UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

PAULO SÉRGIO BAYER

**Estudo do efeito da adição de Fe_2O_3 no processo de cristalização de um
vidro de diopsídio de composição CaO.MgO.2SiO_2**

São Carlos
2018

PAULO SÉRGIO BAYER

Estudo do efeito da adição de Fe_2O_3 no processo de cristalização de um vidro de diopsídio de composição CaO.MgO.2SiO_2

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Valmor Roberto Mastelaro

**São Carlos
2018**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo autor.

BAYER, Paulo Sérgio

BB357e Estudo do efeito da adição de Fe_2O_3 no processo de cristalização de um vidro de diopsídio de composição CaO.MgO.2SiO_2 . / Paulo Sérgio Bayer; orientador Valmor Roberto Mastelaro. São Carlos, 2018.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Vidro de diopsídio. 2. Cristalização. 3. Agente nucleante. 4. Fe_2O_3 . 5. Cinética de cristalização. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **PAULO SÉRGIO BAYER**.

Título da tese: "Estudo do efeito da adição de Fe_2O_3 no processo de cristalização volumétrica de um vidro de diopsídio de composição CaO-MgO-2SiO_2 ".

Data da defesa: 04/07/2018.

Comissão Julgadora:

Prof. Associado **Valmor Roberto Mastelaro**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Eduardo Bellini Ferreira**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Profa. Dra. **Ana Candida Martins Rodrigues**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Dr. **Oscar Peitl Filho**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Dr. **José Fábian Schneider**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)

Resultado:

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

À Fernanda

Ao Lucas

Ao Rafael

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro, pelo acolhimento e aceitação em orientar este trabalho. Nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

Ao Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto, pela orientação deste trabalho, pelo ensino, atenção e grande apoio na definição do tema de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Vladimir Mikhailovich Fokin pelas valiosas sugestões e revisão do texto.

Ao Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves pelo importante auxílio na identificação de fases cristalinas das amostras a partir dos difratogramas de raios-X.

Ao Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira por seu interesse e disposição em auxiliar, fornecendo amostra para testes e realizando medidas de ATD.

Ao Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreeta pelo seu interesse e realização das medidas de Fluorescência de raios-X.

A Profa. Dra. Maristela Olzon Monteiro Dionysio de Souza e ao Prof. Danilo O. Monteiro Dionysio de Souza pela realização dos testes de Espectroscopia Mössbauer.

À Escola de Engenharia de São Carlos / USP e ao PPGrCEM pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

Ao NACA Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas / Instituto de Física de São Carlos / FCM / USP e ao CERTEV Centro de Pesquisa, Tecnologia e Educação em Materiais Vítreos / LAMAV Laboratório de Materiais Vítreos / DEMA / UFSCar por colocarem à disposição os laboratórios.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, pela concessão do afastamento de 2,5 anos para realização de uma parte significativa desta pesquisa.

A todo o pessoal do NACA: Cássio, Erica, Geraldo, Inês e Luís e aos colegas da pós-graduação; ao pessoal do LAMAV: Daniel, Laurie, Shiv e Zezinho que muito me auxiliaram na realização deste trabalho. Valeu gente!

A minha família que sempre me incentivou e apoiou. Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização deste trabalho e na

participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

BAYER, P. S. **Estudo do efeito da adição de Fe_2O_3 no processo de cristalização de um vidro de diopsídio de composição CaO.MgO.2SiO_2** . 113p. Tese (Doutorado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Vitrocerâmicas contendo cristais de diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{CMS}_2$) têm sido consideradas promissoras para diferentes aplicações. Entretanto, quando tratado termicamente, o vidro de diopsídio exibe somente cristalização superficial. Uma maneira de se obter cristalização no volume neste vidro é através da adição de agentes nucleantes em sua composição. O objetivo inicial desta tese de doutorado foi verificar a eficiência da adição dos compostos TiO_2 , ZrO_2 e Fe_2O_3 , como agentes nucleantes no processo de cristalização volumétrica no vidro de diopsídio. Os vidros foram obtidos pelo método de fusão-resfriamento e, em seguida, foram submetidos a um tratamento térmico de nucleação e crescimento de cristais. Os resultados mostraram que somente a adição de Fe_2O_3 acima de 7% molar ao vidro CMS_2 favorece a cristalização no interior da amostra. O vidro contendo 9 mol% de Fe_2O_3 apresenta como característica principal uma distribuição homogênea de cristais no volume da amostra vítrea. As fases cristalinas originadas foram caracterizadas por Difractometria de Raios X e o mecanismo de nucleação de cristais foi estudado através do método de Análise Térmica Diferencial (ATD) e análise microestrutural quantitativa de amostras submetidas aos seguintes ciclos de tratamento isotérmico: i) dois estágios (o primeiro de nucleação e o segundo de crescimento de cristais) e ii) um único estágio de nucleação e crescimento de cristais. As amostras contendo 9 mol% de Fe_2O_3 apresentaram somente a fase cristalina diopsídio com os íons de ferro aparentemente incorporados em sua rede cristalina. Através da análise dos dados de ATD em regime isotérmico da amostra contendo 9 mol% de óxido de ferro foi possível determinar o valor médio do coeficiente de Avrami (n) como sendo próximo a 3,0 para temperaturas de 760, 770, 780 e 790 °C. De acordo com a literatura, estes valores de n indicam que o vidro CMS_2 contendo 9 mol% de Fe_2O_3 exibe um mecanismo de cristalização volumétrica caracterizado pelo aumento e saturação do número de núcleos de cristais tridimensionais de diopsídio férrico e por um mecanismo de crescimento de cristais controlado por interface. Além disso, os resultados do método de microscopia para os dados experimentais correspondentes ao tratamento térmico de simples estágio mostraram que o mecanismo de cristalização volumétrica do vidro CMS_2 9F é descrito pelo caso mais geral da equação de KJMA, onde as taxas de nucleação e de crescimento são dependentes do tempo e podem variar ao longo do processo de cristalização isotérmica.

Palavras-chave: Vidro de Diopsídio. Cristalização. Agente nucleante. Fe_2O_3 . Cinética de cristalização.

ABSTRACT

BAYER, P. S. Study of the effect of Fe_2O_3 addition on the crystallization process of a diopside glass composition CaO.MgO.2SiO_2 . 113p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018

Glass-ceramics containing diopside crystals ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6=\text{CMS}_2$) have been considered promising for different applications. However, when thermally treated, diopside glass exhibits only surface crystallization. One way of obtaining volume crystallization in this glass is by the addition of nucleating agents in its composition. The initial objective of this PhD thesis was to verify the efficiency of the addition of the TiO_2 , ZrO_2 and Fe_2O_3 compounds as nucleating agents in the process of volume crystallization in diopside glass. Glasses were obtained by the melt-cooling method and were then subjected to a nucleation and crystal growth heat treatment. The results showed that only the addition of Fe_2O_3 above 7 mol% to the CMS_2 glass favors crystallization in the sample volume. Glass containing 9 mol% Fe_2O_3 has as main characteristics a homogeneous distribution of crystals in the sample volume. The crystalline phases originated were characterized by X-ray diffraction and the crystal nucleation mechanism was studied through the Differential Thermal Analysis (DTA) method and quantitative microstructural analysis of samples submitted to double - and single - stage thermal treatments. The samples containing 9 mol% of Fe_2O_3 presented only the ferric diopside crystalline phase with the iron atom apparently incorporated in its crystalline network. By analyzing the DTA data in the isothermal regime of the sample containing 9 mol% of iron oxide, it was possible to determine the average value of the Avrami coefficient (n) as being near to 3.0 for temperatures of 760, 770, 780 and 790 °C. According to the literature, these values of n indicate that CMS_2 glass containing 9 mol% Fe_2O_3 exhibits a volume crystallization mechanism characterized by increase and saturation of the number of nuclei and an interface-controlled growth of ferric diopside three-dimensional crystals. In addition, the results of the microscopy method for the experimental data corresponding to the single-stage heat treatment showed that the CMS_2 9F glass volume nucleation mechanism is described by the more general case of the KJ MAY equation, where the rates of nucleation and growth are time dependent and can vary throughout the isothermal crystallization process.

Keywords: Diopside glass. Crystallization. Nucleating agent. Fe_2O_3 . Crystallization kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico da variação de volume <i>versus</i> temperatura para uma substância formadora de vidro. O líquido resfriado abaixo da T_L exibe contração de volume ao se transformar em líquido super-resfriado, vidro ou cristal.	27
Figura 2 – Cristalização de um vidro que não exibe cristalização no volume.	30
Figura 3 – Cristalização de um vidro que exibe nucleação interna por um mecanismo de nucleação heterogênea. a) precipitação volumétrica de cristais primários submicrométricos na matriz vítrea; b) nucleação da fase principal definida pelo vidro mãe; c) crescimento de cristais da fase principal.	31
Figura 4 – A correlação entre a mudança na energia livre de Gibbs (ΔG) e o raio do núcleo (r).	34
Figura 5 – Modelo para a nucleação heterogênea. H representa o substrato heterogêneo (catalisador), S representa o núcleo (sólido), L o vidro mãe, θ indica o ângulo de contato (ou de molhamento).	36
Figura 6 - Taxa de nucleação volumétrica no estado estacionário (I_v) e taxa de nucleação aparente na superfície (I_s) em um vidro de composição 10% MgO – 20% Al ₂ O ₃ – 42% SiO ₂ – 8,31 TiO ₂ em função da temperatura. As linhas retas são posicionadas para guiar os olhos.	36
Figura 7 – Curvas de taxa de nucleação e de taxa crescimento de cristais em função da temperatura. A forma destas curvas e a posição da T_g em relação à máxima taxa de nucleação podem variar dependendo da composição do sistema vítreo.	37
Figura 8 – Processo clássico de elaboração de vitrocerâmicas após a moldagem e resfriamento a partir de uma amostra vítrea: (a) Ciclo de tratamento térmico de cristalização em dois estágios; (b) sobreposição das curvas de taxa de nucleação e crescimento de cristais. ⁶⁴	46
Figura 9 – Processo de elaboração de vitrocerâmicas após a moldagem e resfriamento do vidro mãe: (a) Ciclo de tratamento térmico de cristalização em estágio único; (b) Curvas mostrando uma forte sobreposição das curvas de taxa de nucleação e crescimento de cristais. ⁶⁴	46
Figura 10 - Diagrama de fases do sistema CaO - MgO - SiO ₂ (JUNG <i>et al.</i> , 2005). ⁶⁷	48
Figura 11 - Representação poliédrica da estrutura cristalina da diopsídio. ⁶⁹	49
Figura 12 - Regiões de composição dos clinopiroxênios de Ca - Mg - Fe. ⁴	50
Figura 13 – Metodologia utilizada na preparação dos vidros e vitrocerâmicas de composição CaMgSi ₂ O ₆ contendo óxido de ferro.	57
Figura 14 – Forno do tipo mufla tubular e termopar acoplado ao controlador de temperatura com compensação de junta eletrônica.	61

Figura 15 - Fotografias das amostras do vidro CMS ₂ e dos vidros CMS ₂ contendo óxido de ferro: a) CMS ₂ , b) CMS ₂ , c) CMS ₂ 2F, d) CMS ₂ 4F, e) CMS ₂ 7F f) CMS ₂ 9F cilindro e g) CMS ₂ 9F na forma de placa.	62
Figura 16 - Espectros de EDS dos vidros: a) CMS ₂ 7F e b) CMS ₂ 9F. As tabelas no interior das figuras apresentam os correspondentes resultados da análise química por EDS.	63
Figura 17 - Curvas de ATD da amostra vítrea CMS ₂ e das amostras vítreas CMS ₂ contendo Fe ₂ O ₃ . a) amostra na forma cilíndrica; b) amostra na forma de placa.	65
Figura 18- Variação do valor de ΔT_p (diferença entre a temperatura do pico de cristalização da amostra na forma de pó e a temperatura do pico de cristalização da amostra monolítica, em função da adição de Fe ₂ O ₃ ao vidro CMS ₂ nas amostras obtidas na forma cilíndrica e na forma de placa.	67
Figura 19 – Gráfico da variação da diferença entre as temperaturas de cristalização das amostras vítreas CMS ₂ F ($T_p' - T_p$) em função da temperatura de nucleação. T_p correspondente à temperatura do pico de cristalização na curva de ATD de amostras monolíticas previamente submetidas aos tratamentos isotérmicos de nucleação em diferentes temperaturas e T_p' é a temperatura do pico de cristalização na curva de ATD da mesma amostra na condição de resfriamento/recozimento.	69
Figura 20 – Difratogramas de raios X das amostras vítreas de composição CMS ₂ contendo Fe ₂ O ₃ .	70
Figura 21 – Difratogramas de raios X de amostras na forma de pó das vitrocerâmicas CMS ₂ e CMS ₂ contendo ferro. Os seguintes ciclos de tratamento térmico foram utilizados na cristalização das amostras vítreas na forma de pó: CMS ₂ ($T_c = 875\text{ °C} / 20\text{ h}$), CMS ₂ 2F ($T_p = 870\text{ °C} / 3\text{ h}$), CMS ₂ 4F ($877\text{ °C} / 3\text{ h}$), CMS ₂ 7F ($855\text{ °C} / 3\text{ h}$) e CMS ₂ 9F ($837\text{ °C} / 3\text{ h}$).	71
Figura 22 – Difratograma de raios X das amostras de composição CMS ₂ na forma de pó cristalizadas a $875\text{ °C}/20\text{h}$.	72
Figura 23 – Comparação entre os difratogramas de raios X da amostra CMS ₂ cristalina de composição CMS ₂ e os difratogramas padrão relativos as fichas ICSD 30522 (Ficha JCPDS 75-1092) para a fase diopsídio e ICSD 34889 para a fase keatita. (observação: os picos de menor intensidade dos padrões foram suprimidos para melhor visualização e identificação dos planos cristalográficos)	72
Figura 24 - – Comparação entre os difratogramas de raios X das amostras CMS ₂ e CMS ₂ 2F após cristalização.	74
Figura 25 - Comparação dos difratogramas de raios X da amostra cristalina de composição CMS ₂ 2F e do padrão ICSD 30522.	74
Figura 26 - Comparação entre os difratogramas de raios X das amostras cristalinas CMS ₂ 2F ($T_p = 870\text{ °C} / 3\text{ h}$) e CMS ₂ 4F ($877\text{ °C} / 3\text{ h}$).	75
Figura 27 - (a) Comparação dos difratogramas de raios X das amostras cristalinas CMS ₂ 7F e CMS ₂ 9F; (b) Comparação do difratograma de raios X da amostra CMS ₂ 9F da fase diopsídio férrico obtidos a partir da ficha ICSD 8569.	76

Figura 28 – Diagrama binário de fases diopsídio-hematita (cpx_{ss} – solução sólida de clinopiroxênio, mt_{ss} – solução sólida de magnetita, hem – hematita, L – líquido). As linhas tracejadas correspondem às composições CMS ₂ 7F e CMS ₂ 9F que contém, respectivamente, 17 e 21 % em peso de Fe ₂ O ₃ . ^{82,83}	77
Figura 29 - Espectros de UV-Vis das amostras vítreas CMS ₂ contendo Fe ₂ O ₃ .	79
Figura 30 - Espectros Mössbauer das amostras CMS ₂ vítreas contendo Fe ₂ O ₃ .	80
Figura 31 - Espectros Mössbauer das amostras na forma de placa de composição CMS ₂ 9F vítrea e cristalizada e das amostras na forma cilíndrica de composição CMS ₂ 4F e CMS ₂ 9F cristalizadas.	81
Figura 32 - a) Picos exotérmicos de cristalização das curvas de ATD de amostras monolíticas na forma de placa submetidas à cristalização isotérmica, mostrando o tempo de cristalização em diferentes temperaturas; b) Gráfico da fração cristalizada (α) <i>versus</i> tempo de transformação isotérmica.	84
Figura 33 - a) Gráfico de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ <i>versus</i> $\ln t$ de pontos experimentais selecionados na região do pico de cristalização no intervalo $0,1 < \alpha < 0,9$. b) Gráfico de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ <i>versus</i> $\ln t$ de pontos experimentais selecionados na região do pico de cristalização no intervalo $0,3 < \alpha < 0,7$ (correspondente à vizinhança do ponto de máximo ΔT dos picos de cristalização da Figura 32a). As linhas retas representam o melhor ajuste linear dos dados experimentais.	86
Figura 34 - Micrografias ópticas de reflexão da amostra CMS ₂ 9F mostrando a evolução microestrutural no processo de cristalização via <u>tratamento térmico de duplo estágio</u> em função do aumento do tempo de nucleação na temperatura $T_n = 705\text{ }^{\circ}\text{C}$, para uma mesma condição de crescimento $T_c = 770\text{ }^{\circ}\text{C} / 15\text{ min}$: a) 0 min; b) 5 min; c) 15 min; d) 25 min; e) 35 min f) 70 min.	89
Figura 35 - – Micrografias ópticas da amostra CMS ₂ 9F mostrando a evolução microestrutural no processo de cristalização do vidro via <u>tratamento térmico de duplo estágio</u> em função do aumento do tempo de nucleação na temperatura de $715\text{ }^{\circ}\text{C}$, para uma mesma condição de crescimento de cristais de diopsídio a $770\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ min}$: a) 0 min; b) 15 min; c) 30 min; d) 45 min; e) 60 min e f) 90 min.	90
Figura 36 - Micrografias ópticas da amostra CMS ₂ 9F mostrando a evolução microestrutural no processo de cristalização do vidro via <u>tratamento térmico de duplo estágio</u> em função do aumento do tempo na nucleação na temperatura de $725\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0 min; 15 min; 30 min; 60 min; 90 min e 120 min) para uma mesma condição de crescimento de cristais de diopsídio férrico a $770\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 min.	91
Figura 37 - Gráficos dos resultados da análise de imagens de micrografias ópticas de amostras obtidas pelo <u>tratamento térmico de duplo estágio</u> do vidro CMS ₂ 9F, mostrando os parâmetros de cristalização calculados para os tratamentos isotérmicos de nucleação nas temperaturas de $705\text{ }^{\circ}\text{C}$, $715\text{ }^{\circ}\text{C}$, $725\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de crescimento de cristais (2º estágio) na temperatura de $770\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ min}$: (a) número de cristais por unidade de volume (N_v); (b) diâmetro máximo dos cristais ($D_{m\acute{a}x}$).	93
Figura 38 - Micrografias ópticas da amostra CMS ₂ 9F mostrando a evolução microestrutural no processo de cristalização do vidro via <u>tratamento térmico em um único estágio</u> em função do aumento do tempo de nucleação e crescimento de	94

cristais de diopsídio na temperatura de 705 °C: a) 15 h; b) 18,75 h; c) 22,5 h; d) 30 h; e) 22,5 h e f) 30 h.

Figura 39 - Micrografias da amostra CMS₂ 9F mostrando a evolução microestrutural no processo de cristalização do vidro via tratamento térmico em um único estágio em função do aumento do tempo de nucleação e crescimento de cristais de diopsídio na temperatura de 715 °C: a) 7,5 h; b) 11,25 h; c) 15 h; d) 22,5 h; e) e f) 30 h. 95

Figura 40 - Micrografias da amostra CMS₂ 9F mostrando a evolução microestrutural no processo de cristalização do vidro via tratamento térmico de simples estágio em função do aumento do tempo de nucleação e crescimento de cristais de diopsídio na temperatura de 725 °C: a) 3,75 h; b) 3,75 h; c) 7,5 h; d) 7,5 h; e) 11,25 h e f) 22,5 h. 96

Figura 41 - Resultados da análise de imagens de micrografias ópticas de amostras obtidas via tratamento térmico de um único estágio do vidro CMS₂ 9F. Gráfico da fração em volume da fase cristalina (α_v) *versus* tempo de tratamento isotérmico nas temperaturas de nucleação e crescimento de cristais de 705 °C e 715 °C. 98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores do coeficiente de Avrami n para diferentes processos de cristalização isotérmica. ⁴⁷	39
Tabela 2 - Composição química nominal dos vidros de acordo com nomenclatura adotada (1ª coluna). A proporção molar do óxido Fe_2O_3 excede em 2, 3, 4, 7 e 9% mol a composição estequiométrica do vidro de dióxido 25 CaO .25 MgO .50 SiO_2 (100% mol).	55
Tabela 3 - Evolução da fração cristalizada (α) no volume do vidro CMS_2 9F em função da temperatura obtida a partir das curvas da Figura 45. As curvas correspondem às diferentes taxas de aquecimento utilizadas de $\phi = 5, 10, 15, 20, 25$ e 30 °C/min.	63
Tabela 4 – Comparação entre as composições químicas nominais das amostras vítreas CMS_2 F e as obtidas através da técnica de FRX (% em peso).	64
Tabela 5 – Propriedades térmicas dos vidros de dióxido CMS_2 contendo óxido de ferro obtidas a partir da análise das curvas de ATD de amostras monolíticas. T_g : temperatura de transição vítrea; T_p : temperatura do pico de cristalização, T_c : temperatura de início de cristalização ou <i>onset</i> ; $\Delta T = T_c - T_g$: diferença entre a temperatura de início de cristalização e a temperatura de transição vítrea.	66
Tabela 6 - Valor da diferença entre a temperatura do pico de cristalização da amostra na forma de pó e a temperatura do pico de cristalização da amostra monolítica (ΔT_p) da amostra CMS_2 pura e CMS_2 contendo Fe_2O_3 obtido das curvas de ATD apresentadas nas Figuras 16a e 16b.	67
Tabela 7 - Resultados das medidas de espectroscopia Mössbauer em relação a fração de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes nas amostras vítreas CMS_2 contendo Fe_2O_3 .	80
Tabela 8 - Resultados da análise dos espectros de Mössbauer das amostras na forma de placa de composição CMS_2 9F vítrea e cristalizada e das amostras na forma cilíndrica de composição CMS_2 4F e CMS_2 9F cristalizadas. T: substituição em sítio tetraédrico e O: substituição em sítio octaédrico.	82
Tabela 9 – Resultados experimentais do expoente de Avrami n e da constante da taxa de cristalização k determinados a partir dos dados de ATD de cristalização isotérmica do vidro CMS_2 9F. Estes valores são obtidos a partir da forma logarítmica da equação de KJMA (Equação 15 e Figura 33a).	87
Tabela 10 – Resultados experimentais do expoente de Avrami n e da constante da taxa de cristalização k determinados a partir dos dados de ATD de cristalização isotérmica do vidro CMS_2 9F. Estes valores são obtidos a partir da forma logarítmica da equação de KJMA (Equação 15 e Figura 33b).	87

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ATD Análise Térmica Diferencial

CMS₂ CaO.MgO.2SiO₂

DEMA Departamento de Engenharia de Materiais

DRX Difractometria de raios-X

EDS *Energy Dispersive Spectroscopy*

EESC Escola de Engenharia de São Carlos

FRX Fluorescência de raios-X

LTCC Low Temperature Co-fired Ceramics

NACA Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas

IFSC Instituto de Física de São Carlos

KJMAY Kolmogorov, Johnson e Mehl, Avrami, e Yeerofev

LAMAV Laboratório de Materiais Vítreos

LSR Líquido Super-Resfriado

TCN Teoria Clássica de Nucleação

UFSCar Universidade Federal de São Carlos

UFVJM Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

USP Universidade de São Paulo

UV-Vis Ultravioleta e Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

T_L temperatura de *líquidus*

η viscosidade do líquido

Pa.s Pascal x segundo

T_g temperatura de transição vítrea

T_c temperatura de início (*onset*) do pico de cristalização da curva de ATD

T_p temperatura do pico de cristalização da curva de ATD (transição exotérmica)

T_f temperatura de fusão da curva de ATD (transição endotérmica)

T_{gr} temperatura de transição vítrea reduzida (T_g/T_f)

T_p' temperatura do pico de cristalização na curva de ATD da amostra sem tratamento isotérmico prévio de nucleação

T_p temperatura do pico de cristalização da amostra pré-nucleada através de tratamento isotérmico

$T_{Nmax.}$ temperatura taxa de nucleação máxima

$D_{máx}$ diâmetro máximo dos cristais

$D_{méd}$ diâmetro médio dos cristais

α_v fração cristalizada no volume

N_s número de cristais presentes na imagem da micrografia

N_v número de núcleos no volume formados a taxa de nucleação constante

N_0 número fixo de núcleos no volume

I taxa de nucleação de cristais

U taxa de crescimento de cristais

t tempo de transformação isotérmica

g fator de forma

n coeficiente de Avrami (fator numérico relacionado ao mecanismo de nucleação e à morfologia do crescimento dos cristais)

K coeficiente cinético ou constante da taxa de cristalização total

E_a energia de ativação aparente que descreve o processo de cristalização total

m coeficiente relacionado à morfologia e à dimensionalidade de crescimento do cristal

A fator pré-exponencial

R constante universal dos gases (8,31 J/mol.K)

A_t área parcial do pico de cristalização da curva de ATD no instante de tempo t de cristalização

A área total do pico de cristalização da curva de ATD

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1. Materiais vítreos	26
2.1.1. Nucleação e crescimento de cristais	29
2.1.1.1. Mecanismos de nucleação	29
2.1.1.2. Mecanismos de crescimento	32
2.1.1.2.1. Crescimento controlado por interface	32
2.1.1.2.2. Crescimento controlado por difusão	33
2.1.1.3. Teoria clássica de nucleação (TCN)	34
2.1.1.4. Teoria da cinética de transformação de fases de KJMA	38
2.1.2. Métodos experimentais para estudos de cristalização isotérmica.....	41
2.1.2.1. Estudos de Cristalização Isotérmica através da Análise térmica diferencial	42
2.1.2.2. Estudos de Cristalização Isotérmica através da Difractometria de raios-X	42
2.1.2.3. Estudos de Cristalização Isotérmica através da análise microestrutural quantitativa.....	43
2.1.3. Métodos de análise térmica desenvolvidos para estudos de nucleação	44
2.1.3.1. Verificação do mecanismo de nucleação	44
2.1.3.2. Determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação de cristais ($T_{Nmax.}$)	44
2.2. Vitrocerâmicas	45
2.2.1. Processo clássico de obtenção de um material vitrocerâmico	46
2.2.2. Vidro de diopsídio de composição $CaO.MgO.2SiO_2$	48
2.2.3. Diagrama de fases ternário $CaO-MgO-SiO_2$	49
2.2.4. A estrutura cristalina da fase diopsídio	50
2.2.5. Amostras vitrocerâmicas a base de diopsídio	53
2.2.6. Vitrocerâmicas de diopsídio obtidas a partir de cristalização volumétrica dos vidros de diopsídio	54
2.3. Motivação da presente pesquisa	55
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
3.1. Obtenção das amostras de diopsídio vítreas.....	56
3.1.1. Composições nominais das amostras vítreas	56

3.1.2. Fusão, resfriamento em molde metálico e recozimento dos vidros CMS ₂ contendo Fe ₂ O ₃	57
3.1.3. Análise composicional das amostras vítreas	58
3.1.4. Caracterização por Difratometria de Raios X (DRX).....	58
3.1.5. Caracterização por Espectroscopia UV-Vis e Mössbauer.....	59
3.1.6. Caracterização por Análise Térmica Diferencial (ATD).....	59
3.1.6.1. Estudo do mecanismo de nucleação	59
3.1.6.2. Determinação da temperatura de máxima nucleação (T _{Nmax})	60
3.1.6.3. Determinação da cinética e do mecanismo de cristalização isotérmica via ATD da amostra contendo 9 mol% de Fe ₂ O ₃ (CMS ₂ 9F)	60
3.2. Determinação da cinética e do mecanismo de cristalização através dos dados de microscopia óptica da amostra contendo 9 mol% de Fe ₂ O ₃ (CMS ₂ 9F).....	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1. Aspecto visual das amostras vítreas	64
4.2. Análise composicional das amostras por Fluorescência de Raios X (FRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	65
4.3. Propriedades térmicas das amostras CMS ₂ contendo Fe ₂ O ₃	66
4.4. Determinação da temperatura de máxima nucleação (T _{Nmax}) através dos dados de ATD.....	70
4.5. Caracterização estrutural das amostras por Difração de Raios- X (DRX).....	72
4.5.1. Caracterização do estado vítreo após o processo de fusão.....	72
4.5.2. Caracterização das amostras cristalinas por DRX.....	73
4.6. Caracterização das amostras vítreas e cristalinas por Espectroscopia UV-Vis, Mössbauer	82
4.7. Estudo da cinética de cristalização do vidro CMS ₂ 9F	87
4.7.1. Estudo da cinética de cristalização do vidro de composição CMS ₂ 9F através do método isotérmico de ATD	87
4.7.2. Estudo da cinética de cristalização da amostra CMS ₂ 9F através da caracterização microestrutural por microscopia óptica.	91
4.7.2.1. Resultados de cristalização após tratamento térmico em duplo estágio	92
4.7.2.1.1. Parâmetros da cinética de cristalização determinados a partir do tratamento térmico de duplo estágio.....	96
4.7.2.2. Resultados de cristalização após tratamento térmico em um único estágio.....	
4.7.2.2.1. Parâmetros da cinética de cristalização determinados a partir do tratamento térmico de simples estágio	102
5. CONCLUSÕES	104
REFERÊNCIAS	106

1. INTRODUÇÃO

As vitrocerâmicas são obtidas através da cristalização controlada de materiais vítreos e encontram aplicações em eletrônica, ótica, mecânica, química, odontologia e medicina.¹ O entendimento do fenômeno de cristalização em materiais vítreos, bem como quais são os agentes nucleantes mais eficientes que favorecem a nucleação volumétrica em materiais que não cristalizam naturalmente em seu volume permitiu o desenvolvimento e a melhoria das propriedades físicas e químicas das vitrocerâmicas em uma grande variedade de sistemas vítreos.¹⁻³ Como na maioria dos vidros silicatos a nucleação superficial é o mecanismo predominante, a adição de agentes nucleantes ao vidro base pode levar à nucleação em seu volume, ou seja, à nucleação heterogênea de cristais nos contornos de interface no interior da amostra. Por outro lado, visando a produção de vitrocerâmicas que apresentem o desempenho desejado em diferentes aplicações, a determinação exata da temperatura e tempo de tratamento térmico do vidro nos estágios de nucleação e crescimento do cristal é fundamental para o controle do tamanho e distribuição das fases cristalinas. Portanto as propriedades térmicas do vidro como a taxa de nucleação e crescimento da(s) fase(s) cristalina(s) devem ser determinadas por meio de diferentes técnicas analíticas.

O diopsídio (CaO.MgO.2SiO_2 , CMS_2) é um mineral do grupo dos piroxênios e apresenta uma estrutura monoclinica (clinopiroxênio) de grupo espacial $C2/c$.⁴ Vários cátions podem formar soluções sólidas substitucionais com o diopsídio como por exemplo, Al^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} .⁴ A composição molar do diopsídio fornece ainda a seguinte informação sobre a sua estrutura: como a relação O/Si é igual a 3, todos os tetraedros de sílica tem em média 2 oxigênios monoligados ao silício e 2 oxigênios compartilhados com outros tetraedros ($2+1/2+1/2=3$), de modo a formar longas cadeias de sílica $(\text{SiO}_3)^{-2}$. Esta relação $\text{Si/O} = 1/3$ classifica a diopsídio como silicato de cadeia simples (piroxênio) do grupo dos inossilicatos, que são considerados importantes materiais na forma de vitrocerâmicas³ por serem capazes de proporcionar combinações de propriedades como a resistência e a tenacidade à fratura, resistência ao desgaste, resistência química, baixa perda dielétrica, ferromagnetismo e até mesmo alguma bioatividade.⁵⁻¹⁹ Este elenco de propriedades tem despertado o interesse científico e tecnológico na preparação de vitrocerâmicas

a base de diopsídio para aplicações como revestimento de pisos cerâmicos⁵⁻⁷ e de tubulações de aço, ladrilhos,⁸⁻¹³ selos mecânicos para células a combustível do tipo óxido sólido,¹⁴ cerâmicas co-sinterizadas a baixa temperatura (*LTCCs*) para substratos de circuitos eletrônicos^{15,16} e biomateriais.¹⁷⁻¹⁹ Uma vez que o crescimento de cristais da fase diopsídio nos vidros CMS₂ ocorre a partir da sua superfície, a nucleação volumétrica deste composto na forma vítrea obtido através do método de fusão-resfriamento em molde ocorre somente através da adição de agentes nucleantes.^{18,20-28}

Poucos trabalhos são encontrados na literatura sobre o efeito de agentes nucleantes apropriados na cristalização volumétrica do vidro de diopsídio (CMS₂). Os resultados de estudos iniciais com Fe₂O₃ foram promissores²¹ e o vidro CaO.MgO.2SiO₂.0,375TiO₂.0,007Ag₂O¹⁸ exibiu mecanismo de nucleação volumétrica da fase diopsídio devido ao efeito catalítico produzido por colóides de prata precipitados na matriz vítrea.

Tem sido mostrado que os óxidos de zircônio e titânio na forma individual ou combinada aumentam muito a eficiência de nucleação de cristais de silicatos tridimensionais (tectossilicatos, por exemplo, quartzo), em vidros do sistema SiO₂-Al₂O₃-Li₂O.³ Também são conhecidos os efeitos nucleantes do TiO₂, ZrO₂ e Fe₂O₃ na obtenção de vitrocerâmicas à base de diopsídio pelo processo de sinterização/cristalização concorrente.¹⁵⁻¹⁷ Além disso, a nucleação catalisada de piroxênios em vidros obtidos a partir de resíduos industriais e basaltos com elevado teor de óxido de ferro tem ganhado destaque na literatura.⁹⁻¹² Contudo, o efeito da adição destes óxidos metálicos e principalmente do óxido de ferro sobre o mecanismo de nucleação e crescimento de cristais no vidro de diopsídio de composição CMS₂ obtido pelo processo de fusão-resfriamento em molde é ainda pouco estudado.

Desta forma, o principal objetivo do presente estudo foi o de avaliar o efeito da inserção de agentes nucleantes Fe₂O₃, TiO₂ e ZrO₂ no processo de cristalização volumétrica de um vidro de diopsídio de composição CaO.MgO.2SiO₂. Após a realização de testes preliminares, somente nas composições vítreas contendo acima de 4 mol% de Fe₂O₃ o processo de cristalização volumétrica foi observado. Para entender melhor o processo de cristalização induzida por este agente nucleante, foi realizado um estudo da cinética da nucleação e crescimento de

cristais de acordo com os fundamentos da teoria da cinética de transformação de fases de KJ MAY.

Esta Tese de Doutorado foi dividida da seguinte forma: após uma breve introdução justificando a realização do trabalho e seus objetivos, o Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do tema abordado; o Capítulo 3 apresenta em detalhes informações sobre a preparação das amostras vítreas, técnicas de caracterização utilizadas e metodologia de análise das amostras; no capítulo 4 são apresentados os principais resultados e discussões e finalmente, no capítulo 5, são apresentados a conclusão e perspectivas de trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais vítreos

A conformação de um vidro na forma monolítica ou de pó é uma importante etapa intermediária na fabricação de materiais policristalinos cerâmicos, metálicos ou poliméricos por um processo de tratamento térmico de cristalização controlada governado pelos parâmetros de temperatura - tempo - transformação do correspondente sistema vítreo. As cerâmicas assim originadas a partir do tratamento térmico de um vidro são denominadas vitrocerâmicas.¹⁻³

Os vidros são sólidos não cristalinos que apresentam o fenômeno de transição vítrea.²⁹ A sua denominação e classificação mais comum é baseada na composição química, formando as seguintes famílias de vidros inorgânicos de interesse:³⁰ óxidos silicatos (sílica vítrea, vidros soda-cal, borosilicatos, chumbo silicatos, aluminosilicatos); óxidos não silicatos (boratos, boroaluminatos, fosfatos, aluminatos de alcalino terrosos, vanadatos, entre outros); haletos (fluoretos, cloretos); nitratos, sulfatos, carbonatos, acetatos; semicondutores amorfos (elementos tais como Si, Ge, P, As, compostos como CdGeAs_2 , $\text{Si}_{0,9}\text{H}_{0,1}$, e misturas de Si, Ge, Sb, etc., com S, Se, Te (a base de calcogênios)); calcogenetos e calcohaletos; metálicos (metais puros ou combinações de metais e metalóides); oxihaleto, oxinitretos e oxicarbeto. A maioria dos vidros destas famílias pode apresentar uma diferente importância prática quando submetidos a um tratamento térmico de cristalização controlada.

Quando um líquido formador de vidro é resfriado abaixo da temperatura líquidus (T_L) entra em um estado de equilíbrio metaestável de líquido super-resfriado.^{31,32} Neste caso, as suas propriedades físicas como, por exemplo, volume específico, (V), são funções de temperatura (T) e pressão (P).³¹ Após pequenas mudanças no estado, que podem ser causadas por um repentino aquecimento ou resfriamento, as propriedades do líquido gradualmente se aproximam dos seus valores de equilíbrio. A variação dependente do tempo nas propriedades físicas à medida que o líquido se aproxima do equilíbrio é chamada de relaxação estrutural. Conforme mostrado na Figura 1, um cristal da fase de equilíbrio é formado causando

uma diminuição descontínua no volume do sistema; para tanto é necessário que a barreira termodinâmica à nucleação seja superada. Os parâmetros que controlam o grau de cristalização durante o resfriamento são estabelecidos pela teoria clássica de nucleação, que possibilita prever a taxa de resfriamento crítica, ou seja, a taxa de resfriamento mínima que impede a formação de um grau detectável de cristalinidade. Se a nucleação não ocorrer, o líquido permanece em equilíbrio metaestável abaixo da T_L e continua a contrair a uma taxa elevada correspondente ao coeficiente de contração térmica do líquido. A transição vítrea ocorre quando a relaxação estrutural não é completada no tempo disponível do experimento.³¹ Em outras palavras, na temperatura de solidificação (ou temperatura *liquidus* T_L), quando existe uma condição favorável de resfriamento lento e/ou facilidade do sistema em cristalizar-se, ocorre o processo de cristalização causando uma diminuição descontínua do volume. Sem estas condições o líquido super-resfriado continua a resfriar no estado de equilíbrio metaestável até a região de transição vítrea, quando cessam os rearranjos estruturais abaixo da temperatura conhecida como temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea, T_g , refere-se a uma temperatura onde o tempo de observação (de um experimento), t_{obs} , é da mesma ordem de magnitude do tempo médio de relaxação estrutural, τ_R , do líquido super-resfriado.³² Uma gradativa redução da amplitude de vibração dos átomos mantidos em suas posições médias resulta em contrações volumétricas posteriores do vidro; o cristal contrai de maneira similar.

Figura 1 – Gráfico da variação de volume *versus* temperatura para uma substância formadora de vidro. O líquido resfriado abaixo da T_L exibe contração de volume ao se transformar em vidro ou cristal.

Fonte: Adaptado de Scherer (1991)³¹ e Zanotto e Mauro (2017)³²

À medida que ocorre a diminuição da temperatura em direção à região de transição vítrea, a mobilidade dos átomos diminui e um tempo de relaxação (τ) da ordem de segundos ou minutos é necessário para o líquido atingir a configuração de equilíbrio. Se a temperatura diminui a uma taxa de alguns graus por minuto, a estrutura não será capaz de permanecer em equilíbrio, e o líquido assumirá uma configuração característica de uma temperatura próxima à temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g é em geral definida como o ponto de intersecção do prolongamento das linhas correspondentes ao vidro e ao líquido metaestável (Figura 1). Na temperatura final do intervalo de temperaturas correspondente à região de transição vítrea, a mobilidade atômica do líquido cessa e os átomos permanecem em posições fixas (ficam congelados). A continuidade do resfriamento causa uma diminuição da amplitude de vibração dos átomos e, por essa razão, ocorre uma relativamente menor contração no volume do vidro na mesma proporção que se contrai termicamente o cristal.³¹

De acordo com a condição de Zachariasen, uma substância é formadora de vidro quando puder formar redes tridimensionais sem periodicidade e seu conteúdo energético seja comparável à da respectiva rede cristalina. Isto requer, segundo ele, que vidro e cristal possuam os mesmos poliedros de coordenação.³³ Gupta propôs a seguinte extensão desta condição para sólidos não cristalinos em geral: em um bom formador de sólido não cristalino *i)* a ordem de curto alcance do sólido não cristalino é igual à ordem de curto alcance do cristal e *ii)* o sólido não cristalino apresenta topologia desordenada (uma rede tridimensional de poliedros

que não apresenta qualquer ordem). O autor propõe ainda que um sólido não cristalino com topologia desordenada é um vidro quando a ordem de curto alcance do vidro é igual à do cristal correspondente, e é um sólido amorfo quando a ordem de curto alcance do sólido não cristalino for diferente da ordem de curto alcance do cristal.³³

Zanotto e Mauro propuseram uma definição aperfeiçoada para os vidros (2017, pg. 494, tradução nossa) “vidro é um estado de não equilíbrio, não cristalino da matéria condensada que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar à de seus líquidos super-resfriados (LSR) e eles espontaneamente relaxam em direção ao estado de LSR. Seu estado final, no limite de tempo infinito, é o cristalino”.³²

2.1.1. Nucleação e crescimento de cristais

2.1.1.1. Mecanismos de nucleação

O mecanismo de cristalização de um material vítreo é melhor compreendido se decomposto em dois estágios, nucleação e crescimento de cristais. Um núcleo é formado quando as aglomerações de átomos (*clusters* ou *embriões*) que servem de pontos iniciais para o desenvolvimento de regiões ordenadas atingem um tamanho crítico. Quando o desenvolvimento da nova fase ocorre na ausência de qualquer contorno de interface devido a flutuações locais de densidade e energia cinética, a nucleação no volume do vidro é dita nucleação homogênea.³ Entre as composições de vidros silicatos que exibem o mecanismo de nucleação homogênea podemos citar $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.³⁴⁻³⁶

A cristalização de vidros via nucleação homogênea é rara em razão da maior barreira de energia de ativação para este processo, permanecendo não esclarecida a razão pela qual poucas composições cristalizem deste modo.² É interessante verificar que a composição destes vidros é estequiométrica em relação à composição dos cristais originados a partir de sua estrutura e, por esta razão, as

fases cristalinas assim formadas são denominadas cristais isoquímicos. Por exemplo, a composição do vidro $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ é estequiométrica em relação ao cristal de dissilicato de lítio $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e a composição do vidro de combeíta ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$) corresponde à do cristal $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.² Várias propriedades macroscópicas (densidade, entropia configuracional, etc.) de vidros que exibem nucleação homogênea sugerem que os seus arranjos atômicos são similares à correspondente estrutura dos cristais isoquímicos, o que minimizaria a energia de formação de um núcleo. Dados experimentais de vidros óxidos estequiométricos e seus respectivos cristais isoquímicos confirmam que existe uma correlação positiva entre capacidade de nucleação homogênea e similaridade estrutural no nível de ordenação de curto e intermediário alcance dos cátions modificadores de rede.^{35,36} Entretanto, também é possível a nucleação homogênea de fases primárias transitórias (microfases vítreas e compostos nanocristalinos), de composição diferente à do vidro que a originou, e este mecanismo é imprescindível à nucleação heterogênea volumétrica da fase cristalina principal. Microimiscibilidade e nucleação heterogênea são considerados fenômenos chave no desenvolvimento tecnológico da maioria das vitrocerâmicas de aplicação comercial.^{3,37}

A nucleação heterogênea ocorre nas interfaces de regiões de menor energia originadas por imperfeições do tipo superfícies, defeitos em superfícies (riscos, microfissuras), porosidades, contornos de fase (substratos e contornos de grão), partículas de impurezas, etc. Como o processo de nucleação interna em geral não é o precursor da cristalização em vidros, a nucleação se inicia na região da superfície do corpo vítreo e a continuidade do crescimento de cristais para o interior do vidro origina os planos de fragilidade (planos de encontros dos cristais), conforme mostrado esquematicamente na Figura 2. Neste caso, o processo é denominado de nucleação superficial. Observa-se na Figura 2 um processo de crescimento dos cristais originados na superfície do vidro em direção ao volume da amostra.

Figura 2 – Cristalização típica de um vidro que não exibe cristalização no volume.

Fonte: Adaptado de Höland e Beall (2012).³

Quando as regiões de menor energia são as superfícies de partículas homogeneamente distribuídas no volume do vidro, então ocorre o processo de nucleação heterogênea no volume. Em geral, cristais semente de natureza distinta e com dimensões submicrométricas comparáveis ao núcleo a ser formado atuam como catalisadores da nucleação heterogênea em líquidos formadores de vidro.³⁸ A nucleação ocorre a partir destes diminutos cristais, que são envolvidos pela nova fase. Isso explica porque a nucleação volumétrica heterogênea é também chamada de nucleação catalisada.^{3,39} Este mecanismo é ilustrado na sequência de desenhos da Figura 3 e, pode envolver uma etapa preliminar de separação de duas fases líquidas imiscíveis no resfriamento do vidro.³⁷⁻⁴⁰ Após o início da formação dos cristais a partir do catalisador de nucleação (Figura 3b), o processo de cristalização no volume do vidro prossegue por meio do mecanismo de crescimento de cristais (Figura 3c).^{41,42}

Figura 3 – Cristalização de um vidro que exibe nucleação interna por um mecanismo de nucleação heterogênea. a) precipitação volumétrica de cristais submicrométricos na matriz vítrea; b) nucleação da fase principal definida pelo vidro mãe; c) crescimento de cristais da fase principal.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como exemplos de sistemas vítreos que cristalizam segundo um mecanismo de nucleação heterogênea ou nucleação na superfície, citam-se os seguintes:^{36,43} $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, SiO_2 , As_2S_3 , P_2O_5 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, GeO_2 , $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ e B_2O_3 . Estes são alguns casos em que a nucleação heterogênea no volume pode ser induzida por agentes nucleantes.

Estudos realizados por Zanotto demonstraram que pode ser utilizada uma regra geral simples para distinguir mecanismos de nucleação em sistemas vítreos estequiométricos definindo uma temperatura de transição vítrea reduzida, T_{gr} , igual a T_g/T_f , onde T_g corresponde à temperatura de transição vítrea e T_f corresponde à temperatura de fusão.^{43,44} Para as composições que possuem valores de temperaturas de transição vítrea reduzidas T_{gr} menor que 0,6, a temperatura de máxima taxa de nucleação, T_{Nmax} , são maiores que os valores de T_g , e esses sistemas apresentam nucleação homogênea (interna) em escalas de tempo de laboratório. Entretanto, para a maioria dos vidros que exibem nucleação heterogênea em testes de laboratório, os valores típicos de T_{gr} são maiores que 0,6; e os valores calculados da T_{Nmax} através da teoria clássica de nucleação são significativamente inferiores ao valor de T_g .

2.1.1.2. Mecanismos de crescimento

2.1.1.2.1. Crescimento controlado por interface

De acordo com a teoria padrão de crescimento de cristais, se o crescimento é controlado por um mecanismo de agregação de átomos à interface líquido/cristal, a taxa de crescimento (U) depende de fatores relacionados à cinética

de transporte na interface, à quantidade de átomos agregados na interface e de variáveis termodinâmicas que determinam a probabilidade de que um átomo permaneça na superfície do cristal, em vez de retornar ao líquido.³¹ Espera-se que seja desenvolvida uma interface líquido/cristal rugosa em um material com uma entropia de fusão menor do que o dobro da constante ideal dos gases.³¹ Neste caso, o fator ligado à fração de sítios de agregação será próximo à unidade. Ao contrário, quando a entropia de fusão for maior do que quatro vezes a constante ideal dos gases, a interface líquido/cristal é lisa, resultando numa agregação relativamente difícil. Se o crescimento ocorre na borda de uma discordância em parafuso, então o fator ligado à fração de sítios de agregação aumenta proporcionalmente ao sub-resfriamento. Se o crescimento avança pela formação de núcleos em forma de disco na interface lisa, a taxa de crescimento dependerá principalmente da cinética de transporte na interface e da temperatura reduzida.³¹

2.1.1.2.2.Crescimento controlado por difusão

O crescimento do cristal pode ser restringido pela taxa de transporte do calor de fusão mais afastado da interface líquido/cristal.³¹ Este mecanismo de crescimento é típico de materiais que exibem elevadas taxas de cristalização (por exemplo, metais). O fator limitante pode ser a difusão do soluto em sistemas multicomponentes, tais como os constituídos por vários óxidos. O soluto ou calor rejeitado se acumula na interface, diminuindo assim o sub-resfriamento, que é a força motriz para cristalização; se o soluto ou calor rejeitado não se difundir para longe, cessará o crescimento. À medida que o crescimento prossegue, aumenta a espessura da camada rejeitada, de modo que a difusão deve ocorrer numa distância cada vez maior. Consequentemente, a taxa de crescimento diminui com o tempo. Uma vez formada uma camada de difusão, qualquer perturbação que se forma na interface gera uma região onde o sub-resfriamento é maior, por isso nesta região o crescimento é mais rápido. Essa situação é chamada de super-resfriamento constitucional e explica a instabilidade de interfaces lisas em sistemas cuja cristalização é controlada por difusão. Estes sistemas exibem tipicamente morfologias dendríticas ou esferulíticas (agulhas dendríticas que se originam a partir de um ponto comum). Uma característica importante do crescimento dendrítico é exibir uma taxa de crescimento constante.³¹

2.1.1.3. Teoria clássica de nucleação (TCN)

Os fundamentos da teoria clássica de nucleação (TCN) foram estabelecidos a partir da década de 1920 por Gibbs, Volmer and Weber, Kaischew e Stranski, Becker e Döring, Tammann, Frenkel, Turnbull e Fisher, Reiss e outros.³⁴ Desde então, as equações da TCN foram revisadas por vários autores. Diferentes estudos foram realizados por James, Kelton, Weinberg, Fokin, Zanolto, Filipovich, Schmelzer, Gutzow, entre outros.³⁴ A taxa de nucleação homogênea no volume em regime estacionário é definida como o número de núcleos (*clusters* supercríticos) formados por unidade de volume na unidade de tempo, de acordo com a seguinte equação:

$$I_{st} = I_0 \exp \left(- \frac{W^* + \Delta G_D}{k_B T} \right) \quad (1)$$

onde I_0 é o termo pré-exponencial dado pela Equação (2) e varia entre 10^{41} e $10^{43} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ para diferentes sistemas condensados.

$$I_0 = 2N_1 \frac{k_B T}{h} \left(\frac{a^2 \sigma_{cm}}{k_B T} \right)^{1/2} \quad (2)$$

k_B e h são as constantes de Boltzmann e Planck, respectivamente; $N_1 \sim 1/a^3$ é o número de unidades estruturais (da fórmula), com um tamanho médio a , por unidade de volume; σ_{cm} é a energia superficial específica do núcleo crítico.; W^* e ΔG_D são respectivamente a barreira termodinâmica para a nucleação e a energia livre de ativação para transferir de uma “unidade estrutural” a partir do líquido para um núcleo (barreira cinética). O tamanho crítico de um núcleo de forma esférica e raio, r^* , conforme apresentado na Figura 4, é dado por:

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

Figura 4 – A correlação entre a mudança na energia livre de Gibbs (ΔG) e o raio do núcleo (r).

Fonte: Adaptado de Höland e Beall (2012).³

A barreira termodinâmica para a nucleação, isto é, o aumento na energia livre de um sistema devido à formação de um núcleo com raio crítico, r^* , é:

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

onde ΔG_V é a força motriz termodinâmica para a cristalização, que é igual à diferença entre as energias livres de líquido e cristal por volume unitário do cristal, $\Delta G_V = G_l - G_c$. Note-se que as equações acima são válidas apenas para nucleação homogênea, exceto a Equação (3) que também é válida para nucleação heterogênea. O processo de nucleação definido pela equação acima é a nucleação no estado estacionário, isto é, independente do tempo. Ao contrário dos metais, os vidros possuem uma viscosidade muito alta e, portanto, pode levar muito tempo para estabelecer um estado estacionário. O intervalo de tempo τ , definido como o tempo para estabelecer a nucleação em estado estacionário num sistema vítreo, é dado por

$$\tau = \frac{16h}{\pi} \frac{\sigma_{cm}}{\Delta G_V^2 a^4} \exp\left(\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (5)$$

Para períodos de tempo suficientemente longos, t , o número de núcleos supercríticos por unidade de volume do sistema, N_v , pode ser dado por:

$$N_v(t) = I_{st} \left(t - \frac{\pi^2}{6} \tau \right) \quad (6)$$

Então, o intervalo de tempo τ pode ser facilmente estimado usando o período de indução t_{ind} .

$$\tau = \frac{6}{\pi^2} t_{ind} \quad (7)$$

No caso de nucleação heterogênea (Figura 5), a taxa de nucleação no estado estacionário é dada por:

$$I_{st}^{het} \cong N_s \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{W_* \phi + \Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (8)$$

$$W_*^{het} = W_* \phi \quad (9)$$

$$\phi = \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos^3 \theta \quad (10)$$

onde N_s é o número de "unidades estruturais" em contato com a superfície catalisadora por unidade volume; θ é o ângulo de molhamento.

Figura 5 – Modelo para a nucleação heterogênea. H representa o substrato heterogêneo (catalisador), S representa o núcleo (sólido), L o vidro mãe, θ indica o ângulo de contato (ou de molhamento).

Fonte: Adaptado de Höland e Beall (2012).³

Como exemplo, é mostrado um resultado experimental na Figura 6, ilustrando a taxa de nucleação volumétrica no estado estacionário (I_v) e a taxa de nucleação aparente na superfície (I_s) de um vidro de cordierita- μ que exibe nucleação heterogênea no volume, em função da temperatura, T .⁴⁵

Figura 6 - Taxa de nucleação volumétrica no estado estacionário (I_v) e taxa de nucleação aparente na superfície (I_s) em um vidro de composição 10% MgO – 20% Al_2O_3 – 42% SiO_2 – 8,31 TiO_2 em função da temperatura. As linhas retas são posicionadas para guiar os olhos.

Fonte: Adaptado de Fokin e Zanutto (1999).⁴⁵

A Figura 7 mostra de forma esquemática as curvas das taxas de nucleação e crescimento em função da temperatura. Nas temperaturas logo abaixo de T_f , o líquido permanece efetivamente sem núcleos numa zona metaestável de

super-resfriamento conhecida como intervalo de Ostwald-Miers.² Assim, o processo de super-resfriamento do líquido é necessário para que se inicie a formação de núcleos. Com a diminuição da temperatura durante o resfriamento do líquido, ΔG_v aumenta, e de acordo com a Equação 3 e a Figura 7 o valor do raio crítico r^* diminui. Se o tamanho do raio crítico se tornar pequeno o suficiente, aumentará então a probabilidade de início da formação dos núcleos (Figura 7).

Para um *núcleo* crítico, com raio r^* e contendo n^* átomos, o trabalho de formação de *clusters* tem um máximo, W^* , que constitui a barreira para nucleação (Equação 4, para nucleação homogênea). À medida que os *núcleos* crescem além do tamanho crítico, a fração de átomos na região da interface entre a fase original e a nova fase diminui, assim como o trabalho de formação de *núcleos*. Núcleos maiores do que r^* (ou n^*) são, portanto, favorecidos a crescer para completar a transformação de fase. O número líquido de *núcleos* ultrapassando este tamanho crítico por unidade de tempo é a taxa de nucleação.⁴⁶

Figura 7 – Curvas de taxa de nucleação e de taxa crescimento de cristais em função da temperatura. A forma destas curvas e a posição da T_g em relação à máxima taxa de nucleação podem variar dependendo da composição do sistema vítreo.

Fonte: Adaptado de Karpukhina *et al.* (2014).²

2.1.1.4. Teoria da cinética de transformação de fases de KJ MAY

A cinética de cristalização isotérmica de vidros silicatos é descrita pela teoria formal desenvolvida por Kolmogorov, Johnson e Mehl, Avrami, e Yeerofov,³⁴ conhecida como teoria da cinética de transformação de fases de KJMAY. Esta teoria pressupõe que o fenômeno de cristalização ocorre por um processo contínuo de nucleação e crescimento de cristais a uma temperatura constante, e expressa a fração em volume dos cristais formados (α) em função do tempo de transformação isotérmica (t) de acordo com a seguinte equação:³⁴

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left\{ -g \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t U(t'') dt'' \right]^3 dt' \right\} \quad (11)$$

onde g é um fator de forma ($g = 4\pi/3$ para cristais esféricos), I é a taxa de nucleação e U é a taxa de crescimento da nova fase. Quando as taxas de nucleação e de crescimento são constantes durante a transformação, a Equação (11) fica da seguinte forma:

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left[-\frac{gIU^3t^4}{4} \right] \quad (12)$$

Se o número de cristais em crescimento, N_0 , não muda com o tempo, a Equação (11) pode ser escrita como:

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-gN_0U^3t^3] \quad (13)$$

Avrami propôs que a seguinte equação deveria ser de uso geral:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (14)$$

onde (n) é um fator numérico que está relacionado ao mecanismo de nucleação e à morfologia do crescimento dos cristais e o coeficiente K inclui I e U , ou N_0 e U .

A Equação (14) pode ser linearizada, resultando na seguinte forma logarítmica:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln K + n \ln t \quad (15)$$

onde α é a fração em volume da(s) fase(s) cristalina(s). De acordo com a Equação

(15), o coeficiente de Avrami (n) corresponde à inclinação da reta obtida pela plotagem de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ versus $\ln t$, e $\ln K$ representa o valor numérico do ponto de intersecção da reta com o eixo das ordenadas. A Tabela 1 apresenta os valores típicos de n para diferentes condições de nucleação e mecanismos de crescimento de cristais.⁴⁷ O mecanismo de crescimento controlado por interface se aplica aos casos em que a composição do vidro é próxima à do cristal correspondente (estequiométrico), enquanto o mecanismo de crescimento controlado por difusão se aplica aos casos em que a composição do vidro é diferente em relação a do cristal (não estequiométrico).

Tabela 1 – Valores do coeficiente de Avrami n para diferentes processos de cristalização isotérmica.⁴⁷

Processos de cristalização	n
<i>(I) Mecanismos de crescimento: transformações polimórficas, precipitação descontínua, reações eutetóides, crescimento controlado por interface, etc.</i>	
Taxa de nucleação crescente	> 4
Taxa de nucleação constante	4
Taxa de nucleação decrescente	3 - 4
Taxa de nucleação nula (saturação de sítios)	3
Nucleação na borda do grão após saturação	2
Nucleação em contorno de grão após saturação	1
<i>(II) Crescimento controlado por difusão</i>	
Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões:	
Taxa de nucleação crescente	> 2,5
Taxa de nucleação constante	2,5
Taxa de nucleação decrescente	1,5 - 2,5
Taxa de nucleação nula	1,5
Crescimento de partículas de volume inicial apreciável	
Agulhas e placas de dimensões longas finitas, pequenas em comparação com a sua separação	1
Espessamento de cilindros longos (agulhas) (por exemplo, após o término de encontros de extremidades)	1
Espessamento de placas muito grandes (por exemplo, após o término de encontros de arestas)	0,5

Fonte: Adaptado de Christian, (2002).⁴⁷

Para o caso de crescimento tridimensional de cristais, o coeficiente de Avrami n pode ser calculado a partir da seguinte relação:³⁴

$$n = k + 3m \quad (16)$$

onde k e m são obtidos a partir das fórmulas $N \sim t^k$ e $r \sim t^m$ que descrevem, respectivamente, a variação do número de cristais (N) e tamanho de cristais (r) com o tempo.

O coeficiente cinético K ou constante da taxa de cristalização total da Equação (14) é dado pela equação de Arrhenius:⁴⁸

$$K(T) = A \exp (-E_a / RT) \quad (17)$$

onde A é o fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. A energia de ativação aparente que descreve o processo de cristalização total, E_a , é determinada a partir da linearização da Equação (17), e representa a inclinação da reta obtida dos valores experimentais de $\ln K$ versus $1/T$. A cristalização total é determinada por taxas de nucleação e crescimento que, por sua vez, são determinadas pela energia de ativação de difusão e pela barreira termodinâmica para nucleação.⁴⁹

É importante ressaltar que a Equação (14) é válida nas seguintes condições:⁴⁸

- Cristalização isotérmica;
- Nucleação homogênea ou nucleação heterogênea em partículas de segunda fase dispersas de modo aleatório;
- A taxa de crescimento da nova fase cristalina é controlada pela temperatura e é independente do tempo;
- Baixa anisotropia dos cristais em crescimento.

2.1.2. Métodos experimentais para estudos de cristalização isotérmica

Os parâmetros de cinética e mecanismo de cristalização de vidros definidos pela teoria da transformação de fases de KJ MAY podem ser determinados através da análise de dados experimentais de cristalização isotérmica.^{34,50-57} Estes

dados são obtidos a partir de diferentes técnicas, tais como Análise Térmica Diferencial (ATD), Difratometria de raios-X (DRX), e Análise Microestrutural Quantitativa.

2.1.2.1. Estudos de Cristalização Isotérmica através da Análise térmica Diferencial (ATD)

O método consiste no aquecimento da amostra vítrea a uma taxa constante no equipamento de ATD até a temperatura de tratamento isotérmico e manutenção nesta temperatura durante a transição exotérmica de cristalização da amostra, ou seja, desde o início até o final da formação do pico de cristalização.

Os pontos experimentais das curvas do tipo sigmoidal típicas da variação da fração cristalizada, α , em função do tempo, t , para as diferentes temperaturas isotérmicas são calculados pelo método das áreas do pico de cristalização. A fração cristalizada é calculada através da relação $\alpha = A_t / A$, onde (A_t) é a área parcial do pico no instante de tempo t de cristalização e (A) é a área total do pico.^{54,55} Uma vez obtidas as curvas sigmoidais de cristalização isotérmica para cada temperatura, o coeficiente de Avrami é determinado pela inclinação da reta obtida a partir do ajuste linear de pontos experimentais do gráfico $\ln(-\ln(1-\alpha))$ versus $\ln t$ (Equação 15). Usando a função descrita pela equação de KJ MAY (Equação 14), é também possível obter o parâmetro n através do ajuste dos pontos experimentais das curvas sigmoidais.^{53,55}

2.1.2.2. Estudos de Cristalização Isotérmica através da Difratometria de raios-X

A técnica de Difratometria de raios-X de Alta Temperatura possibilita a obtenção de difratogramas de amostras de pó do vidro a cada 10 minutos de cristalização isotérmica, e a fração cristalizada, $\alpha(t)$, para cada condição é determinada pelo método de refinamento Rietveld.⁵⁶

Usando a técnica de DRX na temperatura ambiente, Rodrigues *et al.*⁵⁷ obtiveram difratogramas de amostras cristalizadas através de tratamentos isotérmicos de um vidro de fresnoita de composição $2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ em forno

tubular por diferentes períodos de tempo. A curva $\alpha(t)$ para a temperatura de 720 °C foi obtida a partir das intensidades relativas dos picos de maior altura.

Uma vez obtidas as curvas $\alpha(t)$ de cada temperatura o coeficiente n é determinado a partir da Equação 15.

2.1.2.3. Estudos de Cristalização Isotérmica através da análise microestrutural quantitativa

A análise microestrutural quantitativa é uma técnica de análise de imagens que permite determinar parâmetros de cinética de cristalização isotérmica de vidros, tais como fração em volume da fase cristalina (α), quantidade de núcleos (ou cristais) no volume (N_v), e o tamanho máximo dos cristais ($D_{m\acute{a}x}$) para determinadas condições de temperatura e tempo de tratamento isotérmico. Os valores de α e N_v são calculados pelas seguintes relações:⁵⁸

$$\alpha_v = \frac{A_c}{A} \quad [\%] \quad (18)$$

$$N_v = \frac{N_s}{D_{m\acute{e}d}} \quad [\text{cristais}/\mu\text{m}^3] \quad (19)$$

onde A_c = área total cristalizada (μm^2), que corresponde à soma das áreas de todos os cristais presentes na imagem da micrografia, A = área total da imagem (μm^2); N_s é o número de cristais presentes na imagem da micrografia e $D_{m\acute{e}d}$ é o tamanho médio destes cristais quando a distribuição de tamanhos procede da nucleação e crescimento simultâneo de cristais com taxas constantes.

A taxa de nucleação e a taxa de crescimento correspondem, respectivamente, à inclinação da reta obtida a partir dos pontos experimentais dos gráficos N_v versus t e $D_{m\acute{a}x}$ versus t , onde t é o tempo de tratamento térmico das amostras vítreas. As equações (12) e (13) foram testadas para os casos mais simples de taxa de nucleação constante (ou nula) e crescimento linear em vidros de composição estequiométrica $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2$, utilizando os

valores de I , U e N_0 medidos de forma independente por microscopia óptica (método estereológico). Um bom acordo foi obtido entre os valores de gIU^3 (ou gN_0U_3), calculados a partir do ajuste de dados experimentais $\alpha(t)$ à equação de KJMA, e os valores diretamente medidos.³⁴

2.1.3. Métodos de análise térmica desenvolvidos para estudos de nucleação

2.1.3.1. Verificação do mecanismo de nucleação

O método desenvolvido por Thakur e Thiagarajan^{41,42} utilizando dados de ATD é de importância prática no desenvolvimento de materiais vitrocerâmicos, uma vez que possibilita a determinação do tipo e da quantidade de agentes nucleantes responsáveis pela nucleação volumétrica heterogênea de sistemas vítreos. Assim, sistemas vítreos que normalmente exibem mecanismo de nucleação na superfície passam a exibir nucleação no volume, devido a uma correta adição de agentes nucleantes, e o método oferece condições de testá-los. Neste sentido, a avaliação preliminar da eficiência de nucleação é feita monitorando a variação da temperatura do pico de cristalização (T_p) em função da faixa granulométrica do vidro.⁵⁹⁻⁶² A maior eficiência de nucleação no volume ocorre quando a adição de dopantes do vidro reduz a T_p da amostra monolítica para um valor muito próximo ou coincidente à T_p da amostra de pó. Se a cristalização na superfície é o mecanismo predominante de nucleação, é esperada uma forte dependência de T_p com o tamanho da partícula. Quando, por outro lado, a cristalização volumétrica predomina, a T_p varia pouco com o tamanho de partícula.

2.1.3.2. Determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação de cristais ($T_{Nmax.}$)

O método desenvolvido por Marotta, Buri e Branda,⁶³ que também utiliza dados de ATD, permite a determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação de cristais ($T_{Nmax.}$) no volume da amostra.^{59,60}

De acordo com este método, o valor de T_{Nmax} de cada vidro é obtido a partir da determinação das temperaturas do pico de cristalização (T_p) correspondentes à transformação exotérmica referente à cristalização nas curvas de ATD de amostras monolíticas previamente submetidas aos tratamentos isotérmicos de nucleação em temperaturas acima e abaixo do valor de T_g . O valor da temperatura de máxima taxa de nucleação de cristais (T_{Nmax}) correspondente à máxima diferença entre T_p' (temperatura do pico de cristalização na curva de ATD da amostra sem tratamento isotérmico prévio de nucleação) e T_p .

2.2. Vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas são materiais policristalinos obtidos a partir da cristalização controlada de materiais vítreos. O processo consiste na conformação do vidro por métodos convencionais de fusão-resfriamento ou via sinterização de pós, e então um posterior tratamento térmico do vidro visando a nucleação e crescimento de cristais.¹ Para que o processo seja controlado de forma eficiente, as propriedades térmicas como as temperaturas de transição vítrea (T_g), de máxima taxa nucleação (T_{Nmax}) e de pico de cristalização (T_p) devem ser conhecidas. Além disso, o conhecimento dos parâmetros da cinética de cristalização do vidro obtidos através de modelos teóricos tem contribuído para aprimoramento dos processos de obtenção das vitrocerâmicas. Finalizada a etapa de cristalização, a amostra pode estar completamente cristalizada, no entanto, é mais comum situar-se entre 30 e 70% de fase cristalina.¹⁻³

O primeiro registro na literatura sobre a aplicação de materiais cristalinos ou semi-cristalinos obtidos a partir da cristalização de vidros data de 1739; a porcelana de Réaumur pode ser considerada a primeira vitrocerâmica produzida a partir da nucleação catalisada de superfície.³⁸ Na década de 1950, as pesquisas realizadas por Stookey, Lungu e Popescu, entre outros, marcaram o início do desenvolvimento das vitrocerâmicas elaboradas a partir do mecanismo de nucleação heterogênea.³⁸

As vitrocerâmicas oferecem diferentes vantagens:¹

- Produção em massa a partir de diferentes técnicas de conformação de vidros e tratamento térmico em um único ou duplo estágio;
- Projeto de sua nano ou microestrutura para uma dada aplicação;
- Porosidade nula ou muito baixa;
- Combinação de propriedades desejadas.

As vitrocerâmicas de silicatos encontram aplicações tecnológicas em uma variedade de ramos da indústria tais como de utensílios domésticos, construção civil, componentes ópticos, componentes elétricos e eletroeletrônicos, materiais biomédicos, materiais para componentes de baterias e de células a combustível sólido. A causa da diversidade de composições e aplicações pode ser atribuída ao seu processamento a partir da mais importante classe de vidros em que o silício é o principal formador da rede.³

2.2.1. Processo clássico de obtenção de um material vitrocerâmico

O processo clássico de obtenção de materiais vitrocerâmicos consiste das seguintes etapas: *i*) obtenção do vidro por moldagem e resfriamento, *ii*) tratamento térmico do vidro, em geral realizado acima de sua temperatura de transição vítrea, o que promove uma cristalização no seu volume. O tratamento térmico em duplo estágio de cristalização constitui a etapa clássica de fabricação de vitrocerâmicas e é aplicado aos vidros que apresentam uma leve sobreposição das curvas de taxa de nucleação e crescimento do cristal (Figura 8). O primeiro estágio do ciclo térmico é realizado na temperatura de máxima taxa de nucleação (T_{Nmax}), geralmente pouco acima da T_g , e o segundo estágio na temperatura de máxima taxa de crescimento de cristais (T_c), na qual se observa uma elevada taxa de difusão. Para se obter maior taxa de nucleação ou no caso de vidros que não apresentam nucleação volumétrica naturalmente, podem ser adicionados agentes nucleantes por exemplo, metais nobres, fluoretos, ZrO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 ou Fe_2O_3 ao vidro base. Embora demande maior quantidade de energia, o ciclo de dois estágios é preferível quando está prevista uma elevada fração de cristalização. Se o objetivo é obter estruturas com uma quantidade máxima de nanocristais, o segundo estágio pode ser encurtado ou até suprimido.⁶⁴

Figura 8 – Processo clássico de elaboração de vitrocerâmicas após a moldagem e resfriamento a partir de uma amostra vítrea: (a) Ciclo de tratamento térmico de cristalização em dois estágios; (b) sobreposição das curvas de taxa de nucleação e crescimento de cristais.⁶⁴

Fonte: Adaptado de Allix (2017).⁶⁴

O tratamento térmico em um único estágio possibilita a cristalização do vidro por um processo contínuo (isotérmico) de nucleação e crescimento de cristais. Este processo simples é adequado para sistemas vítreos que apresentem uma forte sobreposição das curvas de taxa de nucleação e crescimento do cristal, conforme mostrado na Figura 9.⁶⁴ A temperatura de cristalização T_{NC} corresponde à taxa ótima de nucleação e crescimento de cristais.

Figura 9 – Processo de elaboração de vitrocerâmicas após a moldagem e resfriamento do vidro mãe: (a) Ciclo de tratamento térmico de cristalização em estágio único; (b) Curvas mostrando uma forte sobreposição das curvas de taxa de nucleação e crescimento de cristais.⁶⁴

Fonte: Adaptado de Allix (2017).⁶⁴

Uma característica inerente às vitrocerâmicas é não apresentarem porosidade, ao contrário das cerâmicas sinterizadas.¹ No entanto, bolhas ou poros podem surgir nos estágios finais de cristalização, dependendo da composição do vidro. Os artigos de vitrocerâmicas podem ser projetados para exibir diferentes características estruturais, tais como grãos nanométricos ou micrométricos; baixa ou alta cristalinidade; zero, baixa ou alta porosidade; uma ou múltiplas fases cristalinas; cristais alinhados ou aleatórios; e cristalização interna ou induzida na superfície.¹ Contudo, a característica mais importante das vitrocerâmicas é apresentarem uma grande variedade de microestruturas que não podem ser encontradas em nenhum outro material.³ A escolha da composição do vidro define a natureza das fases vítreas e cristalinas. Além disso, o controle do processo de nucleação e cristalização determina principalmente o tamanho de cristais e a fração de cristalização. Portanto, a composição do vidro e o controle da cristalização são parâmetros fundamentais no desenvolvimento microestrutural.³

2.2.2. Vidro de diopsídio de composição CaO.MgO.2SiO_2

O vidro de diopsídio (CaO.MgO.2SiO_2) é um metassilicato formado por uma rede de tetraedros SiO_4 interconectados por aproximadamente metade dos vértices onde o silício participa como formador da rede e por cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} classificados como modificadores. Neste arranjo, um oxigênio ligado a dois átomos de Si é chamado oxigênio ponteante e um oxigênio ligado a apenas um átomo de Si é chamado de oxigênio não ponteante.⁶⁵ A ruptura da ponte Si-O-Si é causada

pela introdução dos óxidos de cálcio e magnésio, que se posicionam nas vizinhanças dos oxigênios não ponteantes. O vidro de diopsídio apresenta a seguinte distribuição para as estruturas locais conhecidas como grupos Q^n do cátion formador de rede SiO^{+4} , onde n corresponde ao número de oxigênios ponteantes por tetraedro SiO_4 .⁶⁶ 28% Q^1 , 43% Q^2 , 25% Q^3 e 4% Q^4 . É importante notar que a inserção de um terceiro elemento intermediário e modificador na rede, como por exemplo o ferro, certamente modificará a distribuição Q^n , sendo introduzidos então os cátions Fe^{+2} e Fe^{+3} na rede não ordenada.

2.2.3. Diagrama de fases ternário CaO-MgO-SiO₂

A Figura 10 ilustra o diagrama ternário de fases do sistema CaO-MgO-SiO₂, mostrando a solução sólida de diopsídio nas vizinhanças do ponto de composição 25 mol% CaO.25 mol% MgO.50 mol% SiO₂.⁶⁷ O diopsídio é um dos componentes extremos da solução sólida dos piroxênios e a mistura de cátions na fórmula ideal contendo Ca, Mg, Si e O ocorre somente nos sítios M2; a sua fórmula unitária pode ser escrita como $(Ca^{+2}, Mg^{+2})^{M2}(Mg^{+2})^{M1}Si_2O_6$.⁶⁷ Para obtenção de diopsídio sintético os óxidos de elevada pureza são processados pelas técnicas de fusão/resfriamento rápido e de reação no estado sólido. Estes materiais são utilizados principalmente na construção de diagramas de fases do sistema CaO - MgO - SiO₂ e para estudos de caracterização estrutural.

Figura 10 - Diagrama de fases do sistema CaO - MgO - SiO₂ (JUNG *et al.*, 2005)⁶⁷

Fonte: Jung, Decterov e Pelton (2005).⁶⁷

2.2.4. A estrutura cristalina da fase diopsídio

Os piroxênios são um grupo de minerais da classe dos silicatos que apresentam a fórmula unitária - $M_2M_1T_2O_6$ - onde T corresponde a cátions em coordenação tetraédrica, M1 a cátions em coordenação octaédrica regular e M2 a cátions em coordenação octaédrica distorcida. A fase diopsídio natural é um silicato mineral da classe dos piroxênios de cálcio de composição $CaMgSi_2O_6$, e usualmente contém ferro em diferentes quantidades;^{4,68} possui estrutura monoclinica (clinopiroxênio de grupo espacial C2/c) com os seguintes valores de parâmetros de rede: $a = 9,7460 \text{ \AA}$ / $b = 8,8990 \text{ \AA}$ / $c = 5,2510 \text{ \AA}$ / $\alpha = 90.00^\circ$ / $\beta = 105.63^\circ$ e $\gamma = 90.00^\circ$. A Figura 11 ilustra a estrutura cristalina da diopsídio que consiste em cadeias de tetraedros SiO_4 (azuis) unidos pelos vértices (átomos vermelhos de oxigênio); estas cadeias de SiO_4 estão ligadas a octaedros contendo sítios M1 (átomos amarelos de magnésio).⁶⁹ As ligações entre as cadeias contendo sítios tetraédricos de Si e as cadeias contendo sítios octaédricos de Mg são fortes

formando unidades estruturais coesivas. As cadeias de Mg adjacentes são conectadas entre si por sítios M2 contendo cálcio (átomos em verde); esta ligação é relativamente fraca, sendo responsável pela clivagem dos piroxênios.

Figura 11 - Representação poliédrica da estrutura cristalina da diopsídio.⁶⁹

Fonte: De Graef e McHenry (2012).⁶⁹

Como mostrado na Figura 12,⁴ o diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) é membro da classe química dos piroxênios de Ca-Mg-Fe, que são os piroxênios formadores das rochas mais comuns e formam amplos intervalos de soluções sólidas presentes no quadrilátero do sistema $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (Enstatita) - $\text{Fe}_2^{+2}\text{Si}_2\text{O}_6$ (Ferrossilita) - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopsídio) - $\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$ (Hedenbergita); os piroxênios são capazes de formar amplas substituições isomórficas em sua estrutura cristalina.^{4,22} A série diopsídio - hedenbergita possui solução sólida completa sendo válida a aplicação da regra dos 50%,⁴ conforme mostra a Figura 12. Em outras palavras, quando a relação Fe/Mg é menor que 1 as séries de solução sólida correspondem à fase diopsídio porque existe miscibilidade completa entre Mg e Fe na série de clinopiroxênios diopsídio-hedenbergita. Os componentes extremos ricos em Mg cristalizam a temperaturas maiores em relação aos componentes extremos ricos em Fe.

Figura 12 - Regiões de composição dos clinopiroxênios de Ca - Mg - Fe.⁴

Fonte: Adaptado de Morimoto, N. (1988).⁴

Na hipótese da ocorrência de um diopsídio natural contendo apenas cátions dos elementos Ca, Mg, Fe e Si, seria possível a obtenção da fórmula deste mineral a partir de resultados de análise química, adotando-se o seguinte procedimento para alocação ideal dos cátions na estrutura e fórmula unitária - $\text{M}_2\text{M}_1\text{T}_2\text{O}_6$ comum a todos os piroxênios:⁴ 1º) preencher T até 2,0 usando Si^{4+} , após Fe^{3+} ; 2º) preencher M1 até 1,0 usando todo Fe^{3+} que restou do preenchimento das posições T; 3º) se a quantidade de Fe^{3+} for insuficiente para totalizar 1,0, então adicionar Mg^{2+} , até a soma atingir 1,0; 4º) preencher M2 usando todo Mg^{2+} e Fe^{2+} que restou do preenchimento das posições M1. Depois adicionar Ca^{2+} de maneira a tornar a soma igual ou próxima de 1,0; se a soma fosse muito diferente de 1 poderia se suspeitar dos resultados da análise química.⁴

De acordo com o procedimento anteriormente descrito, o elemento ferro pode tanto substituir o silício nos sítios tetraédricos^{4,68} como os elementos magnésio e cálcio nos sítios octaédricos da estrutura monoclinica do diopsídio

natural; a alocação dos cátions Fe^{3+} na posição M1 é preferencial em relação ao Mg^{2+} ($\text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+}$) e a alocação dos cátions Mg^{2+} e Fe^{2+} é preferencial em relação ao cátion Ca^{2+} na posição M2 ($\text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$). Portanto, seguindo a lógica proposta, a fórmula do diopsídio natural hipotético seria $(\text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Ca}^{+2})^{\text{M2}} (\text{Fe}^{+3}, \text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2})^{\text{M1}} (\text{Si}^{+4}, \text{Fe}^{+3})_2 \text{O}_6$, e seria deficiente em cálcio, magnésio e silício em relação ao diopsídio estequiométrico $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Porém, a ordem real de ocupação dos sítios é ligeiramente diferente da ideal.⁴ Além disso, uma das formas de obtenção da diopsídio sintético é através do método de fusão-resfriamento e cristalização sob condições bastante distintas em relação à temperatura - pressão - atmosfera dos processos naturais. Contudo, o método de obtenção da fórmula de um diopsídio natural hipotético que conteria apenas os elementos Ca, Mg, Fe, Si e O a partir dos resultados da análise química, conforme recomenda a literatura,⁴ apresenta todas as possibilidades de alocação dos cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura cristalina do diopsídio.

2.2.5. Amostras vitrocerâmicas a base de diopsídio

Os materiais vitrocerâmicos monolíticos baseados na composição $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ têm despertado interesse científico, devido ao seu potencial de aplicação em diferentes áreas.⁵⁻²⁸ Como citado anteriormente, a cristalização do vidro de diopsídio ocorre segundo um mecanismo de nucleação superficial.⁷⁰

Estudos realizados por diferentes grupos de pesquisa têm destacado o efeito da adição de agentes nucleantes no processo de sinterização e cristalização do vidro CMS_2 .^{5-9,14-17}

Goel *et al.*⁷¹ estudaram a sínter-cristalização de um vidro de diopsídio de composição (% em peso) 23,15 CaO.16,64 MgO.55,12 SiO₂.3,66 Fe₂O₃.1,42 Na₂O. Os resultados obtidos a partir do tratamento térmico de amostras na temperatura de 950 °C/1h foram os seguintes: quantidade relativa de cristais de diopsídio de 85,4% em peso (0,5% quartzo) e densidade relativa de 88%. Os autores concluem pela necessidade de novos estudos para aumentar o teor de Fe₂O₃ e Na₂O na composição do vidro mãe, visando aumentar a capacidade de formação do vidro, bem como melhorar as propriedades magnéticas e biológicas das vitrocerâmicas.⁷¹ Nestas novas composições também foram incluídos teores

crescentes B_2O_5 e P_2O_5 , o que promoveu a formação de augita como fase cristalina majoritária (em menor proporção ~ 67% em peso), em vez do diopsídio após sinter-cristalização das amostras a 900 °C/1h.¹⁷

Eoh e Kim¹⁵ relataram o efeito positivo da adição (0,5% em peso) de agentes nucleantes combinados de Cr_2O_3 - Fe_2O_3 - TiO_2 na sinter-cristalização de amostras vítreas de composição CMS_2 em dois estágios (757 °C/10h e 950 °C/3h): aumento da densidade relativa (quase 94%), máxima fração cristalizada de aproximadamente 87% e aumento do fator de qualidade ($Q_f = 62.000$ GHz) devido à formação da fase espinélio na matriz vítrea.

Feng *et al.*¹⁶ estudaram o efeito da adição de ZrO_2 na sinter-cristalização de vidros CMS_2 , utilizando as técnicas de DRX e microscopia eletrônica de transmissão. O catalisador da nucleação da fase diopsídio foram cristais primários de zircônia tetragonal precipitados na matriz vítrea (a transformação polimórfica foi atribuída a presença do dopante Ca^{+2} na zircônia monoclinica). Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de recozimento levou a um aumento da taxa de cristalização e do fator de qualidade das vitrocerâmicas.

2.2.6. Vitrocerâmicas de diopsídio obtidas a partir de cristalização volumétrica dos vidros de diopsídio

Nos parágrafos seguintes são apresentados resultados da literatura que abordam, entre outros tópicos, os agentes nucleantes utilizados para induzir a nucleação volumétrica da fase diopsídio no vidro obtido pelo método de fusão-resfriamento em molde.

Nonami e Tsutsumi¹⁸ obtiveram amostras de vitrocerâmicas de composição $CaO.MgO.2SiO_2.0375TiO_2.0,007Ag_2O$ contendo 15 - 25% (% vol.) de diopsídio como única fase microcristalina distribuída no volume do vidro. Segundo os autores, a coloração marrom do vidro é originada por colóides de prata distribuídos no volume do vidro antes da cristalização. O tratamento térmico a 870 °C induziu o

crescimento dos colóides de prata e a precipitação de cristais de diopsídio da ordem de 1 - 2 μm fazendo com que o vidro apresentasse uma cor esbranquiçada.

Com o objetivo de comprovar a influência do Fe_2O_3 na nucleação volumétrica em vidros de basalto, Colombrini *et al.*²¹ prepararam vidros de composição $\text{CaO.MgO.2SiO}_2.x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$).²¹ As amostras com $x = 0,14$ e $0,20$ que receberam tratamento de nucleação prévio a 720 °C apresentaram curvas de ATD com pico exotérmico estreito devido à cristalização no volume a 940 °C. Micrografias eletrônicas de transmissão mostraram a presença de aglomerados cristalinos de escala nanométrica no volume de amostras vítreas, que foram atribuídos a cristais de magnetita. Embora tenha ocorrido a formação de cristais de diopsídio durante o tratamento térmico posterior destas amostras a 800 °C/ 2hs, as amostras apresentaram deformação e trincas.

2.3. Motivação da presente pesquisa

O tema de pesquisa desta tese de doutorado foi proposto pelo Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto do DEMA/UFSCar, para dar continuidade ao estudo iniciado por ele na década de 80 na Universidade de Sheffield – Inglaterra. Testes preliminares realizados pelo Prof. Zanotto e colaboradores mostraram que a curva de ATD do vidro CMS_2 após a adição de aproximadamente de 5 mol% de Fe_2O_3 apresentava características típicas de um processo de cristalização volumétrica.²¹

Além disso, como pôde ser observado através da revisão bibliográfica, poucos trabalhos foram realizados com intuito de obter amostras vitrocerâmicas a partir de vidros de diopsídio através da adição de agentes nucleantes.

A motivação principal desta pesquisa é elaborar um vidro modelo que apresente mecanismo de cristalização no volume, para a fabricação de vitrocerâmicas de diopsídio a partir de matérias primas oriundas de resíduos industriais e de recursos naturais, visando principalmente as suas aplicações arquitetônicas como ladrilhos e vidrados para pisos cerâmicos. Este estudo visa também entender o mecanismo de nucleação e estudar a cinética de cristalização de vidros CaO.MgO.2SiO_2 contendo Fe_2O_3 como agente nucleante.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Obtenção das amostras de diopsídio vítreas

3.1.1. Composições nominais das amostras vítreas

Para obter as composições vítreas desejadas, o composto Fe_2O_3 foi adicionado em proporções molares de 2, 4, 7 e 9% mol., excedendo os 100% mol da composição estequiométrica do vidro de diopsídio CaO.MgO.2SiO_2 . Para obtenção das amostras vítreas, as matérias-primas CaCO_3 (Alfa Aesar, > 99.5%), MgO (Alfa Aesar, 99.95%), SiO_2 (Alfa Products, 99.9%) e Fe_2O_3 (Alfa Aesar 99.99 %) na forma de pó foram misturadas nas proporções adequadas em um misturador rotativo por 3 horas. A Tabela 2 apresenta as composições nominais preparadas com os correspondentes percentuais molares e em peso dos óxidos corrigidas para 100% bem como a denominação das amostras.

Tabela 2 - Composição química nominal dos vidros de acordo com nomenclatura adotada (1ª coluna). A proporção molar do óxido Fe_2O_3 excede em 2, 3, 4, 7 e 9% mol a composição estequiométrica do vidro de diopsídio 25 CaO .25 MgO .50 SiO_2 (100% mol).

Vidro		CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
CMS ₂	(% mol)	25,00	25,00	50,00	-
	(% peso)	25,90	18,61	55,49	-
CMS ₂ 2F	(% mol)	24,51	24,51	49,02	1,96
	(% peso)	24,45	17,58	52,40	5,57
CMS ₂ 4F	(% mol)	24,04	24,04	48,08	3,84
	(% peso)	23,17	16,65	49,64	10,54
CMS ₂ 7F	(% mol)	23,36	23,36	46,72	6,54
	(% peso)	21,46	15,43	46,00	17,11
CMS ₂ 9F	(% mol)	22,94	22,94	45,87	8,26
	(% peso)	20,46	14,71	43,85	20,98

Fonte: Elaborado pelo autor

3.1.2. Fusão, resfriamento em molde metálico e recozimento dos vidros CMS₂ contendo Fe₂O₃

As composições descritas foram colocadas em um cadinho de platina para fusão a 1500 °C por 2 horas (Forno elétrico tipo elevador do LAMAV-DEMa-UFSCar).

Inicialmente, amostras cilíndricas (12 x 35 mm) dos vidros foram preparadas vertendo o material fundido num molde de aço inoxidável de cavidade cilíndrica. Após a realização dos primeiros estudos da cinética de cristalização com estas amostras, observou-se para a amostra contendo 9 mol% de Fe₂O₃ que a taxa de nucleação nesta amostra cilíndrica era muito elevada, indicando que teria ocorrido um processo de nucleação significativo durante o processo de resfriamento do vidro. Este fato teria ocorrido devido a relativa baixa taxa de resfriamento da amostra na forma de cilindro. Para minimizar este processo de nucleação durante o resfriamento, decidiu-se pela obtenção das amostras na forma de placas, ou seja, onde o processo de resfriamento seria mais rápido evitando ou minimizando o processo de nucleação na etapa de obtenção da amostra vítrea. Desta forma, as amostras cilíndricas foram refundidas, e as amostras de placas foram obtidas vertendo o material fundido entre chapas metálicas a temperatura ambiente. Antes da conformação definitiva das amostras por um ou outro método, o processo de fusão e de resfriamento rápido entre chapas metálicas foi repetido quatro vezes para promover a homogeneização do vidro. O processo foi adequado para obtenção de amostras vítreas livres de bolhas ou trincas. As amostras na forma de placas de (5 x 5 x 2 mm) para a realização de tratamentos térmicos foram obtidas a partir de corte de placas maiores com espessura uniforme de aproximadamente 2 mm em cortadeira metalográfica de disco diamantado.

Com o objetivo de eliminar as tensões térmicas surgidas no processo de solidificação, as amostras vítreas na forma de placas foram levadas a um forno para recozimento na temperatura de 600 °C por 1 hora ($T_g \cong 682$ °C).

A Figura 13 ilustra o processo de obtenção das amostras na forma de vidros e o processo de cristalização das amostras vítreas de composição $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ contendo Fe_2O_3 .

Figura 13 – Metodologia utilizada na preparação dos vidros e vitrocerâmicas de composição $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ contendo óxido de ferro.

Fonte: elaborado pelo autor

3.1.3. Análise composicional das amostras vítreas

As análises de composição química dos vidros CMS_2 7F e CMS_2 9F foram inicialmente realizadas em um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X Apollo X SDD, EDAX, EUA acoplado ao microscópio de varredura do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP.

Posteriormente, as análises de composição química dos vidros CMS_2 contendo Fe_2O_3 foram também realizadas em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (Rigaku, modelo Primus II com área de medida de 1 cm de diâmetro) pertencente ao Laboratório de Materiais Vítreos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

3.1.4. Caracterização por Difratometria de Raios X (DRX)

As amostras vítreas submetidas a tratamentos térmicos de cristalização foram caracterizadas por Difração de Raios X utilizando um

difratômetro de pó Rigaku, modelo Rotaflex RU200B 12 KW radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405\text{\AA}$ /40 kV)/ $2\theta = 10$ a 100° / passo de $0,02^\circ/\text{min}$ do Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas, IFSC-USP. Para a identificação das fases cristalinas, foi utilizado o *software* Crystallographica.⁷²

3.1.5. Caracterização por Espectroscopia UV-Vis e Mössbauer

Para determinar o estado de oxidação do íon ferro, utilizou-se as técnicas de espectroscopia UV-Vis (Espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo LAMBDA 25 do IFSC- USP/ amostras na forma de discos de 12 mm de diâmetro por 70-120 μm de espessura) e Mössbauer (Espectrômetro Mössbauer convencional, com aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh mantida a temperatura ambiente usando geometria de transmissão, pertencente à UFVJM).

3.1.6. Caracterização por Análise Térmica Diferencial (ATD)

Quando um material sofre uma reação físico-química ou transformação estrutural durante um processo térmico, ele libera (reação exotérmica) ou absorve (reação endotérmica) energia. A determinação de processos térmicos durante o resfriamento ou aquecimento de um material pode ser feita com o uso da técnica de Análise Térmica Diferencial (ATD). No caso de um material vítreo, através da técnica de ATD, é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_f). As medidas de análise térmica foram realizadas em atmosfera de ar sintético a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, no intervalo de temperatura de 10°C a 1100°C utilizando um equipamento 2910 *Differential Thermal Analyzer* da TA Instruments.

3.1.6.1. Estudo do mecanismo de nucleação

Para o estudo preliminar do mecanismo de nucleação (volumétrico ou de superfície) via método de ATD^{41,42} dos vidros CMS_2 contendo Fe_2O_3 , foram utilizadas amostras com tamanhos de partículas menores que 100 μm (pó) e um

único pedaço de aproximadamente 1,5 mm de comprimento (monolítica), ambos com peso de aproximadamente 30 mg.

3.1.6.2. Determinação da temperatura de máxima nucleação ($T_{Nmax.}$)

A temperatura de máxima nucleação ($T_{Nmax.}$) de cada composição foi determinada através do método de ATD desenvolvido por Marotta *et al.*⁶³ utilizando amostras na forma monolítica (± 30 mg). As amostras vítreas monolíticas foram previamente submetidas aos tratamentos isotérmicos de pré-nucleação em forno tipo mufla nas temperaturas de 645 °C, 655 °C, 660 °C, 665 °C, 675 °C, 685 °C, 695 °C e 705 °C por 2 horas. Estas amostras pré-nucleadas foram então submetidas à análise térmica diferencial utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, para obtenção da curva de ATD correspondente a cada temperatura de pré-nucleação. O valor da temperatura de máxima taxa de nucleação de cristais (T_{Nmax}) correspondente à máxima diferença entre T_p' (temperatura do pico de cristalização na curva de ATD da amostra sem tratamento isotérmico prévio de nucleação) e T_p (temperatura do pico de cristalização da amostra vítrea pré-nucleada).

3.1.6.3. Determinação da cinética e do mecanismo de cristalização isotérmica via ATD da amostra contendo 9 mol% de Fe_2O_3 (CMS₂ 9F)

O método de cristalização isotérmica utilizando um equipamento de análise térmica diferencial foi utilizado na determinação da fração cristalizada (α) em função do tempo de cristalização e do coeficiente de Avrami (n) da amostra vítrea contendo 9 mol% de Fe_2O_3 (CMS₂ 9F). Para isso, utilizou-se um equipamento da TA Instruments do IFSC/NACA-USP, Modelo: DSC 2910 (módulo de ATD).

As medidas de ATD foram realizadas em amostras monolíticas (± 30 mg) da amostra vítrea a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de tratamento isotérmico. O tempo de manutenção na condição isotérmica variou

conforme a temperatura utilizada (760, 770, 780 e 790 °C). O experimento foi interrompido após a cristalização completa da amostra, ou seja, após a formação do pico exotérmico na curva de ATD e o posterior retorno da curva para sua linha de base.

3.2. Determinação da cinética e do mecanismo de cristalização através dos dados de microscopia óptica da amostra contendo 9 mol% de Fe_2O_3 (CMS₂ 9F)

Amostras do vidro de composição CMS₂ 9F de aproximadamente 5 x 5 x 2 mm utilizadas no estudo da cinética e do mecanismo de cristalização através da microscopia óptica foram obtidas através de um polimento das placas do vidro obtidas após fusão.

Os tratamentos térmicos de duplo estágio (DE) das amostras vítreas foram realizados nas temperaturas de nucleação a 705, 715 e 725 °C em períodos de tempo que variaram de 15 a 120 min e temperatura de crescimento a 770 °C por 15 min para todas as amostras. Nos tratamentos térmicos em um único estágio (UE) as amostras vítreas foram tratadas termicamente a 705 °C por 15 h, 18,75 h, 22,5 h e 30 h; a 715 °C por 7,5 h, 11,25 h, 15 h, 22,5 h e 30 h; a 725 °C por 3,75 h, 7,5 h, 11,25 h e 22,5 h.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno do tipo mufla tubular dispondo de um termopar muito próximo a amostra acoplado a um controlador de temperatura com função de deslocamento eletrônico que permite a compensação de erros do termopar, conforme ilustra a fotografia da Figura 14.

Para revelar os cristais presentes nas amostras submetidas aos tratamentos térmicos de simples e duplos estágios, uma das faces da amostra foi inicialmente desbastada e polida removendo aproximadamente 200 µm a partir da superfície. A superfície desbastada foi preparada para a revelação de sua microestrutura utilizando-se a seguinte sequência de desbaste e polimento: dispersão aquosa de alumina nas granulometrias 15 µm e 9 µm, lixa carbetto de silício 1200, lixa diamantada 0,3 µm e alumina 0,1 µm. Com a finalidade de revelar

os cristais presentes na superfície da amostra após a remoção da camada superficial, a superfície polida foi então submetida ao ataque químico em solução de 0,1% HCl - 0,3% HF (% Vol.) por 15 segundos. As micrografias foram obtidas em microscópio Olympus BX51 JR utilizando luz refletida com aumentos de 200 e 500 vezes . Para cada condição de tratamento térmico, foram determinados os seguintes parâmetros: o número de cristais presentes na imagem da micrografia, N_s , a área total cristalizada, A_c , o diâmetro máximo e médio dos cristais ($D_{máx}$, $D_{méd}$) de pelo menos três micrografias óticas com aumento de 200X, utilizando o *software* Image J.⁷³ A fração cristalizada no volume (α_v) e a quantidade de núcleos no volume, N_v , foram calculados respectivamente pelas Equações 18 e 19.

Figura 14 – Forno do tipo mufla tubular e termopar acoplado ao controlador de temperatura com compensação de junta eletrônica.

Fonte: elaborado pelo autor

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados neste capítulo somente os resultados referentes aos vidros de diopsídio contendo óxido de ferro uma vez que medidas preliminares de análise térmica realizadas com amostras contendo de 2 a 7 mol % de TiO_2 e de até 3 mol % de ZrO_2 não mostraram a ocorrência de cristalização volumétrica nestas amostras. Como foi observado

4.1. Aspecto visual das amostras vítreas

As amostras vítreas de composição CMS_2 exibiram transparência, conforme ilustram as Figuras 15a a 15b. Todas as amostras na forma de cilindro e placa contendo Fe_2O_3 apresentaram uma cor marrom escura (Figuras 15c a 15f). Para todas as composições estudadas, as amostras mantiveram a integridade da forma cilíndrica, sem a presença visível de bolhas ou trincas superficiais após serem retiradas do molde. A única exceção ocorreu em relação a amostra cilíndrica CMS_2 9F que se apresentou quebradiça na sua superfície. Entretanto, este efeito não foi observado na amostra CMS_2 9F obtida na forma de placa.

Figura 15 - Fotografias das amostras do vidro CMS_2 e dos vidros CMS_2 contendo óxido de ferro: a) CMS_2 , b) CMS_2 , c) CMS_2 2F, d) CMS_2 4F, e) CMS_2 7F f) CMS_2 9F cilindro e g) CMS_2 9F na forma de placa.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.2. Análise composicional das amostras por Fluorescência de Raios X (FRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Tabela 3 apresenta uma comparação entre composições nominais e resultados de EDS das amostras vítreas CMS₂ 7F e CMS₂ 9F. Verifica-se que mesmo considerado o erro das medidas de EDS (Figura 16), a composição medida é diferente da nominal para o elemento ferro e cálcio.

Tabela 3 - Comparação entre a composição dos vidros obtida através da técnica de EDS e seu respectivo erro e a composição química nominal.

Vidro	Composição (% peso)	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
CMS ₂ 7F	EDS	19±2	14±6	41±4	24±3
	nominal	21,46	15,43	46,00	17,11
CMS ₂ 9F	EDS	16±2	13±6	39±4	29±3
	nominal	20,46	14,71	43,85	20,98

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 16 – Espectros de EDS dos vidros: a) CMS₂ 7F e b) CMS₂ 9F. As tabelas no interior das figuras apresentam os correspondentes resultados da análise química por EDS.

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados de análise química por Fluorescência de Raios X (Tabela 4) são muito melhores em relação aos resultados de EDS, mostrando uma diferença pequena entre as composições nominais e os valores determinados.

Tabela 4 – Comparação entre as composições químicas nominais das amostras vítreas CMS₂ F e as obtidas através da técnica de FRX (% em peso).

Vidro	Composição (% em peso)	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
CMS ₂	nominal	25,90	18,61	55,49	-
	FRX	26,48±0,06	20,2±0,1	53,2±0,1	-
CMS ₂ 2F	nominal	24,45	17,58	52,40	5,57
	FRX	25,1±0,1	19,38 ±0,04	50,35±0,07	5,18±0,09
CMS ₂ 4F	nominal	23,17	16,65	49,64	10,54
	FRX	24±0,1	18±0,1	47±0,03	9,83±0,03
CMS ₂ 7F	nominal	21,46	15,43	46,00	17,11
	FRX	22,5±0,1	17,14±0,09	44,3±0,2	16,03±0,02
CMS ₂ 9F	nominal	20,46	14,71	43,85	20,98
	FRX	21,69±0,07	15,7±0,1	42,54±0,04	20,12±0,08

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3. Propriedades térmicas das amostras CMS₂ contendo Fe₂O₃

A Figura 17a apresenta as curvas de ATD das amostras vítreas monolíticas e na forma de pó dos vidros CMS₂ contendo 2, 4, 7 e 9 mol% de Fe₂O₃ obtidos na forma de cilindros enquanto a Figura 17b apresenta as curvas de ATD das amostras vítreas monolíticas e na forma de pó (<100 µm) dos vidros CMS₂ contendo 7 e 9 mol% de Fe₂O₃ obtidos na forma de placas. Como foi comentado anteriormente, somente as amostras contendo 7 e 9 mol% de Fe₂O₃ foram obtidas na forma de placas.

A partir das Figuras 17a e 17b, foram determinadas a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura do pico de cristalização (T_p), temperatura de início de cristalização (T_c) ou *onset* e a diferença entre a temperatura de início de cristalização e a temperatura de transição vítrea ($\Delta T = T_c - T_g$) de todas as amostras vítreas.

Conforme mostram os dados da Tabela 5, a adição de Fe₂O₃ levou a uma diminuição nas temperaturas T_g , T_c , T_p e consequentemente, do valor de ΔT em relação ao vidro CMS₂. Um resultado similar foi observado em estudos sobre o efeito de adições de Fe₂O₃ na cristalização de vidros CMAS a base de diopsídio.^{13,74} Além disso, observa-se que os valores obtidos de T_g , T_c e T_p das amostras na forma de um cilindro e na forma de placa são muito próximos.

Figura 17 – Curvas de ATD da amostra vítrea CMS₂ e das amostras vítreas CMS₂ contendo Fe₂O₃. a) amostra na forma cilíndrica; b) amostra na forma de placa.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5 – Propriedades térmicas dos vidros de dióxido de silício CMS₂ contendo óxido de ferro obtidas a partir da análise das curvas de ATD de **amostras monolíticas**. T_g: temperatura de transição vítrea; T_p: temperatura do pico de cristalização; T_c: temperatura de início de cristalização ou *onset*; $\Delta T = T_c - T_g$: diferença entre a temperatura de início de cristalização e a temperatura de transição vítrea.

Vidro / T(°C)	T _g	T _c	T _p	ΔT
<i>Amostra na forma cilíndrica</i>				
CMS₂	731	954	1010	223
CMS₂ 2F	709	920	975	211
CMS₂ 4F	692	918	956	226
CMS₂ 7F	691	876	921	185
CMS₂ 9F	682	836	855	154
<i>Amostra na forma de placa</i>				
CMS₂ 7F	687	877	905	190
CMS₂ 9F	682	827	853	145

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 5 mostra que houve uma diminuição no valor de ΔT ou seja, na faixa de trabalho do vidro com o aumento da concentração de ferro, o que significa uma redução de sua estabilidade térmica e maior dificuldade de se evitar a cristalização parcial do vidro na etapa de conformação.⁶⁰ A redução da estabilidade térmica do vidro com o aumento do teor de ferro pode ser explicada, em parte, pelo

menor grau de covalência da ligação entre o cátion formador Fe^{+3} e oxigênio em comparação com a maior força de ligação ou grau de covalência entre Si^{+4} e oxigênio.^{38,75}

É bem estabelecido na literatura que a aproximação dos valores das temperaturas do pico de cristalização de uma amostra na forma de pó e da mesma amostra na forma monolítica pode ser considerada como uma indicação de que o processo de nucleação no volume da amostra torna-se mais provável.^{59,76,77} Quanto mais próximas as temperaturas do pico de cristalização da amostra na forma de pó e na forma monolítica, maior será a tendência de cristalização no volume da composição uma vez que a temperatura do pico de cristalização na curva de ATD apresenta uma diminuição tanto por um aumento na superfície livre (menor tamanho de partícula), como pela cristalização volumétrica a partir da superfície do catalisador da nucleação.⁴¹ Além disso, a presença de um pico exotérmico intenso de cristalização num intervalo estreito de temperatura na curva ATD é também uma indicação de um vidro que exhibe nucleação no volume.²

Assim, uma maneira simples de avaliar se este mecanismo de nucleação está ocorrendo, é verificar o valor da diferença entre a temperatura do pico de cristalização da amostra na forma de pó e a temperatura do pico de cristalização da amostra na forma monolítica (ΔT_p).

Os valores da diferença entre a temperatura do pico de cristalização da amostra na forma de pó e a temperatura do pico de cristalização da amostra monolítica (ΔT_p) são apresentados na Tabela 6 e para uma melhor visualização, são também apresentados na Figura 18. Como pode ser observado na Tabela 6, como esperado, no caso da amostra monolítica CMS_2 , que exhibe um mecanismo de nucleação superficial, o valor de ΔT_p é muito elevado.

Em relação as amostras CMS_2 contendo Fe_2O_3 , as amostras vítreas contendo quantidades de Fe_2O_3 acima de 4 mol % apresentaram uma redução significativa do valor de ΔT_p , indicando que a adição do óxido de ferro nestas quantidades deve estar atuando como um agente nucleante efetivo para a nucleação no volume do vidro de diopsídio. Comparando os resultados das amostras na forma cilíndrica e na forma de placa, observa-se que as amostras na forma de placa apresentam um menor valor de ΔT_p , principalmente na amostra CMS_2 9F.

Tabela 6- Valor da diferença entre a temperatura do pico de cristalização da amostra na forma de pó e a temperatura do pico de cristalização da amostra monolítica (ΔT_p) da amostra CMS₂ pura e CMS₂ contendo Fe₂O₃ obtido das curvas de ATD apresentadas nas Figuras 17a e 17b.

Composição vítrea	(ΔT_p) °C
CMS ₂ (cilindro)	102
CMS ₂ 2F (cilindro)	106
CMS ₂ 4F (Cilindro)	79
CMS ₂ 7F (Cilindro)	67
CMS ₂ 7F (Placa)	50
CMS ₂ 9F (Cilindro)	17
CMS ₂ 9F (Placa)	1

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 18 – Variação do valor de ΔT_p (diferença entre a temperatura do pico de cristalização da amostra na forma de pó e a temperatura do pico de cristalização da amostra monolítica), em função da adição de Fe₂O₃ ao vidro CMS₂ nas amostras obtidas na forma cilíndrica e na forma de placa.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.4. Determinação da temperatura de máxima nucleação (T_{Nmax}) através dos dados de ATD

O método desenvolvido por Marotta, Buri e Branda⁶³, que também utiliza dados de ATD, permite a determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação de cristais ($T_{N\text{máx}}$) no volume da amostra. A Figura 19 apresenta o gráfico T_N versus $(T_p' - T_p)$ das amostras vítreas de composição CMS₂ F. Como foi descrito anteriormente, T_p corresponde à temperatura do pico de cristalização na curva de ATD de amostras monolíticas previamente submetidas aos tratamentos isotérmicos de nucleação em diferentes temperaturas por 2h e T_p' é a temperatura do pico de cristalização na curva de ATD da mesma amostra na condição de resfriamento/recozimento, ou seja, sem tratamento isotérmico prévio. As curvas de ATD das amostras vítreas monolíticas para ambas as condições são mostradas no APÊNDICE A.

Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 19, ocorreu uma diminuição no valor de $T_{N\text{máx}}$ dos vidros com o aumento da quantidade de óxido de ferro; apresentando valores de 718 °C (CMS₂ 2F), 709 °C (CMS₂ 4F), 693 °C (CMS₂ 7F) e 672 °C (CMS₂ 9F).

O valor da temperatura de máxima nucleação ($T_{N\text{máx}}$) é aproximadamente igual ao valor de T_g para a amostra vítreas CMS₂ 7F enquanto para a amostra CMS₂ 9F, o valor é 10 °C menor que o valor de T_g (682 °C). Um valor de $T_{N\text{máx}}$ menor do que T_g foi também observado em um vidro de cordierita que exibe nucleação heterogênea no volume devido a adição de TiO₂.⁴⁵ Entretanto, esta característica é própria de vidros que cristalizam a partir da superfície^{43,44} e menos provável de ser observada em vidros que exibem mecanismo de nucleação homogênea.⁷⁸ De acordo com a regra simples definida a partir da temperatura de transição vítrea reduzida $T_g/T_f \cong 0,53$ dos vidros CMS₂ 7F e 9F (que foram calculadas a partir dos dados da curva de ATD com ciclo completo de aquecimento até fusão e resfriamento), o vidro de diopsídio dopado com ferro com estas composições exibe um mecanismo de nucleação homogênea ($T_{gr} < 0,6$).^{43,44} Um resultado da literatura em particular vem ao encontro deste resultado,²³ reforçando a hipótese de nucleação homogênea do vidro a base de diopsídio contendo Fe₂O₃.

Figura 19 – Gráfico da variação da diferença entre as temperaturas de cristalização das amostras vítreas CMS₂ F ($T_p' - T_p$) em função da temperatura de nucleação. T_p correspondente à temperatura do pico de cristalização na curva de ATD de amostras monolíticas previamente submetidas aos tratamentos isotérmicos em forno mufla para

nucleação em diferentes temperaturas por 2h e T_p' é a temperatura do pico de cristalização na curva de ATD da mesma amostra na condição de resfriamento/recozimento.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.5. Caracterização estrutural das amostras por Difração de Raios X (DRX)

4.5.1. Caracterização do estado vítreo após o processo de fusão

Conforme mostram os resultados de DRX apresentados na Figura 20, independente da composição, as amostras de diopsídio contendo óxido de ferro apresentaram-se no estado vítreo após o processo de resfriamento.

Figura 20 – Difratogramas de raios X das amostras vítreas de composição CMS₂ contendo Fe₂O₃.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.5.2. Caracterização das amostras cristalinas por DRX

Na Figura 21 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras na forma de pó dos vidros CMS_2 e CMS_2 contendo ferro que foram submetidas a um tratamento térmico de cristalização na temperatura do pico de cristalização (T_p). Os planos de difração indexados para as amostras CMS_2 e CMS_2 9F correspondem, respectivamente, às fases diopsídio e diopsídio férrico conforme dados obtidos a partir das fichas ICSD 10222 e 85691.⁶⁸ Através da técnica de DRX, não foi possível observar a presença de outras fases cristalinas contendo ferro.

Figura 21 – Difratogramas de raios X de amostras na forma de pó das vitrocerâmicas CMS_2 e CMS_2 contendo ferro. Os seguintes ciclos de tratamento térmico foram utilizados na

cristalização das amostras vítreas na forma de pó: CMS₂ (T_c = 875 °C / 20 h), CMS₂ 2F (T_p = 870 °C / 3 h), CMS₂ 4F (877 °C / 3 h), CMS₂ 7F (855 °C / 3 h) e CMS₂ 9F (837 °C / 3 h).

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios X de duas amostras de composição CMS₂ submetidas a um tratamento térmico na temperatura do pico de cristalização (T_p). Uma das amostras CMS₂ foi obtida durante a realização deste trabalho enquanto a outra amostra CMS₂ (difratograma em preto) corresponde a amostra gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira, EESC-USP. O tratamento térmico para cristalização de ambas as amostras foi realizado a 875 °C por 20 horas. A similaridade de fases cristalinas resultantes da cristalização das duas amostras é notória devido ao posicionamento dos picos nos mesmos ângulos de difração, com uma ligeira diferença de intensidades na região de ângulos menores.

Como esperado, os difratogramas das amostras cristalizadas de composição CMS₂ coincidem com o difratograma padrão da ficha ICSD 30522 (Ficha JCPDS 75-1092) referente à fase diopside, a menos dos picos em 2θ = 24°/

26,1°/28,8° conforme indicado com triângulos invertidos no difratograma parcial ampliado no interior da Figura 22 e na Figura 23. Após a realização de uma busca da(s) fase(s) correspondente(s) a estes picos com auxílio do software Crystallographica, e selecionando como possíveis elementos presentes nesta(s) fase(s) o Si, Ca, Mg e O, constatamos se tratar de óxido de silício (SiO_2) na forma polimórfica da fase keatita, conforme indicado nos difratogramas das Figuras 23 e 24.

Segundo Hill *et al.*, que primeiro observaram a ocorrência da fase keatita natural no mineral clinopiroxênio, o diopsídio atua como um *template* para a nucleação da fase keatita.⁷⁹ A presença de óxido de silício pode ser atribuída ao excesso deste componente durante cristalização metaestável do vidro de diopsídio. Se o desvio da composição da diopsídio ocorrer para valores maiores de óxido de silício, pode haver a formação deste óxido no tratamento térmico de cristalização conforme ilustrado no diagrama ternário CaO-MgO-SiO_2 apresentado na Figura 10.

Figura 22 – Difratograma de raios X das amostras de composição CMS_2 na forma de pó cristalizadas a 875 °C/20h.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 23 – Comparação entre os difratogramas de raios X da amostra CMS₂ cristalina de composição CMS₂ e os difratogramas padrão relativos as fichas ICSD 30522 (Ficha JCPDS 75-1092) para a fase diopsídio e ICSD 34889 para a fase keatita. (*observação*: os picos de menor intensidade dos padrões foram suprimidos para melhor visualização e identificação dos planos cristalográficos)

Fonte: Elaborado pelo autor

A comparação entre os difratogramas de raios X das amostras cristalizadas de composição CMS₂ e CMS₂ 2F são mostrados na Figura 24. A inexistência de picos em $2\theta = 26,1^\circ / 24^\circ / 11,9^\circ$ e a coincidência dos demais picos sugere que o vidro CMS₂ 2F cristaliza formando uma única fase, a fase diopsídio. Como mostra a Figura 25, uma sobreposição do difratograma da amostra com os dados da ficha ICSD 30522 confirma o diopsídio como única fase presente na amostra CMS₂ 2F cristalizada.

Figura 24 – Comparação entre os difratogramas de raios X das amostras CMS₂ e CMS₂ 2F após cristalização.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 25 – Comparação dos difratogramas de raios X da amostra cristalina de composição CMS₂ 2F e do padrão ICSD 30522.

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 26 apresenta os difratogramas de raios X das amostras cristalinas CMS₂ 2F e CMS₂ 4F. No difratograma da amostra CMS₂ 4F observa-se um pico adicional em 35,26° referente ao plano (002) que não foi observado no difratogramas das amostras CMS₂ e CMS₂ 2F. Entretanto, este pico consta como plano de difração na ficha padrão ICSD 30522 da fase diopsídio. As demais posições permanecem iguais e inalteradas em relação às posições dos picos de difração observados no difratograma da amostra CMS₂ 2F. O desvio sistemático dos ângulos de difração observado na Figura 26 é devido à pequena variação no posicionamento das amostras.

Figura 26 – Comparação entre os difratogramas de raios X das amostras cristalinas CMS₂ 2F ($T_p = 870\text{ }^{\circ}\text{C} / 3\text{ h}$) e CMS₂ 4F ($877\text{ }^{\circ}\text{C} / 3\text{ h}$).

Fonte: Elaborado pelo autor

A comparação entre os difratogramas de raios X das amostras cristalinas CMS₂ 7F e CMS₂ 9F (Figura 27a) permite confirmar a similaridade dos difratogramas destas amostras com o difratograma da amostra CMS₂ 4F (Figuras 26, 27a e 27b). O resultado da busca realizada pela fase cristalina correspondente às amostras contendo 4, 7 e 9 mol% de Fe₂O₃ mostrou que os difratogramas de raios X são muito similares ao difratograma da fase cristalina de diopsídio férrico Ca(Mg_{0,7}Fe_{0,3})(Si_{1,7}Fe_{0,3})O₆ descrito pela ficha ICSD 85691. Esta foi a única ficha que apresentou 3 picos de difração no intervalo de 34-36°, conforme mostra a Figura 27b. A denominação *diopsídio férrico* está de acordo com a nomenclatura adotada para especificar substituições de elementos que não são constituintes essenciais de um dado piroxênio.⁴

Figura 27 – (a) Comparação dos difratogramas de raios-X das amostras cristalinas CMS₂ 7F e CMS₂ 9F; (b) Comparação do difratograma de raios-X da amostra CMS₂ 9F da fase diopsídio férrico obtidos a partir da ficha ICSD 85691.

Fonte: Elaborado pelo autor

No diagrama de fase diopsídio-hematita apresentado na Figura 28, verifica-se que a solubilidade do óxido férrico no diopsídio, representada no diagrama como cpx_{ss} ou solução sólida de clinopiroxênio,^{80,81} é bastante limitada nas temperaturas de tratamento térmico de nucleação abaixo de 750 °C (não mostradas no diagrama), podendo chegar aproximadamente a 2% em peso. Em condições de equilíbrio estável, o excedente em óxido de ferro precipitaria na forma de hematita (ou magnetita em altas temperaturas), entretanto, a cristalização do vidro na prática

ocorre fora do equilíbrio.¹¹ Além disso, é interessante notar que a composição CMS₂ 9F (linha pontilhada da direita) se aproxima da composição eutética do diagrama diopsídio-hematita. Isto significa que o óxido de ferro é um fundente (fluxo) para este sistema, diminuindo assim a temperatura de fusão do vidro de diopsídio.

Figura 28 – Diagrama binário de fases diopsídio-hematita (cpx_{ss} – solução sólida de clinopiroxênio, mt_{ss} – solução sólida de magnetita, hem – hematita, L – líquido). As linhas tracejadas correspondem às composições CMS₂ 7F e CMS₂ 9F que contém, respectivamente, 17 e 21 % em peso de Fe₂O₃.^{80,81}

Fonte: Adaptado de Huckenholz *et al.* (1969)⁸⁰ e Presnall, D. C. (1966).⁸¹

Não existe a possibilidade de que a fase cristalina da amostra CMS₂ 9F seja, por exemplo, hedenbergita Ca(Mg,Fe)Si₂O₆, cuja relação Fe/Mg é maior que 1, ou augita Ca(Mg,Fe)₂Si₂O₆, uma vez que a fase diopsídio e a fase hedenbergita apresentam uma relação (Mg, Fe)/Ca = 1 e enquanto a augita a relação (Mg, Fe)/Ca = 2. Além disso, uma única fase foi detectada nas amostras CMS₂ 7 e 9F através da técnica de ATD, cujas curvas de aquecimento apresentaram somente um pico exotérmico de cristalização.

4.6. Caracterização das amostras vítreas e cristalinas por Espectroscopia UV-Vis, Mössbauer

Com o objetivo de identificar o estado de oxidação dos íons ferro nas amostras CMS₂ contendo Fe₂O₃, as amostras vítreas e cristalinas foram caracterizadas através das técnicas de UV-Vis e Mössbauer.

A Figura 29 apresenta os resultados da técnica de espectroscopia UV-Vis das amostras vítreas contendo Fe₂O₃. Os espectros de UV-Vis mostram que à medida que a quantidade de ferro aumenta, ocorre o surgimento de uma banda de absorção ao redor de 400 cm⁻¹ atribuída aos íons Fe³⁺.⁸² A banda devido aos íons Fe²⁺ está localizada acima de 1000 cm⁻¹ e não foi desta forma caracterizada. Apesar das medidas terem sido realizadas em amostras relativamente finas, não foi possível quantificar a quantidade de íons Fe³⁺ presentes nas amostras devido à elevada absorção ótica das amostras. Entretanto, observa-se que as amostras CMS₂ 7F e CMS₂ 9F apresentam espectros muito semelhantes, indicando que a porcentagem de íons Fe³⁺ nestas amostras estaria muito próxima.

Figura 29 – Espectros de UV-Vis das amostras vítreas CMS₂ contendo Fe₂O₃.

Fonte: Elaborado pelo autor

Com o objetivo de obter informações mais quantitativas da quantidade de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes nas amostras CMS₂ vítreas e cristalizadas contendo Fe_2O_3 , medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas. Os espectros Mössbauer obtidos são apresentados na Figura 30 enquanto a quantidade de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} obtidas a partir da simulação destes espectros é apresentada na Tabela 7. Os resultados obtidos mostram um bom acordo com os dados de UV-VIS, uma vez que, à medida que aumenta a concentração de Fe_2O_3 nas amostras vítreas, a quantidade de íons Fe^{3+} também aumenta enquanto a de íons Fe^{2+} diminui. Os íons Fe^{3+} podem ser atribuídos ao Fe_2O_3 que não foi incorporado na estrutura do vidro de diopsídio enquanto os íons Fe^{2+} estariam inseridos à estrutura do vidro de diopsídio. Esta interpretação baseia-se nos parâmetros de Mössbauer obtidos para o composto diopsídio-hedenbergita mineral,⁸³ que são 1,16 mm/s e 2,15 mm/s para o deslocamento do isômero e o desdobramento quadrupolar, respectivamente.

Os dados de Mössbauer mostram também que a quantidade de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nas amostras vítreas CMS₂ 7F e CMS₂ 9F é similar, ocorrendo assim uma saturação na razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ para adições de Fe_2O_3 acima de 7 mol %. Uma vez que a razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ depende da composição química do vidro e da atmosfera

de fusão,^{22,84} o aumento da quantidade de íons férricos, conforme observado na Tabela 7, deve-se à adição crescente do óxido férrico na formulação.

Figura 30 – Espectros Mössbauer das amostras CMS₂ vítreas contendo Fe₂O₃.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 7 - Resultados das medidas de espectroscopia Mössbauer em relação a fração de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ presentes nas amostras vítreas CMS₂ contendo Fe₂O₃.

Amostra	Fração de íons Fe	
	Fe ²⁺	Fe ³⁺
CMS ₂ 2F	31%	69%
CMS ₂ 4F	27%	73%
CMS ₂ 7F	19%	81%
CMS ₂ 9F	19%	81%

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 31 apresenta o espectro Mössbauer da amostra na forma de placa CMS₂ 9F vítrea e cristalizada e das amostras na forma de cilindro CMS₂ 9F e CMS₂ 4F cristalizadas via tratamento isotérmico na T_p por 3h. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos a partir da simulação destes espectros.

Em relação a amostra na forma de placa CMS₂ 9F vítrea, a quantidade de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ é muito similar ao resultado obtido com a amostra na forma de cilindro CMS₂ 9F vítrea (Tabela 7), ou seja, a quantidade de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ não foi afetada, como esperado, pelo fato da moldagem do vidro ter sido realizada em um molde cilíndrico ou em um molde na forma de uma placa.

Em relação as amostras cristalizadas, independente da composição, observa-se somente a presença de íons Fe³⁺ que estariam distribuídos quase que na mesma proporção em sítios octaédricos (O) e tetraédricos (T), mostrando que neste caso não existe uma dependência aparente com a quantidade de ferro presente nas amostras.

Figura 31 – Espectros Mössbauer das amostras na forma de placa de composição CMS₂ 9F vítrea e cristalizada e das amostras na forma cilíndrica de composição CMS₂ 4F e CMS₂ 9F cristalizadas.

Tabela 8- Resultados da análise dos espectros de Mössbauer das amostras na forma de placa de composição CMS₂ 9F vítrea e cristalizada e das amostras na forma cilíndrica de composição CMS₂ 4F e CMS₂ 9F cristalizadas. T: substituição em sítio tetraédrico e O: substituição em sítio octaédrico.

Amostra	Fração de íons	
	Fe ²⁺	Fe ³⁺
	(%)	
CMS₂ 9F – Vidro placa	22	78
CMS₂ 9F - Cristalizada Placa	0	52 (T) 48 (O)
CMS₂ 9F - Cristalizada Cilindro	0	54 (T) 46 (O)
CMS₂ 4F - Cristalizada Cilindro	0	50 (T) 50 (O)

Fonte: Elaborado pelo autor

4.7. Estudo da cinética de cristalização do vidro CMS₂ 9F

A amostra na forma de placa de composição CMS₂ 9F foi a que apresentou uma maior tendência a cristalização volumétrica segundo a análise dos dados de ATD apresentados anteriormente. Desta forma, decidiu-se que os estudos da cinética de nucleação e cristalização fossem inicialmente concentrados nesta amostra.

4.7.1. Estudo da cinética de cristalização do vidro de composição CMS₂ 9F através do método isotérmico de ATD

A Figura 32a apresenta a variação de temperatura dos picos de cristalização normalizados em função do tempo das curvas de ATD do vidro CMS₂ 9F nas temperaturas entre 760 e 790 °C. Os resultados mostram um único processo de cristalização isotérmica do vidro para a formação da fase diopsídio férrico em função do tempo. Os picos exotérmicos de cristalização da fase diopsídio férrico estão deslocados para menores tempos e se tornam mais estreitos e mais intensos, indicando um aumento progressivo da taxa de cristalização com o aumento da temperatura de tratamento isotérmico. De acordo com a literatura, um aumento da temperatura de cristalização pode tanto aumentar como diminuir a taxa de cristalização.^{53,85} Os pontos experimentais do gráfico da Figura 32b foram calculados pelo método das áreas do pico descrito na parte de materiais e métodos e formam as curvas do tipo sigmoidal da variação da fração cristalizada, α , em função do tempo, t , para as diferentes temperaturas isotérmicas. A fração cristalizada foi calculada através da relação:

$$\alpha = A_t/A,$$

onde (A_t) é a área parcial do pico no instante de tempo t e (A) é a área total do pico, conforme indicado no *inset* da Figura 32a. Os estágios inicial, intermediário e final nestas curvas correspondem, respectivamente, ao início da nucleação, ao aumento e a saturação da nucleação e do crescimento de cristais. Como esperado, o tempo para que a amostra vítrea esteja totalmente cristalizada diminuiu com o aumento da

temperatura de cristalização entre 760 °C e 790 °C.

Figura 32 – a) Picos exotérmicos de cristalização das curvas de ATD de amostras monolíticas na forma de placa submetidas à cristalização isotérmica, mostrando o tempo de cristalização em diferentes temperaturas; b) Gráfico da fração cristalizada (α) versus tempo de transformação isotérmica.

Fonte: Elaborado pelo autor

O gráfico de $\ln [-\ln (1-\alpha)]$ versus $\ln t$ para as isotermas de cristalização de 790, 780, 770 e 760° C é mostrado na Figura 33. De acordo com a literatura, os valores da função $\ln [-\ln (1-\alpha)]$ para ($0 < \alpha < 0,1$) são bastante afetados por pequenas variações nos valores de α .⁸⁶ Uma medida exata da área sob o pico de cristalização no início do processo (Figura 32a) para determinar o valor de α é difícil podendo conduzir a valores incorretos na determinação da fração cristalizada. Na fase final do processo de cristalização ($\alpha = 0,9$), a saturação de sítios de nucleação e os contatos mútuos de cristais também podem levar a um desvio de curvatura no gráfico $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ versus $\ln t$.⁸⁶ A fim de minimizar tais influências, apenas valores que correspondem ao intervalo ($0,1 < \alpha < 0,9$) foram utilizados para determinar os valores de n e k .

Os valores de n e k listados na Tabela 9 foram determinados através de um ajuste por mínimos quadrados dos dados experimentais do intervalo ($0,1 < \alpha < 0,9$) e correspondem, respectivamente, à inclinação e ao intercepto no gráfico da Figura 33a.^{50,51,56,59} Entretanto, o ajuste linear dos pontos relativos à região intermediária das curvas sigmoidais no intervalo $0,3 < \alpha < 0,7$ (Figura 32b), que corresponde à vizinhança do ponto de máximo ΔT dos picos exotérmicos da Figura 32a, fornece um valor médio de 3,2 para o coeficiente de Avrami, conforme mostram a Figura 33b e a Tabela 10. Considerando os valores de n para ambos os intervalos de fração cristalizada, o valor médio do coeficiente de Avrami obtido é próximo a 3, sugerindo que o mecanismo de crescimento de cristais de diopsídio férrico é controlado por interface e que ocorre uma saturação do número de núcleos de cristais durante o processo de cristalização isotérmica do vidro CMS₂ 9F.⁴⁷ Uma vez que o valor de n é aproximadamente constante com o aumento da temperatura, a amostra vítrea CMS₂ 9F apresenta um mecanismo de nucleação no volume, independente da temperatura de cristalização isotérmica.

Figura 33 – a) Gráfico de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ versus $\ln t$ de pontos experimentais selecionados na região do pico de cristalização no intervalo $0,1 < \alpha < 0,9$. b) Gráfico de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ versus $\ln t$ de pontos experimentais selecionados na região do pico de cristalização no intervalo $0,3 < \alpha < 0,7$ (correspondente à vizinhança do ponto de máximo ΔT dos picos de cristalização da Figura 32a). As linhas retas representam o melhor ajuste linear dos dados experimentais.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 9 – Resultados experimentais do expoente de Avrami n e da constante da taxa de cristalização k determinados a partir dos dados de ATD de cristalização isotérmica do vidro CMS₂ 9F. Estes valores são obtidos a partir da forma logarítmica da equação de KJMAY (Equação 15 e Figura 33a).^{50,51,56,59}

Temperatura (°C)	n	$\ln k$ (min ⁻¹)
760	2,5	-10,9
770	2,6	-9,9
780	2,5	-8,1
790	2,3	-6,2

Elaborado pelo autor

Tabela 10 – Resultados experimentais do expoente de Avrami n e da constante da taxa de cristalização k determinados a partir dos dados de ATD de cristalização isotérmica do vidro CMS₂ 9F. Estes valores são obtidos a partir da forma logarítmica da equação de KJMAY (Equação 15 e Figura 33b).^{50,51,56,59}

Temperatura (°C)	n	$\ln k$ (min ⁻¹)
760	3,1	-13,7
770	3,6	-13,6
780	3,2	-10,2
790	3,1	-8,2

Elaborado pelo autor

4.7.2. Estudo da cinética de cristalização da amostra CMS₂ 9F através da caracterização microestrutural por microscopia óptica.

Para determinar os parâmetros da cinética de cristalização da amostra CMS₂ 9F através da análise microestrutural por microscopia ótica, a amostra foi submetida a tratamentos térmicos de duplo e simples estágios. A determinação posterior do número médio de cristais ($\bar{N}_v$), diâmetro máximo dos cristais ($D_{\text{máx}}$) e fração cristalizada (α_v) a partir da análise desta microestrutura em função da temperatura e do tempo permitiu a obtenção do coeficiente de Avrami (n), através do qual será possível determinar o mecanismo de crescimento de cristais nesta amostra e desta forma, realizar uma comparação com os resultados obtidos

através da cristalização isotérmica por ATD.

4.7.2.1. Resultados de cristalização após tratamento térmico em duplo estágio

As micrografias ópticas obtidas no modo reflexão apresentadas nas Figuras 34, 35 e 36 mostram a evolução microestrutural da amostra vítrea de composição CMS₂ 9F submetida a diferentes ciclos de tratamentos térmicos de cristalização de duplo estágio (nucleação e crescimento). Os tratamentos térmicos apresentam como característica um processo de nucleação de cristais numa dada temperatura com a variação do tempo de nucleação, por exemplo, 705 °C/ 15 min (1º tratamento), 705 °C/ 30 min (2º tratamento) etc., e uma única temperatura e tempo de crescimento (770 °C/15 min).

Para todos os tratamentos, a microestrutura das amostras cristalizadas apresenta em comum cristais de diopsídio férrico distribuídos homogeneamente na matriz vítrea. A partir da análise destas micrografias, foi possível observar que o aumento do tempo de nucleação leva a um aumento progressivo da quantidade de cristais no volume da amostra. Como foi utilizada uma mesma condição temperatura/tempo de crescimento dos cristais, observa-se um aumento da fração no volume de cristais de diopsídio férrico de mesmo tamanho.

No entanto, para $T_n = 705\text{ °C}$, os cristais aumentaram ligeiramente de tamanho após 35 e 70 min de nucleação, conforme mostram as micrografias das Figuras 34e e 34f, respectivamente. Na micrografia da Figura 34e observa-se uma maior frequência de contatos entre os cristais. Após 70 minutos de nucleação, a fração cristalizada no volume da amostra ultrapassa 90%, conforme ilustra a micrografia da Figura 34f. Foi observado que tempos de nucleação acima de 70 minutos induzem, como mostra a Figura 34f, a formação de microporosidade (regiões de tonalidade escura), devido à diferença entre as densidades da matriz vítrea e da fase diopsídio. Em relação à morfologia dos cristais, não é possível estabelecer um formato específico uma vez que os mesmos apresentam saliências pontiagudas em diferentes direções. A microestrutura da amostra CMS₂ 9F apresentada nas micrografias da Figura 35 possuem ligeiras diferenças em relação às amostras da Figura 34, em função da menor quantidade de cristais formados para um maior tempo de nucleação (90 min). Estes resultados estão em bom acordo com os resultados apresentados anteriormente sobre a temperatura de máxima

nucleação determinada através dos resultados de ATD que mostraram um máximo em 672 °C para esta amostra. Como foi mantida a condição de crescimento de 770 °C/15 min, não se observou um aumento do tamanho dos cristais até os 45 min de nucleação.

Figura 34 – Micrografias ópticas de reflexão da amostra CMS₂ 9F mostrando a evolução microestrutural no processo de cristalização via tratamento térmico de duplo estágio em função do aumento do tempo de nucleação na temperatura $T_n = 705$ °C, para uma mesma condição de crescimento $T_c = 770$ °C / 15 min: a) 0 min; b) 5 min; c) 15 min; d) 25 min; e) 35 min f) 70 min.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 35 – Micrografias ópticas da amostra CMS₂ 9F mostrando a evolução microestrutural no processo de cristalização do vidro via tratamento térmico de duplo estágio em função do aumento do tempo de nucleação na temperatura de 715 °C, para uma mesma condição de crescimento de cristais de diopsídio a 770 °C/15 min: a) 0 min; b) 15 min; c) 30 min; d) 45 min; e) 60 min e f) 90 min.

Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 36 são apresentadas as micrografias da amostra CMS₂ 9F submetida a uma temperatura de nucleação igual 725 °C/ por 0 min; 15 min; 30 min; 60 min; 90 min e 120 min e a temperatura de crescimento de 770 °C por 15

min. Uma ligeira diminuição na quantidade de cristais e um aumento de seu tamanho é observado em relação às micrografias da Figura 35 devido, respectivamente, à diminuição da taxa de nucleação e ao aumento da taxa de crescimento na temperatura de 725 °C. Neste caso, observa-se a formação de microporosidades após 120 min de tratamento na temperatura de nucleação.

Figura 36 - Micrografias ópticas da amostra CMS₂ 9F mostrando a evolução microestrutural no processo de cristalização do vidro via tratamento térmico de duplo estágio em função do aumento do tempo na nucleação na temperatura de 725 °C (0 min; 15 min; 30 min; 60 min; 90 min e 120 min) para uma mesma condição de crescimento de cristais de dióxido férrico a 770 °C por 15 min.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.7.2.1.1. Parâmetros da cinética de cristalização determinados a partir do tratamento térmico de duplo estágio

As micrografias ópticas do vidro CMS₂ 9F apresentadas nas Figuras 34, 35 e 36, mostrando cristais de diopsídio foram utilizadas nas análises de imagens para a determinação do número médio de cristais ($\bar{N}_v$) e do diâmetro máximo dos cristais ($D_{\text{máx}}$) para as várias condições de temperatura e tempo de tratamento isotérmico de duplo estágio das amostras vítreas. Um exemplo de como foi realizada a análise quantitativa das micrografias é apresentado no APÊNDICE B.

A Figura 37 apresenta os gráficos de $\bar{N}_v = N_s/D_{\text{méd}}$ (número de cristais no volume) onde N_s é o número de cristais presentes na imagem da micrografia e $D_{\text{méd}}$ é o tamanho médio destes cristais, $D_{\text{máx}}$ é o tamanho máximo dos cristais para determinadas condições de temperatura e tempo de tratamento isotérmico. Estas variáveis foram obtidas a partir das amostras submetidas a um tratamento térmico de duplo estágio nas temperaturas de nucleação de 705 °C, 715 °C e 725 °C em períodos de tempo de 5, 15, 25, 30, 35 e 45 min e na temperatura de crescimento de cristais de 770 °C por 15 min.

Como mostra a Figura 37a, o número de cristais no volume (N_v) aumentou e o diâmetro máximo dos cristais ($D_{\text{máx}}$) se manteve praticamente constante (Figura 37b) com o aumento do tempo de nucleação na mesma temperatura e tempo de crescimento. Na Figura 37a observa-se também que a maior taxa de nucleação ocorreu na menor temperatura de nucleação de 705 °C por estar mais próxima da temperatura de máxima taxa de nucleação ~ 672 °C. As taxas de nucleação, I , que foram obtidas a partir do ajuste linear dos pontos experimentais para as

temperaturas 705 °C, 715 °C e 725 °C apresentada na figura 37a apresentou os respectivos valores de 1,9, 0,8 e 0,4 ($\times 10^6 \text{ mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$). Conforme mostram as micrografias da Figura 36, o efeito da maior quantidade de núcleos é o aumento mais pronunciado da fração cristalizada (α_v) com o tempo na temperatura de 705 °C, significando que a cristalização total da amostra nesta temperatura ocorre em um menor tempo.

Figura 37 – Gráficos dos resultados da análise de imagens de micrografias ópticas de amostras obtidas pelo tratamento térmico de **duplo estágio** do vidro CMS₂ 9F, mostrando os parâmetros de cristalização calculados para os tratamentos isotérmicos de nucleação nas temperaturas de 705 °C, 715 °C e 725 °C e de crescimento de cristais (2º estágio) na temperatura de 770 °C/15 min.: (a) número de cristais por unidade de volume (N_v) e (b) diâmetro máximo dos cristais ($D_{\text{máx}}$).

Fonte: Elaborado pelo autor

4.7.2.2. Resultados de cristalização após tratamento térmico em um único estágio

A evolução microestrutural da amostra vítrea CMS₂ 9F submetida a

diferentes ciclos de tratamento térmico de cristalização de um único estágio é apresentada nas micrografias das Figuras 38, 39 e 40. A característica comum destas microestruturas é, como esperado, apresentar um aumento gradual da quantidade de cristais de diopsídio e, portanto, um aumento da fração cristalizada (α) com o aumento do tempo de cristalização. Além disso, em comparação com as microestruturas das amostras cristalizadas a partir dos ciclos de duplo estágio, o tamanho ($D_{\text{méd}}$) dos cristais de diopsídio férrico obtidos em um simples estágio de aquecimento varia de aproximadamente 1 a 5 μm com o aumento do tempo de tratamento térmico de até 22,5 h. Estes resultados mostram a viabilidade de se estudar a cinética de nucleação e crescimento de cristais utilizando o procedimento de simples estágio de aquecimento, enquanto não houver contatos mútuos entre os cristais.

Os resultados de tratamento térmico de cristalização de único estágio mostram que é possível estudar a obtenção de vitrocerâmicas da composição CMS_2 9F com a máxima razão entre a fração cristalizada e o diâmetro médio dos cristais ($\alpha/D_{\text{méd}}$), tendo em vista o limite máximo de $\alpha/D_{\text{méd}}$ para o qual se obtém uma nanoestrutura livre de poros.

Figura 38 – Micrografias ópticas da amostra CMS_2 9F mostrando a evolução microestrutural no processo de cristalização do vidro via tratamento térmico em um único estágio em função do aumento do tempo de tratamento térmico de nucleação e crescimento de cristais de diopsídio na temperatura de 705 °C: a) 15 h; b) 18,75 h; c) 22,5 h e d) 30 h.

continua

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 39 – Micrografias da amostra CMS₂ 9F mostrando a evolução microestrutural no processo de cristalização do vidro via tratamento térmico em um único estágio em função do aumento do tempo de de tratamento térmico de nucleação e crescimento de cristais de dióxido de silício na temperatura de 715 °C: a) 7,5 h; b) 11,25 h; c) 15 h; d) 22,5 h e e) 30 h.

continua

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 40 – Micrografias da amostra CMS₂ 9F mostrando a evolução microestrutural no processo de cristalização do vidro via tratamento térmico de simples estágio em função do aumento do tempo de de tratamento térmico de nucleação e crescimento de cristais de diopsídio na temperatura de 725 °C: a) 3,75 hs; b) 7,5 hs; c) 11,25 hs e d) 22,5 hs.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.7.2.2.1. Parâmetros da cinética de cristalização determinados a partir do tratamento térmico de simples estágio

As micrografias ópticas do vidro CMS₂ 9F apresentadas nas Figuras 38, 39 e 40, mostrando cristais de diopsídio foram utilizadas nas análises de imagens para a determinação do número médio de cristais ($\bar{N}_v$), diâmetro máximo dos cristais ($D_{\text{máx}}$) e fração cristalizada (α_v) para as várias condições de temperatura e tempo de tratamento isotérmico de simples estágio das amostras vítreas; $\alpha_v = A_c/A$ é a fração em volume de cristais de diopsídio, onde A_c é a área total cristalizada (μm^2) correspondente à soma da área de todos os cristais presentes na imagem da micrografia e A é a área total da imagem (μm^2). Um exemplo de como foi realizada a análise quantitativa das micrografias é apresentado no APÊNDICE C.

A Figura 41 mostra o gráfico de α_v obtido a partir da análise das imagens de amostras submetidas a tratamentos térmicos de simples estágio nas temperaturas de nucleação de 705 °C e 715 °C em períodos de tempo de 7,5; 11,25; 18,75; 22,5 e 30 h. O efeito da uma maior taxa de crescimento de cristais se sobrepõe ao efeito da maior quantidade de núcleos uma vez que o aumento mais pronunciado de α_v com o tempo ocorreu na temperatura de 715 °C. Como pode ser observado neste gráfico, os pontos experimentais (α , t) para as temperaturas de 705 °C e 715 °C não coincidem com as curvas calculadas pela equação de KJMA utilizando os valores de I e U obtidos por análise micrográfica quantitativa, correspondendo ao caso mais simples descrito pela equação 12: $i)$ I e U constantes durante a transformação (curvas sigmoidais simbolizadas com linha contínua à esquerda dos pontos experimentais). Portanto, o mecanismo de cristalização isotérmica do vidro CMS₂ 9F é descrito pelo caso mais geral da Equação 11, onde I e U são dependentes do tempo^{34,87} e podem variar ao longo do processo de cristalização isotérmica. As causas prováveis para o desvio da cinética de cristalização de KJMA das condições extremas de pura nucleação contínua ou pura saturação de sítios de nucleação podem ser o crescimento dependente do tamanho, nucleação transiente, crescimento anisotrópico ou mistura de mecanismos de nucleação.⁸⁸

Figura 41 - Resultados da análise de imagens de micrografias ópticas de amostras obtidas via tratamento térmico de um único estágio do vidro CMS₂ 9F. (temperaturas de nucleação e crescimento de cristais: 705 °C e 715 °C; fração em volume da fase cristalina (α_v)).

- 705 °C pontos experimentais de (α , t) obtidos por análise microestrutural quantitativa
- curva calculada pela equação $\alpha=1-\exp(-Kt^4)$ ($I, U = ctes$) $K = gIU^3/4$ 705 °C
- 715 °C pontos experimentais de (α , t) obtidos por análise microestrutural quantitativa
- curva calculada pela equação $\alpha=1-\exp(-Kt^4)$ ($I, U = ctes$) $K = gIU^3/4$ 715 °C

Fonte: Elaborado pelo autor

5. CONCLUSÕES

Os vidros de diopsídio contendo 2, 4 e 7 mol % de TiO_2 e 2, 3 mol % de ZrO_2 não exibiram um mecanismo de cristalização volumétrica, conforme resultados preliminares de análise térmica diferencial. A adição de óxido de ferro acima de 7 mol % mostrou ser efetiva em promover a nucleação no volume das amostras do vidro CMS_2 . Os cristais formados correspondem a fase cristalina de diopsídio com átomos de ferro inseridos em sua rede, podendo substituir o Si e o Mg. Foi possível acompanhar a evolução do processo de cristalização isotérmica da amostra CMS_2 9F em função do aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico. A microestrutura da amostra obtida a partir do tratamento térmico em um único estágio na temperatura de 705 °C é mais refinada em comparação à de amostras tratadas em maiores temperaturas ou a partir de tratamentos térmicos de duplo estágio, por apresentar uma maior quantidade de cristais e cristais de menor tamanho ($\bar{D} \cong 1,3$ μm). Este resultado indica que a vitrocerâmica de composição CMS_2 9F pode apresentar cristais nanométricos se o recozimento em um único estágio for realizado na região de temperatura de máxima taxa de nucleação ~675 °C por um longo período de duração.

Uma análise do processo de cristalização através de avaliação microestrutural e da teoria de KJMA mostrou que a cristalização do vidro CMS_2 9F ocorre de acordo com um mecanismo de cristalização volumétrico (interno), que é o primeiro passo necessário para o desenvolvimento de vitrocerâmicas que possam ser obtidas através de um processo de cristalização controlada.

A análise realizada a partir da equação de KJMA sobre mecanismo de crescimento de cristais durante processo de cristalização isotérmica mostrou que o crescimento dos cristais de diopsídio férrico é controlado por interface. Estes cristais tridimensionais exibem uma morfologia quase esférica com saliências pontiagudas e a sua quantidade aumenta durante o processo de cristalização isotérmica. Como a princípio o vidro CMS_2 9F não exibiu imiscibilidade após o resfriamento ou tratamentos térmicos, não foram observadas partículas do

catalisador no centro dos cristais de diopsídio das amostras cristalizadas, não foi detectada 2ª fase por DRX e sua T_{gr} foi inferior a 0,6 ($T_{gr} \cong 0,54$), é possível que a cristalização tenha ocorrido a partir de um mecanismo de nucleação homogênea.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A realização de estudos microscopia óptica e eletrônica de transmissão é imprescindível para a confirmação do mecanismo de nucleação homogênea ou heterogênea dos vidros CMS₂ 7F e 9F.²³

Os resultados desta tese mostraram a viabilidade de obtenção de vitrocerâmicas de diopsídio pelo processo de cristalização volumétrica de vidros CMS₂ contendo adições acima de 7 % mol. A determinação da microdureza, do coeficiente de expansão térmica e a caracterização das propriedades mecânicas de resistência a ruptura por flexão e resistência ao desgaste das amostras vitrocerâmicas são caracterizações necessárias para verificar as possíveis aplicações das vitrocerâmicas obtidas.

Além disso, a vitrocerâmica de diopsídio dopada com ferro obtida neste trabalho possui maior teor em ferro em comparação a outros materiais cerâmicos. Por essa razão, sugere-se a realização de estudos abordando a correlação entre microestrutura e propriedades ferromagnéticas para diferentes aplicações.^{8,17,37}

Finalmente, novos experimentos envolvendo a adição de TiO₂ acima do valor já testado de 7 mol% deverão também ser realizados uma vez que desta forma seria possível obter uma amostra vitrocerâmica transparente.

REFERÊNCIAS

1. ZANOTTO, E. D. A bright future for glass-ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, v. 89, n. 8, p. 19-27, 2010.
2. KARPUKHINA, N., HILL, R. G., LAW, R. V. Crystallization in oxide glasses – a tutorial review. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 2174-2186, 2014.
3. HÖLAND, W., BEALL, G. H. **Glass-ceramic technology**, 2nd ed., Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 414 p.
4. MORIMOTO, N. Nomenclature of Pyroxenes. **Mineralogical Magazine**, v. 52, p. 535-550, 1988.
5. BALDI, G., GENERALI, E., LEONELLI, C., MANFREDINI, T., PELLACANI, G. C., SILIGARDIC, C. Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application. **Journal of Materials Science**, v. 30, pp. 3251-3255, 1995.
6. TORRES, F. J., ALARCÓN, J. Pyroxene-based glass-ceramics as glazes for floor tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 20, pp. 765-773, 2000.
7. GAJEK, M., PARTYKA, J. Frits within a CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ System for Glass-Ceramic Glazes: a Comparison of Laboratory and Industrial Applications. **International Ceramic Review**, v. 5, pp. 283-285, 2012.
8. MIN'KO, N. I., KOVAL'CHENKO, N. A. Electrical and magnetic characteristics of iron-containing glass in crystallization. **Steklo i Keramika**, Moscou, v. 59, n. 9-10, 296-298, 2002.
9. KARAMANOV, A. Granite like materials from hazardous wastes obtained by sintercrystallisation of glass frits. **Advances in Applied Ceramics**. London, v. 108, n. 1, pp. 14-21, 2009.
10. BAOWEI, L., YONGSHENG, D., XUEFENG, Z., XIAOLIN, J., MING, Z., HUA, C. Effects of Iron Oxide on the Crystallization Kinetics of Baiyunebo Tailing Glass-Ceramics. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 72, n. 2, pp. 119-123, 2013.
11. MANANKOV, A. V., VLADIMIROV, V. M., STRAKHOV, B. S. Mechanism of Structural Organization and Model of Nonequilibrium Crystallization of Glasses (Review). **Steklo i Keramika**, Moscou, v. 72, Nos. 1-2, pp. 3-9, 2015.

12. YE, C., HE, F., SHU, H., QI, H., ZHANG, Q., SONG, P., XIE, J. Preparation and properties of sintered glass–ceramics containing Au–Cu tailing waste. **Materials and Design**, v. 86, pp. 782-787, 2015.
13. YU, Q., YAN, C., DENG, Y., FENG, Y., LIU, D., YANG, B. Effect of Fe_2O_3 on non-isothermal crystallization of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, pp. 2279-2284, 2015.
14. TULYAGANOV, D. U., REDDY, A. A., KHARTON, V. V., FERREIRA, J. M. F. Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications - A brief review. **Journal of Power Sources**, v. 242, pp. 486-502, 2013.
15. EOH, Y. J., KIM, E. S. Effect of heat-treatment on the dielectric properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ glass-ceramics with $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 53, 08NB01, 2014.
16. FENG, K., CHOU, C., CHU, L., CHEN, H. Zirconia nucleating agent on microstructural and electrical properties of a $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ diopside glass–ceramic for microwave dielectrics. **Materials Research Bulletin**, V. 47, p. 2851- 2855, 2012.
17. GOEL, A., SHAABAN, E. R., OLIVEIRA, J. B., SÁ, M. A., PASCUAL, M. J., FERREIRA, J. M. F. Sintering behavior and devitrification kinetics of iron containing clinopyroxene based magnetic glass-ceramic. **Solid State Ionics**, v. 186, p. 59-68, 2011.
18. NONAMI, T., TSUTSUMI, S. Press-formable $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$ glass as biomaterial. **Journal of Biomedical Materials Research**, vol. 50, p. 8-15, 2000.
19. KAPOOR, S., GOEL, A., PASCUAL, M. J., FERREIRA, J. M. F. Alkali-free bioactive diopside-tricalcium phosphate glass-ceramics for scaffold fabrication: Sintering and crystallization behaviours. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, pp. 81–89, 2016.
20. ROGERS, P. S. The initiation of crystal growth in glasses. **Mineralogical Magazine**, v. 37, n. 291, pp. 741-758, 1970.
21. COLOMBRINI, R., ZANOTTO, E. D., CRAIEVICH, A. F. Vitrocerâmicos a partir de matérias primas naturais. **Cerâmica**, São Paulo, v. 27, n. 138, p. 213-218, 1981.
22. SALMAN, S. M., SALAMA, S. N. Pyroxene Solid Solutions Crystallized from $\text{CaO-MgO}(\text{Li}_2\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2$ Glasses. **Ceramics International**, vol. 12, pp. 221-228, 1986.
23. YANG, X. Y., CABLE, M. A transmission electron microscopy study of phase separation and crystal nucleation in glasses containing Fe_2O_3 or P_2O_5 and Fe_2O_3 . **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, pp. 429-431, 1998.
24. ALIZADEH, P., MARGHUSSIAN, V. K. The effect of compositional changes on the crystallization behaviour and mechanical properties of diopside-wollastonite

glass-ceramics in the $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO (Na}_2\text{O)}$ system. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 20, pp. 765-773, 2000.

25. BOBKOVA, N. M., BARANTSEVA, S. E., KONONOVICH, V. M. Synthesis of wear-resistant ceramics. **Steklo i Keramika**, Moscou, v. 59, Nos. 11-12, p. 371-373, 2002.

26. REZVANI, M., MARGHUSSIAN, V. K., YEKTA, B. E. Crystal Nucleation and Growth Rates, Time-Temperature-Transformation Diagram, and Mechanical Properties of a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-(R}_2\text{O)}$ Glass in the Presence of Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , and TiO_2 Nucleants. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 8, n. 1, pp. 152-162, 2011.

27. FAN, W., LIU, B., YANG, J., ZHANG, S. The influence of Na_2O on the fast diffusion layer around diopside crystals. **RSC Advances**, v. 7, pp. 9417-9422, 2017.

28. GUO, X., CAI, X., SONG, J., YANG, G., YANG, H. Crystallization and microstructure of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics containing complex nucleation agents. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 405, p. 63-67, 2014.

29. ZARZYCKI, J. Special Methods of Obtaining Glasses and Amorphous Materials. In: ZARZYCKI, J. (Ed.) **Glasses and the vitreous state**. Cambridge University Press: Cambridge, 1991, 505 p.

30. VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**, 1st ed., San Diego: Academic Press, 1994, 570 p.

31. SCHERER, G. W. Glass Formation and Relaxation. In: ZARZYCKI, J. (Ed.) **Glasses and the vitreous state**. Cambridge University Press: Cambridge, 1991, 505 p.

32. ZANOTTO, E. D., MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, pp. 490-495, 2017.

33. GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, p. 158-164, 1996.

34. FOKIN, V. M., ZANOTTO, E. D., YURITSYN, N. S., SCHMELZER, J. W. P. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, pp. 2681-2714, 2006.

35. MASTELARO, V. R., ZANOTTO, E. D., LEQUEUX, N., CORTÈZ, R. Relationship between short-range order and ease of nucleation in $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, CaSiO_3 and PbSiO_3 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 262, p. 191-199, 2000.

36. ZANOTTO, E. D., TSUSHIDA, J. E., SCHNEIDER, J. F., ECKERT, H. Thirty-year quest for structure-nucleation relationships in oxide glasses. **International Materials Reviews**, v. 60, n. 7, pp. 376-391, 2015.

37. YASUMORI, A. Preparation of functional glasses and glass ceramics using stable immiscibility. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 121, n. 6, pp. 471-479, 2013.
38. GUTZOW, I. S., SCHMELZER, J. W. P. **The Vitreous State**. Heidelberg, BW: Springer-Verlag, 2013. 553 p.
39. McMILLAN, P. W. Glass-Ceramics. In: ROBERTS, J. P., POPPER, P. (Ed.). **Non-metallic solids**: a series of monographs. London: Academic Press, 1964, Cap. 2, p. 4
40. STRNAD, Z. **Glass-Ceramic Materials**: Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses. In: Glass Science and Technology, v. 8, New York: Elsevier, 1986, 268 p.
41. THAKUR, R. L., THIAGARAJAN, S. Studies in Catalyzed Crystallization of Glasses: A DTA Method. **Glass and Ceramic Bulletin**, Calcutta, v. 13, n. 2, 1966.
42. THAKUR, R. L. Determining the Suitability of Nucleating Agents for Glass-Ceramics. In: HENCH, L. L.; FREIMAN, S. W. (Ed.). **Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses**, Symposium of the Glass Division of the American Ceramic Society, April 26-28, 1971, Columbus: The American Ceramic Society, Inc., 1971, pp. 166-172. Special Publication No. 5.
43. ZANOTTO, E. D. Isothermal and adiabatic nucleation in glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 89, pp. 361-370, 1987.
44. ZANOTTO, E. D., MÜLLER, E. A simple method to predict the nucleation mechanism in glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 130, pp. 220-221, 1991.
45. FOKIN, V. M., ZANOTTO, E. D. Surface and volume nucleation and growth in TiO₂-cordierite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 246, pp. 115-127, 1999.
46. KELTON, K. F., GREER, A. L. **Nucleation in Condensed Matter Applications in Materials and Biology**, v. 15, [Oxford]: Pergamon, 2010. 756 p.
47. CHRISTIAN, J. W. **The Theory of Transformations in Metals and Alloys**, 3rd ed., ed J. W. Christian, [Oxford]: Pergamon, 2002. 1113 p.
48. MÁLEK, J., SHÁNELOVÁ, J. **Crystallization Kinetics in Amorphous and Glassy Materials**. In: Thermal analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials, Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry, v. 9, c. 14, pp 291-324, 2013.
49. KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, n. 4, pp. 217-221, 1956.

50. BANSAL, N. P., DOREMUS, R. H., BRUCE, A. J., MOYNIHAN, C. T. Kinetics of Crystallization of $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$ Glass by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 4, pp. 233-238, 1983.
51. CHOI, H. W., RIM, Y. H., YANG, Y. S. Isothermal Crystallization Kinetics of Lithium-tantalate Glass: Nanocrystal Prepared by Glass Phase. **Journal of the Korean Physical Society**. V. 63, n. 12, pp. 2376-2380, 2013.
52. PIETRZAK, T. K., WASIUCIONEK, M., NOWIŃSKI, J. L., GARBARCZYK, J. E. Isothermal nanocrystallization of vanadate-phosphate glasses. **Solid State Ionics**, v. 251, pp. 78-82, 2013.
53. CHOI, H. W., KIM, Y. H., RIM, Y. H., YANG, Y. S. Crystallization kinetics of lithium niobate glass: determination of the Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov parameters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, pp. 9940-9946, 2013.
54. SHANMUGAVELU, B., RAVI KANTH KUMAR, V. V. Crystallization Kinetics and Phase Transformation of Bismuth Zinc Borate Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 9, pp. 2891-2898, 2012.
55. DEB, B., GHOSH, A. Kinetics of crystallization in selenium molybdate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 385, pp. 30-33, 2014.
56. LILENSTEN, L., FU, Q., WHEATON, B. R., CREDLE, A. J., STEWART, R. L., KOHLI, J. T. Kinetic study on lithium-aluminosilicate (LAS) glass-ceramics containing MgO and ZnO. **Ceramics International**, vol. 40, pp. 11657–11661, 2014.
57. RODRIGUES, A. M., MERCURY, J. M. R., LEAL, V. S., CABRAL, A.A. Isothermal and non-isothermal crystallization of a fresnoite glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 362, pp. 114-119, 2013.
58. RUSS, J. C., DEHOFF, R. T. **Practical Stereology**, 2nd Ed., New York: Springer Science + Business Media, 2000, 381 p.
59. DONALD, I. W. The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC. **Journal of Materials Science**, v. 30, pp. 904-905, 1995.
60. DONALD, I. W., METCALFE, B. L., GERRARD, L. A., FONG, S. K. The influence of Ta_2O_5 additions on the thermal properties and crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, pp. 301-310, 2008.
61. MONTEDO, O. R. K., HOTZA, D., OLIVEIRA, A. P. N., MESZAROS, R., TRAVITZKY, N., GREIL, P. Crystallization Kinetics of a β -Spodumene-Based Glass Ceramic. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2012, article ID 525428, 8 p.
62. ANDREOLA, F., BARBIERI, L., LANCELLOTTI, I., MARTÍN, M. I., RINCÒN, J. MA., ROMERO, M. Thermal approach to evaluate the sintering–crystallization ability

in a nepheline–forsterite-based glass-ceramics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, pp. 241-248, 2016.

63. MAROTTA, A.; BURI, A.; BRANDA, F. Nucleation in Glass and Differential Thermal Analysis. **Journal of Materials Science**, v. 16, p. 341-344, 1981.

64. ALLIX, M. Elaboration and control of glass-ceramic microstructures. In: NEUVILLE, D. R., CORMIER, L., CAURANT, D., MONTAGNE, L. **From glass to crystal: nucleation, growth and phase separation: from research to applications**. First Edition. Les Ulis: EDP Sciences AS, 2017. Cap. 6, p. 185-200. chemistry/materials. ISBN 978-2-7598-1783-2.

65. GASKELL, P. H. Models for the Structure of Amorphous Solids. In: ZARZYCKI, J. (Ed.) **Glasses and the vitreous state**. Cambridge University Press: Cambridge, 1991, 505 p.

66. SCHNEIDER, J., MASTELARO, V. R., PANEPUCCI H., ZANOTTO E. D. ^{29}Si MAS-NMR studies of Q^n structural units in metasilicate glasses and their nucleating ability. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, pp. 8-18, 2000.

67. JUNG, I., DECTEROV, S. A., PELTON, A. D. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO-MgO-SiO_2 system. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 25, pp. 313–333, 2005.

68. REDHAMMER, G. J. Mössbauer spectroscopy and Rietveld refinement on synthetic ferri-Tschermak's molecule $\text{CaFe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}\text{Si})\text{O}_6$ substituted diopside. **European Journal of Mineralogy**, vol. 10, pp. 439-452, 1998.

69. DE GRAEF, M., MCHENRY, M. **The structure of Materials**. Cambridge University Press. 2a Ed., 2012. Disponível em: <http://som.web.cmu.edu/frames2.html>

70. ZANOTTO, E. D. Surface nucleation in a diopside glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 130, p. 217-219, 1991.

71. GOEL, A., FERRARI, A. M., KANSAL, I., PASCUAL, M. J., BARBIERI, L., BONDIOLI, F., LANCELLOTTI, I., RIBEIRO, M. J., FERREIRA, J. M. F. Sintering and crystallization behavior of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-NaFeSi}_2\text{O}_6$ based glass-ceramic. **Journal of Applied Physics**, v. 106, 093502/1-7, 2009.

72. SIEGRIST, T. Crystallographica – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, n. 3, pp. 418-419, 1997.

73. RASBAND, W. **ImageJ Image Processing and Analysis in Java**. Bethesda: National Institutes of Health, 2010. Disponível em URL: <https://imagej.nih.gov/ij/>.

74. BARBIERI, L., CORRADI, A., LANCELLOTTI, I., OLIVEIRA, A. P. N., ALARCON, O. E. Nucleation and Crystal Growth of a $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass with Added Steel Fly Ash. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85 (3), pp. 70-74, 2002.

75. KURYAEVA, R. G. The State of Magnesium in Silicate Glasses and Melts, **Glass Physics and Chemistry**, Vol. 35, N. 4, pp. 378-383, 2009.
76. CASASOLA, R., PÉREZ, J. M., ROMERO, M. Effect of fluorine content on glass stability and the crystallisation mechanism for glasses in the $\text{SiO}_2\text{--CaO--K}_2\text{O--F}$ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 378, pp. 25-33, 2013.
77. BOULAY, E., RAGOEN, C., IDRISSE, H., SCHRYVERS, D., GODET, S. Influence of amorphous phase separation on the crystallization behavior of glass-ceramics in the $\text{BaO--TiO}_2\text{--SiO}_2$ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 384, pp. 61-72, 2014.
78. GUPTA, P. K., CASSAR, D., ZANOTTO, E. D. On the variation of the maximum crystal nucleation rate temperature with glass transition temperature. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 442, pp. 34-39, 2016.
79. HILL, Tina R, KONISHI, Hiromi, XU, Huifang. Natural occurrence of keatite precipitates in UHP clinopyroxene from the Kokchetav Massif: A TEM investigation." **The American Mineralogist**, v. 98, pp. 187-196, 2013.
80. HUCKENHOLZ, H. G., FRANK SCHAIRER, J., YODER JR., H. S. Synthesis and stability of ferri-diopside. **Mineralogical Society of America**, Special Paper 2, pp. 163-177, 1969.
81. PRESNALL, D. C. The join forsterite - diopside - iron oxide and its bearing on the crystallization of basaltic and ultramafic magmas. **American Journal of Science**. v. 264, pp. 753-809, 1966.
82. NAYAK, M. T., DESA, J. A. D., BABU, P. D. Magnetic and spectroscopic studies of an iron lithium calcium silicate glass and ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 484, pp. 1-7, 2018.
83. BANCROFT, G. M., MADDOCK, A. G., BURNS, R. G. Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy – I. Iron silicates of known crystal structure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 31, pp. 2219-2246, 1967.
84. KARAMANOV, A., PELINO, M. Crystallization phenomena in iron-rich glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 281, pp.139-151, 2001.
85. SEO, M. D., CHI, C. B., BAEK, J. Y., CHO, J. W., KIM, S. H. Kinetics of Isothermal Melt Crystallization in $\text{CaO - SiO}_2 - \text{CaF}_2$ - Based Mold Fluxes. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46B, pp. 2374-2383, 2015.
86. CHENG, K. Determining crystallization kinetic parameters of $\text{Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass from derivative differential thermal analysis curves. **Materials Science and Engineering B**, v. 60, pp 194–199, 1999.
87. ZANOTTO, E. D., GALHARDI, A. Experimental test of the general theory of transformation kinetics: homogeneous nucleation in a $\text{Na}_2\text{O.2CaO.3SiO}_2$ glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 104, pp. 73-80, 1988.

88. LIU, F., YANG, G. Effects of anisotropic growth on the deviations from Johnson–Mehl–Avrami kinetics. **Acta Materialia**, v. 55, pp. 1629-1639, 2007.

APÊNDICE A

Curvas de ATD de amostras monolíticas de vidros CMS₂ contendo Fe₂O₃ para determinação das temperaturas de máxima taxa de nucleação T_{Nmáx}: a) CMS₂ 2F, b) CMS₂ 4F, c) CMS₂ 7F e d) CMS₂ 9F.

Fonte: elaborado pelo autor

APÊNDICE B

Exemplo de micrografia óptica utilizada na análise de imagens com auxílio do software ImageJ e planilhas Excel para o cálculo dos parâmetros N_v , $D_{\text{máx}}$ e α_v das amostras cristalizadas de composição CMS₂ 9F obtidas via tratamento térmico de duplo estágio.

	A	D Feret
1	11,1	5,1
2	6,5	4,4
3	12,1	6,3
4	3,1	2,8
5	20,1	6,7
6	14,7	6,8
.	.	.

.	.	.
.	.	.
344	7	4,7
345	3,6	4,5
346	0,1	0,4
Ac = 3187,2	10,5	Dmáx
	4,4301	Dméd

$$A = \text{Área total da foto 1 } (\mu\text{m}^2) = 22.620,00$$

$$N_s = 346 / 22620 \text{ (cristais}/\mu\text{m}^2) = 0,015296198$$

$$A_c = \text{área total cristalizada} = 3187,2$$

$$\alpha_v = A_c / A = 0,140901857$$

$$N_v = N_s / d \text{ méd (cristais}/\mu\text{m}^3) = 0,003452821$$

$$N_v = N_s / d \text{ méd (cristais}/\text{mm}^3) = 3452821,325$$

APÊNDICE C

Exemplo de micrografia óptica utilizada na análise de imagens com auxílio do software ImageJ e planilha Excel para o cálculo dos parâmetros N_v , $D_{máx}$ e α_v das amostras cristalizadas de composição CMS₂ 9F obtidas via tratamento térmico em um único estágio.

	A	D Feret
1	2,2	3,1
2	1	2,1
3	0,2	1
4	1	2,1
5	2,2	3,1
.	.	.
.	.	.

510	1	2,1
511	2,2	3,1
512	1	2,1
513	1	2,1
514	2,2	3,1
Ac = 777	7	Dmáx
	2,9226	Dméd

$$A = \text{Área total da foto 1 } (\mu\text{m}^2) = 90.480,00$$

$$Ns = 514 / 90480 \text{ (cristais}/\mu\text{m}^2) = 0,005681$$

$$Ac = \text{área total cristalizada} = 777$$

$$\alpha_v = Ac / A = 0,008588$$

$$Nv = Ns / d \text{ méd (cristais}/\mu\text{m}^3) = 0,001944$$

$$Nv = Ns / d \text{ méd (cristais}/\text{mm}^3) = 1943775$$