UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

GUILHERME DA SILVA MACENA

Cinética de cristalização não-estequiométrica de vidros no sistema
 $\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}.3\text{CaO}.6\text{SiO}_2$

São Carlos

2019

GUILHERME DA SILVA MACENA

Cinética de cristalização não-estequiométrica de vidros no sistema

VERSÃO CORRIGIDA

(Original encontra-se na unidade que aloja o Programa de Pós-graduação)

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira

São Carlos

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO 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(a) autor(a).

M141c Macena, Guilherme da Silva
Cinética de cristalização não-estequiométrica de
vidros no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ /
Guilherme da Silva Macena; orientador Eduardo Bellini
Ferreira. São Carlos, 2019.

Dissertação (Mestrado) - 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, 2019.

1. Vidro. 2. Cristalização. 3. Nucleação. 4.
Crescimento. 5. Não-estequiométrica. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **GUILHERME DA SILVA MACENA**.

Título da dissertação: "Cinética de cristalização não-estequiométrica de vidros no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ".

Data da defesa: 11/02/2019.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Eduardo Bellini Ferreira**
(Orientador)

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Edgar Dutra Zanotto**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Dr. **Daniel Roberto Cassar**
(Pós-Doutorando/FAPESP)

Aprovado

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

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

DEDICATÓRIA

*A minha família e amigos pelo
apoio incondicional durante toda
minha jornada.*

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Vladimir Mikhailovich Fokin, que muito me ensinou e contribuiu para meu crescimento científico durante os dois últimos anos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira que foi de imensa importância para meu crescimento profissional, científico e pessoal, me acompanhando desde o primeiro ano de minha graduação.

A minha família que sempre serviu como alicerce para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos meus companheiros Lucas, Carolina, Katherine, Renan, Letícia, Verônica e Felipe que estiveram comigo em todos os momentos de dificuldade e de felicidade durante os últimos anos.

Aos meus colegas de laboratório Roger, Maria, Raúl, Johnata, Arthur e Letícia pelo apoio.

Aos funcionários e docentes do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (SMM-EESC/USP).

Ao CNPq pelo fomento do atual projeto de mestrado pelo projeto (Nº do processo 130394/2017-3).

Ao LaMaV e CeRTEV (FAPESP, CEPID Nº do processo:2013/07793-6).

RESUMO

MACENA, G. S. **Cinética de cristalização não-estequiométrica de vidros no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$** , 2019. 113 pg. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

O sistema soda-cal-sílica se destaca na ciência e tecnologia de vidros, pois encontra enorme gama de aplicações, desde os tradicionais vidros de janela até biomateriais. Mesmo assim, a cinética de transformação de fases e em particular a cinética de cristalização de vidros não é bem conhecida em diversas regiões de composições nesse sistema clássico, dentre elas a do binário combeíta-devitrita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$). Neste trabalho, a cinética de cristalização de vidros de várias composições no sistema combeíta-devitrita foi investigada por técnicas de microscopia ótica. A partir da determinação experimental das taxas de nucleação e crescimento, e do time-lag para nucleação, as energias interfaciais sólido-líquido super-resfriado para núcleos de tamanho crítico foram estimadas, assim como as difusividades para cada vidro. As temperaturas de transição vítrea, do início (onset) do pico de cristalização, *liquidus* e de transformação polimórfica da combeíta foram determinadas por Calorimetria Exploratória Diferencial em função da composição do vidro matriz. A taxa de nucleação da combeíta (fase cristalina primária) foi estimada em função da temperatura pelo “método do desenvolvimento” ou método de Tamman, em que primeiro realiza-se um tratamento térmico de nucleação de cristais e depois um tratamento para o crescimento dos mesmos até um tamanho mensurável ao microscópio óptico, para vidros de composições 100, 75 e 66,7 % em mol de combeíta. Observou-se um decréscimo da taxa de nucleação com a variação da composição, à medida que a mesma se distancia da combeíta estequiométrica e aproxima-se da composição eutética, devido a mudanças termodinâmicas e cinéticas, tais como o aumento da energia interfacial sólido-vidro e a diminuição da cinética de difusão, respectivamente. Também observou-se a mudança de composição da combeíta cristalizada e do vidro residual através da variação das temperaturas de transformação polimórfica e de transição vítrea, respectivamente, determinadas por DSC. Os resultados obtidos sobre a cinética de cristalização de vidros não-estequiométricos são originais e relevantes para o entendimento da cristalização em vidros não-estequiométricos e no desenvolvimento de novos materiais vitrocerâmicos.

Palavras-chave: Vidro. Cristalização. Nucleação. Crescimento. Não-estequiométrica.

ABSTRACT

MACENA, G. S. **Nonstoichiometric crystallization kinetics of glasses in the $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ system**, 2019. 113 pg. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

The soda-lime-silica system excels in glass science and technology due its wide range of applications, from traditional window glass to biomaterials. Nevertheless, the kinetics of phase transformation and in particular the glass crystallization kinetics is not well known in several regions of compositions in this classical system, among them the combeite-devitrite joint ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$). In this work, the kinetics of glass crystallization of several compositions in the combeite-devitrite joint was investigated by optical microscopy techniques. From the experimental determination of nucleation and growth rates, and time-lag for nucleation, the solid-supercooled liquid interfacial energies for critical-sized nuclei were estimated as well as the diffusivity for each glass. The glass transition, onset of crystallization peak, *liquidus* and combeite polymorphic transformation temperatures were determined by Differential Scanning Calorimetry as a function of matrix glass composition. The nucleation rate of the combeite (primary crystalline phase) was estimated as a function of temperature by the "development method" also know as the method of Tammann, in which first a heat treatment for nucleation of the crystals is performed and then a treatment for grow of these nuclei up to measurable size under optical microscope, for glasses of compositions 100, 75 and 66.7% mol of combeite. A decrease was observed in the crystal nucleation rate with the variation of the composition as it distances from the stoichiometric combeite and approaches the eutectic composition due to thermodynamic and kinetic changes, such as the increase of the solid-glass interfacial energy and the decrease in diffusion kinetics, respectively. The change in composition of crystallized combeite and residual glass was also observed by the change of the polymorphic transformation and glass transition temperatures, respectively, determined by DSC. The results obtained on the crystallization kinetics of non-stoichiometric glasses are original and relevant for the understanding of crystallization of non-stoichiometric glasses and development of new glass ceramics materials.

Keywords: Glass. Crystallization. Nucleation. Growth. Nonstoichiometric.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema da formação de vidros quando um líquido é resfriado pela análise de uma propriedade extensiva, no caso a entalpia.	28
Figura 2: Força motriz para a nucleação em função da energia livre utilizada para a criação da superfície do núcleo e da energia livre liberada pela criação de um volume atômicamente ordenado.	31
Figura 3: Posições para acoplamento de unidades atômicas ou moleculares na superfície de um cristal: (1) meio-cristal; (2) átomos adsorvidos; (3) vacância superficial; e (4) adsorção em degrau.	35
Figura 4: Crescimento por nucleação superficial secundária em uma superfície cristalina perfeita em escala atômica. (a) Núcleo bidimensional com uma linha recentemente adicionada na direção lateral; (b) núcleo bidimensional com borda não uniforme.	36
Figura 5: Discordância em hélice na face de um cristal e acoplamento de uma unidade para o crescimento. Com a direção do vetor de Burgers da discordância sendo indicada pela linha tracejada “b”.	37
Figura 6: Variação na taxa máxima de nucleação de cristais de dissilicato de lítio no sistema dissilicato de lítio – metassilicato de lítio (L2S – LS).	39
Figura 7: Variação na taxa máxima de nucleação de cristais de metassilicato de lítio no sistema metassilicato de lítio – metassilicato de cálcio (LS – CS).	39
Figura 8: Variação na taxa máxima de nucleação de cristais de combeíta ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ou $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$) no sistema metassilicato de cálcio – metassilicato de sódio (CS – NS).	40
Figura 9: Diagrama de fases do sistema Na_2O - CaO - SiO_2 em porcentagem de massa (%w). Em realce, o subsistema NC_2S_3 - NC_3S_6 proposto para estudo.	41
Figura 10: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de uma vitrocerâmica contendo wollastonita como fase principal.	42
Figura 11: Cristais de combeíta em vidros: à esquerda com baixo teor de sódio, e à direita com alto teor de sódio. Imagem obtida por microscopia de luz transmitida.	42
Figura 12: Cristais aciculares de devitrita formando um leque, ou feixe, nucleados na superfície de um vidro monolítico, observado em microscópio óptico de luz transmitida polarizada.	44
Figura 13: Corte do diagrama do sistema estudado em porcentagem de massa em destaque e ilustração das composições sintetizadas no trabalho.	47
Figura 14: Micrografia ótica por reflexão de uma amostra de vidro da composição C_2D tratada para nucleação a 620 °C por 5 h e crescimento à 740 °C por 30 min.	52
Figura 15: Micrografia ótica por luz transmitida de amostra de vidro da composição C_3D tratada à 630 °C por 16 h e 40 min e crescimento à 740 °C por 5 min.	54
Figura 16: Forma genérica da equação de Collins-Kashchiev, em vermelho, e sua assíntota, em azul.	56
Figura 17 Diagrama de tratamentos térmicos utilizados para o estudo da variação da composição do cristal de combeíta e do vidro estequiométrico para as composições a) C_2D e b) C_3D	59

Figura 18: Curvas de DSC para demonstração da obtenção das temperaturas características. a) no aquecimento e b) no resfriamento para o vidro de composição C.	61
Figura 19: Temperaturas características obtidas por DSC: a) T_L ; b) T_C , T_g e T_{pm}	62
Figura 20: Número de cristais por unidade de volume para o vidro C após nucleação à 588 °C, em função do tempo. Os tratamentos de crescimento foram realizados à 700 °C. Erros estimados a partir do desvio padrão da densidade planar de seções cristalinas (N_S).	63
Figura 21: Taxas de nucleação no estado estacionário para diferentes vidros (C, C ₃ D e C ₂ D) em função da temperatura. As linhas verticais indicam as temperaturas de transição vítrea, T_g . Erros mostrados foram estimados pelo erro do ajuste da equação de Collins-Kashchiev nas curvas ($N_V \times t$).	64
Figura 22: a) Temperatura da taxa de nucleação máxima no estado estacionário dividida pela temperatura de transição vítrea, e b) taxa máxima de nucleação <i>versus</i> a temperatura de transição vítrea reduzida, T_{gr} , para os vidros C, C ₃ D e C ₂ D.	65
Figura 23: Logarítmo do <i>time-lag</i> em função do inverso de T_N para os vidros C, C ₃ D e C ₂ D.	66
Figura 24: Raio dos cristais em função do tempo de tratamento de crescimento de cristais para o vidro C.	67
Figura 25: Raio dos cristais em função do tempo de tratamento de crescimento de cristais para o vidro C ₃ D.	68
Figura 26: Raio dos cristais em função do tempo de tratamento de crescimento de cristais para o vidro C ₂ D.	68
Figura 27: Logarítmo da taxa de crescimento, U , em função do inverso da temperatura para os vidros C, C ₃ D e C ₂ D.	69
Figura 28: Trabalho de formação de um núcleo crítico em função da temperatura calculado para os vidros C, C ₃ D e C ₂ D.	72
Figura 29: Energia interfacial em função da temperatura para os vidros C, C ₃ D e C ₂ D.	73
Figura 30: Energia interfacial cristal – líquido super-resfriado em função da composição do vidro à 600 °C.	74
Figura 31: Coeficiente de difusão calculado a partir do <i>time-lag</i> e da taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para os vidros C, C ₃ D e C ₂ D.	75
Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de varredura, MEV, por elétrons retroespalhados. a) C com nucleação a 600°C por 15 min e crescimento a 700°C por 12 min; b) vidro C ₃ D com nucleação a 570°C por 168 h e crescimento a 720°C por 10 min; e c) vidro C ₂ D com nucleação à 582°C por 120 h e crescimento à 700°C por 30 min.	76
Figura 33: Difrátograma para o vidro C ₃ D tratado isotermicamente para nucleação à 600 °C por 3 h e crescimento à 720 °C por 25 min.	77
Figura 34: Difrátograma para o vidro C ₃ D tratado isotermicamente para nucleação à 600 °C por 3 h e crescimento à 720 °C por 1 h e 55 min.	78
Figura 35: Difrátograma para o vidro C ₂ D tratado isotermicamente para nucleação à 582 °C por 120 h e crescimento à 740 °C por 13 min.	78
Figura 36: Difrátograma para o vidro C ₂ D tratado isotermicamente para nucleação à 582 °C por 120 h e crescimento à 740 °C por 45 min.	79
Figura 37: Varredura linear do vidro C ₃ D tratado para nucleação à 570 °C por 168 h e para crescimento à 720 °C por 10 min.	80

Figura 38: Varredura linear do vidro C ₂ D tratado para nucleação à 582 °C por 120 h e para crescimento à 700 °C por 60 min.	81
Figura 39: Mapeamento de área para o vidro C ₃ D tratado para nucleação à 570 °C por 168 h e para crescimento à 720 °C por 10 min.	82
Figura 40: Curvas de DSC durante o aquecimento para amostras do vidro C ₃ D nucleadas à 600 °C por 3 h com tempos diferentes de crescimento de cristais a 740 °C.	83
Figura 41: Curvas de DSC para amostras do vidro C ₂ D nucleadas à 582 °C por 120 h com tempos diferentes de crescimento de cristais à 720 °C.....	83
Figura 42: Temperaturas de transformação polimórfica da combeíta no aquecimento e temperatura de transição vítrea para o vidro C ₃ D tratado para nucleação à 600°C por 3 h em função do tempo de crescimento à 740 °C.	84
Figura 43: Temperaturas de transformação polimórfica da combeíta no aquecimento e temperatura de transição vítrea para o vidro C ₂ D tratado para nucleação à 582°C por 120 horas em função do tempo de crescimento utilizado à temperatura de 720°C.....	84
Figura 44: Temperatura de transformação polimórfica em função da porcentagem molar de Na ₂ O na combeíta.	85
Figura 45: Variação da porcentagem de Na ₂ O em mol na composição média dos cristais de combeíta no vidro C ₃ D em função do tempo de tratamento de crescimento a 740°C para os vidros nucleados por 3 h à 600°C.....	86
Figura 46: Densidades dos vidros em função da fração molar de devitrita. A linha tracejada representa os valores esperados para as densidades se apenas dois tipos de grupos estruturais estivessem presentes.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição dos vidros planejados para o estudo.	47
Tabela 2: Composições planejadas para estudo e temperaturas máximas utilizadas para sua fusão, com tempo de permanência de 4 h nas mesmas.	48
Tabela 3: Parâmetros utilizados para as análises de DSC.	49
Tabela 4: Temperaturas utilizadas para obtenção das taxas de nucleação com a temperatura de crescimento para observação dos cristais para cada vidro indicada por T_D	50
Tabela 5: Temperaturas utilizadas para obtenção das taxas de crescimento de cristais.	50
Tabela 6: Tratamento isotérmico das amostras utilizadas para difração de raios X.	58
Tabela 7: Temperaturas características obtidas por DSC.	62
Tabela 8: Energias de ativação para difusão obtidas à partir do <i>time-lag</i> para os vidros C, C ₃ D e C ₂ D. Os erros correspondem aos desvios padrões.	67
Tabela 9: Energias de ativação para difusão obtidas à partir da taxa de crescimento de cristais, U.	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

T_m	→ Temperatura de fusão
T_g	→ Temperatura de transição vítrea
q_{cr}	→ Taxa crítica de resfriamento
I_{st}	→ Taxa de nucleação homogênea no estado estacionário
W^*	→ Barreira termodinâmica para criação de um núcleo de raio crítico
ΔG_D	→ Energia livre de Gibbs de ativação para difusão
I_o	→ Parâmetro pré-exponencial para nucleação homogênea
k_b	→ Constante de Boltzmann
T	→ Temperatura
r^*	→ Raio de um núcleo de tamanho crítico
ΔG_V	→ Força motriz termodinâmica para cristalização
σ_{cl}	→ Energia interfacial cristal críticos-líquido
ΔT	→ Super-resfriamento
ΔC_p	→ Variação entre o calor específico do cristal e do líquido super-resfriado
C_p^c	→ Calor específico do cristal
C_p^l	→ Calor específico do líquido super-resfriado
ΔH_m	→ Entalpia de fusão
V_m	→ Volume molar
ΔS_m	→ Entropia de fusão
h	→ Constante de Planck
a	→ Tamanho da “unidade estrutural”
η	→ Viscosidade
τ	→ <i>Time-lag</i> de nucleação
t_{ind}	→ Período de indução de nucleação
N_V	→ Número de cristais por unidade de volume
t	→ Tempo
x	→ Fração molar da fase precipitada na composição do vidro não-estequiométrico
I_{st}^{het}	→ Taxa de nucleação heterogênea no estado estacionário
D_U	→ Coeficiente de difusão obtido pela taxa de crescimento de cristais
U	→ Taxa de crescimento de cristais

R	→ Raio do cristal
f	→ Quantidade de discordâncias em hélice
g	→ Fator de forma
T_L	→ Temperatura <i>liquidus</i>
T_C	→ Temperatura do início (<i>onset</i>) de cristalização
T_{pm}	→ Temperatura do pico de transformação polimórfica da fase combeíta
T_N	→ Temperatura de nucleação
T_D	→ Temperatura de crescimento (<i>development</i>)
N_S	→ Densidade planar de secções cristalinas
n	→ Número de secções de cristais contados durante a estimativa da densidade volumétrica de cristais
A	→ Área da imagem analisada
D	→ Diâmetro máximo da secção dos cristais
f_c	→ Fração de cristais perdidas devido a resolução do microscópio
ε	→ Resolução do microscópio
D_M	→ Diâmetro máximo da secção dos cristais em um sistema com tamanhos uniformemente distribuídos
H	→ Espessura da amostra utilizada para microscopia por luz transmitida
$V_{Cristal}$	→ Volume da célula unitária do cristal da fase cristalizada no vidro
D_τ	→ Coeficiente de difusão obtido pelo <i>time-lag</i>
ρ	→ Densidade
m	→ Massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1	O estado vítreo	27
2.2	Cristalização de vidros.....	29
2.2.1	Nucleação de cristais	29
2.2.2	Crescimento de cristais.....	35
2.2.3	Cinética integral de cristalização.....	38
2.3	Nucleação de cristais em vidros não-estequiométricos	38
2.4	Sistema soda-cal-sílica.....	40
2.4.1	Wollastonita (CS)	41
2.4.2	Combeíta (NC ₂ S ₃)	42
2.4.3	Devitrita (NC ₃ S ₆).....	43
3	OBJETIVOS.....	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	Planejamento e fusão de composições.....	47
4.2	Temperaturas características por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
4.3	Estimativa das taxas de nucleação e crescimento de cristais, e <i>time-lag</i> para nucleação	49
4.3.1	Tempo de indução e taxa de nucleação	51
4.3.2	Determinação da taxa de crescimento de cristais	56
4.4	Determinação da energia interfacial entre o cristal crítico e o LSR	56
4.5	Determinação do coeficiente de difusão	57
4.5.1	Determinação do coeficiente de difusão a partir do <i>time-lag</i> , D_{τ}	57
4.5.2	Determinação do coeficiente de difusão a partir da taxa de crescimento, D_U	57
4.6	Identificação das fases cristalinas presentes	58
4.7	Análise da composição dos cristais de combeíta e do vidro residual	59
4.8	Densidade.....	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Temperaturas características por calorimetria exploratória diferencial (DSC)	61
5.2	Cálculo dos tempos de indução e das taxas de nucleação no estado estacionário e crescimento de cristais	63
5.2.1	Taxa de nucleação no estado estacionário	63
5.2.2	<i>Time-lag</i> em função da temperatura de nucleação	66

5.2.3	Taxas de crescimento de cristais	67
5.3	Energias interfaciais entre o cristal e o LSR	70
5.4	Determinação dos coeficientes de difusão	75
5.5	Identificação de fases presentes	76
5.6	Variação da composição das fases cristalizadas e do vidro residual.....	79
5.7	Densidade	86
6	CONCLUSÕES	89
7	REFERÊNCIAS	91
	Apêndice A – Curvas de DSC para os vidros	95
	Apêndice B – Curvas do número de cristais por unidade de volume em função do tempo, $Nv \times t$	99
	Apêndice C – Curvas do raio dos cristais em função do tempo, $R \times t$	107
	Anexo A – Força motriz para a cristalização em função da temperatura para os vidros C, C ₃ D e C ₂ D obtido a partir da aproximação de <i>Thompson</i>	115

1 INTRODUÇÃO

Os tipos mais comuns de vidro são os denominados vidros de janela ou soda-cal-sílica. Considerando apenas os três componentes principais, são compostos em sua maioria por aproximadamente 12% Na_2O , 13% CaO e 75% SiO_2 em massa, mas outros componentes são frequentemente adicionados para ajustar suas propriedades importantes para a fabricação e utilização, como Al_2O_3 , MgO , K_2O , etc. Suas matérias-primas são encontradas em abundância na crosta terrestre, o que facilita sua aplicação em fins comerciais diversos.

Quando os vidros soda-cal-sílica são cristalizados por tratamentos em altas temperaturas, podem ser formadas diferentes fases cristalinas que obviamente dependem de sua composição química. Uma dessas fases é a combeíta [1,2] ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ou NC_2S_3), utilizada como material bioativo em cimentos ósseos e cerâmicas bactericidas [3,4].

A literatura sobre a cristalização de vidros, em geral, e o sistema soda-cal-sílica em particular, trata abundantemente de composições estequiométricas ou próximas dessas [1,2], porém é sabido que vidros e vitrocerâmicas comerciais dificilmente são fabricados a partir de composições estequiométricas [5]. Tanto para a fabricação de vidros quanto de vitrocerâmicas, o material policristalino obtido a partir da cristalização controlada dos primeiros, é imprescindível o conhecimento da cinética de cristalização do material, seja para evitá-la ou para controlá-la [6]. São poucos os estudos sistemáticos sobre a cinética de cristalização de vidros não-estequiométricos [7–9].

O sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ (NC_2S_3 – NC_3S_6) é promissor para o estudo da cinética de cristalização de vidros não estequiométricos, em princípio, pela facilidade de obtenção da fase combeíta (NC_2S_3) no volume do vidro sem adição de agentes nucleantes em composições próximas a do vidro estequiométrico [1,2,10,11]. Outros sistemas também podem cristalizar essa fase, mas suas composições diferem significativamente da proposta deste trabalho. A combeíta aparece com frequência em trabalhos sobre a cristalização de biovidros [5,12,13], mas tais materiais geralmente contêm P_2O_5 e outros componentes além do trio Na_2O – CaO – SiO_2 .

Assim, propõe-se estudar a cinética e a termodinâmica de cristalização de composições não-estequiométricas no sistema descrito, considerando-se o efeito da mudança de composição do vidro residual durante a cristalização, que afeta, por exemplo, a energia interfacial entre o cristal e o líquido super-resfriado. Espera-se um decréscimo da taxa de nucleação à medida que a composição do vidro se distancia da estequiométrica (NC_2S_3) em direção à composição

eutética do sistema binário proposto, devido a mudanças tanto termodinâmicas quanto cinéticas, tais como a mudança da energia interfacial vidro-sólido e da força motriz termodinâmica para o processo e a diminuição da cinética de difusão devido ao aumento da viscosidade pelo aumento da proporção de SiO_2 , respectivamente.

O presente trabalho ainda inclui a caracterização de várias composições no sistema NC_2S_3 - NC_3S_6 por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC da sigla em inglês), a partir do que se constrói um diagrama de equilíbrio de fases, e o desenvolvimento do método de estudo da cinética de cristalização de vidros não-estequiométricos, visando obter novos materiais vitrocerâmicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O estado vítreo

Vidros são materiais amorfos em um estado líquido super-resfriado e fora do equilíbrio, mas que na prática se comportam como um sólido elástico. Sua estrutura atômica depende tanto da termodinâmica quanto da cinética de cristalização.[14]

A Figura 1 ilustra um processo da formação de vidros. Acima da temperatura de fusão ou liquidus (T_m) o material se encontra totalmente no estado líquido, caracterizado pelo escoamento viscoso. Quando a temperatura é uniformemente reduzida abaixo do ponto de fusão, os materiais bons formadores de vidro, em geral devido a sua alta viscosidade e dificuldade de movimentação atômica ou molecular, cristalizam-se muito lentamente (relativo à taxa de resfriamento adotada) e, assim, podem permanecer em um estado metaestável de líquido super-resfriado (LSR), ou seja, em estado líquido abaixo do ponto de fusão. Com a posterior diminuição da temperatura, os átomos ou moléculas perdem progressivamente a mobilidade, devido ao aumento exponencial da viscosidade, até o material passar pela transição vítrea (caracterizada pela temperatura limítrofe T_g), onde a estrutura do material congela em definitivo, considerando tempos de observação humanos, alcançando assim o estado vítreo. Nesse estado, a estrutura atômica é típica de um líquido, porém não apresenta relaxação estrutural observável em uma escala de tempo de vida humana em temperaturas um tanto abaixo de sua transição vítrea nem em direção ao estado líquido super-resfriado de equilíbrio para a temperatura em questão, nem em direção ao estado sólido cristalino.

O estado vítreo diferente dos estados termodinamicamente estáveis à temperatura e pressão constantes como sólido, líquido e gasoso, é termodinamicamente instável, pois a estrutura do material nesse estado, semelhante à de um líquido em equilíbrio em altas temperaturas (mas sem a mesma mobilidade), pode relaxar sem impedimento termodinâmico em direção ao estado líquido super-resfriado. Essa relaxação, no entanto, não é observada em temperaturas relativamente baixas em relação a T_g , pois a cinética é lenta demais para os padrões humanos de tempo[14,15]. Os vidros são termodinamicamente instáveis e tendem a encontrar o estado de líquido super-resfriado sem impedimento termodinâmico. O LSR é termodinamicamente metaestável, ou seja, para se cristalizar precisa ultrapassar uma barreira energética de ativação, determinada pela energia da interface líquido-cristal e a variação da

energia livre de Gibbs devido à transformação de fase, levando à formação de pelo menos um núcleo crítico, que posteriormente cresce espontaneamente.

Ao serem aquecidos acima da temperatura de transição vítrea, os vidros passam para o estado de líquido super-resfriado. Nessa condição, o LSR superando a barreira termodinâmica necessária, se cristaliza [14].

Assim, processo de cristalização em vidros se dá em duas etapas, a relaxação até o estado de LSR e a cristalização do desse líquido super-resfriado.

Figura 1: Esquema da formação de vidros quando um líquido é resfriado pela análise de uma propriedade extensiva, no caso a entalpia.

Fonte: Adaptado de Zanotto e Mauro (2017) [14]

A síntese dos vidros em geral se dá pelo aquecimento das matérias primas acima da *liquidus* da composição, quando ocorre a fusão completa do material, seguido de resfriamento relativamente rápido abaixo da temperatura de transição vítrea, impedindo-se assim sua cristalização. Dois parâmetros principais auxiliam a compreensão do processo e seu controle, a habilidade de formação de vidros e a variação da viscosidade em função da temperatura.

A habilidade de formação de vidro (GFA, do inglês “*Glass Forming Ability*”) pode ser definida pela taxa limite ou crítica, q_{cr} , com que o líquido deve ser resfriado sem formação de cristais [16] acima de uma fração máxima arbitrariamente pequena, tipicamente 0,1%, ou um valor próximo do limite de detecção de uma técnica particular usada para sua detecção.

O conhecimento da viscosidade, por outro lado, é importante nos processos de homogeneização e conformação do material fundido. A viscosidade é a medida da resistência ao escoamento de fluidos, como líquidos e gases. No processo de fusão, quanto maior a fração

de formadores de rede como a sílica (SiO_2), maior a viscosidade do fundido, o que dificulta o processo de remoção de bolhas de gases e a homogeneização da composição, sem formação de áreas ricas em certos componentes e pobres em outros. Para o vertimento e a conformação, o vidro deve ser fluido o suficiente, ou seja, menos viscoso, mas capaz de enrijecer rápido para que a forma produzida não seja perdida. Como a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, para vidros mais viscosos é necessário aumentar a temperatura do fundido para que sua viscosidade seja diminuída e seja possível vertê-lo e conformá-lo [17].

Quando os materiais vítreos são aquecidos à temperaturas superiores a sua T_g e sua cristalização ocorre de forma controlada, os materiais resultantes desse processo são chamados de vitrocerâmicas, que tem grande importância tecnológica e comercial. Segundo Deubener et al.: *“Vitrocerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos, produzidos a partir de vidros cristalizados controladamente por diferentes métodos de processamento. Elas possuem pelo menos uma fase cristalina funcional e um vidro residual. A fração volumétrica cristalizada pode variar de ppm até quase 100%”*[18].

2.2 Cristalização de vidros

Para melhor entendimento, a cristalização pode ser descrita em duas etapas, definidas como nucleação e crescimento de cristais. Tais fenômenos ocorrem simultaneamente, mas em taxas diferentes, de acordo com os modelos descritos nas próximas sessões.

2.2.1 Nucleação de cristais

A teoria clássica de nucleação foi principalmente desenvolvida por Volmer, Becker e Döring [19,20] e é baseada inicialmente em sistemas heterogêneos de mesma composição (unários) e duas fases separadas por uma interface de espessura tendendo a zero, em uma primeira aproximação, para a cristalização de um líquido termodinamicamente instável, LSR, abaixo da temperatura de fusão, T_m .

A nucleação de cristais pode ser resumida à formação de núcleos cristalinos de tamanho crítico e termodinamicamente estáveis em uma matriz líquida super-resfriada (ou seja, abaixo de T_m). Pode acontecer basicamente de duas formas: homogênea e heterogênea.

A nucleação homogênea ocorre quando o núcleo cristalino de tamanho crítico tem a mesma probabilidade de aparecer em qualquer parte do volume ou superfície do sólido,

mantidas as mesmas condições ambientais. Após um período de indução, em que a taxa de nucleação homogênea aumenta com o tempo de permanência em uma dada temperatura, T , esta alcança um patamar constante e é denominada taxa de nucleação no estado estacionário (I_{st}), que depende da barreira energética ou trabalho para a criação de um núcleo crítico (W^*) e da barreira para difusão (ΔG_D) dos elementos químicos do vidro que compõem o novo cristal [6,15,19], de acordo com a Eq. (1).

$$I_{st} = I_o \exp \left[-\frac{W^* + \Delta G_D}{k_b T} \right] \quad (1)$$

Na Eq. (1), I_o é um parâmetro pré-exponencial e varia entre $10^{41} - 10^{43} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ tipicamente para líquidos formadores de vidros [19]. Dentro do exponencial, W^* representa a barreira termodinâmica para a criação de um núcleo de tamanho crítico, ΔG_D a barreira cinética, que é a energia necessária para a movimentação das unidades estruturais do vidro, e k_b a constante de *Boltzmann*. A barreira termodinâmica, por sua vez, depende do raio crítico do núcleo, r^* , que depende da variação da energia livre de Gibbs devida à transformação de fase por unidade de volume, ou força motriz, ΔG_V , a dada temperatura, da energia da interface cristal-líquido, σ_{cl} , e de um fator geométrico relativo à forma do cristal nucleado.

Na Figura 2 é esquematizado o trabalho para formação de um núcleo esférico desconsiderando a energia de deformação da rede que ocorre devido a mudança do volume na cristalização e é anulada devido a relaxação do vidro para o estado de LSR em temperaturas próximas de sua transição vítrea. Assim esse trabalho de formação resulta da soma da energia de superfície, que aumenta com o aumento do raio do núcleo, com a variação da energia livre de Gibbs devida à transformação do volume, que diminui com o aumento do núcleo. As Eqs. (2), (3) e (4) descrevem o trabalho de formação de um núcleo, o raio crítico do núcleo e a barreira termodinâmica, ou trabalho, para formação de um núcleo crítico, respectivamente.

Figura 2: Força motriz para a nucleação em função da energia livre utilizada para a criação da superfície do núcleo e da energia livre liberada pela criação de um volume atômicamente ordenado.

Fonte: Autor (2019)

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

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

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

A força motriz para a cristalização, ΔG_V , pode ser definida pela diferença de energia livre de Gibbs entre o estado cristalino e o estado líquido super-resfriado. Assim, quanto maior o super-resfriamento ($\Delta T = T_m - T$), maior a força motriz para a cristalização.

Experimentalmente, a variação de energia livre devido à cristalização é estimada através da diferença entre os valores de calor específico de cada estado ($\Delta C_p = C_p^c - C_p^l$), a entalpia de fusão, ΔH_m , e o super-resfriamento, ΔT , como descrito pela Eq. (5). [20]

$$\Delta G_V(T) = - \frac{\frac{\Delta H_m}{T_m} \Delta T + \int_{T_m}^T \Delta C_p(T) dT - T \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT}{V_m} \quad (5)$$

Na Eq. (5), V_m é o volume molar da fase cristalizada. Como a obtenção da variação do calor específico em função da temperatura pode ser difícil por ser uma medida muito sensível e devido a limitações experimentais, aproximações são utilizadas como as de Turnbull e de Hoffman [21]. Como este trabalho foca na cinética de cristalização de vidros não estequiométricos, a força motriz termodinâmica pode ser descrita de acordo com a aproximação derivada da proposta de Turnbull demonstrada por Thompson e Spaepen [22] e utilizada por Fokin [8], dada pela Eq. (6).

$$\Delta G_V(T) = - \frac{\Delta T(\Delta S_m - R \cdot \ln(x))}{V_m} \quad (6)$$

onde R é a constante universal dos gases, ΔS_m a variação de entropia devido à fusão do cristal estequiométrico e x a fração molar da fase cristalizada na composição do vidro que é constante quando se considera a formação de núcleos de tamanho crítico, r^* .

Considerando que a taxa de nucleação depende diretamente da barreira termodinâmica para formação de um núcleo crítico, W^* e, assim, da temperatura de tratamento térmico, ela não se modifica enquanto mantém-se a temperatura constante, desde que a energia interfacial líquido-cristal não se altere com o tamanho do núcleo ou cristal e que o sistema tenha passado de seu estado transiente, onde a taxa de nucleação depende do tempo de tratamento[6]. Para sistemas onde ocorre cristalização não estequiométrica, essa afirmação não é satisfeita devido à mudança de concentração dos componentes no vidro nas vizinhanças do cristal durante o processo. Nesse caso, tanto a composição no LSR residual e assim a energia da interface cristal-líquido, quanto a barreira cinética, que depende da taxa de difusão dos grupos estruturais e, portanto, de suas concentrações, se alteram com a cristalização.

A barreira cinética na teoria clássica é a energia de ativação para difusão, ΔG_D , dos grupos estruturais, ou seja, dos blocos formados pelos elementos que compõem a estrutura atômica dos vidros e que se difundem em conjunto para formar o novo cristal. Como o material não está no estado sólido cristalino e a difusão dificilmente ocorre pelo movimento de átomos

ou íons individuais, mas em grupos, torna-se inviável medi-la diretamente pela dificuldade em se determinar qual é unidade estrutural que se difunde pelo volume. Uma solução é utilizar a equação de Stokes-Einstein [6], que considera que a energia de ativação para a difusão e o escoamento viscoso é a mesma, relaciona o coeficiente de difusão na expressão da barreira cinética, no fenômeno de nucleação, à viscosidade, η , mostrada na Eq. (7), resultando na expressão da Eq. (8).

$$\exp\left(\frac{\Delta G_D(T)}{k_b T}\right) = \frac{h}{4a^3 \eta(T)} \quad (7)$$

$$I_{st}(T) = I_o \frac{h}{4a^3 \eta(T)} \exp\left(-\frac{W^*(T)}{k_b T}\right) \quad (8)$$

onde h é a constante de *Planck*, a a distância de salto dos grupos estruturais que formam o cristal e $\eta(T)$ a viscosidade em função da temperatura.

Como para composições formadoras de vidro não é fácil medir a viscosidade em certas temperaturas, foi proposta outra aproximação para o problema, com melhores resultados, baseada no tempo necessário para a nucleação à dada temperatura passar do estado transiente e atingir o estado estacionário. Esse tempo é definido como *time-lag*, $\tau(T)$, Eq. (9), e é obtido a partir do tempo de indução para nucleação, t_{ind} , que por sua vez é obtido no intercepto no eixo do tempo de uma reta ajustada aos pontos experimentais em um gráfico da densidade de núcleos por volume em função do tempo, $N_V \times t$, ou seja, quando $N_V = 0$, no estado estacionário, Eq. (10) [6,23].

$$\tau(T) = \frac{16h}{\pi} \frac{\sigma_{cl}}{\Delta G_V^2(T) a^4} \exp\left(\frac{\Delta G_D(T)}{k_b T}\right) \quad (9)$$

$$\tau(T) = \frac{6}{\pi^2} t_{ind}(T) \quad (10)$$

Sabendo que o parâmetro pré-exponencial I_o depende dos sítios existentes para a nucleação no estado homogêneo ocorrer, temos esse termo descrito na expressão apresentada na Eq (11).

$$I_o(T) \sim x \frac{1}{a^3} \frac{k_B T}{h} \left(\frac{a^2 \sigma_{cl}}{k_B T} \right)^{1/2} \quad (11)$$

a constante x é a fração molar da fase cristalizada na composição química do vidro, ou seja, a fração que pode ser nucleada no vidro com composição divergente da estequiométrica do cristal que o mesmo da origem.

A Eq. (12) [8] expressa a fórmula utilizada neste trabalho para a análise da taxa de nucleação no estado estacionário.

$$I_{st}(T) = x \frac{16}{3} \frac{\sigma_{cl}^{3/2} \sqrt{k_b T}}{(\Delta G_v(T))^2 a^6} \frac{1}{\tau(T)} \exp \left(- \frac{W^*(T)}{k_b T} \right) \quad (12)$$

A nucleação heterogênea ocorre preferencialmente em superfícies e ocorre similarmente à homogênea, porém, sua forma tem alterações segundo o ângulo de molhamento do LSR na superfície catalítica, com a função ϕ , que varia de zero a um. A forma para a nucleação heterogênea no estado estacionário, I_{st}^{het} , é dada pela Eq. (13) [15,19] e não será o objeto de estudo no presente trabalho.

$$I_{st}^{het}(T) = N^S \frac{k_b T}{h} \exp \left[- \frac{W^*(T) \cdot \phi + \Delta G_D(T)}{k_b T} \right] \quad (13)$$

onde N^S é número de unidades estruturais em contato com a superfície catalítica para a nucleação.

ocorrer um processo de nucleação superficial na interface, com a formação dos chamados núcleos secundários. A cristalização então ocorre camada por camada, onde núcleos secundários subsequentes acoplam-se na nova interface líquido-cristal e crescem bidimensionalmente, como esquematizado na Figura 4, de acordo com a Eq. (14) [27].

Figura 4: Crescimento por nucleação superficial secundária em uma superfície cristalina perfeita em escala atômica. (a) Núcleo bidimensional com uma linha recentemente adicionada na direção lateral; (b) núcleo bidimensional com borda não uniforme.

Fonte: Gutzow e Schmelzer (2013) [15]

$$U(T) = C \frac{D_u(T)}{a^2} \left[\exp \left(\frac{-B}{RT} \right) \right] \quad (14)$$

onde

$$C = \begin{cases} N_s A_0 a, & \text{para cristais pequenos} \\ \frac{\sqrt[3]{\pi N_s} a^5}{\text{fator de forma}} \left[1 - \exp \left(- \frac{\Delta G(T)}{RT} \right)^{\frac{2}{3}} \right], & \text{para cristais grandes} \end{cases} \quad (15)$$

e

$$B = \begin{cases} \frac{\pi a V_m \sigma_{cl}^2}{k_b}, & \text{para cristais pequenos} \\ \frac{\pi a V_m \sigma_{cl}^2}{3k_b}, & \text{para cristais grandes} \end{cases} \quad (16)$$

A classificação dos cristais como pequenos e grandes foi tomada como simplificação para o melhor entendimento dos modelos de crescimento camada por camada e com múltiplos núcleos na superfície do núcleo primário, respectivamente. Nos primeiros os núcleos surgem um de cada vez e sucessivamente, camada por camada, e nos segundos em uma superfície cristalina muitos núcleos aparecem em cada estágio do crescimento.

No caso do crescimento por discordâncias em hélice, considera-se a interface líquido-cristal lisa, mas imperfeita, com defeitos atômicos na forma de linhas de discordância em hélice aflorando na superfície do cristal. Os sítios preferenciais para o acoplamento de átomos na interface e, portanto, para o crescimento do cristal, situam-se ao longo dessas discordâncias, onde a energia de superfície é maior, como esquematizado na Figura 5. A cinética de crescimento nesse caso é regida pela expressão para o crescimento normal multiplicada pelo fator f , a fração de posições de acoplamento ao longo de discordâncias em hélice na superfície do cristal, Eq. (17) [28].

Figura 5: Discordância em hélice na face de um cristal e acoplamento de uma unidade para o crescimento. Com a direção do vetor de Burgers da discordância sendo indicada pela linha tracejada “b”.

Fonte: Gutzow e Schmelzer (2013) [15]

$$U(T) = f \frac{D_U(T)}{a} \left[1 - \exp \left(-\frac{\Delta G(T)}{RT} \right) \right] \quad (17)$$

2.2.3 Cinética integral de cristalização

Quando a nucleação é seguida de crescimento, ocorre o processo integral de cristalização, cuja cinética é definida pela evolução da fração cristalizada, α , do volume ou superfície, em função do tempo, t , como demonstrada na teoria de Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK) [6,29], expressa pela Eq. (18).

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t U(t'') dt'' \right]^3 dt' \right] \quad (18)$$

onde g é o fator de forma dos cristais, considerados esféricos no presente caso, $g = 4\pi/3$. Se a cristalização é isotérmica, a taxa de nucleação e de crescimento podem em princípio serem consideradas constantes, e a Eq. (18) pode ser reescrita conforme a Eq. (19).

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left[-\frac{\pi}{3} I(T) (U(T))^3 t^4 \right] \quad (19)$$

2.3 Nucleação de cristais em vidros não-estequiométricos

A grande maioria dos estudos e das medidas de nucleação de cristais em materiais vítreos foram realizados em amostras de composições estequiométricas, ou próximas a esta. No entanto, os materiais vitrocerâmicos comerciais, na grande maioria das vezes, são produzidos a partir de vidros com composições fora da estequiometria.

Na bibliografia poucos são os estudos sistemáticos sobre nucleação em vidros de composições não-estequiométricas [7–9]. As Figuras 6 a 8 mostram a variação da taxa de nucleação máxima, I_{max} , de uma determinada fase em função da composição do vidro nesses sistemas

Figura 6: Variação na taxa máxima de nucleação de cristais de dissilicato de lítio no sistema dissilicato de lítio – metassilicato de lítio (L2S – LS).

Fonte: Adaptado de Fokin et al. (2003) [7]

Figura 7: Variação na taxa máxima de nucleação de cristais de metassilicato de lítio no sistema metassilicato de lítio – metassilicato de cálcio (LS – CS).

Fonte: Adaptado de Fokin et al. (2013) [8]

Figura 8: Variação na taxa máxima de nucleação de cristais de combeíta ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2\text{CaO} \cdot 0.3\text{SiO}_2$ ou $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$) no sistema metassilicato de cálcio – metassilicato de sódio (CS – NS).

Fonte: Adaptado de Fokin e Zanotto (2007) [9]

Pode-se observar que nos sistemas das figuras acima a taxa de nucleação máxima varia de formas diferentes em função da composição. Assim, é necessário realizar mais estudos sistemáticos sobre a nucleação de cristais em vidros de composições não-estequiométricas afim de estabelecer como o desvio da estequiometria afeta o processo.

2.4 Sistema soda-cal-sílica

O sistema soda-cal-sílica ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) é de alta relevância comercial e tecnológica e amplamente estudado. Na Figura 9 é mostrado o diagrama de equilíbrio de uma parte desse sistema, com destaque para o subsistema binário $\text{NC}_2\text{S}_3-\text{NC}_3\text{S}_6$ onde as composições do presente trabalho se situam.

Figura 9: Diagrama de fases do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ em porcentagem de massa (%w). Em realce, o subsistema $\text{NC}_2\text{S}_3-\text{NC}_3\text{S}_6$ proposto para estudo.

Fonte: Shadid e Glasser (1972) [30]

As composições no sistema $\text{NC}_2\text{S}_3-\text{NC}_3\text{S}_6$, abrangem os campos primários da combeíta ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ou NC_2S_3) e da α -wollastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, ou CS), mas após o resfriamento no equilíbrio tendem a ter porcentagens diferentes em massa das fases combeíta e devitrita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, ou NC_3S_6), já que a combeíta apresenta fusão incongruente.

Como durante a cristalização dos vidros o processo com frequência se desvia do equilíbrio, é preciso levar em consideração a possibilidade das três fases citadas, combeíta, o foco do atual trabalho, wollastonita e devitrita, cristalizarem-se no sistema proposto.

2.4.1 Wollastonita (CS)

A wollastonita tem grande importância em composições comerciais, como a dos produtos conhecidos como Neoparies®, por exemplo, usados em revestimentos cerâmicos. Quando os cristais dessa fase são aciculares (alongados ou na forma de agulhas), como observados na Figura 10, o material tende a ganhar resistência mecânica devido à cristalização e torna-se mais tenaz devido à deflexão de trincas na microestrutura [31]. Vitrocerâmicas de alta tenacidade, tendo wollastonita como fase principal, podem ser interessantes para diversas aplicações tecnológicas [12,32].

Figura 10: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de uma vitrocerâmica contendo wollastonita como fase principal.

Fonte: Salman et al. (2015) [33]

2.4.2 Combeíta (NC_2S_3)

A combeíta, a fase cristalina de interesse deste trabalho, tem aplicações variadas, e o vidro dessa composição estequiométrica apresenta nucleação homogênea. A cinética de nucleação em vidros de combeíta estequiométrica foi amplamente estudada [2,9,10,34]. Os cristais dessa fase são sensíveis à quantidade de Na_2O na composição [35], podendo por isso mudar de forma, como pode ser observado na Figura 11, onde o cristal se mostra esférico com menores quantidades de Na_2O , e cúbico com maiores quantidades.

Figura 11: Cristais de combeíta em vidros: à esquerda com baixo teor de sódio, e à direita com alto teor de sódio. Imagem obtida por microscopia de luz transmitida.

Fonte: Potapov et al. (2000) [35]

Além da forma dos cristais, as barreiras termodinâmica e cinética para a nucleação também são afetadas pelo aumento da quantidade de sódio. A energia interfacial do LSR com o cristal aumenta com a diferença entre as composições do líquido super-resfriado e a do cristal estequiométrico, porém a força motriz termodinâmica para a nucleação também aumenta. De acordo com a Eq. (4), o estudo da influência da composição nesses dois fatores é importante para a determinação da cinética de cristalização no sistema $\text{NC}_2\text{S}_3\text{-NC}_3\text{S}_6$. O aumento da fração molar de SiO_2 e a diminuição das frações de CaO e Na_2O aumentam a viscosidade do líquido e, portanto, a barreira cinética para cristalização.

Outro fator que deve ser levado em conta no estudo da cristalização dessa fase é o desvio da composição inicial dos núcleos cristalinos formados. Os cristais em vidros levemente não-estequiométricos apresentam inicialmente composição mais rica em sódio e tornam-se gradualmente deficientes nesse elemento durante o crescimento radial. Essa mudança de composição pode implicar na interrupção da nucleação e diminuição da taxa de crescimento do cristal pela falta de sódio no vidro [10].

A combeíta apresenta transformação polimórfica a aproximadamente 485°C , passando de uma estrutura romboédrica em alta temperatura para trigonal em baixas [36]. Os parâmetros de rede cristalina e, por conseguinte, a temperatura de transformação polimórfica são bastante sensíveis à formação de soluções sólidas, ou seja, à composição geral dos cristais [10,37].

2.4.3 Devitrita (NC_3S_6)

A devitrita tende a se cristalizar na superfície de vidros soda-cal-sílica de janela ou de embalagens comerciais [38]. É considerada um defeito nesses materiais, por isso seu nome, que se refere ao processo de devitrificação. O crescimento de cristais dessa fase foi observado a partir de um número fixo de sítios de nucleação, N_s , na superfície do vidro [39], a partir de impurezas e agentes nucleantes. Estudos mais recentes demonstraram que tais cristais crescem em feixes de agulhas (Figura 12).

Figura 12: Cristais aciculares de devitrita formando um leque, ou feixe, nucleados na superfície de um vidro monolítico, observado em microscópio óptico de luz transmitida polarizada.

Fonte: Knowles e Thompson (2014) [40]

Com o exposto acima, observa-se a falta de estudos sistemáticos sobre a cinética de cristalização em vidros de composições que diferem significativamente da estequiométrica. Assim, propõe-se neste trabalho investigar a mudança da energia superficial entre o sólido cristalino e o líquido super-resfriado, que é um parâmetro que afeta significativamente a termodinâmica da cristalização, e também, sua cinética de difusão, ambos em função do desvio da composição do vidro em comparação com a composição estequiométrica.

3 OBJETIVOS

O trabalho pretende avançar no entendimento da nucleação de cristais em vidros de composições que se afastam da estequiometria das fases cristalizadas. Assim, os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Estudar a cinética de cristalização de composições no sistema $\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ – $\text{Na}_2\text{O}.3\text{CaO}.6\text{SiO}_2$ (NC_2S_3 – NC_3S_6 ou combeíta-devitrita, onde devitrita corresponde à fase $\text{Na}_2\text{O}.3\text{CaO}.6\text{SiO}_2$) usando como técnica principal microscopia óptica para determinação direta da cinética pela análise microestrutural.
- Caracterizar a evolução da energia da interface entre os cristais críticos de combeíta e o líquido utilizando os dados da cinética de nucleação.
- Verificar a evolução de solução sólida da fase combeíta em função do tratamento térmico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Planejamento e fusão de composições

As composições para estudo foram planejadas ao longo da linha que une os extremos do sistema $\text{NC}_2\text{S}_3\text{-NC}_3\text{S}_6$, segundo diferentes frações molares de combeíta e devitrita, de acordo com a Figura 13 e detalhado na Tabela 1. Esse sistema possibilita uma interessante variação de composições, com o que se pode avaliar localmente o efeito da substituição de parte do CaO e do Na_2O por SiO_2 , passando pelo ponto eutético estimado próximo à composição C_2D .

Figura 13: Corte do diagrama do sistema estudado em porcentagem de massa em destaque e ilustração das composições sintetizadas no trabalho.

Fonte: Adaptado de Shadid e Glasser (1972) [30]

Tabela 1: Composição dos vidros planejados para o estudo.

Denominação	Combeíta (%mol)	Devitrita (%mol)	Na_2O (%mol)	CaO (%mol)	SiO_2 (%mol)
C	100	0	16,67	33,33	50
C_7D	87,5	12,5	15,84	32,91	51,25
C_3D	75	25	15	32,5	52,5
C_2D	66,7	33,3	14,45	32,22	53,33
CD	50	50	13,33	31,67	55
CD_3	25	75	11,67	30,83	57,5
D	0	100	10	30	60

Fonte: Autor (2019)

As matérias-primas utilizadas para a obtenção das composições foram: Na_2CO_3 anidro 99,5% (Labsynth), CaCO_3 P.A. 99% (Labsynth) e SiO_2 na forma de quartzo moído com pureza de 99,9% (Zetasil 3 Santa Rosa). Uma balança Marte AD3300 com capacidade máxima de 500 g, leitura de duas casas decimais e erro de $\pm 0,1$ g foi usada para pesagem. As matérias-primas foram alocadas separadamente em béqueres de vidro Uniglas e secas a aproximadamente 110°C por 14 h em estufa Sterilifer, e posteriormente resfriadas até a temperatura ambiente em dessecadores com sílica gel, para eliminação da umidade antes da pesagem.

As misturas foram homogeneizadas em um moinho de alto impacto (Moinho planetário Pulverisette 4, Fritsch, com jarros e meios de moagem em zircônia, alumina e carbetto de tungstênio), e fundidas em um forno Rapid Temp Furnace (CM Inc.), em cadinho de platina, no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, em temperaturas que variaram de 1350 à 1400°C . Durante as fusões, o cadinho foi agitado manualmente com intuito de homogeneizar o fundido e facilitar a retirada de bolhas de seu volume, segundo procedimento de obtenção de vidros de composições parecidas obtidos anteriormente pelo autor. Os parâmetros para fusão estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Composições planejadas para estudo e temperaturas máximas utilizadas para sua fusão, com tempo de permanência de 4 h nas mesmas.

Composição	Temperatura de fusão ($^\circ\text{C}$)
C	1350
C₇D	1350
C₃D	1350
C₂D	1370
CD	1400
CD₃	1400
D	1400

Fonte: Autor (2019)

As composições fundidas foram vertidas e resfriados pela técnica de *splat cooling*, entre placas de aço inoxidável, para evitar a cristalização. Em seguida, os vidros obtidos foram armazenados em dessecador, a fim de evitar o efeito corrosivo da umidade.

A fim de caracterizar os vidros obtidos e as transformações de fase que ocorrem em função do tempo e da temperatura em tratamentos térmicos posteriores, foram utilizadas as técnicas experimentais de calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X

(DRX), microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

4.2 Temperaturas características por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Análises de DSC de 300-1400 °C foram utilizadas inicialmente para a obtenção das seguintes temperaturas características: liquidus (T_L), do início (*onset*) do pico de cristalização (T_C), de transição vítrea (T_g), e da transformação polimórfica da fase NC₂S₃ nos vidros em que existe a cristalização dessa fase (T_{pm}), no resfriamento, varrendo assim todo o espectro de mudanças de fases das composições de vidro. Para isso, foram utilizadas amostras de vidro monolíticas.

As análises de DSC foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais EESC/USP, em um DSC 404 F1 Pegasus, NETZSCH. Os parâmetros utilizados nas corridas estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros utilizados para as análises de DSC.

Taxa de Aquecimento/Resfriamento		10 °C/min
Recipiente		Cadinho de platina com tampa
Atmosfera		Ar sintético
Composição	Massa de amostra [mg]	Intervalo de temperatura [°C]
C	20,2	300 – 1400
C ₇ D	19,5	300 – 1400
C ₃ D	17,8	300 – 1400
C ₂ D	19,6	300 – 1400
CD	18,2	300 – 1400
CD ₃	17,2	300 – 1400
D	20,1	300 – 1400

Fonte: Autor (2019)

4.3 Estimativa das taxas de nucleação e crescimento de cristais, e *time-lag* para nucleação

Amostras dos vidros foram cortadas em cubos de aproximadamente 2 mm de aresta para garantir o rápido aquecimento e diminuir o gradiente térmico no interior da peça. As amostras foram submetidas a tratamentos isotérmicos simples (em uma única temperatura para nucleação e crescimento simultâneos) ou duplos (pelo método de *Tammann* ou *development*

method, em que são tratadas em uma temperatura relativamente baixo para nucleação, T_N , e posteriormente a uma temperatura, T_D , mais elevada para crescimento dos cristais até se tornarem visíveis ao microscópio), dependendo de suas respostas de nucleação e crescimento, como descrito em [6]. O método descrito por *Tammann* leva em consideração que a taxa de crescimento é muito menor do que a taxa de nucleação a T_N ; e para um tratamento a T_D a taxa de nucleação é bem menor que a taxa de crescimento.

Três composições foram escolhidas para análise, C; C₃D e C₂D, que, segundo a análise do diagrama ilustrado na Figura 13 e dos resultados das temperaturas características obtidas por DSC, se encontram no campo primário da combeíta (NC₂S₃).

Todos os tratamentos térmicos para cristalização foram realizados em fornos tubulares verticais, com cadinhos de ZAS (zircônia-alumina-sílica) como base e termopar do tipo K calibrado de acordo com um termopar padrão de platina tipo S. Multímetros de bancada foram utilizados para leitura da temperatura. Os detalhes dos tratamentos térmicos utilizados para obtenção das taxas de nucleação e crescimento são mostrados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4: Temperaturas utilizadas para obtenção das taxas de nucleação com a temperatura de crescimento para observação dos cristais para cada vidro indicada por T_D .

Composição		Temperatura [°C]						T _D [°C]
C	570	588	603	625	640			700
C ₃ D	570	580	590	600	615	630		720
C ₂ D	567	575	582	590	600	610	620	740

Fonte: Autor (2019)

Tabela 5: Temperaturas utilizadas para obtenção das taxas de crescimento de cristais.

Composição	Temperatura [°C]				
C	640	660	680	700	
C₃D	630	650	690	720	740
C₂D	650	680	690	720	740

Fonte: Autor (2019)

Em seguida, as amostras foram coladas em um porta-amostras com resina termoformável e devidamente preparadas com desbaste em lixas na ordem #240, #320, #400, #600, #1200 e polidos em solução de óxido de cério e zirconita (Engecer) para a visualização em microscópio óptico de luz refletida ou transmitida.

Com as amostras preparadas, imagens foram obtidas por meio de microscópios ópticos Leica DMRX para contagem e medição do tamanho de cristais. Nas sessões subsequentes será detalhado como foram calculados os tempos de indução e as taxas de nucleação e de crescimento de cristais.

4.3.1 Tempo de indução e taxa de nucleação

As amostras para microscopia ótica foram analisadas por dois métodos diferentes de iluminação: luz refletida e luz transmitida.

Por microscopia de luz refletida, as imagens obtidas de secções transversais das amostras são relativas à área observada. Os centros dos cristais em tais imagens, exemplificados na Figura 14, são contados e a densidade superficial de seções transversais de cristais N_s é calculada através da Eq. (20):

$$N_s = \frac{n}{A} \quad (20)$$

onde n é o número de cristais na imagem e A a área da mesma.

Figura 14: Micrografia ótica por reflexão de uma amostra de vidro da composição C₂D tratada para nucleação a 620 °C por 5 h e crescimento à 740 °C por 30 min.

Fonte: Autor (2019)

Como neste estudo é necessária a determinação do número de cristais por unidade de volume do vidro, N_V , a mesma é obtida de N_S a partir de suposições estereológicas. Para cristais esféricos, aproximadamente a forma dos cristais observados neste trabalho, DeHoff e Rhines [41] demonstraram (Eq. (21)) que:

$$N_V = \frac{2N_S Z_p}{\pi k_p(d)} \quad (21)$$

onde Z_p (Eq. (22)) é um fator inversamente proporcional ao diâmetro médio D dos cristais medidos e $k_p(d)$ um fator de forma em função de d , a razão entre o diâmetro mínimo e máximo de um cristal, que neste trabalho são iguais, considerando que sua morfologia é aproximadamente esférica. Então o fator de forma é igual a 1 para esferas.

$$Z_p = \frac{\pi}{2D} \quad (22)$$

Sendo assim, no presente caso, a densidade volumétrica é simplesmente dada pela Eq. (23).

$$N_V = \frac{N_S}{D} \quad (23)$$

No caso de tratamento duplo, o diâmetro D utilizado no cálculo é o maior observado, já que pode-se considerar que os cristais sejam monodispersos e que seu crescimento insignificante na temperatura de nucleação. O maior D observado significa que a seção transversal correspondente é a mais próxima do centro do cristal, e portanto o D em questão é a melhor estimativa do mesmo. Para tratamentos simples (temperatura de nucleação relativamente alta), D é calculado como a média entre o maior e o menor diâmetros medidos.

Uma correção estereológica importante deve ser feita para cristais abaixo do limite de resolução do microscópio [6,42,43]. Tal correção segue duas formas distintas: i) sistemas monodispersos (que passaram por tratamentos duplos); e ii) com uma dispersão de tamanhos uniforme, do tamanho crítico até o tamanho máximo. A Eq. (24) se refere ao primeiro caso e a Eq. (25) ao segundo.

$$f_c = \frac{2}{\pi} \arcsen\left(\frac{\varepsilon}{D_M}\right) \quad (24)$$

$$f_c = 1 - \left\{ \frac{2}{\pi} \left[\cos(\arcsen\left(\frac{\varepsilon}{D_M}\right)) \left[1 - \ln\left(1 + \sen\left(\arccos\left(\frac{\varepsilon}{D_M}\right)\right)\right) \right] \right. \right. \\ \left. \left. + \arccos\left(\frac{\varepsilon}{D_M}\right) + \left(\frac{\varepsilon}{D_M}\right) \ln\left(\left(\frac{\varepsilon}{D_M}\right)\right) - \arccos\left(\frac{\varepsilon}{D_M}\right) \right] \right\} \quad (25)$$

onde f_c é a fração de cristais não contados pelo limite de resolução ε do microscópio, considerado $1 \mu m$, e D_M o diâmetro máximo medido. Assim, a densidade volumétrica verdadeira é definida pela Eq. (26).

$$N_V^{Verdadeiro} = N_V + f_c N_V \quad (26)$$

Para amostras com poucos cristais relativamente grandes e bem espaçados entre si, a técnica de microscopia ótica por luz transmitida pode ser empregada. Para isso as amostras tiveram as duas faces perpendiculares ao eixo de observação ao microscópio polidas após serem desbastadas e alcançarem aproximadamente 0,2 mm de espessura

Ao varrer totalmente a espessura, os cristais de uma determinada área podem ser contados com o auxílio de um filme transparente que é posicionado no monitor do computador conectado a câmera do microscópio e são feitas marcas no locais onde cristais foram observados durante a varredura transversal da amostra e N_V é obtido diretamente pela Eq. (27).

$$N_V = \frac{n}{HA} \quad (27)$$

onde H é a espessura da amostra, medida com auxílio de um micrômetro. A Figura 15 ilustra uma imagem obtida por microscopia de luz transmitida.

Figura 15: Micrografia ótica por luz transmitida de amostra de vidro da composição C₃D tratada à 630 °C por 16 h e 40 min e crescimento à 740 °C por 5 min.

Fonte: Autor (2019)

Após a obtenção das densidades volumétricas de cristais em amostras tratadas em diferentes temperaturas e tempos de nucleação, é possível plotar $N_V \times t$, onde t é o tempo de nucleação.

A equação de Collins-Kashchiev [23,44], Eq. (28), é então ajustada aos pontos experimentais com o auxílio do software *OriginLab*, preferencialmente à regressão linear, pois leva em consideração tanto a parte linear (estado estacionário) da curva $N_V(t)$, quanto a não-linear (estado transiente). O *time-lag*, τ , e a taxa estacionária de nucleação, I_{st} , em função da temperatura de nucleação são então determinados como parâmetros de ajuste. Para simplificação da implementação da equação de Collins-Kashchiev, as iterações matemáticas fora realizadas de $m = 1$ até $m = 5$ uma vez que observou-se que a equação convergiu para os mesmos valores quando $m = 4$ e $m = 5$.

$$N_V(t) = I_{st}\tau \left(\frac{t}{\tau} - \frac{\pi^2}{6} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(m^2 \frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (28)$$

A partir dos valores determinados, é possível plotar a taxa estacionária de nucleação e do *time-lag* em função da temperatura de nucleação. O *time-lag* tem relação com o tempo de indução, t_{ind} , como descrito na revisão bibliográfica do trabalho. Para a observação da assíntota da equação de Collins-Kashchiev a Eq. (29) é também plotada.

$$N_V(t) = I_{st}(t - t_{ind}) \quad (29)$$

A Figura 16 demonstra a forma genérica da equação de Collins-Kashchiev e sua assíntota.

Figura 16: Forma genérica da equação de Collins-Kashchiev, em vermelho, e sua assíntota, em azul.

Fonte: Autor (2019)

4.3.2 Determinação da taxa de crescimento de cristais

Para a determinação da taxa de crescimento de cristais foram adotados métodos semelhantes aos descritos para o estudo da nucleação.

Para sistemas monodispersos (obtidos a partir de tratamentos duplos) os diâmetros das maiores secções dos cristais são medidos e sua metade é o raio. Os dados experimentais do raio em função do tempo do tratamento de crescimento, $R \times t$, são colocados em um gráfico e a taxa de crescimento é obtida pela regressão linear dos valores.

Para os sistemas uniformemente dispersos foram considerados os maiores raios observados para a análise por regressão linear, pois esses são os que nuclearam primeiro e cresceram durante todo o tempo do tratamento.

4.4 Determinação da energia interfacial entre o cristal crítico e o LSR

Para a determinação da energia interfacial σ_{cl} foi utilizada a Eq. (12), repetida abaixo. A distância de salto dos grupos estruturais do vidro, a foi considerada igual à raiz cúbica do volume da célula unitária do cristal de combeíta $V_{Cristal} = 1238,540 \text{ \AA}^3$ [45]. Assim, $a = 10,74 \times 10^{-10} \text{ m}$. Espera-se que tal aproximação tenha pequena influência nos resultados, pois estão fora da exponencial na Eq. (12).

$$I_{st}(T) = x \frac{16}{3} \frac{\sigma_{cl}^{3/2} \sqrt{k_b T}}{(\Delta G_V(T))^2 a^6} \frac{1}{\tau(T)} \exp\left(-\frac{W^*(T)}{k_b T}\right) \quad (12)$$

Para a força motriz termodinâmica foi utilizada a aproximação mostrada na Eq. (6) considerando a entropia de fusão dos cristais de combeita $\Delta S_m = 7R = 58,17 \frac{J}{molK}$ [46,47].

Após a obtenção dos dados de nucleação estacionária em função da temperatura é possível estimar a energia de ativação, W^* , para cada vidro a dada temperatura e, por conseguinte, determinar a energia interfacial cristal-líquido super-resfriado uma vez que é possível estimar os parâmetros da Eq (12) como a taxa de nucleação no estado estacionário, o *time-lag* a força motriz para a cristalização e o salto dos grupos estruturais.

4.5 Determinação do coeficiente de difusão

Com os dados de *time-lag* para nucleação e de crescimento de cristais é possível determinar valores para o coeficiente de difusão em função da temperatura para os diferentes vidros, e comparar os resultados para os dois processos, nucleação e crescimento.

4.5.1 Determinação do coeficiente de difusão a partir do *time-lag*, D_τ

Para a obtenção do coeficiente de difusão no processo de nucleação foi utilizada uma modificação da Eq. (9), mostrada na Eq. (30) [48].

$$D_\tau(T) = \frac{16k_b T}{3\tau(T)} \frac{\sigma_{cl}}{(\Delta G_V(T))^2 a^2} \quad (30)$$

Utilizando os procedimentos apresentados acima é possível estimar o coeficiente de difusão para o processo de nucleação.

4.5.2 Determinação do coeficiente de difusão a partir da taxa de crescimento, D_U

De forma semelhante à descrita para obtenção do coeficiente de difusão a partir do *time-lag*, também é possível estimar o coeficiente de difusão a partir da taxa de crescimento de

cristais, expresso pela Eq. (31) no caso do crescimento ocorrer pelo mecanismo por discordâncias em hélice ou normal [48].

$$D_U = \frac{U(T)k_bT}{f} \frac{8}{\Delta G_V(T)a^2} \quad (31)$$

Se o mecanismo de crescimento for o normal, o fator f é igual a 1, e se por meio de discordâncias em hélice é dado pela Eq. (32).

$$f = \frac{1}{2\pi} \frac{(T_L - T)}{T_L} \quad (32)$$

4.6 Identificação das fases cristalinas presentes

Análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas em amostras dos vidros C₃D e C₂D tratadas para cristalização parcial e total de acordo com o conhecimento obtido sobre a cinética de cristalização de cada um, como descreve a Tabela 6, com base nas previsões das cinéticas de cristalização determinadas previamente. Com isso, pretende-se identificar a primeira fase cristalizada e observar se surgem outras fases durante a cristalização, como a wollastonita ou a devitrita.

Para isso, as amostras foram pulverizadas a uma granulometria inferior a 22 µm, de modo a promover a aleatoriedade das direções cristalográficas, e caracterizadas em um difrator de raios X *Rigaku Ultima IV* com 2θ variando de 10 à 80° de modo contínuo com velocidade de 0,02°/s.

Tabela 6: Tratamento isotérmico das amostras utilizadas para difração de raios X.

Vidro	Tratamento da amostra parcialmente cristalizada	Tratamento da amostra totalmente cristalizada
C₃D	600°C/3h + 720°C/25min	600°C/3h + 720°C/1h55min
C₂D	582°C/120h + 740/13min	582°C/120h + 740/45min

Fonte: Autor (2019)

As fases presentes foram então identificadas com auxílio da base de dados de estruturas de cristais inorgânicos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Data Base*).

4.7 Análise da composição dos cristais de combeíta e do vidro residual

Como apresentado na seção 2.3.2, a combeíta pode formar solução sólida e alterar sua temperatura de transformação polimórfica, tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Tal solução sólida é formada pela troca de um íon Ca^{2+} por dois íons Na^+ [10]. No início da cristalização, observa-se que os cristais de combeíta são mais ricos em sódio em relação à fase estequiométrica [10,49]. Assim, para analisar a mudança de composição, a temperatura de transformação polimórfica determinada por DSC foi comparado às obtidas por Fokin et al. para a combeíta em função de sua composição [9,10].

Para isso, amostras monolíticas dos dois vidros não estequiométricos que tiveram suas cinéticas de cristalização determinadas, C_3D e C_2D , foram tratados termicamente para nucleação a 600°C por 3 h e 582°C por 120 h, respectivamente.

Com a nucleação mantida constante e conhecendo-se os valores aproximados para a taxa de crescimento de cada vidro, foram planejados os tratamentos de crescimento de cristais em um forno tubular esquematizados na Figura 17.

Figura 17 Diagrama de tratamentos térmicos utilizados para o estudo da variação da composição do cristal de combeíta e do vidro estequiométrico para as composições a) C_2D e b) C_3D .

Fonte: Autor (2019)

As análises de DSC foram realizadas em amostras das vitrocerâmicas monolíticas obtidas, em situações semelhantes às descritas na seção 4.2, porém até o máximo de 880°C e registrando-se os dados no aquecimento e resfriamento.

Além das temperaturas de transformações polimórficas, também foram medidas as temperaturas de transição vítrea, T_g .

Com as temperaturas de transição vítrea obtidas por esse método, sabendo que os cristais de combeíta possuem maior quantidade de sódio com a evolução da cristalização, a tendência é que o vidro residual ao final da cristalização tenha composição próxima à da devitrita e, portanto, uma temperatura de transição vítrea semelhante à do vidro com essa composição.

Amostras foram também preparadas para microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia, MEV/EDS, para determinação da variação da composição entre o vidro e o cristal formado, e verificação de alterações na composição no interior dos cristais das vitrocerâmicas e zonas de difusão, após os tratamentos isotérmicos.

4.8 Densidade

A medida da densidade foi realizada a fim de observar a mudança no empacotamento dos grupos estruturais de acordo com a mudança da composição da combeíta em direção da devitrita. Essa propriedade dos vidros sintetizados foi determinada pelo princípio de Arquimedes utilizando uma balança de precisão da marca METTLER TOLEDO, e água mantida a 22°C. Os pesos dos vidros foram medidos fora e dentro da água, e a densidade de cada vidro foi calculada segundo a Eq (33)

$$\rho_{vidro} = \left(\frac{m_{vidro}}{m_{vidro} - m_{aparente}} \right) \cdot \rho_{\acute{a}gua} \quad (33)$$

onde, ρ_{vidro} é a densidade calculada para o vidro, m_{vidro} é o peso do vidro fora da água, $m_{aparente}$ é o peso do vidro submerso em água e $\rho_{\acute{a}gua}$ a densidade da água na temperatura que as medidas foram obtidas. Foram utilizadas amostras de aproximadamente 2g.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Temperaturas características por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As temperaturas características foram obtidas por calorimetria exploratória diferencial do vidro C ilustrado na Figura 18. As curvas das análises de DSC dos outros vidros podem ser encontradas no Apêndice A. As temperaturas obtidas são mostradas na Figura 19 e detalhadas na Tabela 7.

Figura 18: Curvas de DSC para demonstração da obtenção das temperaturas características. a) no aquecimento e b) no resfriamento para o vidro de composição C.

Fonte: Autor (2019)

Figura 19: Temperaturas características obtidas por DSC: a) T_L ; b) T_C , T_g e T_{pm} .

Fonte: Autor (2019)

Tabela 7: Temperaturas características obtidas por DSC.

Composição	T_L (°C)	T_C (°C)	T_g (°C)	T_{pm} (°C)
C	1289	705	583	454
C₇D	1273	707	581	467
C₃D	1266	711	591	474
C₂D	1259	738	594	471
CD	1285	739	605	461
CD₃	1323	856	610	465
D	1330	793	634	-

Fonte: Autor (2019)

As temperaturas *líquidus* mudaram de acordo com o esperado pelo diagrama do sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ [30]. Também observamos que o vidro C_2D possui composição igual ou bem próxima da composição eutética para o sistema binário em questão no presente trabalho.

Com as temperaturas obtidas é possível planejar as temperaturas iniciais para os tratamentos térmicos para nucleação e crescimento. Para a nucleação as temperaturas iniciais selecionadas foram alguns graus acima de sua temperatura de transição vítrea, T_g , e para crescimento temperaturas bem próximas de seu *onset* de cristalização.

5.2 Cálculo dos tempos de indução e das taxas de nucleação no estado estacionário e crescimento de cristais

5.2.1 Taxa de nucleação no estado estacionário

O número de cristais por unidade de volume foi estimado de acordo com o descrito na Seção 4.3 e os resultados para o vidro C são ilustrados na Figura 20 em função de tempo de tratamento térmico para nucleação a 588°C por intervalo de tempo de 15 min a 7,5 h, após crescimento a 700°C com intervalo de 5 a 20 min dependendo do tempo de nucleação utilizado. As curvas obtidas durante o presente trabalho $N_v \times t$ estão apresentadas no Apêndice B.

Figura 20: Número de cristais por unidade de volume para o vidro C após nucleação à 588 °C, em função do tempo. Os tratamentos de crescimento foram realizados à 700 °C. Erros estimados a partir do desvio padrão da densidade planar de seções cristalinas (N_s).

Fonte: Autor (2019)

A curva vermelha contínua na Figura 20 corresponde ao ajuste da equação de Collins-Kashchiev (Eq. (28)) sobre os pontos experimentais. A taxa de nucleação no estado estacionário, I_{st} , e o *time-lag*, τ , importantes para a determinação de propriedades como o coeficiente de difusão e energia interfacial entre o cristal e o LSR, são obtidos como parâmetros

de ajuste da equação. A curva azul tracejada corresponde ao ajuste da Eq (29), que relaciona a taxa de nucleação no estado estacionário e o tempo de indução, t_{ind} , na temperatura de nucleação analisada.

A mesma análise foi realizada para os vidros C₃D e C₂D. Os resultados da taxa de nucleação no estado estacionário em função da temperatura ($I_{st} \times T$) são mostrados na Figura 21, onde as linhas verticais indicam a temperatura de transição vítrea de cada composição.

Figura 21: Taxas de nucleação no estado estacionário para diferentes vidros (C, C₃D e C₂D) em função da temperatura. As linhas verticais indicam as temperaturas de transição vítrea, T_g . Erros mostrados foram estimados pelo erro do ajuste da equação de Collins-Kashchiev nas curvas ($N_v \times t$).

Fonte: Autor (2019)

Pode-se observar que a máxima temperatura de nucleação para o vidro estequiométrico é maior que a temperatura de transição vítrea correspondente, e menor para as composições não estequiométricas, se distanciando progressivamente da transição vítrea calorimétrica conforme a composição do vidro se distancia da estequiometria do cristal de combeíta.

Figura 22: a) Temperatura da taxa de nucleação máxima no estado estacionário dividida pela temperatura de transição vítrea, e b) taxa máxima de nucleação *versus* a temperatura de transição vítrea reduzida, T_{gr} , para os vidros C, C₃D e C₂D.

Fonte: Autor (2019)

A variação da máxima taxa de nucleação com a temperatura pode ser mais facilmente observada na Figura 22. Nessa figura, a máxima taxa de nucleação e a relação entre a temperatura do máximo da taxa de nucleação e a temperatura de transição vítrea (T_{max}/T_g) de cada vidro é mostrada em função da temperatura de transição vítrea reduzida, T_{gr} , que é a razão entre a temperatura de transição vítrea e a liquidus do vidro, Eq. (34).

$$T_{gr} = \frac{T_g}{T_L} \quad (34)$$

A nucleação em um vidro tende a ser homogênea quando $T_{gr} < 0,58$ [50,51]. E a taxa máxima de nucleação no estado estacionário tende a ser maior quanto mais a T_{gr} se distancia para valores menores que 0,58 [52]. Como esperado, a nucleação de cristais de combeíta em vidros se afastando da estequiometria segue essa tendência. O vidro estequiométrico, com a composição da combeíta, apresenta taxa de nucleação homogênea ordens de grandeza maior que as encontradas à medida que a composição muda em direção à devitrita. A nucleação da

devitrita acontece principalmente de forma heterogênea [42] e a da combeíta é homogênea[2,9,10,34].

5.2.2 *Time-lag* em função da temperatura de nucleação

Como descrito na seção anterior, o *time-lag* foi obtido das curvas $Nv \times t$, como exemplificado na Figura 20. Para temperaturas relativamente altas de nucleação, devido à baixa viscosidade do LSR, não foi possível medir o tempo para alcançar o estado estacionário, pois esse é muito curto. Os resultados são sintetizados na Figura 23, na forma de um gráfico $\log(\tau)$ em função de $1/T_N$, mostrando o comportamento aproximado de uma função de Arrhenius. Retas foram ajustadas aos dados experimentais na Figura 23, donde os coeficientes lineares correspondem às constantes pré-exponenciais da função para a cinética de nucleação e os coeficientes angulares às energias de ativação para a difusão nos vidros em questão, Eq. (9). Os valores de energia de ativação são mostrados na Tabela 8. Pode-se observar que as energias de ativação para difusão nos três vidros estudados é a mesma dentro do erro experimental.

Figura 23: Logarítmo do *time-lag* em função do inverso de T_N para os vidros C, C_3D e C_2D .

Fonte: Autor (2019)

Tabela 8: Energias de ativação para difusão obtidas à partir do *time-lag* para os vidros C, C₃D e C₂D. Os erros correspondem aos desvios padrões.

Composição	Energia de ativação (kJ/mol)	Erro (kJ/mol)
C	103	±5
C₃D	104	±7
C₂D	102	±7

Fonte: Autor (2019)

5.2.3 Taxas de crescimento de cristais

As taxas de crescimento de cristais foram obtidas segundo descrito na seção 4.3 para os vidros C, C₃D e C₂D. Os resultados são mostrados nas Figuras 24, 25 e 26, respectivamente e detalhados no Apêndice C.

Figura 24: Raio dos cristais em função do tempo de tratamento de crescimento de cristais para o vidro C.

Fonte: Autor (2019)

Figura 25: Raio dos cristais em função do tempo de tratamento de crescimento de cristais para o vidroC₃D.

Fonte: Autor (2019)

Figura 26: Raio dos cristais em função do tempo de tratamento de crescimento de cristais para o vidro C₂D.

Fonte: Autor (2019)

A inclinação das retas obtidas pelos ajustes lineares nos gráficos das Figuras 24, 25 e 26 corresponde à taxa de crescimento de cristais para cada vidro. De forma semelhante à Figura 23, a Figura 27 mostra o gráfico de Arrhenius para os dados de crescimento, $\log U \times 1/T$. Os coeficientes angulares de cada reta podem ser observados na Tabela 9.

Figura 27: Logarítmo da taxa de crescimento, U , em função do inverso da temperatura para os vidros C, C₃D e C₂D.

Fonte: Autor (2019)

Pode-se observar novamente que as inclinações para os três vidros são virtualmente iguais entre si, dentro do erro experimental. Da mesma forma, tais inclinações correspondem às energias de ativação para difusão em cada vidro.

Tabela 9: Energias de ativação para difusão obtidas à partir da taxa de crescimento de cristais, U.

Composição	Energia de ativação (kJ/mol)	Erro (kJ/mol)
C	46	± 3 .
C₃D	47	± 1
C₂D	46	± 1

Fonte: Autor (2019)

Pode-se observar que apesar das energias de ativação para difusão durante a nucleação e o crescimento de cristais nos vidros não variarem para as diferentes composições, nas temperaturas estudadas, quando comparadas entre si, a energia de ativação para o crescimento é menor que a metade da energia de ativação determinada para a nucleação. A diferença pode ser causada pela mudança do mecanismo de difusão durante os dois processos, devido à variação da viscosidade, ou à diferença entre os grupos estruturais que formam um núcleo e participam do crescimento dos cristais.

5.3 Energias interfaciais entre o cristal e o LSR

Nessa etapa foram feitas as seguintes suposições:

- A energia interfacial pré-exponencial foi variada entre 0,1~0,2 J/m², uma vez que os valores para essa propriedade física se encontram nessa faixa e como se encontra na porção pré-exponencial da equação não houve mudanças relevantes nos valores obtidos da energia interfacial no trabalho crítico de formação de um núcleo no vidro, entram para os cálculos σ_{cl} pré-exponencial foi considerada 0,1 J/m²;
- O *time-lag*, τ , foi obtido conforme já descrito anteriormente e foi utilizada a reta ajustada aos dados experimentais para obter os valores estimados para temperaturas altas que não são possíveis de obter precisamente, devido à alta cinética de nucleação. As Eqs. (35), (36) e (37) descrevem as equações para τ para os vidros C, o C₃D e C₂D, respectivamente;

$$\tau_C = (10^{(-50,643+44855,019T)}) * 60 \text{ segundos} \quad (35)$$

$$\tau_{C_3D} = (10^{(-50,319+45367,631T)}) * 60 \text{ segundos} \quad (36)$$

$$\tau_{C_2D} = (10^{(-48,307+44407,122T)}) * 60 \text{ segundos} \quad (37)$$

- A distância de salto dos grupos estruturais para a formação de um núcleo É definida como a raiz cúbica do volume da célula unitária do cristal de combeíta $a = 10,74 \times 10^{-10} m$, [45], como descrito anteriormente;
- A fração molar da combeíta estequiométrica na composição do vidro, x , é 1 para o vidro C, 0,750 para o C₃D e 0,667 para o C₂D;
- Para a força motriz termodinâmica, foram utilizadas a forma teórica , Eq (6), repetida abaixo. A entropia de fusão, ΔS_m , para o cristal de combeíta é estimada por $7R$, ou seja $58,201 \frac{J}{mol K}$ [46,47].

$$\Delta G_V = \frac{\Delta T(\Delta S_m - R \cdot \ln(x))}{V_m} \quad (6)$$

Assim, com os dados obtidos nas seções 5.2.1 e 5.2.2 pode-se estimar o trabalho de formação de um núcleo crítico, W^* , em função da temperatura para os diferentes vidros estudados utilizando as Eqs. (12) e (6).

$$I_{st}(T) = x \frac{16}{3} \frac{\sigma_{cl}^{3/2} \sqrt{k_b T}}{(\Delta G_V(T))^2 a^6} \frac{1}{\tau(T)} \exp\left(-\frac{W^*(T)}{k_b T}\right) \quad (12)$$

Os resultados são apresentados na

Figura 28 para o caso da força motriz termodinâmica calculada a partir da equação modificada de Thompson Eq. (6).

Figura 28: Trabalho de formação de um núcleo crítico em função da temperatura calculado para os vidros C, C₃D e C₂D.

Fonte: Autor (2019)

Observa-se que o trabalho para a formação do núcleo crítico aumenta conforme a composição do vidro se distancia da composição estequiométrica do cristal de combeíta em direção à composição da devitrita. A energia interfacial cristal-LSR, σ_{cl} , pode ser finalmente calculada a partir da Eq. (4) (repetida abaixo) e os resultados mostrados na Figura 29.

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

Figura 29: Energia interfacial em função da temperatura para os vidros C, C₃D e C₂D.

Fonte: Autor (2019)

Pode-se observar que para o vidro estequiométrico, C, a energia interfacial aumenta linearmente com o aumento da temperatura. Esse efeito é descrito pela influência do raio crítico do núcleo na energia interfacial segundo a equação de Tolman [53,54], Eq. (38).

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \frac{2\delta}{r^*}} \quad (38)$$

onde σ_0 é a energia interfacial para uma superfície planar macroscópica, δ o comprimento de Tolman, que é da mesma ordem de magnitude da distância dos grupos estruturais do vidro, a , e r^* é o raio crítico do núcleo.

O raio crítico para formação de um núcleo estável aumenta com o aumento da temperatura, segundo a Eq. (3), uma vez que a força motriz termodinâmica diminui com o decréscimo do super-resfriamento do material ($\Delta T = T_L - T$). Assim, segundo a equação de

Tolman (Eq. (38)), com o aumento do raio crítico aumenta a energia interfacial a dada temperatura.

Além do aumento da energia interfacial com o aumento da temperatura, outro efeito observado é seu aumento com a variação da composição do vidro à medida que se distancia da combeíta em direção à devitrita.

Para facilitar a análise e comparação do efeito da composição na energia interfacial, foi fixada a temperatura de 873 K (600 °C) e as energias interfaciais foram colocadas em um gráfico em função da composição, apresentado na Figura 30.

Figura 30: Energia interfacial cristal – líquido super-resfriado em função da composição do vidro à 600 °C.

Fonte: Autor (2019)

Observa-se na Figura 30 que a energia interfacial varia linearmente em função da composição ao longo do eixo combeíta-devitrita, a partir de 100% combeíta até 33% mol devitrita, à temperatura constante. A Eq. (39) mostra a equação da reta resultante, que expressa a variação da energia interfacial em função da composição à 873K (600°C).

$$\sigma(x, T = 873K) = 0,14803 + 0,01243(1 - x) \quad (39)$$

onde o termo constante é a energia interfacial para o núcleo crítico, coeficiente linear obtido do ajuste, e é relativo a diferença de estrutura do sólido e o líquido. O coeficiente angular depende da diferença da composição entre o sólido e o líquido, x é a fração molar de combeíta na composição do vidro. Assim, como esperado, a energia interfacial para núcleos críticos é definida por dois fatores, e esses são o estrutural e o composicional.

5.4 Determinação dos coeficientes de difusão

Como descrito no item 0, os coeficientes de difusão foram obtidos tanto a partir da expressão para o *time-lag* quanto para as taxas de crescimento. Para melhor análise da tendência (inclinação) dos resultados e eliminação de alguns erros experimentais, retas foram ajustadas aos dados experimentais para obtenção dos valores de τ e U . A Figura 31 mostra o coeficiente de difusão calculado a partir do *time-lag* e da taxa de crescimento de cada vidro.

Figura 31: Coeficiente de difusão calculado a partir do *time-lag* e da taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para os vidros C, C₃D e C₂D.

Fonte: Autor (2019)

Pode-se observar que o efeito da composição é maior no coeficiente de difusão obtido a partir de dados de τ , determinados em temperaturas relativamente menores, que a partir de dados de taxa de crescimento. Tal fenômeno pode ocorrer pela viscosidade a baixas temperaturas variar mais com a variação da temperatura que em temperaturas maiores, onde os grupos estruturais se difundem com mais facilidade, e a composição do LSR nesse processo tende a ter menor influência.

Outra observação importante é a variação abrupta na variação do coeficiente de difusão quando se altera o método a partir dos quais foi calculado, como pode ser observado na Figura 31.

Assim como mencionado no item 5.2, a não continuidade da variação do coeficiente de difusão em função da temperatura para diferentes métodos de análise pode ser causada por diferentes fenômenos de difusão envolvidos na nucleação e crescimento de cristais, onde os grupos estruturais para a nucleação são mais complexos, ou maiores, do que os envolvidos durante a fase de crescimento do cristal, resultando, portanto, em diferentes energias de ativação para a difusão durante a nucleação e o crescimento.

5.5 Identificação de fases presentes

Microscopia óptica e eletrônica foram usadas para a caracterização da morfologia das fases presentes e a natureza da nucleação: homogênea ou heterogênea. Na Figura 32 pode-se observar a morfologia das fases cristalizadas nos vidros C, C₃D e C₂D.

Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de varredura, MEV, por elétrons retroespalhados. a) C com nucleação a 600°C por 15 min e crescimento a 700°C por 12 min; b) vidro C₃D com nucleação a 570°C por 168 h e crescimento a 720°C por 10 min; e c) vidro C₂D com nucleação à 582°C por 120 h e crescimento à 700°C por 30 min.

Fonte: Autor (2019)

Observa-se na Figura 32 que apenas combeíta cristaliza-se com os tratamentos térmicos utilizados nas três composições de vidro estudadas uma vez que só é possível observar duas fases durante a microscopia eletrônica de varredura, a combeíta e a matriz vítrea. A fase combeíta tende a seguir a tendência mostrada na Figura 11, ou seja, A quantidade de sódio no vidro afeta a morfologia de sua fase.

Para a confirmação de que combeíta é a única fase cristalizada, vidros tratados conforme descrito no item 4.6 foram pulverizados e analisados por difração de raios X. As Figuras 33 e 34 apresentam o padrão de difração de amostras do vidro C₃D tratadas a 600 °C por 3 h para nucleação e a 720 °C por: i) 25 min para cristalização parcial; e ii) 1 h e 55 min para cristalização total.

Figura 33: Difratoograma para o vidro C₃D tratado isotermicamente para nucleação à 600 °C por 3 h e crescimento à 720 °C por 25 min.

Fonte: Autor (2019)

Figura 34: Difratoograma para o vidro C₃D tratado isotermicamente para nucleação à 600 °C por 3 h e crescimento à 720 °C por 1 h e 55 min.

Fonte: Autor (2019)

Amostras do vidro C₂D também foram tratadas para cristalização: i) a 582 °C por 120 h e crescimento à 740 °C por 13 min; e ii) 582 °C por 120 h e crescimento à 740 °C por 45 min. Os padrões de difração de raios X resultantes são mostrados pelas Figuras 35 e 36, respectivamente.

Figura 35: Difratoograma para o vidro C₂D tratado isotermicamente para nucleação à 582 °C por 120 h e crescimento à 740 °C por 13 min.

Fonte: Autor (2019)

Figura 36: Difrátograma para o vidro C₂D tratado isotermicamente para nucleação à 582 °C por 120 h e crescimento à 740 °C por 45 min.

Fonte: Autor (2019)

Com a ajuda da base de dados *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)*, a combeíta foi identificada como a única fase presente nas quatro amostras observadas, (ICSD ref. 62826) [45]. O padrão utilizado para comparação que mais encontrou semelhança com os resultados do presente trabalho foi o da solução sólida com excesso de sódio, Na, na composição da combeíta, $\text{Na}_{4.4}\text{Ca}_{3.8}(\text{Si}_6\text{O}_{18})$. A solução sólida ocorre pela substituição de cada íon de Ca^{2+} por dois de Na^+ .

O fenômeno acima acontece com frequência nos vidros em que a combeíta é a primeira fase a ser cristalizado, diminuindo a fração de sódio no vidro residual.

A diminuição do sódio no vidro residual, devido ao aumento de sua proporção em solução sólida na combeíta cristalizada, aumenta a viscosidade do mesmo e o distancia da composição estequiométrica da devitrita, que é uma possível razão pelo não aparecimento da mesma nos vidros cuja cinética foi estudada nesse trabalho.

5.6 Variação da composição das fases cristalizadas e do vidro residual

A variação das composições estudadas foi analisada primeiramente por meio de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) para verificar a diferença da composição do vidro em comparação aos cristais. Para isso foram realizadas medidas por varredura linear

(*linescan*) e mapeamento de área (*dotmap*), de forma qualitativa, para caracterização do efeito da cristalização na composição em cada vidro não estequiométrico, ou seja, C₂D e C₃D.

Comparativamente, os resultados observados para os dois vidros foi semelhante. Durante a varredura linear, a quantidade de sódio aumenta relativamente enquanto a quantidade de cálcio diminui no interior dos cristais, como pode ser observado nas Figuras 37 e 38.

Figura 37: Varredura linear do vidro C₃D tratado para nucleação à 570 °C por 168 h e para crescimento à 720 °C por 10 min.

Fonte: Autor (2019)

Figura 38: Varredura linear do vidro C₂D tratado para nucleação à 582 °C por 120 h e para crescimento à 700 °C por 60 min.

Fonte: Autor (2019)

Com o mapeamento de área também não puderam ser observados gradientes de composição no interior do cristal ou diferenças de composição entre os cristais. Para o vidro C₃D, o *dotmap* realizado é mostrado na Figura 39.

Figura 39: Mapeamento de área para o vidro C₃D tratado para nucleação à 570 °C por 168 h e para crescimento à 720 °C por 10 min.

Fonte: Autor (2019)

Como alternativa, para verificação da variação da composição dos cristais de combeíta e do vidro residual, utilizou-se o método por DSC descrito no item 4.7. Para isso, os vidros tratados para nucleação a 582°C a 120 h e crescimento a 720°C de 10 a 180 min para o vidro C₂D, e nucleação a 600°C por 3 h e crescimento a 740°C de 4 a 90 min para o vidro C₃D, como mostrado Figura 17, foram caracterizados por DSC até 880 °C no aquecimento, e as temperaturas de transformação polimórfica da combeíta (T_{pm}) e transição vítrea (T_g) comparadas. As curvas resultantes para os vidros C₃D e C₂D são mostradas nas Figuras 40 e 41.

Figura 40: Curvas de DSC durante o aquecimento para amostras do vidro C_3D nucleadas à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h com tempos diferentes de crescimento de cristais a $740\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autor (2019)

Figura 41: Curvas de DSC para amostras do vidro C_2D nucleadas à $582\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 120 h com tempos diferentes de crescimento de cristais à $720\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autor (2019)

As temperaturas T_g e T_{pm} foram colocadas em um gráfico em função do tempo de tratamento de crescimento, para cada um dos vidros, o que pode ser observado nas Figuras 42 e 43.

Figura 42: Temperaturas de transformação polimórfica da combeíta no aquecimento e temperatura de transição vítrea para o vidro C₃D tratado para nucleação à 600°C por 3 h em função do tempo de crescimento à 740 °C.

Fonte: Autor (2019)

Figura 43: Temperaturas de transformação polimórfica da combeíta no aquecimento e temperatura de transição vítrea para o vidro C₂D tratado para nucleação à 582°C por 120 horas em função do tempo de crescimento utilizado à temperatura de 720°C.

Fonte: Autor (2019)

Comparando os resultados obtidos com os apresentados na Figura 44, que descreve a variação da temperatura de transformação polimórfica da combeíta em função da composição dos cristais de acordo com Fokin e Zanotto [9], é possível aferir a mudança de composição que os cristais de combeíta sofrem durante os tratamentos de crescimento de cristais.

Figura 44: Temperatura de transformação polimórfica em função da porcentagem molar de Na_2O na combeíta.

Fonte: Adaptado de Fokin e Zanotto (2007) [9]

A partir das temperaturas de transformação polimórfica dadas nas Figuras 39 e 40 e comparadas às apresentadas na Figura 44 em função da sua composição, pode-se afirmar que quanto mais no início da cristalização (núcleos pequenos e pouco crescidos), mais sódio há na composição dos cristais de combeíta ($\approx 18\%$ mol Na_2O). E à medida que os cristais crescem, a quantidade de Na_2O diminui, passando pela composição estequiométrica ($16,67\%$ mol Na_2O) até alcançarem o final da cristalização ($\approx 15\%$ mol Na_2O). A Figura 45 mostra a variação da quantidade de Na_2O na composição média dos cristais para o vidro C_3D em função do tempo de crescimento utilizado do crescimento a 740°C para os vidros nucleados por 3 horas a 600°C .

Figura 45: Variação da porcentagem de Na_2O em mol na composição média dos cristais de combeita no vidro C_3D em função do tempo de tratamento de crescimento a 740°C para os vidros nucleados por 3 h à 600°C .

Fonte: Autor (2019)

A temperatura de transição vítrea apresenta uma tendência semelhante à temperatura de transição polimórfica, diminuindo com o aumento da proporção de Na_2O no vidro. Os dados de temperatura de transição vítrea para os vidros sintetizados neste trabalho podem assim ajudar a determinar a evolução de sua composição durante o tratamento de crescimento.

Neste trabalho, $T_g = 583^\circ\text{C}$ para o vidro estequiométrico de combeita (C) e $T_g = 634^\circ\text{C}$ para o vidro estequiométrico de devitrita. Durante a cristalização, como o sódio é consumido para o crescimento dos cristais de combeita, o vidro residual sofre mudanças composicionais, aumentando em proporção de sílica, de modo que o vidro residual final tem sua temperatura de transição vítrea aumentada, tornando-se difícil de ser cristalizado tanto em forma de devitrita, quanto outra fase.

5.7 Densidade

A densidade foi obtida como descrito pelo item 4.8 e a Figura 46 representa os resultados em função da fração molar de devitrita na composição do vidro.

Figura 46: Densidades dos vidros em função da fração molar de devitrita. A linha tracejada representa os valores esperados para as densidades se apenas dois tipos de grupos estruturais estivessem presentes.

Fonte: Autor (2019)

Em princípio, espera-se uma variação linear da densidade dos vidros entre os extremos de composição representados pela combeíta e devitrita estequiométricas. A variação não linear da densidade dos vidros no intervalo de composições observado pode ser interpretada como uma evidência da existência de outros grupos estruturais, por exemplo semelhantes aos da wollastonita, cujo campo primário compreende algumas das composições estudadas, Figura 9. Com apenas dois grupos estruturais (combeíta e devitrita) espera-se que a densidade varie linearmente de acordo com o modelo de soluções de vidros formados por componentes de natureza química [55].

6 CONCLUSÕES

- 1) A taxa máxima de nucleação no estado estacionário (I_{st}^{max}) e a sua temperatura correspondente (T_{max}) diminuem quando a temperatura de transição vítrea reduzida (T_{gr}) aumenta. A T_{max} diminui à medida que a composição de vidros no sistema combeíta-devitrita se distancia da composição estequiométrica da combeíta e se aproxima da temperatura de transição vítrea (T_g) e depois se torna menor.
- 2) A energia interfacial entre o núcleo crítico e o líquido super-resfriado (σ_{cl}) é afetada por dois fatores: i) a diferença entre as estruturas nos estados sólido e líquido, e ii) a diferença entre as composições do cristal de combeíta nucleado e do vidro matriz. O distanciamento entre a composição do vidro e a composição do cristal estequiométrico de combeíta tende a aumentar a energia interfacial.
- 3) Na nucleação de cristais em vidros não estequiométricos no sistema combeíta-devitrita, tanto a barreira cinética (ΔG_D) quanto a barreira termodinâmica (W^*) aumentam com o distanciamento entre as composições do vidro e do cristal nucleado de combeíta. Mesmo com o aumento da força motriz para a cristalização (ΔG_V), também existe o aumento da energia interfacial que causa um aumento significativo de W^* , e com isso uma forte diminuição da taxa de nucleação. Não foi possível determinar qual fator, a barreira termodinâmica ou a cinética, afeta mais a taxa de nucleação no estado estacionário no sistema estudado.
- 4) Os cristais de combeíta nucleados em vidros no sistema combeíta-devitrita são inicialmente ricos em Na_2O . Durante o crescimento, a composição média dos cristais tende a alcançar a composição estequiométrica da combeíta e, posteriormente, se tornar deficiente em Na_2O .

7 REFERÊNCIAS

- [1] GONZÁLEZ-OLIVER, C. J. R.; JAMES, P. F. Crystal nucleation and growth in soda-lime-silica glasses close to the $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$ (NC_2S_3) composition. *Thermochimica Acta*, v. 280–281, n. SPEC. ISS., p. 223–236, 1996.
- [2] GONZALEZ-OLIVER, C. J. R.; JAMES, P. F. Crystal nucleation and growth in a $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 38–39, n. PART 2, p. 699–704, 1980.
- [3] CLINEFF, T. D.; DARMOC, M. M.; BROWN, L. (12) Patent Application Publication (10) Pub . No .: US 8778378 B2, 2014.
- [4] CLINEFF, T. D. et al. (12) Patent Application Publication (10) Pub . No .: US 2010/0187020 A1, 2010.
- [5] ZANOTTO, E. D. A bright future for glass-ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 89, n. 8, p. 19–27, 2011.
- [6] FOKIN, V. M. et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 26–27, p. 2681–2714, 2006.
- [7] FOKIN, V. M. et al. Nucleation of crystals in lithium-silicate glasses. *Russian Journal of Physical Chemistry*, v. 77, n. 1, p. 146–148, 2003.
- [8] FOKIN, V. M. et al. Non-stoichiometric crystallization of lithium metasilicate-calcium metasilicate glasses. Part 1 - Crystal nucleation and growth rates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 379, p. 131–144, 2013.
- [9] FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D. Continuous compositional changes of crystal and liquid during crystallization of a sodium calcium silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, n. 24–25, p. 2459–2468, 2007.
- [10] FOKIN, V. M. et al. Mutant crystals in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 331, n. 1–3, p. 240–253, 2003. r
- [11] FOKIN, V. M. et al. Nucleation time-lag from nucleation and growth experiments in deeply undercooled glass-forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 32, p. 3785–3792, 2008.
- [12] SIQUEIRA, R. L.; ZANOTTO, E. D. Biosilicato ® : Histórico De Uma Vitrocerâmica Brasileira De Elevada Bioatividade. *Quim. Nova*, v. 34, n. 7, p. 1231–1241, 2011.
- [13] PEITL, O. et al. Compositional and microstructural design of highly bioactive P_2O_5 - Na_2O - CaO - SiO_2 glass-ceramics. *Acta Biomaterialia*, v. 8, n. 1, p. 321–332, 2012.
- [14] ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, n. April, p. 490–495, 2017.
- [15] GUTZOW, I. S.; SCHMELZER, J. W. P. *The Vitreous State*. [s.l.] Springer, 2013. v. 37

- [16] UHLMANN, D. R. Glass Formation, a Contemporary View. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 66, n. 2, p. 95–100, 1983.
- [17] PYE, L. D.; MONTENERO, A.; JOSEPH, I. Properties of Glass-Forming Melts. [s.l.: s.n.].
- [18] DEUBENER, J. et al. Updated definition of glass-ceramics. v. 501, n. January, p. 3–10, 2018.
- [19] CHRISTIAN, J. W. (UNIVERSITY OF O. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. [s.l.] Pergamon, 2002.
- [20] GIBBS, J. W. Thermodynamics, Vol. 1. New York, London, Toronto: Longmans, Green and Co., 1928.
- [21] SCHMELZER, J. W. P.; ABYZOV, A. S. Crystallization of glass-forming liquids: Thermodynamic driving force. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 449, p. 41–49, 2016.
- [22] THOMPSON, C. V.; SPAEPEN, F. Homogeneous binary metallic melts in binary metallic melts. *Acta metall*, v. 31, n. 12, p. 2021–2027, 1983.
- [23] COLLINS, F. C. Time Lag in Spontaneous Nucleation Due to Non-Steady State Effects. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, v. 59, n. 5, p. 404–407, 1955.
- [24] UHLMANN, D. R. Crystal growth in glass forming systems: a ten-year perspective. *Advances in nucleation and crystallization in glasses*. American Ceramic Society, v. 5, p. 91–115, 1972.
- [25] FRENKEL, Y. . *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, v. 1, 1932.
- [26] WILSON, H. A. . *Philosophical Magazine*, v. 50, p. 238–250, 1900.
- [27] KAISCHEW, R.; STRANSKI, I. N. : *Physical Chemistry*, v. A 170, n. B 26, p. 317, 1934.
- [28] BURTON, W. K.; CABRERA, N.; FRANK, F. C. The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces. p. 299–358, 1951.
- [29] AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I: General theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.
- [30] SHADID, K. A.; GLASSER, F. P. Phase equilibria in the glass forming region of the system Na₂O-CaO-MgO-SiO₂. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 13, n. 2, p. 27–42, 1972.
- [31] SORLÍ, S. et al. Efeito da Fase Principal Devitrificada sobre a Microestrutura e as Propriedades Mecânicas de Vidrados Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v. 10, n. 1, p. 7–13, 2005.
- [32] DE AZA, P. N. et al. Biactive glasses and glass-ceramics. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 46, n. 13, p. 45–55, 2007.
- [33] SALMAN, S. M.; SALAMA, S. N.; ABO-MOSALLAM, H. A. The crystallization behaviour and bioactivity of wollastonite glass-ceramic based on Na₂O-K₂O-CaO-SiO₂-F glass system. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 3, n. 3, p. 255–261, 2015.

- [34] SOBOLEVA, E. N.; YURITSYN, N. S.; UGOLKOV, V. L. Kinetics of crystal nucleation of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ -based solid solutions in glasses of the Na_2SiO_3 — CaSiO_3 pseudobinary join. *Glass Physics and Chemistry*, v. 30, n. 6, p. 481–486, 2004.
- [35] POTAPOV, O. V.; FOKIN, V. M.; UGOIKOV, V. L. Influence of Na_2O content on the nucleation kinetics in glasses of compositions close to the $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ stoichiometry. *Glass Physics and Chemistry*, v. 26, n. 1, p. 27–32, 2000.
- [36] MAKI, I.; SUGIMURA, T. Cubic Metasilicate Tricalcium Aluminate and Its Relation to Tricalcium Aluminate $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Yogyo-Kyokai-Shi* 78, v. 78, n. 4, p. 129–132, 1970.
- [37] OHSATO, H.; TAKEUCHI, Y.; MAKI, I. Structural study of the phase transition of $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, v. 46, n. 2, p. 125–131, 1990.
- [38] CARDOSO, A. V.; SCHWABE, W. K.; ZANOTTO, E. D. Cristalização Superficial em Vidro do Sistema Na_2O - CaO - SiO_2 . *Anais do VIII Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais Congresso*, 1988.
- [39] ZANOTTO, E. D. Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 129, n. 1–3, p. 183–190, 1991.
- [40] KNOWLES, K. M.; THOMPSON, R. P. Growth of devitrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$, in soda-lime-silica glass. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 5, p. 1425–1433, 2014.
- [41] DEHOFF, R.; RHINES, F. Determination of number of particles per unit volume from measurements made on random plane sections: the general cylinder and the ellipsoid. *Transactions Metall. Soc. AIME*, v. 221, n. October, p. 975–982, 1961.
- [42] ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. A theoretical and experimental assessment of systematic errors in nucleation experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 124, n. 1, p. 86–90, 1990.
- [43] ZANOTTO, E. D. Theoretical assessment of systematic errors in volume fraction determinations by microscopy methods. *Journal of Materials Research*, 1998.
- [44] KASHCHIEV, D. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. *Surface Science*, v. 14, p. 209–220, 1969.
- [45] FISCHER, R. X.; TILLMANN, E. Revised data for combeite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. *Acta Crystallographica Section C*, v. 43, n. 9, p. 1852–1854, 1987.
- [46] KRÖGER, C.; KREITLOW, G. Heats of solution and formation of silicates of sodium and calcium. *Glastech. Ber.*, v. 29, p. 393–400, 1956.
- [47] GALLO, L. S. et al. Effects of lithium oxide on the crystallization kinetics of. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 408, p. 102–114, 2015.
- [48] FOKIN, V. M. et al. Diffusion coefficients for crystal nucleation and growth in deeply undercooled glass-forming liquids. *Journal of Chemical Physics*, 2007.
- [49] MAKI, I.; SUGIMURA, T. Metasilicates in ternary system Na_2O - CaO - SiO_2 . *Journal Ceramic Society Japan*, v. 76, n. 5, p. 16–20, 1968.

- [50] JAMES, P. .; LEWIS, M. H. Glasses and Glass-Ceramics. 1. ed. London: Chapman and Hall, 1989.
- [51] ZANOTTO, E. D. Isothermal and adiabatic nucleation in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 89, p. 361–370, 1987.
- [52] ABYZOV, A. S.; FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D. Predicting homogeneous nucleation rates in silicate glass-formers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 500, n. August, p. 231–234, 2018.
- [53] SCHMELZER, J. W. P. et al. How Do Crystals Form and Grow in Glass-Forming Liquids: Ostwald's Rule of Stages and Beyond. *International Journal of Applied Glass Science*, v. 1, n. 1, p. 16–26, 2010.
- [54] TOLMAN, R. C. The Effect of Droplet Size on Surface Tension. v. 333, 1949.
- [55] ANGELL, C. A.; SARE, E. J. Glass-forming composition regions and glass transition temperatures for aqueous electrolyte solutions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 52, n. 3, p. 1058–1068, 1970.

Apêndice A – Curvas de DSC para os vidros

Vidro C

Aquecimento

Resfriamento

Vidro C₇D

Aquecimento

Resfriamento

Vidro C₃D

Aquecimento

Resfriamento

Vidro C₂D

Aquecimento

Resfriamento

Vidro CD

Aquecimento

Resfriamento

Vidro CD₃

Aquecimento

Resfriamento

Vidro D

Aquecimento

Resfriamento

Apêndice B – Curvas do número de cristais por unidade de volume em função
do tempo, $N_v \times t$
Vidro C

t [h]	N_v [mm ⁻³]	Erro [mm ⁻³]
1	6605	932
2	29043	3357
3	82593	13389
4	137226	18584
7,5	474880	69232
11	1642490	259373
13	3221460	473220
15	3936330	530450
17	4424810	623972
19	5288040	814631
21	6792670	1022330

t [s]	N_v [mm ⁻³]	Erro [mm ⁻³]
900	2162	231
900	2682	412
1800	15383	2412
1800	12705	2002
3600	105799	143130
5400	321372	44214
5400	187285	22393
9000	1157580	145237
12600	1417330	223529
16200	1814180	313237
19800	3293570	441202
23400	3960040	532106
23400	4312990	586949
27000	3694930	512340
27000	4366460	703329

t [min]	N_v [mm ⁻³]	Erro [mm ⁻³]
5	4206	590
5	4219	568
15	67948	9092
30	231267	33190
45	436440	71466
60	576928	79539
60	501551	73983
90	1007600	123140
210	2027740	332641
240	2255010	333252

t [min]	N _v [mm ⁻³]	Erro [mm ⁻³]
15	94396	13820
30	181736	23221
45	249956	39831
90	363564	49868
150	888738	122481
210	1277590	201432
270	1504460	237900

t [min]	N _v [mm ⁻³]	Erro [mm ⁻³]
100	481000	69137
138	726145	109833
180	794793	120123
208	922592	141322
430	1870320	291293
45	213603	31322

Vidro C₃D

t [h]	N_v [mm ⁻³]	Erro [mm ⁻³]
24	851	128
48	15467	2320
72	36973	5546
96	68729	10309
120	188511	28277
144	277071	41561
168	398452	59768

t [h]	N_v [mm ⁻³]	Erro [mm ⁻³]
3	180	27
8	2109	316
8	2535	380
15	19601	2940
21	55278	8292
21	44920	6738
26	69426	10414
30	115487	17323
30	114787	17218
35	143119	21468

t [h]	N_v [mm ⁻³]	Erro [mm ⁻³]
1	121	18
2	1191	179
3	4206	631
4	7180	1077
5	17448	2617
6	23584	3538
7	33371	5006
8	33156	4973
9	47035	7055
10	61111	9167
10	60176	9026

t [h]	N_v [mm^{-3}]	Erro [mm^{-3}]
1	1728	259
3	16376	2456
5	30695	4604
8	47482	7122
12	77928	11689

t [h]	N_v [mm^{-3}]	Erro [mm^{-3}]
0,5	1720	258
1	3588	538
1,5	5757	864
2	8741	1311
2,5	11887	1783
3	14879	2232
3,5	17036	2555
4	15501	2325

t [h]	N_v [mm^{-3}]	Erro [mm^{-3}]
4	5290	794
4	6716	1007
8	8584	1288
15	24124	3619
19	33717	5058
30	44617	6692
30	47355	7103

Vidro C₂D

t [h]	N_v [mm ⁻³]	Erro [mm ⁻³]
240,0	2764	415
240,0	2101	315
529,2	38890	5833
529,2	41563	6234
725,9	78268	11740
725,9	91332	14784
336,0	19894	2899
625,2	91419	12353
821,9	145658	23158

t [h]	N_v [mm ⁻³]	Erro [mm ⁻³]
22	47	7
72	1033	154
120	4538	680
144	5298	794
168	9681	1452
48	69	10
95,5	776	116
239,5	26947	4042
288,3	40546	6081
192,4	10303	1545
312,3	54105	8115

t [h]	N_v [mm ⁻³]	Erro [mm ⁻³]
24,5	146	25
48,5	1372	211
72	4046	606
121,3	16559	3281
144	26461	3331
192,5	58961	8831
216	85870	13001
168	66106	10023

t [h]	N_v [mm^{-3}]	Erro [mm^{-3}]
8	455	68
36,5	955	143
72	12493	1874
84,5	25912	3887
96	23789	3568
108,5	35599	5340
45,5	10298	1545
64	12296	1844
160	63731	9560
184	60093	9014
205	78115	11717
120	36324	5449
144	50702	7605
147,5	56411	8462

t [h]	N_v [mm^{-3}]	Erro [mm^{-3}]
24,5	5407	811
48,5	13967	2095
60,5	18265	2740
72,5	17683	2652
96	27255	4088
108	37088	5563
120,5	44178	6627
132,5	47796	7169
144,5	48788	7318
156,5	51037	7656

t [h]	N_v [mm^{-3}]	Erro [mm^{-3}]
24	6711	1007
24	6248	937
36	10715	1607
48	12928	1939
48	15093	2264
60	18838	2826
72	21879	3282
84	23435	3515
96	28398	4260
108	32723	4908

t [h]	N_v [mm^{-3}]	Erro [mm^{-3}]
5	853	128
12	2172	326
12	1706	256
24	4054	608
24	3580	537
3	364	55
7	1231	185
16	2941	441
20	2358	354

Apêndice C – Curvas do raio dos cristais em função do tempo, $R \propto t$

Vidro C

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
50	1,55	0,13
100	3,62	0,41
138	5,04	0,47
180	6,33	0,71
208	7,67	0,63
430	11,22	1,23
845	14,87	1,55

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
25	2,99	0,32
45	5,01	0,45
85	10,23	1,12
90	10,25	1,51
124	13,91	1,41
160	17,88	1,42

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
5	2,02	0,11
10	3,67	0,23
20	7,33	0,81
30	10,55	1,11
40	14,19	1,36
60	19,86	2,01
80	26,49	2,73

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
1,5	1,50	0,12
2	2,85	0,22
2	2,11	0,31
3	2,91	0,21
3	3,09	0,39
5	4,96	0,43
6	6,89	0,66
10	9,77	0,89
12	13,39	1,11
15	14,02	1,23
15	15,72	1,45
20	17,32	1,87
20	20,11	2,44
25	22,09	2,78

Vidro C₃D

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
600	3,18	0,33
750	4,28	0,31
990	5,11	0,56
990	5,17	0,42
990	5,35	0,54
849,96	5,55	0,58
849,96	5,62	0,61
1110	5,93	0,64
1050	6,14	0,68
1110	6,32	0,71
1050	6,40	0,47
1230	7,12	0,81
1230	7,23	0,78
1230	7,33	0,75
1170	7,61	0,71
1170	7,68	0,59
1290	8,54	0,87
1290	8,62	0,83
1440	8,83	0,87
1440	8,97	0,91
1440	9,15	1,21
1800	10,51	1,11
1800	11,42	1,54
1800	11,84	1,24
2379,96	12,60	1,31
2379,96	13,98	1,41
2730	15,44	1,58
2730	15,63	1,78

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
3,30	5,68	0,52
5,30	8,58	0,91
8,17	12,51	1,10
10,00	15,11	1,24
13,30	20,34	2,12
15,30	23,10	2,41
18,17	24,03	2,58
21,00	25,77	2,63

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
15	3,62	0,31
30	7,08	0,68
60	13,50	1,31
90	18,61	1,91
120	22,81	1,87
210	29,92	3,25

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
8	6,92	0,71
8	6,55	0,52
9	7,42	0,64
10	10,15	2,90
10	7,82	0,65
10	7,90	0,52
13	9,20	1,11
13	8,53	0,98
13	10,16	1,58
15	11,79	1,66
15	11,07	2,01
15	11,40	1,58
16	12,76	1,36
17	13,08	1,98
20	17,00	0,89
20	15,12	0,98
20	12,85	1,25
20	17,06	1,98
21	15,69	1,77
22	16,18	1,69
24	18,54	2,36
25	18,22	2,14
26	17,41	2,01
40	31,92	4,01
40	30,75	3,98
50	34,32	3,77

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
1	0,40	0,02
3	2,86	0,35
4	7,42	0,89
5	8,63	1,56
6	10,34	2,01
7	12,58	1,58

Vidro C₂D

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
34	2,40	0,41
34	2,12	0,46
34	2,28	0,29
44	3,18	0,39
44	3,54	0,31
44	3,24	0,29
44	2,87	0,38
90	5,44	0,78
90	5,94	0,93
90	5,99	1,01
120	6,36	0,93
120	6,18	0,97
150	9,57	1,23
150	9,15	1,45
180	11,07	1,36

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
60	6,60	0,62
120	13,78	1,41
180	20,56	1,87
300	35,02	3,21
420	43,63	4,21
750	77,59	8,97

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
10	3,64	0,43
10	3,76	0,33
10	3,75	0,37
20	5,85	0,55
20	5,90	0,61
30	7,02	0,66
30	7,04	0,67
40	9,02	0,91
40	9,09	0,88
40	8,93	0,99
40	9,03	0,87
50	10,98	1,23
60	13,51	2,11

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
20	5,09	0,62
30	9,91	1,01
40	14,49	1,81
40	14,53	1,53
50	18,16	1,92
60	22,84	2,32
90	24,04	2,73

t [min]	R [μm]	Erro [μm]
6	7,32	0,81
6	6,45	0,72
7	8,55	0,97
7	7,34	0,84
7	8,63	0,99
7	8,00	0,93
7	7,54	0,88
7,75	8,89	1,05
8	10,22	1,22
8	9,07	1,09
10	10,34	1,25
10	9,80	1,20
10	10,35	1,27
10	11,13	1,38
12	12,02	1,50
13	12,07	1,52
15	17,33	2,20
15	13,00	1,66
15	11,84	1,53
17	15,94	2,07
17	15,59	2,04
20	22,00	2,90
20	22,50	2,99
20	23,00	3,11
20	21,50	2,92
21	25,79	3,53
25	27,00	3,75
25	25,00	3,50
28	24,62	3,47
30	34,27	4,87
42	46,50	6,65
42	44,00	6,34

Anexo A – Força motriz para a cristalização em função da temperatura para os vidros C, C₃D e C₂D obtido a partir da aproximação de *Thompson*