cbecimat26
26° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
22 a 26 de novembro de 2026
Costão do Santinho
Florianópolis-SC

Avaliação dos estágios iniciais da nucleação e do crescimento de cristais em um líquido formador de vidro super-resfriado

Alberth M. C. Costa[1,2,3]; Alexander S. Abyzov[3,4]; Vladimir Fokin[3,5]; Marcio L. F. Nascimento[5]; Edgar D. Zanotto[3]

[1] Instituto Federal do Paraná – IFPR Campus Telêmaco Borba;

[2] Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/UFSCar;

[3] Laboratótio de Materiais Vítreos – LaMaV/PPGCEM/UFSCar;

[4] Kharkov Institute of Physics and Technology;

[5] Universidade Federal da Bahia – UFBA

e-mail: alberth.costa@ifpr.edu.br

Introdução

A cristalização de vidros envolve Nucleação *I(T)* e Crescimento de cristais *U(T)*, processos estes relevantes para a estabilidade de materiais vítreos e a obtenção de vitrocerâmicas. Abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), a extrapolação de dados de crescimento de cristais sugere um aparente período de indução do crescimento. Entretanto, essa interpretação pode decorrer da ausência de medidas dos primeiros estágios [1]. Além disso, a Teoria Clássica da Nucleação (CNT), quando considera parâmetros termodinâmicos constantes, não descreve adequadamente a evolução temporal da nucleação durante a relaxação estrutural do vidro [2]. Embora a origem dessa mudança mereça investigação, o foco deste estudo foi medir o crescimento, abaixo dos períodos de indução, e obter valores confiáveis do coeficiente de difusão que controla o processo de nucleação Du para estimar adequadamente as taxas de nucleação.

Objetivos

- ✓ medir experimentalmente o crescimento de cristais nanométricos em vidro de dissilicato de bário (BS_2);
- ✓ Determinar coeficientes de difusão efetivos associados aos estágios iniciais de crescimento;
- ✓ Empregar esses coeficientes na descrição da cinética de nucleação, considerando a influência da relaxação estrutural abaixo de T_g.

Metodologia

O vidro BS_2 foi obtido a partir dos reagentes $BaCO_3$ e SiO_2, com fusão a 1550°C e recozimento a 600°C por 6 h. A temperatura de transição vítrea foi determinada via DSC a uma taxa de aquecimento de 10ºC/min (T_g = 696°C). As taxas de nucleação *I(T), eq. 1,* foram medidas entre 660 e 790°C, pelo método de Tammann [3], com desenvolvimento dos núcleos a 825°C e a estimativa da densidade volumétrica de núcleos feita por Microscopia Óptica (MO). As taxas de crescimento de cristais *U(T)*, eq. 2, abaixo dos tempos de indução, foram medidas a partir dos raios médios de cristais nanométricos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As medidas de U(T) permitiram calcular o coeficiente de difusão D(T), eq. 3, utilizado na TCN com energia interfacial ajustada e parâmetro de ordem estrutural ζ(t), descrito por uma função exponencial estendida de Kohlrausch.

$$I_{st}(T,t) = \frac{1}{d_0^3}\sqrt{\frac{\sigma_{eq}(T)\zeta(t)}{k_B T}}\;\frac{2D(T)}{d_0}\exp\left(-\frac{W_{cr}(T,t))}{k_B T}\right) \quad \text{Equação 1}$$

$$U = \frac{T_m - T}{2\pi T_m}\frac{D}{4d_0}\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta G_{V,eq}\, d_0^3}{k_B T}\right)\right] \quad \text{Equação 2}$$

$$D(T) = D_0\exp\left(-\frac{E_U(1+f(T))}{k_B T}\right) \quad \text{Equação 3}$$

Resultados e Discussão

Na figua 1 as micrografias revelaram cristais esferulíticos nanométricos em 720ºC e cristais dendríticos micrométricos em 765ºC. Os cristais menores cresceram desde os primeiros instantes, com dependência aproximadamente linear. Os cristais dendríticos apareceram posteriormente e apresentaram crescimento mais rápido. Assim, o atraso aparente inferido do crescimento micrométrico não corresponde à ausência de cristais nos estágios iniciais.

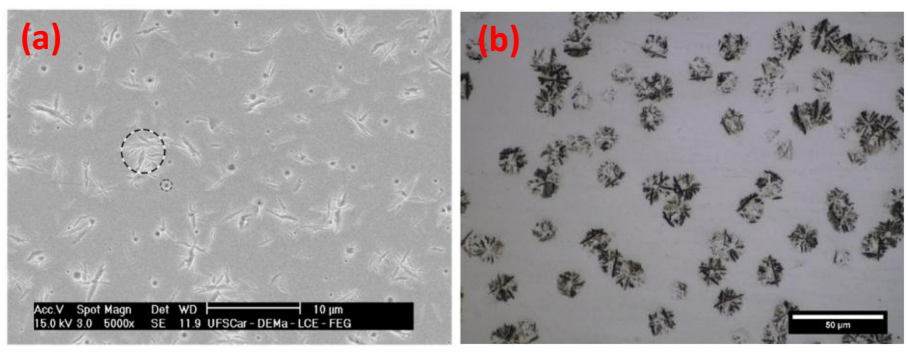


Figura 1: Micrografias obtidas via: (a) MEV em 720ºC por 24h; (b) MO em Tn = 765ºC por 15min.

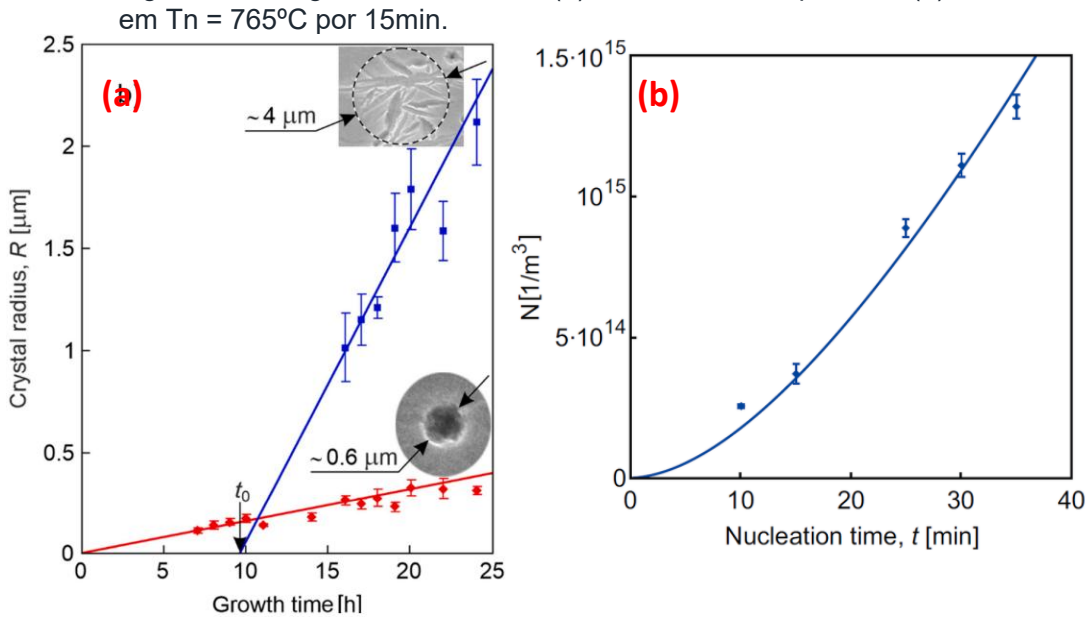


Figura 2: (a) Raios dos maiores cristais via MEV e MO em 720ºC ao longo de 24h; (b) densidade volumétrica de núcleos em 720ºC.

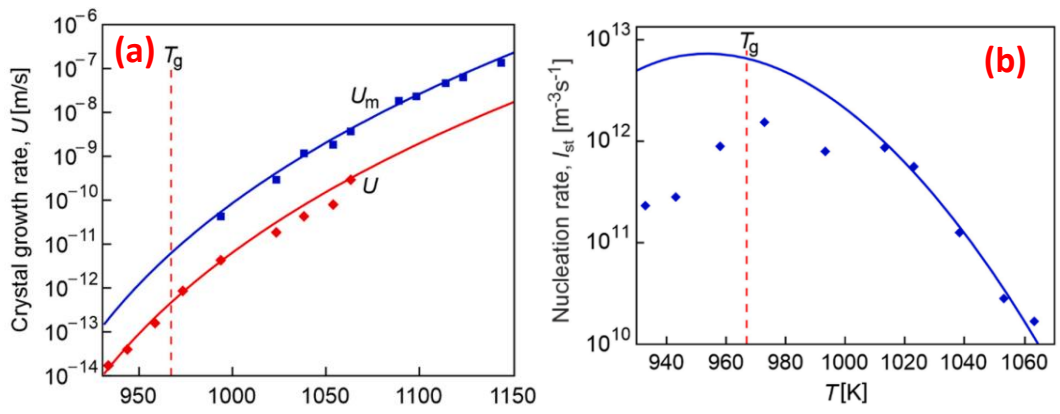


Figura 3: (a) Taxas de crescimento de cristais nanométricos (U) e micrométricos (Um); (b) Taxas de nucleação I(T) com ajustes da equação 1 e dados de coeficiente de difusão de U.

Conclusões

(1) Os nanocristais do BS_2 crescem desde os estágios iniciais, refutando a interpretação de um período real de indução baseada apenas em cristais micrométricos.

(2) As velocidades de crescimento inicial oferecem uma estimativa mais apropriada da mobilidade efetiva relevante à nucleação.

(3) A CNT, combinada com energia interfacial ajustada e relaxação estrutural dependente do tempo, reproduz a cinética experimental.

Referências e Agradecimentos

[1] COSTA, A. M. C. et al. Assessing the early stages of crystal nucleation and growth in a deeply supercooled glass-forming liquid. Acta Materialia, v. 302, 121617, 2026. DOI: 10.1016/j.actamat.2025.121617.

[2] KELTON, K. F.; GREER, A. L. Nucleation in Condensed Matter. Pergamon, 2010.

[3] FOKIN, V. M. et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: a forty years perspective. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 352, p. 2681–2714, 2006.

Agradecimentos: FAPESP (13/07793-6; 2025/09121-2) e FAPEMA (BD1040/22).