DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE TRATAMENTO TÉRMICO DO DISSILICATO DE BÁRIO VÍTREO

Nícolas Lara, Universidade de São Paulo

nicolaslara@usp.br

RESUMO

A transformação de vidros em vitrocerâmicas por tratamento térmico vem sendo muito aplicada para aumentar a tenacidade dos vidros. O dissilicato de bário é um material que pode ser tenacificado dessa forma, aumentando muito sua gama de aplicações onde sua fragilidade característica não permitia. Para prever a fração de cristais em função do tempo e temperatura de tratamento térmico, é necessário traçar as curvas que relacionam essas três grandezas. Para isso, foram obtidos na literatura dados da taxa de nucleação e velocidade de crescimento de cristais do dissilicato de bário e processados de forma a obter equações em função da temperatura. Estas equações foram aplicadas na equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) e integradas nos intervalos correspondentes aos tratamentos isotérmico, resfriamento constante a partir da temperatura de fusão e aquecimento constante a partir da temperatura de transição vítrea, obtendo assim as curvas para estes três tipos de tratamento térmico.

Palavras-chave: vitrocerâmicas; nucleação de cristais em vidros; tenacificação.

INTRODUÇÃO

O crescimento de cristais em vidros de silicato por tratamento térmico tem sido feito para fabricar vitrocerâmicas que são utilizadas em diversas aplicações tecnológicas (LU et al., 2003).

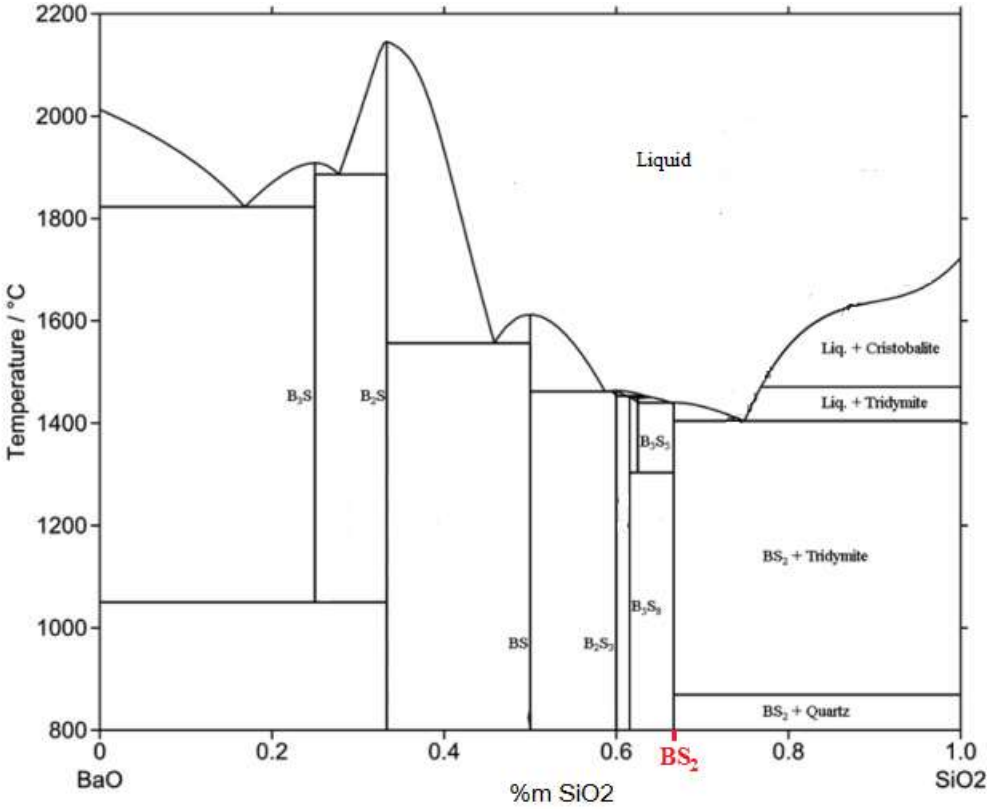
O vidro estudado neste trabalho será o dissilicato de bário ($BaO.2SiO_2$). Este vidro possui uma característica interessante: a nucleação interna e a cristalização podem ocorrer a partir do vidro temperado sem a necessidade de agentes nucleantes (CAI et al., 2020), se tornando vitrocerâmicas com uma vasta gama de aplicações, desde a fabricação de LEDs até a vedação de células de combustível sólido (EVARISTO et al., 2020).

O dissilicato de bário

Popularmente conhecido com BS_2, o dissilicato de bário faz parte do sistema BaO-SiO_2, cujo diagrama de fases é mostrado na Figura 1:

ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

Figura 1 – Diagrama de fases BaO-SiO_2



Fonte: adaptado de Zhang e Taskinen (2016)

Segundo Roth e Levin (1959), o BS_2 sofre uma transformação polimórfica reversível a 1350 ºC ao se resfriar. Segundo Zanotto (1982), os cristais de BS_2 possuem estrutura monoclínica (h-BS_2) à altas temperaturas e ortorrômbica (l-BS_2) a temperaturas mais baixas.

Em 1965, Macdowell mostrou que a cristalização do BS_2 pode ser homogênea, ocorrendo sem a adição de agentes nucleantes. Oehlschlegel (1975) resume esse processo em quatro etapas: 1) nucleação clássica, 2) crescimento de esferulitas, 3) cristalização do BS_2 monoclínico e 4) conversão para BS_2 ortorrômbico.

ISBN: 978-65-89908-00-5

As principais propriedades físicas do dissilicato de bário nas suas formas vítrea e cristalinas foram compiladas por Zanotto (1982) e apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 – Propriedades físicas do dissilicato de bário.

	Glass	ℓ-BS_2 (ort.)	h-BS_2 (mon.)
ρ ($kg.m^{-1}$)	3740	3770	3730
α ($°C^{-1}$)	91.7×10^{-7}	126.3×10^{-7}	-
V_m ($m^3.mol^{-1}$)	73.14×10^{-6}	72.56×10^{-6}	73.34×10^{-6}
M.W ($kg.mol^{-1}$)	-	273.54×10^{3}	273.54×10^{3}
T_m (°C)	-	-	1420
ΔH_f ($kJ.mol^{-1}$)	-	-	37.0 ±1.0
ΔH_c ($kJ.mol^{-1}$)	-	-	32.0 ±2.0

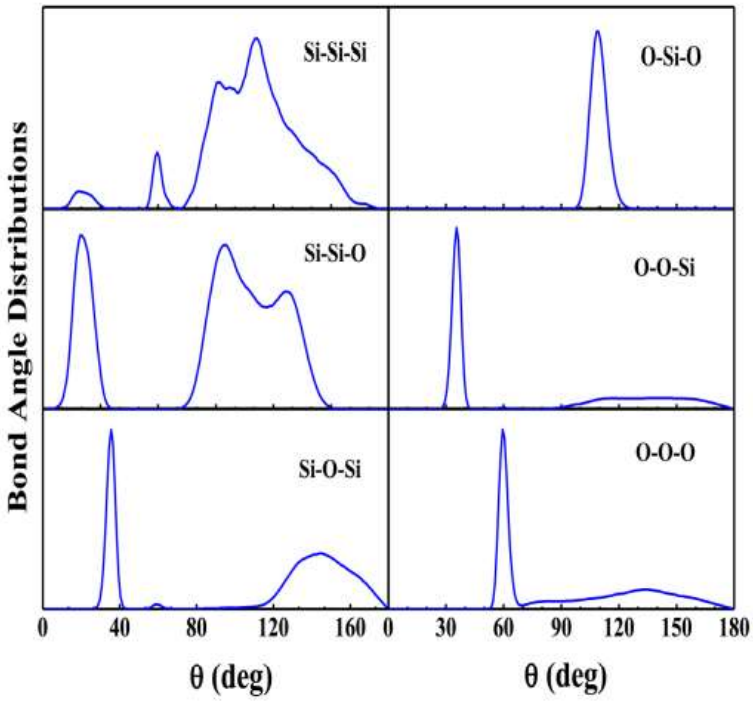
Fonte: Zanotto (1982)

A temperatura de transição vítrea (T_g) do BS_2 foi medida por Rodrigues (2014) por calometria diferencial de varredura (DSC), obtendo o valor de 690 ºC.

Em 2016, Rodrigues et al. combinaram simulações moleculares com espectroscopia Raman para estudar a estrutura do BS_2 vítreo a temperatura ambiente. As Figuras 2 e 3 mostram a distribuição dos ângulos de ligação envolvendo átomos de Si-O e de Ba-Si-O, respectivamente:

ISBN: 978-65-89908-00-5

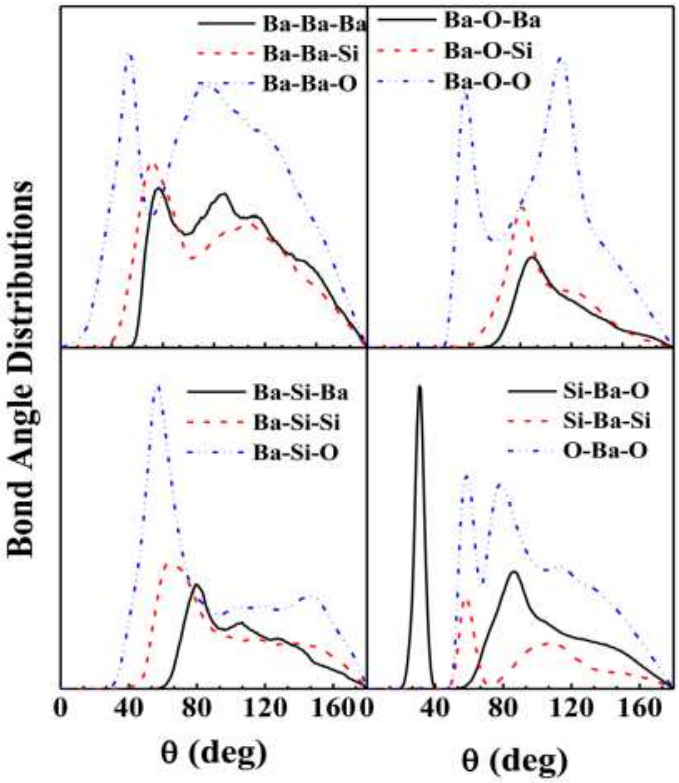
Figura 2 – Distribuição de ângulos de ligação envolvendo Si e O a 300K



Fonte: Rodrigues et al. (2016)

ISBN: 978-65-89908-00-5

Figura 3 – Distribuição de ângulos de ligação envolvendo Ba, Si e O a 300K



Fonte: Rodrigues et al. (2016)

Analisando as Figuras 2 e 3, o Si é coordenado quatro vezes com o O e a distribuição O–Si–O tem um pico muito acentuado a 109°. Isto mostra a formação de tetraedros de SiO_4, como acontece nos vidros silicatos. Todos os outros ângulos são muito semelhantes à sílica pura, com exceção das distribuições de ângulo de ligação Si–Si–Si e Si–O–Si, que estão relacionados à conectividade dos tetraedros. Comparada com a sílica pura, a presença de Ba na rede causa desordem na conectividade tetraédrica (RODRIGUES et al., 2016).

Em comparação com o l-BS_2, cujos anéis possuem sempre seis membros (um anel é definido como o menor caminho fechado conectando átomos de Si e O alternadamente),

ISBN: 978-65-89908-00-5

a fase amorfa mostra uma distribuição muito mais ampla, apresentado anéis de 3 até 14 vezes maiores. Na fase cristalina, cada átomo de Si terá sempre 3 oxigênios ponteantes, enquanto no vidro há uma distribuição estatística de 1 até 4 (RODRIGUES et al., 2016).

Cinética de nucleação e crescimento de cristais

Segundo Varshneya e Mauro (2019), a nucleação de cristais em vidros ocorre porque os átomos estão constantemente vibrando e movendo como resultado da energia térmica do sistema. Se cada vibração atômica permitisse que o átomo se unisse para formar um núcleo, a taxa de nucleação, I, seria simplesmente nν, onde n é o número de átomos por unidade de volume e ν é a frequência de vibração atômica. No entanto, existem duas barreiras que introduzem um fator de probabilidade de Boltzmann para a taxa máxima total: a barreira cinética, ΔE_D, que é a energia de ativação necessária para um átomo cruzar a interface líquido-núcleo, e a barreira termodinâmica, W*, que é a energia livre líquida da mudança no sistema após a formação de um núcleo. Assim, a taxa de nucleação I é dada por:

$$I = nv.\exp\left(\frac{-NW^*}{RT}\right)\exp\left(\frac{-\Delta E_D}{RT}\right) \quad (1)$$

onde N é o número de Avogadro, R é a constante dos gases ideais.

Uma vez que um núcleo de tamanho crítico se formou, o crescimento do cristal pode ocorrer por avanço das camadas atômicas depositadas. Segundo a teoria de Wilson-Frenkel e utilizando a relação de Stokes-Einstein para a relação entre o coeficiente de difusão e a viscosidade (η), a velocidade de crescimento dos cristais pode ser dada por:

$$u = \frac{fRT}{3N\pi a^2\eta}\left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_x}{RT}\right)\right] \quad (2)$$

ISBN: 978-65-89908-00-5

onde f é a fração da área da superfície onde sítios de crescimento podem estar disponíveis, a é a distância entre dois sítios e ΔG_x a energia livre de cristalização.

A combinação das equações (1) e (2) pode ser usada para calcular a fração volumétrica (X) de material cristalizado no vidro em função do tempo de tratamento térmico, usando a equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA):

$$X = \frac{V_x}{V_0} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I u^3 t^4\right) \approx \frac{\pi}{3} I u^3 t^4 \quad (3)$$

onde V_x é o volume de material cristalizado, V_0 é o volume total e a extremidade direita da equação é uma aproximação válida para pequenos valores de X.

METODOLOGIA

Dados da taxa de nucleação e velocidade de crescimento de cristais do dissilicato de bário foram obtidos da literatura (XIA, 2019; RODRIGUES et al., 2018).

Os dados foram aproximados pelo Método dos Mínimos Quadrados de forma a obter equações que relacionam a taxa de nucleação e a velocidade de crescimento de cristais em função da temperatura. Estas equações foram substituídas na equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) e integradas nos intervalos correspondentes aos tratamentos isotérmico, resfriamento a partir de Tm e aquecimento a partir de Tg.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A taxa de nucleação em função foi medida por Xia (2019) para a faixa de 650 a 775 ºC (923 a 1048 K), como mostra a Tabela 2:

ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

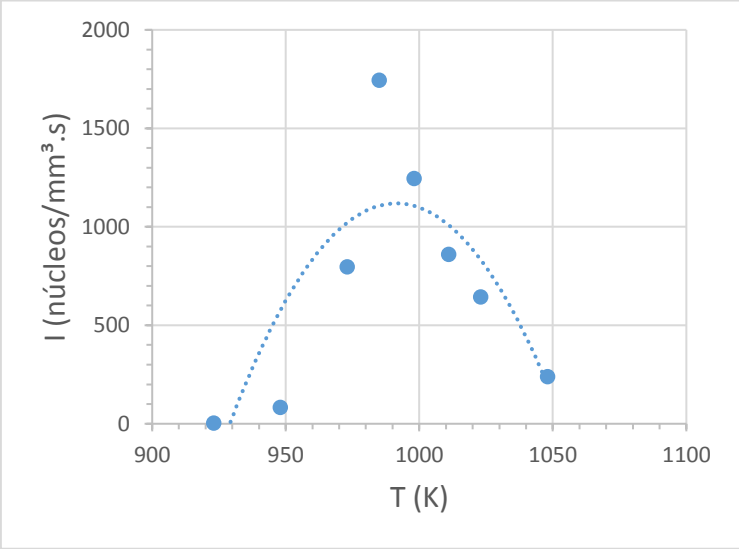
Tabela 2 – Taxas de nucleação em dissilicato de bário vítreo.

T(K)	I ($mm^{-3}s^{-1}$)
923	3.5 ± 0.2
948	84.0 ± 8.4
973	797.3 ± 94.4
985	1745.2 ± 134.1
998	1246.3 ± 41.2
1011	860.9 ± 41.5
1023	644.9 ± 57.5
1048	239.7 ± 2.9

Fonte: adaptado de Xia (2019)

Plotando o gráfico, obtemos uma equação aproximada para a taxa I em função da temperatura, pelo Método dos Mínimos Quadrados (MMQ):

Figura 4 – Taxa de nucleação em função da temperatura



Fonte: elaborado com base em Xia (2019)

ISBN: 978-65-89908-00-5

A melhor aproximação para esses dados é um polinômio de grau 2. Porém, esta aproximação fornece valores negativos de I para temperaturas menores que 929 K e maiores que 1056 K, o que não faria sentido físico. Portanto, as taxas devem ser consideradas nulas para essa faixa. Assim:

$$I(T) = \begin{cases} -0{,}2875\,T^2 + 570{,}17\,T - 281525 & , \quad 929 \leq T \leq 1056 \\ 0 & , \quad T < 929 \; e \; T > 1056 \end{cases} \tag{4}$$

As velocidades de crescimento de cristais foram medidas por Rodrigues et al (2018):

Tabela 3 – Velocidades de crescimento de cristais de dissilicato de bário

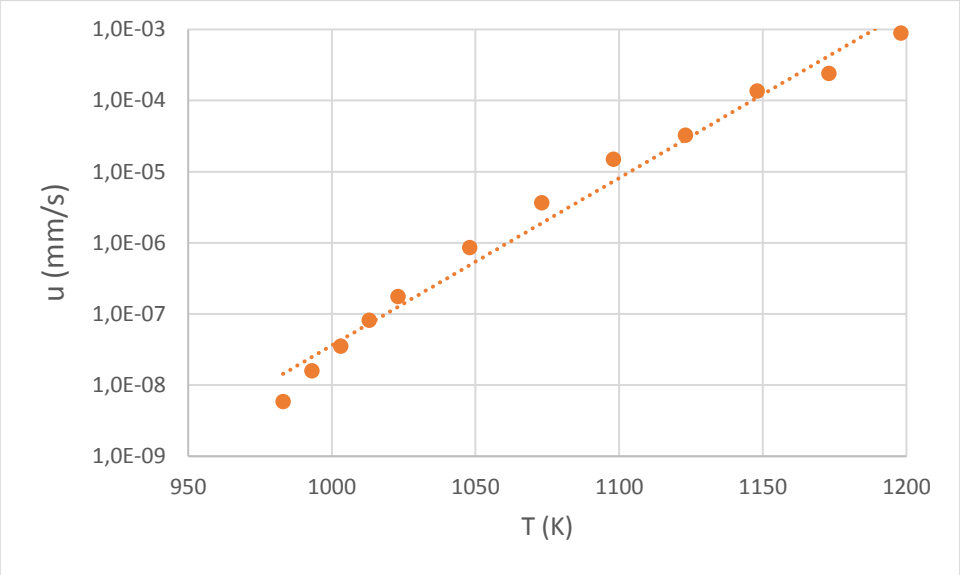
T (K)	u (mm/s)
983	$5{,}83 \times 10^{-9}$
993	$1{,}58 \times 10^{-8}$
1003	$3{,}50 \times 10^{-8}$
1013	$8{,}17 \times 10^{-8}$
1023	$1{,}75 \times 10^{-7}$
1048	$8{,}51 \times 10^{-7}$
1073	$3{,}66 \times 10^{-6}$
1098	$1{,}50 \times 10^{-5}$
1123	$3{,}24 \times 10^{-5}$
1148	$1{,}36 \times 10^{-4}$
1173	$2{,}41 \times 10^{-4}$
1198	$8{,}86 \times 10^{-4}$

Fonte: adaptado de Rodrigues et al (2018)

Plotando esses dados em um gráfico monolog:

ISBN: 978-65-89908-00-5

Figura 5 – Velocidade de crescimento em função da temperatura



Fonte: elaborado com base em Rodrigues et al (2018)

temos a expressão aproximada pelo MMQ para a velocidade de crescimento de cristais em função da temperatura:

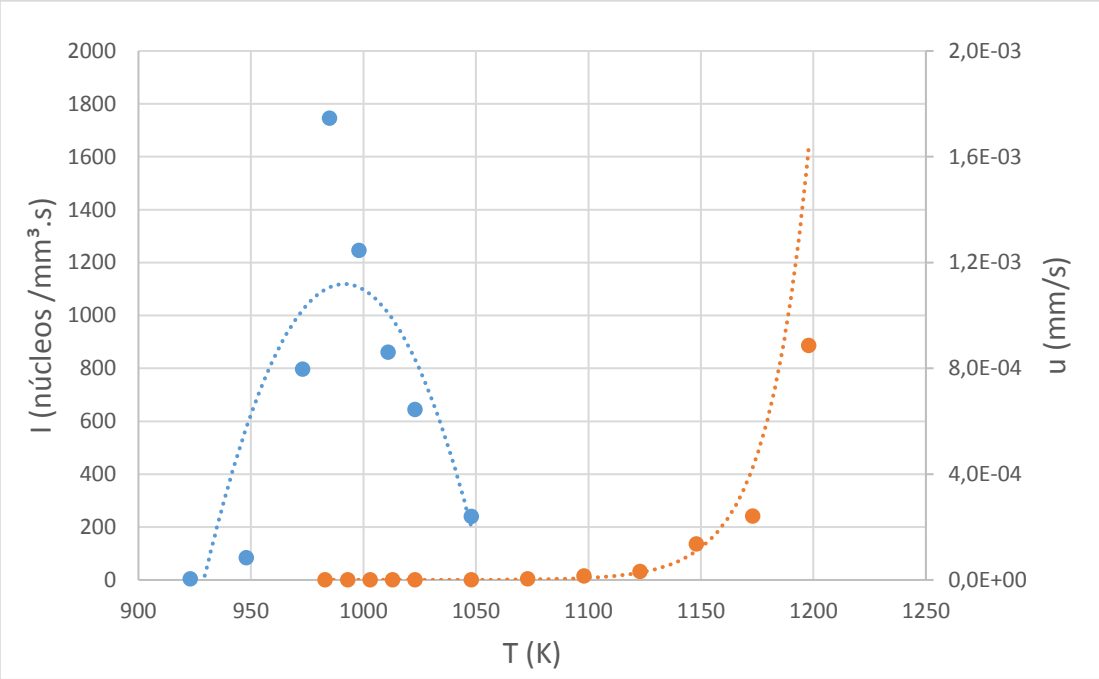
$$u(T) = 10^{-31}\exp(0{,}0542\ T) \tag{5}$$

onde u é dada em mm/s e T em Kelvin.

É interessante plotar as duas curvas no mesmo gráfico para observar como essas grandezas se comportam ao longo da faixa analisada.

ISBN: 978-65-89908-00-5

Figura 6 – Taxa de nucleação e velocidade de crescimento em função da temperatura



Fonte: elaborado com base em Xia (2019) e Rodrigues et al (2018)

Como a Figura 6 mostra, a taxa de nucleação máxima ocorre a uma temperatura bem menor que a velocidade de crescimento máxima. Esta diferença será importante quando compararmos os diferentes tratamentos térmicos.

Tratamento isotérmicos

Para traçar a curva TTT (Transformação-Tempo-Temperatura), resolvemos a equação de JMA (3) para o tempo:

$$t = \left(\frac{3 \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)}{\pi I u^3} \right)^{1/4} \tag{6}$$

ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

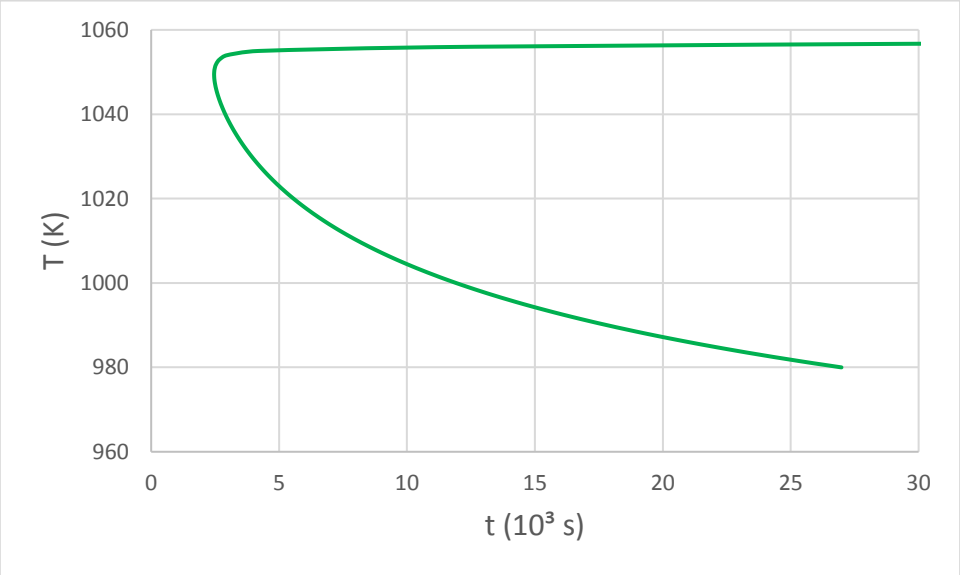
e substituímos as expressões para a taxa de nucleação (4) e velocidade de crescimento (5):

$$t = \left(\frac{3 \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)}{\pi[-0{,}2875\, T^2 + 570{,}17\, T - 281525].[10^{-31} \exp(0{,}0542\ \mathrm{T})]^3} \right)^{1/4} \qquad (7)$$

Essa equação representa o tempo que uma fração volumétrica X de cristais nucleia no BS_2 ao ser realizado um tratamento isotérmico à uma dada T constate.

Para um limiar de fração cristalizada realista de X = 10^{-3}, a curva TTT é obtida substituindo esse valor na equação (6) e plotando o gráfico T x t:

Figura 7 – Curva TTT do BS_2 para um limiar de fração cristalizada de 10^{-3}



Fonte: resultados dos cálculos com base em Xia (2018) Rodrigues et al. (2018), e Varshneya e Mauro (2019)

ISBN: 978-65-89908-00-5

A curva apresenta forma semelhante à apresentada por Varshneya e Mauro (2019) para vidros inorgânicos. É possível observar que ela é assintótica nas temperaturas onde a taxa de nucleação alcança valor nulo, conforme previsto na teoria.

Da leitura do gráfico, pode-se ver que o "nariz" da curva representa a temperatura onde o tratamento isotérmico alcançaria o limiar de fração cristalizada no menor tempo. No caso, um tratamento de 1050 K por 2500 segundos.

A taxa crítica de nucleação (q_c), pode ser determinada como a inclinação da reta tangente ao "nariz" da curva.

$$q_c = \left(\frac{dT}{dt}\right)_c = \frac{\Delta T_n}{t_n} = \frac{1693-1050}{2500} = 0{,}26\ K/s \tag{8}$$

isto significa que para qualquer tratamento térmico a partir de T_m, com taxa de resfriamento constante acima de 0,26 K/s, não haverá uma fração detectável de cristais no vidro (VARSHNEYA e MAURO, 2019).

Resfriamento à taxa constante

Considerando uma taxa de resfriamento constante a partir de T_m, podemos traçar a curva que mostra o tempo e a temperatura em que o vidro atingirá o limiar de fração cristalizada ($X = 10^{-3}$). Esta curva é chamada de CCT (Continuous Cooling Transformation). Para traçá-la, devemos fazer uma mudança de variáveis na equação de JMA (3), substituindo t por T, isolando a taxa de resfriamento e integrando de T_m até a temperatura (T_x) onde a fração volumétrica de cristais atinge X:

$$q(Tx) = \left[\frac{4\pi}{3\,X}\int_{Tm}^{Tx} I(T)\left(\int_{Tm}^{Tx} u(T)dT\right)^3 dT\right]^{1/4} \tag{9}$$

ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

como mostrado na dedução da equação (4), a taxa de nucleação é nula entre T_m e 1056 K, portanto o intervalo de integração da equação (9) pode ser só de 1056 K até T_x. que é a faixa onde haverá nucleação e crescimento de cristais.

Substituindo as expressões para I(T) e u(T) na equação (9):

$$q(Tx) = \left[\frac{4\pi}{3\ 10^{-3}} \int_{1056}^{Tx} (-0{,}2875\ T^2 + 570{,}17\ T - 281525) \left(\int_{1056}^{Tx} 10^{-31} \exp(0{,}0542\ \mathrm{T}) dT\right)^3 dT\right]^{1/4} \quad (10)$$

e resolvendo as integrais:

$$q(Tx) = \left[\begin{matrix} 2{,}63.\ 10^{-8} (e^{-0{,}0542\ Tx} - 6{,}37.\ 10^{39})^3.\ (-0{,}14375\ T_x^3 + \\ + 285\ T_x^2 - 28125\ T_x - 3{,}0.\ 10^8) \end{matrix}\right]^{1/4} \quad (11)$$

temos a expressão para a taxa de resfriamento em função de T_x.

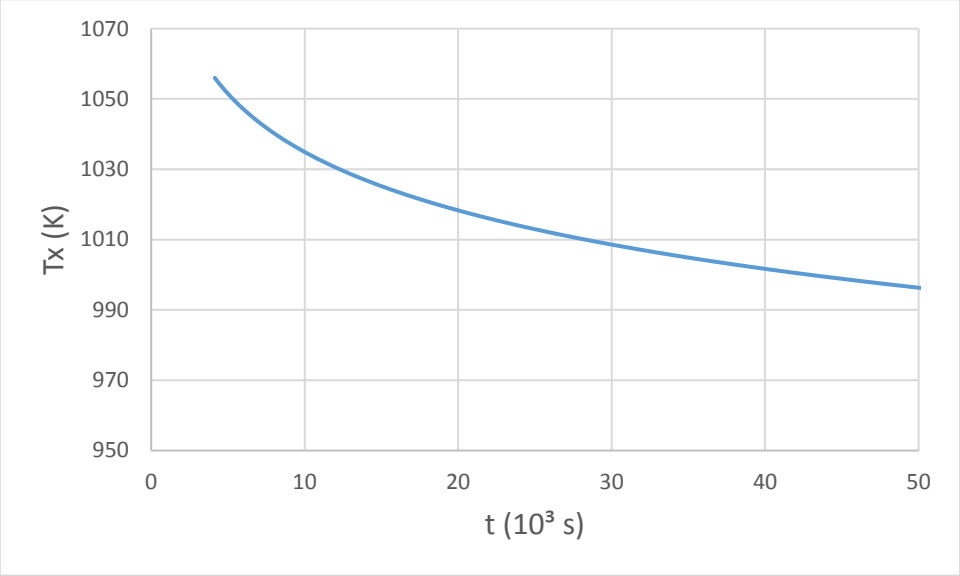
Calculando diversos valores de q(Tx), podemos determinar o tempo total de tratamento térmico para cada taxa, isolando o tempo na equação de definição da taxa de resfriamento:

$$q(T_x) = \frac{dT}{dt} = \frac{T_x - T_m}{t_x - 0} => t_x = \frac{T_m - T_x}{q(T_x)} \quad (12)$$

Plotando o gráfico de T_x em função do tempo, temos a curva CCT para o resfriamento a partir de T_m:

ISBN: 978-65-89908-00-5

Figura 8 – Curva CCT para resfriamento a partir de T_m



Fonte: resultados dos cálculos com base em Xia (2018) Rodrigues et al (2018) e Varshneya e Mauro (2019)

Este gráfico é plotado a partir de 1056 K, pois acima disso a taxa de nucleação é zero. Porém, o tempo é contado a partir do início do resfriamento em T_m

O gráfico mostra que, para que se obtenha a fração cristalizada de 10^{-3} a temperaturas maiores, o tempo de resfriamento deve ser menor. Ou seja, ao se utilizar taxa de resfriamento mais rápidas, o vidro atingirá o limiar de cristalinidade mais rapidamente, e à uma temperatura superior.

A curva vai ficando assintótica conforme a temperatura cai, pois o material entra na zona em que a velocidade de crescimento e a taxa de nucleação são muito baixas, até esta última ficar totalmente nula a partir de 929 K, fazendo com que o tempo de tratamento térmico tenda ao infinito. Em tese, portanto, se a taxa de resfriamento for tão

ISBN: 978-65-89908-00-5

rápida a ponto de o material atingir 929 K sem atingir o limiar de cristalização, ele não o atingirá mais.

2.3 Aquecimento à taxa constante

Para traçar a curva CCT para aquecimento a partir de T_g, basta alterar os limites de integração da equação (9) de T_g até T_x:

$$q(Tx) = \left[\frac{4\pi}{3\,X}\int_{Tg}^{Tx} I(T)\left(\int_{Tg}^{Tx} u(T)dT\right)^3 dT\right]^{1/4} \quad (13)$$

Substituindo as expressões obtidas para u(T) e I(T), e sabendo que o valor de T_g para o BS_2 é 963 K (RODRIGUES, 2014), temos:

$$q(Tx) = \left[\frac{4\pi}{3\,10^{-3}}\int_{963}^{Tx}(-0{,}2875\,T^2 + 570{,}17\,T - 281525)\left(\int_{963}^{Tx} 10^{-31}\exp(0{,}0542\ \mathrm{T})dT\right)^3 dT\right]^{1/4} \quad (14)$$

e resolvendo as integrais, temos a expressão para a taxa de aquecimento em função de T_x:

$$q(Tx) = \left[\begin{matrix}2{,}63.\,10^{-8}(e^{-0{,}0542\,Tx} - 4{,}65.\,10^{22})^3.\,(-0{,}14375\,T_x^3 + \\ +\,285\,T_x^2 - 28125\,T_x - 1{,}5.\,10^8)\end{matrix}\right]^{1/4} \quad (15)$$

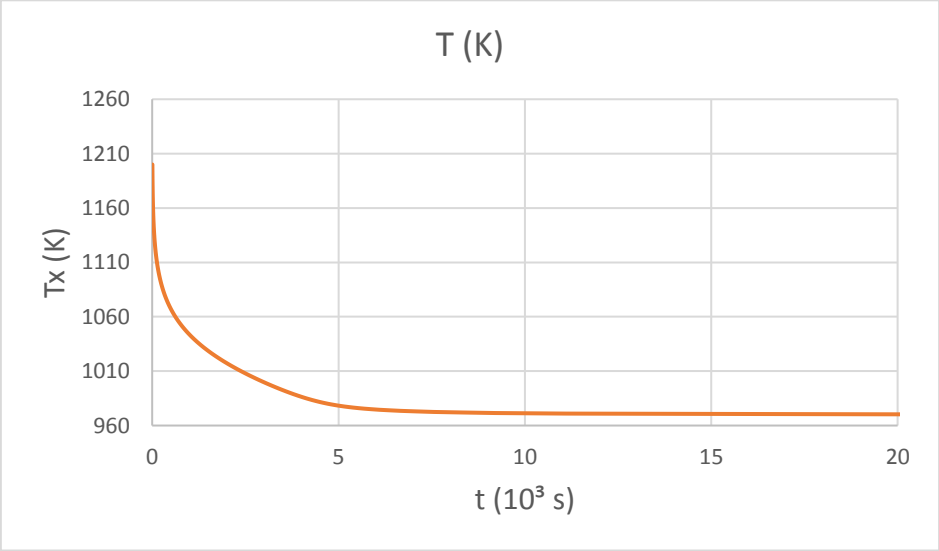
ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

Da mesma forma como feito para o caso de resfriamento, o tempo de tratamento térmico pode ser determinado pela definição da taxa de aquecimento:

$$q(T_x) = \frac{dT}{dt} = \frac{T_x - T_g}{t_x - 0} => t_x = \frac{T_g - T_x}{q(T_x)} \quad (16)$$

Finalmente, plotando o gráfico de T_x em função do tempo, temos a curva CCT:

Figura 9 – Curva CCT para aquecimento a partir da temperatura de transição vítrea



Fonte: resultados dos cálculos com base em Xia (2018) Rodrigues et al (2018) e Varshneya e Mauro (2019)

É possível notar que, quanto maior a taxa de aquecimento, maior a temperatura em que o vidro atinge o limiar de cristalização.

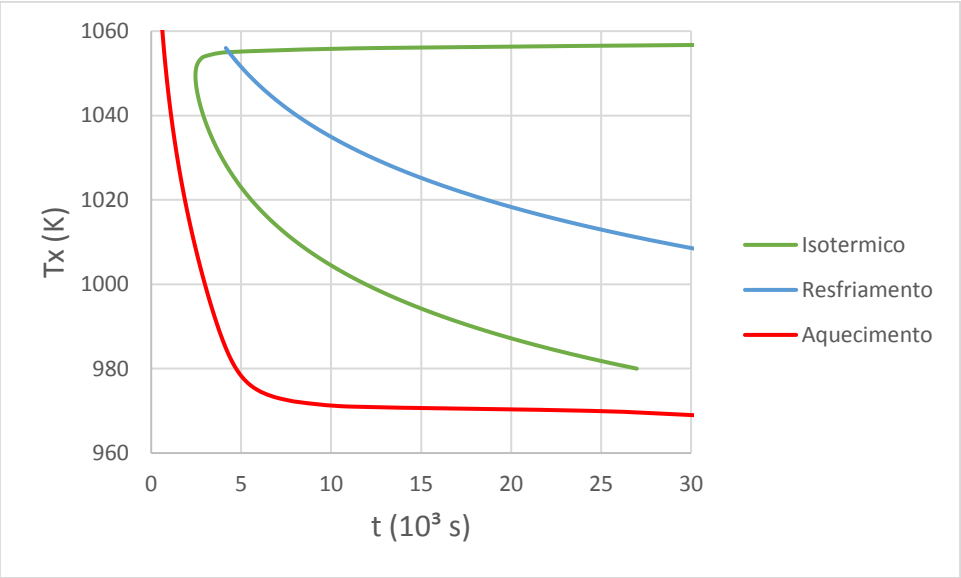
ISBN: 978-65-89908-00-5

O gráfico mostra que, para temperaturas muito próximas de T_g, o tempo é muito longo, ou seja, a taxa de aquecimento deve ser muito lenta para que o limiar de cristalização se forme a temperaturas muito baixas.

Comparativo entre os três casos

Plotando os três casos no mesmo gráfico, podemos comparar os diferentes tipos de tratamento térmico:

Figura 10 – Comparativo entre os tratamentos isotérmico, resfriamento constante e aquecimento constante



Fonte: resultados dos cálculos com base em Xia (2018) Rodrigues et al (2018) e Varshneya e Mauro (2019)

É possível observar que o aquecimento a partir de T_g é o tratamento em que o limiar de cristalização é atingido mais rapidamente. Isto acontece porque, como mostrado

ISBN: 978-65-89908-00-5

na Figura 4, a velocidade de nucleação máxima ocorre a uma temperatura superior à taxa de cristalização máxima. Portanto, o material parte de uma região onde a taxa de cristalização é alta e depois atinge uma faixa em que a velocidade de crescimento também é alta.

Pelo mesmo motivo, os tratamentos isotérmicos não são tão rápidos, porque não existe uma temperatura em que tanto a taxa de cristalização quanto a velocidade de crescimento sejam altas.

No caso do vidro em resfriamento, ele é mais lento por que o tratamento inicia em uma região de nucleação nula, passando muito tempo sem que haja cristalização.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As curvas obtidas mostraram que, em geral, os tratamentos térmicos são mais rápidos na seguinte ordem crescente: aquecimento a partir de T_g, isotérmicos e resfriamento a partir de T_m. A principal razão para esse resultado é que a velocidade de crescimento máxima e a taxa de nucleação máxima ocorrem em temperaturas muito distintas.

As curvas obtidas neste trabalho podem ser aplicadas no tratamento térmico de tenacificação por crescimento de grãos no dissilicato de bário vítreo, podendo ser usadas para prever a fração de cristalização em função da temperatura e tempo de tratamento térmico

REFERÊNCIAS

CAI, L.; YOUNGMAN, R.E.; BAKER, D.E.; REZIKYAN, A.; ZHANG, M.; WHEATON, B.; DUTTA, I.; AITKEN, B.G.; ALLEN, A.J. **Nucleation and early stage**

crystallization in barium disilicate glass. Journal of non-Crystalline Solids, v. 548, p. 120330, nov. 2020. http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020120330

EVARISTO, L.L.; MOULTON, B.J.A.; PIZANI, P.s.; BUCHNER, S. **Effect of high pressure on the structure of barium disilicate glass-ceramics**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 550, p. 120380-120387, dez. 2020. http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120380

LU, S.G.; MAK, C.L.; WONG, K.H. **Optical studies of transparent ferroelectric strontium–barium niobate/silica nanocomposite**. Journal of Applied Physics, vol. 94, p. 3422, 2003. https://doi.org/10.1063/1.1599047

OEHLSCHLEGEL, G. **Crystallization of glasses in the system $BaO{\cdot}2SiO_2$-$2BaO{\cdot}3SiO_2$.** Journal of the American Ceramic Society, v. 58, n. 3-4, p. 148, mar. 1975. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb19584.x.

RODRIGUES, A.M. **Processos difusionais, cristalização e escoamento viscoso em dissilicato de bário vítreo.** 176 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

RODRIGUES, A.M.; RINO, J.P.; PIZANI, P.s; ZANOTTO, E.D. **Structural and dynamic properties of vitreous and crystalline barium disilicate: molecular dynamics simulation and Raman scattering experiments.** Journal of Physics D: Applied Physics, v. 49, n. 43, p. 435301-435312, set. 2016. http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/49/43/435301

RODRIGUES, A.M.; CASSAR, D.R.; FOKIN, V.M.; ZANOTTO, E.D. **Crystal growth and viscous flow in barium disilicate glass.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 479, p. 55-61, jan. 2018. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.007

ROTH, R.S.; LEVIN, E.M. **Phase equilibria in the subsystem barium disilicate i-dibarium trisilicate**. Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 62, n. 5, p. 193-201, mai. 1959. http://dx.doi.org/10.6028/jres.062.034

VARSHNEYA, A.K.; MAURO, J.C. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2019.

XIA, X.; VAN HOESEN, D.C.; MCKENZIE, M.E.; YOUNGMAN, R.E.; GULBITEN, O.; KELTON, K.F. **Time-dependent nucleation rate measurements in $BaO{\cdot}2SiO_2$ and $5BaO{\cdot}8SiO_2$ glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 525, p. 119575-119585, dez. 2019. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119575

ZANOTTO, E.D. **The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation in baria-silica and lithia-silica glasses.** 327 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ceramics, Glasses and Polymers, The University of Sheffield, Sheffield, 1982.

ZHANG, R.; TASKINEN, P. **Experimental investigation of liquidus and phase stability in the $BaO–SiO_2$ binary system.** Journal of Alloys and Compounds, v. 657, p. 770-776, fev. 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.165.