

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

RAFAEL ABEL DA SILVEIRA

**EFEITO DA ALTA PRESSÃO NA NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO
DE CRISTAIS DO VIDRO $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PORTO ALEGRE
2022

RAFAEL ABEL DA SILVEIRA

**EFEITO DA ALTA PRESSÃO NA NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO
DE CRISTAIS DO VIDRO $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Silvio Buchner
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

PORTO ALEGRE
2022

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Silvio Buchner, pela orientação, dedicação e apoio durante a execução deste projeto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), pelo apoio financeiro.

Aos colegas e professores do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), especialmente ao Evaristo e ao Matheus.

À Gisele, pela ajuda ao longo de todas as etapas deste projeto e pela amizade.

Ao Edgar Dutra Zanotto e ao Milton André Tumelero, por terem aceito participar de minha banca.

RESUMO

O sistema Soda-cal-sílica possui grande importância na área tecnológica e científica, sendo vastamente utilizado como objeto de pesquisa, em especial na área de cinética de cristalização. A composição $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$) foi objeto de estudo deste trabalho, visto que ela apresenta nucleação homogênea, sem a presença de sítios preferenciais de nucleação, e rápida cristalização, não necessitando longos tempos de tratamento para a formação de cristais. A alta pressão é uma variável termodinâmica que pode gerar mudanças estruturais no material, logo, é interessante estudar o efeito da alta pressão sobre a cinética de cristalização do vidro $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$. O objetivo deste trabalho era processar amostras em pressões de até 7,7 GPa em temperatura ambiente e, então, realizar tratamentos térmicos distintos de nucleação e crescimento de cristais a fim de estudar a cinética de cristalização do material após o processamento. Foi identificado que o aumento da pressão causa uma diminuição na taxa de nucleação estacionária, associada ao aumento do trabalho crítico para formação de um núcleo. O *time-lag* diminuiu com o aumento da pressão, entretanto, devido a um aumento da energia interfacial cristal-LSR observado, o raio crítico também deve ter aumentado e o coeficiente de difusão durante a nucleação aumentou com valores mais elevados de pressão. Finalmente, a taxa de crescimento de cristais diminuiu com o aumento da pressão e, por consequência, o coeficiente de difusão durante o crescimento também diminuiu.

Palavras-chave: Soda-cal-sílica; Nucleação; Cinética; Alta pressão.

ABSTRACT

The Soda-lime-silicate system has great importance in the technological and scientific fields, as it is widely used as subject matter, specially in the kinetics of crystallization research area. The $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$) composition was used in this study, as it presents homogeneous nucleation, therefore it does not have preferential sites of nucleation, and rapid crystallization, not requiring long periods of heat treatments to form crystals. High pressure is a thermodynamic variable that can generate structural changes in the material, therefore, it can be interesting to study the effect off high pressures on the kinetics of crystallization of the $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$ glass. The objective of this study is to process glassy samples under pressures up to 7.7 GPa in room temperature and, then, perform distinct nucleation and crystal growth heat treatments in order to study the crystallization after the high pressure processing. It was identified that a higher pressure value causes a decrease on the stationary nucleation rate, associated to an increase in the thermodynamic barrier for nucleation. The *time-lag* decreases as pressure is increased, however, due to an increase in the crystal-SCL interfacial energy observed, the critical radius must increase, and the diffusion coefficient during nucleation increased with higher pressure values. Finally, crystal growth rates decreased with higher pressure values, as did the diffusion coefficient during crystal growth.

Keywords: Soda-lime-silicate; Nucleation; Kinetics; High pressure.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Estado vítreo	2
2.2 Cinética de cristalização	3
2.3 Sistema Soda-cal-sílica	7
2.4 Alta pressão	8
3 – OBJETIVOS	10
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	11
4.1 Preparação do vidro	11
4.2 Técnicas complementares	11
4.3 Processamento em alta pressão	11
4.4 Estimativas da cinética de cristalização	13
4.4.1 Taxa de nucleação estacionária e time-lag	14
4.4.2 Taxa de crescimento de cristais	15
4.5 Determinação do trabalho para formação de um núcleo e energia interfacial	16
4.6 Coeficientes de difusão	16
4.7 Correção da força motriz de cristalização	17
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
5.1 Confirmação do estado vítreo	18
5.2 Taxa de nucleação, time-lag e crescimento dos cristais	19
5.3 Trabalho para formação de um núcleo, energia interfacial entre o cristal e o LSR	21
5.4 Coeficientes de difusão durante a nucleação e durante o crescimento	22
6 – CONCLUSÃO	24
6.1 Perspectivas futuras	24
Referências	25

1 INTRODUÇÃO

Pela definição de Zanotto e Mauro, vidros são materiais não cristalinos que apresentam transição vítrea [1]. Quando vidros são submetidos a tratamentos térmicos, os seus átomos que inicialmente estão desordenados se organizam de maneira a formar núcleos e então cristais, originando um material policristalino denominado vitrocerâmica [2]. Esse novo material é de suma importância científica e tecnológica, visto que é possível controlar o processo de cristalização e aliar as propriedades do amorfo com as do cristalino.

Além da produção da vitrocerâmica, pela cristalização controlada, também é possível gerar mudanças estruturais e nas propriedades de um vidro fazendo-se o uso de rotas alternativas de processamento, por exemplo, submetendo estes materiais à alta pressão [3, 4, 5, 6, 7, 8]. Esta variável termodinâmica pode gerar um empacotamento na estrutura amorfa do material e aumentar sua densidade [9], o que irá refletir nas propriedades estruturais [3, 4, 5], térmicas [6], mecânicas [7], ópticas [8] etc.

Entre vários sistemas vítreos, o sistema Soda-cal-sílica é vastamente utilizado como vidro comum, devido ao seu baixo custo de produção e propriedades apresentadas [10]. Além disso, a composição $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$) é um grande objeto de estudo no contexto da Teoria Clássica de Nucleação (CNT) [11, 12, 13, 14, 15], devido à facilidade de cristalização aliada à nucleação homogênea no volume, logo, não há sítios preferenciais para nucleação.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a cinética de cristalização da composição $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$ de amostras produzidas em pressão atmosférica e submetidas a alta pressão em temperatura ambiente. Busca-se entender a influência da pressão na taxa de nucleação e crescimento dos cristais.

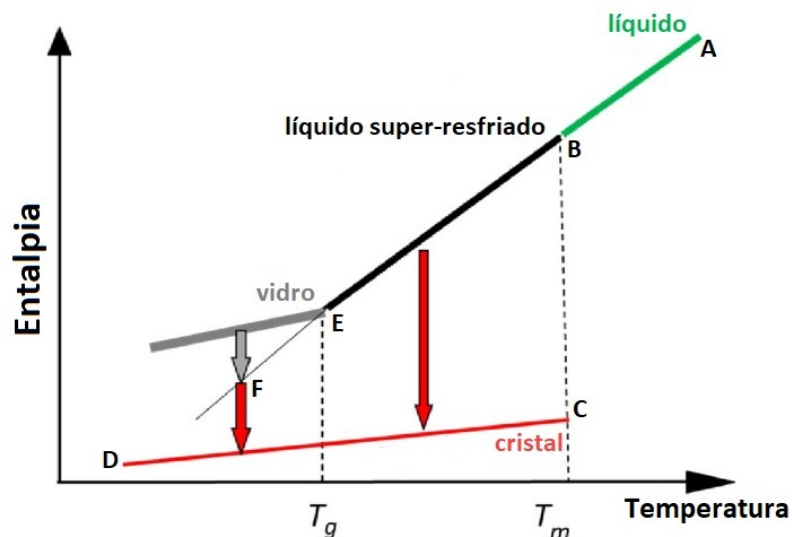
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Estado vítreo

Vidros são materiais amorfos, não apresentam ordenamento de longo alcance como materiais cristalinos. Pela definição proposta por Zanotto e Mauro [1], “vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio, não cristalino, que apresenta transição vítrea. A estrutura de vidros é similar à do líquido super resfriado (LSR) que lhe deu origem e relaxam espontaneamente para esse estado LSR. Seu destino definitivo, no tempo infinito, é cristalizar”.

A figura 1 ilustra o processo de resfriamento de um líquido. Partindo de uma temperatura acima da temperatura de fusão (T_m), no ponto A, o material se apresenta no estado líquido. Quando é feito um resfriamento lento e controlado, indo do ponto B ao C, ocorre a transformação no material de uma estrutura desordenada para uma que apresenta ordenamento de longo alcance (cristalina). Entretanto, quando o resfriamento é feito rapidamente, é obtido um líquido super-resfriado (ponto E) e, quando a temperatura fica abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), é obtido um vidro. Nesse ponto, a viscosidade do material é tão alta que não ocorre o movimento de moléculas em relação às outras.

Figura 1 – Representação esquemática da variação da entalpia em função da temperatura para o processo de formação do vidro.



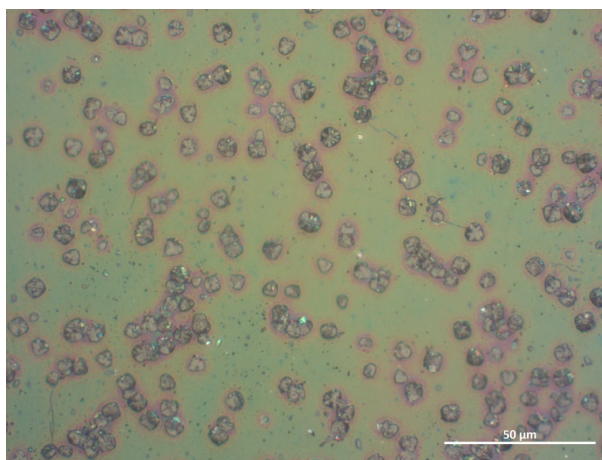
Fonte: Adaptado de Zanotto e Mauro [1]

Uma vitrocerâmica é um material produzido a partir de um vidro cristalizado controladamente, possuindo pelo menos uma fase cristalina e uma fase vítrea residual [2]. Esses materiais têm grande importância tecnológica, pois, controlando o processo de cristalização, é possível obter propriedades distintas àquelas do material vítreo.

Para que haja a formação de uma vitrocerâmica, pode ser realizado um tratamento

térmico controlado onde, primeiramente, a temperatura é elevada até um determinado ponto, que geralmente é próximo da T_g , de maneira que os átomos tenham mobilidade o suficiente para se movimentar e que haja a formação de embriões no material. Os embriões que possuem um tamanho mínimo, denominado raio crítico, se tornam núcleos. Numa segunda etapa, a temperatura é elevada novamente, onde os núcleos possuem energia o suficiente para que ocorra o crescimento até cristais. A figura 2 é um exemplo de uma vitrocerâmica, onde são vistos os cristais e a fase amorfa residual.

Figura 2 – Exemplo de uma vitrocerâmica do $N_1C_2S_3$ onde pode-se observar cristais de Combeíta e a fase vítrea residual.



Fonte: O autor

2.2 Cinética de cristalização

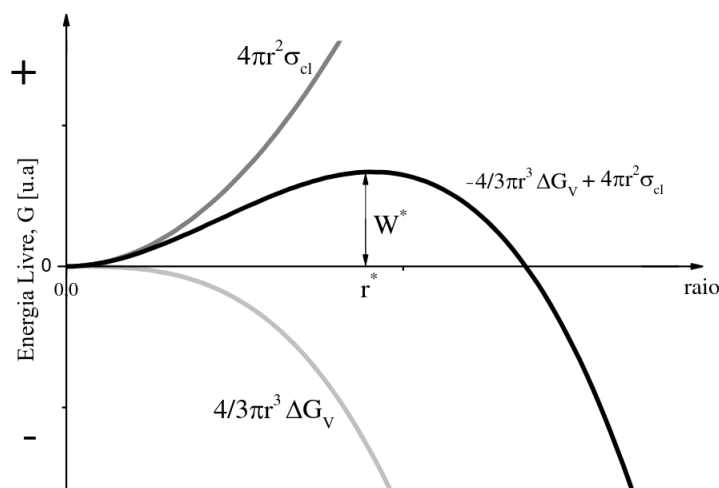
Em geral, a cinética de cristalização de um material vítreo pode ser descrita pela Teoria Clássica de Nucleação (CNT). Essa teoria teve os seus primeiros avanços com Volmer e Weber, Becker e Doring, Frenkel e Zeldovich, entre 1925 e 1943 [16, 17, 18, 19, 20, 21]. A cinética de cristalização pode ser separada em duas etapas: a nucleação dos cristais (onde será tratada a CNT) e o crescimento dos cristais.

A nucleação dos cristais consiste na formação de núcleos cristalinos que possuam tamanho crítico e sejam termodinamicamente estáveis. Pode acontecer de duas maneiras: homogênea, onde os núcleos têm a mesma probabilidade de aparecer em qualquer região do volume do material; heterogênea, onde existem sítios preferenciais para nucleação, como defeitos ou mesmo a superfície do material [14].

Na figura 3, é esquematizado o trabalho necessário para a formação de um núcleo. O termo $4\pi r^2 \sigma_{cl}$ é referente à energia de superfície, onde r é o raio do cristal e σ_{cl} é a energia de interface cristal-líquido. Já o termo $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$ é referente à variação da energia livre de Gibbs devido à transformação do volume, onde ΔG_V é a força motriz para a cristalização. A contribuição devido à energia de deformação elástica foi desconsiderada. Dessa maneira, podemos escrever o trabalho para a formação de um núcleo como:

$$W(r,T) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V(T) + 4\pi r^2 \sigma_{cl} \quad (1)$$

Figura 3 – Força motriz para a nucleação em função da energia livre utilizada na criação da superfície de um núcleo e na liberada para criação de um volume ordenado.



Fonte: Adaptado de Macena [13]

O trabalho crítico para formação de um núcleo é W^* , e pode ser obtido simplesmente diferenciando a equação 1, para então obter o valor correspondente de r^* , denominado raio crítico.

$$\left. \frac{dW}{dr} \right|_{r=r^*} = 0 \rightarrow r^* = \frac{2\sigma_{cl}}{\Delta G_V(T)} \quad (2)$$

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

A força motriz para a cristalização pode ser definida como a diferença da energia livre de Gibbs do estado cristalino e a do estado líquido super-resfriado, ou seja, quanto maior o super resfriamento ($\Delta T = T_m - T$), maior será ΔG_V . Experimentalmente, é muito difícil determinar o seu valor pois obter a variação do calor específico em função da temperatura é uma tarefa árdua, portanto, a seguinte aproximação proposta por Turnbull e Hoffman demonstrada por Thompson e Spaepen [22, 23] é vastamente utilizada:

$$\Delta G_V(T) = \frac{\Delta T(\Delta S_m - R)}{V_m} \quad (4)$$

onde ΔS_m é a variação da entropia devido à fusão do cristal estequiométrico e V_m o volume molar.

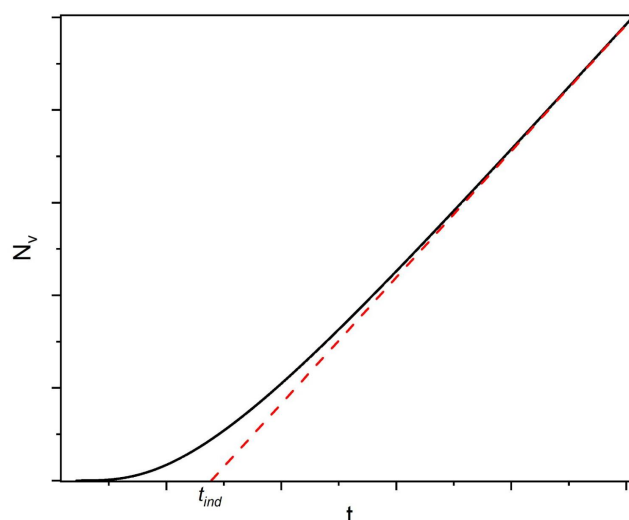
Na figura 4, é disposto um gráfico que mostra o número de cristais por unidade de volume durante o período de nucleação. Nos estágios iniciais a taxa de nucleação não é constante, aumentando com o tempo até atingir um valor estacionário. Esse período que a

taxa de nucleação está variando é denominado período transiente. O tempo que leva para a nucleação passar do estado transiente para o estado estacionário é denominado *time-lag* [24], $\tau(T)$, e pode ser obtido a partir do tempo de indução para nucleação, t_{ind} , que é o intercepto da reta referente a nucleação durante o período estacionário e o eixo do tempo em um gráfico da número de cristais por unidade de volume (N_V) por tempo. τ pode ser descrito pela equação

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

onde h é a constante de Planck, ΔG_D é a energia livre de Gibbs de ativação para difusão e k_B a constante de Boltzmann.

Figura 4 – Número de cristais por unidade de volume ao longo do tempo (preto) e a reta referente à taxa de nucleação estacionária (vermelho).



Fonte: O autor

Finalmente, a taxa de nucleação no estado estacionário pode ser expressa por

$$I_{st} = I_0 \exp\left[-\frac{W^* + \Delta G_D}{k_B T}\right] \quad (6)$$

onde I_0 é um parâmetro pré exponencial e ΔG_D representa a barreira cinética, ou seja, a energia necessária para que ocorra o movimento das unidades estruturais do vidro [25, 26, 14]. Como a difusão ocorre pelo movimento de grupos, e não pelo movimento de átomos individuais, é difícil determinar qual é a unidade estrutural que se movimenta. Para solucionar este problema pode-se utilizar a equação de Stokes-Einstein [27, 28] (onde a energia de ativação para difusão é a mesma que para o escoamento viscoso)

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

onde h é a constante de Planck e $\eta(T)$ a viscosidade. Assim, obtém-se a equação abaixo

$$I_{st}(T) = I_0 \frac{h}{4a^3 \eta(T)} \exp\left(-\frac{W^*(T)}{k_B T}\right) \quad (8)$$

O parâmetro pré-exponencial pode ser representado como

$$I_0(T) = \frac{k_B T}{a^3 h} \left(\frac{a^2 \sigma_{cl}}{k_B T}\right)^{1/2} \quad (9)$$

logo, é possível obter a equação utilizada para este trabalho para a análise da taxa de nucleação estacionária:

$$I_{st}(T) = \frac{16}{3} \frac{\sigma_{cl}^{3/2} \sqrt{k_B T}}{\Delta G_V(T)^2 a^6 \tau(T)} \exp\left(-\frac{W^*(T)}{k_B T}\right) \quad (10)$$

Uma maneira de estudar a nucleação é a partir da densidade volumétrica de cristais (N_V), que é o número de cristais por unidade de volume. Para isso, pode-se utilizar a equação de Collins-Kashchiev [24, 29] que relaciona N_V com a taxa de nucleação e o time-lag.

$$N_V(t) = I_{st} \tau \left(\frac{t}{\tau} - \frac{\pi^2}{6} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (11)$$

Para tempos de nucleação muito maiores que o time-lag, essa equação pode ser reduzida para

$$N_V(t) = I_{st} \left(t - \frac{\pi^2}{6} \tau \right) \quad (12)$$

onde podemos encontrar uma relação entre τ e o tempo de indução a partir do ponto onde essa reta intercepta o eixo das abscissas, obtendo:

$$\tau = \frac{6}{\pi^2} t_{ind} \quad (13)$$

O τ também pode ser relacionado com a taxa de difusão durante a nucleação, conforme demonstrado por Fokin [30], a partir da equação abaixo:

$$\tau = \frac{16}{3} \frac{k_B T \sigma_{cl}}{\Delta G_V^2(U)} \frac{1}{D(I)a^2} \quad (14)$$

onde os subscritos (U) e (I) correspondem, respectivamente, às etapas de crescimento e nucleação, k_B à constante de Boltzmann, D ao coeficiente de difusão no material e a à distância de salto dos grupos estruturais.

O segundo estágio da cristalização do material é o crescimento dos núcleos, que pode ser descrito a partir de um modelo denominado “crescimento normal”. Nesse modelo, a interface cristal-LSR é irregular em escala atômica, logo, não existem sítios preferenciais para o acoplamento de átomos ou moléculas para o crescimento, ou seja, ocorre de maneira aleatória na superfície do cristal. O crescimento normal pode ser descrito a partir da equação 15, que

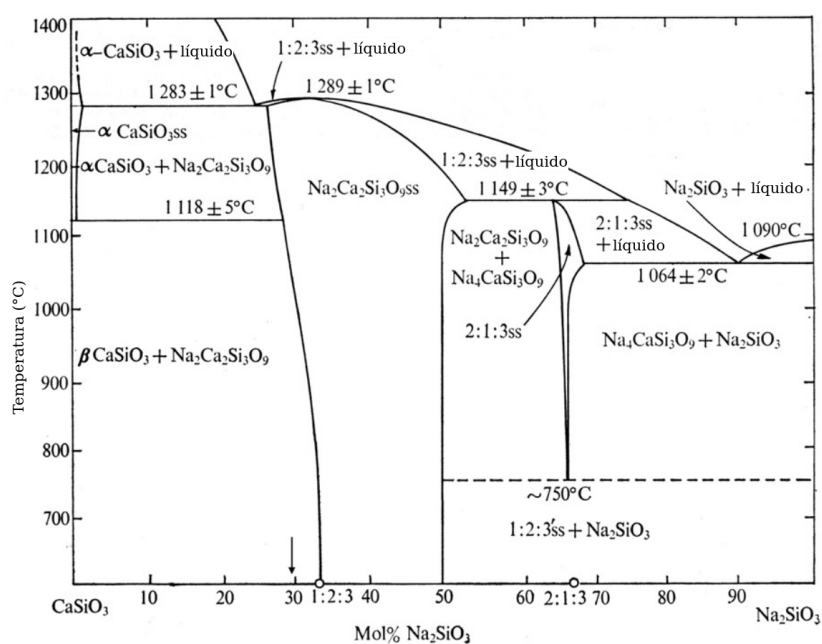
relaciona a taxa de crescimento dos cristais com o coeficiente de difusão durante o estágio de crescimento:

$$U(T) = \frac{1}{8} D_{(U)} \frac{\Delta G_{V(U)} a^2}{k_B T} \quad (15)$$

2.3 Sistema Soda-cal-sílica

O sistema Soda-cal-sílica tem grande importância comercial visto que é o vidro mais comumente utilizado como janelas e containers. Possui alta relevância científica e tecnológica, sendo bastante utilizado como objeto de pesquisa na área de cinética de cristalização, em especial, a composição $N_1C_2S_3$, que apresenta nucleação homogênea e rápida cristalização [31, 32], não necessitando de longos tempos de tratamento térmico para formação da fase Combeíta [33, 34], estável em pressão atmosférica, como pode ser visto no diagrama de fases $CaSiO_3 - Na_2SiO_3$ na figura 5.

Figura 5 – Diagrama de fases do sistema binário $CaSiO_3 - Na_2SiO_3$.



Fonte: Adaptado de Moir e Glasser [35]

Esse sistema já foi utilizado em estudos da cinética de cristalização. Macena estudou o sistema binário Combeíta-Devitrita ($Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2 - Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$), com vidros de composições de 100, 75 e 66,7% em mol de Combeíta, onde foi observado que a I_{st} diminui conforme a composição se distancia da Combeíta estequiométrica. Essa diminuição ocorreu devido, especialmente, ao aumento da energia interfacial cristal-LSR e diminuição da cinética de difusão. [13]

Para este trabalho, a composição $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ foi escolhida como objeto de estudo, visto que ela apresenta nucleação homogênea e, quando submetidas a tratamentos

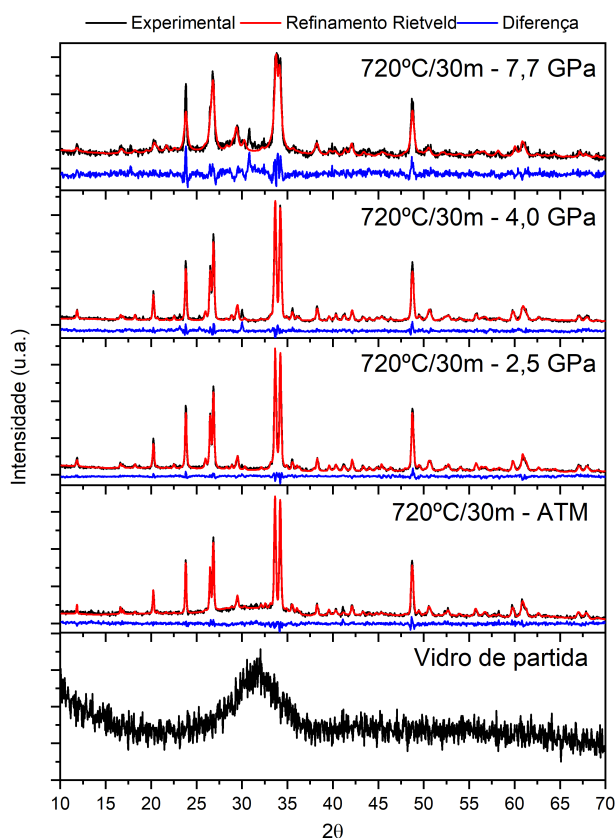
térmicos em alta pressão, cristaliza para a fase Combeíta, assim como em pressão atmosférica, indicando que esta fase é altamente estável nessas condições experimentais.

2.4 Alta pressão

Diversos estudos utilizaram a alta pressão para investigar mudanças causadas em distintos sistemas vítreos. O vidro dissilicato de lítio (LS2) foi estudado utilizando pressões de até 7,7 GPa em temperatura ambiente, onde foi identificado que há formação de poliamorfismo, além disso, tratamentos térmicos posteriores à densificação causam uma diminuição na nucleação do material [36, 37]. Outros trabalhos [38] indicam que o LS2 tem nucleação induzida e o crescimento de cristais dificultado devido a um aumento da viscosidade.

A partir de pesquisas utilizando materiais como o dissilicato de lítio [36] e dissilicato de bário [4] notou-se que a alta pressão causa modificações na estrutura do material, a partir de mudanças nos modos vibracionais do Si - O e em modos vibracionais de alta frequência.

Figura 6 – Difratoograma obtido para vidro de partida $N_1C_2S_3$ e para amostras tratadas termicamente a 720 °C por 30 minutos em diferentes valores de pressão. A cor preta indica o difratograma ex-situ, em vermelho o refinamento Rietveld e em azul a diferença entre eles.



Fonte: Adaptado de da Silveira et al. [3]

O sistema Soda-cal-sílica foi estudado em alta pressão com a composição $50\text{SiO}_2 \cdot 24\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{CaO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{CaF}_2$ [5] com valores de até 19 GPa, a partir de análises de espectroscopia Raman do vidro após um ciclo de compressão e descompressão foi visto que as mudanças encontradas são negligenciáveis, mostrando que a fase amorfa é altamente estável após um processamento em alta pressão. Estudos prévios [3] procuraram entender o processo de cristalização em alta pressão in-situ da composição $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$, onde foi identificado, a partir de análises estruturais, que em pressões de até 7,7 GPa ocorre a formação da fase Combeíta e esta é altamente estável, entretanto, a alta pressão atuou como uma barreira para o crescimento de cristalitos [3]. A figura 6 mostra que a fase formada, in-situ, após um tratamento térmico de cristalização de um único estágio, é a Combeíta independente da pressão utilizada. Em 7,7 GPa houveram pequenas indicações do início uma transformação de fase ocorrendo no material, entretanto, a fase majoritária ainda é a Combeíta.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a cinética de cristalização do vidro $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$) produzido em pressão atmosférica e processado em alta pressão.

Os objetivos específicos são:

- Levantar as curvas de nucleação para amostras processadas em diferentes valores de pressão;
- Determinar a taxa de crescimento de acordo com a pressão utilizada;
- Estudar a cinética de cristalização a partir do trabalho para formação de um núcleo, energia interfacial e coeficientes de difusão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação do vidro

O vidro foi preparado a partir de uma fusão dos óxidos Na_2CO_3 ($\geq 99,5\%$ Sigma-Aldrich), CaCO_3 ($\geq 99,0\%$ Sigma-Aldrich) e SiO_2 (pulum p.a. Sigma-Aldrich). Os pós foram secos em uma estufa a 120°C durante 4 h e, então, pesados para obter a massa calculada a partir da estequiometria para a produção de 30 g de $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$. Em seguida, os pós foram misturados manualmente e colocados em um cadinho de platina para a fusão. Foi então utilizado o forno Carbolite, partindo da temperatura ambiente com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 850°C , na qual o cadinho foi deixado por 90 minutos para a decomposição e eliminação do CO_2 e, em seguida, usando uma taxa de aquecimento de $6^\circ\text{C}/\text{min}$, o forno foi aquecido até 1500°C e mantido nessa temperatura por 2 h, para que houvesse a fusão completa dos óxidos. O material fundido foi vertido e pressionado entre duas chapas de aço inoxidável para atingir uma taxa de resfriamento alta o suficiente de maneira que não ocorresse cristalização no material, portanto formando um vidro.

Após o vertimento e solidificação, o material foi colocado em um forno mufla, pré-aquecido a 510°C e deixado durante 1 h, para ser feito o tratamento térmico de recozimento com o objetivo de diminuir as tensões internas do material. Após 1 h, o forno foi desligado e o material foi mantido no forno durante o resfriamento lento até a temperatura ambiente.

4.2 Técnicas complementares

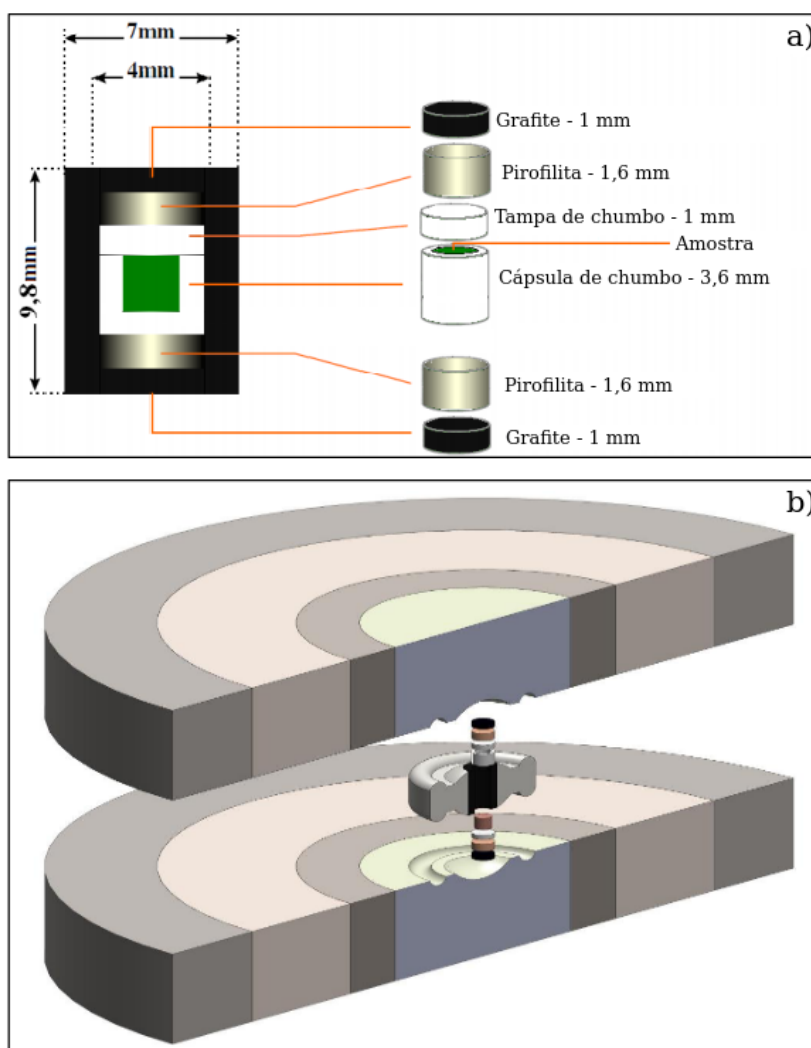
Para garantir que houve a formação de um vidro são realizadas algumas análises após o tratamento térmico de recozimento. Difração de raios X (DRX) foi utilizada para confirmar a estrutura amorfa do material. As medidas foram realizadas com um passo de $0,05$ ($\theta - 2\theta$) por 2 s, entre 10° e 80° , usando um tubo de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Além disso, a T_g e temperatura de cristalização (T_c) foram determinadas a partir de análise térmica diferencial (DTA). Foram usadas amostras em monolito com aproximadamente 25 mg, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 900°C em atmosfera inerte de argônio.

4.3 Processamento em alta pressão

Os processamentos em alta pressão foram realizados utilizando uma prensa hidráulica de 400 Tonf em um sistema de câmaras toroidais, que provém das bigornas de Bridgman [39, 40]. Para cada processamento, é utilizada uma célula de reação (figura 7a) composta de um cilindro e tampas de grafite, que tem o objetivo de atuar como um forno em processamentos onde se utiliza altas temperaturas; tampas de pirofilita, que atuam como meios transmissores de pressão; e tampas e cápsulas de chumbo, que transmitem a pressão de maneira hidrostática

para a amostra. A célula de reação é montada dentro de uma gaxeta cerâmica, que atua como um selo mecânico, dando sustentação lateral ao sistema. Em seguida, a configuração completa é colocada entre duas câmaras toroidais que possuem o perfil da gaxeta, conforme disposto na figura 7b, que então são inseridas na prensa para iniciar o processamento em alta pressão. As amostras tiveram que ser usinadas para que possuísem as dimensões padrão da célula de reação: cilindros com 3 mm de diâmetro e 1,8 mm de altura.

Figura 7 – a) Célula de reação para processamentos em alta pressão sem temperatura e b) câmaras toroidais com configuração completa.

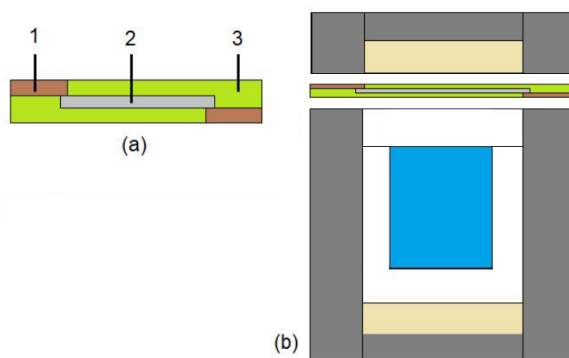


Fonte: Adaptado de Evaristo [41]

Nessa configuração, a relação entre força e área não é mais válida para a determinação da pressão. Sendo necessário realizar uma calibração prévia para cada lote de gaxetas e de amostras. O calibrante é composto de um metal que possui uma transição em um valor conhecido de pressão. Neste trabalho foram utilizados o Bismuto (com transições em 2,5 GPa e 7,7 GPa) e o Itérbio (com transição em 4,0 GPa) [42]. O calibrante é montado em um isolante e possui dois contatos de cobre em suas extremidades. Para a calibração é utilizada uma célula de reação cortada acima da posição do chumbo, conforme visto na figura 8, de maneira que o

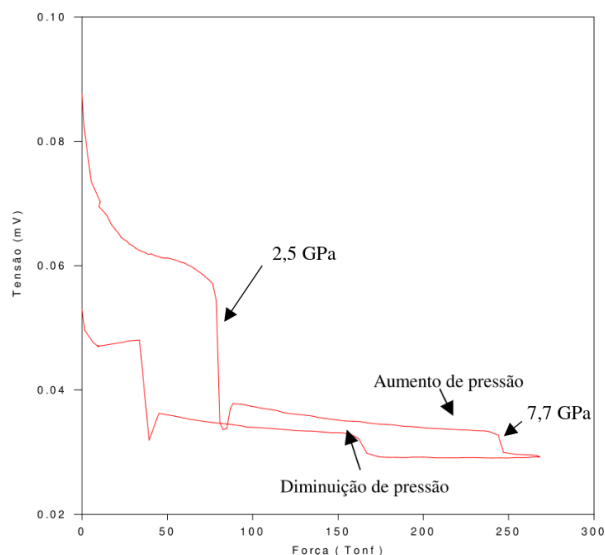
circuito elétrico inicie por um dos cilindros, passe pelos contatos de cobre e pelo calibrante e continue pelo outro cilindro, fechando o circuito. O sinal da corrente é medido pelo sistema de aquisição da prensa, onde então é possível observar as mudanças na resistividade do metal calibrante, devido à transição de fase causada pela pressão, como exemplificado na figura 9 onde foi feita a calibração com o Bismuto. É anotado o valor da pressão de óleo na prensa no momento em que ocorrem as transições.

Figura 8 – a) Montagem do calibrante de pressão, onde: 1) contato de cobre; 2) metal calibrante; 3) material isolante. b) Posicionamento do calibrante na célula de reação.



Fonte: Adaptado de Hippler [43]

Figura 9 – Gráfico de tensão em função da pressão aplicada no calibrante de Bismuto.



Fonte: Adaptado de Villanueva [44]

4.4 Estimativas da cinética de cristalização

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos distintos, seguindo o método de Tamman, que consiste em um tratamento de nucleação, que ocorre na temperatura de nucleação (T_n), e um de crescimento, onde os núcleos formados no primeiro estágio crescem e

se tornam cristais a uma temperatura de desenvolvimento (T_d). Esse método considera que a taxa de nucleação na T_d é muito menor do que na T_n , de maneira que o número de núcleos formados na segunda etapa pode ser desconsiderado, e a taxa de crescimento na T_n é muito menor que na T_d .

Foram feitas diversas amostras para cada faixa de pressão (1 atm, 2,5 GPa, 4,0 GPa e 7,7 GPa). Cada amostra passou por um tratamento térmico distinto a fim de levantar a curva de nucleação de Collins-Kashchiev. A T_n utilizada foi 585 °C, abaixo da T_g (595°C) para este material [3]. Foi necessário utilizar uma temperatura abaixo da T_g devido à alta taxa de nucleação quando $T_n \approx T_g$. O desenvolvimento dos cristais foi realizado em 720 °C em tempos distintos, a fim de levantar a taxa de crescimento para cada amostra.

Todos os tratamentos foram realizados em um forno mufla utilizando cadinhos de alumina como base. Os tempos na T_n foram determinados de maneira que fosse possível atingir o estado estacionário, e na T_d para que os cristais estivessem grandes o suficiente para serem observados por microscopia óptica. Após os tratamentos, as amostras foram lixadas usando um porta amostra e lixas de granulometria #200, #500, #800 e #1200 e, finalmente, polidas com uma suspensão de óxido de cério e água. Após o polimento, todas as amostras passaram por um ataque químico com uma mistura de 0,2% de HCl e 0,1% de HF, para revelação dos cristais. Imagens por microscopia óptica de reflexão foram obtidas utilizando um microscópio AxioTech e lentes de 10x, 20x e 50x.

4.4.1 Taxa de nucleação estacionária e time-lag

Na microscopia óptica por reflexão, a imagem obtida é referente a uma seção transversal da amostra, portanto, os cristais ali observados podem ser relacionados com uma densidade superficial de cristais (N_S). Para tal, basta fazer uma contagem do número de cristais (n) e dividir pela área da imagem (A).

$$N_S = \frac{n}{A} \quad (16)$$

Para obter o número de cristais por unidade de volume (N_V) é necessária a transformação de N_S para N_V a partir de transformações estereológicas. Como os cristais observados nessas imagens são aproximadamente esféricos, pode-se utilizar uma aproximação proposta por DeHoff e Rhines [45],

$$N_V = \frac{2N_S Z_P}{\pi k_p(d)} \quad (17)$$

onde $k_p(d)$ é um fator de forma em função da razão entre o diâmetro mínimo e máximo dos cristais observados, que são iguais neste trabalho. Logo, $k_p(d) = 1$ e Z_P é um fator inversamente proporcional ao diâmetro médio, D , dos cristais, conforme visto na equação a seguir:

$$Z_P = \frac{\pi}{2D} \quad (18)$$

Logo, N_V pode ser calculado a partir da equação abaixo:

$$N_V = N_S/D \quad (19)$$

Como, neste trabalho, todos tratamentos realizados seguiram o método de Tamman, o diâmetro D utilizado é simplesmente o maior diâmetro observado em uma imagem, visto que os cristais são monodispersos. Logo, este valor corresponde à seção mais próxima do centro do cristal, ou seja, o diâmetro real de um cristal.

É necessário uma segunda correção estereológica, realizada para contar o número de cristais abaixo do limite de resolução do microscópio [46, 47]. Para sistemas monodispersos, um fator de correção pode ser calculado a partir da equação

$$f_c = \frac{2}{\pi} \arcsen\left(\frac{\epsilon}{D}\right) \quad (20)$$

onde f_c corresponde à fração de cristais não contados devido ao limite de resolução do microscópio, ϵ . Para calcular ϵ , pode-se utilizar as especificações do microscópio juntamente com o critério de Rayleigh

$$\epsilon = 0,61 \frac{\lambda}{NA} \quad (21)$$

onde λ é o comprimento de onda e NA a abertura numérica, logo, o limite de resolução depende da lente utilizada, conforme disposto na tabela 1, Portanto, para obter a densidade de cristais por unidade de volume, basta realizar esta correção, chegando em

$$N_{V_{\text{verdadeiro}}} = f_c N_V + N_V \quad (22)$$

Tabela 1 – Resolução limite obtida pela equação 21 para as lentes utilizadas

Lente	10x	20x	50x
Resolução limite (m)	1,68E-06	8,39E-07	4,79E-07

Fonte: O autor

Com isso, foram feitas ao menos quatro imagens por amostra, onde cada imagem possui ao menos 200 cristais, e calculada a densidade numérica de cristais por unidade de volume de cada uma das amostras. Com esse valor, foi plotado um gráfico de $N_V \times t$, onde t indica o tempo na T_n , e foi ajustada a equação 11, que relaciona a densidade volumétrica de cristais com I_{st} e τ . A equação foi ajustada aos pontos experimentais utilizando o software OriginLab, usando I_{st} e τ como parâmetros de ajuste e variando de $m = 1$ até $m = 7$, pois foi notado que a equação convergiu para os mesmos valores quando $m = 6$ e $m = 7$.

4.4.2 Taxa de crescimento de cristais

Todas as amostras que foram nucleadas passaram por um tratamento secundário para crescimento de cristais com tempos distintos, logo, foi possível obter um conjunto de dados do

raio do cristal (R) de acordo com o tempo de crescimento (t). Com isso, foi plotado um gráfico $R \times t$ e, a partir de um ajuste de regressão linear, obtida a inclinação da reta, correspondente à taxa de crescimento dos cristais.

4.5 Determinação do trabalho para formação de um núcleo e energia interfacial

Com os dados obtidos nas sessões anteriores, é possível estimar a barreira cinética para cristalização (ou trabalho para formação de um núcleo, W^*) e a energia interfacial entre o cristal e o líquido super-resfriado, σ_{cl} . Para isso, foi utilizada a equação 10.

O valor de σ_{cl} foi inicialmente considerado como $0,1 \text{ J/m}^2$, pois este valor está próximo do que geralmente é esperado para este material ($0,1 - 0,2 \text{ J/m}^2$) [14, 13] e por se tratar de um fator pré-exponencial, logo, essa aproximação não deve causar grandes mudanças nos valores calculados para W^* . A distância de salto dos grupos estruturais, a , foi estimada como a raiz cúbica do cristal de Combeíta [48] e também pelos valores de parâmetro de rede obtidos pelo refinamento Rietveld em trabalhos da cristalização *in-situ* do $N_1C_2S_3$ [3]. Finalmente, a força motriz termodinâmica, ΔG_V , foi estimada pela equação 4 com o valor da entropia de fusão, ΔS_m , foi estimado como $7R$ ou $58,201 \text{ J/mol K}$ [49, 50].

Com a equação de 10, foi calculado, inicialmente, o valor de W^* . Em seguida, utilizando a equação 3 foi recalculado o valor da energia interfacial. O novo valor de σ_{cl} foi então utilizado para refazer os cálculos. Esse processo foi iterado 5 vezes, pois notou-se que os valores de W^* e σ_{cl} haviam convergido.

4.6 Coeficientes de difusão

Os valores obtidos para o τ possibilitam estimar o coeficiente de difusão durante a nucleação (D_τ) para dada temperatura. Para calcular o coeficiente de difusão durante a nucleação é possível utilizar a equação do τ , 14, chegando em

$$D_\tau = \frac{16}{3} \frac{k_B T \sigma_{cl}}{\Delta G_V^2 \tau a^2} \quad (23)$$

e, com os dados obtidos a partir da análise da taxa de crescimento dos cristais, é possível realizar a mesma análise para o coeficiente de difusão durante o crescimento dos cristais (D_U). Finalmente, para calcular o coeficiente de difusão a partir da taxa de crescimento pode-se usar a equação do crescimento normal dos cristais

$$D_U = \frac{8Uk_B T}{\Delta G_V a^2} \quad (24)$$

onde U é a taxa de crescimento obtida a partir da inclinação da reta $R \times t$.

4.7 Correção da força motriz de cristalização

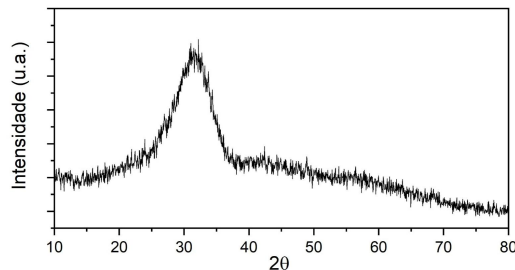
A força motriz para cristalização, ΔG_V , calculada pela equação 4, refere-se à macro-fase, que aqui será chamada de $\Delta G_{V\infty}$. Como pode haver uma diferença entre o valor da força motriz para cristalização real e a da macro-fase, é necessário realizar uma correção a partir de uma constante K , onde $\Delta G_V = K\Delta G_{V\infty}$ e $K < 1$. Isso é necessário devido ao fato de que a força motriz de cristalização para um núcleo difere daquela da macro-fase. Foi utilizado $K = 0,13$, conforme obtido por Fokin [14]. O valor para força motriz para cristalização foi ajustado antes de todos os cálculos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Confirmação do estado vítreo

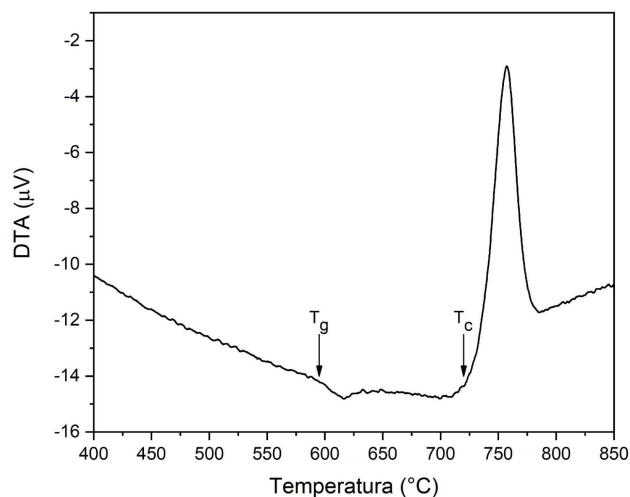
O difratograma abaixo foi realizado no vidro de partida, após o recozimento. A aplicação do recozimento é fundamental para os experimentos que envolvem aplicação de alta pressão. Amostras sem o recozimento possuem uma tensão muito alta e acabam quebrando no momento em que a pressão é aplicada. Na figura 10 é possível observar que há somente um halo amorfo, sem a presença de picos bem definidos que seriam característicos de uma fase cristalina. A análise térmica diferencial (figura 11) mostra que o material formado apresenta a transição vítrea em 595 °C e um pico referente a temperatura de cristalização em 720 °C, mostrando que o processo de produção da amostra foi bem sucedido. A temperatura liquidus não foi obtida, portanto, o valor usado será de $T_L = 1289$ °C, de acordo com o diagrama de fases da figura 5.

Figura 10 – Difratograma do vidro de partida.



Fonte: O autor

Figura 11 – Análise térmica diferencial do vidro de partida.

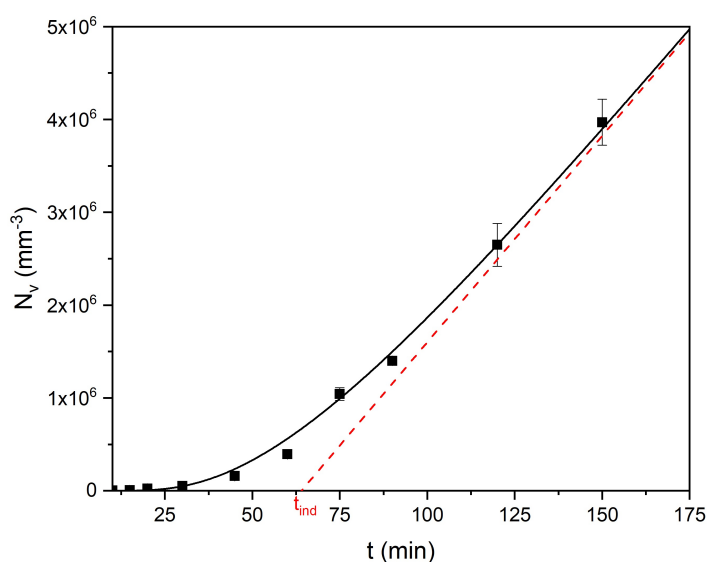


Fonte: O autor

5.2 Taxa de nucleação, time-lag e crescimento dos cristais

O número de cristais por unidade de volume foi estimado conforme descrito na seção 4.4, e esse resultado foi ajustado com a equação 11 para todas as amostras. Na figura 12 pode-se ver a curva para nucleação da amostra que não passou por processamento em alta pressão, somente os tratamentos térmicos em pressão atmosférica. A reta tracejada corresponde ao ajuste da equação que relaciona a taxa de nucleação estacionária com o tempo de indução, conforme a equação 12.

Figura 12 – Número de cristais por unidade de volume para amostras de 1 atm. A equação de Collins-Kashchiev foi ajustada pela curva em preto e a linha tracejada em vermelho indica a nucleação no período estacionário.

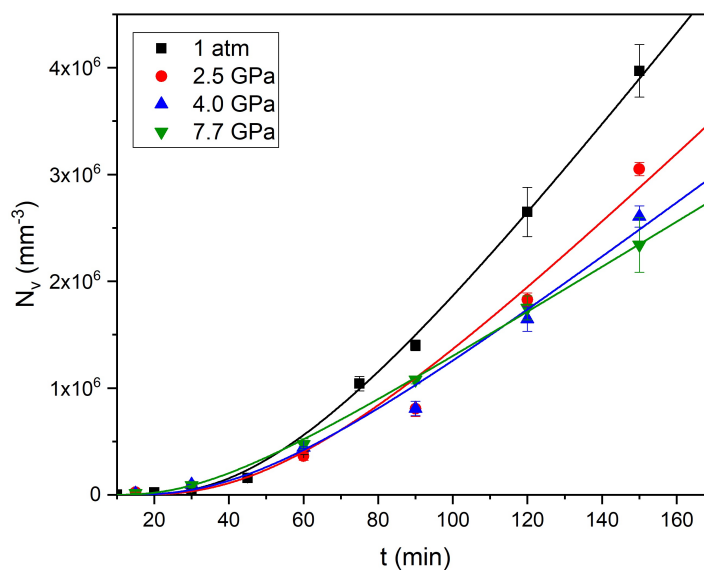


Fonte: O autor

É necessário notar que a reta da figura 12 não está tangenciando o final da curva, indicando que os tratamentos térmicos realizados ainda não atingiram o período estacionário, o que pode causar discrepâncias entre os resultados obtidos e os valores reais. Além disso, existem efeitos da relaxação estrutural na cinética de cristalização, frequentemente desconsiderados pela CNT, especialmente quando $T_n < T_{max}$ (onde T_{max} é a temperatura na qual a I_{st} é máxima e $T_{max} \approx T_g$ para o $\text{N}_1\text{C}_2\text{S}_3$). Segundo a teoria de relaxação, a nucleação ocorre concomitantemente com a relaxação e não é estacionária até que os parâmetros de ordem estrutural tenham atingido o equilíbrio [51, 52, 53, 54], portanto, os valores obtidos para I_{st} e τ podem estar subestimados.

Na figura 13 o número de cristais por unidade de volume é mostrado para todas as amostras e a curva de Collins-Kashchiev ajustada para cada valor de pressão. Pode-se ver que o valor de N_V , para um mesmo tempo de nucleação, tende a ser menor quanto maior for o valor de pressão utilizado. Também é notável que a inclinação da curva no período estacionário é diferente para cada conjunto de amostras e diminui com o aumento da pressão.

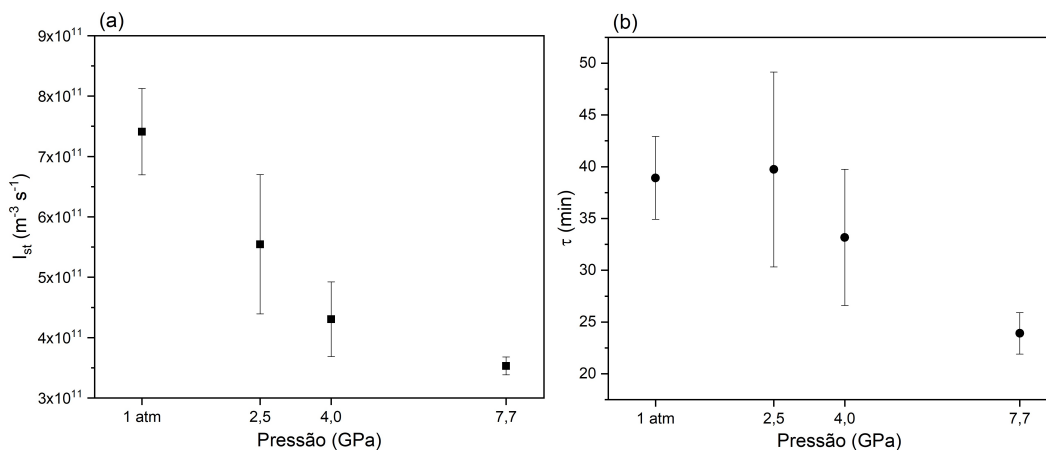
Figura 13 – Número de cristais por unidade de volume ao longo da nucleação de todas amostras.



Fonte: O autor

Com isso, I_{st} foi utilizada como ajuste de parâmetro e obtida para cada amostra, disposto na figura 14a. Como pode ser visto, a taxa de nucleação diminui para pressões maiores. A partir da equação 10, pode ser notado que a diminuição na taxa de nucleação estacionária deve ser causada, majoritariamente, por um aumento no trabalho para formação de um núcleo, visto que a energia interfacial é uma constante pré-exponencial, logo sua influência deve ser menor que a do W^* . O valor de I_{st} aqui obtido para a amostra de pressão atmosférica é de aproximadamente $7,5 \times 10^{-11} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$, quando comparado à outros resultados experimentais [13] para esta composição em temperaturas próximas ($1,5 \times 10^{-11} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$), é notável que há uma pequena diferença, que pode ser atribuída, principalmente, ao fato de ter sido feito um tratamento térmico de recozimento no vidro, causando um aumento na taxa de nucleação estacionária devido ao aumento de núcleos do vidro de partida.

Figura 14 – a) Taxa de nucleação estacionária e b) *time-lag* para a amostra de 1 atm e processadas em alta pressão.

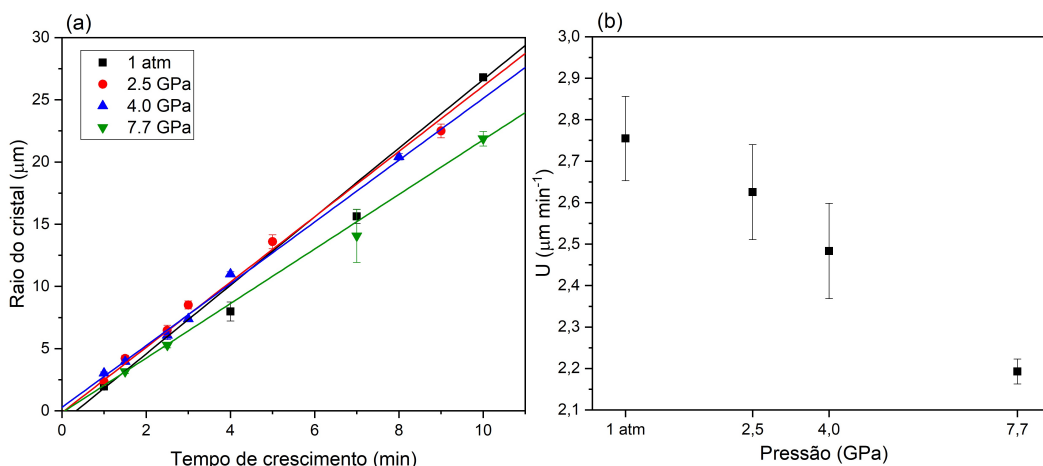


Fonte: O autor

O τ (e, por consequência, o tempo de indução, visto que são diretamente proporcionais) se manteve constante até 2,5 GPa e, então, diminuiu com o aumento da pressão, conforme visto na figura 14b. O tempo para o material passar do estado transiente para o estado estacionário da nucleação diminuiu com a pressão. A partir da equação 5 e, considerando novamente que o efeito da energia interfacial é mínimo por ser um fator pré-exponencial, nota-se que deve haver uma diminuição na energia livre de Gibbs de ativação para difusão.

Cada amostra passou por um tratamento térmico na T_d por tempos distintos, de maneira que cada cristal formado possuísse um diâmetro diferente. No gráfico $R \times t$, que pode ser visto na figura 15a, foram ajustadas retas para cada uma das condições experimentais, onde a inclinação da reta indica a taxa de crescimento dos cristais. É possível ver que, em pressões mais altas, o raio é menor para crescimentos com tempos iguais. É possível ver na figura 15b que a taxa de crescimento diminuiu com o aumento da pressão. Esse resultado é análogo ao que já foi observado *in-situ*, onde o tamanho de cristalito também diminuiu com a pressão [3]. Como, pela equação 24, pode ser visto que a taxa de crescimento é diretamente proporcional à difusão, a diminuição em U provavelmente é causada pela diminuição de D_U . Devido ao aumento da pressão há um aumento na dificuldade do movimento das unidades estruturais, necessário para o crescimento de um cristal.

Figura 15 – a) Raio dos cristais após o estágio de crescimento ao longo do tempo e b) taxa de crescimento de cristais de acordo com a pressão.



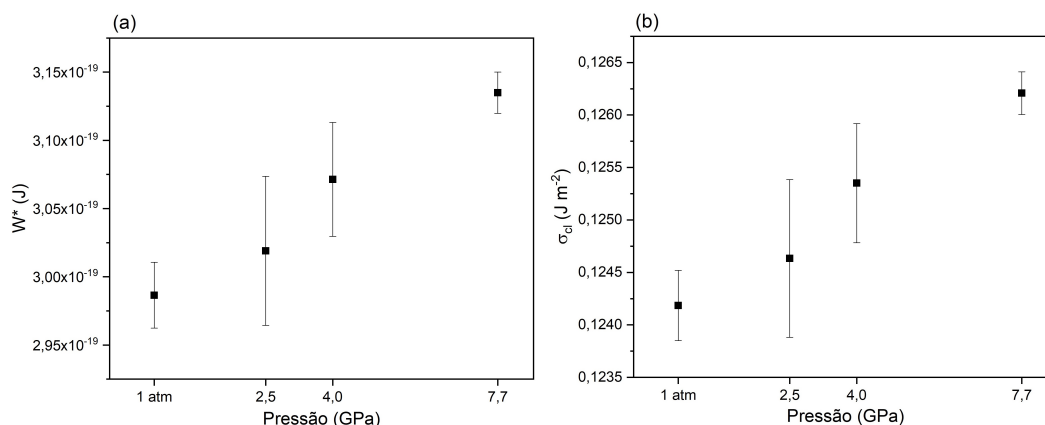
Fonte: O autor

5.3 Trabalho para formação de um núcleo, energia interfacial entre o cristal e o LSR

Devido à diminuição da taxa de nucleação, é esperado que haja um aumento em W^* , visto que esse é o fator exponencial da equação 10. A mudança na taxa de nucleação também pode afetar a energia interfacial cristal-líquido. Esses resultados podem ser vistos nas figuras 16a e 16b. O aumento de W^* irá afetar a taxa de nucleação estacionária, aumentando a barreira termodinâmica para criação de um núcleo, logo, diminuindo o valor de I_{st} . Além

disso, como pela figura 16b é visto que a energia interfacial está crescendo, isso também irá refletir no raio crítico, pela equação 2, que também deve crescer com o aumento da pressão, o que novamente irá afetar I_{st} .

Figura 16 – a) Trabalho para formação de um núcleo crítico e b) energia interfacial cristal-LSR para todas amostras.

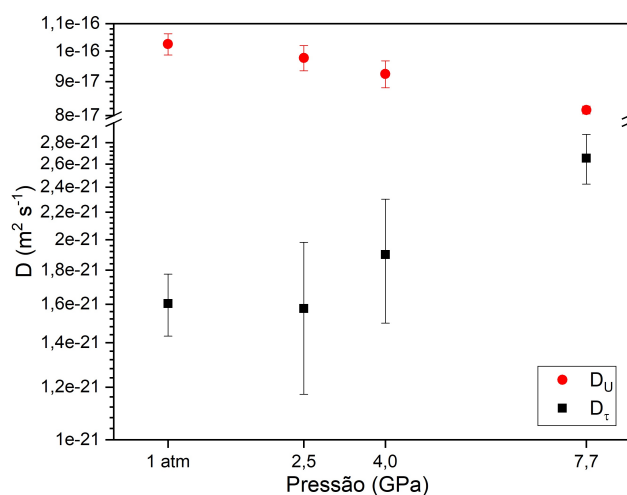


Fonte: O autor

5.4 Coeficientes de difusão durante a nucleação e durante o crescimento

Os valores obtidos para D_τ aumentaram com a pressão, conforme observado na figura 17. Esse efeito pode ser explicado pelo aumento na σ_{cl} , o que causa um aumento no raio crítico (pela equação 2), logo, é necessário que ocorra um movimento maior dos grupos estruturais responsáveis pela formação de um núcleo, visto que τ está diminuindo com a pressão, logo, D_τ deve aumentar, conforme visto na figura 17. Entretanto é possível que os valores obtidos para τ não estejam corretos, pois os tratamentos térmicos não atingiram a nucleação estacionária, logo, os valores de D_τ podem estar incorretos.

Figura 17 – Coeficiente de difusão durante a nucleação (D_τ) e durante o crescimento dos cristais (D_U) de acordo com a pressão.



Fonte: O autor

Finalmente, D_U diminui com o aumento da pressão. Pelo resultado da figura 15 ocorre uma diminuição da taxa de crescimento dos cristais com o aumento da pressão, o que reflete, também, na diminuição da difusão durante esse estágio, confirmado pelos valores obtidos e dispostos na figura 17.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudado a cinética de cristalização do $N_1C_2S_3$ processado em pressões de até 7,7 GPa. Para isso, foi calculada a taxa de nucleação estacionária, o *time-lag*, o trabalho para formação de um núcleo, energia interfacial cristal-LSR, taxa de crescimento de cristais e coeficientes de difusão durante o processo de cristalização do material.

É notável que a taxa de nucleação estacionária diminuiu com o aumento da pressão, o que ocorreu devido a um aumento no trabalho para formação de um núcleo de acordo com a pressão utilizada. A energia interfacial cristal-LSR aumentou e, por consequência, o raio crítico também aumentou. O *time-lag* diminuiu com o aumento da pressão, gerando uma diminuição no coeficiente de difusão durante a nucleação, conforme observado.

6.1 Perspectivas futuras

- Estudar a cinética de cristalização *in-situ*;
- Caracterizar outras composições do sistema Soda-cal-sílica, como a $N_2C_1S_3$ e outros sistemas vítreos;
- Identificar o efeito de pressões acima de 7,7 GPa.

Referências

- 1 ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490–495, set. 2017. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309317302685>>. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 2.
- 2 DEUBENER, J. et al. Updated definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, p. 3–10, dez. 2018. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309318300395>>. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 2.
- 3 SILVEIRA, R. da; EVARISTO, L.; FAITA, F.; BUCHNER, S. Effect of high pressure and high temperature on the Na₂O · 2CaO · 3SiO₂ glass-ceramic's structural properties. jan. 2021. Citado 6 vezes nas páginas 1, 8, 9, 14, 16 e 21.
- 4 EVARISTO, L.; MOULTON, B.; PIZANI, P.; BUCHNER, S. Effect of high pressure on the structure of barium disilicate glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 550, p. 120380, dez. 2020. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309320304920>>. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 8.
- 5 MUNIZ, R. et al. High pressure effect on the short- and intermediate-range structure of depolymerized soda lime silicate glass: Insights from micro-Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 110, p. 103113, set. 2020. ISSN 09242031. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092420312030117X>>. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 9.
- 6 BUCHNER, S. et al. Thermal stability of lithium metasilicate produced under high pressure from lithium disilicate glass. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 10, n. 4, p. 522–531, out. 2019. ISSN 2041-1286, 2041-1294. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ijag.13416>>. Citado na página 1.
- 7 BUCHNER, S.; LEPIENSKI, C. M.; JR, P. C. S.; BALZARETTI, N. M. Effect of high pressure on the mechanical properties of lithium disilicate glass ceramic. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 10-11, p. 3921–3924, abr. 2011. ISSN 09215093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509311001171>>. Citado na página 1.
- 8 BUCHNER, S.; PEREIRA, M. B.; BALZARETTI, N. M. Behavior of the refractive index of lithium disilicate glass ceramic processed at high pressure and high temperature. **Optical Materials**, v. 34, n. 5, p. 826–831, mar. 2012. ISSN 09253467. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346711005349>>. Citado na página 1.
- 9 KITAMURA, N. et al. High pressure densification of lithium silicate glasses. p. 5, 2000. Citado na página 1.
- 10 BURROWS, K.; FTHENAKIS, V. Glass needs for a growing photovoltaics industry. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 132, p. 455–459, jan. 2015. ISSN 09270248. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024814005108>>. Citado na página 1.
- 11 RODRIGUES, A. C. M.; NIITSU, G. T.; ZANOTTO, E. D.; PRADO, M. O.; FOKIN, V. Crystallization kinetics of 1Na₂O·2CaO·3SiO₂-glass monitored by electrical conductivity measurements. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 22-23, p. 2237–2243, jul. 2007. ISSN

00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309307003389>>. Citado na página 1.

12 YURITSYN, N. S.; ABYZOV, A. S.; FOKIN, V. M. Distinct crystal growth on the surface and in the interior of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 498, p. 42–48, out. 2018. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309318303545>>. Citado na página 1.

13 MACENA, G. d. S. **Cinética de cristalização não-estequiométrica de vidros no sistema $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ – $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$** . Dissertação (Mestrado) — Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2019. Citado 5 vezes nas páginas 1, 4, 7, 16 e 20.

14 FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D.; YURITSYN, N. S.; SCHMELZER, J. W. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 26-27, p. 2681–2714, ago. 2006. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309306005205>>. Citado 5 vezes nas páginas 1, 3, 5, 16 e 17.

15 FOKIN, V. M.; YURITSYN, N. S.; ZANOTTO, E. D.; SCHMELZER, J. W.; CABRAL, A. A. 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, ago. 2008. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309308002858>>. Citado na página 1.

16 VOLMER, M.; WEBER, Keimbildung in übersättigten Gebilden. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 119U, n. 1, p. 277–301, jan. 1926. ISSN 2196-7156. Publisher: Oldenbourg Wissenschaftsverlag. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-1926-11927/html>>. Citado na página 3.

17 BECKER, R.; DÖRING, W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. **Annalen der Physik**, v. 416, n. 8, p. 719–752, 1935. ISSN 1521-3889. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19354160806>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19354160806>>. Citado na página 3.

18 BEISCHER, D. Kinetik der Phasenbildung. Von Prof. Dr. M. Volmer. (Die chemische Reaktion, Bd. 4.) 220 Seiten mit 61 Abbildungen und 15 Tabellen. Format 8°. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1939. Preis geb. RM 20.—, brosch. RM 19 —. **Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie**, v. 46, n. 5, p. 327–327, 1940. ISSN 0005-9021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbpc.19400460512>>. Citado na página 3.

19 FRENKEL, J. **Kinetic Theory of Liquids**. 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 1946. Citado na página 3.

20 TURNBULL, D.; FISHER, J. C. Rate of Nucleation in Condensed Systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 17, n. 1, p. 71–73, jan. 1949. ISSN 0021-9606. Publisher: American Institute of Physics. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1747055>>. Citado na página 3.

21 REISS, H. The Kinetics of Phase Transitions in Binary Systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 6, p. 840–848, jun. 1950. ISSN 0021-9606. Publisher: American Institute

of Physics. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1747784>>. Citado na página 3.

22 SCHMELZER, J.; ABYZOV, A. Crystallization of glass-forming liquids: Thermodynamic driving force. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 449, p. 41–49, jul. 2016. Citado na página 4.

23 THOMPSON, C. V.; SPAEPEN, F. Homogeneous crystal nucleation in binary metallic melts. **Acta Metallurgica**, v. 31, dez. 1983. NTRS Author Affiliations: Harvard Univ., Harvard University NTRS Document ID: 19840034584 NTRS Research Center: Legacy CDMS (CDMS). Disponível em: <<https://ntrs.nasa.gov/citations/19840034584>>. Citado na página 4.

24 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. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 6.

25 GUTZOW, I. S.; SCHMELZER, J. W. **The Vitreous State**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. ISBN 978-3-642-34632-3 978-3-642-34633-0. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-34633-0>>. Citado na página 5.

26 The Theory of Transformations in Metals and Alloys. In: CHRISTIAN, J. W. (Ed.). **The Theory of Transformations in Metals and Alloys**. Oxford: Pergamon, 2002. p. iii. ISBN 978-0-08-044019-4. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080440194500362>>. Citado na página 5.

27 MILLER, C. C.; WALKER, J. The Stokes-Einstein law for diffusion in solution. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 106, n. 740, p. 724–749, dez. 1924. Publisher: Royal Society. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1924.0100>>. Citado na página 5.

28 EINSTEIN, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. **Annalen der Physik**, v. 322, n. 8, p. 549–560, 1905. ISSN 1521-3889. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19053220806>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19053220806>>. Citado na página 5.

29 KASHCHIEV, D. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. **Surface Science**, v. 14, n. 1, p. 209–220, mar. 1969. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602869900557>>. Citado na página 6.

30 FOKIN, V. M.; SCHMELZER, J. W. P.; NASCIMENTO, M. L. F.; ZANOTTO, E. D. Diffusion coefficients for crystal nucleation and growth in deeply undercooled glass-forming liquids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 23, p. 234507, jun. 2007. ISSN 0021-9606. Publisher: American Institute of Physics. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2746502>>. Citado na página 6.

31 FOKIN, V. M.; POTAPOV, O. V.; CHINAGLIA, C. R.; ZANOTTO, E. D. The effect of pre-existing crystals on the crystallization kinetics of a soda-lime-silica glass. The courtyard phenomenon. p. 7, 1999. Citado na página 7.

- 32 FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D.; SCHMELZER, J. W. Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 321, n. 1-2, p. 52–65, jun. 2003. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309303000899>>. Citado na página 7.
- 33 LIN, C.-C.; LEUNG, K. S.; SHEN, P.; CHEN, S.-F. Elasticity and structure of the compounds in the wollastonite (CaSiO₃)–Na₂SiO₃ system: from amorphous to crystalline state. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 26, n. 1, p. 39, jan. 2015. ISSN 0957-4530, 1573-4838. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10856-014-5361-7>>. Citado na página 7.
- 34 BRADTMÜLLER, H.; VILLAS-BOAS, M. C.; ZANOTTO, E. D.; ECKERT, H. Structural aspects of the glass-to-crystal transition in sodium-calcium silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 535, p. 119844, maio 2020. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309319307148>>. Citado na página 7.
- 35 MOIR, G. K.; GLASSER, F. P. Phase equilibria in the system Na₂SiO₃-CaSiO₃. **Phys. Chem. Glas**, v. 15, n. 1, p. 6–11, 1974. Citado na página 7.
- 36 BUCHNER, S.; SOARES, P.; PEREIRA, A.; FERREIRA, E.; BALZARETTI, N. Effect of high pressure in the Li₂O–2SiO₂ crystallization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 52-54, p. 3004–3008, dez. 2010. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309310003716>>. Citado na página 8.
- 37 BUCHNER, S.; PEREIRA, A. S.; LIMA, J. C. de; BALZARETTI, N. M. X-ray study of lithium disilicate glass: High pressure densification and polyamorphism. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 387, p. 112–116, mar. 2014. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002230931400009X>>. Citado na página 8.
- 38 FUSS, T.; RAY, C. S.; KITAMURA, N.; MAKIHARA, M.; DAY, D. E. Pressure induced nucleation in a Li₂O Á 2SiO₂ glass. p. 11, 2003. Citado na página 8.
- 39 BRIDGMAN, P. W.; ŠIMON, I. Effects of Very High Pressures on Glass. **Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 4, p. 405–413, abr. 1953. ISSN 0021-8979. Publisher: American Institute of Physics. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1721294>>. Citado na página 11.
- 40 M. I. Eremets. **High Pressure Experimental Methods**. Oxford, New York: Oxford University Press, 1996. ISBN 978-0-19-856269-6. Citado na página 11.
- 41 EVARISTO, L. d. L. Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de bário. 2021. Accepted: 2021-05-14T04:29:02Z. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/221082>>. Citado na página 12.
- 42 TONKOV, E. Y.; PONYATOVSKY, E. G. **Phase Transformations of Elements Under High Pressure**. Boca Raton: CRC Press, 2017. ISBN 978-1-315-22047-5. Citado na página 12.
- 43 HIPPLER, G. d. L. Estudo de propriedades físicas e estruturais da vitrocerâmica Li₂O·GeO₂·SiO₂. 2020. Accepted: 2021-05-27T04:30:33Z. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/221569>>. Citado na página 13.

- 44 VILLANUEVA, L.; EMEL, A. Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões. 2004. Accepted: 2007-06-06T17:30:38Z. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/3788>>. Citado na página 13.
- 45 DEHOFF, R. T.; RHINES, F. N. Institute of Metals Division - Determination of Number of Particles Per Unit Volume From Measurements Made on Random Plane Sections; The General Cylinder and the Ellipsoid. In: . [S.l.]: The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1962. Citado na página 14.
- 46 ZANOTTO, E. D. Theoretical assessment of systematic errors in volume fraction determinations by microscopy methods. **Journal of Materials Research**, Cambridge University Press, v. 13, n. 8, p. 2045–2047, 1998. Citado na página 15.
- 47 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, set. 1990. ISSN 0022-3093. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309390910845>>. Citado na página 15.
- 48 FISCHER, R. X.; TILLMANN, E. Revised data for combeite, Na₂Ca₂Si₃O₉. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 43, n. 9, p. 1852–1852, set. 1987. ISSN 01082701. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S010827018708987X>>. Citado na página 16.
- 49 GALLO, L. S. et al. Effects of lithium oxide on the crystallization kinetics of Na₂O·2CaO·3SiO₂ glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 408, p. 102–114, jan. 2015. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309314005389>>. Citado na página 16.
- 50 KRÖGER, C.; KREITLOW, G. Die lösungs- und bildungswärmen der natronkalksilikate. **Glastech. Ber.**, v. 29, n. 10, p. 393 – 400, 1956. Cited by: 16. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0000110338&partnerID=40&md5=6127fc1702ebf8d14532b80e1c281531>>. Citado na página 16.
- 51 SCHMELZER, J. W. P.; TROPIN, T. V.; FOKIN, V. M.; ABYZOV, A. S.; ZANOTTO, E. D. Effects of glass transition and structural relaxation on crystal nucleation: Theoretical description and model analysis. **Entropy**, v. 22, n. 10, p. 1–36, 2020. Cited By :11. Citado na página 19.
- 52 FOKIN, V. M.; ABYZOV, A. S.; YURITSYN, N. S.; SCHMELZER, J. W. P.; ZANOTTO, E. D. Effect of structural relaxation on crystal nucleation in glasses. **Acta Materialia**, v. 203, 2021. Cited By :11. Citado na página 19.
- 53 RODRIGUES, L. R.; ABYZOV, A. S.; FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D. Effect of structural relaxation on crystal nucleation in a soda-lime-silica glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, n. 7, p. 3212–3223, 2021. Cited By :7. Citado na página 19.
- 54 RODRIGUES, L. R.; ABYZOV, A. S.; FOKIN, V. M.; SCHMELZER, J. W. P.; ZANOTTO, E. D. Relaxation effect on crystal nucleation in a glass unveiled by experimental, numerical, and analytical approaches. **Acta Materialia**, v. 223, 2022. Cited By :1. Citado na página 19.