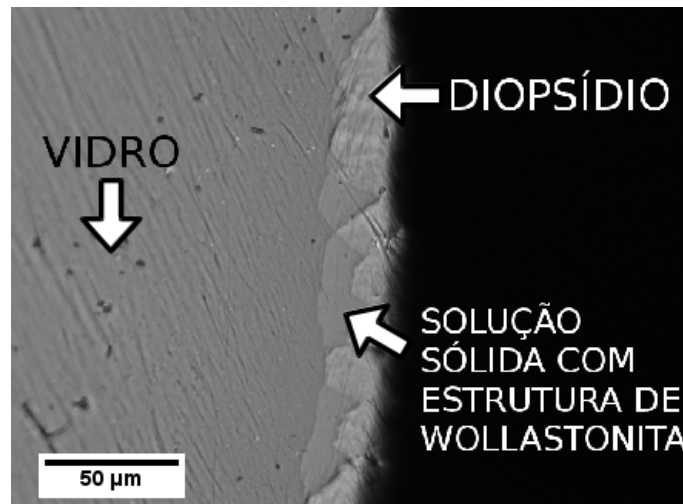


Figura 5.8: Figura esquemática ilustrando as fases de diopsídio e solução sólida com estrutura de wollastonita na camada cristalina superficial de um vidro de diopsídio.

Como é possível observar na Figura 5.8, o aparecimento da fase de solução sólida com estrutura de wollastonita não é regular. É possível observar regiões onde a camada consiste apenas da fase diopsídio desde a borda da amostra até a interface com a fase líquida. As medidas foram realizadas nestas regiões, a fim de não confundir os dados da cinética de crescimento do diopsídio com os valores da cinética de crescimento da fase com estrutura de wollastonita.

A Figura 5.9 compila todas as medidas realizadas do tamanho da camada cristalina do diopsídio em função do tempo, ilustrando a regressão linear de onde se obtém a taxa de crescimento de cristais.

A regressão linear realizada foi suficiente para descrever a variação do tamanho da camada cristalina em função do tempo para todas as temperaturas observadas. Este comportamento é esperado para materiais que apresentam cristalização estequiométrica, como é o caso do diopsídio.

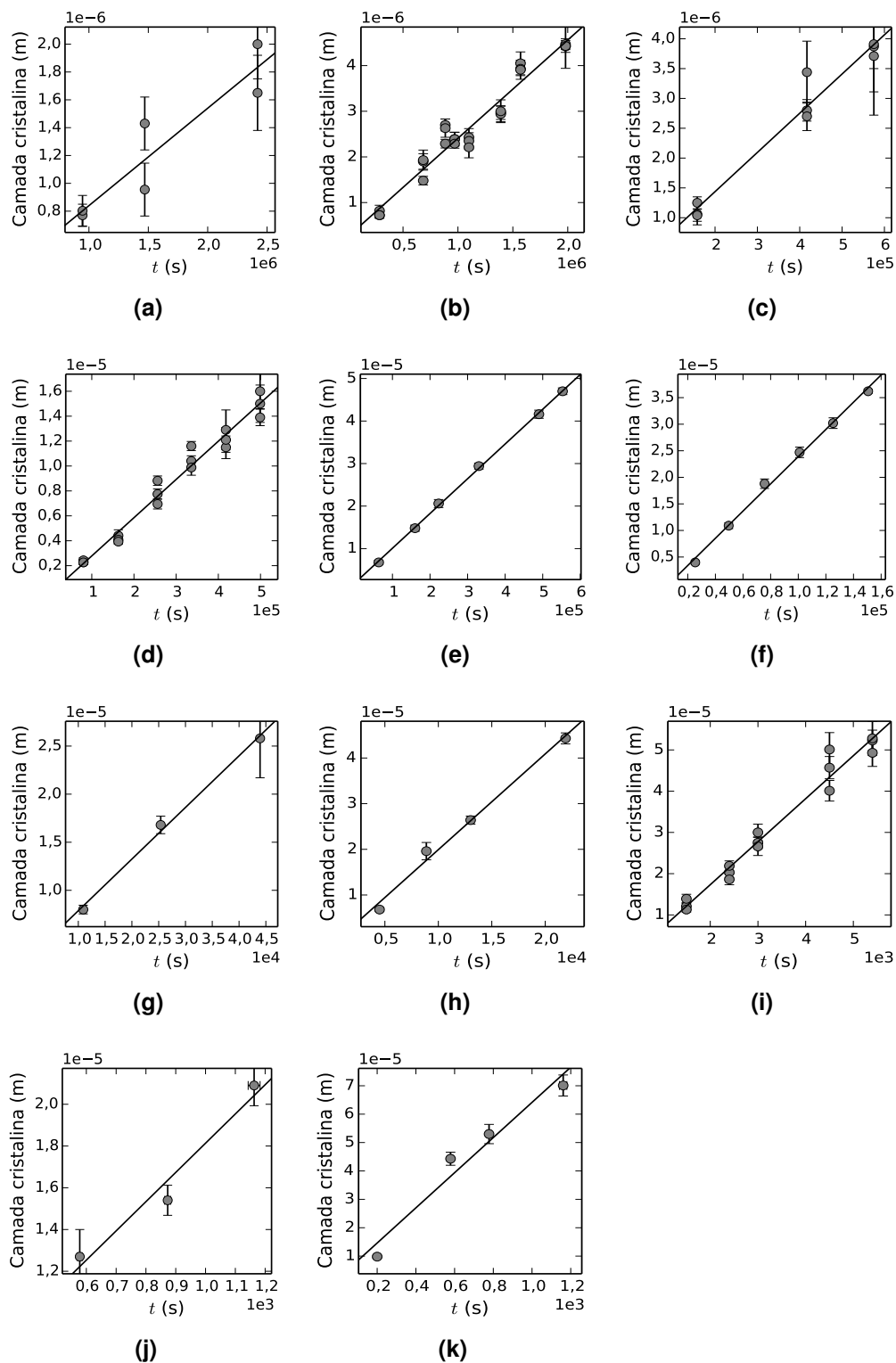


Figura 5.9: Tamanho da camada cristalina em função do tempo para diopside tratado isotermicamente em (a) 1002 K, (b) 1020 K, (c) 1033 K, (d) 1053 K, (e) 1073 K, (f) 1086 K, (g) 1104 K, (h) 1122 K, (i) 1143 K, (j) 1162 K e (k) 1182 K. A linha cheia corresponde à regressão linear realizada.

Crescimento de cristais no volume

Os cristais no volume observados no diborato de lítio apresentaram formato de elipsoide de revolução para temperaturas maiores que 760 K, ilustrado na Figura 5.10. Sendo assim, duas medidas foram realizadas, uma para cada eixo. A Figura 5.11 mostra micrografias de um cristal tratado a 770 K durante diversos tempos.

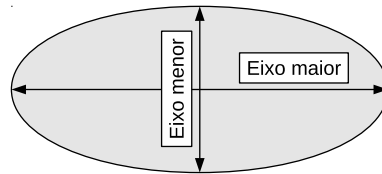


Figura 5.10: Direção das medidas realizadas nos cristais nucleados no volume de diborato de lítio.

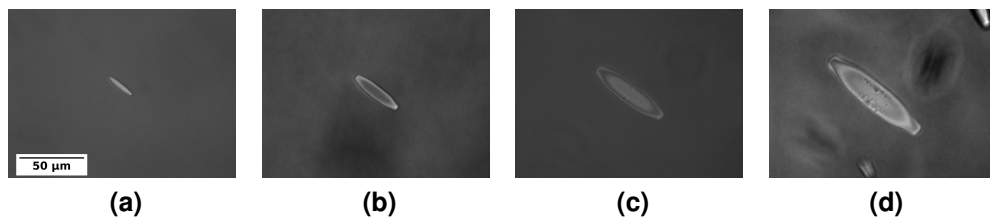


Figura 5.11: Cristal de diborato de lítio no volume observado por microscopia ótica de transmissão, acompanhado ao longo de quatro tratamentos térmicos em 773 K por **(a)** 30 min, **(b)** 37 min, **(c)** 44 min e **(d)** 51 min. Todas as micrografias foram obtidas com a lente Achroplan 40x/0.65 do microscópio ZEISS.

As Figuras 5.12 e 5.13 mostram os raios dos eixos maior e menor, respectivamente, dos cristais analisados em função do tempo. Cada símbolo de cada gráfico das Figuras 5.12 e 5.13 representa um cristal individual que foi acompanhado. Uma regressão linear foi realizada para *cada* cristal observado.

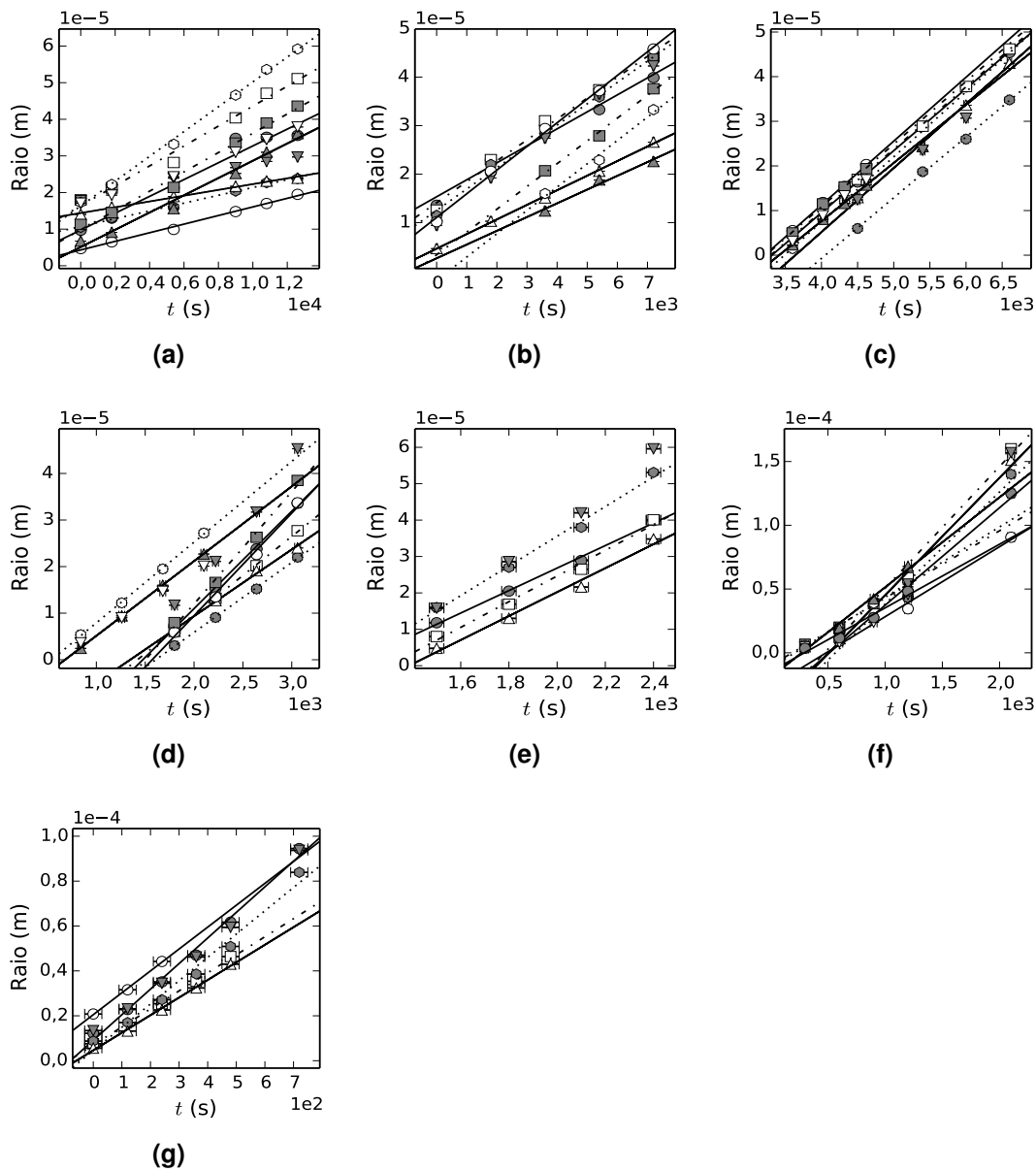


Figura 5.12: Raio medido no eixo maior de diversos cristais nucleados no volume para o diborato de lítio tratado isotericamente a **(a)** 723 K, **(b)** 743 K, **(c)** 765 K, **(d)** 773 K, **(e)** 783 K, **(f)** 793 K e **(g)** 803 K. Uma regressão linear foi realizada para cada cristal observado e está ilustrada na forma de linhas para todos os gráficos.

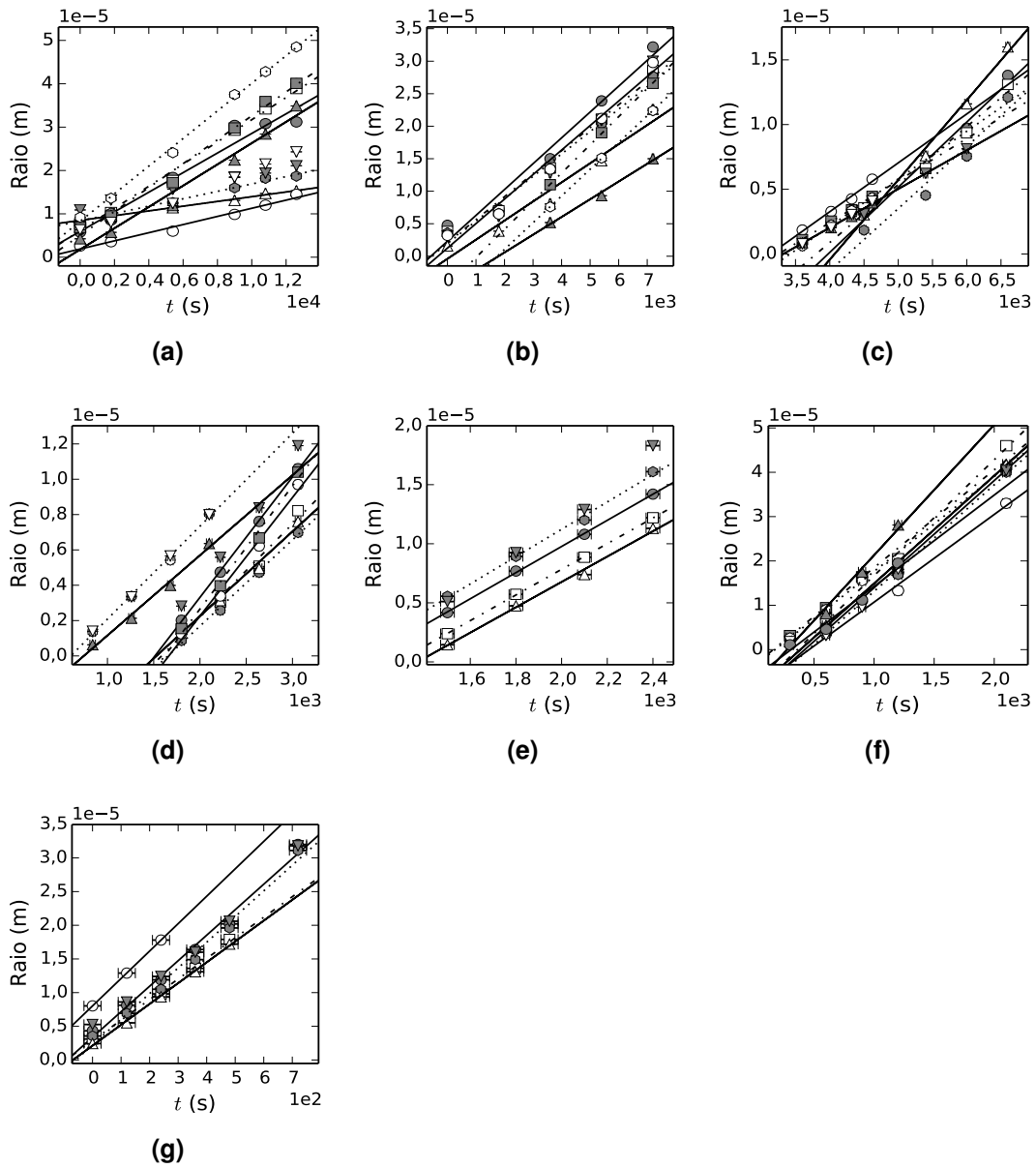


Figura 5.13: Raio medido no eixo menor de diversos cristais nucleados no volume para o diborato de lítio tratado isotericamente a **(a)** 723 K, **(b)** 743 K, **(c)** 765 K, **(d)** 773 K, **(e)** 783 K e **(f)** 793 K, **(g)** 803 K. Uma regressão linear foi realizada para cada cristal observado e está ilustrada na forma de linhas para todos os gráficos.

Observou-se que a temperatura de 723 K apresentou variação em torno de 50 % na taxa de crescimento de diferentes cristais. Outras temperaturas apresentaram variação menor (até 20 %). Duas explicações possíveis para este fenômeno são:

- Certos cristais observados não estavam perfeitamente ortogonais à direção de observação, significando que medidas subestimadas do raio cristalino foram obtidas. Apesar dos cristais terem sido selecionados com cautela, variações pequenas no ângulo dos cristais em relação a direção de observação são bastante difíceis de serem identificadas, principalmente em cristais pequenos. Esta explicação é plausível para as temperaturas que apresentaram variação de até 20 % na taxa de crescimento de cristais.
- A taxa de crescimento de cristais para este material não é linear. Duas hipóteses para esta explicação são propostas:
 - A composição dos cristais é diferente da composição da fase não-cristalina. Sendo assim, durante a cristalização ocorre uma região volumétrica ao redor do cristal com uma composição química distinta do cristal e da matriz, podendo facilitar ou dificultar o crescimento. Sabe-se que a composição estudada possui água estrutural, mesmo que em pequena concentração. É possível que o limite de solubilidade de –OH seja diferente entre as fases líquida e cristalina, resultando em uma concentração de –OH diferenciada na interface líquido–cristal. Esta concentração aumenta com o tamanho do cristal, podendo alterar a difusividade das unidades estruturais na região da interface.
 - Para temperaturas abaixo de $T_{g,12}$, o efeito da relaxação estrutural não pode ser desconsiderado. Se a estrutura da fase não-cristalina se altera *durante* o crescimento de cristais (devido à relaxação estrutural), pode-se esperar que a própria difusão das unidades que compõem o crescimento se altere também, resultando em uma mudança da taxa de crescimento de cristais. De fato, a variação de 50 % na taxa de crescimento de cristais ocorreu para uma temperatura 40 K *abaixo* da $T_{g,12}$ do material.

A Figura 5.14 mostra a média com o desvio padrão para as taxas de crescimento de cristais obtidas nos dois eixos medidos. Os dados de Kim, Smith e Weinberg também são apresentados neste gráfico. Interessante observar que os dados da literatura ficam contidos entre os resultados do eixo maior e menor, sugerindo que eles foram medidos sem levar em consideração a anisotropia do cristal.

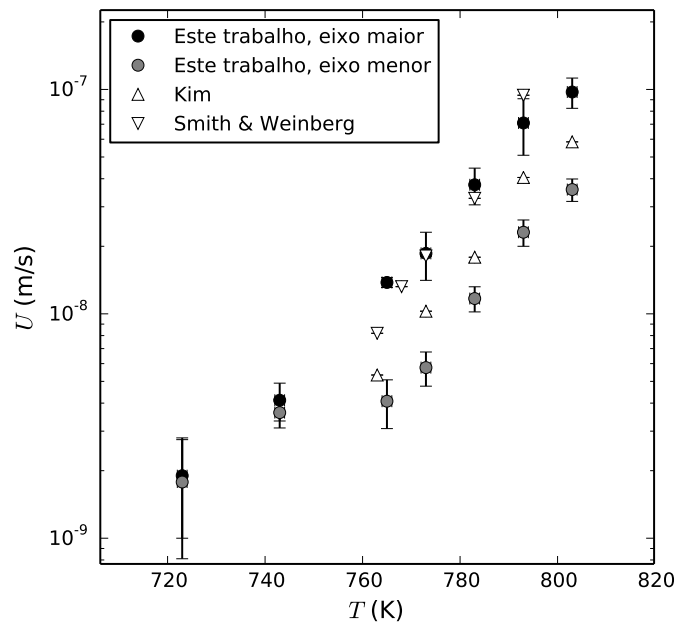


Figura 5.14: Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para diborato de lítio na região de $T_{g,12}$. Os dados obtidos neste trabalho estão plotados em conjunto com os dados de Kim [96] e de Smith e Weinberg [113].

Outro ponto bastante interessante é que a taxa de crescimento de cristais abaixo de $T_{g,12}$ é estatisticamente igual para os eixos maior e menor (resultado em cristais no volume com formato esférico). Provavelmente, a baixa mobilidade atômica das estruturas difusionais impede um acoplamento preferencial e resulta em uma isotropia de crescimento.

Crescimento de cristais observado por microscopia com estágio a quente

As Figuras 5.15 e 5.16 mostram a variação da posição da interface líquido–cristal na análise de microscopia com estágio a quente para o diopsídio e para o diborato de lítio, respectivamente.

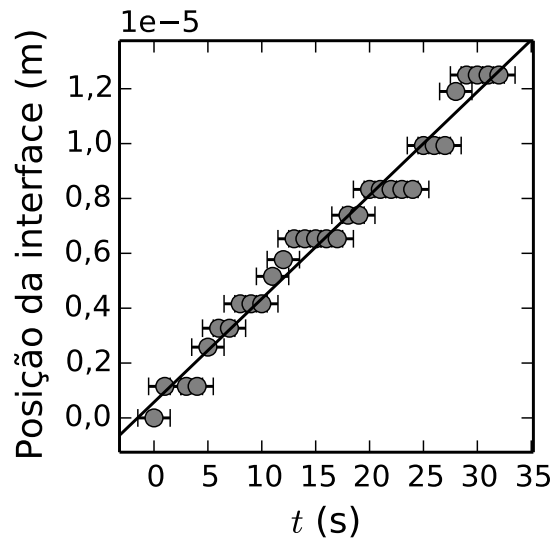


Figura 5.15: Posição da interface em função do tempo para diopsídio, observado por microscopia com estágio a quente na temperatura de 1659 K.

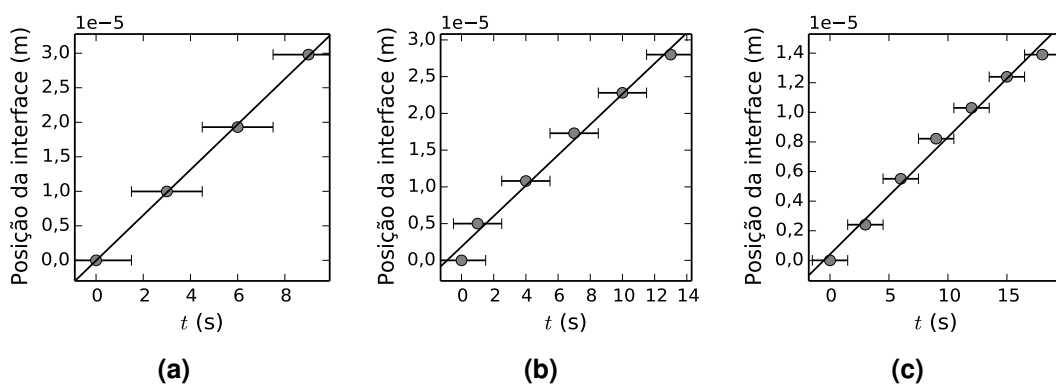


Figura 5.16: Posição da interface em função do tempo para diborato de lítio, observado por microscopia com estágio a quente nas temperaturas de (a) 1182 K, (b) 1183 K e (c) 1184 K.

Conjunto dos resultados

A Tabela 5.6 mostra os dados de taxa de crescimento de cristais obtidos para os dois materiais estudados, e a Figura 5.17 mostra estes resultados em conjunto com dados da literatura. Os valores apresentados para o diborato de lítio são a média e o desvio padrão dos diversos valores de U obtidos para diferentes cristais em uma mesma temperatura.

Tabela 5.6: Valores da taxa de crescimento de cristais (em m/s) para diopsídio e diborato de lítio medidos em diversas temperaturas (em K).

Diopsídio		Diborato de lítio		
T	U	T	U (eixo maior)	U (eixo menor)
1002(1)	$7(1) \times 10^{-13}$	723(1)	$1,9(9) \times 10^{-9}$	$2(1) \times 10^{-9}$
1020(1)	$2,2(1) \times 10^{-12}$	743(1)	$4,1(8) \times 10^{-9}$	$3,6(5) \times 10^{-9}$
1033(1)	$6,6(5) \times 10^{-12}$	765(1)	$1,38(7) \times 10^{-8}$	$4(1) \times 10^{-9}$
1053(1)	$3,1(1) \times 10^{-11}$	773(1)	$1,9(5) \times 10^{-8}$	$6(1) \times 10^{-9}$
1073(1)	$8,2(1) \times 10^{-11}$	783(1)	$3,8(7) \times 10^{-8}$	$1,2(2) \times 10^{-8}$
1086(1)	$2,56(8) \times 10^{-10}$	793(1)	$7(2) \times 10^{-8}$	$2,3(3) \times 10^{-8}$
1104(1)	$5,4(3) \times 10^{-10}$	803(1)	$1,0(2) \times 10^{-7}$	$3,6(4) \times 10^{-8}$
1122(1)	$2,1(1) \times 10^{-9}$	1184(3)	$7,9(4) \times 10^{-7}$	—
1143(1)	$1,04(5) \times 10^{-8}$	1183(3)	$2,1(1) \times 10^{-6}$	—
1162(1)	$1,4(3) \times 10^{-8}$	1182(3)	$3,29(5) \times 10^{-6}$	—
1182(1)	$6,2(9) \times 10^{-8}$	—	—	—
1659(1)	$3,8(1) \times 10^{-7}$	—	—	—

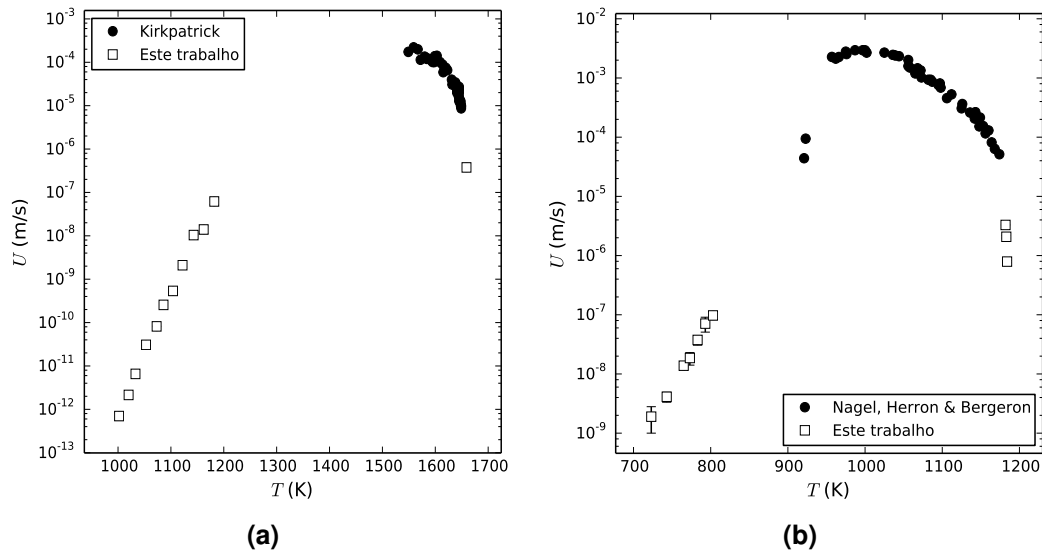


Figura 5.17: Dados de taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para **(a)** diopsídio e **(b)** diborato de lítio. Os dados experimentais deste trabalho estão plotados em conjunto com os dados de Kirkpatrick [85, 86] e de Nagel, Herron e Bergeron [94].

5.3 Análise dos modelos de viscosidade de equilíbrio

Os parâmetros $T_{g,12}$, η_∞ e m para cada modelo testado estão apresentados na Tabela 5.7.

O valor de $T_{g,12}$ obtido para diopsídio para os diversos modelos está na faixa de 986,6 a 1002,0(1) K. O valor obtido por DSC ($T_{g,9\text{K/min}} = 999\text{ K}$) está compreendido nesta faixa e é próximo do valor de $T_{g,12}$ dos modelos MYEGA, AM, e VFT.

Já para o diborato de lítio, $T_{g,12}$ está na faixa de 759(7) a 764,8 K. O valor obtido por DSC ($T_{g,20\text{K/min}} = 766\text{ K}$) está dentro desta faixa, considerando o desvio padrão.

Como o valor de $T_{g,12}$ é muito utilizado nas análises deste trabalho, optou-se por um valor bem definido para os dois materiais em estudo: 1000,0 K para o diopsídio e 760,4 K para o diborato de lítio. Eles equivalem aos valores obtidos pelo modelo MYEGA*.

* Como será visto durante o texto, o modelo MYEGA de viscosidade foi o que melhor se ajustou aos pontos experimentais dos *dois* materiais deste estudo.

Tabela 5.7: Parâmetros $T_{g,12}$, η_∞ e m obtidos para diversos modelos de viscosidade de equilíbrio para o diopsídio e para o diborato de lítio. Valores de $T_{g,12}$ em K e de $\log_{10}(\eta_\infty)$ em logaritmo de Pa s.

Modelo	Diopsídio		
	$T_{g,12}$	$\log_{10}(\eta_\infty)$	m
VFT	1002,0(1)	-3,98(2)	70,0(1)
MYEGA	1000,01(9)	-1,80(1)	64,4(1)
AM	999,3(1)	-0,99(1)	62,6(1)
Frenkel generalizado	993(5)	-6,1(2)	49,9(2)
UVE-D e UVE-DOL	992,5 ^a	— ^b	49,9 ^a
AG com S_c Clássica	986,6 ^a	-5,21(9)	53,5 ^a
AG com S_c de Richet	999,1 ^a	-3,39(2)	65,8 ^a
Modelo	Diborato de lítio		
	$T_{g,12}$	$\log_{10}(\eta_\infty)$	m
VFT	762,9(2)	-4,52(8)	98(1)
MYEGA	760,39(4)	-2,33(1)	81,2(2)
AM	759,49(6)	-1,74(2)	76,5(2)
Frenkel generalizado	759(7)	-10,7(3)	72,0(4)
UVE-D e UVE-DOL	759,3 ^a	— ^b	72,0 ^a
AG com S_c Clássica	764,8 ^a	-3,42(2)	114,5 ^a

^a Parâmetro obtido pelo método de Brent [107].

^b Modelo não converge para $T \rightarrow \infty$.

5.3.1 Modelos VFT, MYEGA e AM

A Figura 5.18 mostra a visão geral dos ajustes dos modelos VFT, MYEGA e AM para o diopsídio. Uma primeira observação dos ajustes nesta escala não sugere grandes diferenças entre eles.

A Figura 5.19 mostra que os três modelos são capazes de descrever bem os dados experimentais na região de $T_{g,12}$. No entanto, apenas o modelo MYEGA descreve bem os pontos próximos de T_m , como mostra a Figura 5.20.

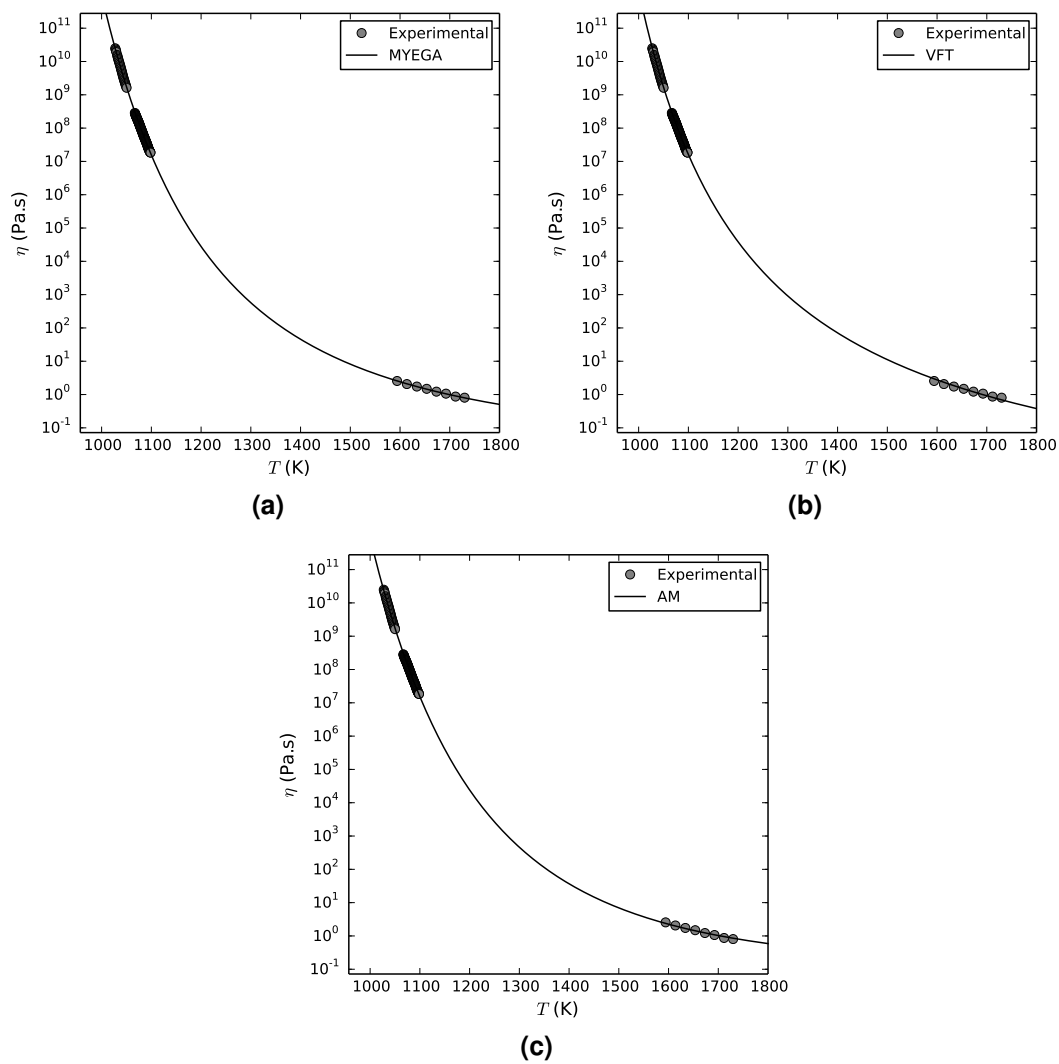


Figura 5.18: Viscosidade em função da temperatura para diopsídio. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) MYEGA, (b) VFT e (c) AM de viscosidade de equilíbrio.

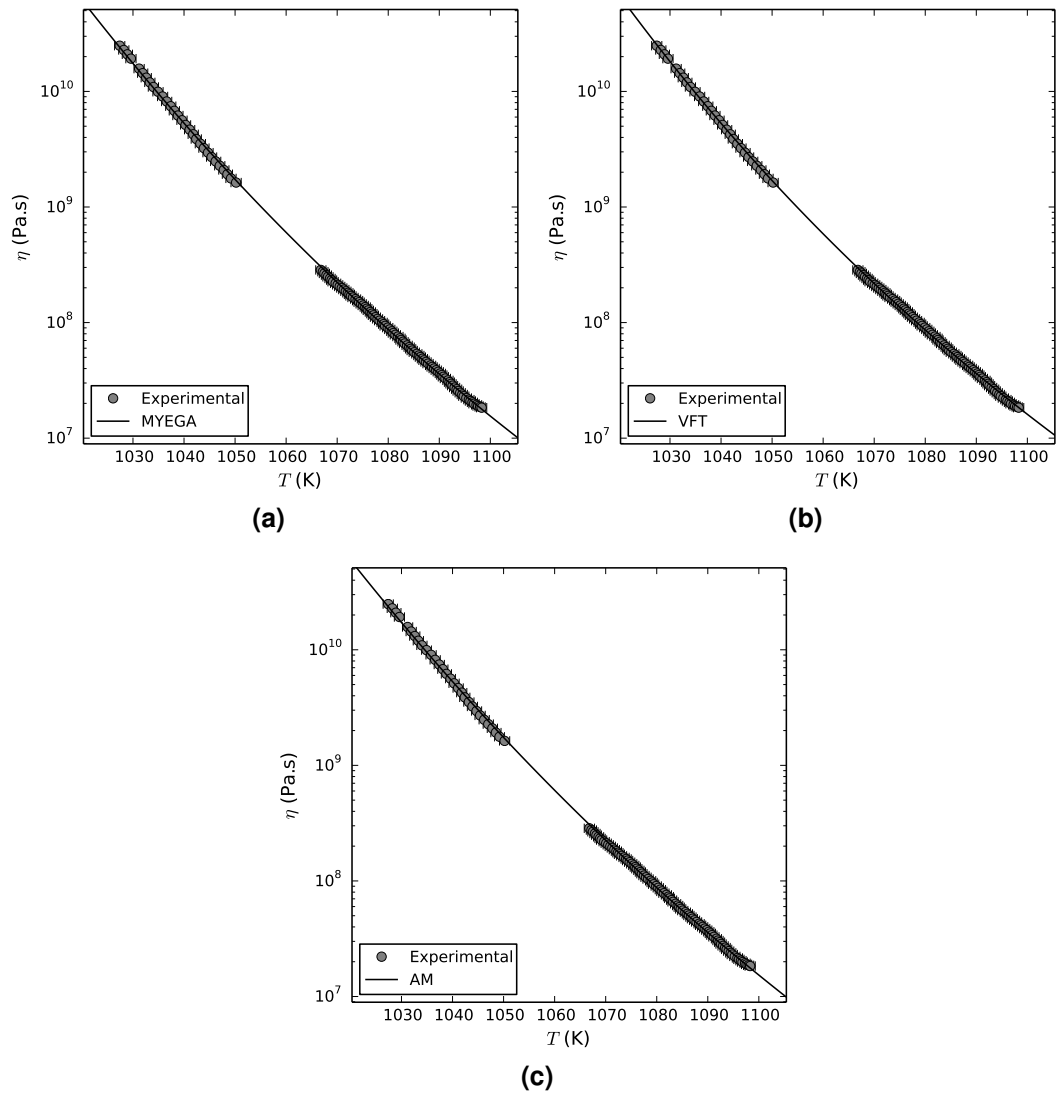


Figura 5.19: Viscosidade em função da temperatura para diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos **(a)** MYEGA, **(b)** VFT e **(c)** AM de viscosidade de equilíbrio.

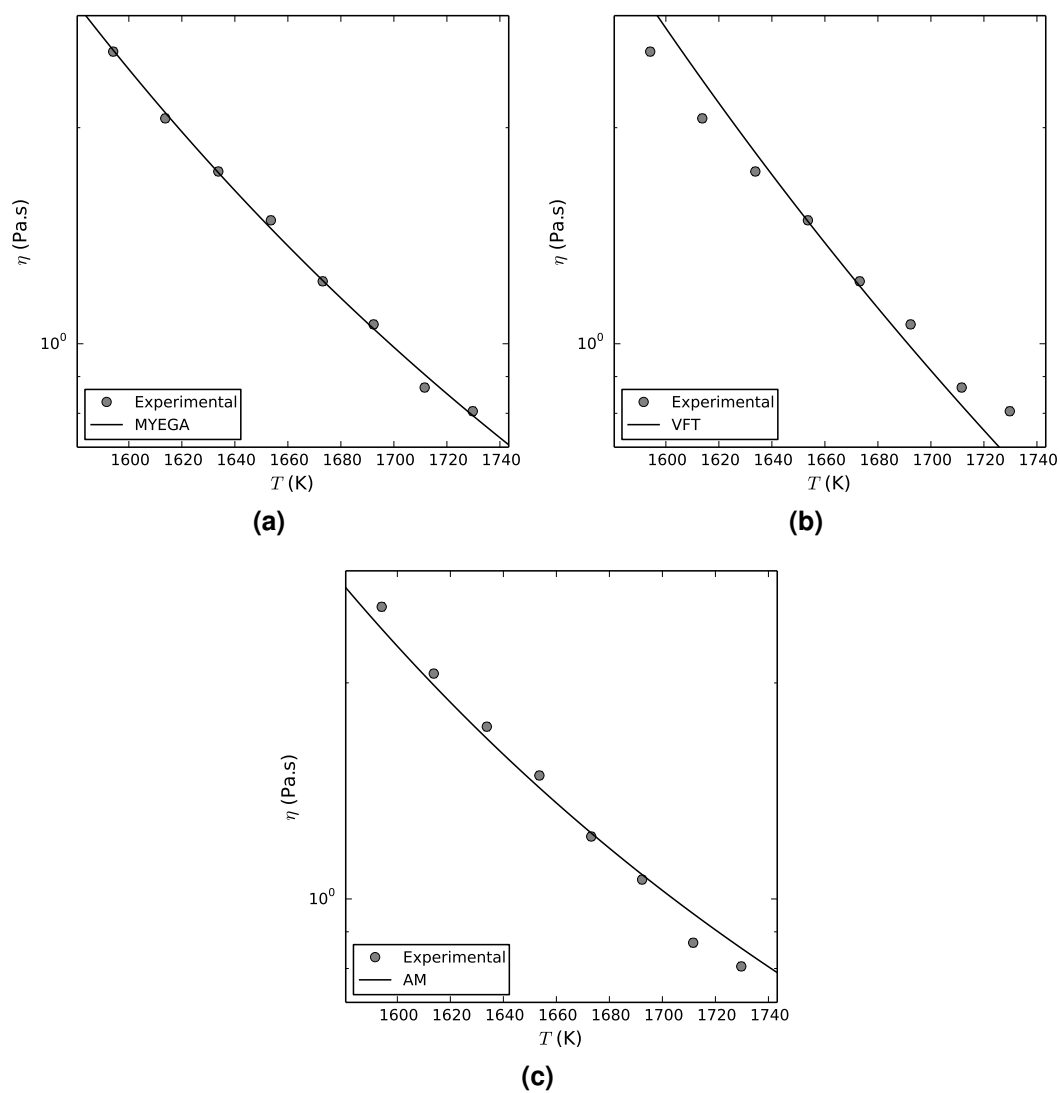


Figura 5.20: Viscosidade em função da temperatura para diopsídio, com foco na região de T_m . As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) MYEGA, (b) VFT e (c) AM de viscosidade de equilíbrio.

Os mesmos ajustes foram realizados para o diborato de lítio e estão ilustrados na Figura 5.21. Novamente os três modelos aparentam descrever bem os dados experimentais na visão holística que a Figura 5.21 proporciona.

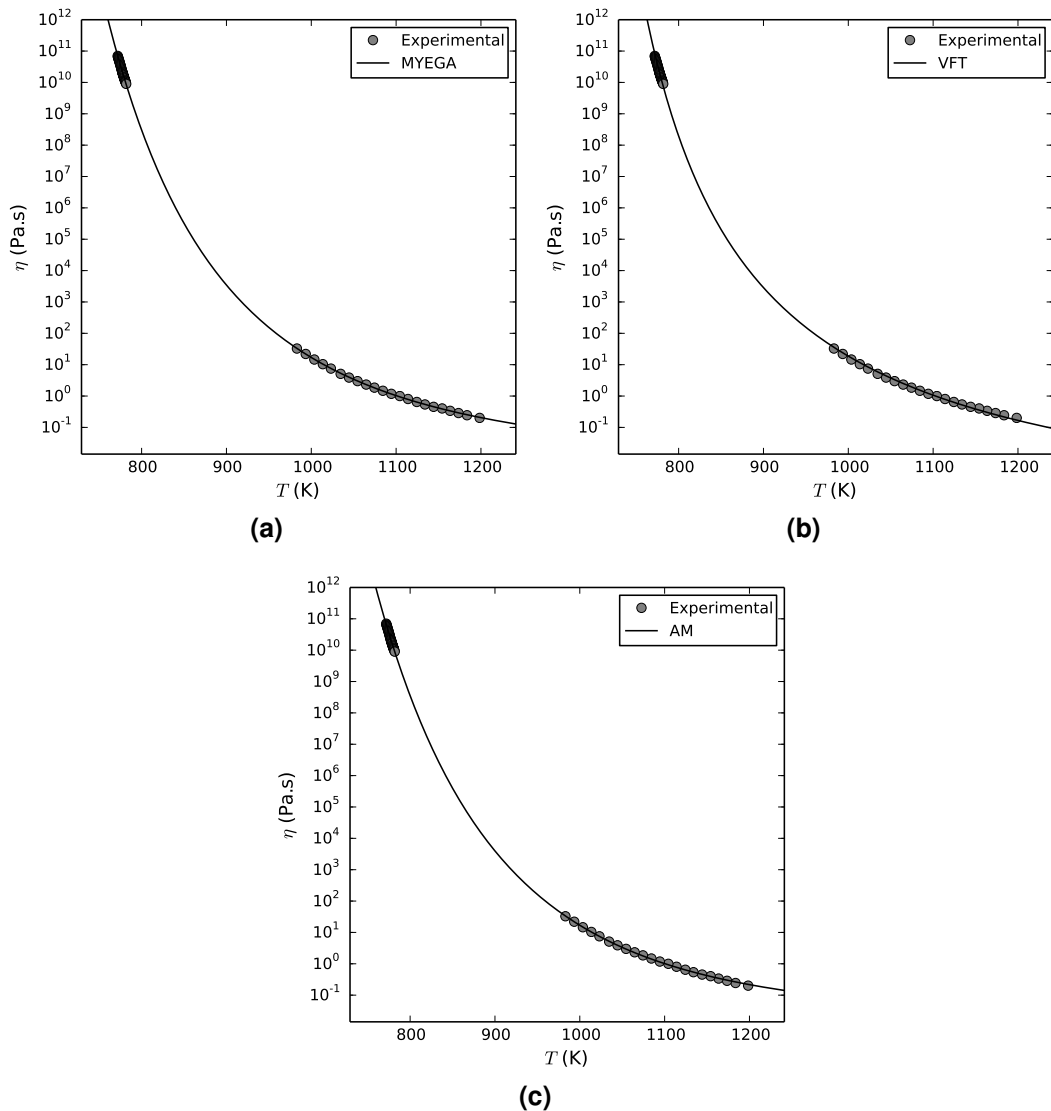


Figura 5.21: Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) MYEGA, (b) VFT e (c) AM de viscosidade de equilíbrio.

Quando a região de $T_{g,12}$ é analisada, ilustrada na Figura 5.22, observa-se que os três modelos possuem distintas dependências com a temperatura, mas descrevem bem os pontos experimentais, levando em consideração o desvio padrão dos mesmos. Já para a região de T_m , a Figura 5.23 mostra que o modelo VFT não descreve bem os pontos experimentais nesta faixa de temperaturas.

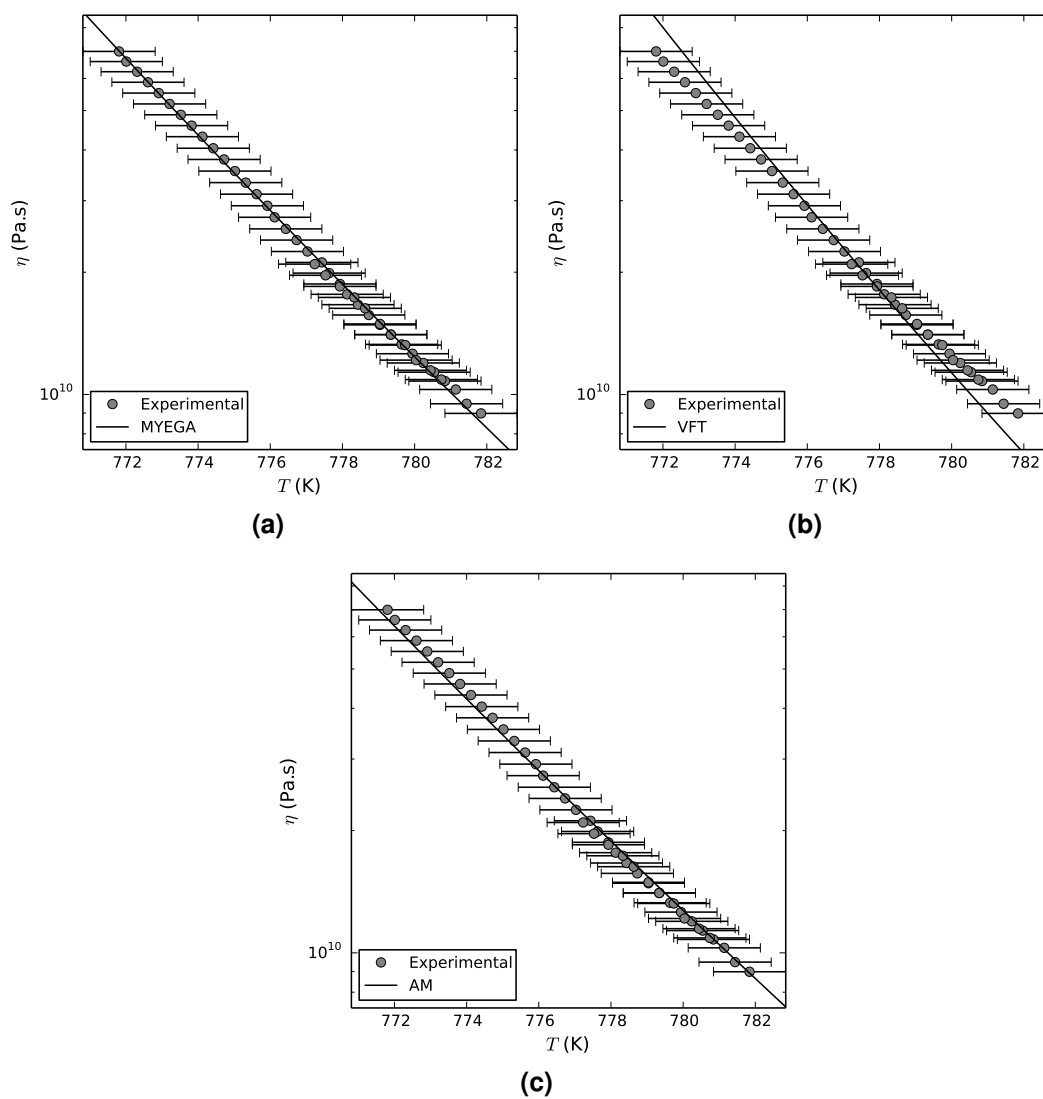


Figura 5.22: Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio, com foco na região de $T_{g,12}$. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) MYEGA, (b) VFT e (c) AM de viscosidade de equilíbrio.

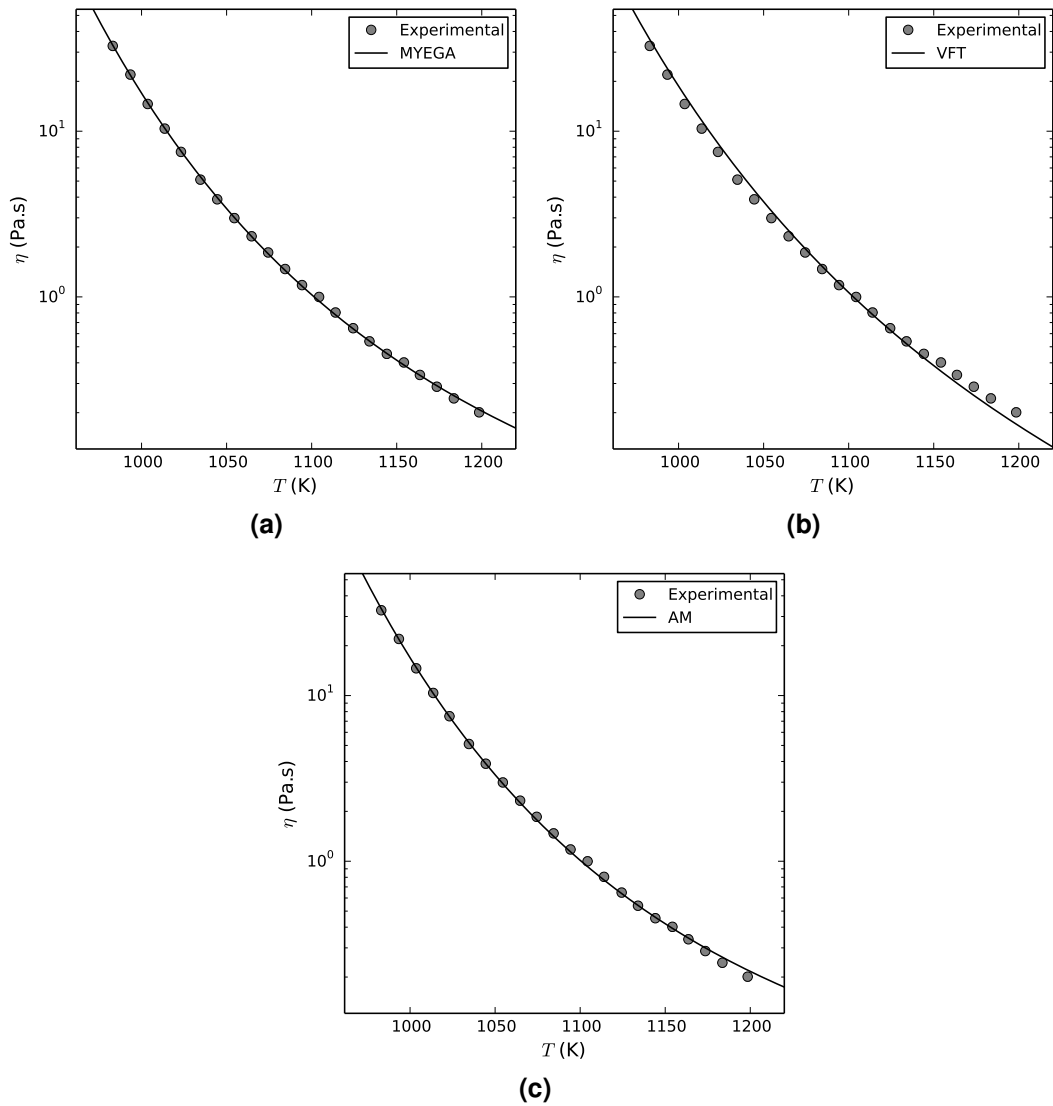


Figura 5.23: Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) MYEGA, (b) VFT e (c) AM de viscosidade de equilíbrio.

Os parâmetros T_0 , A_{VFT} , θ e α_{AM} , relacionados com as formulações originais dos modelos VFT e AM estão apresentados na Tabela 5.8. Angell [75, 114] reporta que a temperatura T_0 está relacionada com a temperatura de Kauzmann. Esta análise será aprofundada na Subseção 6.1.2 na página 147.

Tabela 5.8: Parâmetros T_0 , A_{VFT} , θ e α_{AM} obtidos para os modelos VFT e AM de viscosidade de equilíbrio para o dióxido de silício e para o diborato de lítio.

	Dióxido de silício	Diborato de lítio	Unidade
T_0	773,4(5)	635(2)	K
A_{VFT}	3650(10)	2110(30)	K
θ	2022(3)	1412(3)	K
α_{AM}	4,822(9)	5,57(2)	—

5.3.2 Modelos UVE e Frenkel generalizado

Os modelos UVE e de Frenkel generalizado apresentaram dependência com a temperatura bastante semelhante entre si e consideravelmente distinta dos modelos analisados na subseção anterior. Duas formulações do modelo UVE foram testadas: a inicialmente proposta por Douglas [52] (Equação (2.54)) e a posteriormente modificada por Doremus, Ojovan e Lee [53–55] (Equação (2.55)). Elas foram denominadas de UVE-D e UVE-DOL, respectivamente. A Figura 5.24 mostra o ajuste destes modelos para o dióxido de silício.

De imediato, observa-se que os três modelos apresentam uma mudança abrupta de inclinação na região de 1230 K. Esta é a região da temperatura de Frenkel T_F^* . A diferença mais marcante entre os modelos de Frenkel generalizado e UVE diz respeito a como eles tratam o comportamento viscoso nesta região: o primeiro prevê uma mudança abrupta do comportamento viscoso, enquanto que o segundo prevê uma mudança mais suave.

As Figuras 5.25 e 5.26 mostram o comportamento dos três modelos focados nas regiões de $T_{g,12}$ e T_m , respectivamente. Os modelos descreveram bem a dependência dos dados experimentais com a temperatura apenas na região de T_m .

* Ver Seção 4.4 na página 57.

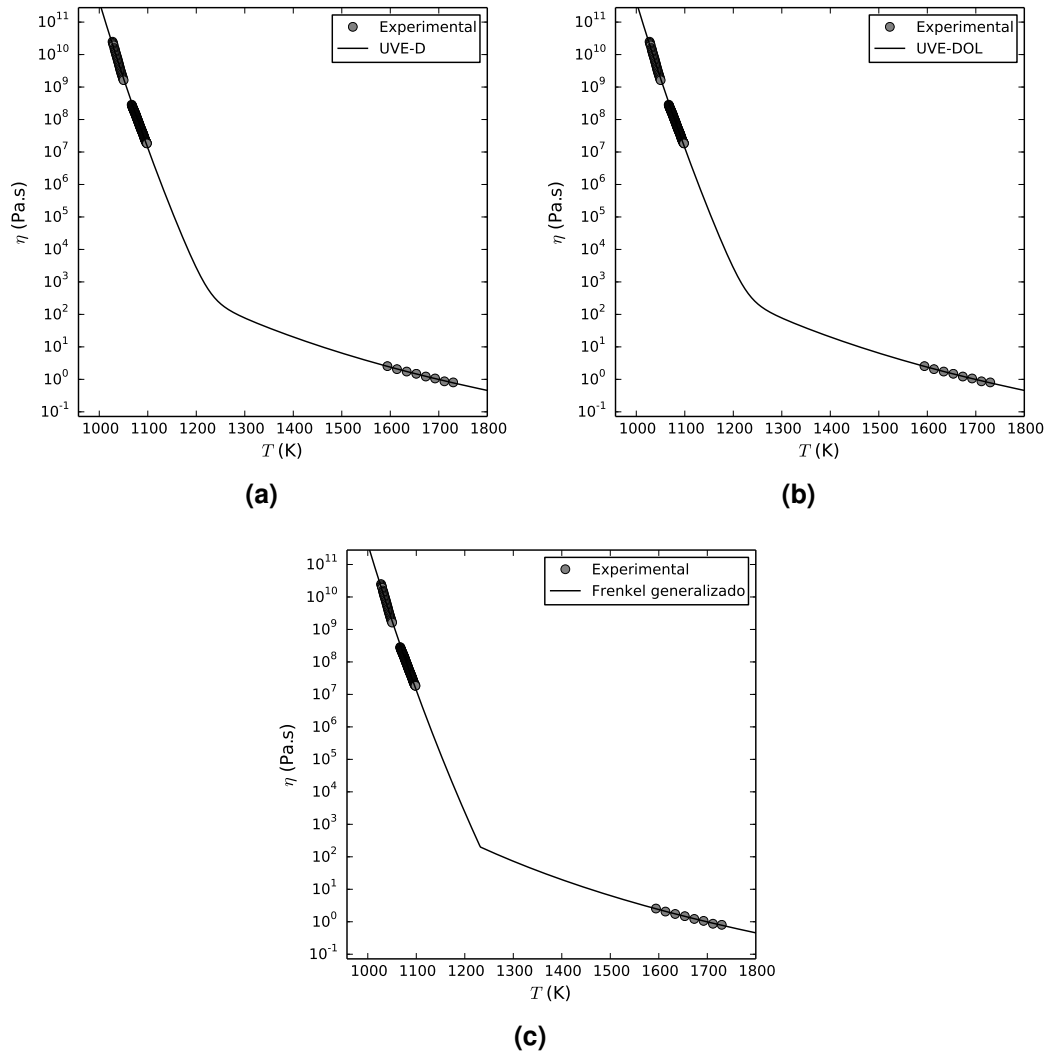


Figura 5.24: Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) UVE-D, (b) UVE-DOL e (c) Frenkel generalizado de viscosidade de equilíbrio.

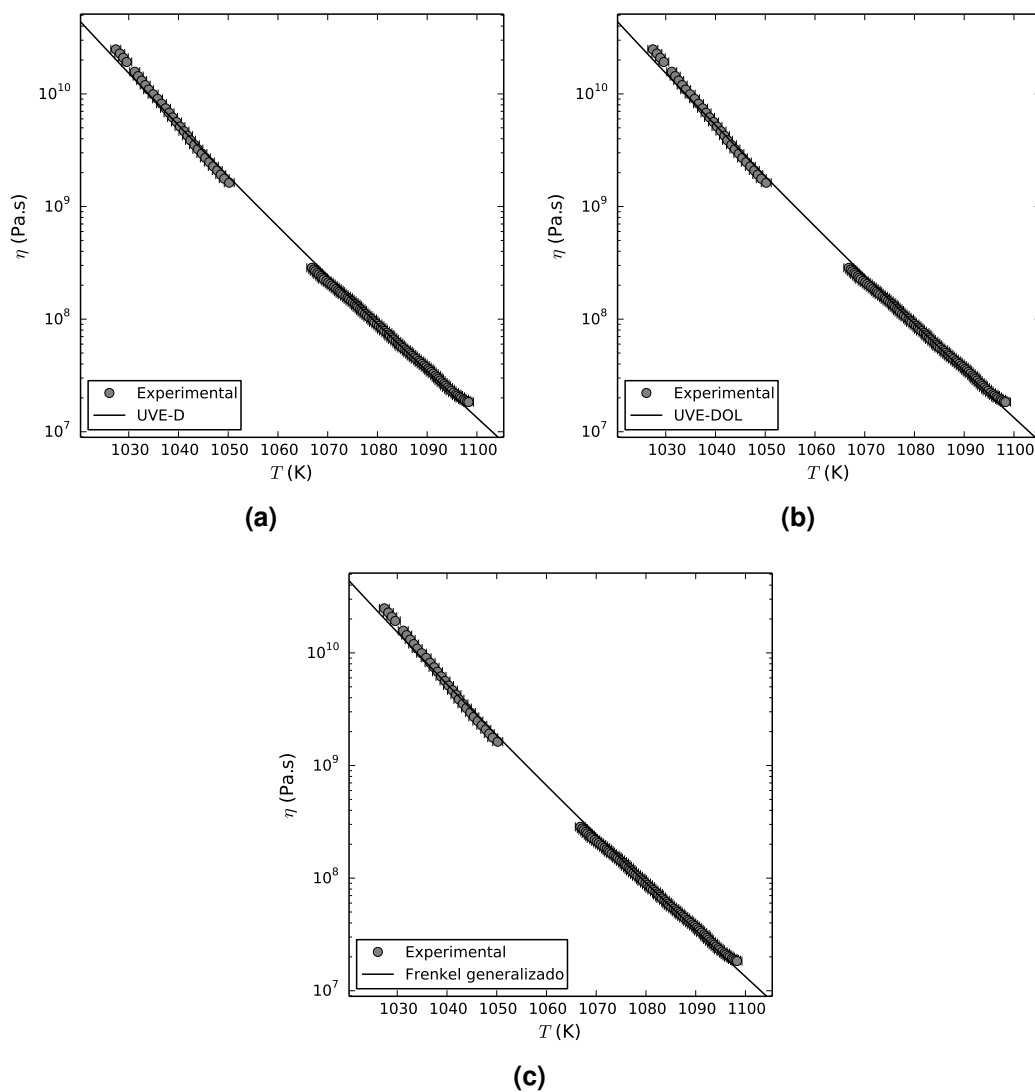


Figura 5.25: Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) UVE-D, (b) UVE-DOL e (c) Frenkel generalizado de viscosidade de equilíbrio.

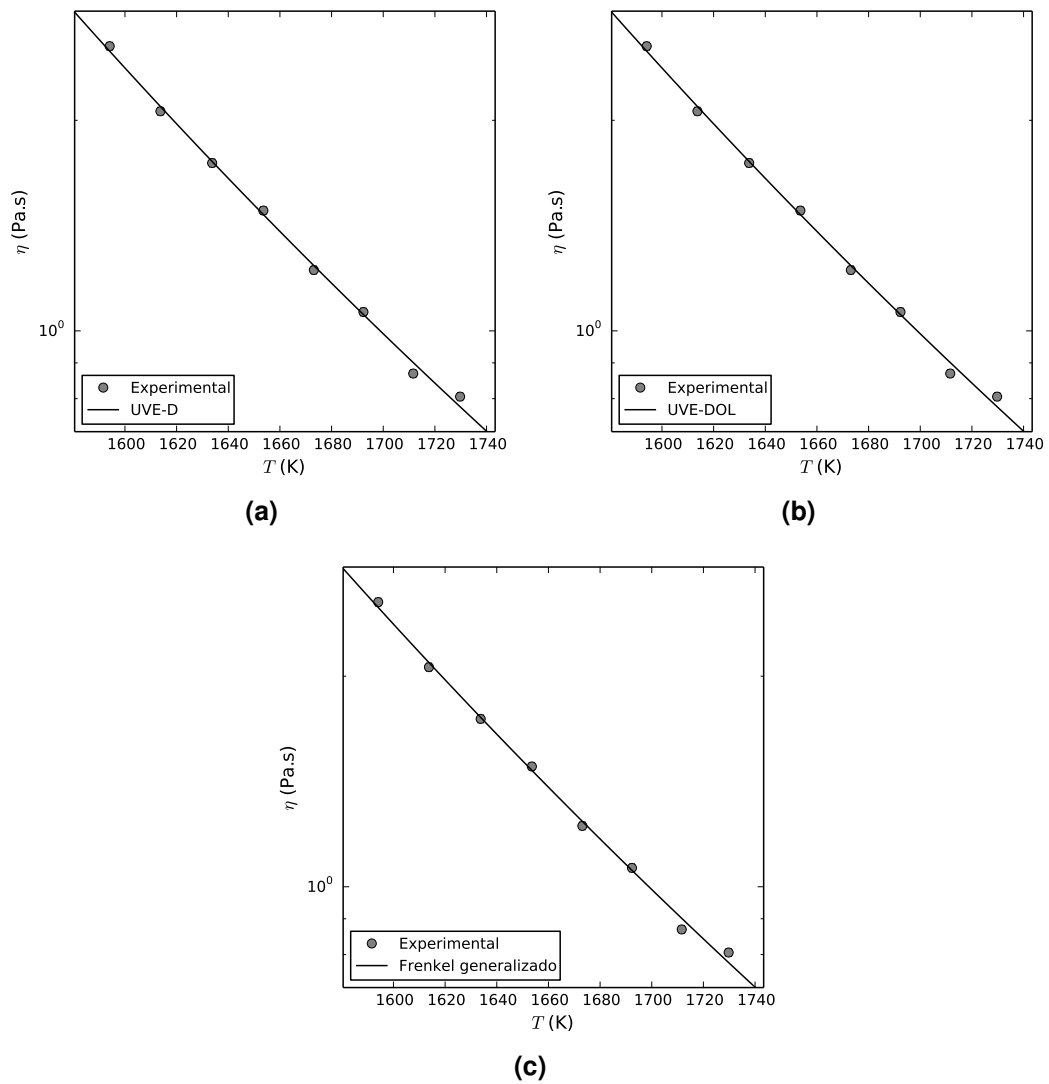


Figura 5.26: Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio, com foco na região de T_m . As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) UVE-D, (b) UVE-DOL e (c) Frenkel generalizado de viscosidade de equilíbrio.

O ajuste destes modelos também foi realizado para o diborato de lítio, como mostra a Figura 5.27. A Figura 5.28 mostra que ambos os modelos se ajustam bem na região de $T_{g,12}$. No entanto, a dependência com a temperatura não é bem descrita na região de T_m , como mostra a Figura 5.29.

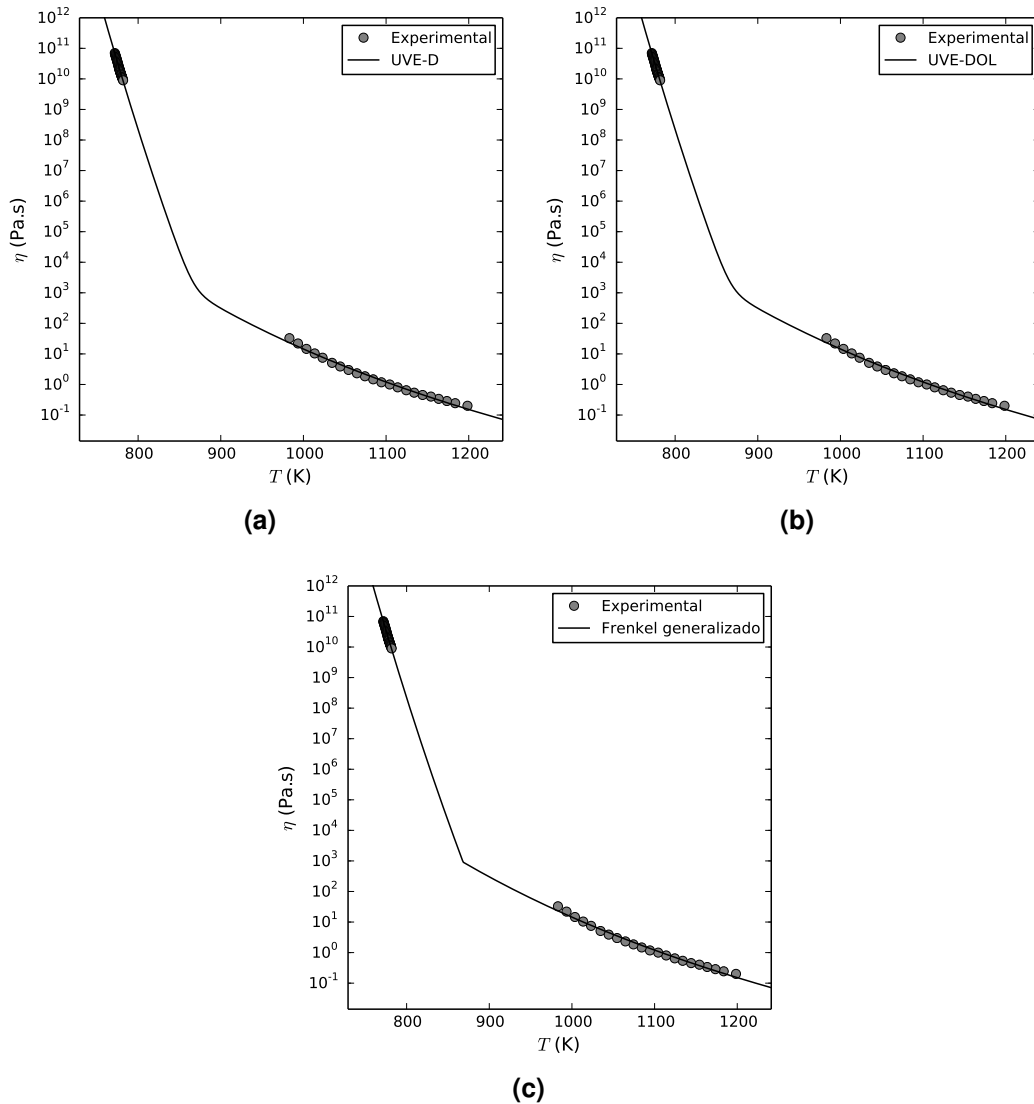


Figura 5.27: Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) UVE-D, (b) UVE-DOL e (c) Frenkel generalizado de viscosidade de equilíbrio.

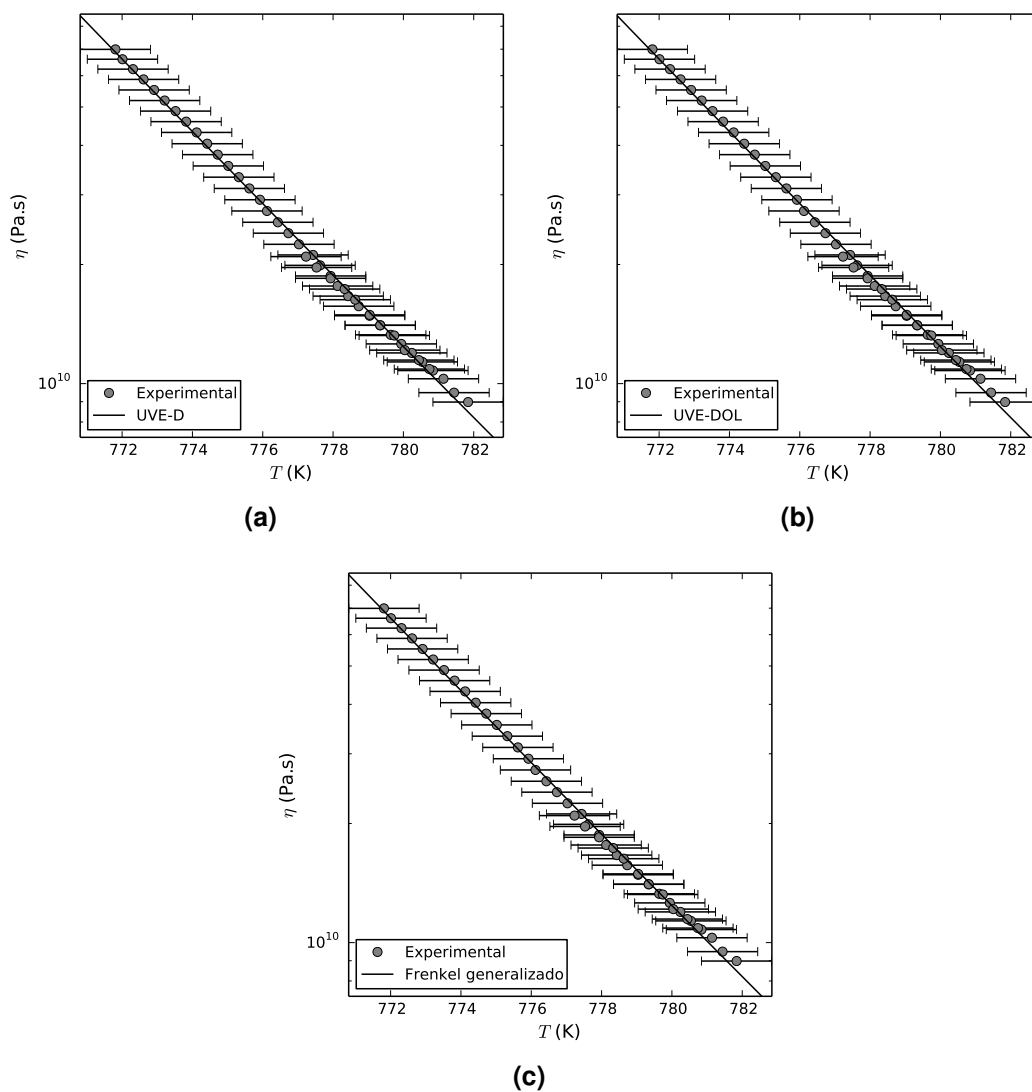


Figura 5.28: Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio, com foco na região de $T_{g,12}$. As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) UVE-D, (b) UVE-DOL e (c) Frenkel generalizado de viscosidade de equilíbrio.

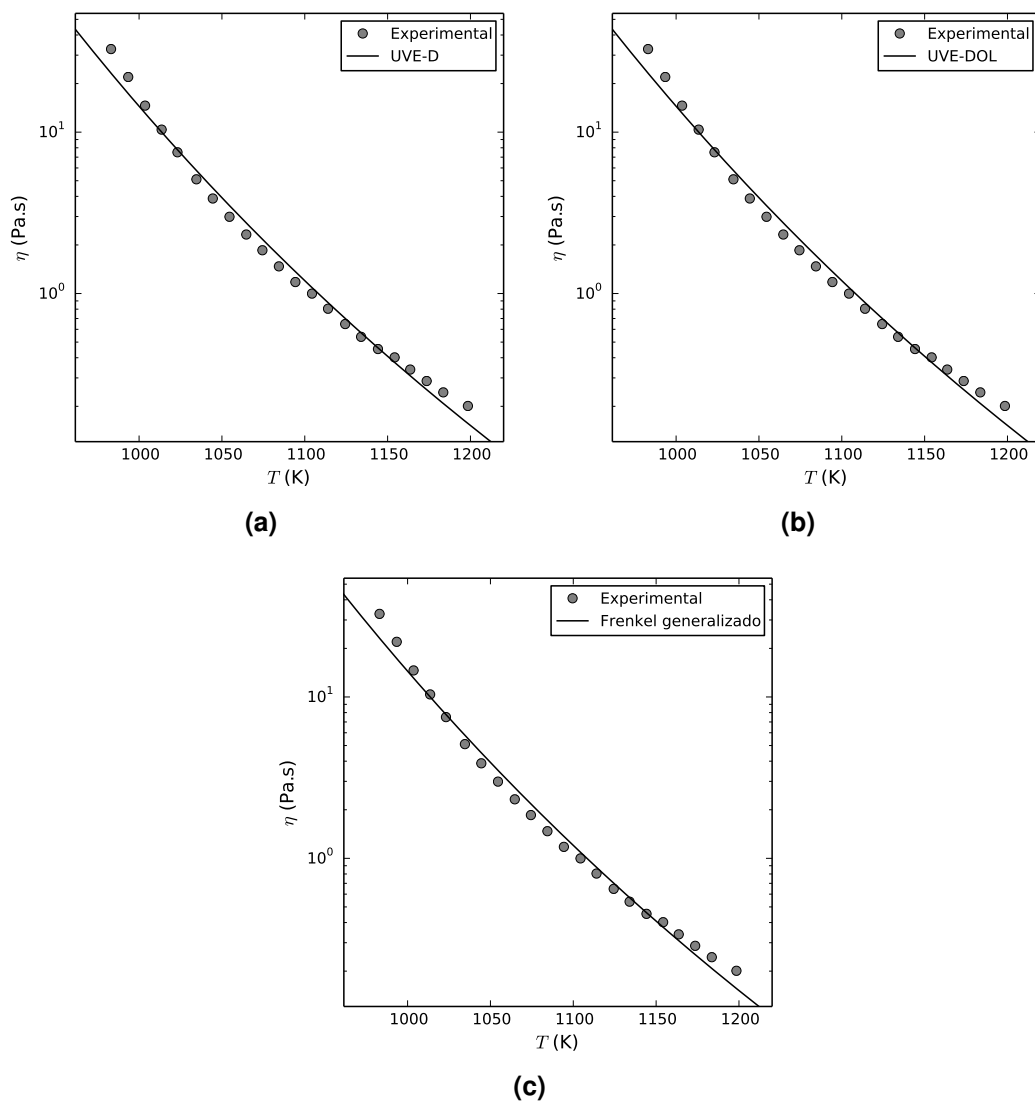


Figura 5.29: Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . As linhas cheias correspondem aos ajustes dos modelos (a) UVE-D, (b) UVE-DOL e (c) Frenkel generalizado de viscosidade de equilíbrio.

Os parâmetros obtidos dos ajustes estão nas Tabelas 5.9 e 5.10 para os modelos de Frenkel generalizado e UVE, respectivamente. Observa-se que a energia de ativação $E_{F,H}$ na região de $T_{g,12}$ para o modelo de Frenkel generalizado possui um valor estatisticamente igual ao da energia de ativação E_H do modelo UVE para os dois materiais. Da mesma forma, $E_{F,L}$ na região de T_m para o modelo de Frenkel é estatisticamente igual a E_H do modelo UVE para o diopsídio. Para o diborato de lítio, estes valores são próximos, mas não iguais.

Tabela 5.9: Parâmetros $E_{F,L}$, $E_{F,H}$ e T_F obtidos para o modelo de viscosidade de equilíbrio de Frenkel generalizado para o diopsídio e para o diborato de lítio.

	Diopsídio	Diborato de lítio	Unidade
$E_{F,L}$	$1,98(5) \times 10^5$	$2,27(5) \times 10^5$	J/mol
$E_{F,H}$	$9,48(4) \times 10^5$	$1,047(6) \times 10^6$	J/mol
T_F	1230(10)	870(10)	K

Tabela 5.10: Diversos parâmetros obtidos para o modelo UVE de viscosidade de equilíbrio para o diopsídio e para o diborato de lítio.

Parâmetro	Diopsídio		Unidade
	UVE-D	UVE-DOL	
A	$2(2) \times 10^{-10}$	—	Pa s/K
A_1	—	$6(400000) \times 10^{-10}$	Pa s/K
E_L	$2,1(2) \times 10^5$	$2,1(2) \times 10^5$	J/mol
E_H	$9,6(2) \times 10^5$	$9,6(3) \times 10^5$	J/mol
S_m	—	9(600000)	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
S_d	610(10)	610(10)	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Parâmetro	Diborato de lítio		Unidade
	UVE-D	UVE-DOL	
A	$7(2) \times 10^{-15}$	—	Pa s/K
A_1	—	$4(300000) \times 10^{-13}$	Pa s/K
E_L	$2,36(3) \times 10^5$	$2,36(3) \times 10^5$	J/mol
E_H	$1,05(2) \times 10^6$	$1,05(2) \times 10^6$	J/mol
S_m	—	30(600000)	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
S_d	940(30)	940(30)	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

5.3.3 Modelo de Adam–Gibbs

O modelo de Adam–Gibbs possui apenas dois parâmetros de ajuste mas depende do cálculo de S_c . Os dados de C_p disponíveis para o diopsídio permitem o cálculo de S_c pelas equações clássica e de Richet. A Figura 5.30 mostra o ajuste deste modelo considerando os cálculos realizados.

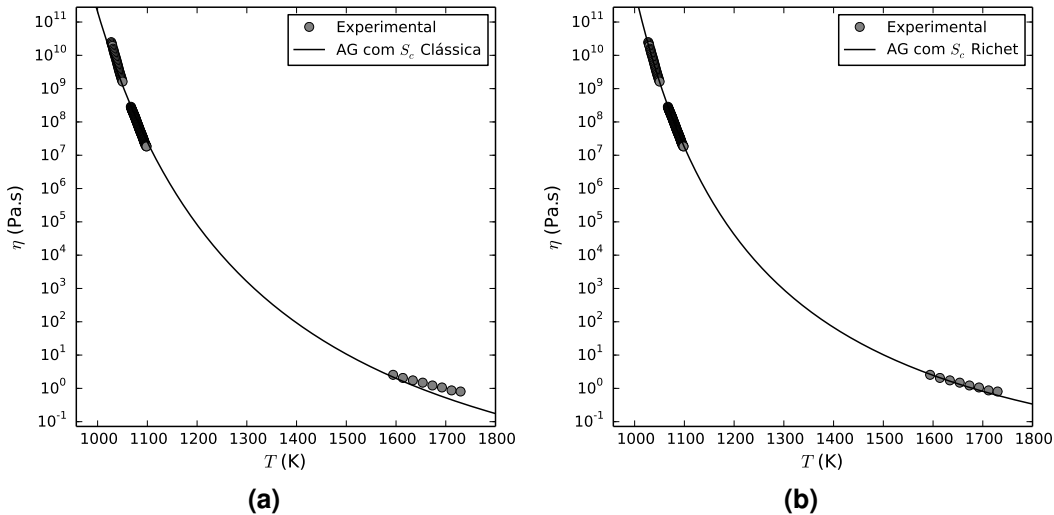


Figura 5.30: Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio. As linhas cheias correspondem aos ajustes do modelo de viscosidade de equilíbrio de Adam–Gibbs utilizando o modelo de (a) S_c clássico e (b) S_c de Richet.

A Figura 5.31 mostra como este modelo se comporta na região de $T_{g,12}$. O modelo descreve bem os pontos experimentais nesta região apenas quando a entropia configuracional de Richet é utilizada. No entanto, este modelo não consegue descrever bem os pontos na região de T_m , independentemente do modelo de S_c utilizado, como mostra a Figura 5.32.

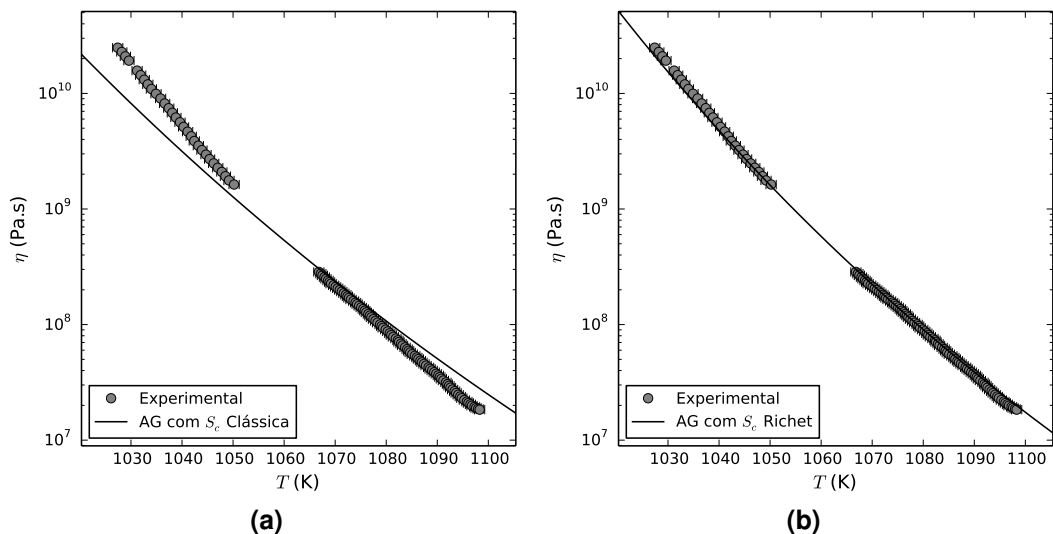


Figura 5.31: Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. As linhas cheias correspondem aos ajustes do modelo de viscosidade de equilíbrio de Adam–Gibbs utilizando o modelo de (a) S_c clássico e (b) S_c de Richet.

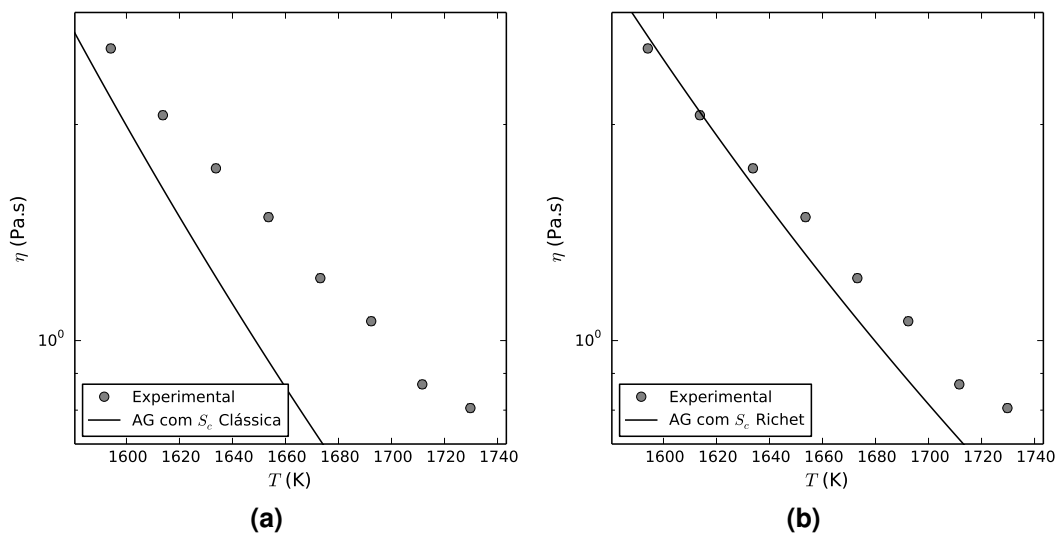


Figura 5.32: Viscosidade em função da temperatura para o diopsídio, com foco na região de T_m . As linhas cheias correspondem aos ajustes do modelo de viscosidade de equilíbrio de Adam–Gibbs utilizando o modelo de (a) S_c clássico e (b) S_c de Richet.

Os dados de C_p disponíveis para o diborato de lítio permitem apenas o cálculo de S_c pela equação clássica. A Figura 5.33 mostra o ajuste do modelo de Adam–Gibbs para este material.

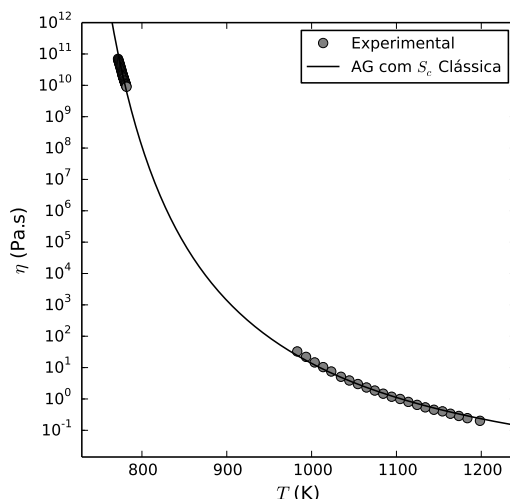


Figura 5.33: Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao ajuste do modelo de viscosidade de equilíbrio de Adam–Gibbs utilizando o modelo de S_c clássico.

A Figura 5.34 mostra que nas condições analisadas, este modelo não descreve bem o comportamento dos pontos experimentais para este material na região de $T_{g,12}$ e nem na região de T_m .

Os parâmetros de ajuste obtidos para este modelo estão na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Parâmetro B_e obtido para o modelo de Adam–Gibbs de viscosidade de equilíbrio para o diopsídio e para o diborato de lítio.

	Diopsídio	Diborato de lítio	Unidade
B_e com S_c Clássica	$1,63(1) \times 10^6$	$7,97(2) \times 10^5$	J/mol
B_e com S_c de Richet	$8,51(1) \times 10^5$	—	J/mol

5.3.4 Comparação entre os ajustes dos modelos de viscosidade

As Figuras 5.35 e 5.36 mostram os resíduos em $\log_{10}(\eta)$ dos modelos de viscosidade estudados para o diopsídio e para o diborato de lítio, respectivamente.

O modelo que melhor descreveu o comportamento da viscosidade em função da temperatura com os menores resíduos foi o MYEGA. Este fato foi observado

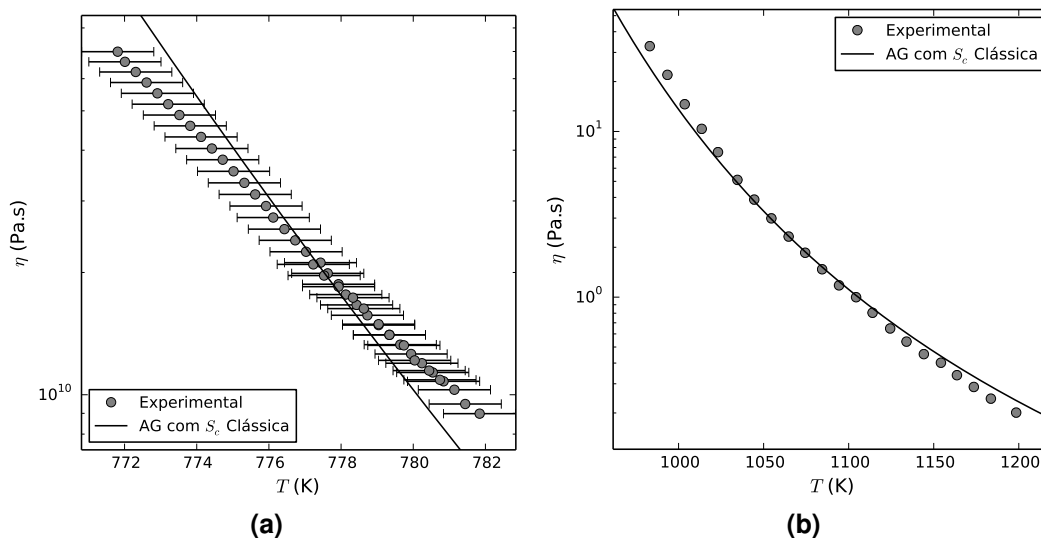


Figura 5.34: Viscosidade em função da temperatura para o diborato de lítio, com foco **(a)** na região de $T_{g,12}$ e **(b)** na região de T_m . A linha cheia corresponde ao ajuste do modelo de viscosidade de equilíbrio de Adam–Gibbs utilizando o modelo de S_c clássico.

para os dois materiais de estudo. Este modelo, portanto, foi utilizado para as análises de cristalização que consideraram a hipótese de rearranjos cooperativos.

Os modelos UVE-D, UVE-DOL e de Frenkel generalizado apresentaram os mesmos resíduos. Para fins práticos, isto significa que estes três modelos são similares nas regiões de temperaturas consideradas.

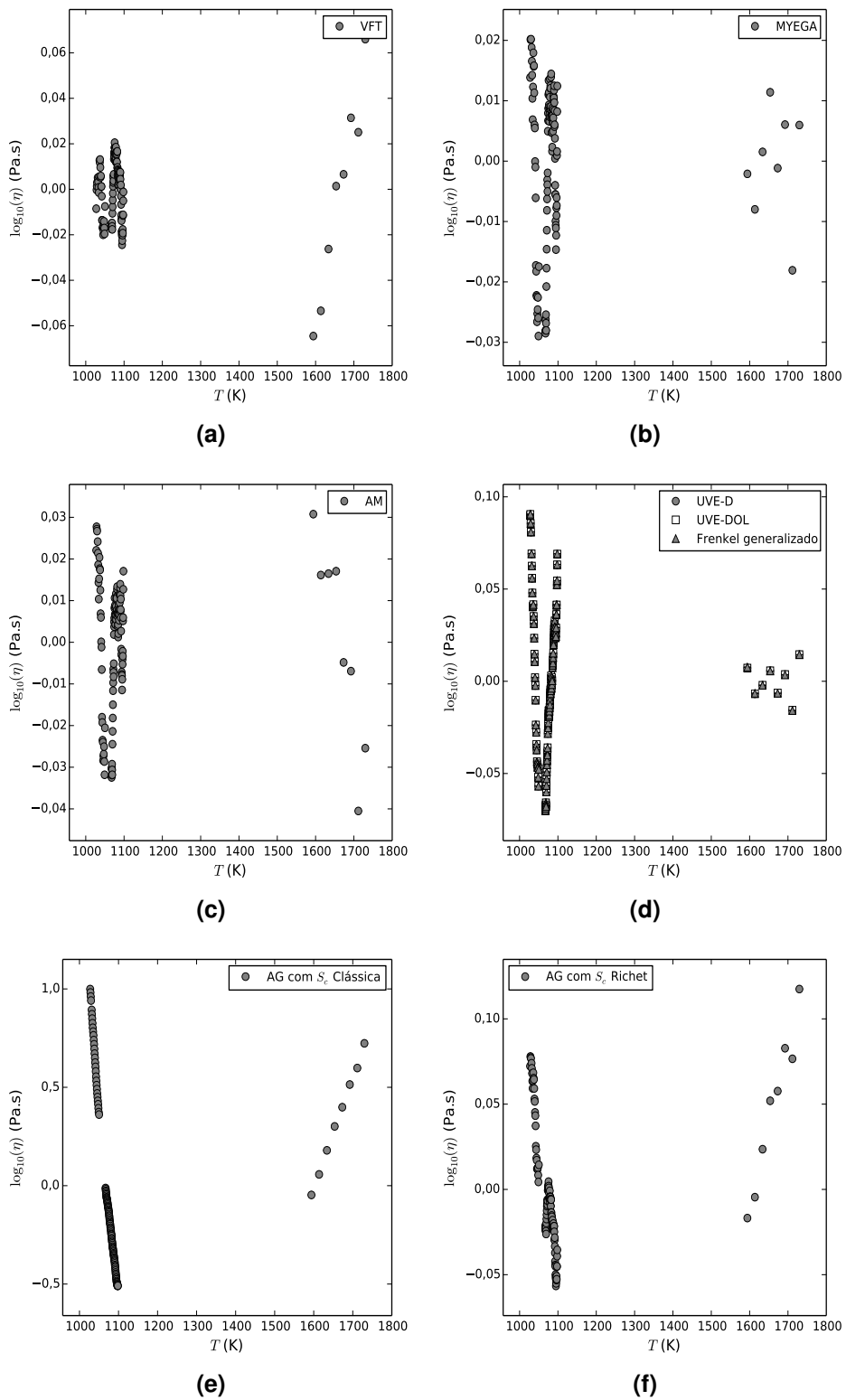


Figura 5.35: Resíduos (em $\log_{10}(\eta)$) dos modelos de viscosidade para o diopside. **(a)** VFT, **(b)** MYEGA, **(c)** AM, **(d)** UVE-D, UVE-DOL e Frenkel generalizado, **(e)** AG com S_c clássica e **(f)** AG com S_c de Richet.

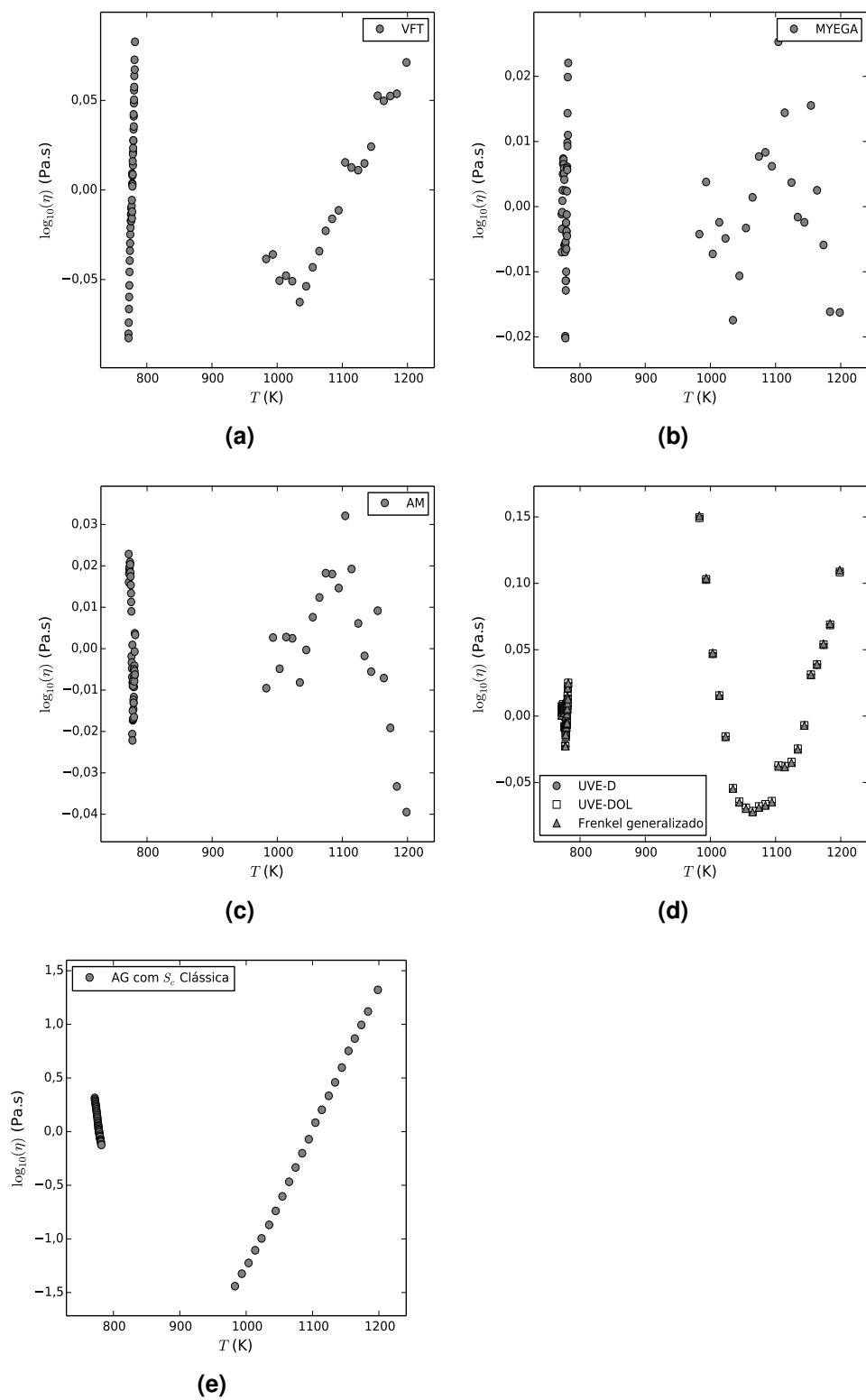


Figura 5.36: Resíduos (em $\log_{10}(\eta)$) dos modelos de viscosidade para o diborato de lítio. (a) VFT, (b) MYEGA, (c) AM, (d) UVE-D, UVE-DOL e Frenkel generalizado e (e) AG com S_c clássica.

5.4 Análise da cinética de relaxação

A Figura 5.37 mostra o parâmetro de relaxação ϕ em função do tempo para o diopsídio tratado isotermicamente a 948 K e para o diborato de lítio tratado isotermicamente a 665 K.

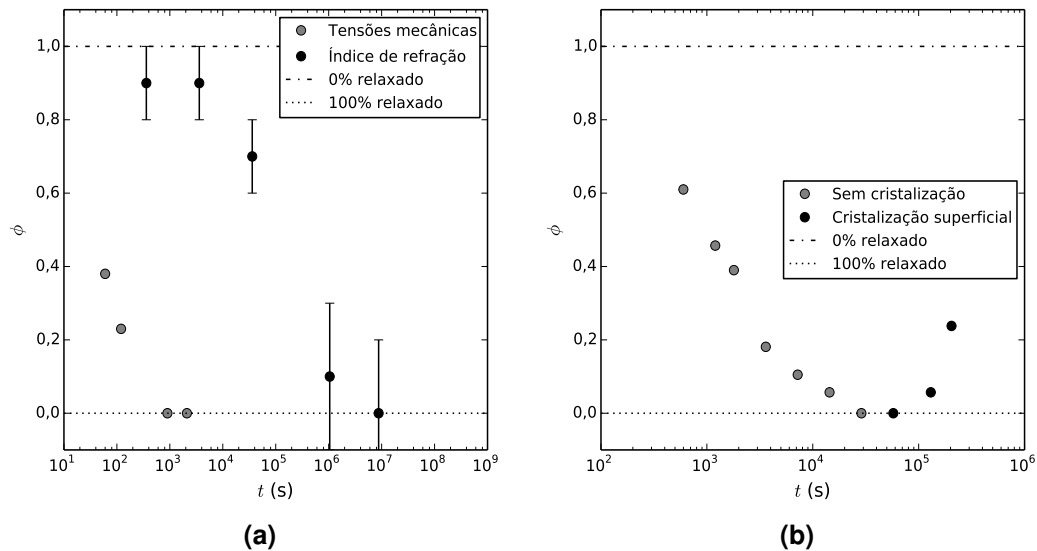


Figura 5.37: Parâmetro de relaxação ϕ em função do tempo para (a) dois processos de relaxação do diopsídio em 948 K: relaxação das tensões mecânicas e do índice de refração, e para (b) relaxação de tensões mecânicas para diborato de lítio tratado em 665 K.

5.4.1 Relaxação estrutural

A Figura 5.38 mostra os dados de relaxação estrutural para o diopsídio em conjunto com diversas cinéticas de relaxação previstas por vários modelos de viscosidade de equilíbrio. Observa-se que apenas três modelos de viscosidade de equilíbrio são capazes de descrever o comportamento de relaxação para a temperatura de 948 K: MYEGA, AM e AG com S_c de Richet.

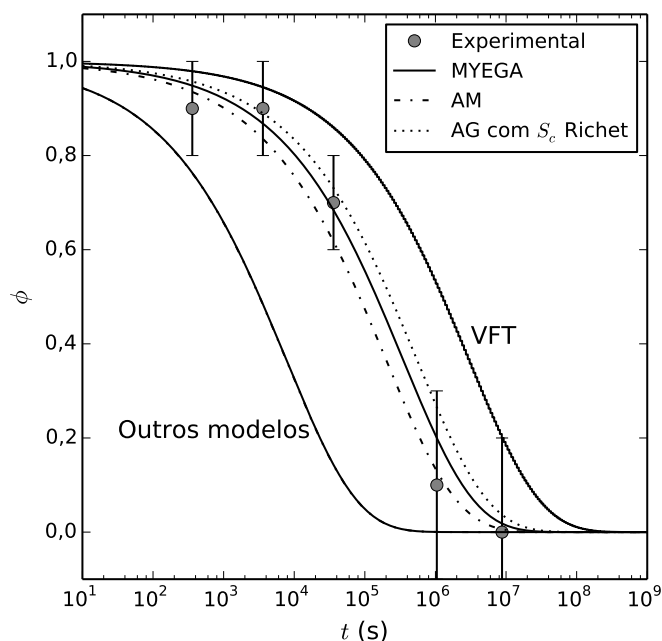


Figura 5.38: Fator de relaxação ϕ em função do tempo para relaxação estrutural observada pela mudança do índice de refração do dióxido de silício em 948 K. As curvas cheias são as cinéticas previstas pelos modelos de viscosidade, assumindo comportamento de fluido de Maxwell. Os modelos de Frenkel, UVE e AG com S_c clássica resultaram em cinéticas muito próximas e estão descritos como “outros modelos” no gráfico.

5.4.2 Relaxação das tensões mecânicas

A Figura 5.39 mostra os resultados da relaxação mecânica para o dióxido de silício e para o diborato de lítio em conjunto com a regressão da equação de Kohlrausch*.

Os ajustes foram satisfatórios e os valores de tempo médio de relaxação obtidos foram de 63,2(8) s e 1820(80) s para o dióxido de silício e para o diborato de lítio, respectivamente. Com estes valores, foi possível estimar a temperatura fictícia do material totalmente não relaxado, assumindo o comportamento de viscosidade isoestrutural. Os resultados estão na Tabela 5.12.

Observa-se que os diferentes modelos de viscosidade sugerem diferentes valores de T_f . No entanto a maioria deles concorda que a viscosidade na temperatura fictícia está próxima de $10^{11,5}$ Pa s.

* O valor de β foi fixo como mencionado na Seção 4.5 na página 59.

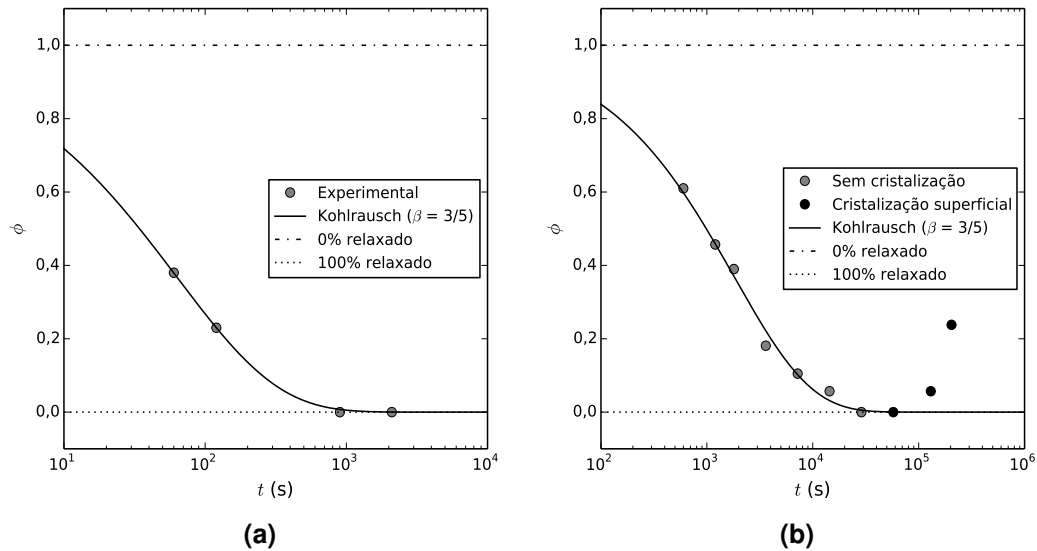


Figura 5.39: Fator de relaxação ϕ em função do tempo para relaxação das tensões mecânicas residuais em **(a)** diopside tratado isotericamente a 948 K, e **(b)** diborato de lítio tratado isotericamente a 665 K. A curva cheia representa a regressão da equação de Kohlrausch. Os pontos onde cristalização superficial foi observada não foram utilizados na regressão.

Tabela 5.12: Temperatura fictícia (em K) e respectiva viscosidade nesta temperatura (em logaritmo de Pa s) calculada para diversos modelos de viscosidade considerando comportamento isoestrutural. Cálculos realizados para diopside e para diborato de lítio vitrificados pela técnica de *splat cooling*.

Modelo	Diopside		Diborato de lítio	
	T_f	$\log_{10}(\eta(T_f))$	T_f	$\log_{10}(\eta(T_f))$
MYEGA	1010	11,4	764	11,6
VFT	1014	11,2	769	11,3
AM	1008	11,5	762	11,8
Frenkel Generalizado	1010	11,4	780	10,1
AG com S_c clássica	998	11,4	769	11,4
AG com S_c de Richet	1010	11,3	—	—

5.5 Análise dos modelos de cristalização

5.5.1 Força motriz para a cristalização

A força motriz para a cristalização foi calculada de diversas formas para o dióxido e o diborato de lítio, como mostra a Figura 5.40.

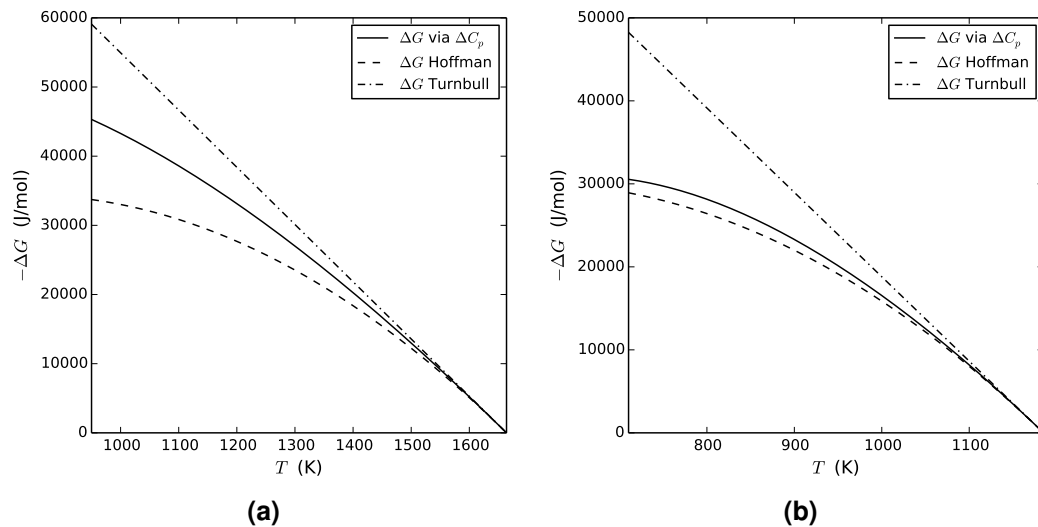


Figura 5.40: Força motriz para cristalização em função da temperatura calculada por três modelos para (a) dióxido e (b) diborato de lítio.

Os cálculos realizados reforçam a observação [48] de que as equações de Turnbull e Hoffman atuam como limites superior e inferior para os valores de ΔG calculados através de ΔC_p , conforme esperado.

5.5.2 Dedução de uma expressão para A_0

Cristais secundários nucleiam sobre uma interface líquido–crystal já existente. A Figura 5.41 ilustra esta situação para o caso em que o cristal secundário tem o formato de um cilindro com raio r e altura h .

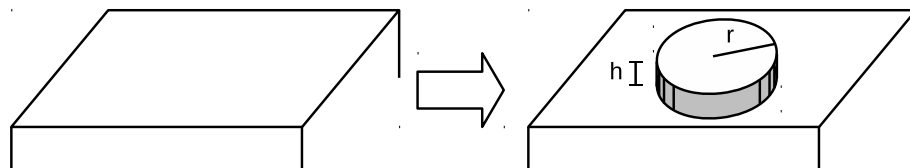


Figura 5.41: Ilustração esquemática da nucleação de um cristal secundário de formato cilíndrico sobre uma superfície cristalina.

Quando o cristal secundário é nucleado, ele cria um volume cristalino V_c dado pela Equação (5.2). A área extra A_{2D} efetivamente criada por este cristal é apenas a região cinza da Figura 5.41, e é dada pela Equação (5.3). Logo a variação da energia livre ΔG_{2D} para a nucleação de um cristal secundário é obtida pelo balanço de volume e área criados por ele, como mostra a Equação (5.4).

$$V_c(r) = \pi r^2 h \quad (5.2)$$

$$A_{2D}(r) = 2\pi r h \quad (5.3)$$

$$\Delta G_{2D}(r, T) = V_c(r) \Delta G_V(T) + A_{2D}(r) \sigma(T) \quad (5.4)$$

Substituindo (5.2) e (5.3) em (5.4), obtém-se a Equação (5.5), cuja derivada parcial em r é dada pela Equação (5.6).

$$\Delta G_{2D}(r, T) = \pi r^2 h \Delta G_V(T) + 2\pi r h \sigma(T) \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial \Delta G_{2D}(r, T)}{\partial r} = 2\pi r h \Delta G_V(T) + 2\pi h \sigma(T) \quad (5.6)$$

A derivada da variação da energia livre em função do raio é igual a zero quando r é igual ao raio crítico r_{2D}^* , como mostra a Equação (5.7)

$$\left. \frac{\partial \Delta G_{2D}(r, T)}{\partial r} \right|_{r=r_{2D}^*} = 2\pi r_{2D}^* h \Delta G_V(T) + 2\pi h \sigma(T) = 0 \quad (5.7)$$

Rearranjando, obtém-se a Equação (5.8) para o raio crítico.

$$r_{2D}^*(T) = -\frac{\sigma(T)}{\Delta G_V(T)} \quad (5.8)$$

Finalmente, substituindo (5.8) em (5.3) e assumindo que $h = \lambda$, obtém-se a Equação (5.9) para o cálculo de A_0 em função da temperatura.

$$A_{2D}(r_{2D}^*(T)) \equiv A_0(T) = -\frac{2\pi\sigma(T)\lambda(T)}{\Delta G_V(T)} \quad (5.9)$$

5.5.3 Cristalização considerando a hipótese de rearranjos cooperativos

Modelo CNT de nucleação de cristais

A nucleação volumétrica de cristais foi observada apenas para o diborato de lítio. A Figura 5.42 mostra os valores calculados para σ_{cm} . Uma regressão polinomial de segundo grau foi suficiente para descrever os valores obtidos para ambos os casos. Os coeficientes polinomiais estão na Tabela 5.13.

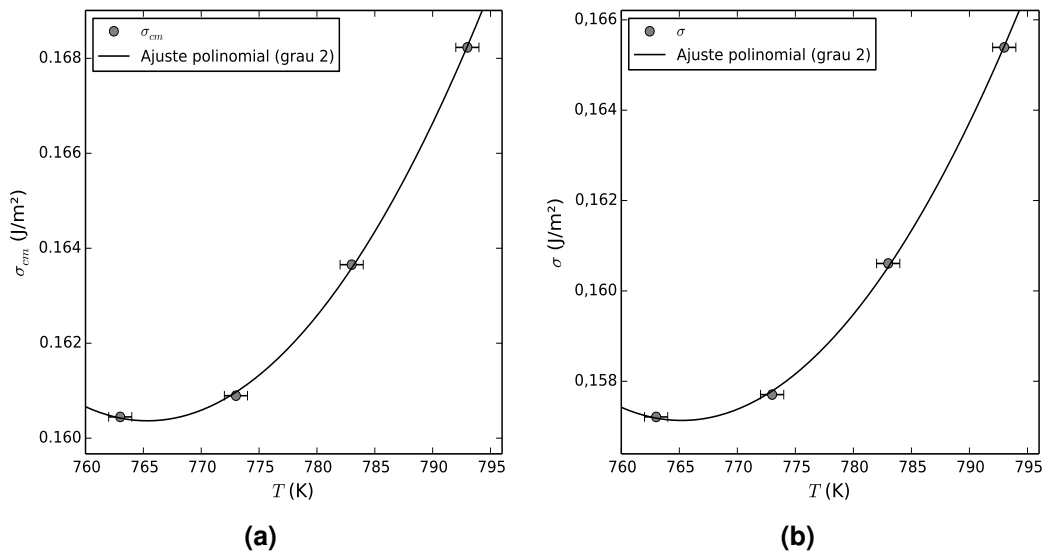


Figura 5.42: Energia superficial da interface embrião–líquido em função da temperatura para a cinética de nucleação do diborato de lítio considerando o modelo CNT, a hipótese de rearranjos cooperativos, e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A linha cheia representa o ajuste polinomial dos dados.

Tabela 5.13: Parâmetros obtidos para a regressão de σ_{cm} para o diborato de lítio. A equação da regressão é: $\sigma_{cm}(T) = a + bT + cT^2$. O modelo MYEGA de viscosidade de equilíbrio foi utilizado para o cálculo de D_η .

Consideração	a	b	c
$D_I = D_{\eta,E}$	6,036	-0,0154	$1,004 \times 10^{-5}$
$D_I = D_{\eta,SE}$	6,257	-0,0160	$1,043 \times 10^{-5}$

Os valores de σ_{cm} obtidos têm ordem de grandeza de 10^{-1} J/m² e variam pouco com a temperatura (segunda casa decimal). Tais valores são levemente maiores

quando a equação de Eyring é considerada, quando comparada com a Equação de Stokes–Einstein.

O modelo CNT (utilizando σ_{cm} obtido pela regressão) junto com os pontos experimentais está ilustrado na Figura 5.43. Observa-se que o modelo CNT considerando a hipótese de rearranjos cooperativos descreve muito bem a dependência com a temperatura e a ordem de grandeza dos pontos experimentais. No entanto, isto só foi possível quando um valor de σ_{cm} dependente da temperatura foi empregado.

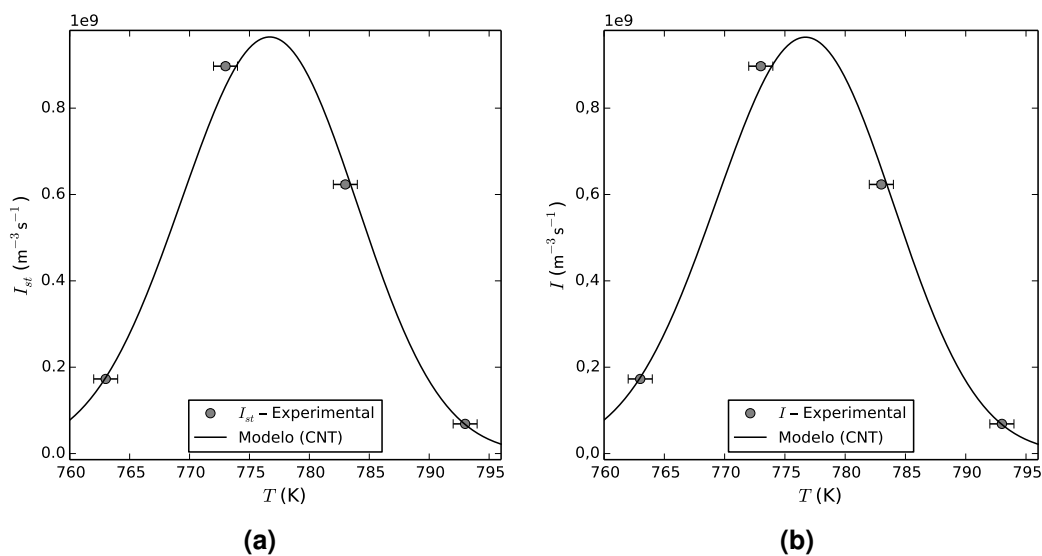


Figura 5.43: Taxa de nucleação de cristais para o estado estacionário em função da temperatura para o diborato de lítio. A curva cheia é o modelo CNT considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de (a) Eyring e (b) Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A função de σ_{cm} utilizada no modelo está apresentada na Tabela 5.13.

Modelo de crescimento normal de cristais

A Figura 5.44 mostra que este modelo não descreve bem a ordem de grandeza nem a dependência com a temperatura dos dados experimentais de U para o dióxido de silício, quando a hipótese de rearranjos cooperativos é considerada.

As Figuras 5.45 e 5.46 mostram os cálculos para o diborato de lítio, considerando os casos *sem* e *com* a correção da temperatura da interface, respectivamente. Nenhum dos dois casos analisados foi satisfatório.

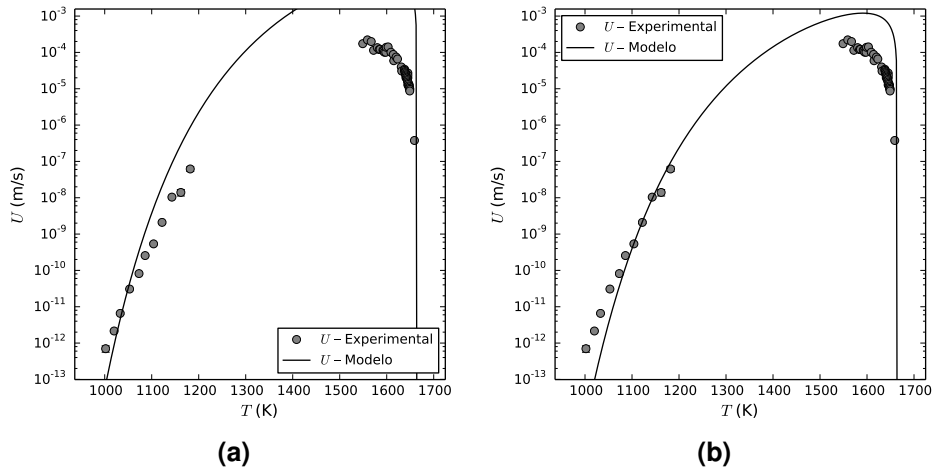


Figura 5.44: Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diopside. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA.

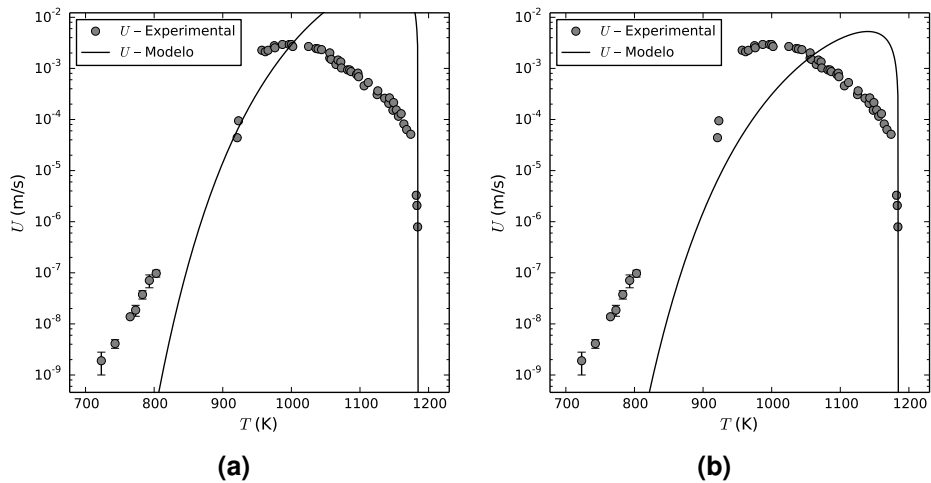


Figura 5.45: Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o di-borato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA.

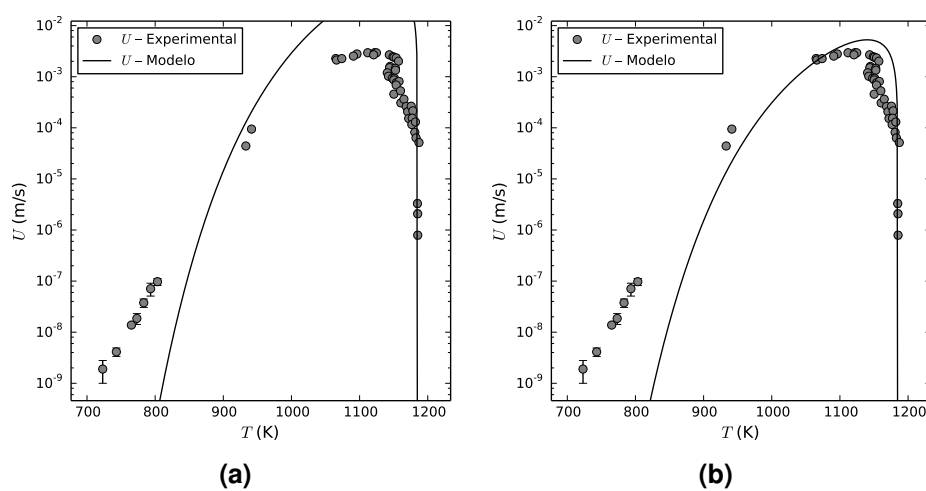


Figura 5.46: Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA.

Modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice

Os valores obtidos para f estão plotados nas Figuras 5.47 e 5.48 para o diopsídio e para o diborato de lítio, respectivamente. Observa-se que para todos os casos analisados existem certos valores de f acima de 1. Estes valores ocorreram para certas temperaturas na região de $T_{g,12}$ para ambos os vidros e para algumas temperaturas na região de T_m para o diborato de lítio.

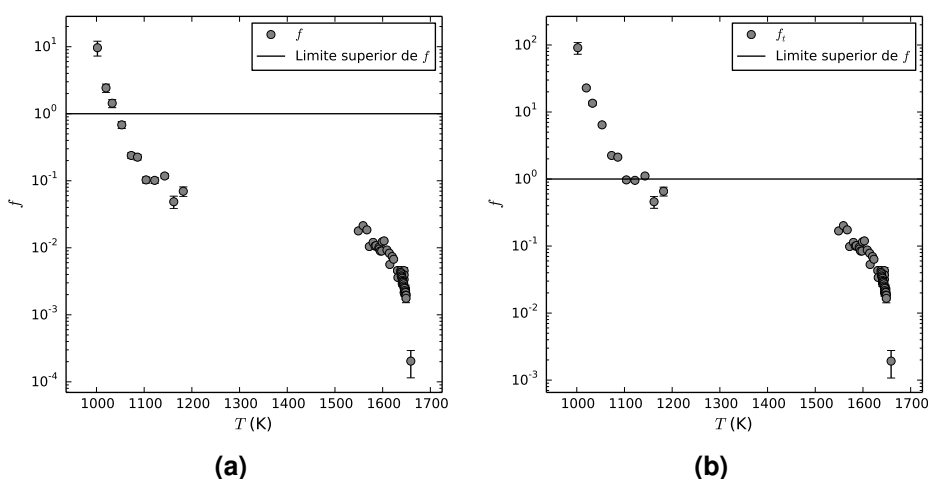


Figura 5.47: Fração de sítios disponíveis para cristalização em função da temperatura para o diopsídio. Estes valores foram calculados utilizando o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A linha cheia mostra o limite superior para os valores de f , acima do qual ele deixa de ter sentido físico.

As Figuras 5.49 e 5.50 mostram os valores de σ e respectivas regressões lineares para o diopsídio e o diborato de lítio, respectivamente. Os parâmetros obtidos da regressão estão na Tabela 5.14. Observou-se que os valores de σ são sempre menores quando a equação de Stokes–Einstein é utilizada, desde que as outras condições sejam mantidas.

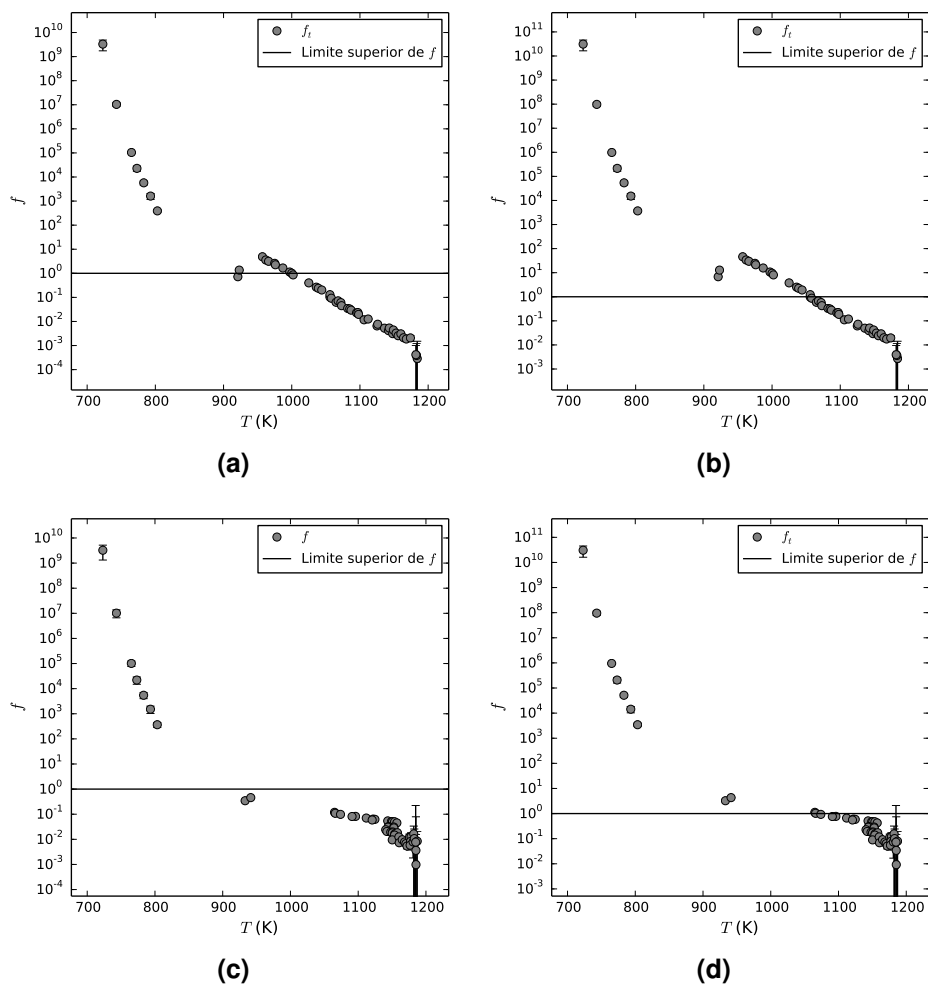


Figura 5.48: Fração de sítios disponíveis para cristalização em função da temperatura para o diborato de lítio. Estes valores foram calculados utilizando o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)(c)** Eyring e **(b)(d)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A correção da temperatura da interface foi aplicada apenas para os gráficos com subíndice **(c)** e **(d)**. A linha cheia mostra o limite superior para os valores de f , acima do qual ele deixa de ter sentido físico.

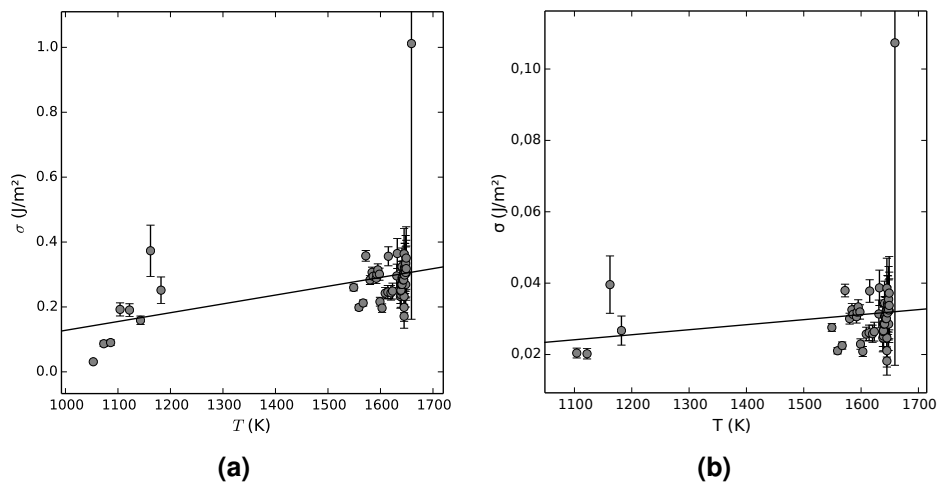


Figura 5.49: Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura para o diopsídio. Estes valores foram calculados utilizando o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A linha cheia mostra a regressão linear dos dados.

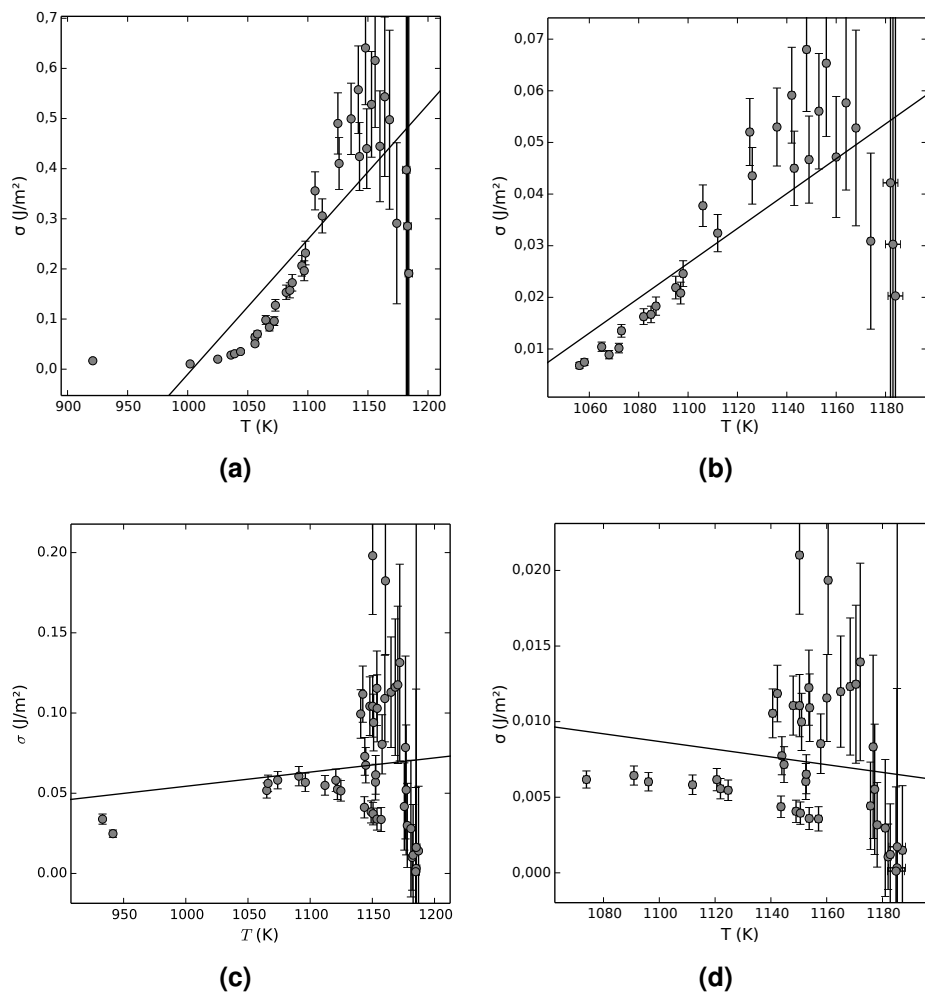


Figura 5.50: Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura para o diborato de lítio. Estes valores foram calculados utilizando o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)(c)** Eyring e **(b)(d)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A correção da temperatura da interface foi aplicada apenas para os gráficos com subíndice **(c)** e **(d)**. A linha cheia mostra a regressão linear dos dados.

Tabela 5.14: Parâmetros obtidos da regressão linear dos dados de σ para o diopsídio e para o diborato de lítio, considerando o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice. O modelo MYEGA de viscosidade de equilíbrio foi utilizado para o cálculo de D_η .

Diopsídio	Coefficiente angular	Coefficiente linear
$D_U = D_{\eta,E}$	$2,29 \times 10^{-4}$	-0,0908
$D_U = D_{\eta,SE}$	$7,90 \times 10^{-6}$	0,0170
Diborato de lítio	Coefficiente angular	Coefficiente linear
$D_U = D_{\eta,E}$ e sem ΔT_i	$3,19 \times 10^{-3}$	-3,23
$D_U = D_{\eta,SE}$ e sem ΔT_i	$4,69 \times 10^{-4}$	-0,488
$D_U = D_{\eta,E}$ e com ΔT_i	$1,64 \times 10^{-4}$	-0,116
$D_U = D_{\eta,SE}$ e com ΔT_i	$-1,90 \times 10^{-6}$	0,0100

As Figuras 5.51, 5.52 e 5.53 mostram os resultados de taxa de crescimento para diopsídio, para o diborato de lítio sem correção da temperatura de interface e com correção da temperatura de interface, respectivamente. Os gráficos mostram os pontos experimentais e calculados de U utilizando o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice e a função de σ obtida para cada caso analisado deste modelo.

Este modelo descreveu bem os pontos experimentais na região de T_m para todos os casos avaliados para os dois materiais estudados. Os pontos experimentais nesta região apresentam grande espalhamento, mas o modelo foi capaz de descrever bem a ordem de grandeza e a dependência com a temperatura nesta faixa. A única exceção ocorre quando os dados do diborato de lítio não são corrigidos com relação à temperatura da interface. Para este caso os resultados obtidos não foram satisfatórios.

Alguns pontos na região de $T_{g,12}$ do diopsídio são bem descritos pelo modelo. Esta concordância não foi observada para o diborato de lítio em nenhum caso estudado, nesta região de temperaturas.

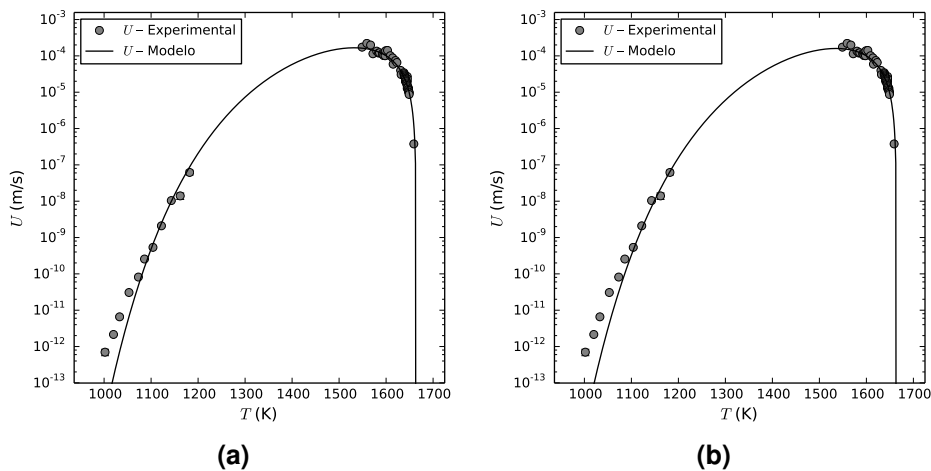


Figura 5.51: Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diopsídio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A função de σ utilizada no modelo está apresentada na Tabela 5.14.

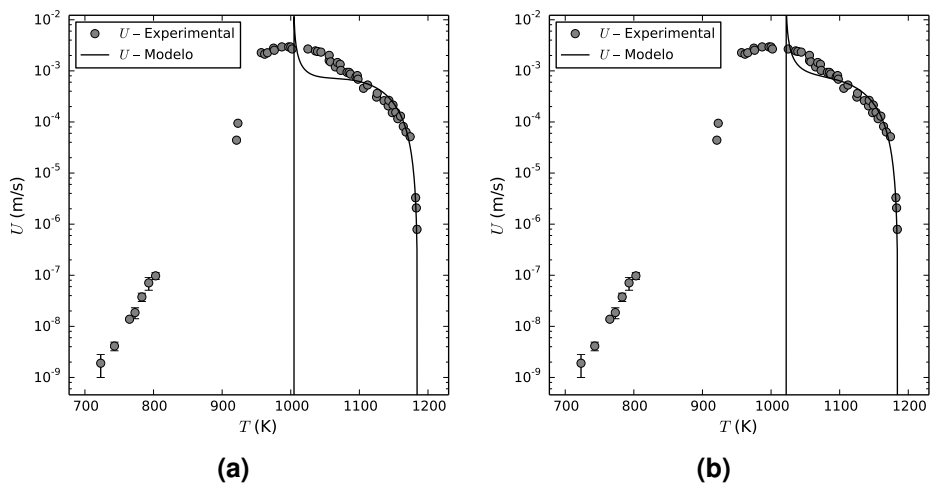


Figura 5.52: Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A função de σ utilizada no modelo está apresentada na Tabela 5.14.

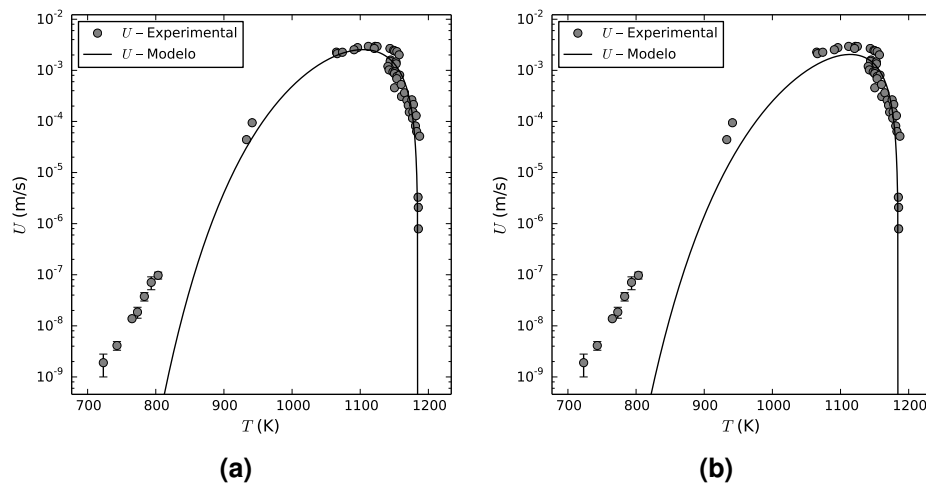


Figura 5.53: Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e as equações de difusão de **(a)** Eyring e **(b)** Stokes–Einstein, ambas com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A função de σ utilizada no modelo está apresentada na Tabela 5.14.

Modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária – generalidade tipo camada-por-camada

As Figuras 5.54 e 5.55 mostram as análises realizadas para o diopsídio para a região de T_m . Cada figura representa uma situação estudada e conta com dois gráficos com os subíndices a e b . Os gráficos de subíndice a são os cálculos de σ e sua regressão polinomial de terceiro grau. Já os gráficos de subíndice b mostram os pontos experimentais de U junto com o comportamento do modelo de crescimento de cristais quando o respectivo polinômio de σ é utilizado.

Observou-se que o comportamento de U na região de T_m foi bem descrito por este modelo para o diopsídio, mas para tal foi necessária uma expressão polinomial de terceiro grau para σ .

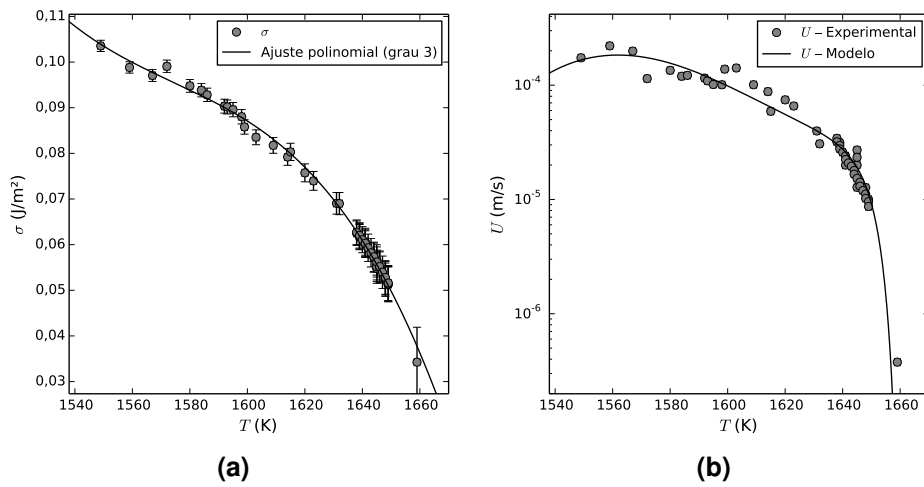


Figura 5.54: Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de terceiro grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de terceiro grau de σ .

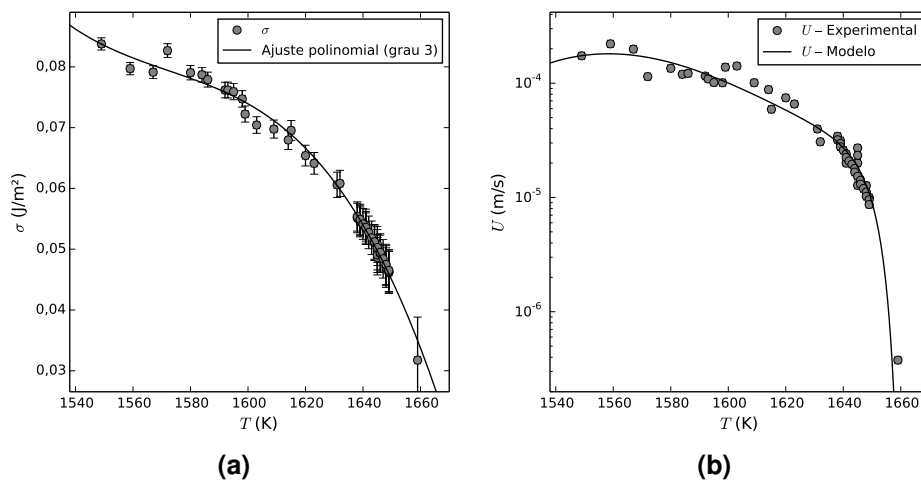


Figura 5.55: Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de terceiro grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de terceiro grau de σ .

De forma semelhante à realizada para o diopsídio, as Figuras 5.56 a 5.59 mostram os cálculos para o diborato de lítio na região de T_m . Cada figura conta com dois gráficos de subíndices a e b da mesma forma como já foi descrito acima. Neste caso, no entanto, um polinômio de segundo grau foi utilizado para a regressão de σ . Observou-se que este modelo não foi satisfatório para o diborato de lítio. Resultados complexos obtidos para σ não são apresentados nos gráficos.

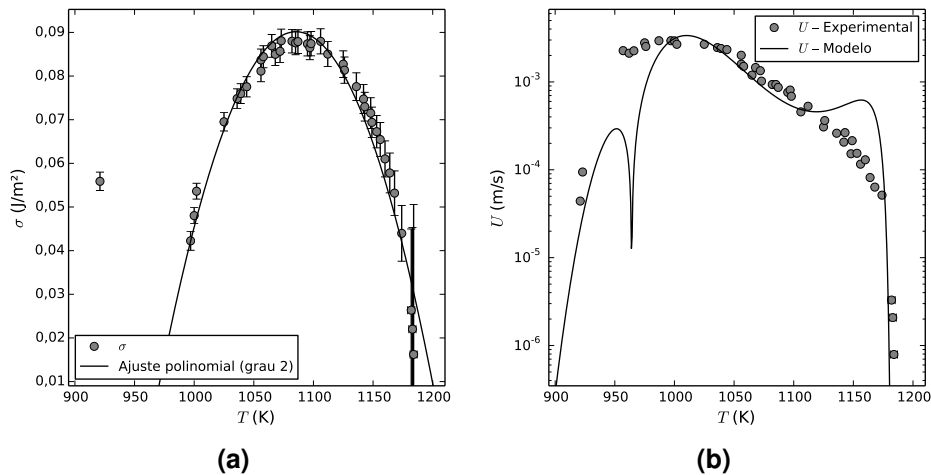


Figura 5.56: Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ .

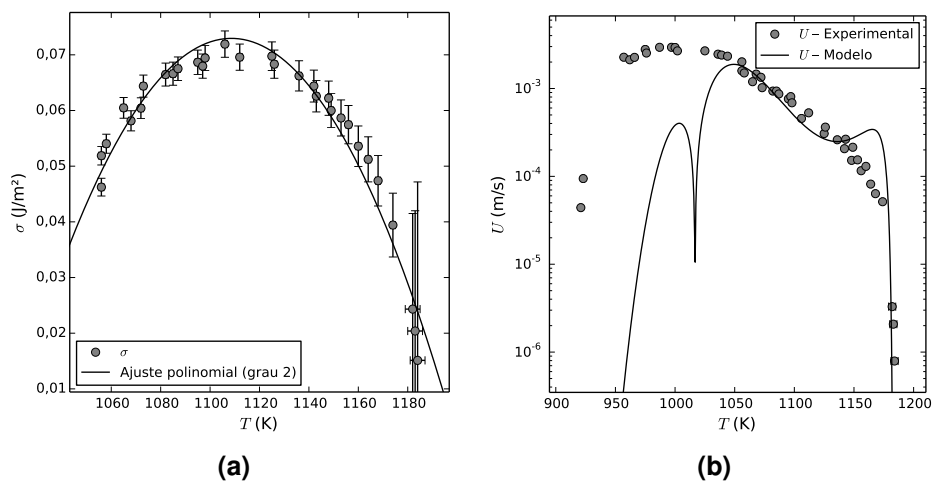


Figura 5.57: Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ .

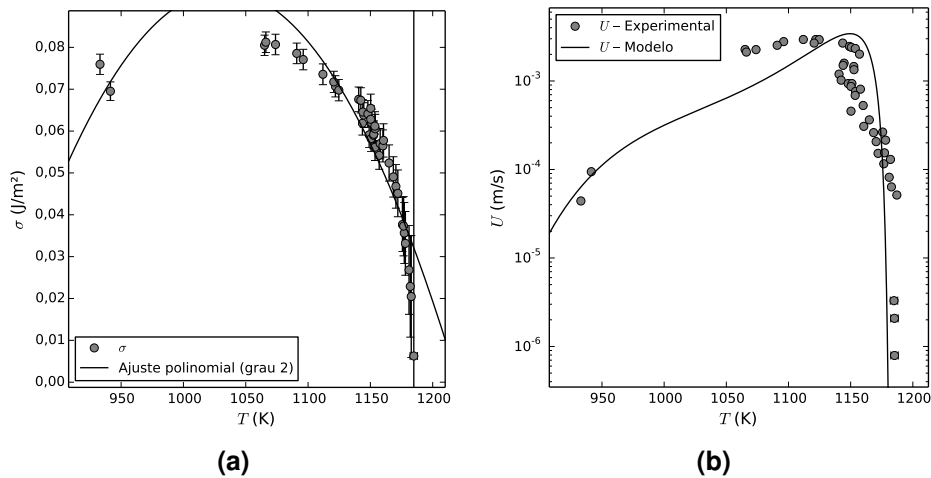


Figura 5.58: Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ .

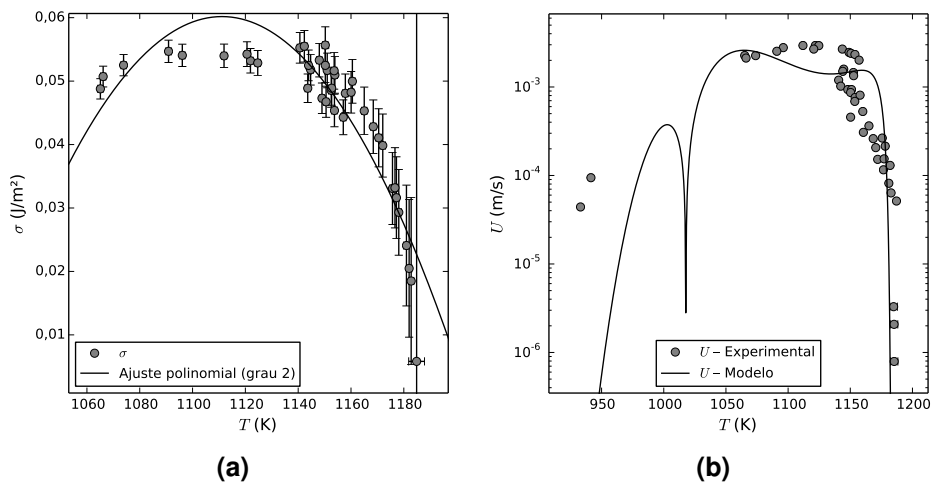


Figura 5.59: Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ .

Valores não complexos para σ na região de $T_{g,12}$ foram obtidos apenas para o diopsídio. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 5.60 a 5.61. Novamente, cada figura conta com dois gráficos com os subíndices *a* e *b* cuja descrição foi feita acima. Uma regressão linear foi suficiente para esta análise. Resultados complexos obtidos para σ não são apresentados nos gráficos.

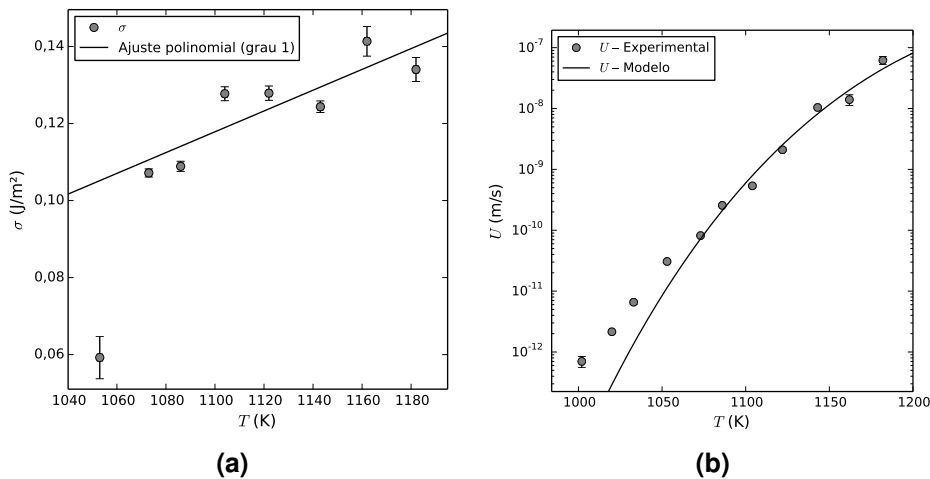


Figura 5.60: Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa a regressão linear dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando a regressão linear de σ .

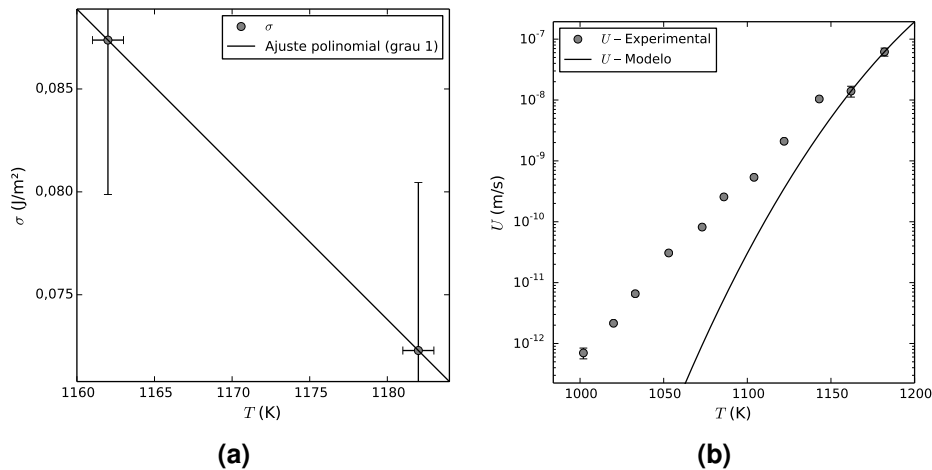


Figura 5.61: Análise da generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa a regressão linear dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando uma regressão linear de σ .

Observou-se que este modelo é capaz de descrever alguns pontos experimentais de U na região de $T_{g,12}$. Uma maior quantidade de pontos foi descrita quando o modelo de difusão de Eyring foi considerado em conjunto com uma dependência linear em função da temperatura para o parâmetro σ .

Todos os coeficientes das regressões realizadas estão na Tabela 5.15.

Modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária – generalidade tipo polinúcleos

Os resultados obtidos para esta generalidade foram muito parecidos (mas não iguais) aos obtidos pela generalidade tipo camada-por-camada. As Figuras 5.62 e 5.63 mostram os cálculos para o diopsídio na região de T_m . As Figuras 5.64 a 5.67 mostram os cálculos para o diborato de lítio na região de T_m . As Figuras 5.68 e 5.69 mostram os cálculos para o diopsídio na região de $T_{g,12}$. Resultados complexos obtidos para σ não são apresentados nos gráficos. Apenas valores complexos de σ foram obtidos para o diborato de lítio na região de $T_{g,12}$.

Tabela 5.15: Parâmetros obtidos para a regressão de σ para o diopsídio e para o diborato de lítio, considerando a generalidade tipo camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária. A equação da regressão é: $\sigma(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$. O modelo MYEGA de viscosidade de equilíbrio foi utilizado para o cálculo de D_η .

Diopsídio		a	b	c	d
$D_U = D_{\eta,E}$	Região de T_m	130	-0,25	$1,60 \times 10^{-4}$	$-3,42 \times 10^{-8}$
$D_U = D_{\eta,E}$	Região de $T_{g,12}$	-0,179	$2,70 \times 10^{-4}$	—	—
$D_U = D_{\eta,SE}$	Região de T_m	107	-0,21	$1,33 \times 10^{-4}$	$-2,84 \times 10^{-8}$
$D_U = D_{\eta,SE}$	Região de $T_{g,12}$	0,964	$-7,54 \times 10^{-4}$	—	—
Diborato de lítio		a	b	c	d
$D_U = D_{\eta,E}$ e sem ΔT_i	Região de T_m	-6,17	0,0115	$-5,29 \times 10^{-6}$	—
$D_U = D_{\eta,SE}$ e sem ΔT_i	Região de T_m	-8,56	0,0156	$-7,01 \times 10^{-6}$	—
$D_U = D_{\eta,SE}$ e com ΔT_i	Região de T_m	-2,49	0,0050	$-2,43 \times 10^{-6}$	—
$D_U = D_{\eta,E}$ e com ΔT_i	Região de T_m	-7,54	0,0137	$-6,16 \times 10^{-6}$	—

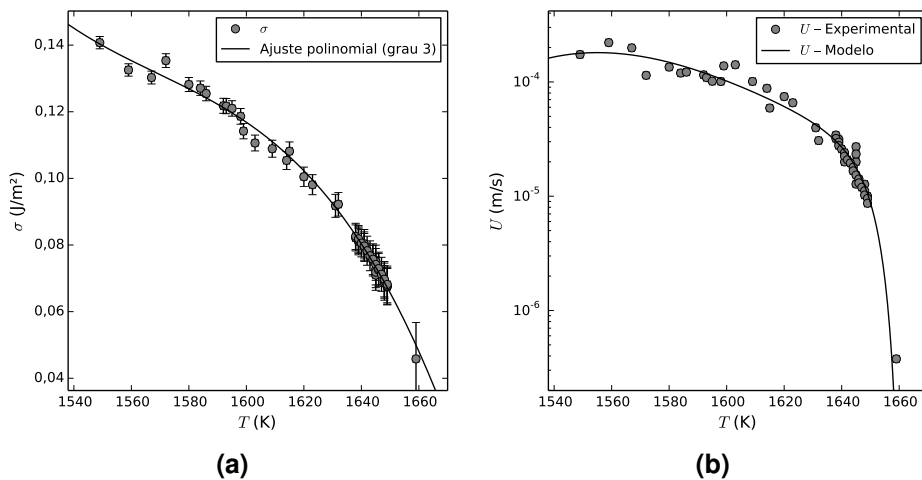


Figura 5.62: Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de terceiro grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de terceiro grau de σ .

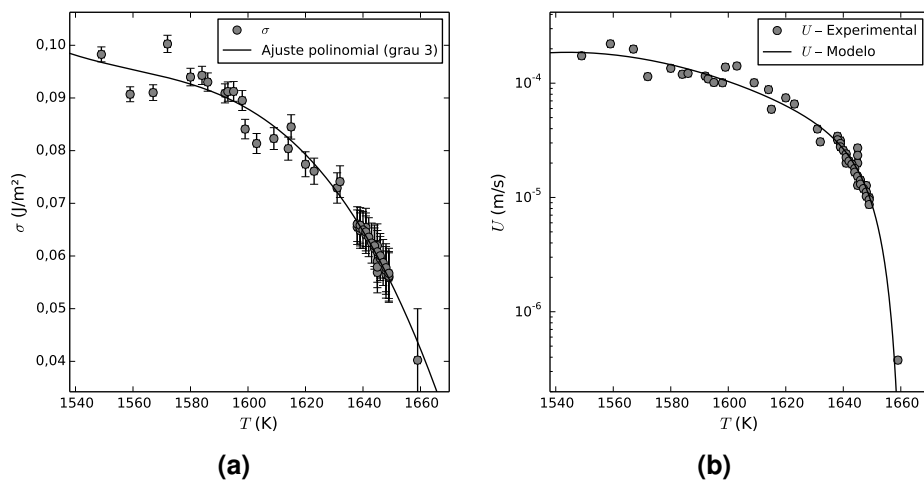


Figura 5.63: Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de terceiro grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de terceiro grau de σ .

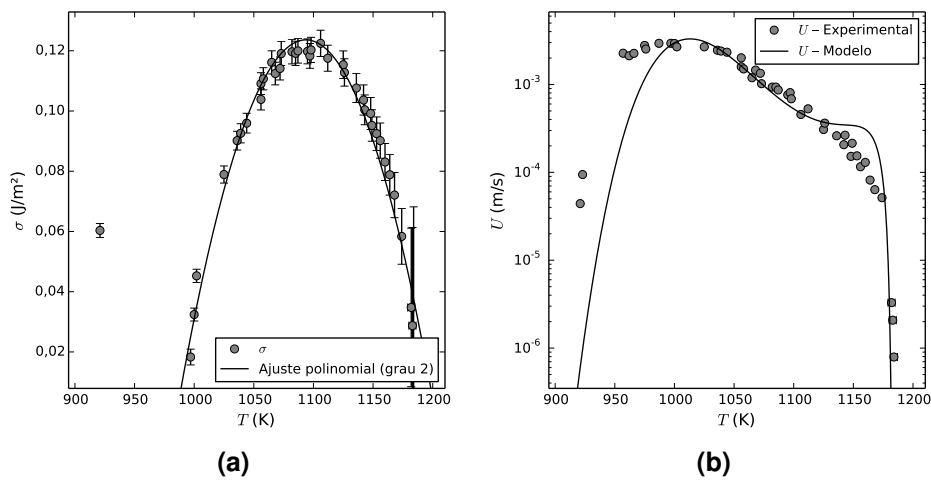


Figura 5.64: Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ .

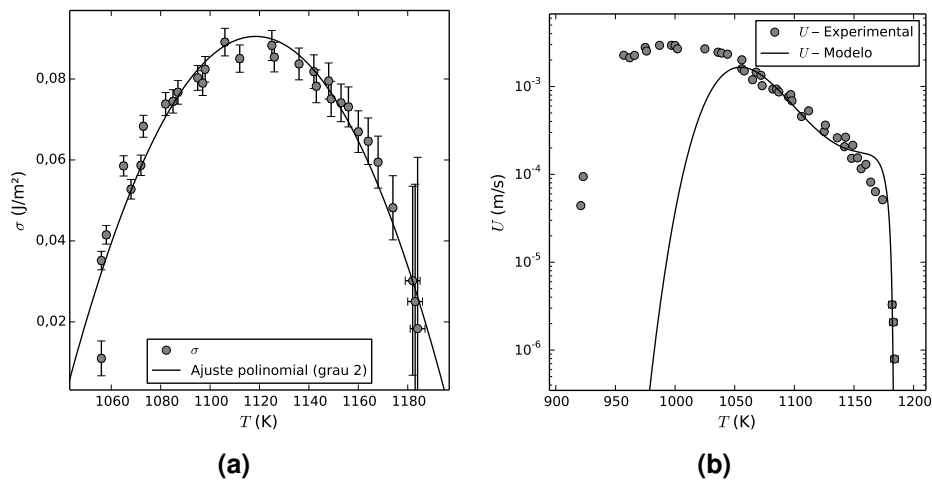


Figura 5.65: Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ .

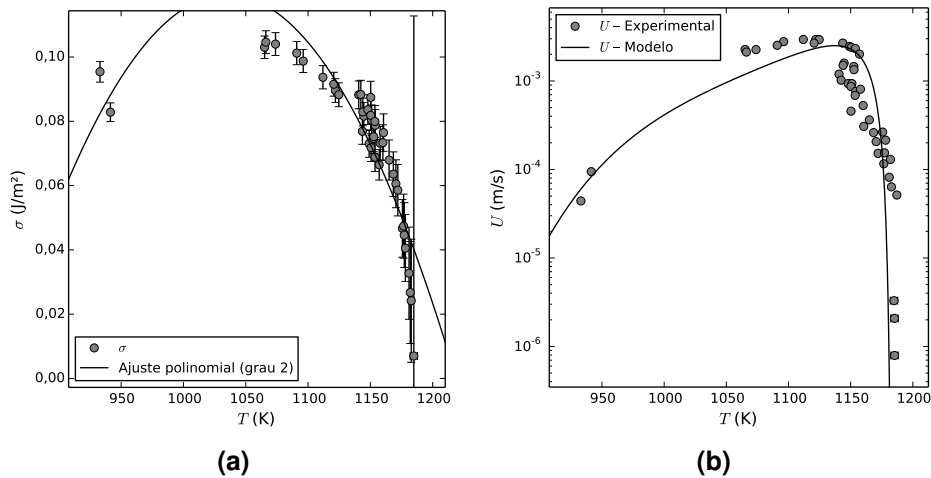


Figura 5.66: Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ .

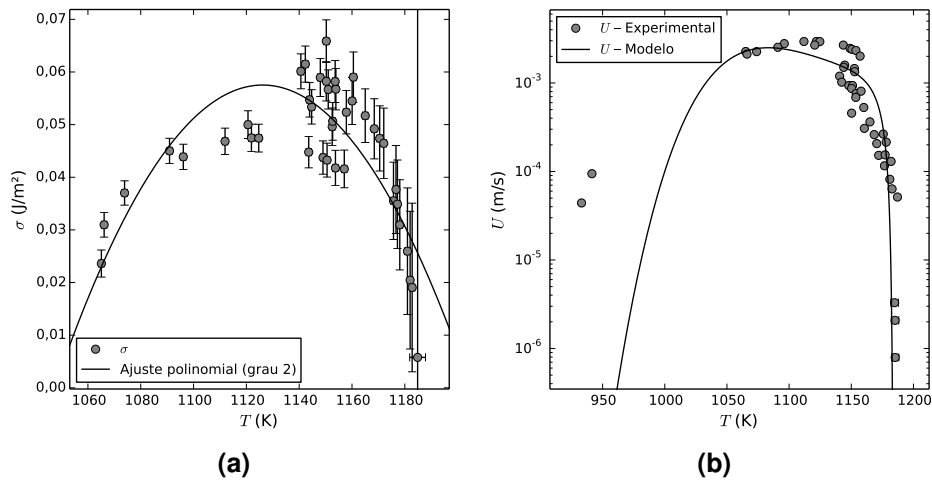


Figura 5.67: Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diborato de lítio, com foco na região de T_m . A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o ajuste polinomial de segundo grau dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando o polinômio de segundo grau de σ .

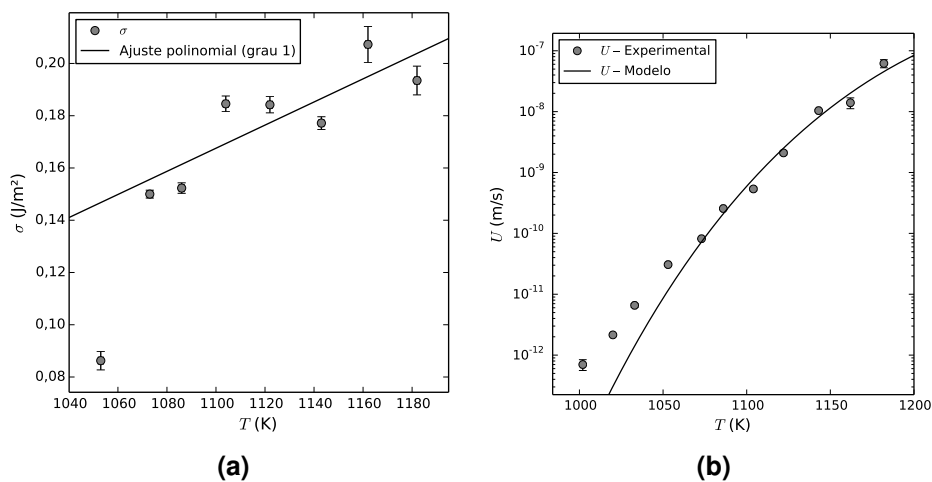


Figura 5.68: Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Eyring, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa a regressão linear dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando a regressão linear de σ .

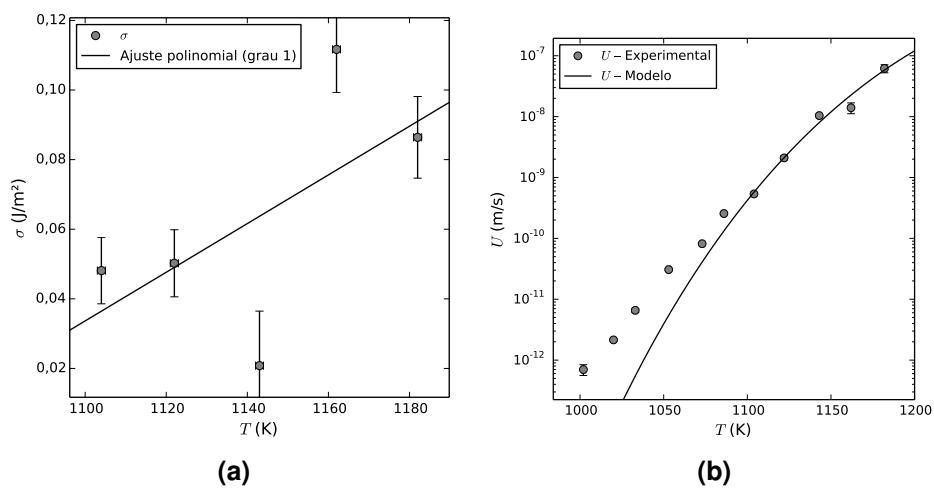


Figura 5.69: Análise da generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária para o diopsídio, com foco na região de $T_{g,12}$. A hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada em conjunto com a equação de difusão de Stokes–Einstein, sendo que a viscosidade foi calculada pelo modelo MYEGA. **(a)** Energia interfacial líquido–cristal em função da temperatura. A linha cheia representa a regressão linear dos dados. **(b)** Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. A linha cheia representa o modelo de crescimento analisado utilizando a regressão linear de σ .

Todos os coeficientes das regressões realizadas estão na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Parâmetros obtidos para a regressão de σ para o diopsídio e para o diborato de lítio, considerando a generalidade tipo polinúcleos do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária. A equação da regressão é: $\sigma(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$. O modelo MYEGA de viscosidade de equilíbrio foi utilizado para o cálculo de D_η .

Diopsídio		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
$D_U = D_{\eta,E}$	Região de T_m	137	-0,264	$1,70 \times 10^{-4}$	$-3,66 \times 10^{-8}$
$D_U = D_{\eta,E}$	Região de $T_{g,12}$	-0,319	$4,42 \times 10^{-4}$	—	—
$D_U = D_{\eta,SE}$	Região de T_m	74,7	-0,147	$9,64 \times 10^{-5}$	$-2,11 \times 10^{-8}$
$D_U = D_{\eta,SE}$	Região de $T_{g,12}$	-0,736	$6,99 \times 10^{-4}$	—	—
Diborato de lítio		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
$D_U = D_{\eta,E}$ e sem ΔT_i	Região de T_m	-11,4	0,0211	$-9,61 \times 10^{-6}$	—
$D_U = D_{\eta,SE}$ e sem ΔT_i	Região de T_m	-17,3	0,0310	$-1,38 \times 10^{-5}$	—
$D_U = D_{\eta,E}$ e com ΔT_i	Região de T_m	-3,38	$6,77 \times 10^{-3}$	$-3,27 \times 10^{-6}$	—
$D_U = D_{\eta,SE}$ e com ΔT_i	Região de T_m	-10,6	0,0189	$-8,38 \times 10^{-6}$	—

5.5.4 Cristalização considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos

As Figuras 5.70, 5.71 e 5.72 mostram os pontos experimentais de U junto com a curva do modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos para diopsídio, diborato de lítio sem correção da temperatura de interface, e diborato de lítio com correção da temperatura de interface, respectivamente. Os parâmetros de ajuste A_A e B_A estão na Tabela 5.17.

Tabela 5.17: Parâmetros A_A e B_A obtidos para diopsídio e diborato de lítio considerando o modelo de crescimento normal de cristais com a hipótese de rearranjos não-cooperativos. O parâmetro A_A tem unidade de m^2/s , e o parâmetro B_A tem unidade de J/mol .

	A_A	B_A
Diopsídio	$1(2) \times 10^{11}$	$6,3(1) \times 10^5$
Diborato de lítio (sem correção ΔT_i)	1(1)	$2,5(1) \times 10^5$
Diborato de lítio (com correção ΔT_i)	1(1)	$2,5(2) \times 10^5$

Como pode ser visto, a hipótese de rearranjos não-cooperativos em conjunto com o modelo de crescimento normal de cristais são suficientes para descrever todos os pontos experimentais de U na região de $T_{g,12}$, tanto para o diopsídio

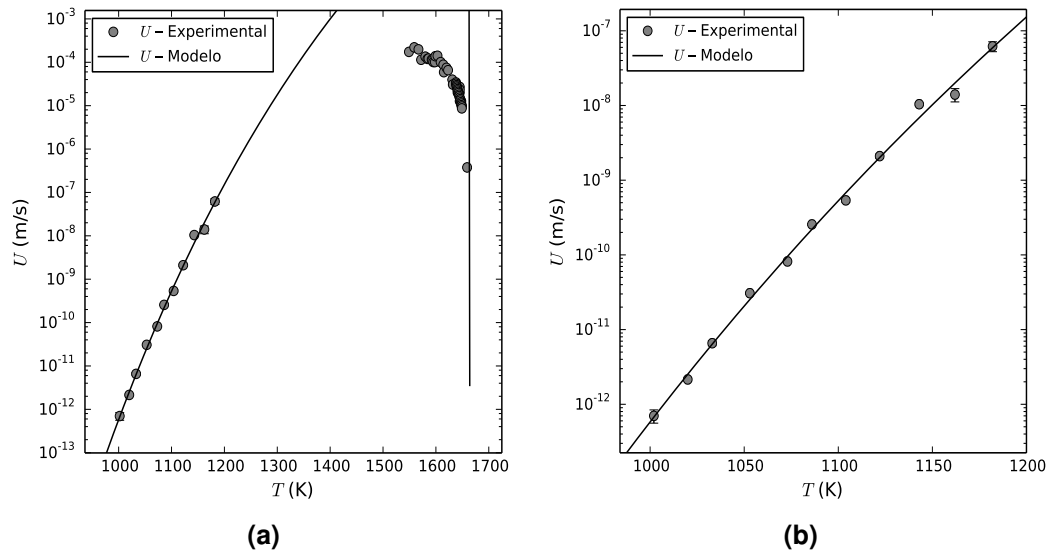


Figura 5.70: Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diopídio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos. **(a)** Comportamento geral e **(b)** foco na região de $T_{g,12}$.

quanto para o diborato de lítio. No entanto, os pontos experimentais na região de T_m não são bem descritos nesta condição, sugerindo que a viscosidade controla, de fato, o fator cinético da cristalização para estas temperaturas.

O parâmetro pré-exponencial A_A tem a unidade de coeficiente de difusão (m^2/s) mas não tem sentido físico. O parâmetro B_A é do tipo energia de ativação. Observa-se que este parâmetro respeita a desigualdade $E_{F,L} < B_A < E_{F,H}$ para os dois materiais estudados.

Não há diferença estatística entre os parâmetros obtidos com ou sem a correção da temperatura da interface para o diborato de lítio. Isto se deve ao fato de que esta correção pouco altera a posição dos pontos experimentais longe do ponto de máximo da curva de U .

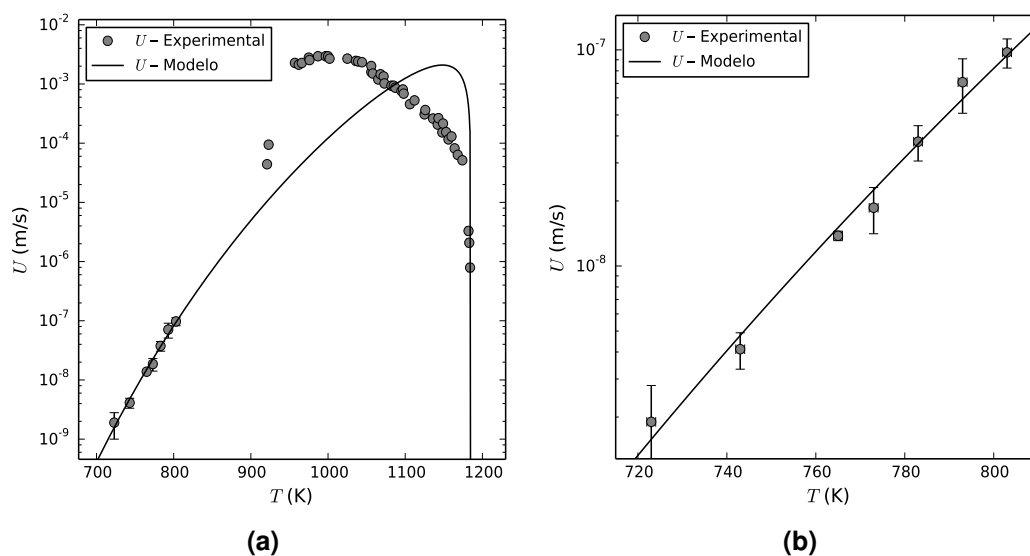


Figura 5.71: Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos. **(a)** Comportamento geral e **(b)** foco na região de $T_{g,12}$.

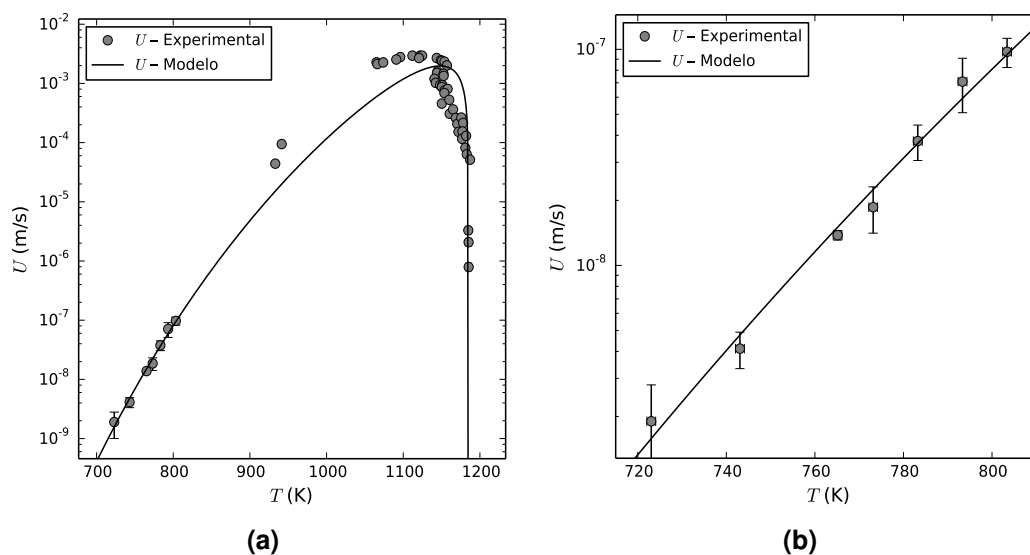


Figura 5.72: Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos. **(a)** Comportamento geral e **(b)** foco na região de $T_{g,12}$.

5.6 Paradoxo de Kauzmann

A Figura 5.73 mostra os cálculos de entropia configuracional para o diopsídio e para o diborato de lítio. A temperatura de Kauzmann foi obtida destes gráficos e está apresentada na Tabela 5.18. Para o diopsídio, o valor de T_K calculado através do modelo de S_c de Richet é quase 100 K maior do que o obtido pelo modelo clássico.

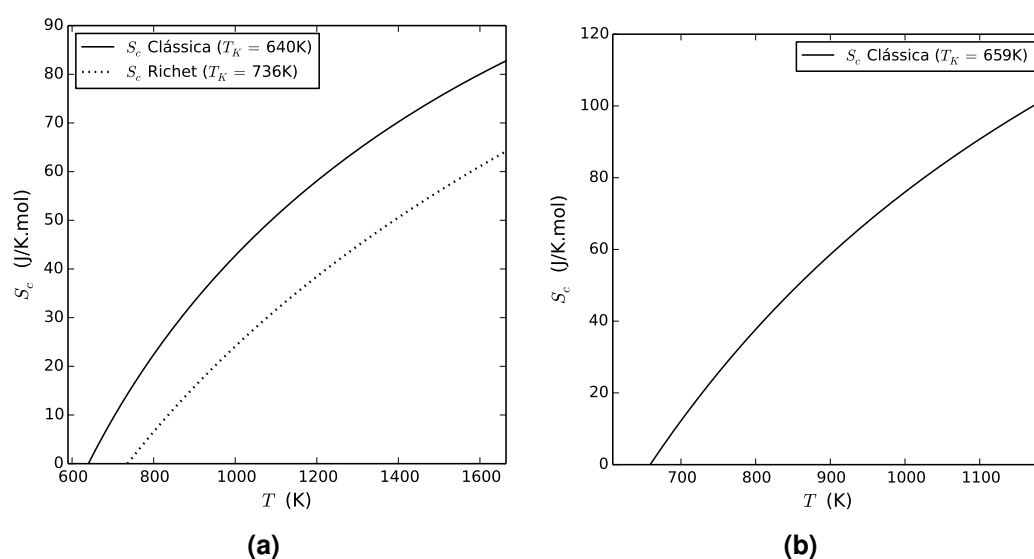


Figura 5.73: Entropia configuracional em função da temperatura para (a) diopsídio e (b) diborato de lítio.

Tabela 5.18: Temperatura de Kauzmann calculada para diopsídio e para o diborato de lítio.

	Diopsídio	Diborato de lítio	Unidade
T_K com S_c Clássica	640	659	K
T_K com S_c de Richet	736	—	K

A Figura 5.74 mostra os cálculos da cinética de cristalização total e da cinética de relaxação estrutural para diborato de lítio na temperatura de Kauzmann. Observa-se que a cristalização total ocorre para tempos consideravelmente menores que a relaxação estrutural.

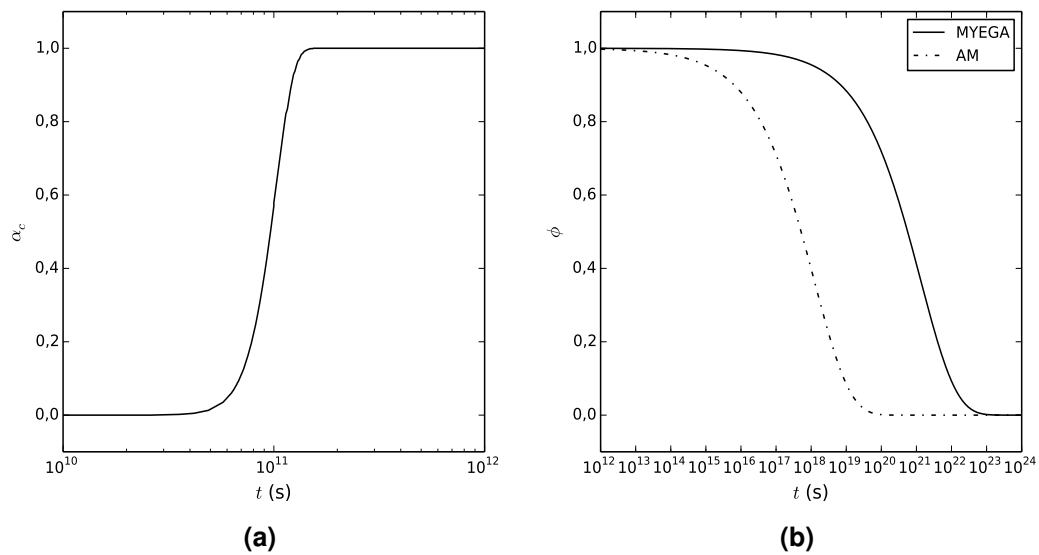


Figura 5.74: Cinéticas de cristalização total e de relaxação em função do tempo para o diborato de lítio na temperatura de Kauzmann (659 K). **(a)** Fração volumétrica cristalizada. **(b)** Parâmetro de relaxação.

6 DISCUSSÃO

6.1 Modelos de viscosidade de equilíbrio

Seis modelos de viscosidade de equilíbrio foram testados para os dois materiais estudados: diopsídio e diborato de lítio. Os dados experimentais de viscosidade foram obtidos neste trabalho para temperaturas nas regiões de $T_{g,12}$ e de T_m . Todos os modelos foram analisados quanto à capacidade de descrever a ordem de grandeza e a dependência dos dados experimentais com a temperatura, utilizando análise de resíduos.

6.1.1 Frenkel generalizado

O modelo de Frenkel generalizado foi proposto neste trabalho (ver Seção 4.4 na página 57). Trata-se de uma combinação entre os comportamentos nas regiões de T_m e de $T_{g,12}$ do modelo de Frenkel original.

Este modelo prevê um comportamento muito semelhante ao modelo UVE na região entre $T_{g,12}$ e T_m . Ambos apresentam uma mudança brusca do comportamento da viscosidade na região de T_F , mas o modelo UVE considera esta mudança como sendo mais suave do que o modelo de Frenkel generalizado. Infelizmente não foi possível obter dados experimentais na região de T_F para os dois materiais estudados: esta é uma região onde a cristalização é muito rápida e inviabiliza esta medida.

Em geral, este modelo não descreveu bem a *dependência* da viscosidade com a temperatura para os dois materiais estudados. Uma explicação para isto é que a viscosidade, com o caráter frágil de ambos os materiais, não é bem descrita com apenas duas energias de ativação.

O comportamento viscoso de um vidro forte (como um vidro de sílica, por exemplo), por outro lado, pode ser descrito com apenas uma energia de ativação, e o modelo de Frenkel original é suficiente para descrever a viscosidade de tais materiais.

6.1.2 VFT

O modelo VFT de viscosidade é bastante utilizado em ciência dos materiais não-cristalinos [43]. Apesar de descrever bem os pontos experimentais de η

na região de $T_{g,12}$, ele não foi capaz de descrever bem a *dependência* com a temperatura para os dados experimentais de η na região de T_m para os dois materiais estudados.

O modelo de VFT prevê uma temperatura de divergência T_0 , onde supostamente a viscosidade tende ao infinito. Angell e Richet [75, 114] sugerem que existe uma igualdade entre a temperatura de Kauzmann T_K e a temperatura de divergência T_0 do modelo VFT, válida para vidros com $T_{g,12}$ entre 50 a 1000 K. Os dois materiais estudados possuem $T_{g,12}$ nesta faixa.

Para o diopsídio, T_K está 37 K abaixo de T_0 se o modelo de S_c de Richet for utilizado*. Para o diborato de lítio esta diferença é de 24 K, mas utilizando o modelo clássico de S_c . De fato, a diferença entre T_K e T_0 é pequena (em torno de 5%), logo a igualdade proposta por Angell se mostrou válida para os dois materiais estudados.

6.1.3 AG

O modelo de viscosidade de Adam–Gibbs leva em consideração a entropia configuracional do material em seu equacionamento. Este é um parâmetro que não pode ser medido experimentalmente, mas pode ser estimado através de dados de calor específico. Dois modelos estão disponíveis na literatura para calcular S_c : o modelo clássico, que considera que $S_c = S_{exc}$, e o modelo de Richet, que considera a entropia residual S_g .

O modelo clássico (Equação (2.44)) leva em conta apenas o calor específico do cristal e do líquido, desde a temperatura de fusão até a temperatura de interesse. Já o modelo de Richet (Equação (2.45)) necessita também do calor específico do vidro mas com um porém: tanto o $C_{p,c}$ quando o $C_{p,v}$ devem ser medidos desde 0 K até T_m e $T_{g,12}^\dagger$, respectivamente. Diborato de lítio, por exemplo, é um material que não possui este conjunto de dados, logo não é possível calcular S_c pelo modelo de Richet para este material.

O modelo de Adam–Gibbs não foi capaz de descrever os valores experimentais de η para os dois materiais estudados quando o modelo clássico de S_c foi considerado. Com o modelo de Richet o modelo passou a descrever bem os dados experimentais na região de $T_{g,12}$, mas não em T_m para o diopsídio.

O modelo clássico de S_c considera que a entropia configuracional é igual à entropia de excesso S_{exc} entre as fases líquida e cristalina. O resultado negativo

* Para o modelo clássico de S_c esta diferença aumenta para 133 K.

† Isto é necessário pois a formulação de Richet considera entropia residual de um vidro a 0 K, calculada pela Equação (2.46).

obtido sugere uma revisão desta hipótese. De fato, certos trabalhos criticam o uso desta igualdade pois a entropia de excesso também dependeria de um fator vibracional que não necessariamente é igual para as fases líquida e cristalina, devido a vibrações anarmônicas da rede não-cristalina.

O modelo de S_c de Richet considera que a entropia residual de um vidro a 0 K é diferente de zero. Muitos autores [115–121] defendem que em 0 K a entropia residual deve ser igual a zero, mas um consenso ainda não foi atingido.

Quando a entropia configuracional de Richet foi utilizada, o modelo de AG foi capaz de descrever o comportamento de relaxação estrutural para o diopsídio a 52 K abaixo de $T_{g,12}$.

6.1.4 AM

O modelo de viscosidade de Avramov–Milchev se ajustou bem aos dados experimentais de η para o diborato de lítio, tanto na região de $T_{g,12}$ quanto na região de T_m . Para o diopsídio ele descreveu bem os dados apenas na região de $T_{g,12}$.

É possível que algumas das simplificações consideradas na dedução do modelo (ver página 26) não sejam válidas para o diopsídio nesta faixa de temperaturas. A simplificação de que o calor específico da fase líquida é constante não é um problema para o diopsídio, uma vez que os dados experimentais mostram que de fato isto ocorre. Resta apenas a simplificação de que a dispersão σ_e das barreiras energéticas para difusão tende a zero.

Infelizmente não é possível medir experimentalmente σ_e . No entanto, se esta dispersão deixa de ser zero, isto sugere que existe uma direção preferencial para a difusão de partículas em diopsídio líquido próximo de T_m , o que é uma hipótese contraintuitiva: perto de T_m a energia cinética é grande o suficiente para que as partículas se difundam sem necessidade de direção preferencial.

Este modelo foi capaz de descrever o comportamento de relaxação estrutural para o diopsídio para uma temperatura 52 K abaixo de $T_{g,12}$. Mesmo ele não descrevendo bem os dados próximos de T_m , na região de $T_{g,12}$ e abaixo dela ele se mostrou bastante útil.

6.1.5 UVE

O modelo UVE-DOL de viscosidade apresenta uma formulação bastante complexa que leva em consideração cinco parâmetros de ajuste. Isto é considerado

uma desvantagem quando comparado com os outros modelos disponíveis, que necessitam de dois a quatro parâmetros de ajuste.

Mesmo assim, o algoritmo de regressão de Levenberg–Marquardt foi capaz de realizar a regressão não-linear do modelo UVE-DOL. No entanto, observou-se que o palpite inicial dos parâmetros (requisito para dar início ao algoritmo de Levenberg–Marquardt) deve estar próximo do valor de convergência. Desta forma, materiais com parâmetros já reportados na literatura (como foi o caso do diopsídio [41]) apresentam pouco desafio. Mas materiais com parâmetros não disponíveis na literatura (caso do diborato de lítio) exigem diversas tentativas antes da regressão convergir.

Além disso, os parâmetros A_1 e S_m obtidos da regressão do modelo UVE-DOL apresentaram um grande desvio padrão: cinco ordens de grandeza acima do valor do parâmetro. Este resultado sugere que existe correlação entre eles, inviabilizando o uso do modelo UVE-DOL para o diopsídio e para o diborato de lítio.

Já o modelo UVE-D, originalmente proposto por Douglas [52], não apresentou este tipo de problema. Desta forma, ele é preferível em relação ao modelo UVE-DOL para os dois materiais analisados.

De forma semelhante ao que ocorreu no modelo de Frenkel generalizado, tanto UVE-D quanto UVE-DOL não descreveram bem a *dependência* com a temperatura para os dois materiais estudados. De fato, os modelos UVE e de Frenkel generalizado são modelos semelhantes: ambos apresentam dois termos de energia de ativação* e o comportamento dos dois é muito semelhante na região e temperaturas entre $T_{g,12}$ e T_m .

6.1.6 MYEGA

O modelo MYEGA de viscosidade é o mais recente dentre os estudados neste trabalho. Ele é baseado no modelo de Adam–Gibbs, mas utiliza uma expressão de S_c baseada na *constraint theory* e na teoria de *energy landscape*[†].

Existem críticas na literatura a respeito deste modelo, pois ele considera em sua dedução que a entropia residual de um vidro em 0 K é igual a zero. Atualmente, este é um ponto bastante discutido na literatura internacional e um consenso ainda não foi atingido: muitos artigos defendem que a entropia residual de um

* Que são comparáveis, como já apresentado na Subseção 5.3.2 na página 96.

† Os nomes das teorias foram mantidos em inglês pois uma tradução não foi encontrada na literatura. Uma tradução livre possível seria: teoria das restrições e teoria da paisagem energética.

vidro em 0 K é de fato igual a zero [115–121], mas vários outros atacam esta proposta [49, 50, 122–134].

Mesmo assim, este modelo se mostrou o melhor para descrever o comportamento da viscosidade em função da temperatura para os dados experimentais dos dois materiais estudados. Não apenas isso, mas ele também foi capaz de descrever a cinética de relaxação estrutural aproximadamente 50 K abaixo de $T_{g,12}$ para o vidro de diopsídio.

É importante notar que a expressão de S_c utilizada no modelo MYEGA vai a zero apenas quando a temperatura é igual a 0 K. Ou seja, a temperatura de Kauzmann obtida por esta expressão é o próprio zero absoluto. Sendo assim, a dedução do modelo MYEGA já leva em consideração que o paradoxo de Kauzmann *não* existe*.

6.2 Relaxação

A cinética de relaxação foi observada por duas técnicas distintas: relaxação de tensões internas e relaxação do índice de refração. A primeira foi proposta neste trabalho e a segunda é uma técnica clássica para inferir relaxação estrutural.

A técnica proposta para medir a relaxação mecânica das tensões internas consiste em acompanhar a variação da interação do material com a luz polarizada por análise de imagem obtida em microscopia ótica.

Observou-se que a relaxação das tensões internas residuais para o diopsídio é muito mais rápida[†] que a relaxação do índice de refração para a temperatura de 948 K. Isto está de acordo com a hipótese deste trabalho quanto ao tipo de relaxação relacionado a cada um destes processos: a relaxação do índice de refração é altamente cooperativa e está relacionada com a lenta movimentação da estrutura do material, já a relaxação das tensões mecânicas envolve movimentações locais de átomos, alterando as distâncias de ligações químicas, mas não alterando a estrutura do material.

A relaxação estrutural do índice de refração do diopsídio vítreo foi bem descrita por três modelos de viscosidade de equilíbrio: MYEGA, AM e AG com S_c de Richet. O modelo VFT superestimou o tempo de relaxação em aproximadamente uma ordem de grandeza. Já os demais modelos[‡] subestimaram o tempo de

* Lembre-se que o paradoxo de Kauzmann é uma catástrofe que ocorre *abaixo* de T_K . O fato de um material cristalino ter a mesma entropia de um material não-cristalino não fere nenhuma lei da termodinâmica, como já dito na Seção 2.6 na página 34.

† Em torno de quatro ordens de grandeza mais rápida.

‡ UVE-D, UVE-DOL, Frenkel generalizado e AG com S_c Clássica.

relaxação em mais de uma ordem de grandeza. Esta é mais uma observação a favor do modelo MYEGA de viscosidade: além de descrever bem toda a curva experimental de viscosidade, ele é capaz de estimar a cinética de relaxação 52 K abaixo de $T_{g,12}$.

Da relaxação das tensões mecânicas se obteve tempos médios de relaxação na mesma ordem de grandeza dos estimados pela viscosidade isoestrutural. Este resultado é bastante útil tecnologicamente para o recozimento de vidros: como a viscosidade isoestrutural é sempre bem menor que a viscosidade de equilíbrio, não é necessário um longo tempo e temperaturas relativamente altas para aliviar as tensões residuais em um vidro que foi resfriado rapidamente.

Outro resultado interessante para os dois vidros obtidos via *splat cooling*: a viscosidade na temperatura fictícia* de ambos é em torno de $10^{11,5}$ Pa s, independentemente do modelo de viscosidade utilizado†. Esta é uma informação inédita a respeito da técnica de *splat cooling*.

6.3 Cristalização

A cinética de cristalização foi observada e quantificada para os dois materiais estudados. Apenas o diborato de lítio apresentou nucleação de cristais no volume, portanto dados de taxa de nucleação de cristais foram obtidos apenas para este material.

As análises deste trabalho se fundamentaram em duas hipóteses principais que dizem respeito ao coeficiente efetivo de difusão para a cristalização: a hipótese de rearranjos cooperativos e a hipótese de rearranjos não-cooperativos. Ambas serão discutidas com mais detalhes nas subseções seguintes.

Neste trabalho, a distância média de salto foi calculada pela Equação (4.14) que leva em consideração o volume molar da fase líquida‡. Esta equação satisfaz a hipótese de proporcionalidade apresentada na Equação (4.13) utilizando uma constante de proporcionalidade de $\sqrt[3]{1/N_A}$. Outras constantes de proporcionalidade não foram testadas, mas é importante reforçar que a *dependência* com a temperatura de λ não é alterada caso outros valores sejam utilizados.

Outra consideração utilizada é que a distância média de salto λ foi igual ao

* Que é a temperatura média onde a estrutura foi congelada.

† Apenas o modelo de Frenkel generalizado gerou resultado discrepante para o diborato de lítio. Mas vale lembrar que este modelo não descreveu bem o comportamento de η em função da temperatura para este material.

‡ Infelizmente este valor não estava disponível na literatura para o diborato de lítio, e o volume molar da fase cristalina foi utilizado em seu lugar.

diâmetro d das unidades estruturais que se difundem. Esta consideração é utilizada nos cálculos de N_S , N_V e D_η .

O parâmetro A_0 da generalidade camada-por-camada do modelo de crescimento de cristais por nucleação superficial secundária foi deduzido neste trabalho, de forma semelhante à dedução de ΔG^* (Subseção 2.2.2 na página 12). Ajustar esta generalidade aos dados experimentais sem o conhecimento da expressão para A_0 é uma tarefa bastante difícil.

6.3.1 Considerando a hipótese de rearranjos cooperativos

A hipótese de rearranjos cooperativos relaciona os coeficientes de difusão dos processos de cristalização (D_I e D_U) com o coeficiente de difusão do processo de escoamento viscoso (D_η). Se esta hipótese for verdadeira, então as unidades estruturais que se difundem para promover a cristalização se movimentam de forma cooperativa, assim como a movimentação proveniente do escoamento viscoso.

Nucleação de cristais

O modelo CNT de nucleação de cristais foi testado considerando a hipótese de rearranjos cooperativos. Ele foi capaz de descrever bem a ordem de grandeza e a dependência com a temperatura dos pontos experimentais de I_{st} quando uma dependência polinomial de segunda ordem para o parâmetro σ_{cm} foi considerada.

Diversos artigos utilizaram um valor de σ_{cm} *independente* da temperatura e reportaram que o modelo CNT falhou em descrever a ordem de grandeza dos dados experimentais [22, 25–28].

A proposta de um valor de σ_{cm} dependente da temperatura já foi abordada por Manrich, Zanotto e diversos outros pesquisadores [29–32]. Neste caso, segundo eles, o modelo CNT passa a descrever bem a ordem de grandeza dos pontos experimentais, mas deixa a desejar na descrição da dependência com a temperatura. Isto não foi observado neste trabalho: como já mencionado anteriormente, tanto a ordem de grandeza quanto à dependência com a temperatura dos pontos experimentais foram bem descritos para o material estudado.

Crescimento de cristais

Os três modelos de crescimento de cristais foram testados considerando a hipótese de rearranjos cooperativos. Neste caso, o único modelo que não propor-

cionou nenhum resultado satisfatório foi o modelo de crescimento normal.

O modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice foi aplicado para o diopsídio e para o diborato de lítio considerando uma dependência linear em função da temperatura para o parâmetro σ . Nesta condição, ele foi capaz de descrever bem a ordem de grandeza e a dependência com a temperatura dos pontos experimentais de U na região de T_m para todos os casos avaliados para o diopsídio. Já para o diborato de lítio, isto ocorreu apenas quando a correção da temperatura da interface de Herron e Bergeron foi aplicada.

Alguns dados experimentais de U na região de $T_{g,12}$ também foram bem descritos para o diopsídio. Este modelo não foi capaz de descrever nenhum ponto experimental nesta região para o diborato de lítio.

Este resultado é coerente com o publicado por Nascimento e colaboradores [19]. Segundo eles o modelo de crescimento por discordâncias em hélice é bom o suficiente de $1,1 T_{g,12} - 0,99 T_m$ para o diopsídio, quando a hipótese de rearranjos cooperativos é empregada.

As duas generalidades do modelo de crescimento de cristais por nucleação secundária superficial também foram testadas para o diopsídio e para o diborato de lítio. Os resultados destes testes mostram que este modelo é, no máximo, similar ao modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, quanto à descrição dos pontos experimentais de U . Certos casos necessitaram de ajustes polinomiais de terceiro grau para o parâmetro σ .

Tendo em vista estes resultados, o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice foi o que melhor* descreveu os pontos experimentais para os dois materiais de estudo, quando a hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada. Esta hipótese, no entanto, não foi suficiente para descrever *todos* os pontos experimentais disponíveis.

6.3.2 Considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos

A hipótese de rearranjos não-cooperativos considera que as unidades estruturais que participam do processo de cristalização não se movem de maneira cooperativa com a sua vizinhança, isto é: as partículas ao redor desta unidade estrutural não participam do processo de difusão da mesma. Desta forma, os

* “Melhor” neste caso significa que ele descreveu bem a ordem de grandeza e a dependência com a temperatura da maior quantidade de pontos experimentais. Além disso, ele o fez da forma mais simples possível (isto é, apenas uma regressão linear para o parâmetro σ).

coeficientes de difusão para a cristalização não são iguais ao coeficiente de difusão do escoamento viscoso.

Esta hipótese foi considerada apenas para o modelo de crescimento normal de cristais. Este modelo foi capaz de descrever muito bem a ordem de grandeza e a dependência com a temperatura para *todos* os dados experimentais de U na região de $T_{g,12}$ para os dois materiais estudados. A correção da temperatura da interface não alterou o resultado para o diborato de lítio. Isto é coerente, uma vez que esta correção pouco altera os valores de T próximos de $T_{g,12}$.

Entretanto, não houve bom acordo entre este modelo e os dados experimentais de U na região de T_m para nenhum dos dois materiais.

6.3.3 O desacoplamento

Isoladamente, as hipóteses de rearranjos cooperativos e não-cooperativos não foram suficientes para descrever todos os pontos experimentais de U para os dois materiais estudados.

No entanto, a combinação das duas hipóteses permitiu descrever todos os pontos experimentais, desde que o comportamento de rearranjos cooperativos seja considerado na região de T_m e o comportamento de rearranjos não-cooperativos seja considerado na região de $T_{g,12}$.

As Figuras 6.1 e 6.2 mostram esta situação para o diopsídio e para o diborato de lítio, respectivamente. Os melhores resultados obtidos neste trabalho estão apresentados nestas figuras:

- Na região de T_m a hipótese de rearranjos cooperativos foi considerada. O modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice é apresentado (linha cheia), utilizando a igualdade $D_U = D_{\eta,E}$ em conjunto com o modelo MYEGA de viscosidade. A correção de Herron e Bergeron foi aplicada aos valores experimentais de U para o diborato de lítio.
- Na região de $T_{g,12}$ a hipótese de rearranjos não-cooperativos foi considerada em conjunto com o modelo de crescimento normal de cristais (linha tracejada). A correção de Herron e Bergeron foi aplicada aos valores experimentais de U para o diborato de lítio, mas ela pouco alterou a posição dos dados nesta região.

O comportamento geral apresentado nas Figuras 6.1 e 6.2 é bastante similar: existe um ponto de intersecção que divide as regiões onde as hipóteses de rearranjos cooperativos e não-cooperativos são válidas. Este ponto é conhecido

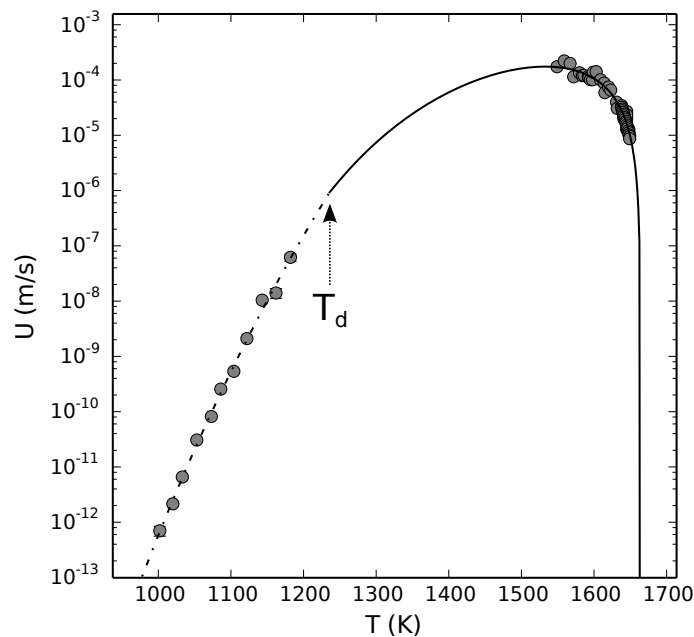


Figura 6.1: Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o diopsídio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e a equação de difusão de Eyring com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A função de σ utilizada no modelo está apresentada na Tabela 5.14. A linha tracejada corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos.

como temperatura de desacoplamento (*decoupling temperature*, em inglês), cuja sigla é T_d .

O resultado obtido sugere que acima de T_d a movimentação das unidades estruturais que participam do crescimento de cristais ocorre de forma cooperativa com a sua vizinhança, e o contrário ocorre abaixo de T_d . A Tabela 6.1 mostra os valores de T_d obtidos para o diopsídio e para o diborato de lítio.

Na literatura, a posição relativa $T_d/T_{g,12}$ é reportada como estando na faixa de 1,1 a 1,2 [48]. De fato o valor de $T_d/T_{g,12}$ obtido para o diborato de lítio está dentro desta faixa. No entanto, o valor para o diopsídio está um pouco fora desta faixa (1,27). Não existem relatos na literatura sobre a posição relativa T_d/T_m . Observou-se que para os dois materiais estudados este valor foi de 0,75(1).

Entretanto, um outro parâmetro interessante foi obtido: a viscosidade de equilíbrio em T_d . Com este parâmetro, observa-se que a temperatura de desacoplamento ocorre quando a viscosidade vale $5,6(6) \times 10^3$ Pa s, para os dois materiais estudados.

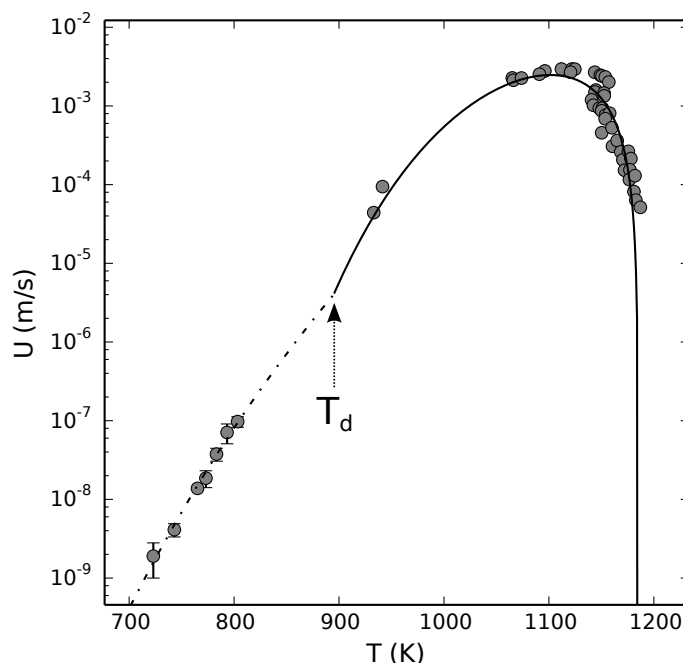


Figura 6.2: Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura corrigida pela equação de Herron e Bergeron para o diborato de lítio. A linha cheia corresponde ao modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice, considerando a hipótese de rearranjos cooperativos e a equação de difusão de Eyring com a viscosidade calculada pelo modelo MYEGA. A função de σ utilizada no modelo está apresentada na Tabela 5.14. A linha tracejada corresponde ao modelo de crescimento normal de cristais considerando a hipótese de rearranjos não-cooperativos.

Pela equação de fluidos de Maxwell*, isto significa que quando o tempo de relaxação da estrutura vítrea for menor que $1,9(2) \times 10^{-7}$ s, então a movimentação das unidades estruturais que participam do crescimento de cristais se dá em conjunto com a movimentação proveniente do escoamento viscoso. Já para tempos de relaxação estrutural maiores que $1,9(2) \times 10^{-7}$ s, as unidades estruturais que participam do crescimento de cristais conseguem se movimentar sem a necessidade das movimentações cooperativas provenientes do escoamento viscoso.

Sob esta ótica, a temperatura de desacoplamento atua como uma temperatura de divisão entre as regiões onde os rearranjos cooperativos e não cooperativos para o crescimento de cristais ocorrem.

Outra observação inédita é que a temperatura de desacoplamento é estatisticamente igual à temperatura de Frenkel† para o diopsídio. Para o diborato de

* Equação (2.60) na página 31.

† Os cálculos da temperatura de Frenkel foram apresentados na Tabela 5.9 na página 103.

Tabela 6.1: Temperatura de desacoplamento, sua posição relativa em relação a $T_{g,12}$ e T_m , e sua viscosidade calculada pelo modelo MYEGA de viscosidade de equilíbrio. Dados obtidos para diopsídio e para diborato de lítio.

	Diopsídio	Diborato de lítio	Unidade
T_d	1236	895	K
$T_d/T_{g,12}$	1,27	1,18	—
T_d/T_m	0,74	0,76	—
$\log_{10}(\eta(T_d))$	3,8	3,7	Logaritmo de Pa s

lítio elas são próximas, mas não iguais. Pela formulação do modelo de Frenkel generalizado, T_F é a temperatura onde ocorre uma brusca variação da energia de ativação para o escoamento viscoso.

Nenhum desacoplamento foi observado para a cinética de nucleação de cristais. A explicação para isto é que para criar um núcleo cristalino é necessária a movimentação de um *conjunto* de unidades estruturais e não apenas uma de cada vez, como ocorre durante o crescimento de cristais. A movimentação de um conjunto de unidades estruturais é necessariamente um rearranjo cooperativo e, devido a isto, deve modificar a estrutura e é controlada pela viscosidade de equilíbrio do material.

6.3.4 Aplicações tecnológicas da cinética de cristalização

Os resultados para cinética de cristalização obtidos neste trabalho encontram aplicações tecnológicas nas áreas de:

- *Desenvolvimento microestrutural de materiais vitrocerâmicos:* vitrocerâmicos de interesse tecnológico têm como característica fundamental o controle do tamanho e da distribuição dos cristais que compõem sua microestrutura. O conhecimento das cinéticas de nucleação e crescimento de cristais promove meios de simular estas microestruturas a fim de buscar o método de menor custo que melhor se enquadra aos processos disponíveis.
- *Formação de produtos vítreos:* a formação de materiais vítreos nada mais é que o processo de evitar que os produtos se cristalizem mais do que uma certa fração aceitável*. O conhecimento das cinéticas de nucleação e crescimento de cristais, em conjunto com a equação de JMAK é suficiente para estimar a taxa de resfriamento necessária para a formação de vidros.

* Algo como 0,1 % de cristalização, por exemplo.

Além disso, a taxa de crescimento de cristais relativamente alta apresentada pelo diborato de lítio *abaixo* de $T_{g,12}$ é uma observação relevante para eventuais vitrocerâmicas produzidas com esta composição.

6.4 Paradoxo de Kauzmann

O paradoxo de Kauzmann é um problema clássico ainda não resolvido da ciência dos materiais vítreos. A temperatura de Kauzmann, apesar de não ser a temperatura na qual o paradoxo ocorre*, costuma ser o objeto de estudo de trabalhos que buscam avançar o entendimento desta situação.

A forma escolhida neste trabalho para estudar este paradoxo foi comparar as cinéticas de relaxação estrutural e de cristalização total para o diborato de lítio, extrapoladas para a temperatura de Kauzmann.

A cinética de relaxação estrutural foi calculada por dois modelos de viscosidade de equilíbrio: MYEGA e AM. Estes modelos, em conjunto com o modelo de AG com S_c de Richet foram os que melhor descreveram a cinética de relaxação estrutural para o diopsídio, e por isso foram utilizados nestes cálculos. Interessante lembrar que o modelo de AG com S_c de Richet prevê $\eta \rightarrow \infty$ quando $T \rightarrow T_K$, resultando em um tempo de relaxação estrutural que tende ao infinito. Nesta condição a cinética de cristalização é sempre mais rápida pois o equilíbrio metaestável de líquido super-resfriado jamais é atingido.

A cristalização total calculada para o diborato de lítio ocorreu de 8 a 12[†] ordens de grandeza mais rápido que o tempo necessário para o equilíbrio de sua estrutura.

Os cálculos realizados para o diborato de lítio mostraram que o mesmo se cristaliza totalmente antes que o estado de equilíbrio de líquido super-resfriado seja atingido, na temperatura de Kauzmann. Este resultado está de acordo com o que Kauzmann propôs em seu artigo de 1948. Importante reforçar que nenhum cálculo a respeito das cinéticas de cristalização e relaxação foi apresentado por ele, o que configura em uma hipótese proposta mas não testada.

Estudos relacionados ao paradoxo de Kauzmann ainda não encontram aplicações tecnológicas, mas são de grande interesse para o entendimento da natureza dos materiais vítreos. O resultado obtido avança no conhecimento do paradoxo de Kauzmann e pode ser considerado uma resolução do mesmo para o diborato de lítio. Do ponto de vista de ciência dos vidros, o estado conhecido como “vidro

* Veja a Figura 2.14 na página 35.

† Considerando os modelos AM e MYEGA de viscosidade de equilíbrio, respectivamente.

ideal” é inatingível para um vidro de diborato de lítio confeccionado pela rota de fusão e posterior resfriamento.

7 CONCLUSÕES

Diversos modelos de viscosidade de equilíbrio foram testados para o diopsídio e para o diborato de lítio. O modelo MYEGA foi o que melhor descreveu os dados experimentais de η para os *dois* materiais, tanto na região de $T_{g,12}$ quanto na região de T_m . Os modelos MYEGA, AM e AG com S_c de Richet foram capazes de descrever o comportamento de relaxação estrutural para o diopsídio a 52 K abaixo de $T_{g,12}$.

A relaxação estrutural está relacionada com a viscosidade de equilíbrio e é muito mais lenta que a relaxação das tensões residuais no material, que, por sua vez, está relacionada com a viscosidade isoestrutural. Este resultado é muito útil tecnologicamente para o planejamento de recozimento de artigos vítreos (relaxação de tensões).

A hipótese de rearranjos cooperativos foi boa o suficiente para descrever o fenômeno de nucleação em conjunto com a teoria clássica de nucleação (CNT) para o diborato de lítio. Nenhum desacoplamento ou discrepância foi observado. Foi necessário utilizar uma dependência polinomial de segundo grau em função da temperatura para o parâmetro σ_{cm} .

A hipótese de rearranjos cooperativos não foi suficiente para explicar o fenômeno de crescimento de cristais para todos os dados experimentais disponíveis para o diborato de lítio e para o diopsídio: foi necessário uma combinação entre as hipóteses de rearranjos cooperativos e não cooperativos, resultando em uma temperatura de desacoplamento T_d que divide as duas regiões. Acima de T_d , onde os rearranjos são cooperativos, o modelo de crescimento de cristais por discordâncias em hélice foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, bastando uma dependência linear para o parâmetro σ . Já abaixo de T_d , onde os rearranjos são não-cooperativos, o modelo de crescimento normal de cristais foi bom o suficiente para descrever os dados experimentais.

A viscosidade em T_d obtida para os dois materiais foi de $5,6(6) \times 10^3$ Pa s. Este fato sugere que existe um tempo de relaxação limite no qual as unidades difusionais que participam do crescimento de cristais podem se mover realizando rearranjos cooperativos. Quando a viscosidade é maior que $5,6(6) \times 10^3$ Pa s, o salto das unidades estruturais é mais rápido que a reorganização da estrutura ao seu redor.

Os cálculos realizados na temperatura de Kauzmann (T_K) para as cinéticas de relaxação e de cristalização do diborato de lítio reforçam a proposta de resolução

do Paradoxo de Kauzmann sugerida pelo próprio. Isto é, para este material, a cristalização total ocorre antes que o equilíbrio metaestável de líquido super-resfriado seja atingido em T_K , evitando, desta forma, a situação paradoxal relatada por Walter Kauzmann.

Os resultados obtidos neste trabalho avançam a fronteira do conhecimento de materiais vítreos e líquidos super-resfriados. O conjunto de dados e modelos testados encontram aplicações tecnológicas no desenvolvimento de materiais vitrocerâmicos e no entendimento da cinética de formação de vidros.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

8.1 Relaxação

Três modelos de viscosidade de equilíbrio descreveram bem a relaxação estrutural para o diopsídio a 52 K abaixo de $T_{g,12}$, sendo eles: MYEGA, AM e AG com S_c de Richet. Perguntas a serem respondidas por trabalhos futuros:

- Estes três modelos descrevem bem a cinética de relaxação estrutural para outros materiais?
- Os três modelos de viscosidade são diferentes entre si. É possível realizar um experimento para descobrir o *melhor** modelo dentre estes três? Existe tal modelo, ou os três falham eventualmente?

8.2 Cristalização

Os dois materiais apresentaram uma temperatura de desacoplamento T_d . Diversos outros materiais são reportados na literatura que também apresentam comportamento semelhante, sugerindo que isto seja um fenômeno geral. Perguntas a serem respondidas por trabalhos futuros:

- Como desenvolver um experimento ou simulação que explique a origem desta temperatura de desacoplamento?
- A hipótese de que o desacoplamento das unidades difusionais do crescimento em T_d é causada por uma mudança de rearranjos cooperativos para não-cooperativos está correta?
- A proximidade entre T_F e T_d é observada para outros materiais?

8.3 Paradoxo de Kauzmann

O estudo realizado comprovou a sugestão de resolução do paradoxo de Kauzmann proposta pelo próprio. No entanto isto foi realizado apenas para o diborato de lítio. Uma pergunta a ser respondida por trabalhos futuros é:

* Por “melhor” entenda o que descreve a cinética de relaxação estrutural para qualquer temperatura.

- Outras composições resultam na mesma resolução do paradoxo de Kauzmann?

8.4 Outras composições

Duas composições foram analisadas neste trabalho. No entanto, mais composições devem ser estudadas para checar se as conclusões desta tese são gerais.

Até o presente momento, não existem evidências sobre o desacoplamento entre as cinéticas de escoamento viscoso e crescimento de cristais para materiais com comportamento viscoso de líquido forte. A sílica e a germânia seriam excelentes candidatos para testes futuros.

Também seria interessante estudar outros tipos de materiais não-cristalinos, como: metais, materiais monoelementares, orgânicos e calcogenetos, por exemplo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GUTZOW, I. S.; SCHMELZER, J. W. P. *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*. Londres: Springer, 2013. 582 p.
- [2] VOGEL, H. Das temperatureabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten. *Physikalische Zeitschrift*, v. 22, p. 645–646, 1921.
- [3] FULCHER, G. S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 8, n. 6, p. 339–355, 1925.
- [4] FULCHER, G. S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses II. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 8, n. 12, p. 789–794, 1925.
- [5] TAMMANN, G.; HESSE, W. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 156, n. 1, p. 245–257, 1926.
- [6] ADAM, G.; GIBBS, J. H. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 43, n. 1, p. 139–146, 1965.
- [7] MAZURIN, O.; STARTSEV, Y.; STOLJAR, S. Temperature dependences of viscosity of glass-forming substances at constant fictive temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 52, n. 1-3, p. 105–114, 1982.
- [8] AVRAMOV, I.; MILCHEV, A. Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 104, n. 2-3, p. 253–260, 1988.
- [9] MAURO, J. C. et al. Viscosity of glass-forming liquids. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 106, n. 47, p. 19780–19784, 2009.
- [10] OJOVAN, M. I. Viscous flow and the viscosity of melts and glasses. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, v. 53, n. 4, p. 143–150, 2012.
- [11] FRENKEL, J. *Kinetic Theory of Liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1946. 485 p.

- [12] RAO, K. J. *Structural Chemistry of Glasses*. Oxford: Elsevier, 2002. 568 p.
- [13] GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 195, n. 1–2, p. 158–164, 1996.
- [14] VARSHNEYA, A. K. *Fundamentals of inorganic glasses*. 2. ed. Sheffield: Society of Glass Technology, 2006. 570 p.
- [15] DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of sol-gel science and technology. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v. 43, n. 2, p. 181–192, 2008.
- [16] KAJIHARA, K. Recent advances in sol–gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 1, n. 2, p. 121–133, 2013.
- [17] TOOL, A. Q.; EICITLIN, C. G. Variations caused in the heating curves of glass by heat treatment. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 14, n. 4, p. 276–308, 1931.
- [18] RICHET, P.; BOTTINGA, Y. Thermochemical properties of silicate glasses and liquids: a review. *Reviews of Geophysics*, v. 24, n. 1, p. 1–25, 1986.
- [19] NASCIMENTO, M. L. F.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming liquid. *The Journal of chemical physics*, v. 121, n. 18, p. 8924–8928, 2004.
- [20] ZANOTTO, E. D. A bright future for glass-ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 89, n. 8, p. 19–27, 2010.
- [21] PRADO, M.; ZANOTTO, E. D. Glass sintering with concurrent crystallization. *Comptes Rendus Chimie*, v. 5, n. 11, p. 773–786, 2002.
- [22] TURNBULL, D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets. *The Journal of Chemical Physics*, v. 20, n. 3, p. 411–424, 1952.
- [23] HOFFMAN, J. D. Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 29, n. 5, p. 1192–1193, 1958.
- [24] SCHMELZER, J. W. P.; RÖPKE, G.; PRIEZZHEV, V. *Nucleation theory and applications*. Weinheim: Wiley Online Library, 2005. 455 p.

- [25] FOKIN, V. M. et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 26-27, p. 2681–2714, 2006.
- [26] MIYAZAWA, Y.; POUND, G. M. Homogeneous nucleation of crystalline gallium from liquid gallium. *Journal of Crystal Growth*, v. 23, n. 1, p. 45–57, 1974.
- [27] JAMES, P. Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 73, n. 1–3, p. 517–540, 1985.
- [28] ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 74, n. 2-3, p. 373–394, 1985.
- [29] MEYER, E. Curvature- and temperature-dependent interfacial tension in classical nucleation theory. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 130, n. 3, p. 287–292, 1991.
- [30] MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D.; JR., E. H. Aplicabilidade da teoria clássica de nucleação modificada (CD-CNT) à cristalização de polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 15–20, 1992.
- [31] WEINBERG, M. C.; ZANOTTO, E. D. Classical nucleation theory with a size dependent interfacial tension: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ crystal nucleation. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, v. 33, n. 3, p. 99–102, 1992.
- [32] FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D. Crystal nucleation in silicate glasses: the temperature and size dependence of crystal/liquid surface energy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 265, n. 1–2, p. 105–112, 2000.
- [33] COLLINS, F. C. Time lag in spontaneous nucleation due to non-steady state effects. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, v. 59, n. 5, p. 404–407, 1955.
- [34] KASHCHIEV, D. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. *Surface Science*, v. 14, n. 1, p. 209–220, 1969.
- [35] UHLMANN, D. R. Crystal growth in glass forming systems - A review. In: HENCH, L. L.; FREIMAN, S. W. (Ed.). *Advances in nucleation and crystallization in glasses*. Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1972. v. 5, p. 91–115.

- [36] UHLMANN, D. R. Crystal growth in glass-forming systems: a ten-year perspective. In: SIMMONS, J. H.; UHLMANN, D. R.; BEALL, G. H. (Ed.). *Advances in Ceramics*. Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1982. v. 4, p. 80–124.
- [37] BURGNER, L. L. et al. On the persistence of metastable crystal phases in lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 274, n. 1-3, p. 188–194, 2000.
- [38] ALVAREZ, I.; COOPER, A. R. The effect of heat transfer on linear crystallization kinetics in one dimension. *Journal of Crystal Growth*, v. 33, n. 1, p. 136–144, 1976.
- [39] HERRON, L. W.; BERGERON, C. G. Measurement of melt-crystal interface temperature during crystallization in melts of binary borate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, v. 19, n. 5, p. 89–94, 1978.
- [40] VISWANATH, D. S. et al. *Viscosity of liquids. Theory, Estimation, Experiment, and Data*. Dordrecht: Springer, 2007. 660 p.
- [41] OJOVAN, M. I.; TRAVIS, K. P.; HAND, R. J. Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from viscosity-temperature relationships. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, n. 41, p. 415107–415107–12, 2007.
- [42] NGAI, K. L. *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*. 1. ed. New York: Springer, 2011. 835 p.
- [43] ANGELL, C. A. et al. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 6, p. 3113–3157, 2000.
- [44] NASCIMENTO, M. L. F.; ZANOTTO, E. D. Diffusion processes in vitreous silica revisited. *Glass Science And Technology*, v. 48, n. 4, p. 201–217, 2007.
- [45] NASCIMENTO, M. L. F.; ZANOTTO, E. D. Mechanisms and dynamics of crystal growth, viscous flow, and self-diffusion in silica glass. *Physical Review B*, v. 73, n. 2, p. 1–7, 2006.
- [46] NASCIMENTO, M. L. F.; APARICIO, C. Data classification with the Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse viscosity equation using correspondence analysis. *Physica B: Condensed Matter*, v. 398, n. 1, p. 71–77, 2007.

- [47] REINSCH, S. et al. Crystal growth kinetics in cordierite and diopside glasses in wide temperature ranges. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 52-54, p. 5386–5394, 2008.
- [48] NASCIMENTO, M. L. F. et al. Dynamic processes in a silicate liquid from above melting to below the glass transition. *The Journal of chemical physics*, v. 135, n. 19, p. 194703–194703–17, 2011.
- [49] RICHET, P. Residual and configurational entropy: Quantitative checks through applications of Adam-Gibbs theory to the viscosity of silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, n. 10-12, p. 628–635, 2009.
- [50] RICHET, P. Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, n. 3, p. 471–483, 1984.
- [51] SIPP, A.; NEUVILLE, D. R.; RICHET, P. Viscosity, configurational entropy and relaxation kinetics of borosilicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 211, n. 3, p. 281–293, 1997.
- [52] DOUGLAS, R. W. The flow of glass. *Journal of the Society of Glass Technology*, v. 33, p. 138–162, 1949.
- [53] DOREMUS, R. H. Viscosity of silica. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 12, p. 7619–7629, 2002.
- [54] OJOVAN, M. I. Viscosity of network liquids within Doremus approach. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 7, p. 3803–3810, 2004.
- [55] OJOVAN, M. I.; LEE, W. E. Topologically disordered systems at the glass transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, n. 50, p. 11507–11520, 2006.
- [56] SCHERER, G. W. Use of the Adam-Gibbs Equation in the Analysis of Structural Relaxation. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, n. 7, p. 504–511, 1984.
- [57] BOTTINGA, Y.; RICHET, P. Silicate melt structural relaxation: rheology, kinetics, and Adam-Gibbs theory. *Chemical geology*, v. 128, p. 129–141, 1996.
- [58] ZANOTTO, E. D.; GUPTA, P. K. Do cathedral glasses flow?—Additional remarks. *American Journal of Physics*, v. 67, n. 3, p. 260–262, 1999.

- [59] YUE, Y. The iso-structural viscosity, configurational entropy and fragility of oxide liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, n. 10-12, p. 737–744, 2009.
- [60] JOULE, J. P. Observations on the alteration of the freezing-point in thermometers. *Manchester Literary and Philosophical Society*, v. 3, p. 292, 1867.
- [61] NEMILOV, S. V.; JOHARI, G. P. A mechanism for spontaneous relaxation of glass at room temperature. *Philosophical Magazine*, v. 83, n. 27, p. 3117–3132, 2003.
- [62] PHILLIPS, J. C. Kohlrausch explained: The solution to a problem that is 150 years old. *Journal of Statistical Physics*, v. 77, n. 3-4, p. 945–947, 1994.
- [63] POTUZAK, M.; WELCH, R. C.; MAURO, J. C. Topological origin of stretched exponential relaxation in glass. *The Journal of Chemical Physics*, v. 135, n. 21, p. 214502–214502–7, 2011.
- [64] MAXWELL, J. C. On the dynamical theory of gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 157, p. 49–88, 1867.
- [65] LEUZZI, L.; NIEUWENHUIZEN, T. *Thermodynamics of the glassy state*. New York: Taylor & Francis Group, 2008. 344 p.
- [66] ZANOTTO, E. D. Do cathedral glasses flow? *American Journal of Physics*, v. 66, n. 5, p. 392–395, 1998.
- [67] DINGWELL, D. B.; WEBB, S. L. Structural relaxation in silicate melts and non-newtonian melt rheology in geologic processes. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 16, n. 5, p. 508–516, 1989.
- [68] EINSTEIN, A. On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat. *Annalen der Physik*, v. 17, p. 549–560, 1905.
- [69] SALINAS, S. R. Einstein e a teoria do movimento browniano. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 27, n. 2, p. 263–269, 2005.
- [70] EYRING, H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *The Journal of Chemical Physics*, v. 4, n. 4, p. 283–291, 1936.
- [71] DITTMAR, A.; BORNHÖFT, H.; DEUBENER, J. Coarsening kinetics in demixed lead borate melts. *The Journal of Chemical Physics*, v. 138, n. 22, p. 224502–224502–9, 2013.

- [72] JACKSON, K. A.; UHLMANN, D. R.; HUNT, J. On the nature of crystal growth from the melt. *Journal of Crystal Growth*, v. 1, n. 1, p. 1–36, 1967.
- [73] EDIGER, M. D. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 51, n. 1, p. 99–128, 2000.
- [74] KAUZMANN, W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chemical Reviews*, v. 43, n. 2, p. 219–256, 1948.
- [75] RICHEL, P.; ANGELL, C. A. Dynamics of glass-forming liquids. v. on the link between molecular dynamics and configurational entropy. *The Journal of Chemical Physics*, v. 108, n. 21, p. 9016–9026, 1998.
- [76] GIBBS, J. H.; DiMarzio, E. a. Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, v. 28, n. 3, p. 373–383, 1958.
- [77] RICHEL, P.; BOTTINGA, Y. Anorthite, andesine, wollastonite, diopside, cordierite and pyrope: thermodynamics of melting, glass transitions, and properties of the amorphous phases. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 67, n. 3, p. 415–432, 1984.
- [78] LANGE, R. A. A revised model for the density and thermal expansivity of K₂O-Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids from 700 to 1900k: extension to crustal magmatic temperatures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 130, n. 1, p. 1–11, 1997.
- [79] GOTTSMANN, J.; DINGWELL, D. B. Supercooled diopside melt: confirmation of temperature-dependent expansivity using container-based dilatometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 139, n. 2, p. 127–135, 2000.
- [80] URBAIN, G.; BOTTINGA, Y.; RICHEL, P. Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, n. 6, p. 1061–1072, 1982.
- [81] SIPP, A.; BOTTINGA, Y.; RICHEL, P. New high viscosity data for 3D network liquids and new correlations between old parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 288, n. 1-3, p. 166–174, 2001.
- [82] KRUPKA, K. M. et al. Low-temperature heat capacities and derived thermodynamic properties of anthophyllite, diopside, enstatite, bronzite, and wollastonite. *American Mineralogist*, v. 70, n. 3-4, p. 249–260, 1985.

- [83] KRUPKA, K. M. et al. High-temperature heat capacities and derived thermodynamic properties of anthophyllite, diopside, dolomite, enstatite, bronzite, talc, tremolite, and wollastonite. *American Mineralogist*, v. 70, n. 3-4, p. 261–271, 1985.
- [84] RICHET, P.; ROBIE, R. A.; HEMINGWAY, B. S. Low-temperature heat capacity of diopside glass ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$): A calorimetric test of the configurational-entropy theory applied to the viscosity of liquid silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 50, n. 7, p. 1521–1533, 1986.
- [85] KIRKPATRICK, R. J.; ROBINSON, G. R.; HAYS, J. F. Kinetics of Crystal Growth From Silicate Melts: Anorthite and Diopside. *Journal of Geophysical Research*, v. 81, n. 32, p. 5715–5720, 1976.
- [86] KIRKPATRICK, R. J.; KUO, L.-C. Crystal growth in incongruently-melting compositions: programmed cooling experiments with diopside. *American Mineralogist*, v. 66, p. 223–241, 1981.
- [87] FOKIN, V. M. et al. Stress induced pore formation and phase selection in a crystallizing stretched glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, n. 33-34, p. 1679–1688, 2010.
- [88] ABYZOV, A. S.; SCHMELZER, J. W. P.; FOKIN, V. M. Elastic stresses in crystallization processes in finite domains. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, n. 33-34, p. 1670–1678, 2010.
- [89] ABYZOV, A. S.; SCHMELZER, J. W. P.; FOKIN, V. M. Theory of pore formation in glass under tensile stress: Generalized Gibbs approach. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, n. 19-20, p. 3474–3479, 2011.
- [90] KIM, C.-S. et al. Ionic conductivity of crystalline and glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 44, n. 2, p. 166–169, 2003.
- [91] SASTRY, B.; HUMMEL, F. Studies in Lithium Oxide Systems: I, $\text{Li}_2\text{O B}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 41, n. 1, p. 7–17, 1958.
- [92] ADAMIV, V.; BURAK, Y.; TESLYUK, I. The crystal structure of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ compound in the temperature range 10–290K. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 475, n. 1–2, p. 869–873, 2009.
- [93] SENNOVA, N. et al. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystal structure in anharmonic approximation at 20, 200, 400 and 500 °C. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 428, n. 1–2, p. 290–296, 2007.

- [94] NAGEL, S. R.; HERRON, L. W.; BERGERON, C. G. Crystal Growth of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 60, n. 3-4, p. 172–173, 1977.
- [95] SMITH, G. L.; WEINBERG, M. C. Crystal nucleation in lithium diborate glass. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, v. 32, n. 2, p. 37–42, 1991.
- [96] KIM, S. J.; KIM, J. E.; YANG, Y. S. Isothermal in situ observation of crystal growth in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glass. *Solid State Communications*, v. 122, n. 3-4, p. 135–138, 2002.
- [97] SMITH, G. L.; WEINBERG, M. C. Experimental test of surface nucleated crystal growth model in lithium diborate glass. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, v. 35, n. 6, p. 6–9, 1994.
- [98] HESLIN, M. R.; SHELBY, J. E. Effect of water on the crystallisation of lithium diborate glass. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, v. 44, n. 6, p. 434–439, 2003.
- [99] FRANZ, H. Solubility of water vapor in alkali borate melts. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 49, n. 9, p. 473–477, 1966.
- [100] HSC Chemistry, Software for Process simulation, Reactions Equations, Heat and Material Balances, Heat Loss Calculator, Equilibrium Calculations, Electrochemical Cell Equilibriums, Eh-pH Diagrams – Pourbaix diagram, Tpp Diagrams – Stability diagrams, Miner. Disponível em: <<http://www.hsc-chemistry.net/>>.
- [101] REIS, R. M. C. V. *Avaliação de modelos de sinterização por fluxo viscoso e determinação da taxa de crescimento de cristais e fração cristalizada em vidros*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- [102] ABRÀMOFF, M. D.; MAGALHÃES, P. J.; RAM, S. J. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics International*, v. 11, n. 7, p. 36–42, 2004.
- [103] PÉREZ, F.; GRANGER, B. E. IPython: a system for interactive scientific computing. *Computing in Science & Engineering*, v. 9, n. 3, p. 21–29, 2007.
- [104] OLIPHANT, T. E. Python for scientific computing. *Computing in Science & Engineering*, v. 9, n. 3, p. 10–20, 2007.

- [105] CORLESS, R. M. et al. On the LambertW function. *Advances in Computational Mathematics*, v. 5, n. 1, p. 329–359, 1996.
- [106] CHAPEAU-BLONDEAU, F.; MONIR, A. Numerical evaluation of the lambert w function and application to generation of generalized gaussian noise with exponent 1/2. *IEEE Transactions on Signal Processing*, v. 50, n. 9, p. 2160–2165, 2002.
- [107] BRENT, R. P. *Algorithms for Minimization Without Derivatives*. New York: Prentice-Hall, 1973. 195 p.
- [108] LEBIGOT, E. O. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Disponível em: <<http://pythonhosted.org/uncertainties/>>.
- [109] PYTHON Data Analysis Library — pandas. 2014. Disponível em: <<http://pandas.pydata.org/>>.
- [110] HUNTER, J. D. Matplotlib: A 2D graphics environment. *Computing in Science & Engineering*, v. 9, n. 3, p. 90–95, 2007.
- [111] KLYUEV, V. P. Indenter-Penetration Viscometry of Glasses for Small-Sized Samples under Conditions of Continuous Heating. *Glass Physics and Chemistry*, v. 26, n. 6, p. 559–565, 2000.
- [112] WOLFRAM Alpha LLC. 2014. Disponível em: <<http://www.wolframalpha.com/>>.
- [113] SMITH, G. L.; WEINBERG, M. C. Crystal Growth in Lithium Diborate Glass. In: WEINBERG, M. C. (Ed.). *Nucleation and Crystallization in Glasses and Liquids*. Westerville: American Ceramic Society, 1993. p. 141–149.
- [114] ANGELL, C. A. Entropy and Fragility in Supercooling Liquids. *Journal Of Research Of The National Institute Of Standards And Technology*, v. 102, n. 2, p. 171–185, 1997.
- [115] GUPTA, P. K.; MAURO, J. C. The laboratory glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, n. 22, p. 224504–224504–9, 2007.
- [116] GUPTA, P. K.; MAURO, J. C. Comment on: “On the reality of residual entropies of glasses and disordered crystals” [*j. chem. phys.* 128, 154510 (2008)]. *The Journal of Chemical Physics*, v. 129, n. 6, p. 067101–067101–2, 2008.

- [117] GUPTA, P. K.; MAURO, J. C. The configurational entropy of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, n. 10–12, p. 595–599, 2009.
- [118] MAURO, J. C.; LOUCKS, R. J.; SEN, S. Heat capacity, enthalpy fluctuations, and configurational entropy in broken ergodic systems. *The Journal of Chemical Physics*, v. 133, n. 16, p. 164503–164503–9, 2010.
- [119] GUPTA, P.; MAURO, J. Comment on ‘Time-dependent paths, fictive temperatures and residual entropy of glass’. *Philosophical Magazine*, v. 91, n. 30, p. 3858–3860, 2011.
- [120] GUPTA, P.; MAURO, J. Rejoinder to the response to the comment on ‘Time-dependent paths, fictive temperatures and residual entropy of glass’. *Philosophical Magazine*, v. 91, n. 30, p. 3865–3866, 2011.
- [121] MAURO, J. C.; LOUCKS, R. J.; SEN, S. Response to “Comment on ‘Heat capacity, enthalpy fluctuations, and configurational entropy in broken ergodic systems’” [j. chem. phys. 134, 147101 (2011)]. *The Journal of Chemical Physics*, v. 134, n. 14, p. 147102–147102–2, 2011.
- [122] DEUBENER, J. Configurational entropy and crystal nucleation of silicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 45, n. 2, p. 61–63, 2004.
- [123] MÖLLER, J.; GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. W. P. Freezing-in and production of entropy in vitrification. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 9, p. 094505–094505–13, 2006.
- [124] GOLDSTEIN, M. On the reality of residual entropies of glasses and disordered crystals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 15, p. 154510–154510–7, 2008.
- [125] GOLDSTEIN, M. Response to “Comment on ‘The reality of residual entropies of glasses and disordered crystals’” [j. chem. phys. 129, 067101 (2008)]. *The Journal of Chemical Physics*, v. 129, n. 6, p. 067102–067102–1, 2008.
- [126] NEMILOV, S. V. Zero-point entropy of glasses as physical reality. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, n. 10–12, p. 607–616, 2009.
- [127] JOHARI, G.; AJI, D. Time-dependent paths, fictive temperatures and residual entropy of glass. *Philosophical Magazine*, v. 90, n. 33, p. 4377–4392, 2010.
- [128] GOLDSTEIN, M. On the reality of the residual entropies of glasses and disordered crystals: Counting microstates, calculating fluctuations, and comparing

- averages. *The Journal of Chemical Physics*, v. 134, n. 12, p. 124502–124502–4, 2011.
- [129] JOHARI, G. P. Comment on “Heat capacity, enthalpy fluctuations, and configurational entropy in broken ergodic systems” [j. chem. phys. 133, 164503 (2010)]. *The Journal of Chemical Physics*, v. 134, n. 14, p. 147101–147101–2, 2011.
- [130] JOHARI, G. P. Mechanical relaxation and the notion of time-dependent extent of ergodicity during the glass transition. *Physical Review E*, v. 84, n. 2, p. 021501–021501–7, 2011.
- [131] JOHARI, G. Specific heat relaxation-based critique of isothermal glass transition, zero residual entropy and time-average formalism for ergodicity loss. *Thermochimica Acta*, v. 523, n. 1–2, p. 97–104, 2011.
- [132] JOHARI, G.; AJI, D. Response to the comment on ‘Time-dependent paths, fictive temperatures and residual entropy of glass’. *Philosophical Magazine*, v. 91, n. 30, p. 3861–3864, 2011.
- [133] TAKADA, A.; CONRADT, R.; RICHET, P. Residual entropy and structural disorder in glass: A two-level model and a review of spatial and ensemble vs. temporal sampling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 360, p. 13–20, 2013.
- [134] TAKADA, A.; CONRADT, R.; RICHET, P. Residual entropy and structural disorder in glass: Fluctuation phenomena and time-dependent features as deduced from an ising-type structural model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 365, p. 53–58, 2013.