

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROBLEMAS CORRENTES SOBRE NUCLEAÇÃO, CRESCIMENTO DE
CRISTAIS E DIFUSÃO EM VIDROS**

Marcio Luis Ferreira Nascimento

São Carlos
2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROBLEMAS CORRENTES SOBRE NUCLEAÇÃO, CRESCIMENTO DE
CRISTAIS E DIFUSÃO EM VIDROS**

Marcio Luis Ferreira Nascimento

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Edgar Dutra Zanotto
Co-orientador: Dr. Younès Messaddeq
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

N244pc Nascimento, Marcio Luis Ferreira.
Problemas correntes sobre nucleação, crescimento de
cristais e difusão em vidros / Marcio Luis Ferreira
Nascimento. -- São Carlos: UFSCar, 2005.
377 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2004.

1. Vidro. 2. Cristais - crescimento. 3. Mecanismos -
crescimento. 4. Viscosidade. 5. Difusão. I. Título.

CDD: 620.144 (20^a)

DEDICATÓRIAS

Aos meus pais,
por todo amor & carinho

À minha amada Cristina
por caminhar comigo nesta vida

Ao Professor Luiz Barco,
porque dois e dois são quatro.

Ao Professor Shiguelo Watanabe, banzai!

Aos Professores Volodia Fokin, спасибо!
& Jürn Schmelzer, danke!

À Beniraci Nascimento e Dinah Vivas
pelo sabor e saber

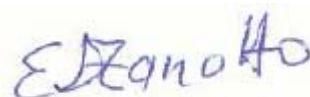
Ao Professor José Roberto Leite
in memoriam

VITAE DO CANDIDATO

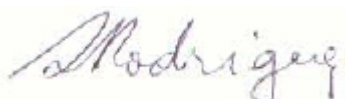
Mestre em Física pela Universidade de São Paulo (2000)
Bacharel em Física pela Universidade de São Paulo (1996).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
MARCIO LUIS FERREIRA NASCIMENTO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 10 DE DEZEMBRO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. EDGAR DUTRA ZANOTTO
Orientador
DEMa - UFSCar



PROF^a. DR^a. ANA CÂNDIDA MARTINS RODRIGUES
DEMa - UFSCar



PROF. DR. CLÁUDIO SHYINTI KIMINAMI
DEMa - UFSCar



PROF. DR. ALDO FÉLIX CRAIEVICH
IF - USP



PROF. DR. SHIGUEO WATANABE
IF - USP

AGRADECIMENTOS

Seu Raimundo	<p>Se eu quiser falar com Deus Tenho que ficar a sós Tenho que apagar a luz Tenho que calar a voz Tenho que encontrar a paz</p>	<i>Se Eu Quiser Falar Com Deus, Gilberto Gil</i>
<hr/>		
D. Laura	<p>Eu quero uma casa no campo Do tamanho ideal, pau-a-pique e sapé Onde eu possa plantar meus amigos Meus discos e livros / e nada mais</p>	<i>Casa no Campo, Zé Rodrix / Tavito</i>
<hr/>		
Guto, Leléo, Pedro, Marcio e Simone	<p>Todos os dias quando acordo, Não tenho mais o tempo que passou Mas tenho muito tempo: Temos todo o tempo do mundo</p>	<i>Tempo Perdido, Renato Russo</i>
<hr/>		
Dinah	<p>Para quem quer se soltar Invento cais Invento mais que a solidão me dá Invento lua nova a clarear Invento amor e sei a dor de me lançar</p>	<i>Cais, Milton Nascimento / Ronaldo Bastos</i>
<hr/>		
Cristina	<p>Cores do mar / Festa do sol Vida é fazer / Todo sonho brilhar Ser feliz / No teu colo dormir E depois acordar Sendo seu colorido brinquedo de papel marché</p>	<i>Papel Marché, João Bosco / Capinam</i>
<hr/>		
Família Nascimento	<p>Que falta eu sinto de um bem Que falta me faz um xodó</p>	<i>Eu Só Quero um Xodó, Dominginhos / Anastácia</i>
<hr/>		
Harrison	<p>Superfantástico amigo! Que bom estar contigo</p>	<i>Superfantástico, Túlio Airoidi</i>

René	<p>Eu vejo o futuro repetir o passado Eu vejo um museu de grandes novidades O tempo não pára Não pára, não, não pára</p> <p style="text-align: right;"><i>O Tempo Não Pára, Cazuza</i></p>
Eduardo	<p>Se sou eu ainda jovem passando por cima de tudo Se hoje canto essa canção, o que cantarei depois</p> <p style="text-align: right;"><i>Dias de Luta, Ira!</i></p>
Seu Luiz e D. Maria	<p>São dois pra lá, dois pra cá</p> <p style="text-align: right;"><i>Dois pra lá, dois pra cá, João Bosco / Aldir Blanc</i></p>
LaMaV	<p>Olha, que isso aqui tá muito bom / Isso aqui tá bom demais Olha, quem tá fora quer entrar / Mas quem tá dentro não sai</p> <p style="text-align: right;"><i>Isto Aqui Tá Bom Demais, Dominginhos / Nando Cordel</i></p>
Fokin	<p>Bate outra vez / Com esperanças o meu coração Pois já vai terminando o verão enfim</p> <p style="text-align: right;"><i>As Rosas Não Falam, Cartola</i></p>
Aos grão-vizires	<p>Disparo balas de canhão, é inútil pois existe um grão-vizir Há tantas violetas velhas sem um colibri Queria usar quem sabe uma camisa de força ou de vênus Mas não vão gozar de nós apenas um cigarro Nem vou lhe beijar gastando assim o meu batom</p> <p style="text-align: right;"><i>Chão de Giz, Zé Ramalho</i></p>
A quem interessar	<p>Veja / Não diga que a canção está perdida Tenha em fé em Deus, tenha fé na vida / Tente ou...tra vez</p> <p style="text-align: right;"><i>Tente Outra Vez, Raul Seixas / Paulo Coelho / Marcelo Motta</i></p>
Salvador	<p>Eis aqui este sambinha / Feito numa nota só Outras notas vão entrar / Mas a base é uma só</p> <p style="text-align: right;"><i>Samba de Uma Nota Só, Tom Jobim</i></p>
Bahia	<p>Ô Bahia / Bahia que não me sai do pensamento...</p> <p style="text-align: right;"><i>Na Baixa do Sapateiro, Ary Barroso</i></p>
Brasil	<p>isso aqui, ô, ô é um pouquinho de Brasil iaia desse Brasil que canta e é feliz, feliz, é</p> <p style="text-align: right;"><i>Isso aqui o que é, Caetano Veloso</i></p>
Timão	<p>Salve o Corinthians / O campeão dos campeões Eternamente / Dentro dos nossos corações</p> <p style="text-align: right;"><i>Hino do Corinthians, Lauro D'Ávila</i></p>

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS nas últimas páginas...

RESUMO

Estudos sistemáticos foram realizados a partir dos mecanismos clássicos de crescimento de cristais em vidros e das taxas de crescimento experimentais em extensos intervalos de temperaturas em 27 sistemas à base de silicatos, boratos e GeO_2 , além de três polímeros de cadeias aromáticas. Testes comparativos da viscosidade foram realizados entre as expressões de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) e de Avramov. Um resultado particular envolvendo as taxas de nucleação, I , e crescimento, u , experimentais da forma $\ln I/u \times 1/T\Delta G^2$ foi obtido em cinco sistemas silicatos, resultando em uma constatação da invalidade da relação de Stokes-Einstein / Eyring. Um outro resultado mostrou que a taxa de crescimento de cristais u_{\max} decresce com o aumento da temperatura de transição vítrea reduzida, T_{gr} , em 20 sistemas silicatos e 9 boratos. O uso da viscosidade como medida do coeficiente de difusão efetivo das unidades estruturais migrantes na interface líquido-cristal a partir da relação de Stokes-Einstein / Eyring mostrou-se eficiente apenas em altas temperaturas. Uma proposta inédita foi a obtenção de um coeficiente de difusão efetivo D_u a partir de dados de taxa de crescimento de cristais. Comparações foram efetuadas entre D_u e os poucos coeficientes de autodifusão / interdifusão de elementos disponíveis. Estas comparações indicam que as unidades estruturais que participam do transporte via interface líquido-cristal e também por fluxo viscoso correspondem aos elementos formadores da rede, como o silício e o oxigênio. Pela primeira vez foram apresentados sistemas silicatos e boratos sob a classificação *forte* versus *fraco* elaborada por Angell. Por fim, foram apresentadas evidências do desacoplamento entre difusão e viscosidade em alguns sistemas vítreos. Estes estudos suportam a idéia de que não há uma temperatura de desacoplamento $T_d = 1,2T_g$ fixa, conforme propostas recentes, e sim variável, dependendo do caráter forte / fraco do sistema.

CURRENT PROBLEMS IN NUCLEATION, CRYSTAL GROWTH AND DIFFUSION IN GLASSES

ABSTRACT

Systematic studies were performed on the classical mechanisms of crystal growth in glasses from experimental growth rates in widespread intervals of temperatures in 27 systems of silicates, borates and GeO_2 , further three polymers of aromatic chains. Comparative tests were accomplished between Vogel-Fulcher-Tammann's (VFT) and Avramov's expressions. A particular result involving both experimental nucleation rates, I , and growth rates, u , of the form $\ln I / u \times 1/T\Delta G^2$ was obtained in five silicate systems, resulting in a verification of the non-validity of the Stokes-Einstein / Eyring relation. Another result show the maximum crystal growth rate u_{\max} decreases with increasing of the reduced glass transition temperature, T_{gr} , in 20 silicate and 9 borates systems. The use of viscosity as a measure of the effective diffusion coefficient of the migrant structural units in the liquid-crystal interface from Stokes-Einstein / Eyring relation showed efficient only in high temperatures. A new proposal was the obtainment of the effective diffusion coefficient D_u from crystal growth rate data. Comparisons were made between D_u and the few self-diffusion / interdiffusion coefficients available. These comparisons indicate that the structural units which participate in the transport via liquid-crystal interface and also for viscous flow correspond to the network former elements, like silicon and oxygen. For the first time were introduced silicate and borates systems under the *strong* versus *weak* classification elaborated by Angell. Finally, decoupling evidences were introduced between diffusion and viscosity in some glass systems. These studies support the idea that there is no fixed decoupling temperature $T_d = 1.2T_g$, as published, but variable, depending on the strong / weak character of the system.

PUBLICAÇÕES

Artigos completos

- NASCIMENTO, M. L. F., FERREIRA, E. B., ZANOTTO, E. D. Diffusion Kinetics and Mechanism in a Complex Glass-Forming Liquid. *Journal of Chemical Physics* 121 (2004) 8924 – 8928.
- FOKIN, V. M., NASCIMENTO, M. L. F., ZANOTTO, E. D. Correlation between Maximum Crystal Growth Rate and Glass Transition Temperature of Silicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Aceito (2004).
- NASCIMENTO, M. L. F., ZANOTTO, E. D. Mechanisms and Dynamics of Crystal Growth, Viscous Flow and Self-Diffusion in Silica Glass. Submetido ao *Acta Materialia* (2004).

Trabalhos completos publicados em anais de evento

- REINSCH, S., MÜLLER, R., NASCIMENTO, M. L. F., ZANOTTO, E. D. Crystal Growth Mechanism in Cordierite and Diopside Glasses in Wide Temperature Range. *Proceedings XX International Congress on Glass*. Kyoto, Japão (2004).

Trabalhos resumidos apresentados e publicados em anais de evento

- NASCIMENTO, M. L. F., FERREIRA, E. B., ZANOTTO, E. D. Crystal Growth Kinetics and Diffusion Mechanism in Diopside Glasses In: *XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada* (2004) Poços de Caldas - MG.
- NASCIMENTO, M. L. F., CABRAL JR., A. A., FOKIN, V., ZANOTTO, E. D. Crystal Growth Kinetics and Diffusion Mechanism in Fresnoite Glasses In: *XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada* (2004) Poços de Caldas - MG.
- ZANOTTO, E. D., CRAIEVICH, A. F., JAMES, P. F., NASCIMENTO, M. L. F. The Effect of Liquid-Liquid Phase Separation on Crystal Nucleation in Highly Supercooled Liquids In: *10th International Symposium on Metastable*,

Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials ISMANAM (2003) Foz do Iguaçu. Apresentação oral.

- NASCIMENTO, M. L. F., CABRAL JR., A. A., ZANOTTO, E. D., FOKIN, V. An Assessment of Crystal Growth Mechanism in Fresnoite Glass In: *II International Symposium on Non-Crystalline Solids (2003) Campos do Jordão.*
- NASCIMENTO, M. L. F., ZANOTTO, E. D., FERREIRA, E. B. Crystal Growth Mechanism in Diopside Glass In: *II International Symposium on Non-Crystalline Solids (2003) Campos do Jordão - SP (Brazil). Apresentação oral.*

Produção artística / cultural

- BARCO, L., NASCIMENTO, M. L. F. ARTE & MATEMÁTICA (2001). Série de treze episódios. Transmissão em Rede Nacional: TV CULTURA – FUNDAÇÃO PADRE ANCHIETA & TV ESCOLA – MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO DO BRASIL.

Outras produções bibliográficas

- NASCIMENTO, M. L. F. matemática.com.prazer. Ensino de Matemática. Desde 2000. Home page: <http://www.geocities.com/matematicacomprazer>
- NASCIMENTO, M. L. F. Experimentos legais que você pode fazer em casa. Ensino de Ciências. Desde 1999. Home page: <http://www.geocities.com/experimentos>

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	<i>i</i>
AGRADECIMENTOS	<i>iii</i>
RESUMO	<i>v</i>
ABSTRACT	<i>vii</i>
PUBLICAÇÕES	<i>ix</i>
SUMÁRIO	<i>xi</i>
ÍNDICE DE TABELAS	<i>xv</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>xvii</i>
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	<i>xxix</i>
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	4
1.2 Relevância e justificativa	5
2. REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 Breve teoria sobre vidros	7
2.1.1 Formação de vidros	7
2.1.2 Modelos estruturais	7
2.1.3 Modelos termodinâmicos	9
2.1.4 Modelos cinéticos	10
2.2 Transição vítrea	11
2.3 Nucleação em sistemas formadores vítreos	13
2.3.1 Nucleação homogênea	14
2.3.2 Nucleação heterogênea	22
2.3.3 Nucleação no regime não-estacionário	24
2.4 Crescimento de cristais	27
2.4.1 Crescimento normal	28
2.4.2 Crescimento por discordâncias em espiral	31
2.4.3 Crescimento por nucleação superficial	35

2.4.4 O modelo de Cahn	37
2.4.5 Distinção entre mecanismos: usos da entropia de fusão e taxa de crescimento reduzido	38
2.4.6 Sobre a correção da temperatura de interface	39
2.5 Sobre a viscosidade de líquidos	45
2.6 Possível desacoplamento da relação de Stokes–Einstein / Eyring	49
3. MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 Sistemas vítreos e seleção de dados	55
3.2 Análise química	56
3.3 Equipamentos de preparação e caracterização	56
3.4 Técnicas experimentais	57
3.4.1 Microscopia ótica	57
3.4.2 Microscopia ótica & <i>hot stage</i>	62
3.4.3 Microscopia de força atômica	63
3.4.4 Difractometria de Raios X	65
3.4.5 Viscosidade	66
3.4.6 Calorimetria diferencial de varredura	67
4. RESULTADOS	69
4.1 Viscosidade	69
4.1.1 Silicatos	70
4.1.2 Boratos	88
4.1.3 Outros sistemas	104
4.2 Crescimento de cristais	111
4.2.1 Silicatos	113
4.2.2 Boratos	136
4.2.3 Outros sistemas	158
4.3 Relação entre taxa de máximo crescimento e temperatura de transição vítrea reduzida	168
4.3.1 Máxima taxa de nucleação	168

4.3.2 Máxima taxa de crescimento	170
4.4 Comparação entre taxas de nucleação e crescimento	175
4.4.1 Introdução	175
4.4.2 Breve teoria	176
4.4.3 Breve demonstração da relação entre taxas de nucleação e crescimento de cristais a partir da TCN	178
4.4.4 Resultados da relação entre taxas de nucleação e taxas de crescimento	180
4.5 Comparação entre coeficientes de difusão	189
5. DISCUSSÃO	215
5.1 Comparação entre viscosidades de diversos sistemas	215
5.1.1 Silicatos	216
5.1.2 Boratos	217
5.2 Comparação das taxas de crescimento de cristais em diversos sistemas	221
5.2.1 Silicatos	221
5.2.2 Boratos	224
5.2.3 Outros sistemas	226
5.2.4 Aproximações sobre os mecanismos de crescimento de cristais	227
5.2.5 Taxa de máximo crescimento	230
5.3 Sobre a fração de sítios ativos	233
5.4 Coeficiente de difusão efetivo e desacoplamento da relação de Stokes-Einstein / Eyring	235
5.5 Vidros fortes e fracos e desacoplamento da relação de Stokes-Einstein / Eyring	242
5.6 Estudo comparativo dos modelos VFT e de Avramov para viscosidade	248
5.7 Sobre mecanismos de crescimento, correção da temperatura de interface e a taxa de máximo crescimento de cristais	253
5.8 Sobre a comparação entre taxas de nucleação e crescimento	

de cristais	254
6. CONCLUSÕES	257
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	263
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	265
APÊNDICE A: Artigo: <i>Mechanisms and Dynamics of Crystal Growth, Viscous Flow and Self-Diffusion in Silica Glass</i>	289
APÊNDICE B: Artigo: <i>Correlation Between Maximum Crystal Growth Rate and Glass Transition Temperature of Silicate Glasses</i>	299
APÊNDICE C: Artigo: <i>Kinetics and Mechanisms of Crystal Growth and Diffusion in a Glass-Forming Liquid</i>	311
APÊNDICE D: Artigo: <i>Crystal Growth Mechanism in Cordierite and Diopside Glasses in Wide Temperature Ranges</i>	323
ANEXO A: Artigo: <i>Crystal Growth Mechanism of Lithium Disilicate Glass Revisited</i>	333
ANEXO B: Artigo: <i>Crystal Growth in Vitreous Silica Revisited</i>	349
ANEXO C: Galeria de ilustres cientistas com trabalhos em líquidos e vidros relevantes a esta tese	369
ANEXO D: Agradecimentos especiais	371

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
<p>Tabela 3.1.1. Composição química do vidro de diopsídeo a partir de cristal natural. (ˆ) Valor inclui impurezas insolúveis, como ferro e alumina</p>	56
<p>Tabela 4.1. Correção da temperatura de interface proposta por Herron & Bergeron [86] (ΔT_i) e correção para valores até $2/3 \cdot u_{\max}$ ($2/3 \cdot \Delta T_i^*$) onde ΔT_i^* é a correção de interface proposta nesta tese. (#) Dados de Wagstaff. (**) Valores do sistema 123. (@) Assumiu-se a mesma entropia de fusão (e volume molar) do correspondente dissilicato. (ˆ) Valores obtidos considerando a mesma entalpia de fusão do diborato de chumbo</p>	167
<p>Tabela 4.4.1. Comparação entre os parâmetros da TCN original de cinco diferentes sistemas com valores obtidos via taxa de crescimento de cristais. (Nesta tabela são considerados $A_n = N_v \cdot v_0$ e $v_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ por definição)</p>	180
<p>Tabela 5.1. Possíveis valores da energia superficial σ e do fator α considerando o mecanismo de nucleação superficial no caso do diopsídeo</p>	229
<p>Tabela 5.2. Parâmetros termodinâmicos e cinéticos de alguns sistemas vítreos. (*) Valor estimado à partir da viscosidade. (#) Dados de Wagstaff. (\$) Medida de Shelby. (**) Valores do sistema 123. (@) Assumiu-se a mesma entropia de fusão (e volume molar) do correspondente dissilicato. (^) Temperatura de fusão proveniente da taxa de crescimento experimental. (&) Valores obtidos considerando a mesma entalpia de fusão do diborato de chumbo. DE: discordância em espiral. 2D: nucleação superficial</p>	231
<p>Tabela 5.3. (ˆ) Valores de T_g estimados à partir da viscosidade; (#) dados de viscosidade de Hoffmaier & Urbain (APÊNDICE A); (ˆ) soda-cal-sílica de Terai & Oishi [336]. Os três primeiros vidros obedecem à relação arrheniana, e não à relação VFT. (@) valores de d_A por definição</p>	247
<p>Tabela 5.4. Comparação entre os ajustes VFT e de Avramov para viscosidade. (ˆ) Valores de T_g estimados à partir da viscosidade; (#) dados de</p>	

viscosidade de Hoffmaier & Urbain (**APÊNDICE A**); ([§]) soda-cal-sílica
de Terai & Oishi [336]. Os três primeiros vidros obedecem à relação
arrheniana. 249

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.2.1. Super-resfriamento de um líquido e definição de T_g	12
Figura 2.3.1. Energia livre molar de Gibbs, G , de um cristal (c) e de um líquido (l) próximo a temperatura de fusão. As curvas contínuas representam as fases estáveis, enquanto as tracejadas representam as metaestáveis (l' : líquido superesfriado; c' : cristal superaquecido)	14
Figura 2.3.2. Variação das energias livres volumétrica, superficial e total com o raio de um embrião	16
Figura 2.3.3. Valores experimentais (linhas cheias) da energia livre de Gibbs entre o cristal e o vidro em função do superesfriamento e as aproximações de Turnbull e Hoffman dos sistemas dissilicato de lítio (acima) e dióxido de silício (abaixo)	21
Figura 2.3.4. Coleções de taxas de nucleação homogênea de Zanotto [43], Fokin [44] e James [45] e de crescimento de cristais (vários autores, ver ANEXO A) em função da temperatura. Dados experimentais do dissilicato de lítio	22
Figura 2.3.5. Formação de um núcleo cristalino sobre uma superfície sólida	23
Figura 2.4.1. Representação esquemática do modelo de crescimento normal em uma superfície rugosa	28
Figura 2.4.2. <i>a</i>) Ilustração do arranjo dos átomos na interface líquido-cristal; <i>b</i>) Duplo poço de potencial representando o mecanismo de crescimento de cristais	29
Figura 2.4.3. Espiral arquimediana em coordenadas polares	33
Figura 2.4.4. Representação de um sólido cúbico com uma discordância em espiral, ilustrando a adição de um átomo ao núcleo durante o processo de crescimento	33
Figura 2.4.5. Representação esquemática da formação de novos núcleos numa interface atômica lisa	36
Figura 2.4.6. Incremento na temperatura de interface medido em sete sistemas inorgânicos. Correção da temperatura de interface apenas no máximo (pontilhado); correção de valores até $\frac{2}{3}$ do máximo da taxa de crescimento (tracejado); e correção proposta para qualquer	

temperatura abaixo de $\frac{2}{3}u_{\max}$ (linha cheia)	43
Figura 2.5.1. Esquema da dependência do coeficiente de difusão D e da taxa de saltos atômico ν em função da temperatura acima e abaixo de T_g	50
Figura 3.4.1. Esquema da cristalização superficial de vidros	57
Figura 3.4.2. Superfície do vidro de diopsídeo polida a fogo tratada a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min e riscada, mostrando o surgimento de cristais ao redor (aumento $200\times$)	58
Figura 3.4.3. Cristal macroscópico de diopsídeo nucleado na superfície. Aumento de $1,6\times$	59
Figura 3.4.4. Cristal macroscópico de diopsídeo nucleado no volume, e a presença de trincas ao redor. Aumento de $5\times$	60
Figura 3.4.5. Microscopia ótica do diopsídeo à $910\text{ }^\circ\text{C}$ por 1:30 h, revelando discordâncias em espiral e algumas trincas. Aumento de $200\times$	61
Figura 3.4.6. Seqüência de imagens de crescimento <i>in situ</i> de cristais de diopsídeo em intervalos de 30 s a partir de 2 min de observação, utilizando um <i>hot stage</i> acoplado a um microscópio	62
Figura 3.4.7. Taxas de crescimento u dos cristais de diopsídeo apresentados na Fig. 3.4.6	63
Figura 3.4.8. Micrografia de força atômica em vidro de diopsídeo polido com óxido de cério	64
Figura 3.4.9. Micrografia de força atômica em vidro de diopsídeo polido com óxido de cério. Análise do perfil e medida do tamanho do cristal	64
Figura 3.4.10. Micrografia de força atômica em vidro de diopsídeo polido com óxido de cério. Imagem tridimensional de um cristal	65
Figura 3.4.11. Difratomogramas de raios X em diopsídeos cristalino e vítreo em unidades arbitrárias. Os pontos marcados com (*) correspondem aos dados do cartão JCPD 75 – 1092	66
Figura 3.4.12. Termograma de uma amostra vítrea de diopsídeo aquecida à taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	67
Figura 4.1.1. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ [130 - 134]	72
Figura 4.1.2. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ [131, 139 - 141]	73
Figura 4.1.3. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ [131, 143]	74
Figura 4.1.4. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ [131, 135, 145 -	

176]	75
Figura 4.1.5. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, apenas com dados de viscosidade média entre os autores da Fig. 4.1.4 [135, 145, 147, 150, 153 - 156, 158 - 160, 165, 166, 172, 173, 176]	76
Figura 4.1.6. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ [131, 140, 145, 156, 157, 163, 165, 166, 168, 175, 178 - 183]	78
Figura 4.1.7. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$. Dados de Leontjeva não foram considerados no ajuste [131, 139, 140, 143, 155, 156, 163, 165, 168, 173 - 175, 182, 183, 185 - 191]	79
Figura 4.1.8. a) Variação da viscosidade no sistema soda-cal-silica de Yinnon & Cooper [192 - 197]. b) Variação da viscosidade no sistema soda-cal-silica de Terai & Oishi [198]	80
Figura 4.1.9. Variação da viscosidade no sistema anortita [123, 127, 205 - 207, 209, 214]. Os símbolos cheios não foram considerados no ajuste	82
Figura 4.1.10. Variação da viscosidade no sistema fresnoíta [208, 217 - 219]. Os dados de Kono não foram considerados no ajuste	84
Figura 4.1.11. Variação da viscosidade no sistema albita [127, 205, 206, 210, 214, 220]. Os valores obtidos por Sipp <i>et al.</i> acima de 10^{11} Pa·s não foram considerados	85
Figura 4.1.12. Variação da viscosidade no sistema $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ [143, 222 - 224]	86
Figura 4.1.13. Variação da viscosidade no sistema $\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Dados de Kubota <i>et al.</i> não foram considerados no ajuste [143, 228 - 230]	87
Figura 4.1.14. Variação da viscosidade no sistema $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. Dados de Ito & Yanagase e Matsushita não foram considerados no ajuste [143, 187, 223, 231 - 235]	88
Figura 4.1.15. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, onde as medidas em alta viscosidade são aproximações a partir dos valores de T_g . Os pontos cheios não foram considerados no ajuste, por subestimar ou superestimar valores de T_g [240 - 248]	89
Figura 4.1.16. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [249 - 251]	91
Figura 4.1.17. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. Dado de Abou-el-Azm & El-Batal não foi considerado no ajuste [228, 246, 252]	91
Figura 4.1.18. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [252, 254, 255] ...	92

Figura 4.1.19. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Dados cheios não foram considerados no ajuste [183, 256 - 271]	93
Figura 4.1.20. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. Dados de Abou-el-Azm & El Batal não foram considerados no ajuste [173, 228, 254, 256, 260, 264, 265, 267, 270, 271, 273 - 275]	94
Figura 4.1.21. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [173, 254 - 256, 260, 265, 270, 273 - 277]	95
Figura 4.1.22. Variação da viscosidade no sistema $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [228, 246, 269, 273, 278]	96
Figura 4.1.23. Variação da viscosidade no sistema $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [18, 144, 246, 271, 280, 281]	97
Figura 4.1.24. Variação da viscosidade no sistema $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [246, 254, 255, 265, 273, 276 - 278]	98
Figura 4.1.25. Variação da viscosidade no sistema $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [18, 260, 280, 283]	99
Figura 4.1.26. Variação da viscosidade no sistema $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [257, 284]	100
Figura 4.1.27. Variação da viscosidade no sistema $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [143, 229, 233, 268, 285 - 288]	100
Figura 4.1.28. Variação da viscosidade no sistema $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [258, 266, 286, 291]	101
Figura 4.1.29. Variação da viscosidade no sistema $\text{PbO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [285, 287, 293] ...	102
Figura 4.1.30. Variação da viscosidade no sistema $\text{PbO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [293 - 295]	103
Figura 4.1.31. Variação da viscosidade no sistema $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [284, 296 - 299]	104
Figura 4.1.32. Variação da viscosidade no sistema GeO_2 [173, 300 - 317]	105
Figura 4.1.33. Variação da viscosidade no sistema o – Terphenyl [316, 317]	107
Figura 4.1.34. Variação da viscosidade no sistema α – Phenyl- o – Cresol [316, 317]	108
Figura 4.1.35. Variação da viscosidade no sistema 1,3,5 – Tri – α – Naphtylbenzene [318]	108
Figura 4.2.1. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ [323, 324]. Os ajustes de discordância em espiral e	

2D são semelhantes, e é mostrado apenas um destes (mecanismo 2D)	116
Figura 4.2.2. Taxa de crescimento de cristais no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ [5, 159, 283, 326 - 331]. Crescimento da fase alfa em intervalos de 30 s à 780 °C realizados por Scott & Pask [326]	119
Figura 4.2.3. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, apenas com dados de Meiling & Uhlmann [159, 177]. Morfologias das interfaces à 9 °C, 20 °C e 244 °C de resfriamento, da esquerda para direita respectivamente [159]	121
Figura 4.2.4. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ [5, 184, 332]	124
Figura 4.2.5. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais (discordâncias em espiral) no sistema $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ [333]	125
Figura 4.2.6. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema soda-cal-silica ($16 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{CaO} \cdot 72 \text{SiO}_2$ em peso) [1, 337]. Acima: à esquerda, cristais de wolastonita, e à direita, cristobalita, obtidos por Zschimmer, com escala de 1 mm. Abaixo: à partir da esquerda, medidas de Milne após 2 min, 8 min e 14 min, respectivamente à 980 °C	127
Figura 4.2.7. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema anortita [215, 338 - 343]. Os pontos em negrito não foram utilizados no ajuste	130
Figura 4.2.8. Acima: Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema fresnoíta [217, 347]. Abaixo: a parte mais clara indica o cristal crescendo a partir do líquido e próximo do catodo (em forma de Π). Trabalho realizado por Keding & Dib em 2000, <i>não publicado</i>	133
Figura 4.2.9. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ [227]	134
Figura 4.2.10. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ [234]	136
Figura 4.2.11. a) Taxa de crescimento de cristais no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, com dados não-corrigidos [86, 251, 282, 348]. b) Correção da temperatura de interface aplicada à todos os dados experimentais e ajuste por discordâncias em espiral. O ajuste 2D resultou em curva	

similar	139
Figura 4.2.12. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [282, 349]. Morfologia dos cristais 723 °C (esquerda) e 661 °C (centro) [349]. À direita discordância em espiral obtida por Kumar & Bergeron [4] através de microscopia eletrônica de varredura	142
Figura 4.2.13. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [282, 273]. Morfologia dos cristais neste sistema, da esquerda para direita: 780, 721 e 659 °C, sob aumento de 90× [273]	144
Figura 4.2.14. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [282, 353]	145
Figura 4.2.15. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [282, 355] para dados não-corrigidos (<i>a</i>) e corrigidos (<i>b</i>). Morfologia dos cristais em baixo resfriamento (710–835 °C, esquerda) e à cerca de 690 °C (direita) [355]	147
Figura 4.2.16. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (valores não corrigidos). Morfologia dos cristais à 650 °C (esferulito) e 900 °C (facetada) [319]	149
Figura 4.2.17. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [357]	151
Figura 4.2.18. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [282, 285, 359, 359]. Cristais retangulares e esferulitos do sistema 34,27 mol% PbO à 680 °C (esquerda). Morfologia da composição 33,33 mol% PbO à 700 °C (centro), de acordo com [357]. Discordâncias em espiral obtidas em [4]	153
Figura 4.2.19. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{PbO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [357]. O modelo aplicado corresponde ao mecanismo de nucleação superficial	155
Figura 4.2.20. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [282, 297, 298]. O mecanismo ajustado corresponde ao modelo de nucleação superficial. Morfologia dos mesmos à	

993 °C (esquerda) e 880 °C (direita) [297]	157
Figura 4.2.21. <i>a)</i> Taxa de crescimento de cristais no sistema GeO ₂ [361]. <i>b)</i> Ajuste de mecanismo normal considerando apenas a série 2 e viscosidade de Fontana & Plummer [301]	159
Figura 4.2.22. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema <i>o</i> – Terphenyl (1,2 Diphenylbenzene) [363, 364]	162
Figura 4.2.23. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema α – Phenyl <i>o</i> – Cresol [365]. (*) indica material duplamente recristalizado antes da medida de $u(T)$	163
Figura 4.2.24. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema 1,3,5-Tri- α -Naphtylbenzene [318, 366]	165
Figura 4.3.1. Dados experimentais em 9 vidros boratos e curvas calculadas de $u_{\max} \times T_{gr}$, com entropia de fusão reduzida fixa $\Delta S_r = 12$ e variando $T_{0r} = 0,4$ (1); 0,5 (2); 0,6 (3)	171
Figura 4.3.2. Temperatura de máximo crescimento dividida pela temperatura de fusão versus temperatura de transição vítrea reduzida. A linha tracejada representa os valores para os quais $T_{\max}^u / T_m = T_{gr}$ apenas para comparação. A linha pontilhada corresponde ao cálculo de T_{\max}^u para $\Delta S_r = 12$ e $T_{0r} = 0,5$	171
Figura 4.3.3. Distribuição de freqüência da entropia de fusão reduzida ΔS_r em oito vidros boratos e respectivo valor médio	172
Figura 4.3.4. Distribuição de freqüência do parâmetro A da relação VFT em 48 vidros boratos e respectivo valor médio	173
Figura 4.3.5. Distribuição de freqüência de T_{0r} em 41 vidros boratos e respectivo valor médio	173
Fig. 4.4.1. Comportamento arrheniano da taxa de crescimento experimental u entre 440 – 560 °C para o dissilicato de lítio (vários autores, ver detalhes no ANEXO A)	181
Figura 4.4.2. Gráfico $\ln I / u \times 1/T\Delta G^2$ utilizando taxas nucleação e de crescimento experimentais (ver Fig. 4.4.1) no sistema dissilicato de lítio. <i>a)</i> Dados de nucleação de Zanotto [43]. <i>b)</i> Dados de nucleação de Filipovich & Kalinina [386]. I em $1/m^3s$, u em m/s , ΔG em J/mol e T em K	183

- Figura 4.4.3. Gráfico $\ln I / u \times 1/T\Delta G^2$ utilizando taxas nucleação e de crescimento experimentais no sistema dissilicato de bário. a) Dados de nucleação de Ramsden & James [384]. b) Dados de nucleação de Zanotto [43].
 I em $1/m^3s$, u em m/s , ΔG em J/mol e T em K 184
- Figura 4.4.4. Gráfico $\ln I / u \times 1/T\Delta G^2$ utilizando taxas nucleação e de crescimento experimentais no sistema fresnoíta. Dados de Cabral Jr. [217] 185
- Figura 4.4.5. Gráfico $\ln I / u \times 1/T\Delta G^2$ utilizando taxas nucleação e de crescimento experimentais no sistema $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$. Dados de Fokin. [76] 186
- Figura 4.4.6. Gráfico $\ln I / u \times 1/T\Delta G^2$ utilizando taxas nucleação e de crescimento experimentais no sistema $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$. Dados de Fokin. [76] 187
- Figura 4.5.1. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais para o $Li_2O \cdot 3SiO_2$ numa ampla faixa de temperaturas; coeficientes de autodifusão de lítio e hidroxila; e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando a viscosidade experimental, η , com a distância de salto $\lambda = 1 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste dos dados experimentais ao modelo de crescimento $2D$ 191
- Figura 4.5.2. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais para o $Na_2O \cdot 2SiO_2$ numa ampla faixa de temperaturas; coeficientes de interdifusão (silício) e por dinâmica molecular (oxigênio e silício, Horbach *et al.*) e D_η calculado através da relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 0,14 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste dos dados experimentais ao modelo de crescimento por discordâncias em espiral 192
- Figura 4.5.3. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais em vidro NS_3 numa ampla faixa de temperaturas, coeficientes de autodifusão (hidroxila e silício) e difusão de silício e oxigênio obtidos por dinâmica molecular (Horbach *et al.* [397]), além da relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 0,29 \text{ \AA}$

- proveniente do ajuste do modelo de crescimento por discordâncias em espiral 195
- Figura 4.5.4.** Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais do sistema soda-cal-sílica numa ampla faixa de temperaturas, coeficientes de autodifusão (sódio, oxigênio, cálcio e silício) e D_η calculado da relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental com distância de salto $\lambda = 1 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento 2D. Em *a*) todos os dados. Em *b*) somente os coeficientes de autodifusão do silício e oxigênio, além de D_u e D_η 198
- Figura 4.5.5.** Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais na cordierita GM 30870 numa ampla faixa de temperaturas, coeficientes de autodifusão do oxigênio (em duas atmosferas diferentes), e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 0,18 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento por discordâncias em espiral 200
- Figura 4.5.6.** Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais de anortita numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de autodifusão do oxigênio, e D_η via relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 1 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste 2D ao modelo de crescimento 201
- Figura 4.5.7.** Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficientes de autodifusão (chumbo e silício) e D_η via relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 1 \text{ \AA}$ proveniente de ajuste 2D ao modelo de crescimento 203
- Figura 4.5.8.** Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficientes de autodifusão num material recristalizado

(chumbo e silício) e D_{η} via relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 1,31 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento 2D 204

Figura 4.5.9. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de autodifusão de hidroxila, e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 0,65 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento por discordâncias em espiral 205

Figura 4.5.10. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de autodifusão de hidroxilas, e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 0,57 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento por discordâncias em espiral 206

Figura 4.5.11. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de autodifusão de hidroxilas e sódio, e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 5,11 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento por discordâncias em espiral 207

Figura 4.5.12. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de autodifusão de hidroxilas e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 0,97 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento 2D 208

Figura 4.5.13. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de autodifusão chumbo, e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com

distância de salto $\lambda = 1 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento 2D	210
Figura 4.5.14. Estrutura iônica $B_4O_7^{2-}$ no diborato de chumbo, de acordo com De Luca & Bergeron [419]	210
Figura 4.5.15. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no GeO_2 numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de difusão de oxigênio (O, ∇) e hidroxilas (●), e D_η via relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 3 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento normal	211
Figura 4.5.16. a) Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no o-Terphenyl numa ampla faixa de temperaturas, coeficientes de autodifusão e difusão via traços (TTI e ACR), e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 1 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento 2D. b) Estruturas do o-Terphenyl (OTP) e dos pigmentos fotocromicos TTI e ACR	214
Figura 5.1.1. Viscosidade comparativa de silicatos em função de T_g / T	217
Figura 5.1.2. Viscosidade comparativa de boratos em função de T_g / T	218
Figura 5.2.1. Taxas de crescimento comparativas versus T / T_g em sistemas silicatos	222
Figura 5.2.2. Taxas de crescimento comparativas versus T / T_g em sistemas boratos e polímeros	225
Figura 5.2.3. Teste do mecanismo 2D via linearização $\ln u\eta \times 1/T\Delta G$ considerando os dados de taxa de crescimento de cristais do diopsídeo	228
Figura 5.3.1. Taxa de crescimento reduzida u_R em função do resfriamento em sistemas siicatos (esquerda) e boratos (direita)	233
Figura 5.4.1. Teste da validade das equações de Stokes-Einstein / Eyring numa extensa faixa de temperaturas no diopsídeo líquido, utilizando dados experimentais de crescimento de cristais (ver detalhes no artigo sobre diopsídeo no CAPÍTULO 4)	238

Figura 5.4.2. Teste da validade das equações de Stokes-Einstein / Eyring numa extensa faixa de temperaturas no dissilicato de lítio líquido, utilizando dados experimentais de crescimento de cristais (ver detalhes ANEXO A)	238
Figura 5.4.3. Teste da validade das equações de Stokes-Einstein / Eyring numa extensa faixa de temperaturas no diborato de lítio líquido, utilizando dados experimentais de crescimento de cristais (ver detalhes CAPÍTULO 4)	240
Figura 5.4.4. Teste da validade das equações de Stokes-Einstein / Eyring numa extensa faixa de temperaturas no <i>o</i> -Terphenyl líquido, utilizando dados experimentais de coeficientes via taxa de crescimento de cristais (a) e por autodifusão de vários elementos	241
Figura 5.5.1. Escala de viscosidade em função da temperatura normalizada por T_g . Dependência de sistemas silicatos fortes e fracos segundo teoria de Angell [14, 15]	243
Figura 5.5.2. Escala de viscosidade em função da temperatura normalizada por T_g . Dependência de sistemas boratos fortes e fracos segundo teoria de Angell [14, 15]	244
Figura 5.6.1. Freqüência do parâmetro m_A de Angell utilizando as expressões VFT e de Avramov, respectivamente, para a viscosidade em 38 sistemas	250
Figura 5.6.2. Freqüência dos fatores pré-exponenciais A e A_A utilizando as expressões VFT e de Avramov, respectivamente, para a viscosidade em 38 sistemas	250
Figura 5.6.3. Freqüência dos fatores exponenciais B_0 e B_A utilizando as expressões VFT e de Avramov, respectivamente, para a viscosidade em 38 sistemas	251
Figura 5.6.4. Freqüência dos fatores T_0 e β utilizando as expressões VFT e de Avramov, respectivamente, para a viscosidade em 38 sistemas	251

SÍMBOLOS E ABREVIações

α	Parâmetro de Turnbull
β	Parâmetro de Avramov
σ	Energia livre superficial
σ_{lc}	Energia interfacial entre líquido-cristal
σ_{cs}	Energia interfacial entre cristal-superfície
σ_{ls}	Energia interfacial entre líquido-superfície
κ	Difusibilidade térmica
λ	Distância de salto / tamanho da interface líquido-cristal
η	Viscosidade
η_0	Fator pré-exponencial da relação da viscosidade
ν	Freqüência de salto molecular
ν_0	Freqüência de salto fundamental
ν_{lc}	Freqüência de salto líquido – cristal
ν_{cl}	Freqüência de salto cristal – líquido
ν_s	Freqüência de salto atômico-molecular
ν_D	Freqüência de salto atômico-molecular via difusão
τ	Tempo de indução
τ_m	Tempo para um monômero atravessar a interface líquido–cristal
v	Velocidade
Γ	Função gama
\bar{a}	Direção cristalográfica
\tilde{a}	Difusividade térmica do líquido
A	Constante, parâmetro pré-exponencial de Vogel-Fulcher-Tammann
A'	Parâmetro pré-exponencial de Arrhenius
\bar{A}	Área
A_{lc}	Área da interface líquido-cristal

A_{cs}	Área da interface cristal-superfície
A_0	Área de interface do cristal em crescimento
A_n	Fator pré-exponencial de nucleação
b	Constante
B	Parâmetro exponencial da equação de crescimento 2D
B'	Parâmetro exponencial de Arrhenius
B_0	Parâmetro exponencial de Vogel-Fulcher-Tammann
c	Cristal
c'	Cristal superaquecido
\bar{c}	Direção cristalográfica
C	Parâmetro pré-exponencial da equação de crescimento 2D
C_p	Capacidade calorífica do líquido
ΔC_p	Variação do calor específico entre líquido e cristal
d	Densidade
d_A	Parâmetro de Angell da teoria forte/fraco
d_T	Densidade em função da temperatura
D	Coefficiente de difusão efetivo
D_0	Fator pré-exponencial difusão
D_u	Coefficiente de difusão efetivo, deduzido a partir da curva de crescimento de cristais
D_η	Coefficiente de difusão deduzido da relação de Stokes-Einstein / Eyring
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
e	Carga do elétron
E	Equação de Eyring
E_η	Energia de ativação por fluxo viscoso
f	Fração de sítios
F	Força

F_A	Força por unidade de área
g	Difusibilidade – parâmetro da teoria de Cahn
G_c	Energia livre de Gibbs do cristal
G_l	Energia livre de Gibbs do líquido
ΔG	Energia livre de Gibbs / barreira termodinâmica
ΔG^*	Energia de formação de um núcleo de raio crítico
ΔG_D	Energia de ativação de difusão / barreira cinética
ΔG_n^*	Energia para formar um cristalito contendo n monômeros
ΔG_r	Energia livre da formação de um embrião esférico de raio r
ΔG_s	Energia livre por unidade de área
ΔG_v	Variação da energia livre por unidade de volume
h	Constante de Planck
ΔH_m	Entalpia de fusão
I	Taxa de nucleação
I^{st}	Taxa de nucleação estacionária (por monômero)
k_B	Constante de Boltzmann
l	Líquido
l'	Líquido superesfriado
m	Constante
m_A	Parâmetro de Angell da teoria forte / fraco
M	Peso molecular
n	Número inteiro
N	Número de núcleos
N_A	Número de Avogadro
N_m	Inverso do volume de um monômero
N_v	Número de cristais por unidade de volume
N_s	Número de cristais por unidade de área

P_{O_2}	Pressão parcial de oxigênio
P_{H_2O}	Pressão parcial de água
$Q^{(n)}$	Fração de tetraedros de SiO_4 com n oxigênios ponteantes
r	Raio
r^*	Raio crítico
R	Constante universal dos gases
R^2	Parâmetro de correlação
R_A	Raio aniônico da teoria de Goulschmidt
R_c	Taxa de resfriamento
R_C	Raio catiônico da teoria de Goulschmidt
SE	Equação de Stokes-Einstein
ΔS_c	Entropia configuracional de Adam & Gibbs
ΔS_r	Entropia de fusão reduzida
t	Tempo
T	Temperatura
T_c	Temperatura de cristalização
T_d	Temperatura de desacoplamento (<i>breakdown</i>)
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{gr}	Temperatura de transição vítrea reduzida
T_{0r}	Temperatura de Kauzmann reduzida
T_m	Temperatura de fusão
T_l	Temperatura <i>liquidus</i>
T_{\max}^l	Temperatura de máxima nucleação
T_{\max}^u	Temperatura de máximo crescimento
T_s	Temperatura de solidificação
T_0	Temperatura de Kauzmann

ΔT_i	Varição da temperatura de interface entre líquido e cristal
ΔT^\bullet	Intervalo de temperatura crítica do modelo de Cahn
TCN	Teoria Clássica da Nucleação
u	Taxa de crescimento
u_0	Taxa de crescimento constante
u_{\max}	Taxa máxima de crescimento
u_R	Taxa de crescimento reduzido
\tilde{u}_R	Taxa de crescimento reduzido modificada
V	Volume
V_f	Volume livre de Cohen & Turnbull
V_n	Volume do núcleo
V_m	Volume molar
VFT	Relação de Vogel-Fulcher-Tammann
x	Coordenada cartesiana, espaço
y	Coordenada cartesiana, espaço
z	Coordenada cartesiana, espaço

1 INTRODUÇÃO

Nesta introdução serão tratados alguns conceitos gerais relacionados ao estudo da cinética de crescimento de cristais a partir de vidros e da difusão de unidades estruturais nos mesmos. Encontram-se também brevemente resumidos os conteúdos dos capítulos que constam desta tese.

Todos os vidros apresentam uma tendência a devitrificação, num certo intervalo de temperatura, que varia com a composição química [1]. A cristalização e a devitrificação são processos dinâmicos onde ocorrem a transferência de partículas elementares (ou coleções destas) do vidro ao cristal e *vice-versa*. A forma de crescimento dos cristais a partir de vidros depende da composição do material. Quando a composição do líquido é similar à do cristal, denominada composição estequiométrica, a compreensão de alguns processos cinéticos que envolvem a interface líquido-cristal é facilitada. No **CAPÍTULO 2** são apresentadas teorias a esse respeito.

O processo de cristalização passa por dois estágios: *nucleação* e *crescimento*. Assim, a cristalização requer primeiro a formação de um certo número de *núcleos* cristalinos, logo após ocorrendo o *crescimento* dos mesmos [2]. Mais detalhadamente:

i) a *nucleação* é o estágio onde aglomerados, que servem de ponto de partida para regiões cristalizadas, são formados. A nucleação totalmente aleatória no volume da amostra é denominada homogênea, sendo esta menos freqüente, pois a superfície externa da amostra ou inclusões sólidas constituem imperfeições inevitáveis. Desta forma, a cristalização superficial exige uma energia menor para a formação de núcleos, e é dita heterogênea.

ii) o *crescimento de cristais* é o estágio posterior, onde os núcleos crescem por adições sucessivas de átomos / íons provenientes da fase líquida.

O número de núcleos produzidos por unidade de volume (ou de superfície, se for o caso) e por unidade de tempo é chamado de *taxa de nucleação* (I) e a velocidade com que estes núcleos crescem, de *taxa de crescimento* (u). Ambos dependem da temperatura. Os dados de nucleação são discutidos à luz da *Teoria Clássica de Nucleação* (TCN) [3]. Resultados envolvendo as taxas de nucleação e crescimento ou apenas o máximo da taxa

de crescimento encontram-se apresentados pela primeira vez no **CAPÍTULO 4**. Com relação aos dados de taxas de crescimento, estes são tratados em termos de três modelos clássicos, cuja discussão será efetuada nos próximos capítulos.

Durante a cristalização a partir de um líquido superesfriado há emissão de calor, e este pode modificar a taxa de crescimento de cristais. Cuidados foram tomados com relação a este problema específico, cujo tratamento encontra-se indicado também no **CAPÍTULO 2**. No **CAPÍTULO 3** estão apresentados resumidamente os procedimentos experimentais efetuados, utilizando como exemplo apenas um sistema vítreo.

Com relação à cinética de cristalização, pode-se dizer brevemente que a taxa de crescimento de cristais depende basicamente de três fatores: *a*) do resfriamento, que é uma medida da energia de ativação para o crescimento de cristais; *b*) da viscosidade, que é uma medida da resistência ao movimento e rearranjo molecular na interface líquido-cristal; e *c*) da fração de sítios ativos, que envolve o número de sítios que podem incorporar moléculas a partir do líquido e construir o cristal [4]. Os mecanismos de crescimento diferem em nível atômico, mas os experimentos que os definem são habitualmente macroscópicos, e desta forma, indiretos. São apresentadas análises de modelos de crescimento de cristais em 27 sistemas vítreos, entre silicatos, boratos e GeO_2 , além de três polímeros.

Se a viscosidade contribui como o fator principal para o acesso de novas unidades estruturais à superfície do cristal em crescimento, pode-se assumir que o tamanho das unidades estruturais do fluido viscoso é o mesmo que ocorre na cinética de cristalização [5]. Pode-se escrever esta relação de maneira bem simples como $u = A/\eta$, onde u é a taxa de crescimento dos cristais, A uma constante e η a viscosidade. Conforme assinalou Leontjeva [5], A possui dimensão de força por unidade de comprimento, ou ainda energia por unidade de área, ou seja, as mesmas dimensões da energia superficial (tensão superficial). Assim, qualitativamente, pode-se afirmar que a taxa de crescimento é maior quanto maior a força de coesão por unidade de

comprimento atuante na interface líquido-cristal sob a presença de um fluido com baixa viscosidade.

Quanto à viscosidade, foram averiguadas a aplicação da relação de Vogel-Fulcher-Tammann em 38 sistemas vítreos, num amplo intervalo de temperaturas, desde a temperatura de fusão até a transição vítrea. A relação de Avramov para a viscosidade também foi aplicada aos mesmos sistemas vítreos, para efeito de comparação. Estes resultados, de enorme relevância científica e tecnológica, encontram-se discutidos nos **CAPÍTULOS 4 & 5**.

Evidências de um novo fenômeno, denominado *desacoplamento*, também foram analisadas. As equações de Stokes-Einstein e Eyring prevêem uma relação entre a difusão molecular e a viscosidade de líquidos. Muitos estudos têm sido desenvolvidos em busca de evidências *experimentais* que suportem ou rejeitem a validade dessas equações numa ampla faixa de temperaturas. Tema recente em relevantes publicações [6-13], existem indícios experimentais de um *desacoplamento (breakdown)* em $T \leq 1,2T_g$ (T_g é a temperatura de transição vítrea) entre a difusão molecular e a viscosidade num vidro metálico, em materiais orgânicos e em alguns vidros óxidos. No entanto, há dúvidas se tal desacoplamento ocorre em T_g ou em temperaturas mais altas, por volta de $T \approx 1,2T_g$.

Algumas evidências experimentais deste *breakdown* encontram-se citadas nesta tese. Tais indícios, entretanto, não são ainda definitivos para comprovar a existência do desacoplamento. Enquanto alguns autores indicam a possibilidade de ocorrência entre $1,2 - 1,3T_g$ (em líquidos orgânicos), outros indicam em T_g (num vidro metálico), o que, se confirmado, invalidaria a evidência deste novo fenômeno, mostrando ser apenas um processo de relaxação em T_g .

Tais demonstrações baseiam-se em coeficientes de difusão efetivos calculados diretamente de taxas de crescimento de cristais, que, quando comparados com dados diretos de difusão dos elementos formadores da rede vítrea (Si e O em silicatos, por exemplo), obtidos de estudos anteriores,

demonstram o desacoplamento entre difusão e viscosidade. Cabe ressaltar que tal método de obtenção do coeficiente de difusão efetivo a partir da cristalização em vidros é proposta inédita desta tese, resultando em medidas quantitativas relativamente fáceis se comparadas com medidas diretas de autodifusão e interdifusão dos elementos constituintes.

Uma interpretação do fenômeno desacoplamento é fornecida em termos do caráter forte / fraco, segundo a teoria de Angell [14, 15]. Alguns silicatos, como a fresnoíta ($2\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot 2\text{SiO}_2$), e boratos, como o metaborato ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$) e o diborato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), apresentaram caráter mais fraco que o mais fraco sistema vítreo até então conhecido, o polímero o-Terphenyl.

Com relação às referências, em grande parte das mais de 400 citações foram utilizados resultados a partir de pesquisas nas bases de dados Sciglass[®] [16] e Interglad[®] [17]. Os apêndices indicam artigos submetidos ou aceitos para publicação, e os anexos, artigos em finalização.

Em suma, são apresentados e discutidos nesta tese alguns problemas correntes sobre crescimento de cristais e difusão em sistemas vítreos, além de algumas implicações destes na teoria de nucleação clássica. Os objetivos e a relevância deste trabalho encontram-se a seguir.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese foi verificar os modelos clássicos de crescimento de cristais num amplo intervalo de temperaturas. Para tanto, houve a necessidade de se obter as curvas de viscosidade também numa ampla faixa de temperaturas, e supor a validade da relação entre difusão das unidades estruturais que atravessam a interface líquido-cristal e a viscosidade.

No entanto, resultados publicados anteriormente indicaram a possibilidade de desacoplamento da relação de Stokes-Einstein / Eyring entre difusão e viscosidade em temperaturas próximas de T_g . Um outro objetivo foi aferir a existência do possível *breakdown*. Para tanto foi necessário o cálculo do coeficiente de difusão efetivo dos constituintes estruturais que migram

através da interface líquido-cristal (utilizando modelos teóricos de crescimento de cristais). Esforços foram dirigidos na escolha de sistemas vítreos nos quais os coeficientes de autodifusão e de interdifusão (principalmente de silício e oxigênio em silicatos) fossem conhecidos.

Para atingir tais objetivos foram necessários: 1) determinar a taxa de crescimento de cristais em alguns vidros, particularmente em temperaturas próximas de T_g ; 2) determinar as viscosidades dos mesmos sistemas, além de outras propriedades gerais, como entalpia de fusão e densidade. Os resultados inéditos e respectivas discussões encontram-se nos **CAPÍTULOS 4 & 5**.

1.2 RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA

Os modelos de crescimento de cristais e o uso das equações de Stokes-Einstein / Eyring têm sido amplamente utilizados em análises de cinética de nucleação e crescimento de cristais em vidros [3, 18 - 21]. Em altas temperaturas, perto da fusão, aproximações do tipo “fluido viscoso” ou “líquido newtoniano” são bastante razoáveis para descrever tais fenômenos cinéticos, mas não se conhece com precisão o comportamento de líquidos próximo de T_g . A validade dos modelos de crescimento de cristais também envolve a questão do desacoplamento a temperaturas próximas de T_g , tema amplamente discutido [13, 22].

Assim, como relevância e justificativa para esta tese são destacadas a insuficiente compreensão sobre a autodifusão / interdifusão de elementos formadores de rede em sistemas vítreos, e especialmente sobre o mecanismo de crescimento de cristais dos mesmos. O conhecimento do comportamento difusional dos elementos constituintes durante a cristalização e transporte por fluxo viscoso é de enorme valor na área de materiais [6, 7].

Deste modo, a determinação dos mecanismos de crescimento de cristais a partir de líquidos superesfriados, e o estudo da validade das equações de Stokes-Einstein / Eyring, desde próximo de T_g até T_m , poderá representar uma

contribuição significativa ao conjunto de conhecimentos sobre os sistemas vítreos, e outros tais conhecidos como amorfos.

Um resultado particular, mas de enorme relevância, foi o estudo da validade das expressões de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) e de Avramov numa ampla faixa de temperaturas, desde T_g até T_m . Não houve registro de trabalho publicado sobre este assunto até a elaboração desta tese.

Os resultados e análises aqui gerados poderão auxiliar em novos estudos de outros fenômenos que necessitam da correta aplicação de coeficientes de difusão efetivos, tais como a nucleação de cristais em vidros.

O trabalho apresentado prevê resultados que, se comprovados, irão influenciar e apontar novas direções de pesquisa e aplicações em líquidos superesfriados em geral, e vidros em particular, possibilitando ainda auxiliar na compreensão de problemas correntes sobre nucleação de cristais em vidros. Assim, através do estudo de *líquidos superesfriados* e *vidros* esta tese procurou responder a algumas questões relevantes e pertinentes à ciência e à tecnologia de materiais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. BREVE TEORIA SOBRE VIDROS

Segue uma revisão dos principais tópicos tratados nesta tese. De forma resumida são apresentados aspectos da teoria de vidros, tais como formação, modelos do estado vítreo (modelos estruturais, termodinâmicos e cinéticos), uma breve discussão sobre a transição vítrea, nucleação (homogênea e heterogênea), crescimento de cristais (e seus modelos clássicos) e um breve resumo das teorias clássicas de viscosidade (Eyring, Cohen & Turnbull e Adam & Gibbs).

Ainda são apresentadas teorias de correção da temperatura de interface entre o líquido e o cristal durante o processo de cristalização, e uma discussão sobre o limite de validade das relações de Stokes-Einstein e Eyring em temperaturas próximas da temperatura de transição vítrea; assuntos estes referentes à elaboração de argumentos para demonstração dos resultados desta tese.

2.1.1 FORMAÇÃO DE VIDROS

O problema da formação de vidros pode ser estudado a partir de três modelos principais: modelos estruturais, termodinâmicos e cinéticos. Todos se baseiam (implícita ou explicitamente) no fato de que para formar vidro um líquido precisa ser resfriado até uma temperatura suficientemente baixa – menor que a temperatura de transição vítrea – sem que ocorra cristalização detectável. Dependendo dos fatores que são assumidos como determinantes na probabilidade dos materiais formarem vidros, estes modelos são agrupados em três categorias, descritas a seguir.

2.1.2 MODELOS ESTRUTURAIS

Segundo Gutzow e Schmelzer [3], o primeiro a sugerir um critério para a formação de vidros, baseado em observações essencialmente estruturais, foi o geoquímico Goldschmidt. De acordo com seu critério, os óxidos formadores de vidro possuem a razão entre os raios aniônico e catiônico (R_A e R_C

respectivamente) no intervalo $0,2 < R_C / R_A < 0,4$. Apesar da existência de uma lista inumerável de substâncias que obedecem a esta razão, mas não formam vidros com muita facilidade (por exemplo o BeO e os haletos), para todos os óxidos formadores de vidros inorgânicos os valores da razão R_C / R_A estão dentro dos limites indicados por este critério. Esta característica sugere que as configurações tetraédricas dos ânions em torno dos cátions são necessárias para a formação de vidros.

Alguns anos mais tarde, Zachariasen [23], a partir de óxidos, sugeriu como condição máxima para a formação de vidros que: “a substância pode formar redes tridimensionais estendidas sem periodicidade com uma quantidade de energia contida na estrutura comparável com aquela da rede cristalina correspondente”. Daí surgiu a noção de aleatoriedade estrutural e foram idealizadas as regras notáveis para a formação de vidros, de acordo com as quais um vidro óxido será formado: “(1) se os átomos de oxigênio estiverem ligados a não mais do que dois cátions e não formarem outras ligações com outros cátions; (2) o número de átomos de oxigênio ao redor dos cátions for pequeno; (3) se os poliedros de oxigênio compartilham vértices entre si, e não arestas ou faces; (4) pelo menos três vértices em cada poliedro de oxigênio for compartilhado” [23].

As implicações estruturais deste modelo de rede aleatória levaram a classificação dos cátions como *formadores de rede* (por exemplo: B, Si, Ge, P), *modificadores de rede* (como Pb, íons alcalinos e de terras-raras) e *intermediários* (entre eles Al, Ti, Zr e Be).

Do ponto de vista de formação de vidro, Zachariasen apresentou uma visão resumida e altamente simplificada: “vidros que não devitrificam muito rapidamente terão uma energia somente um pouco maior que a do cristal correspondente” [23]. Pode ser que a justificativa desta afirmação esteja relacionada com um parâmetro termodinâmico, a força motriz para a cristalização, pois materiais com pequenas diferenças de energia entre líquido e cristal terão, em um dado super-resfriamento, menores forças motrizes para cristalização que aqueles com grandes diferenças em energia.

Como uma teoria geral para formação de vidro, este critério está sujeito a severas críticas, pois não apresenta base experimental. Além disso, bons formadores de vidros óxidos tais como o B_2O_3 e $K_2O \cdot 4SiO_2$ possuem diferenças consideráveis de energia de ligação entre o líquido e o cristal. Portanto, fica clara a ausência de uma correlação simples entre a diferença de energia (ou calor de fusão) e a capacidade de formação de vidro, e o modelo não pode ser utilizado para descrever a facilidade ou dificuldade com que diferentes materiais formam vidros.

2.1.3 MODELOS TERMODINÂMICOS

Os principais defensores da importância dos fatores termodinâmicos na determinação do processo de formação de vidros foram Adam & Gibbs [24], que sugeriram que próximo à temperatura de transição vítrea (T_g) os tempos de relaxação molecular são extremamente longos devido ao menor número de configurações disponíveis para o sistema e, por conseguinte, a maior energia necessária para que ocorresse a transição de uma fase para outra. Assim, a entropia de equilíbrio é quase nula nesta região.

O valor relativamente baixo da entropia configuracional na região de transição vítrea foi observado primeiramente por Kauzmann [25]. Ele observou que a extrapolação dos dados da entropia de equilíbrio, obtidos em temperaturas acima de T_g até temperaturas abaixo de T_g produziam uma fase amorfa com menor entropia que seu cristal correspondente e, portanto, com diferença de entropia negativa. Isto ocorreria caso a capacidade térmica do líquido em equilíbrio permanecesse inalterada sobre uma faixa considerável de temperatura abaixo da transição vítrea observada. O próprio Kauzmann propôs que esta catástrofe termodinâmica seria evitada pela cristalização do vidro.

Como um modelo de formação de vidro, a visão do excesso de entropia de Adam & Gibbs [24] levou à necessária e excepcional percepção da *transição vítrea* como característica universal do vidro (desde que a cristalização não tenha ocorrido). Entretanto, a teoria dá pouca compreensão acerca das capacidades relativas de diferentes materiais formarem vidros. O

fenômeno de transição vítrea, em particular, será discutido com maior profundidade nos itens a seguir.

Outras teorias baseadas na energia de ligação, na eletronegatividade dos cátions e na força de campo, dentre outras, sugeridas respectivamente por Dietzel, Sun e Stanworth (ver ref. [2]), foram formuladas a fim de distinguir cátions formadores de rede daqueles modificadores. Entretanto, a validade destas distinções na descrição de formação de vidro é restrita aos óxidos, e portanto falham na perspectiva de prever a capacidade de formação de vidros a partir de materiais diferentes.

2.1.4 MODELOS CINÉTICOS

De acordo com Uhlmann [26], um dos primeiros a reconhecer a importância dos parâmetros cinéticos na formação de vidros foi Tammann, que afirmou: “(...) os líquidos freqüentemente se solidificam como vidro. A taxa de resfriamento é o mais importante parâmetro para este fenômeno. Muitos líquidos que se cristalizam completamente com resfriamento lento não se cristalizam em uma taxa mais rápida de resfriamento”.

A partir dos mais diferentes pontos de vista surgidos na época, a grande questão passou a ser: quão rápido deve um material ser resfriado para que forme vidro? As investigações cinéticas iniciais se concentraram sobre ou a taxa de crescimento ou a de nucleação de cristais – processos que determinam a cinética total de cristalização.

Alguns anos depois, Turnbull [27] observou a existência de formadores de vidros em todos os tipos de ligações químicas (covalente, iônica, metálica, Van der Waals e pontes de hidrogênio). Ele sugeriu que a possibilidade de formação de vidro está relacionada com a taxa de resfriamento, R_c , e o volume molar, V_m , além de algumas outras propriedades do material. Em seguida, o autor verificou que, em líquidos que apresentam núcleos desde o seu ponto de fusão, a formação de vidros era altamente influenciada pela taxa de crescimento dos cristais. Os líquidos por ele considerados solidificavam congruentemente com uma taxa elevada de nucleação e produziam a cristalização rápida e completa da amostra. Então a condição para que

houvesse a formação de vidro foi considerada como o “impedimento” de uma nucleação rápida.

Embora estas teorias tenham fornecido uma valiosa contribuição sobre o processo de formação de vidros o fato delas se apoiarem em eventos de nucleação e crescimento separadamente para explicar este processo limitou suas validades. O primeiro a desenvolver uma teoria cinética para formação de vidros baseada na consideração simultânea dos eventos de nucleação e crescimento de cristais foi Uhlmann [19, 28].

2.2 TRANSIÇÃO VÍTREA

Os vidros são admitidos como líquidos que foram resfriados até o estado sólido sem cristalizar. Conseqüentemente o estado vítreo é uma forma de matéria que preserva a estrutura, energia e volume de um líquido, mas cujas alterações de energia e volume com a temperatura são semelhantes em intensidade àquelas do estado cristalino.

Durante o resfriamento de um líquido ocorre um fenômeno conhecido como *transição vítreo*, no qual um líquido super-resfriado sofre, com a variação de temperatura, uma mudança mais ou menos brusca nas suas propriedades físicas (volume e densidade) e termodinâmicas (entalpia e calor específico). Para explicar este fenômeno é apresentada a Fig 2.2.1, que representa a variação do volume específico com o resfriamento.

Partindo do estado líquido no ponto *A*, observa-se a diminuição constante do volume ao longo da linha *AB* com o resfriamento. Se os núcleos estiverem presentes e a taxa de resfriamento for lenta, a cristalização ocorre na temperatura de solidificação T_s ($\equiv T_m$, ou temperatura de fusão), havendo assim uma redução brusca de volume (linha *BC*). Em seguida, o sólido se contrai ao longo de *CD* à medida que o resfriamento prossegue. Entretanto, se a velocidade de resfriamento for suficientemente rápida, ele não se cristaliza em T_m . Em vez disso, segue uma trajetória de líquido super-resfriado ao longo da linha *BE*, extensão de *AB*, onde se verifica um decréscimo de volume resultante do aumento da viscosidade, o que por sua vez dificulta ainda mais o movimento translacional dos átomos (ou ainda moléculas), diminuindo a

intensidade da vibração dos mesmos e torna as relaxações estruturais mais restritas. Em uma certa temperatura T_g , a reta sofre uma mudança significativa na sua inclinação, devido a variação abrupta do coeficiente de expansão térmica e da finalização da relaxação estrutural, e prossegue à linha CD do estado cristalino. T_g é denominada *temperatura de transição vítrea* e corresponde à temperatura abaixo da qual o material se comporta como vidro, ou seja, onde ele deixa a forma plástica-viscosa do estado líquido e adquire a rigidez de um sólido.

A localização de T_g varia com a taxa de resfriamento pois quanto mais lento for o resfriamento, maior será o tempo disponível para as reacomodações estruturais e T_g ocorre em F . É portanto mais apropriado se falar em T_g como “faixa de transição vítrea” do que como um valor fixo.

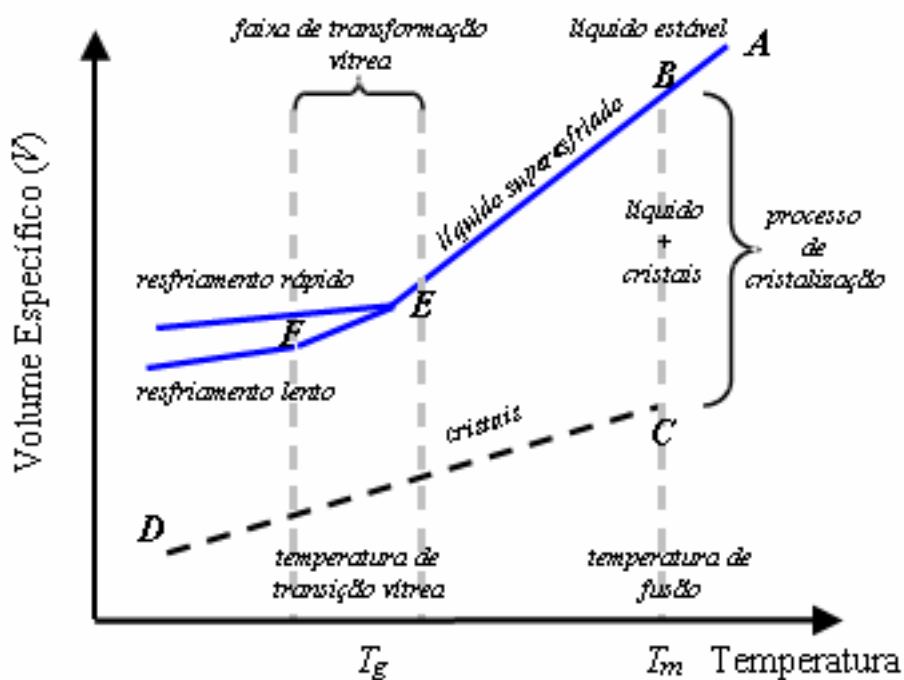


Figura 2.2.1. Super-resfriamento de um líquido e definição de T_g .

Do ponto de vista termodinâmico sabe-se que os vidros possuem configuração de equilíbrio metaestável com a energia livre de Gibbs (ΔG) menor que a dos líquidos que o originam, e maior que a de um cristal de

mesma composição e que todo sistema, em condição de não-equilíbrio, tende à estabilidade. Este processo de transformação de fase é controlado pelos mecanismos de *nucleação* e *crescimento* de cristais. Estes tópicos serão discutidos a seguir.

2.3. NUCLEAÇÃO EM SISTEMAS FORMADORES VÍTREOS

Um dos fatores que dificulta a observação do fenômeno de transição de uma fase metaestável para outra estável à temperatura ambiente é o *tempo*. À temperatura ambiente este tempo é muito longo. Dessa forma percebe-se, ainda que intuitivamente, a existência de barreiras que dificultam a verificação deste fenômeno. Supondo que a nucleação seja iniciada por flutuações térmicas localizadas com energia livre suficiente para o líquido vencer estas barreiras, observa-se a formação de uma fase mais ordenada, a qual é denominada de *embrião*. Aqueles que tem um tamanho crítico são capazes de se desenvolver espontaneamente em uma partícula maior, estável, e são chamados de *núcleos*. Este processo de flutuações é denominado *nucleação* e a velocidade com que ela ocorre de *taxa de nucleação*.

Dependendo da origem dos primeiros núcleos formados a nucleação pode ser classificada como volumétrica (ou interna), ou superficial. Na primeira, os embriões se formam no volume; enquanto na segunda eles ocorrem a partir da superfície e crescem em direção do volume do vidro.

A nucleação superficial, apesar de ocorrer com mais frequência que a volumétrica, tem sido muito pouco estudada. Zanotto [29] credita este fato à dificuldade inerente de controle e caracterização das superfícies dos vidros. Entretanto, sabe-se que ela sempre é do tipo heterogênea, pois os mecanismos que a promovem são trincas ou defeitos superficiais, ligações quebradas, contorno com partículas sólidas, etc.

Assim, podem-se definir dois tipos de nucleação: *homogênea* e *heterogênea*. Discorreremos brevemente sobre estas nos sub-itens a seguir.

2.3.1 NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

A nucleação homogênea ocorre quando o sítio inicial para a formação de núcleos é de mesma constituição dos cristais que sobre ele crescem; ou seja, ela ocorre aleatoriamente no volume dos vidros e, não há sítios preferenciais para a cristalização. Portanto, uma condição necessária para que este tipo de nucleação ocorra é que a matriz seja química, estrutural e energeticamente homogênea. Na prática, a nucleação homogênea é difícil de ocorrer porque todo material real contém algum tipo de defeito, tais como contornos de fase, impurezas, superfícies estranhas, etc. Exemplos de vidros que apresentam tal nucleação são o $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ (fresnoíta) e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

A força motriz para a formação um de cristal (c) no interior de um líquido super-resfriado (l'), de composição idêntica em condições de pressão e temperatura constantes, é a diferença de energia livre entre as duas fases, como mostra a Fig. 2.3.1. Essa diferença é negativa e dada por: $\Delta G = G_l - G_c$.

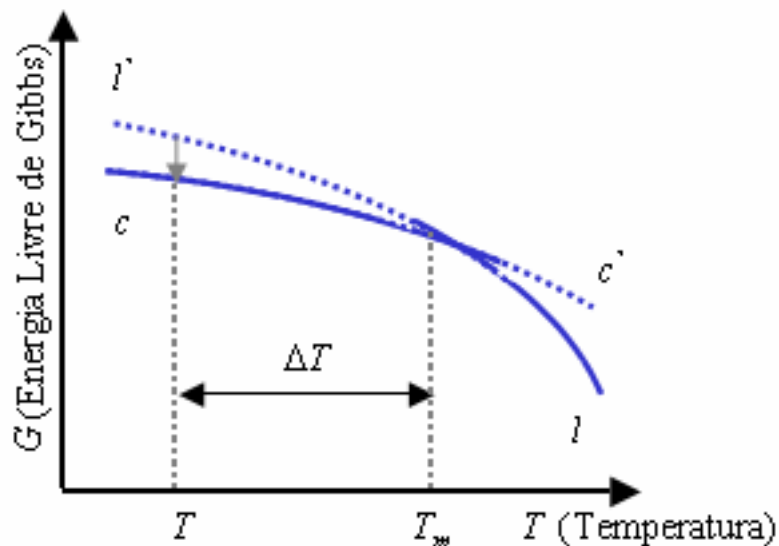


Figura 2.3.1. Energia livre molar de Gibbs, G , de um cristal (c) e de um líquido (l) próximo a temperatura de fusão. As curvas contínuas representam as fases

estáveis, enquanto as tracejadas representam as metaestáveis (l' : líquido superesfriado; c' : cristal superaquecido).

Além da variação da energia livre por unidade de volume, durante a nucleação há a formação de uma nova interface entre as duas fases. Segundo Gutzow & Schmelzer [3], a variação de energia livre total envolvida na formação de um embrião esférico e isotrópico de raio r é dada por:

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s \quad (2.3.1)$$

onde ΔG_v é a variação de energia livre por unidade de volume resultante da transformação de uma fase em outra, e ΔG_s corresponde a energia por unidade de área da superfície entre duas fases. ΔG_s pode ser igualada a σ , a tensão interfacial; ΔG_v pode ser dado por $\Delta G_v = \Delta G / V_m$, onde V_m é o volume molar.

Examinando-se a Eq. 2.3.1 observa-se que quando r é pequeno, o termo da energia interfacial predomina e ΔG_r será positivo, o que determina uma condição de instabilidade. Contudo, quando r aumenta, o termo ΔG_v prevalece e ΔG_r é negativo, determinando uma condição de estabilidade.

A Fig. 2.3.2 apresenta a variação da energia livre versus o raio do embrião, bem como as componentes da energia superficial e volumétrica. Também observa-se a existência de um raio crítico r^* , associado a um máximo em ΔG_r , indicado por ΔG^* . As coordenadas deste ponto podem ser obtidas derivando-se a Eq. 2.3.1 em relação a r e igualando-se a zero, e em seguida, substituindo este resultado na expressão da variação da energia livre total. Assim, obtém-se:

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad \Delta G^* = -\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (2.3.2)$$

Portanto, embriões de raio menor que r^* são instáveis e se redissolvem; enquanto aqueles de raio maior que r^* são estáveis (denominados núcleos) e tendem a crescer.

A partir da definição, a variação de energia livre de Gibbs é dada por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ onde ΔH e ΔS são as diferenças de entalpia e entropia molares entre as fases sólido e líquido superesfriado. Supondo que estas duas grandezas são independentes da temperatura na vizinhança de T_m obtém-se:

$$\Delta G_m = \Delta G_c(T_m) - \Delta G_l(T_m) \quad (2.3.3)$$

Logo, pode-se expressar a entalpia de fusão ΔS_m por:

$$\Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad (2.3.4)$$

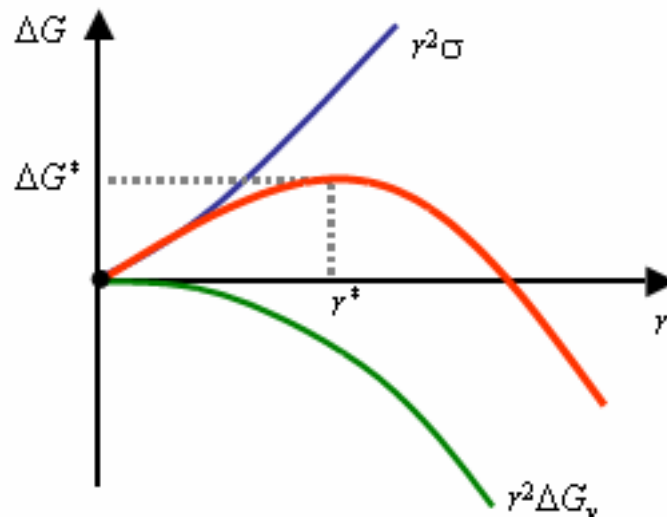


Figura 2.3.2. Variação das energias livres volumétrica, superficial e total com o raio de um embrião.

A energia interfacial é representada pela expressão de Turnbull-Skapski [30 - 32]:

$$\sigma = \frac{\alpha \Delta H_m}{\sqrt[3]{N_A V_m^2}} \quad (2.3.5)$$

onde ΔH_m representa a entalpia de fusão, N_A é o número de Avogadro e α um parâmetro empírico adimensional, com valores entre 0,4 e 0,6 para vidros silicatos. Fisicamente, α corresponde ao número de camadas

monomoleculares por unidade de superfície do cristal que seriam fundidas em T_m com uma energia livre superficial igual a σ .

A taxa de formação de núcleos é estimada pelo produto do número de núcleos críticos presentes por unidade de volume pela velocidade com que os átomos são ligados ao núcleo. Portanto, para sistemas condensados, a taxa de nucleação, segundo Zanotto e James [33] é dada por:

$$I = N_v v_0 \exp\left[-\frac{(\Delta G_D + \Delta G^*)}{k_B T}\right] \quad (2.3.6)$$

onde: ΔG^* é a energia livre de Gibbs para formar um núcleo de tamanho crítico, ou seja, a barreira termodinâmica (J/mol); e ΔG_D é a barreira cinética para a nucleação, ou a energia livre de ativação para nucleação (difusão) (em J/mol);

O fator pré-exponencial $A_n \cong N_v v_0$ geralmente encontra-se entre $10^{41-42} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$, sendo N_v o número de unidades estruturais da fase cristalizada por unidade de volume do líquido ($\approx 10^{28-29} \text{ m}^{-3}$) e v_0 a frequência de vibração fundamental da rede (10^{13} s^{-1}).

Considerando o intervalo de temperaturas onde as taxas de nucleação foram medidas A_n pode ser expresso por:

$$A_n = \frac{N_v k_B T}{h} \quad (2.3.7)$$

onde h é a constante de Planck. Esta equação é utilizada para a determinação do fator pré-exponencial teórico.

Supondo que o transporte de matéria via interface núcleo-matriz seja controlado por difusão, ΔG_D pode ser expresso em termos do coeficiente de difusão efetivo D . Então:

$$D = v_0 \lambda^2 \exp\left(\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (2.3.8)$$

onde λ é o salto atômico, ou distância de salto, da ordem do parâmetro de rede do cristal. O coeficiente de difusão pode estar relacionado com a viscosidade, η , através das equações de Stokes-Einstein (SE) / Eyring (E), dadas por:

$$D_{\eta} = \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta} \quad (\text{SE}) \quad / \quad D_{\eta} = \frac{k_B T}{\lambda\eta} \quad (\text{E}) \quad (2.3.9)$$

A relação SE provém de estudos do movimento browniano [34]. Já a relação E provém da proposta por Eyring [35] (ver Glasstone *et al.* [36]), que também resulta numa relação entre difusão e viscosidade de elementos estruturais em um líquido. Nos próximos itens serão fornecidas mais informações sobre a aplicação e o limite de validade destas relações nas cinéticas de nucleação e crescimento de cristais. Para fins práticos, nesta tese admite-se a relação de Stokes-Einstein / Eyring como sendo $D_{\eta} = k_B T / \lambda\eta$.

Combinando as Eqs. 2.3.6-8 obtém-se a seguinte equação para a taxa de nucleação homogênea no regime estacionário (considerando apenas E):

$$I = \frac{N_v k_B T}{\lambda^3 \eta} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.3.10)$$

onde $\Delta G^* / k_B T$ é a barreira de nucleação. Para núcleos esféricos, ΔG^* é dada por:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3\Delta G^2} \quad (2.3.11)$$

pois foram considerados neste caso núcleos esféricos, e os termos da barreira termodinâmica ΔG^* são dados por σ , que é a energia livre interfacial por unidade de área entre as fases cristal e líquido, em (J/m^2); V_m é volume molar da fase cristalina (m^3/mol); e ΔG é a diferença de energia livre entre as fases cristal e líquido (J/mol);

Rearranjando a Eq. 2.3.10 e aplicando o logaritmo neperiano aos dois membros, obtém-se:

$$I = \frac{N_v k_B T}{\lambda^3 \eta} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3k_B \Delta G^2 T}\right) \quad (2.3.12)$$

$$\ln \frac{I\eta}{T} = \ln \frac{N_v k_B}{\lambda^3} - \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3k_B} \frac{1}{\Delta G^2 T}$$

Portanto, um gráfico $\ln(I\eta/T)$ vs $(1/\Delta G^2 T)$ deve resultar numa reta, onde o fator pré-exponencial e σ são dados, respectivamente, pelo intercepto e pela inclinação.

Existem dois métodos diferentes para se calcular a barreira de nucleação $\Delta G^* / k_B T$. No primeiro, aplica-se o logaritmo neperiano aos dois membros da Eq. 2.3.10 de modo que $\Delta G^* / k_B T$ possa ser dado pela Eq. 2.3.13:

$$\frac{\Delta G^*}{k_B T} = \ln \frac{A_n h}{\eta \lambda^3} - \ln I \quad (2.3.13)$$

onde A_n é dado pela Eq. 2.3.7, e I e η são respectivamente, a taxa de nucleação e a viscosidade medidas na temperatura em que se deseja calcular $\Delta G^* / k_B T$. No segundo método, ΔG^* é calculado através da Eq. 2.3.11 e dividido por $k_B T$, com σ sendo obtido a partir do ajuste da reta resultante do gráfico $\ln(I\eta/T)$ vs $(1/\Delta G^2 T)$.

Para testar a teoria clássica de nucleação, necessita-se de dados precisos sobre a força motriz termodinâmica. Assim, para um sistema simples de um único componente em uma temperatura T abaixo do ponto de fusão T_m , a diferença de energia livre entre o cristal e o líquido superesfriado é expressa por:

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m (T_m - T)}{T_m} - \int_T^{T_m} \Delta C_p dT + T \int_T^{T_m} \left(\frac{\Delta C_p}{T}\right) dT \quad (2.3.14)$$

onde ΔH_m é a entalpia de fusão (J/mol); $\Delta C_p (< 0)$ é a variação do calor específico entre líquido e cristal (J/mol·K); e $\Delta T = T_m - T$ o intervalo de superesfriamento.

Se ΔC_p for considerado como independente da temperatura T , a Eq. 2.3.14 se reduz a:

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} - \Delta C_p \left[\Delta T - T \ln \left(\frac{T_m}{T} \right) \right] \quad (2.3.15)$$

Para o caso em que $\Delta C_p = 0$, ΔG é dado pela expressão conhecida como aproximação de Turnbull:

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m (T_m - T)}{T_m} \quad (2.3.16)$$

Supondo que ΔC_p seja uma constante desconhecida Hoffman obteve uma expressão aproximada para ΔG [37]:

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m (T_m - T) T}{T_m^2} \quad (2.3.17)$$

Medidas calorimétricas realizadas por Takahashi & Yoshio [38] em vários silicatos indicam que as equações de Turnbull e Hoffmann superestimam e subestimam, respectivamente, a intensidade de ΔG em grandes superesfriamentos, apesar de em pequenos superesfriamentos ambas serem muito próximas do valor real. A Fig. 2.3.3 mostra possíveis valores entre a energia livre superficial considerando valores experimentais (linhas cheias) e as aproximações de Turnbull e Hoffman nos casos do dissilicato de lítio e diopsídeo. Os dados experimentais do dissilicato de lítio foram apresentados por Burgner & Weinberg [39]. Já os dados do diopsídeo foram gentilmente cedidos por N. S. Borisova [40]. A Fig. 2.3.3 demonstra que os dados experimentais de ΔG correspondem à aproximação de Turnbull no dissilicato de lítio, enquanto que no diopsídeo o valor experimental de ΔG situa-se entre as duas aproximações.

Análises da teoria clássica de nucleação para vários silicatos indicam que a Eq. 2.3.10 descreve bem a dependência da taxa de nucleação com a

temperatura. Entretanto, há uma grande controvérsia no fator pré-exponencial, pois os valores experimentalmente obtidos são 20 – 50 ordens de magnitude maiores que os esperados pela teoria (ver por exemplo, Zanotto e James [33], Gonzalez & James [41] e James [42]). As razões principais citadas para este fato são: erros experimentais nas medidas das taxas de nucleação, a possível invalidade da Equação de Stokes-Einstein / Eyring e a suposição de que a energia interfacial não depende da temperatura.

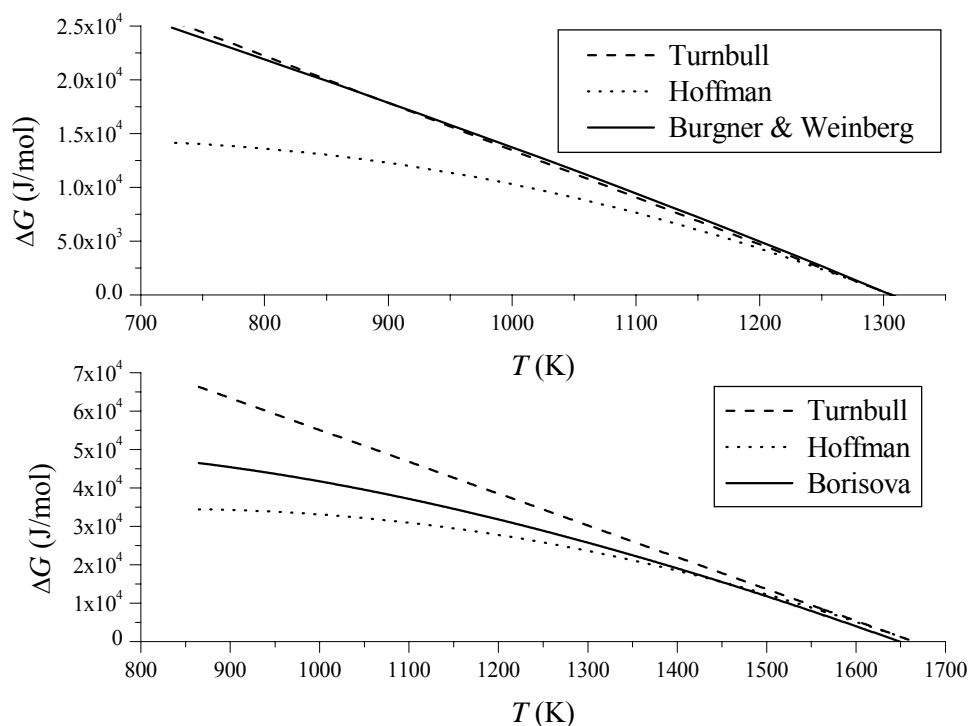


Figura 2.3.3. Valores experimentais (linhas cheias) da energia livre de Gibbs entre o cristal e o vidro em função do superesfriamento e as aproximações de Turnbull e Hoffman dos sistemas dissilicato de lítio (acima) e diopsídeo (abaixo).

A dependência da taxa de nucleação com a temperatura é demonstrada na Fig. 2.3.4. A forma da curva pode ser entendida qualitativamente através do termo exponencial da Eq. 2.3.6. Na temperatura *liquidus*, o termo $\exp(-\Delta G^* / k_B T)$ é nulo e I também. Para pequenos superesfriamentos,

ΔG^* aumenta (já que ΔG_v é muito pequeno) e ΔG_D é baixo (porém não desprezível), resultando em I pequeno. Para elevados ΔT , ΔG_v aumenta consideravelmente, resultando na redução de ΔG^* . Nestas condições, observa-se máxima taxa de nucleação. Para super-resfriamentos ainda maiores que o anterior, $\Delta G^* \ll \Delta G_D$ e I é novamente baixa.

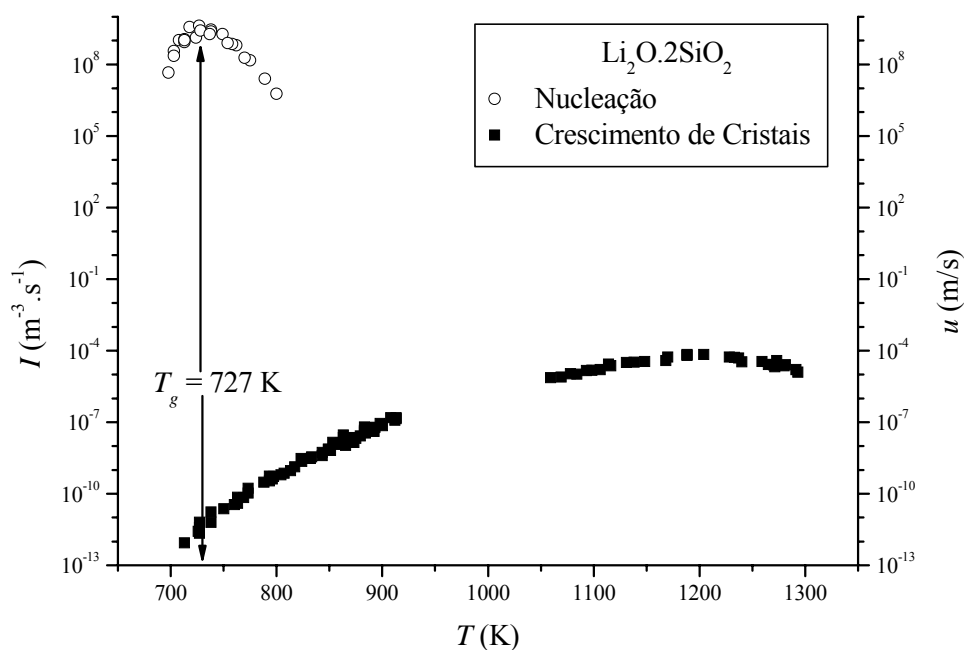


Figura 2.3.4. Coleções de taxas de nucleação homogênea de Zanotto [43], Fokin [44] e James [45] e de crescimento de cristais (vários autores, ver ANEXO A) em função da temperatura. Dados experimentais para o dissilicato de lítio.

2.3.2 NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

A nucleação heterogênea ocorre em sítios preferenciais, tais como: contornos de fases, interfaces cristal-líquido, inclusões, discordâncias ou partículas de impurezas existentes no vidro. A Fig. 2.3.5 representa um núcleo cristalino N de raio r formado a partir de um líquido l super-resfriado em uma superfície plana de fase sólida c .

A variação da energia livre envolvida neste tipo de nucleação, de acordo com [3] é expressa por:

$$\Delta G = \frac{V_n}{V_m} \Delta G_v + A_{lc} \sigma_{lc} + A_{cs} (\sigma_{cs} - \sigma_{ls}) \quad (2.3.18)$$

onde V_n é o volume do núcleo, V_m é o volume molar da fase cristalina, A_{lc} e A_{cs} são as áreas das interfaces líquido-cristal e cristal-superfície respectivamente, e σ_{lc} , σ_{cs} e σ_{ls} são as energias interfaciais entre líquido-cristal, cristal-superfície e líquido-superfície, respectivamente.

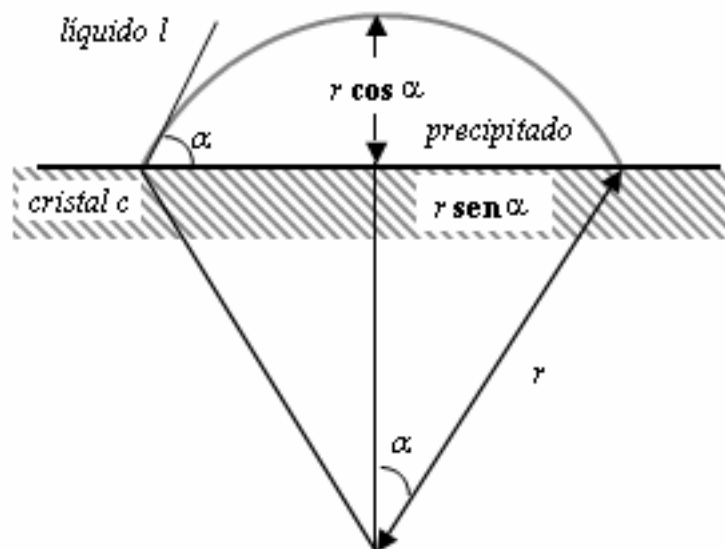


Figura 2.3.5. Formação de um núcleo cristalino sobre uma superfície sólida.

Supondo que haja equilíbrio estático entre as três fases, obtém-se:

$$\Delta G_{\text{heterogênea}}^* = \frac{16\pi\sigma_{lc}^3 N_A V_m^2}{3\Delta G^2 f(\theta)} = \Delta G_{\text{homogênea}}^* f(\theta) \quad (2.3.19)$$

onde:

$$f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (2.3.20)$$

e

$$r^* = \frac{2\sigma_{lc} V_m}{\Delta G_v} \quad (2.3.21)$$

Portanto, o raio crítico para a calota é aproximadamente igual ao de uma esfera formada na nucleação homogênea. Todavia, a energia livre $\Delta G_{\text{heterogênea}}^*$ envolvida na formação da calota é menor, pois $f(\theta) \leq 1$ para $0 \leq \theta \leq \pi$.

A taxa de nucleação heterogênea sobre um substrato sólido em um líquido super-resfriado, segundo James [42] é dada por:

$$I_{\text{heterogênea}} = N_s \frac{k_B T}{h} \exp \left[- \frac{(\Delta G_{\text{heterogênea}}^* + \Delta G_v)}{k_B T} \right] \quad (2.3.22)$$

onde N_s é o número de unidades estruturais do líquido em contato com o substrato por unidade de área.

Então, pode-se concluir que a presença da superfície estranha causa a redução da barreira termodinâmica para a nucleação. Além disso, McMillian [46] apresenta vários experimentos que demonstram que, quando se introduzem impurezas em um líquido superesfriado, a taxa com que a nucleação heterogênea ocorre depende da relação entre as estruturas da partícula catalítica e da fase que está sendo nucleada. Esta observação está relacionada com o fenômeno de *crescimento orientado* ou *epitaxial*, onde o cristal que se forma sobre a superfície de um sítio estranho possui orientação definida, como consequência da nucleação preferencial da superfície catalítica. Geralmente o critério para que este tipo de crescimento ocorra é determinado pela máxima tolerância entre o espaçamento dos planos de baixos índices (índices de Muller) da fase catalisadora e da nucleada, a qual não pode ultrapassar 15%.

2.3.3 NUCLEAÇÃO NO REGIME NÃO - ESTACIONÁRIO

Até o momento só foram apresentadas as equações para as taxas de nucleação no regime estacionário. Entretanto, na prática, observa-se que a nucleação no regime estacionário só é alcançado após um certo período de tempo, denominado *tempo de indução* (τ). Durante este período a nucleação ocorre no regime não-estacionário. Este regime ocorre por que nos estágios iniciais de nucleação há um desequilíbrio na distribuição de tamanhos dos

embriões: a formação de embriões com tamanho sub-crítico ($r < r^*$) é maior que a formação de núcleos estáveis ($r > r^*$). No regime estacionário esta distribuição é equilibrada, pois a produção de embriões subcríticos e de núcleos estáveis se iguala.

No regime não-estacionário a taxa de nucleação I' em um tempo t é dada pela equação de Kaschiev apresentada por James [45]:

$$I' = I \cdot \left[1 + 2 \sum (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 t}{\tau}\right) \right] \quad (2.3.23)$$

onde n é um número inteiro e τ o tempo de indução. O número de núcleos $N(t)$ formados em um tempo t é:

$$\frac{N(t)}{I\tau} = \frac{t}{\tau} - \frac{\pi^2}{6} - 2 \sum \left[\frac{(-1)^n}{n^2} \right] \exp\left(-\frac{\pi^2 t}{\tau}\right) \quad (2.3.24)$$

Para tempos suficientemente longos ($t > 5\tau$) o termo da somatória na Eq. 2.3.24 torna-se nulo e obtém-se:

$$N(t) = I \frac{t - \pi^2 \tau}{6} \quad (2.3.25)$$

De acordo com Avrami [47] o período de indução, na nucleação homogênea em função da temperatura é dada por:

$$\tau = \frac{16h\lambda^2\sigma}{\pi^2 V \Delta G_v^2} \exp\left(\frac{\Delta G'_D}{RT}\right) \quad (2.3.26)$$

onde V é o volume ocupado por uma molécula ou átomo e $\Delta G'_D$ é a energia livre de autodifusão no líquido; à qual pode ser considerada como igual à barreira cinética ΔG_D .

Na presença de heterogeneidades, o tempo de indução diminui e passa a ser expresso, segundo [45], por:

$$t = \tau f(\theta) \quad (2.3.27)$$

onde τ é o tempo de indução para o vidro livre de impurezas, e $f(\theta)$ dado por:

$$f(\theta) = \frac{1 - \cos \theta - \cos^2 \theta}{2} \quad (2.3.28)$$

2.4. CRESCIMENTO DE CRISTAIS

A criação da teoria cinética-molecular de crescimento de cristais é um marco no progresso do conhecimento na área de cristalização. Segundo Kaischew [48], os conceitos básicos desta teoria trouxeram à tona a compreensão da essência molecular destes processos e a intimidade dos mecanismos.

As considerações teóricas sobre a descrição do crescimento de cristais baseiam-se em três modelos gerais [18, 49], fundamentados no tipo de interface líquido-cristal e na natureza dos sítios ativos para cristalização: (*i*) normal (ou contínuo); (*ii*) crescimento determinado por processos de formação de núcleos bidimensionais e subsequente aumento; (*iii*) crescimento mediado por discordâncias em espiral [3]. A teoria do crescimento normal foi proposta por H. A. Wilson [50] e reformulada por Y. Frenkel [51] e M. Volmer [52 - 54], assumindo que a interface entre o cristal e o meio apresenta uma concentração alta de sítios para o crescimento. Nestes sítios a incorporação das moléculas no cristal ocorre de uma maneira contínua, na direção normal ao avanço da face cristalina, com velocidade proporcional à taxa de acréscimo das moléculas do meio.

Estudos posteriores de Jackson *et al.* [55, 56] e Cahn [57, 58] mostraram que a forma de equilíbrio da face cristalina em contato com o líquido superesfriado pode apresentar-se rugosa em escala atômica, onde o crescimento pode acontecer [59, 60]. Ao que parece este crescimento é possível somente se o líquido e o cristal possuírem unidades estruturais similares [3].

Em contraste ao crescimento normal, os outros dois mecanismos são caracterizados por processos de crescimento por camadas originárias por defeitos permanentes, mediados por discordâncias em espiral, ou mediados por nucleação superficial em sítios.

A idéia da possibilidade de formação de núcleos bidimensionais é originária de Gibbs [61]. Porém a formulação cinética foi desenvolvida independentemente por Volmer *et al.* [52 - 54] e Kaischew & Stranski [59, 60,

62]. Já a conexão entre discordâncias em espiral e crescimento de cristais foi estabelecida por Frank [63].

Um resumo destas teorias podem ser encontradas nos trabalhos de Feltz [64], Gutzow & Schmelzer [3], Jackson [65], Rogers [66], Uhlmann [18, 49], Varshneya [67] e Zarzycki [2]. A seguir são apresentadas uma síntese dos modelos de crescimento.

2.4.1 CRESCIMENTO NORMAL

Este modelo supõe a interface como rugosa em escala atômica, onde a probabilidade de um átomo (molécula) ser adicionado ou removido de um determinado sítio é a mesma para todos os outros na interface, e a fração desses sítios disponíveis por unidade de área não varia apreciavelmente com a temperatura. Em outras palavras, todos os sítios na interface são sítios ativos para o crescimento. Este processo é demonstrado qualitativamente na figura a seguir:

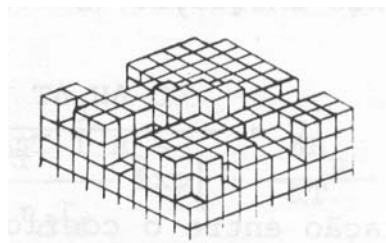


Figura 2.4.1. Representação esquemática do modelo de crescimento normal em uma superfície rugosa.

No crescimento de cristais a partir de um vidro (ou líquido superesfriado) espera-se que a nova fase formada receberá da matriz vítrea unidades estruturais, átomos ou moléculas, e tenderá a crescer com o tempo de tratamento térmico. Para que isso ocorra, é necessário que a freqüência de saltos do vidro para os núcleos seja maior que a efetuada no sentido oposto.

Em geral, é bem aceito pela literatura que a natureza da interface líquido-cristal tem uma influência decisiva sobre as cinéticas e as morfologias de cristalização, conforme a Fig. 2.4.1 Então pode-se pensar que o esquema

apresentado na Fig. 2.4.2a representa a forma com que os átomos estão arranjados nas fases cristal e vítrea e na interface λ entre elas.

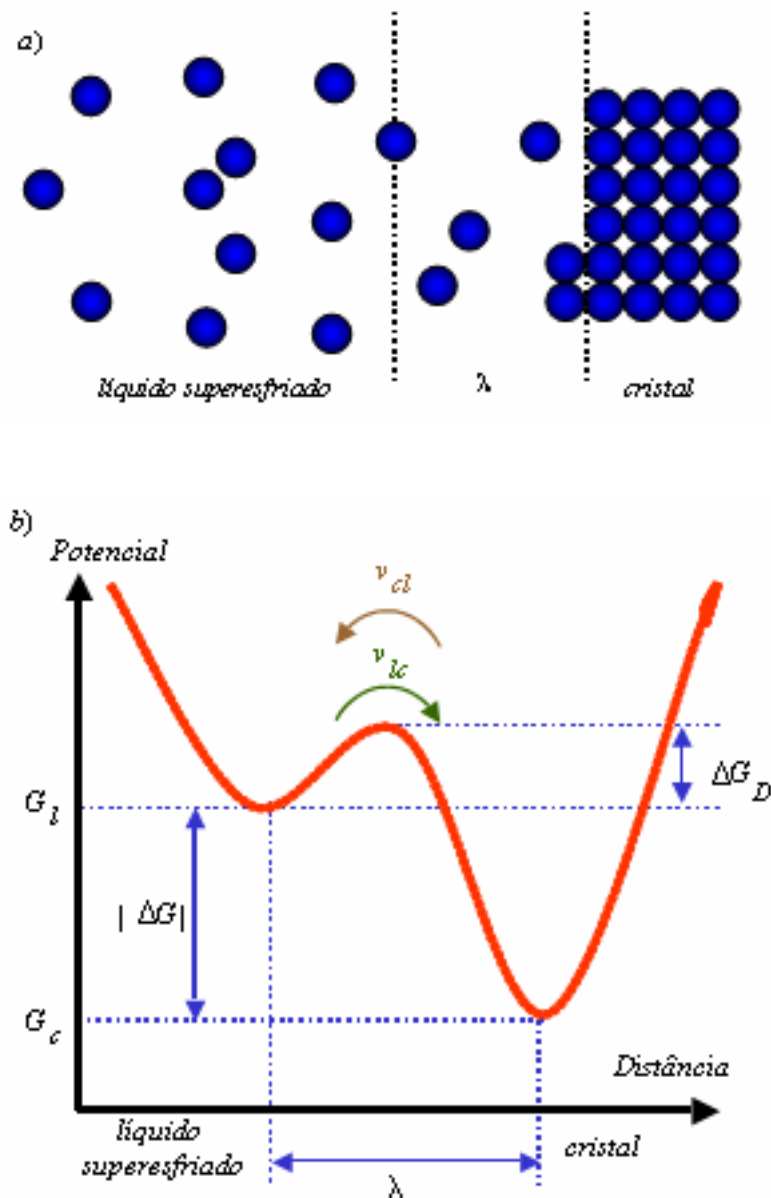


Figura 2.4.2. a) Ilustração do arranjo dos átomos na interface líquido-cristal; b) Duplo poço de potencial representando o mecanismo de crescimento de cristais.

Para que estes átomos atravessassem λ , de acordo com a Fig. 2.4.2 eles precisam vencer a barreira de energia cinética ΔG_D (e dependendo da fase, também a barreira de energia termodinâmica $|\Delta G| = G_l - G_c$). Admitindo que o

problema possa ser esquematizado num duplo poço de potencial, esboçado na Fig. 2.4.2b, percebe-se a situação com maior nitidez.

Assim, as frequências de saltos do líquido superesfriado para o cristal, v_{lc} , e vice-versa, v_{cl} , são dadas pelas expressões:

$$\begin{aligned} v_{lc} &= v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \\ v_{cl} &= v_0 \exp\left(-\frac{|\Delta G| + \Delta G_D}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2.4.1)$$

onde v_0 é a frequência de salto fundamental. A taxa de crescimento de cristais seria então $u = \lambda(v_{lc} - v_{cl})$. Realizando as substituições obtém-se:

$$u = \lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right] \quad (2.4.2)$$

Desta forma o mecanismo de crescimento normal é tratado como um modelo onde átomos podem ser adicionados ou retirados da interface líquido-cristal considerando os processos moleculares individuais como simples processos de ativação por saltos, e indicando que o número de sítios ativos não se modifica apreciavelmente com T [18, 49, 50].

Outra possibilidade de dedução pode ser obtida. A Eq. 2.4.2 descreve bem a dependência da taxa de crescimento com a temperatura. Esta equação pode também ser analisada em termos do super-resfriamento ΔT . Para pequenos super-resfriamentos, $|\Delta G| \ll RT$ tem-se:

$$1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \cong \frac{|\Delta G|}{RT} \quad (2.4.3)$$

Então, substituindo-se esta equação na anterior obtém-se:

$$u = \frac{\lambda v_0 |\Delta G|}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \quad (2.4.4)$$

portanto u é diretamente proporcional à força motriz termodinâmica, ΔG , ou seja, u aumenta para pequenos ΔT .

Para grandes ΔT , $\Delta G \gg RT$, tem-se:

$$\exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \ll 1 \quad (2.2.5)$$

Logo, a Eq. 2.4.2 se reduz a:

$$u = \lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \quad (2.2.6)$$

ou seja, $\log u$ é proporcional a $1/T$, isto é, u diminui para grandes ΔT .

Supondo que as barreiras ΔG e ΔG_D sejam da mesma ordem de magnitude e ainda supondo que as freqüências de salto sejam da mesma natureza dos processos de difusão ($D_u = \lambda^2 v$), obtém-se a partir da Eq. 2.4.2:

$$u = \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right] \quad \text{pois } D_u = \lambda^2 v_0 \exp(-\Delta G_D / RT) \quad (2.4.7)$$

Entretanto, o modelo normal de crescimento não pode ser aplicado a muitos sistemas sob cristalização porque geralmente o crescimento ocorre por mecanismos em que os átomos ocupam sítios energeticamente favoráveis, os quais se originam das imperfeições existentes na interface líquido-cristal. Como comprovação deste fato, até o momento poucos são os sistemas conhecidos que crescem por este modelo (SiO_2 e GeO_2 , por exemplo). Daí a necessidade da existência de outros modelos.

2.4.2 CRESCIMENTO POR DISCORDÂNCIAS EM ESPIRAL

Num breve artigo, Hillig & Turnbull [68] expuseram as bases cinéticas do crescimento de cristais a partir do resfriamento dos líquidos e confrontaram com valores experimentais de algumas substâncias conhecidas. Neste trabalho, partiram do pressuposto que a velocidade de crescimento dos cristais u depende do resfriamento ΔT ; porém o coeficiente de difusão a partir da viscosidade é 2 ordens de magnitude menor, considerando as teorias anteriores de Wilson [50] e Frenkel [69] do crescimento normal, estabelecida como:

$$u = \frac{D\Delta H_m \Delta T}{\lambda R T T_m} \quad (2.4.8)$$

onde D é o coeficiente de difusão através da interface cristal-vidro, ΔH_m é a entalpia de fusão, λ a distância de salto através da interface e $\Delta T = T_m - T$ é o resfriamento a partir da temperatura de fusão T_m . A expressão acima é semelhante à demonstrada por H. A. Wilson em seu trabalho original sobre crescimento normal em 1900 [50]. Hillig & Turnbull tentaram modificar a expressão de crescimento normal introduzindo a fração de sítios f de forma a conciliar dados experimentais com a teoria.

$$u = f \frac{D\Delta H_m \Delta T}{\lambda R T T_m} \quad (2.4.9)$$

A explicação mais simples para tal adição do fator f deve-se ao mecanismo de crescimento por discordâncias em espiral. Em condições de quase-equilíbrio a equação segue uma espiral arquimediana $r = 2\theta r^*$ [63, 70], em que r é a distancia radial, θ a coordenada angular e r^* é o raio de um núcleo crítico bidimensional à temperatura de resfriamento ΔT . (Fig. 2.4.3) Segue-se que $r^* = \sigma V_m T_m / \Delta H_m \Delta T$, onde V_m é o volume molar e σ a energia livre superficial. Se o transporte ocorrer numa distância λ de um espaçamento atômico, e resultar no acréscimo de um cristal, então $f = \lambda \Delta H_m \Delta T / 4\pi\sigma V_m T_m$, resultando em:

$$u \approx \frac{D\Delta H_m^2 \Delta T^2}{4\pi\sigma V_m R T T_m^2} \quad (2.4.10)$$

De acordo com Hillig & Turnbull, valores de energia livre superficial derivadas de medidas de nucleação ou de aproximações com o calor de fusão aplicadas à água, glicerina, salol, estanho e fósforo mostraram-se adequadas [68].

Sobre a fração de sítios f , Frank [71] notou neste mecanismo que uma discordância em espiral promove uma constante fonte para a adição de cristais, onde o intervalo entre cada espiral arquimediana corresponde ao raio de um

núcleo crítico r^* e um espaçamento de λ , o que corresponde à $f \approx \lambda \Delta G / 2\pi\sigma V_m$.

Esquemáticamente, neste modelo supõe-se que a interface é lisa, mas imperfeita em escala atômica e os sítios disponíveis para crescimento são gerados pelas discordâncias em espiral que a interceptam, como pode ser observado na Fig. 2.4.4.

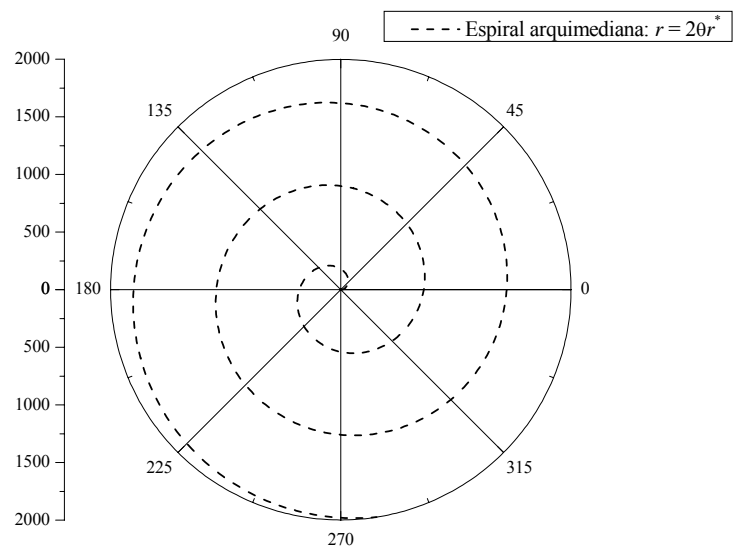


Figura 2.4.3. Espiral arquimediana em coordenadas polares.

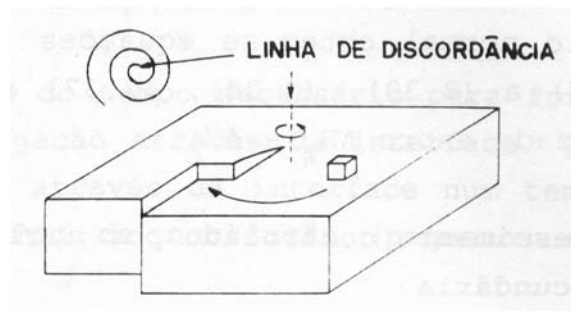


Figura 2.4.4. Representação de um sólido cúbico com uma discordância em espiral, ilustrando a adição de um átomo ao núcleo durante o processo de crescimento.

A taxa de crescimento u dependente da temperatura pode ser expressada por:

$$u = f \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right] \quad (2.4.11)$$

onde D_u é um coeficiente de difusão efetivo; λ é o diâmetro médio das “unidades moleculares”, que pode ser equivalente à distância de salto, ou ao parâmetro de rede; ΔG é a energia livre de Gibbs; a fração de sítios f de crescimento de cristais é dada por [3, 72 - 74]:

$$f = \frac{\lambda \Delta G}{4\pi\sigma V_m} \quad (2.4.12)$$

onde a aproximação é obtida a partir da equação de Turnbull-Skapski para σ : $\sigma = \alpha \Delta H_m / \sqrt[3]{V_m^2 N_A}$. No exemplo do crescimento normal, a Eq. 2.4.11 aplica-se com $f \approx 1$.

A equação de Turnbull-Skapski [30 - 32] é assumida arbitrariamente a partir da suposição que a interface líquido-cristal tem uma espessura de camada atômica contendo um mol de átomos dispersos numa área $\bar{A} = \sqrt[3]{V_m / N_A}$. Uma interpretação semelhante seria que a superfície \bar{A} estivesse ocupada por N_A átomos com espessura de um átomo. O parâmetro α consiste na teoria original do cociente entre $\sigma \bar{A}$ e ΔH_m , variando entre $0,33 < \alpha < 0,45$ para 16 metais [30].

Em alguns sistemas, como o diopsídeo [75] foi proposta uma modificação da relação de Turnbull-Skapski da forma:

$$\sigma = \alpha \Delta H_m \lambda / V_m \quad (2.4.13)$$

quando necessário, na análise dos mecanismos de crescimento, será indicado o uso da Eq. 2.4.13. Em geral, será utilizada a equação de Turnbull-Skapski (Eq. 2.3.5) com $\alpha = 0,5$.

Ainda sobre a fração de sítios ativos (Eq. 2.4.12) é possível obter uma relação dependente apenas da temperatura, quando se considera

$\lambda \approx \sqrt[3]{V_m / N_A}$, $\alpha = 0,5$ e se utiliza ainda a aproximação de Turnbull para ΔG , resultando em [76]:

$$f \approx \frac{\Delta T}{2\pi T_m} \quad (2.4.14)$$

onde $\Delta T = T_m - T$. Muitos estudos de mecanismos de crescimento valem-se da Eq. 2.4.14 em suas análises. Quando necessário, será indicado o uso da Eq. 2.4.14. No geral, será utilizada a expressão da fração de sítios em Eq. 2.4.12 aos modelos de crescimento de cristais.

A energia livre (ΔG) é o componente termodinâmico para a cristalização. Quando não se conhece o valor experimental, utilizam-se normalmente os valores limites de ΔG calculados pela aproximação de Turnbull ($\Delta G = \Delta H_m (T_m - T) / T_m$) ou pela aproximação de Hoffman ($\Delta G = \Delta H_m (T_m - T) T / T_m^2$) [37], que se utilizam da entalpia de fusão ΔH_m .

Introduzindo as equações de Turnbull-Skapski e Eq. 2.4.12 na Eq. 2.4.11 obtém-se que a taxa de crescimento em função da temperatura é expressa por:

$$u = \sqrt[3]{\frac{N_A}{V_m}} \frac{\lambda \Delta G}{4\pi\alpha\Delta H_m} \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right] \quad (2.4.15)$$

2.4.3 CRESCIMENTO POR NUCLEAÇÃO SUPERFICIAL

O período inicial da teoria do crescimento por nucleação superficial corresponde aos anos 1927–1935, onde se destacaram os trabalhos do búlgaro I. Stranski [62] e do alemão W. Kossel [77]. Ao mesmo tempo, e independentemente, estabeleceram os primeiros escritos deste assunto em 1927. Kaischew, como aluno de Stranski, foi observador (e depois contribuidor) da evolução desta teoria [48].

O fenômeno ocorre pela formação e crescimento de um núcleo bidimensional na interface líquido-cristal, até que a mesma seja revestida. Para que o crescimento prossiga é necessário que um ou mais átomos ocupem sítios inicialmente desfavoráveis, dando início assim a outra camada. Para isto, cada camada nucleia e cresce separadamente e a interface deve ser

atomicamente lisa e livre de defeitos (por exemplo, livre de discordâncias), com poucos sítios favoráveis para a adição de átomos [18, 49]. A Fig. 2.4.5 ilustra as etapas deste processo.

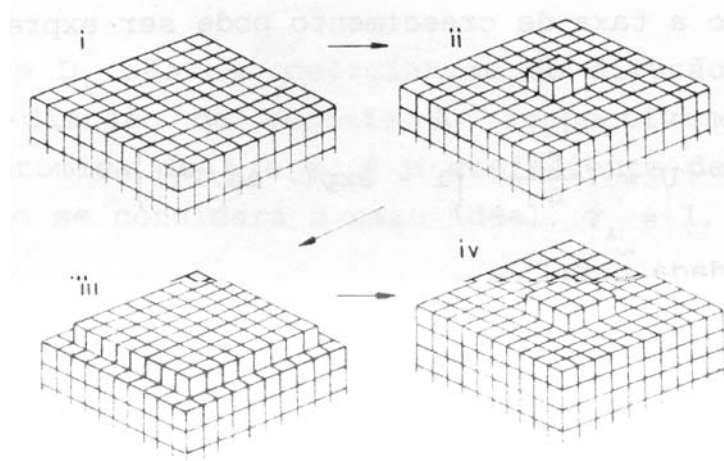


Figura 2.4.5. Representação esquemática da formação de novos núcleos numa interface atômica lisa.

A taxa de crescimento u deste modelo é expressa por [3, 18, 49, 72]:

$$u = C \frac{D_u}{\lambda^2} \exp\left(-\frac{B}{T\Delta G}\right) \quad (2.4.16)$$

Na equação acima, B é dado por uma das seguintes expressões, dependendo do tamanho do cristal secundário relativo ao tamanho do cristal primário:

$$B = \frac{\pi\lambda V_m \sigma^2}{k_B} \quad (\text{cristais pequenos}) \quad (2.4.17 a)$$

$$B = \frac{\pi\lambda V_m \sigma^2}{3k_B} \quad (\text{cristais grandes}) \quad (2.4.17 b)$$

As expressões *pequeno* e *grande* nas Eqs. 2.4.17 a-b referem-se respectivamente a dois casos gerais: (i) quando os cristais da base (cristais primários) são muito maiores do que os cristais secundários, ou o núcleo propaga-se através da interface em um tempo curto comparado ao tempo entre dois eventos sucessivos de nucleação, ou ainda quando o tempo de formação

dos cristais é maior que o de propagação; (ii) quando os cristais secundários têm tamanhos similares aos primários, ou ainda quando é necessário considerar a taxa de propagação lateral dos mesmos [18, 49]. Deve-se observar ambos os casos estão relacionados por um fator de 3 em B . Já a partir da Eq. 2.4.16 os valores de C são dados por:

$$C = \lambda N_s A_0 \quad (\text{cristais } \textit{pequenos}) \quad (2.4.18a)$$

$$C = \frac{\sqrt[3]{\pi N_s \lambda^5 / 3}}{\Gamma(4/3)} [1 - \exp(-\Delta G / RT)]^{2/3} \quad (\text{cristais } \textit{grandes}) \quad (2.4.18b)$$

onde A_0 é a área de interface do cristal em crescimento, N_s é o número de moléculas (ou “unidades moleculares”) por unidade de área, e Γ é a *função gama*.

2.4.4 O MODELO DE CAHN

Cahn [57] e Cahn *et al.* [58] propuseram um critério de classificação de mecanismos de crescimento que se baseia em três regimes: um envolve o crescimento *lateral* de estruturas na interface líquido-cristal, enquanto outro, denominado de *contínuo*, ocorre em cada ponto da mesma interface. O terceiro regime seria de *transição* entre os dois citados.

A teoria de Cahn engloba os três modelos de crescimento clássicos: por discordâncias em espiral, por nucleação superficial e normal. Os dois primeiros modelos são a base do crescimento lateral, onde a superfície cristalina avança em pequenas distâncias interplanares. Já no crescimento normal (ou contínuo) a interface é difusa, não nítida, ou seja, a mudança de fase líquido-cristal é gradual, ocorrendo após vários planos interatômicos.

Assim, em pequenos resfriamentos espera-se que a superfície cristalina avance lateralmente, e em temperaturas mais baixas o crescimento deve ser contínuo. Em temperaturas intermediárias um regime de transição entre os mecanismos deve ocorrer.

Se a interface líquido-cristal é nítida, a energia de ativação para o crescimento é pequena, e o mecanismo de crescimento se dá lateralmente. Se a interface for difusa, a energia de ativação é grande, e o crescimento é

normal. Ou seja, para $0 < \Delta G_v < \sigma g / \lambda$ ocorrem os mecanismos clássicos de crescimento lateral, onde $\Delta G_v = \Delta H_m \Delta T / V_m T_m$ é a variação da energia livre por unidade de volume, g é a difusibilidade do meio, em geral com valor $g \approx 1$ (e dependente do número de camadas atômicas que definem a interface). Já; σ é a energia superficial e λ a distância interplanar. Para $\Delta G_v > \pi \sigma g / \lambda$ a interface avança na direção normal. Já entre $\sigma g / \lambda < \Delta G_v < \pi \sigma g / \lambda$ ocorre o regime de transição entre os modelos normal e lateral [57].

O mesmo critério pode ser efetuado a partir de resfriamentos a partir do fundente (Cahn *et al.* [58]). A transição de crescimento lateral para contínuo se dá num resfriamento $\pi \Delta T^*$, onde $\Delta T^* = \sigma g V_m T_m / \Delta H_m \lambda$ é o intervalo de temperatura crítica de Cahn para tal transição de mecanismos.

Desta forma, para Cahn [57, 58], o mecanismo de crescimento da interface depende mais da energia de ativação para crescimento do que da natureza da interface, contrapondo a teoria de Jackson (ver sub-item a seguir). Ainda, o modelo de Cahn [57, 58] é o único que estabelece uma transição de mecanismos de crescimento.

2.4.5. DISTINÇÃO ENTRE MECANISMOS: USOS DA ENTROPIA DE FUSÃO E TAXA DE CRESCIMENTO REDUZIDO

Uma maneira de distinguir modelos de crescimento é baseando-se na teoria de Jackson [18, 49, 55, 56]. Ela considera a entropia de fusão como um parâmetro importante no processo de cristalização e na caracterização (ou natureza) da interface líquido-cristal. Segundo esta teoria, materiais caracterizados por entropia de fusão baixa ($\Delta S_m < 2R$, onde R é a constante dos gases) possuem os planos interfaciais mais empacotados, rugosos em escala atômica, e se cristalizam com morfologia não-facetada independente do super-resfriamento; ou seja, apresentam crescimento normal. Do contrário, em materiais com grande entropia de fusão ($\Delta S_m > 4R$), seus planos interfaciais mais empacotados são lisos em escala atômica com os cristais

morfologicamente facetados. Neste caso, os cristais podem crescer em espiral ou por nucleação superficial secundária.

Resultados de simulação, como por exemplo os de Monte Carlo [78 - 80], suportam a sugestão de Jackson [55, 56] que a entropia de fusão é um parâmetro crítico na discussão da natureza da interface e nos processos cinéticos envolvendo crescimento de cristais.

Outra maneira de se distinguir entre os modelos de crescimento se dá através da taxa de crescimento reduzido, a qual é expressa por:

$$u_R = \frac{u\eta}{1 - \exp(-\Delta G/RT)} \quad (2.4.19)$$

Pode-se notar desta equação que u_R é diretamente proporcional a f , considerando os casos de crescimento normal ou por discordâncias em espiral. Assim, u_R em função do resfriamento do líquido é útil para distinguir os mecanismos que controlam a reação na interface, pois fornece informação da dependência da fração de sítios ativos com a temperatura. Em termos dos mecanismos clássicos de crescimento, u_R a partir de pequenos resfriamentos por volta de T_m pode indicar o mecanismo normal se for constante, crescimento por discordâncias em espiral se for linear (com inclinação positiva a partir da origem), e ainda 2D se o comportamento for exponencial, também a partir da origem [18, 49]. Importante notar que o produto $u\eta$ tem unidades de energia por unidade de superfície (ou seja, envolve σ), e o cociente entre u_R e ΔT envolve a entropia de fusão (ΔS_m , que é a entalpia de fusão dividida pela temperatura de fusão). Por fim, a análise de Jackson proveio do modelo de Cahn *et al.* [58] anteriormente citado.

2.4.6 SOBRE A CORREÇÃO DA TEMPERATURA DA INTERFACE

O conhecimento da temperatura na interface líquido-cristal é um fator essencial no estudo do crescimento de cristais, afetando tanto a reação na interface quanto a energia de ativação para cristalização. À medida que um cristal cresce, o calor envolvido na interface é removido por uma combinação

de condução do calor via fônons e por radiação. Todo processo de cristalização envolve liberação de calor, como as medidas de DSC demonstram. No entanto, é necessário conhecer um pouco desta liberação de calor e saber até que ponto ela pode modificar a taxa de crescimento u .

Várias tentativas de modelos foram realizadas de forma a se obter valores da temperatura da interface. A seguir são citados algumas tentativas.

Ao pesquisar o sistema $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ com medidas da temperatura de interface líquido-cristal (em 664, 686 e 732 °C), Laird & Bergeron [81] encontraram uma equação que descreve o incremento na temperatura de interface a partir da: *i*) condutividade térmica no líquido; *ii*) condução de calor no termopar; *iii*) radiação através da superfície cristal-ar; e *iv*) calor latente de cristalização. Porém este modelo requer dados físicos e termodinâmicos nem sempre disponíveis.

Horvay & Cahn [82] estudaram o crescimento de dendritas e esferóides a partir de um líquido superesfriado. Os cristais de dendritas crescem linearmente com o tempo, e os esferóides com a raiz quadrada do tempo. A expressão obtida por ambos autores indica que a velocidade de crescimento dos cristais segue a relação $u \propto \Delta T^n / R$, onde R é o raio de curvatura, e $n = 2$ para o caso de dendritas, sendo um número pequeno para os demais casos.

Bolling & Tiller [83] também analisaram o crescimento de dendritas e obtiveram uma expressão similar em função do resfriamento. Para tanto, escolheram uma condição de otimização, a velocidade de máximo crescimento, e os cálculos resultaram em: $u_{\text{max}} \propto \Delta T^2 / 4T_m$.

Hopper & Uhlmann [84] examinaram a distribuição da temperatura $T(x, t)$ num sistema líquido-cristal durante a solidificação a partir de uma interface plana. Foi resolvido o problema de um sistema infinito inicialmente a uma temperatura uniforme solidificando-se com uma velocidade constante $u_0 = u_{\text{max}}$, assumindo que ambas as fases sólida e líquida possuíssem as mesmas propriedades térmicas e mesma densidade. O aquecimento da

interface foi definido como o calor latente dividido pelo calor específico. A solução deste problema envolve a equação de calor de Fourier:

$$\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.4.20)$$

sob algumas condições de contorno [84] (κ é a difusibilidade térmica). Estimativas foram realizadas nos sistemas dissilicato de sódio (um vidro), α -phenyl-o-cresol (um polímero) e estanho (metal). Apenas os cálculos do estanho resultaram em correção considerável da temperatura de interface. Os resultados deste trabalho apresentaram limitações quanto à morfologia dos cristais, que não poderiam ser esféricos. Outra dificuldade esta associada à mudança de morfologia, que poderia afetar a distribuição térmica na interface.

Alvarez & Cooper [85] analisaram o efeito da transferência de calor durante a cristalização, realizando comparações com o trabalho anterior de Hopper & Uhlmann [84]. No entanto, a teoria proposta baseou-se em parâmetros dimensionais e adimensionais, como o quociente entre condutividade e a capacidade calorífica, o calor latente de fusão, a resistência da interface, entre outros, relativamente difíceis de se obter ou definir. Como vantagens, foi considerado que os cristais não crescessem necessariamente numa função linear do tempo, consideraram um sistema finito (ao contrário de Hopper & Uhlmann) e trataram o problema em apenas uma dimensão. Os resultados obtidos foram qualitativamente os mesmos de Hopper & Uhlmann.

Herron & Bergeron [86] verificaram um modelo proposto por Horvay & Cahn [82] e Bolling & Tiller [83] aplicando medidas experimentais da máxima taxa de crescimento em seis boratos e um silicato. Segundo estas teorias, a taxa de crescimento de cristais, quando limitada somente pela taxa de calor transferido pela interface, é descrita por:

$$u = \hat{a} b C_p \Delta T_i^n / \Delta H_m \quad (2.4.21)$$

onde \hat{a} é a difusividade térmica do líquido, C_p é a capacidade calorífica do líquido, b é uma constante, ΔT_i a diferença entre a temperatura no cristal e no líquido, ΔH_m a entalpia de fusão e n uma constante de valor próximo a 2. Se a taxa de crescimento for controlada por reação na interface, e não por taxa de

transferência de calor unicamente, a Eq. 2.4.21 não será válida, pois representa um balanço entre a geração e perda de calor na interface. Assim, temos que para uma taxa de crescimento u não-controlada pelo fluxo de calor (ou ainda, que o comprimento dos cristais cresça linearmente no tempo) a temperatura de interface deve fornecer uma reta (numa escala logarítmica) com inclinação de aproximadamente $\frac{1}{2}$:

$$\Delta T_i = \sqrt{\frac{1}{\bar{a}bC_p} u \Delta H_m} = A \sqrt{u \Delta H_m} \quad (2.4.22)$$

onde A é uma constante.

A temperatura de interface $\Delta T_{i\max}$ no máximo da taxa de crescimento u_{\max} medidas por Herron & Bergeron [86] e Matusita & Tashiro [87] encontra-se na Fig. 2.4.6.

Os valores de $\Delta T_{i\max}$ e u_{\max} foram determinados sob condições estacionárias, indicadas pelo crescimento linear dos cristais em função do tempo em todos os sistemas apresentados. Somente nas medidas do diborato de lítio os tamanhos do cristais *abaixo* do valor T_{\max} não mostraram serem totalmente lineares em função do tempo.

A equação obtida por Herron & Bergeron no máximo foi então:

$$\Delta T_{i\max} = 17,12(u_{\max} \Delta H_m)^{0,486} \quad (2.4.23)$$

onde a velocidade é dada em cm/s e a entalpia de fusão em cal/cm³, e deve ser aplicada à valores perto do máximo da taxa de crescimento. Para os autores [86] a discrepância no dissilicato de lítio deve-se principalmente à espessura do termopar utilizado, nove vezes maior do que empregada nos outros sistemas.

Importante ressaltar que a expressão obtida por Herron & Bergeron é válida somente para o máximo da taxa de crescimento. Para medidas da taxa de crescimento até $\frac{2}{3}$ do valor máximo, foi sugerida uma outra expressão:

$\Delta T_i = 9,67\left(\frac{2}{3} u_{\max} \Delta H_m\right)^{0,556}$, pois os pontos mais pertos do máximo da taxa de crescimento não seguem exatamente um comportamento parabólico, como

seria de esperar da teoria de Horvay & Cahn [82] e Bolling & Tiller [83]. Isto se deve principalmente à dificuldade de se obter medidas precisas de uma alta taxa de crescimento perto do máximo de u .

Assim, for quando necessário corrigir a temperatura da interface, será aplicada a equação proposta por Herron & Bergeron para o máximo da taxa de crescimento (Eq. 2.4.23), e para valores até $\frac{2}{3}$ de u_{\max} (que corresponde à maioria dos dados) será utilizada a Eq. 2.4.25, proposta desta tese:

$$\Delta T_i^* = 10(u\Delta H_m / V_m)^{0,5} \quad (2.4.24)$$

onde u é dado em cm/s, ΔH_m em cal/mol e V_m em cm³/mol.

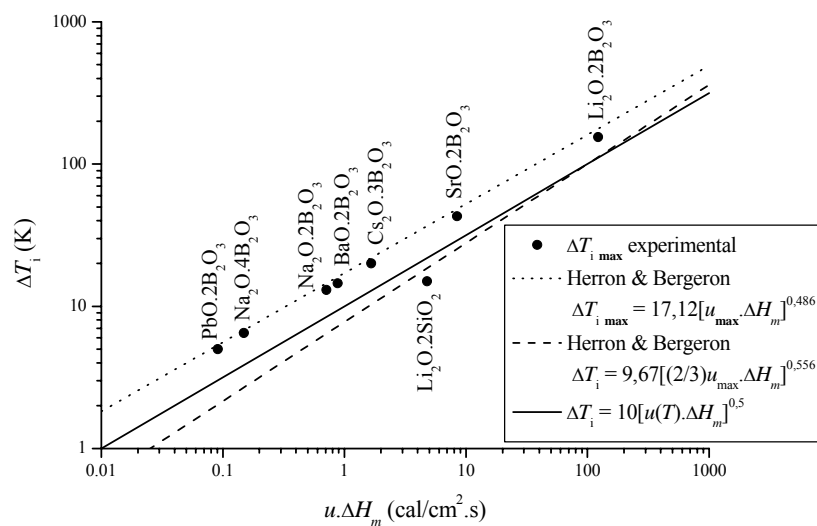


Figura 2.4.6. Incremento na temperatura de interface medido em sete sistemas inorgânicos. Correção da temperatura de interface apenas no máximo (pontilhado); correção de valores até $\frac{2}{3}$ do máximo da taxa de crescimento (tracejado); e correção proposta para qualquer temperatura abaixo de $\frac{2}{3}u_{\max}$ (linha cheia).

Para uma apreciação dos resultados, ver Fig. 2.4.6, que corresponde aos valores máximos de correção da temperatura de interface para o máximo da taxa de crescimento (linha pontilhada), e para valores outros menores que

$\frac{2}{3}u_{\max}$ (linha tracejada). A Eq. 2.4.24 corresponde à linha cheia. Assim, é possível prever o incremento na temperatura de interface em outros sistemas.

Posteriormente, Richards & Bergeron [88] verificaram que os incrementos da temperatura de interface propostos por Alvarez & Cooper [85] são maiores do que os obtidos por Herron & Bergeron [86].

2.5. SOBRE A VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS

Do ponto de vista físico, a viscosidade é uma medida da fricção interna que resulta do movimento relativo entre diferentes camadas moleculares num líquido. Se a velocidade do líquido v se modifica entre estas camadas (λ_1), então a força F atuando entre elas é dada por:

$$F = \eta \bar{A} \frac{\Delta v}{\lambda_1} \quad (2.5.1)$$

onde \bar{A} é a área entre as placas. O fator de proporcionalidade η é denotado como a viscosidade (de cisalhamento) do líquido, denominado *newtoniano*.

Já nas primeiras investigações sobre a dependência da viscosidade com a temperatura de líquidos formadores de vidros foi notada uma grande variação, de ordens de magnitude. Enquanto que na temperatura de fusão geralmente se encontra valores $\eta(T_m) \approx 10 - 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, na temperatura de transição vítrea tem-se $\eta(T_g) \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Em pequenos intervalos de temperatura admite-se que a viscosidade segue uma relação arrheniana do tipo $\eta = \eta_0 \exp(E_\eta / RT)$ atribuída à Frenkel [51]. E_η é definida como a energia de ativação por fluxo viscoso, e esta relação foi definida independentemente por Andrade, segundo Gutzow & Schmelzer [3]. Logo após surgiram vários modelos de teorias aplicadas ao transporte por fluxo viscoso em líquidos. Dentre elas, podemos citar a teoria de Eyring (*Absolute Rate*, [35]), a teoria do volume livre de Cohen & Turnbull (*Free Volume*, [89]), a teoria do excesso de entropia de Adam & Gibbs (*Excess Entropy*, [24]) e a relação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [90 - 93].

A teoria de Eyring [35] baseia-se numa equação geral sobre a taxa de qualquer processo envolvendo rearranjo atômico através de uma barreira de energia potencial. Como o transporte por fluido viscoso é um processo que envolve tais taxas (variações), a distância perpendicular entre duas camadas moleculares vizinhas num fluido newtoniano pode ser denominada de λ_1 , onde o movimento é assumido ocorrer por uma molécula por camada quando ocasionalmente adquire uma energia de ativação necessária a sobrepujar a

barreira potencial, até atingir uma nova posição de equilíbrio (nesta mesma camada). Considere a distância media entre estas posições de equilíbrio como λ , enquanto que a distância entre duas moléculas vizinhas numa mesma camada é λ_2 (que pode ser igual a λ). Já a distância molécula-molécula entre camadas vizinhas é definida por λ_3 . Tomando a definição de viscosidade pode-se escrever $\eta = F_A \lambda_1 / \Delta v$, assumindo que $F_A = F / \bar{A}$ é a força por unidade de área que tende a separar camadas distintas no liquido viscoso e Δv é a diferença de velocidade entre estas duas camadas distantes de λ_1 , a freqüência com que uma molécula se move adiante pode ser escrita como:

$$v_{i+1} = v_0 \exp\left(\frac{F_A \lambda \lambda_2 \lambda_3}{2k_B T}\right) \quad (2.5.2)$$

onde v_0 é a freqüência fundamental de salto na teoria de Eyring [35] e o termo exponencial indica a força aplicada $F_A \lambda_2 \lambda_3$ numa molécula à distância $\lambda/2$. Ou seja, a barreira de energia cinética para ultrapassagem diminui de um fator $F_A \lambda \lambda_2 \lambda_3 / 2$, que é equivalente ao trabalho envolvido. Para o movimento ocorrer na direção contrária há um aumento da barreira da mesma quantidade:

$$v_{i-1} = v_0 \exp\left(-\frac{F_A \lambda \lambda_2 \lambda_3}{2k_B T}\right) \quad (2.5.3)$$

A variação da velocidade é então dada por:

$$\Delta v = \lambda(v_{i+1} - v_{i-1}) = \lambda v_0 \left[\exp\left(\frac{F_A \lambda \lambda_2 \lambda_3}{2k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{F_A \lambda \lambda_2 \lambda_3}{2k_B T}\right) \right] \quad (2.5.4)$$

Ou seja, da definição de viscosidade temos:

$$\eta = F_A \lambda_1 \left[\lambda v_0 2 \sinh\left(\frac{F_A \lambda \lambda_2 \lambda_3}{2k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (2.5.5)$$

A teoria do volume livre de Cohen & Turnbull [89, 94] baseia-se nas idéias de Frenkel [51], Eyring [35] e associados. Por exemplo, Williams *et al.* [95] demonstraram para vários sistemas (vidros orgânicos e inorgânicos) que

próximo de T_g a viscosidade segue uma equação empírica devida à Doolittle [96]:

$$\eta = A \exp(mV / V_f) \quad (2.5.6)$$

onde A e m são constantes, V é o volume de uma molécula e V_f o “volume livre”.

Cohen & Turnbull [89] desenvolveram uma relação para o coeficiente de difusão similar à equação de Doolittle, pois difusão e viscosidade estão inversamente relacionados ($D \propto 1/\eta$). Essencialmente, consideraram um sistema de moléculas movendo-se com uma velocidade v a partir da teoria cinética dos gases, mas que ficam confinadas a maior parte do tempo em domínios (*cages*) formados pelos seus vizinhos mais próximos. Ocasionalmente, em virtude de flutuações, um “vazio” (*hole*) se forma no domínio, permitindo um deslocamento significativo da molécula. Este deslocamento somente se transforma em transporte por difusão se outra molécula salta adentro do vazio antes da primeira molécula poder retornar à posição original. Assim, o transporte por difusão se dá por saltos moleculares em espaços livres (vazios) criados devido ao *excesso de volume* presente no líquido. Este salto somente poderá ocorrer se o “vazio” apresentar um volume maior que um valor crítico, V^* , formado pelo remanejamento do *volume livre*, definido como a parte do excesso de volume que pode ser redistribuído sem desperdício de energia. Importante ressaltar que a equação de Doolittle (Eq. 2.5.6), ou ainda a modificada por Cohen & Turnbull, descreve o abrupto aumento da viscosidade em certos líquidos superesfriados. Em suma, a derivação de Turnbull & Cohen [94] baseia-se no tratamento do transporte por difusão como a translação de uma molécula por entre vazios próximos a um domínio, onde a difusão ocorre não como um resultado de um simples processo por ativação, e sim como resultado da *redistribuição* do volume livre no líquido. A transição líquido-vidro poderia ser associada à introdução de um apreciável volume livre no sistema. Ainda, este modelo prevê que qualquer líquido pode ser vitrificado se for possível evitar a cristalização (ocorrências de altas taxas de nucleação e crescimento de cristais) com uma taxa de

resfriamento adequada. Desta forma, T_g poderia ser explicado a partir da dependência do volume livre com a temperatura.

A teoria de Adam & Gibbs [24] baseia-se em métodos de termodinâmica estatística e atribui a dependência dos fenômenos de relaxação estrutural de líquidos superesfriados em função da temperatura à mudança do tamanho de estruturas que se deslocam no fluido viscoso, capazes de transporte cooperativo em diferentes configurações. A energia livre de ativação ΔG requerida na transformação de tais estruturas num arranjo diferente relaciona-se à entropia configuracional ΔS_c da forma:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G}{T\Delta S_c}\right) \quad (2.5.7)$$

Já a relação VFT $\log_{10} \eta = A + B_0/(T - T_0)$, onde A , B_0 e T_0 são constantes, foi proposta independentemente pelos autores que dão nome à relação: Vogel [90] a desenvolveu a partir de investigações da dependência da viscosidade com a temperatura em graxas, Fulcher [91, 92] através de dados de vidros silicatos, e Tammann [93] (junto com Hesse), baseado em experimentos com vidros orgânicos.

Enquanto os modelos acima citados de Eyring, Cohen & Turnbull, e Adam & Gibbs descrevem bem fluidos em altas temperaturas, a relação VFT descreve razoavelmente bem a viscosidade numa *ampla* faixa de temperaturas, caracterizando mudanças de viscosidade de 14 ordens de magnitude com grande acurácia.

Embora os modelos anteriormente citados também englobem a relação VFT em temperaturas próximas de T_g , existem dificuldades no estabelecimento de alguns parâmetros. Kumar [97, 98], por exemplo, aplicou o modelo de Cohen & Turnbull [89, 94] em sistemas silicatos e boratos, obtendo o volume livre e estimando as unidades estruturais dos mesmos. A partir da Eq. 2.5.6 é possível obter um comportamento do tipo VFT:

$$\log \frac{\eta}{\sqrt{T}} = \log A + \frac{mV \log e}{V_f} \quad (2.5.7)$$

onde $V_f = M \left(\frac{1}{d_T} - \frac{1}{d} \right)$, M é o peso molecular, d a densidade em temperatura ambiente e d_T a densidade do líquido superesfriado. No entanto, as análises basearam-se em medidas de densidade em temperaturas próximas do ponto de fusão, não sendo possível descrever o comportamento completo da viscosidade até T_g .

No **CAPÍTULO 4** são demonstradas a *abrangência* da relação VFT em vários sistemas óxidos, além de alguns polímeros. No **CAPÍTULO 5** encontra-se uma análise comparativa da expressão VFT e do modelo de Avramov para a viscosidade.

2.6. POSSÍVEL DESACOPLAMENTO DA RELAÇÃO DE STOKES – EINSTEIN / EYRING

A busca de evidências *experimentais* que suportem ou rejeitem a validade das equações de Stokes-Einstein (SE) / Eyring (E) - que prevêm uma relação entre a difusão e a viscosidade de líquidos - é um dos mais intrigantes problemas em ciência de materiais [6, 7]. Assunto recente em várias revistas de relevo [8 - 10], existem indícios experimentais de um *desacoplamento (breakdown)* entre as relações SE & E em $T_g < T \leq 1,2T_g$ (T_g é a temperatura de transição vítrea) num vidro metálico [11], em materiais orgânicos [12, 13] e em alguns vidros óxidos [99, 100]. No entanto, há dúvidas se tal desacoplamento realmente existe, e se ocorre em T_g [8, 11] ou em temperaturas significativamente mais altas, por volta de $T \approx 1,2T_g$ [20 - 21].

Por exemplo, estudos recentes [8, 11] demonstram que o movimento atômico através de um vidro metálico abaixo de T_g envolve saltos de átomos isolados (*hopping*), enquanto o movimento acima de T_g é mais coletivo (Fig. 2.5.1). No trabalho de Tang *et al.* [11] as taxas de salto atômico (v_s , em s^{-1}) e taxas de salto via difusão ($v_D = D/\lambda^2$, em s^{-1} , onde D é o coeficiente de

autodifusão e λ a distância de salto) do elemento berílio mostraram a mesma dependência para temperaturas abaixo de $T_g = 347 \text{ }^\circ\text{C}$.

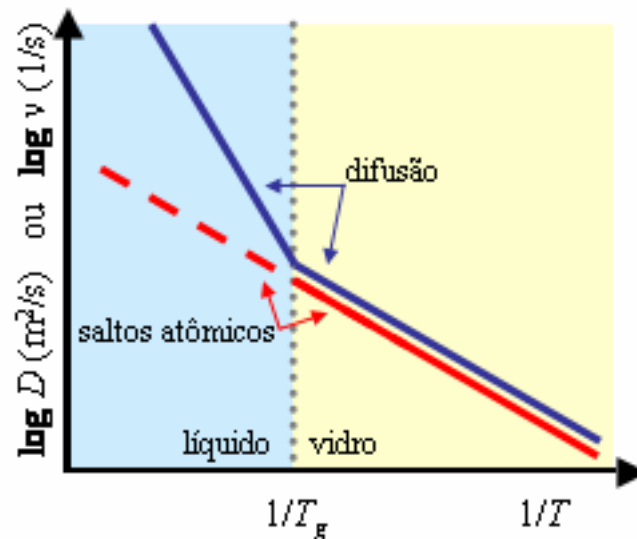


Figura 2.5.1. Esquema da dependência do coeficiente de difusão D e da taxa de saltos atômico ν em função da temperatura acima e abaixo de T_g .

Desta forma concluiu-se que abaixo de T_g a difusão ocorre principalmente por saltos atômicos individuais. Ainda, as medidas de saltos atômicos do Be acima de T_g neste sistema demonstram uma continuidade com as taxas que apresentam abaixo de T_g . No entanto, acima de T_g a taxa de salto do coeficiente de difusão (ν_D , em s^{-1} , ou o coeficiente de difusão D , ver Fig. 2.5.1) aumenta mais rapidamente que a taxa de saltos atômicos (ν_s) do mesmo elemento. Segundo esses autores [11], a diferença se explica pois acima de T_g os átomos de Be se movem via dois processos distintos, onde um deles continua sendo por saltos atômicos, e o outro é *coletivo*. Deste modo, os processos de difusão acima de T_g neste sistema devem-se principalmente a movimentos coletivos dos átomos de Be, que ocorrem em conjunto com um número pequeno de vizinhos mais próximos. Esta mudança também é chamada de *desacoplamento*, mas nesse caso ocorre em T_g , e não em

$T_d \approx 1,2T_g$, o que, segundo os autores, este fenômeno poderia caracterizar apenas um processo de *relaxação*. Ver Fig. 2.5.1 para maiores detalhes.

Foram realizados outros estudos relacionados à existência de *desacoplamento* havendo, entretanto, divergências com relação à temperatura de ocorrência deste. A seguir são discutidos alguns trabalhos.

Certos autores, como Schmelzer *et al.* [20, 21] citam que o fenômeno de desacoplamento ocorre à temperaturas por volta de $T_d \approx 1,2T_g$ e discutem alguns dos efeitos decorrentes nos fenômenos de nucleação, relaxação estrutural e difusão. Existem indícios da ocorrência de desacoplamento em materiais orgânicos, tais como os citados por Rossler [12] (1,3,5 *Tri- α -Naphthyl* benzeno e *o-Terphenyl*). Os resultados foram obtidos a partir de experimentos tais como análise da viscosidade, autodifusão, relaxação dielétrica, espalhamento de luz Rayleigh e NMR, tendo sido obtidos valores de T_d entre $1,20 - 1,28T_g$.

Há também exemplos em vidros óxidos, como o soda-cal-silica (base dos vidros comuns de janelas e garrafas). Yinnon e Cooper [99] demonstraram, pela primeira vez, o comportamento “anômalo” do coeficiente de difusão do oxigênio nesta matriz numa ampla faixa de temperaturas (entre $290 - 670$ °C e $700 - 1085$ °C), porém sem indicação de medidas de T_g nem viscosidade. Nesse intervalo de temperaturas notou-se um decréscimo de *quatro* ordens de grandeza no coeficiente de difusão do oxigênio, indicando um acentuado desvio num intervalo estimado entre $T_d = 615 - 760$ °C. Num trabalho desenvolvido por Nascimento & Zanotto (ainda não publicado), estimou-se que vidros de composições muito próximas à obtida por Yinnon e Cooper possuem $T_g = 535$ °C, aproximadamente. Assim, o “desacoplamento” ocorreria entre $1,10 - 1,28T_g$ respectivamente (tomando a pior e a melhor estimativa do início de T_d) o que já demonstraria um significativo desacoplamento. Cabe ressaltar que tal resultado não corresponde à um eventual erro em T_g , pois seria

referente a um desacoplamento ocorrendo entre 10–28% acima desta temperatura. Isto implicaria num erro de 50–150 °C na medida de T_g , e sabe-se que erros experimentais (por exemplo, utilizando DSC ou DTA) raramente excedem mais de 5–10 °C.

Um outro sistema, cuja composição em peso é $20\text{K}_2\text{O} \cdot 20\text{SrO} \cdot 60\text{SiO}_2$, foi estudado por Varshneya e Cooper [100] (vide revisão em [99]), apresentando dados de autodifusão de todos os elementos constituintes, a saber K, Sr, O e Si. Um *desacoplamento* foi sugerido pelo comportamento “anômalo” da difusão do oxigênio (de forma similar ao caso do vidro soda-cal-sílica), porém não foram evidenciadas a existência de dados sobre viscosidade e T_g para comprovar o fenômeno.

Com relação à difusão e viscosidade em silicatos líquidos, seria esperado que o mecanismo de difusão por fluxo viscoso correspondesse ao coeficiente de difusão do silício, e não do oxigênio, como mostrou Schaeffer [12] para a sílica vítrea. Este autor comparou medidas experimentais de autodifusão do Si com o uso da equação de Stokes-Einstein para a sílica vítrea tipo I (utilizando a única medida de autodifusão de Si feita até agora para este sistema), verificando a validade da equação de Stokes-Einstein. Exemplos dos quatro tipos de sílica podem ser vistos no **ANEXO B**.

Recentemente, Gutzow *et al.* [101] re-deduziram as equações de Stokes-Einstein / Eyring via termodinâmica de processos irreversíveis e previram a não-validade das mesmas (*breakdown*) em temperaturas abaixo de $1,2T_g$, exemplificando o mesmo com o material orgânico o-Terphenyl através de medidas de módulo de elasticidade, difusão e viscosidade. O mesmo material foi analisado por Bartsch *et al.* [13], através da técnica de NMR eco-estimulado (*Stimulated NMR echo*), a partir do qual obteve-se coeficientes de autodifusão do elemento deutério neste mesmo polímero. Os autores compararam os resultados com dados de estudos anteriores de difusão e viscosidade, e verificaram o desacoplamento por volta de $T_d \cong 1,2T_g$. Neste caso o desacoplamento foi atribuído à uma mudança de mecanismo de

transporte no líquido, que deixa de se comportar como fluido newtoniano (*liquid like*) abaixo de T_d e passa a se comportar como sólido (*solid like*), onde a migração das unidades estruturais do fluido viscoso se assemelha mais ao transporte de defeitos em cristais.

Evidências de tal *breakdown* em líquidos superesfriados foram indicados em estudos recentes de dinâmica molecular. Glotzer [102] apresentou resultados preliminares sobre movimentos coletivos (ou cooperativos) de partes de moléculas poliméricas utilizando três diferentes potenciais de Lennard-Jones, e um quarto polímero, de baixo peso molecular. Estas sub-cadeias poliméricas são quase lineares e movem-se coletivamente acima de T_d . Foi notado que o tamanho médio destas unidades elementares *umenta* com o decréscimo da temperatura (à medida que mais se aproximam de T_g).

Binder [103], além de polímeros, também estudou por simulação um modelo bastante realista do SiO_2 vítreo. Como resultado principal, foram observados dois tipos de dinâmica de transporte nos fluidos estudados, onde em $T \leq T_d$ os átomos estão confinados em pequenos domínios (*cages*), enquanto que para $T > T_d$ tais domínios não puderam ser identificados. Além disso, e apenas para o SiO_2 , Binder notou, inesperadamente, que T_d ocorreria acima de T_m (a temperatura de fusão).

Estudos de dinâmica molecular como os de Glotzer [102] e Binder [103] podem auxiliar na compreensão de mecanismos de transporte molecular envolvidos, mas ainda apresentam grandes limitações. Uma delas é não ser capaz de elaborar uma estrutura vítrea sem utilizar taxas de resfriamento muito altas (10^{12} K/s). Outra importante limitação é o pequeno número de átomos utilizado. Por fim, ainda não é possível modelar fluidos com viscosidade na magnitude esperada próxima à transição vítrea (10^{12} Pa·s), sendo necessários computadores mais rápidos, ou ainda algoritmos mais eficientes [103].

Nesta tese espera-se que, se existir o desacoplamento, este deverá ocorrer (em vidros óxidos) em viscosidades entre $10^9 - 10^{12}$ Pa·s, por que estas são em geral as viscosidades correspondentes à valores entre T_g e T_d . Não obstante a existência de controvérsias à respeito de T_d , é preciso notar que os resultados teóricos via simulação computacional são ainda muito diferentes dos experimentais, tanto pela natureza da pesquisa quanto pelos materiais de estudo. Apesar de Binder [103] prever o desacoplamento acima da temperatura de fusão, a proposta de Glotzer [102] de que as unidades estruturais aumentam de tamanho à medida que a temperatura decresce, próxima de T_g , está de acordo com idéias de movimentos coletivos via fluxo viscoso (ver modelo de viscosidade de Eyring [35] e teoria do volume livre de Cohen & Turnbull [89]). Contudo, estes resultados são contrários ao citado anteriormente em vidros metálicos [8]. Tang *et al.* [11] verificaram que o movimento é nitidamente coletivo acima de T_g , e individual abaixo da mesma.

Recentemente Nascimento *et al.* (APÊNDICE C) estudaram outro importante silicato (diopsídeo, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), e foi notada uma concordância considerável entre viscosidade e coeficientes de autodifusão / interdifusão do silício e oxigênio. Porém não foi possível verificar o desacoplamento até $1,1T_g$.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas brevemente a metodologia empregada aos dados coletados, a partir de algumas características dos sistemas vítreos utilizados. Também encontram-se apresentadas uma breve descrição dos equipamentos e das técnicas empregadas, além do detalhamento de experiências selecionadas para alcançar os objetivos deste trabalho.

3.1 SISTEMAS VÍTREOS E SELEÇÃO DE DADOS

Os materiais analisados foram vidros à base de óxidos (silicatos e boratos), além do dióxido de germânio e três polímeros de cadeias aromáticas. Alguns destes foram produzidos no próprio LaMaV (Laboratório de Materiais Vítreos – DEMa – UFSCar), a partir da mistura apropriada de pós de pureza analítica (P.A.), e provenientes da fusão em cadinhos de platina. Resultados de outros autores utilizados nesta tese também envolveram tipos similares de produção e métodos (detalhes citados nos capítulos seguintes).

Como metodologia geral, os dados utilizados provenientes de outros autores foram obtidos via extensa pesquisa bibliográfica, principalmente a partir do uso das bases de dados Sciglass[®] 3.5 [16] e Interglad[®] 5 [17], que são indicadas com (*) nas referências bibliográficas ao final desta tese.

A análise dos dados envolveu ainda cálculos como a busca da relação da viscosidade de Vogel-Fulcher-Tammann ou dos mecanismos de crescimento a partir das taxas de crescimento de cristais em função da temperatura. Para tanto foi extensivamente utilizado o software Origin[®] 7.0 e o algoritmo não-linear de Levenberg-Marquardt (contido no software), que busca minimizar automaticamente o fator de χ -quadrado (ou o fator de correlação R^2) a partir de interações sucessivas. Foram realizadas análises criteriosas e comparativas dos dados de diversos autores, desprezando aqueles que efetivamente discordaram do comportamento geral obtido via cálculos matemáticos (vários exemplos podem ser vislumbrados no **CAPÍTULO 4**).

Por brevidade, como ilustração das técnicas utilizadas são apresentados alguns resultados obtidos no sistema diopsídeo.

3.2 ANÁLISE QUÍMICA

Foram realizadas análises químicas no CCDM da UFSCar através da técnica de espectroscopia de chama, após separação química dos resíduos sólidos (sílica no caso de silicatos). Como exemplo, o vidro de diopsídeo utilizado procedeu da fusão de cristais da Mineração São Judas (<http://www.saojudas.com.br>, acesso em janeiro 2001), e a análise química encontra-se na Tab. 3.1.1.

Tabela 3.1.1. Composição química do vidro de diopsídeo a partir de cristal natural. (*) Valor inclui impurezas insolúveis, tais como ferro e alumina.

	Nominal (% peso)	Experimental (% peso)
SiO ₂	55,5	60,41*
CaO	25,9	22,04
MgO	18,6	17,88

3.3 EQUIPAMENTOS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Alguns materiais foram fundidos em fornos CM Bloomfied e Deltech, com resistências de SuperKanthal, com temperaturas de máxima operação por volta de 1650 °C.

As amostras foram tratadas termicamente em fornos elétricos tubulares verticais de Kanthal A1 revestidos de alumina com controladores Flyever e termopares cromel-alumel calibrados. A estabilidade é da ordem de ± 1 °C.

Os cortes foram realizados em cortadeiras Buehler Isomet *low speed saw* e Isomet 5000. Polimentos de grau ótico foram realizados em politrizes da Montasupal, modelo 110, Mille e Arotec/Aropol *E*. No polimento mecânico foram utilizados pós de carbetto de silício de granulações entre 120–1200, e óxido de cério para acabamento. Como agente lubrificante foi utilizada água. No entanto os melhores resultados (os que forneciam pouca nucleação superficial) surgiram do polimento à fogo, em geral obtidos sob temperaturas de 1500 °C por cinco minutos em cadinhos de platina.

Foram utilizados uma lupa Leica MZ7₅ [104] e microscópios óticos com luz polarizada transmitida e refletida NEOPHOT 30 [105], da Carl Zeiss/Jena, Zeiss Axioskop e Leica DMRX, todos com câmara CCD e placa de captura de imagens. Também foi utilizado o software analisador de imagens KS200 [106] da Carl Zeiss para medição dos tamanhos dos cristais, onde as imagens foram calibradas com um padrão 1 mm/100. Acoplada ao microscópio Leica foi montado um *hot stage* da Linkam TS 1500 com controlador de temperatura TMS 93/1500 e sistema de refrigeração integrados, para medidas de crescimento de cristais *in situ*. Na microscopia de força atômica foi utilizado o equipamento Digital Instruments / VEECO [107], e o analisador de imagens da mesma empresa, ambos pertencentes ao DEMa, sob cuidados do Prof. Dr. Pedro Íris Paulin Filho.

Para verificação do estado amorfo foi utilizado um difratômetro Siemens D 5000, com anodo fixo e radiação Cu – K α . Análises térmicas envolveram o uso de DSC da marca Netzsch 404 e controlador Netzsch JASC 414B em cadinhos de platina sob atmosfera ambiente com taxa de aquecimento entre 10 – 20 °C/min. Também foram utilizados um viscosímetro de rotação (Brookfield Theta) para medidas entre $10^{-1} < \eta < 10^4$ Pa·s e um de outro de penetração, para medidas entre $10^5 < \eta < 10^9$ Pa·s.

3.4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.4.1 MICROSCOPIA ÓTICA

Esta técnica é utilizada para estudar os fatores que influenciam a cristalização, e para medir o tamanho e o número de cristais (por unidade de área). Quando não se medem cristais individuais, geralmente se mede a espessura da camada cristalizada.

A maioria dos materiais estudados nucleia heterogeneamente. Embora a nucleação superficial seja ainda pouco compreendida, é muito importante no desenvolvimento de vitrocerâmicas monolíticas ou sinterizadas. Busca-se compreender a natureza dos sítios ativos da nucleação superficial, a formação

de textura e obter cristais milimétricos em vidros cristalizados superficialmente, conforme esquematizado na Fig. 3.4.1.

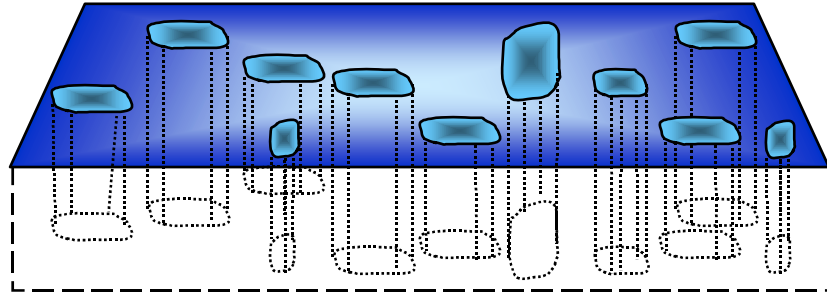


Figura 3.4.1. Esquema da cristalização superficial de vidros.

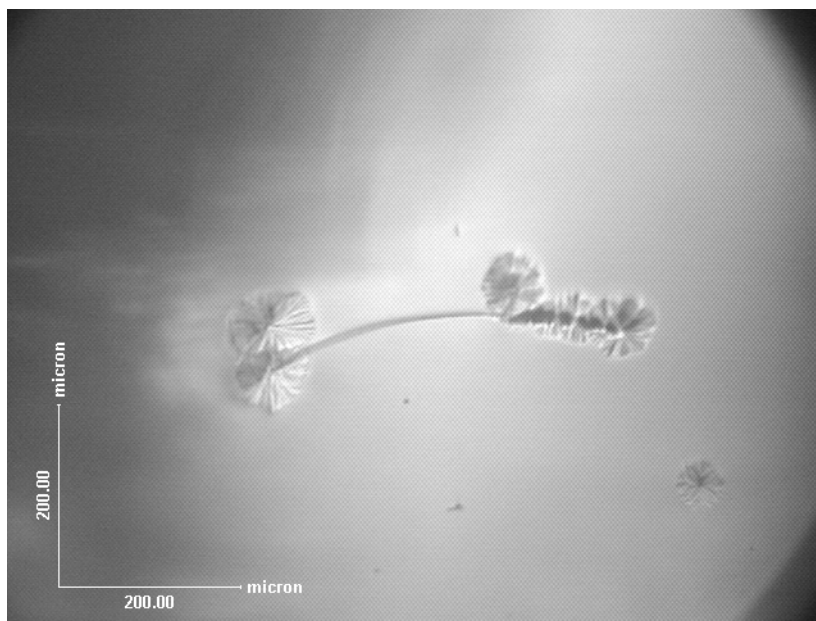
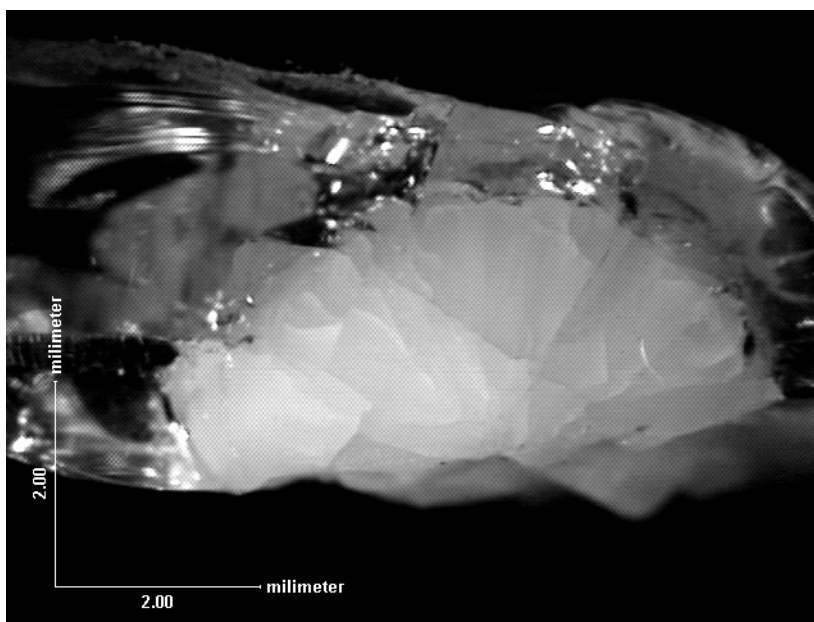


Figura 3.4.2. Superfície do vidro de diopsídeo polida a fogo tratada a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 min e riscada, mostrando o surgimento de cristais ao redor (aumento $200\times$).

Desde a década de 1990 três áreas de interesse em pesquisa tem sido investigadas sistematicamente sob o tema da *Cristalização Superficial*: Zanotto e Basso [108] e Zanotto [109] detectaram que um pequeno número de partículas de poeira de diferentes refratários atuam como agentes nucleantes.

Müller [110] sistematicamente reproduziu experimentos obtendo densidades ou sítios de $10^7 / \text{cm}^2$ a partir de várias superfícies. Por fim, Fokin *et al.* [111] mostraram que aspectos cinéticos da nucleação superficial podem ser derivados a partir da distribuição de tamanhos de cristais.

Hoje, estes dois efeitos, “*partículas de poeira*” e “*bordas e extremidades nítidas*” devidos à deformação elástica explicam razoavelmente bem alguns fenômenos da nucleação superficial, e onde se pode visualizar um exemplo na [Fig. 3.4.2](#). Nesta encontra-se a imagem de cristais de diopsídeo crescendo em volta de um risco realizado na superfície polida a fogo do vidro utilizando a ponta de um termopar cromel-alumel. Os pontos menores são pequenas bolhas que se encontram ao fundo do porta-amostras.



[Figura 3.4.3](#). Cristal macroscópico de diopsídeo nucleado na superfície. Aumento de $1,6\times$.

Nesta tese conseguiu-se obter facilmente cristais por volta de 1 mm, e o maior apresentando 5,5 mm de diâmetro no caso do diopsídeo em superfícies polidas à fogo (ver [Fig. 3.4.3](#)). Há dúvidas se os cristais resultantes são monocristais, porém a possibilidade de obter cristais de tamanhos

macroscópicos ou ainda vitrocerâmicas texturizadas podem indicar uma promissora perspectiva tecnológica [112].

Devido à grande diferença entre densidades da fase cristalina e amorfa (diferença de $\approx 18\%$, onde $d_{\text{vidro}} = 2,85 \text{ g/cm}^3$ e $d_{\text{cristal}} \approx 3,36 \text{ g/cm}^3$) uma das maiores registradas em sistemas à base de silicatos), o cristal de diopsídeo geralmente rompe-se do meio vítreo, provocando enormes trincas. A Fig. 3.4.3 mostra o maior cristal de diopsídeo obtido naturalmente por tratamento térmico (ou seja, sem inserção de agentes nucleantes) a partir dum vidro. Este material foi obtido por fusão à 1500°C a partir de $0,5 \text{ kg}$ de fundente em cadinho de platina no BAM (Instituto de Pesquisas e Testes em Materiais), Berlim, Alemanha, em dezembro de 2003, durante um estágio do autor desta tese no Grupo de Vidros e Vitrocerâmicas, sob supervisão do Prof. Ralf Müller e do Dr. Stefan Reinsch. São visíveis as trincas ao redor do cristal, que provavelmente cresce na direção do seu maior eixo, \bar{c} .

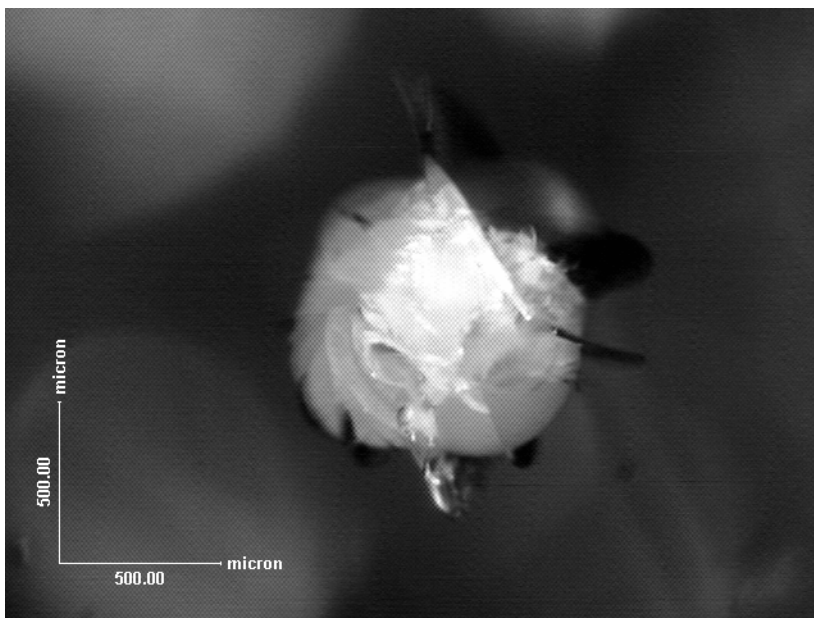


Figura 3.4.4. Cristal macroscópico de diopsídeo nucleado no volume, e a presença de trincas ao redor. Aumento de $5\times$.

Além do macrocristal obtido na superfície, um outro também nucleou no volume, na mesma amostra. A Fig. 3.4.4 mostra o perfil deste cristal, de aproximadamente $0,5 \text{ mm}$ de diâmetro, junto com a presença de trincas.

As medições por microscopia ótica serviram para medir os comprimentos dos cristais em função do tempo de tratamento térmico (um exemplo será dado no próximo sub-ítem). As análises foram efetuadas a partir do software KS200 [106], e utilizando referências específicas sobre microscopia ótica [113 - 116]. Todas as medidas mostraram um comportamento linear do comprimento dos cristais em função do tempo, mesmo as dos cristais que apresentaram as maiores taxas de crescimento, como por exemplo para o sistema diborato de lítio, medidas estas realizadas por Herron & Bergeron [86].

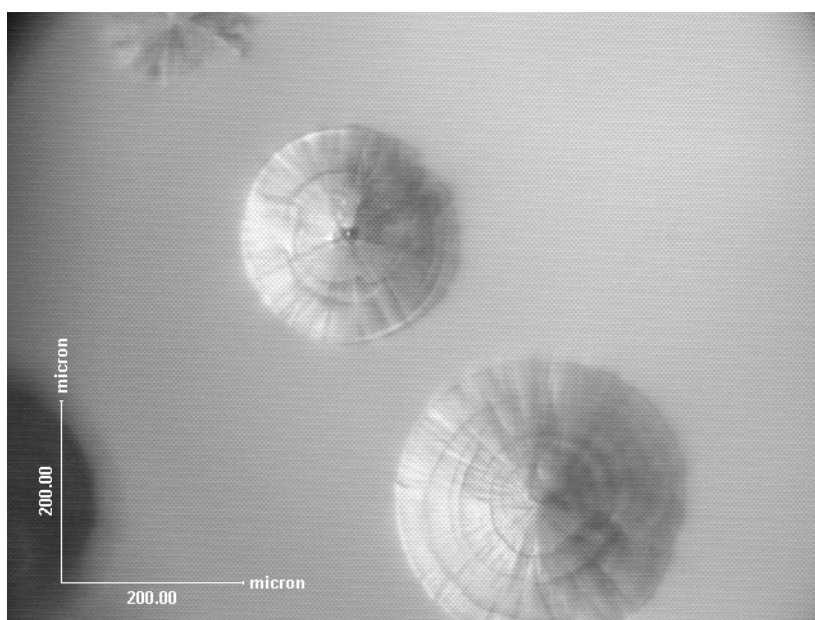


Figura 3.4.5. Microscopia ótica do diopsídeo à 910 °C por 1:30 h , revelando discordâncias em espiral e algumas trincas. Aumento de 200 \times .

No caso do diopsídeo alguns dos cristais demonstraram nítidos defeitos de discordâncias em espiral (conforme Fig. 3.4.5, superfície polida a fogo), sendo indicativo do mecanismo de crescimento neste material. Inclusive as trincas em geral partem das linhas de discordância. As análises teóricas a partir dos dados de taxa de crescimento apresentadas nos capítulos seguintes confirmam este mecanismo.

3.4.2 MICROSCOPIA ÓTICA & *HOT STAGE*

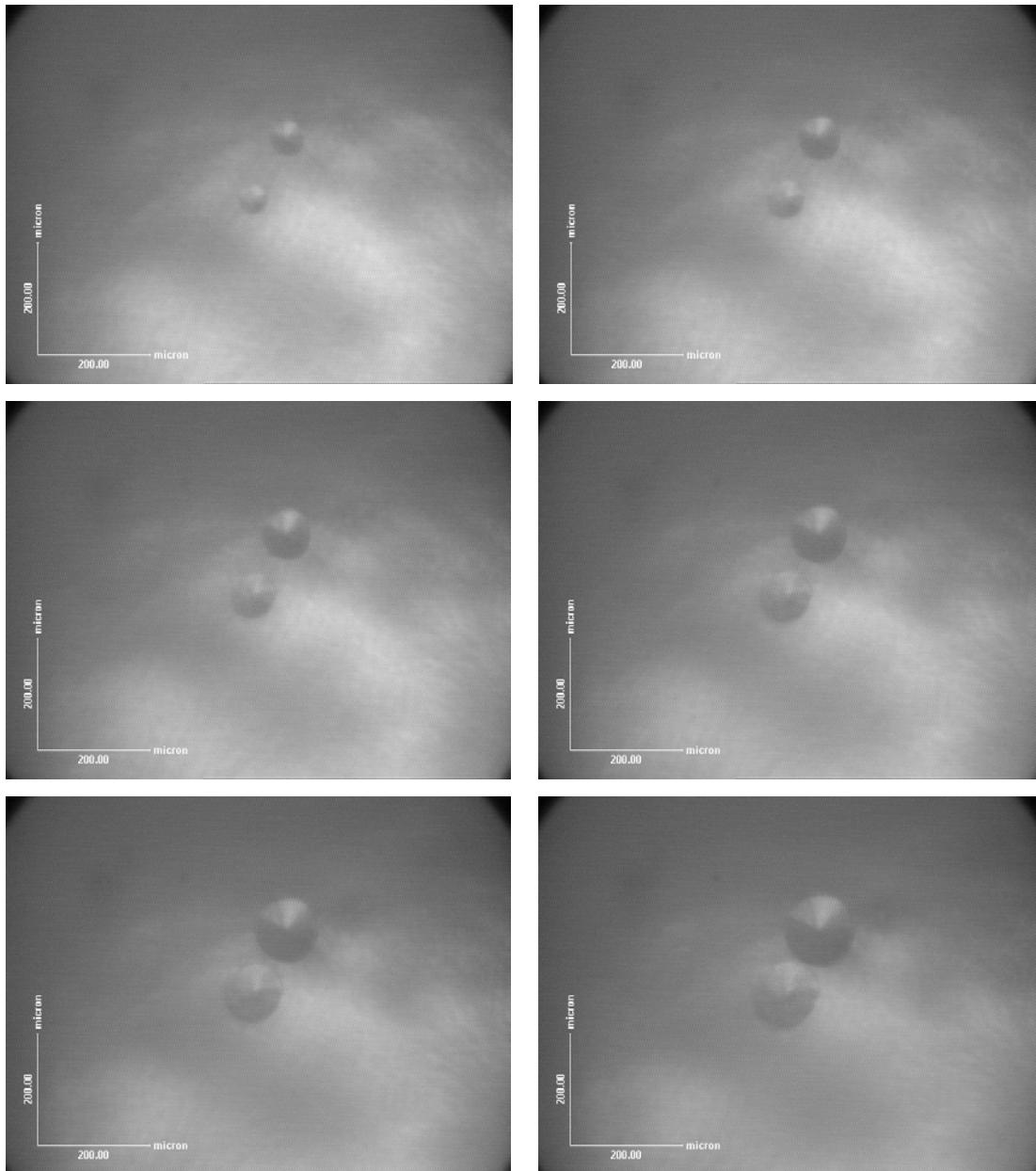


Figura 3.4.6. Seqüência de imagens de crescimento *in situ* de cristais de diopsídeo em intervalos de 30s a partir de 2 min de observação, utilizando um *hot stage* acoplado a um microscópio.

As medidas de microscopia via *hot stage* foram úteis no estudo da cinética perto do máximo da curva de crescimento. As medidas dos tamanhos dos cristais levaram em conta somente os eixos maiores, e foram registrados

apenas os maiores valores, com respectivas incertezas. A superfície utilizada foi a de polimento a fogo. A seqüência de imagens da Fig. 3.4.6 mostra a evolução do crescimento de cristais utilizando o *hot stage* numa amostra de diopsídeo com dois cristais em crescimento à temperatura de 950 °C.

A Fig. 3.4.7 mostra o incremento do diâmetro de ambos cristais apresentados na Fig. 3.4.6 em função do tempo, e as respectivas inclinações, que indicam a taxa de crescimento u dos mesmos. De acordo com Herron & Bergeron [86], a variação linear do diâmetro em função do tempo numa temperatura fixa indica que não há trocas de calor significativamente mensuráveis entre o cristal e o líquido superesfriado. Conforme esperado, as taxas de crescimento de ambos cristais da Fig. 3.4.7 encontram-se dentro da margem de erro das respectivas incertezas.

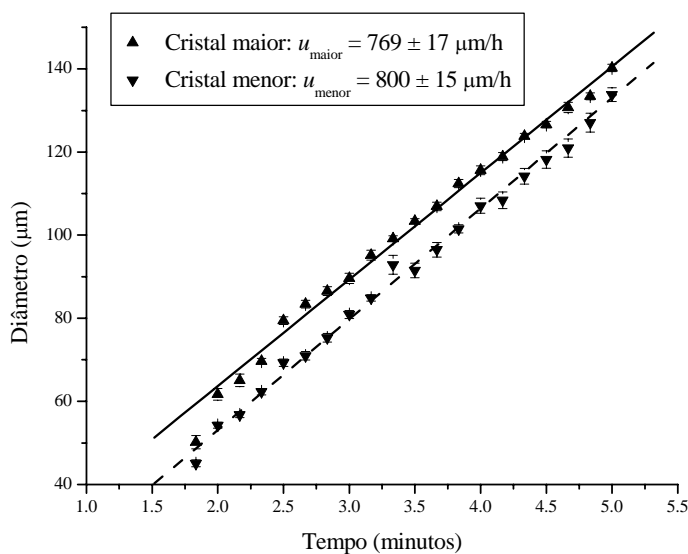


Figura 3.4.7. Taxas de crescimento u dos cristais de diopsídeo apresentados na Fig. 3.4.6.

3.4.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Foram realizados estudos de microscopia de força atômica na superfície polida com óxido de cério no diopsídeo. Sob estas condições os cristais crescem em formato retangular, conforme as Figs. 3.4.8–10, comprovando os

resultados já apresentados por Zanotto [117] sob mesmas condições de preparo da superfície.

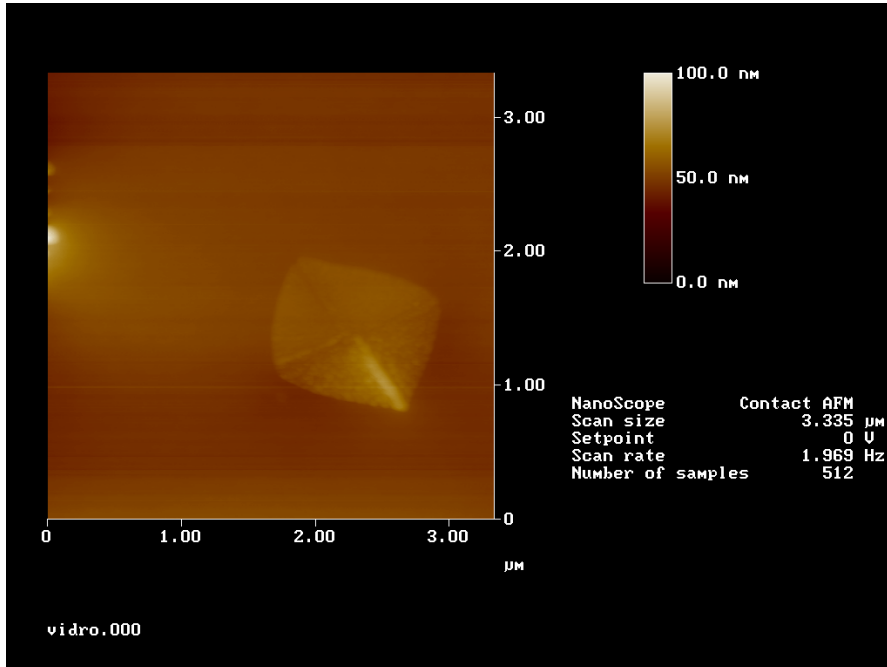


Figura 3.4.8. Micrografia de força atômica de vidro de diopsídeo polido com óxido de cério.

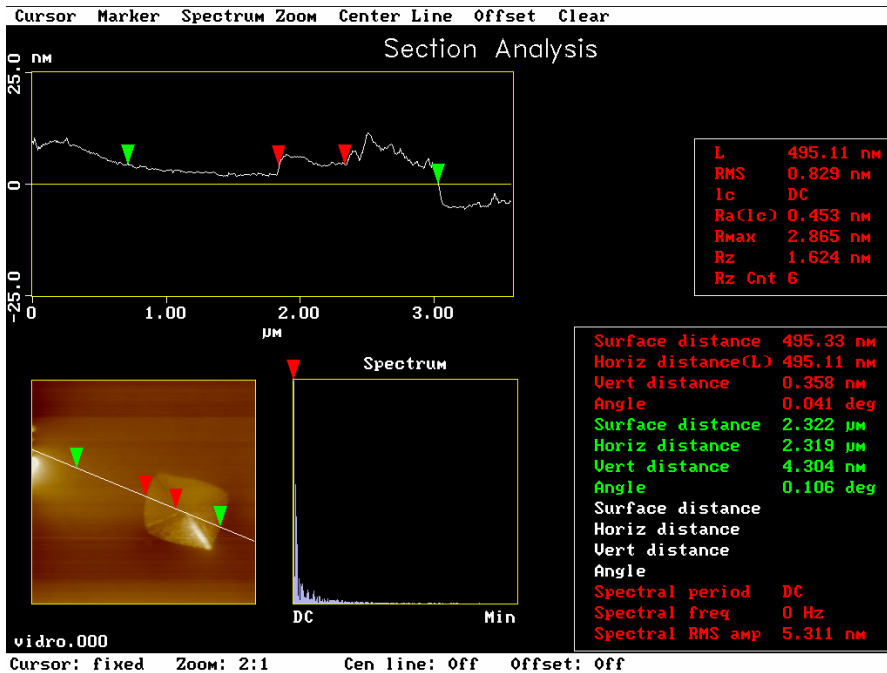


Figura 3.4.9. Micrografia de força atômica de vidro de diopsídeo polido com óxido de cério. Análise do perfil e medida do tamanho do cristal.

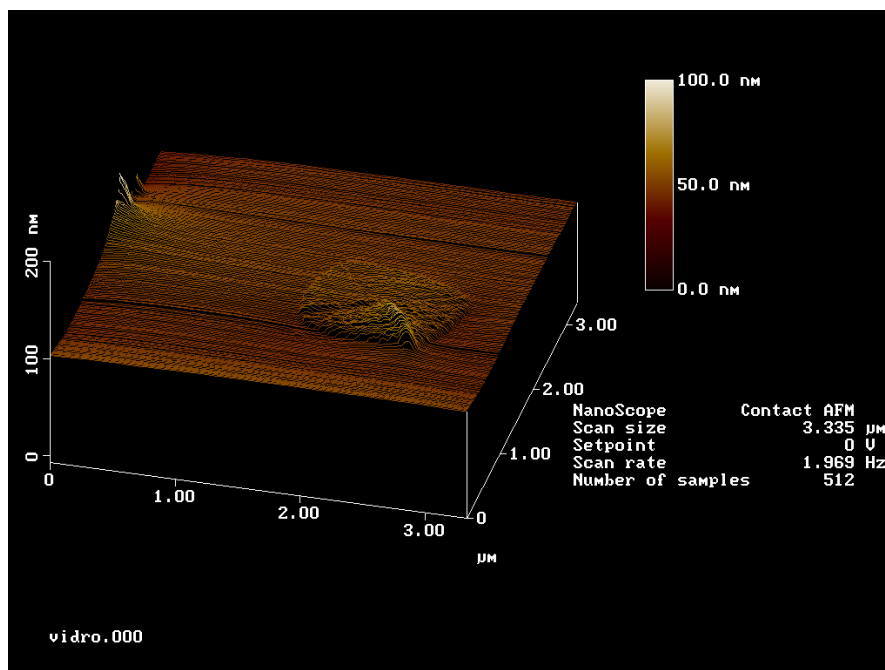


Figura 3.4.10. Micrografia de força atômica em vidro de diopsídeo polido com óxido de cério. Imagem tridimensional de um cristal.

A Fig. 3.4.8 mostra o aspecto geral de um cristal de diopsídeo de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ de comprimento obtido por microscopia de força atômica. A Fig. 3.4.9 mostra o mesmo cristal em perfil, com altura relativa de aproximadamente $0,004\ \mu\text{m}$. A Fig. 3.4.10 mostra uma imagem tridimensional e uma nítida linha de discordância.

Um fenômeno ainda sem explicação é a obtenção de diferentes morfologias (circulares e retangulares) obtidas sob diferentes tratamentos de superfície (polimento a fogo e mecânico, respectivamente) para o diopsídeo. No **CAPÍTULO 7** são feitas sugestões para dar continuidade a esta pesquisa.

Um manual de introdução à técnica de microscopia de força atômica foi elaborado por Howland & Benatak [118] e pode ser obtido via Internet (<http://www.veeco.com>, acesso em junho 2002).

3.4.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Esta técnica permite basicamente identificar fases presentes. A estrutura cristalina do diopsídeo corresponde ao sistema monoclinico. As condições de operação foram uso de tensão à $40\ \text{kV}$ e corrente de $40\ \text{mA}$, com velocidade

de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$, entre $10 < 2\theta < 90^\circ$. Uma excelente referência de introdução foi preparada por Warren [119].

O material cristalino proveniente da Mineração São Judas, única no Brasil a explorar este minério, mostrou linhas de difração correspondentes ao diopsídeo - arquivo JCPD 75–1092 (*), conforme a Fig. 3.4.8.

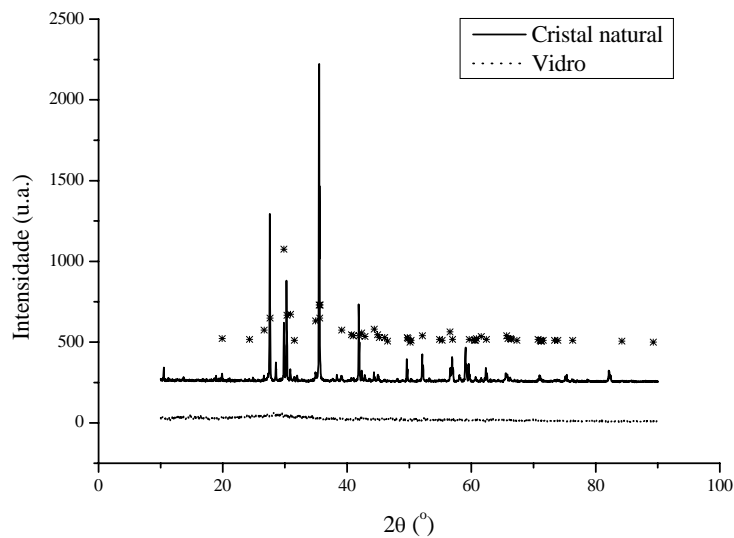


Figura 3.4.11. Difratogramas de raios X em diopsídeos cristalino e vítreo em unidades arbitrárias. Os pontos marcados com (*) correspondem aos dados do cartão JCPD 75–1092.

3.4.5 VISCOSIDADE

As medidas de viscosidade em função da temperatura serviram aos modelos de crescimento de cristais como medida do coeficiente de difusão efetivo das unidades estruturais do fluido viscoso, conforme apresentado no **CAPÍTULO 2**. Para viscosidade em altas temperaturas foi utilizado um viscosímetro rotatório Brookfield Theta (até 1600°C) com cilindro e cadinho de platina. Um outro viscosímetro de baixas temperaturas (até 800°C) foi montado pelo Prof. Dr. Oscar Peitl e baseia-se na técnica da indentação (penetração) de uma sonda na superfície lisa de um cilindro vítreo de

dimensões $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de superfície. Várias curvas de viscosidade são apresentadas em detalhe no item 4.1 em 38 sistemas vítreos, incluindo de três polímeros, onde foram utilizadas diversas técnicas de medidas.

3.4.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) serviu para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), e também alguns outros parâmetros termodinâmicos, como temperaturas de cristalização (T_c) e fusão (T_m) de alguns vidros, por exemplo. Ensaio a partir de pós e de peças monolíticas foram realizados, com massas entre 30–40 mg. No caso particular do dióxido de silício é mostrado um termograma de uma peça monolítica (23 mg) na Fig. 3.4.12 após correção da linha base. Um bom guia de introdução à técnica foi elaborado por Höhne *et al.* [120].

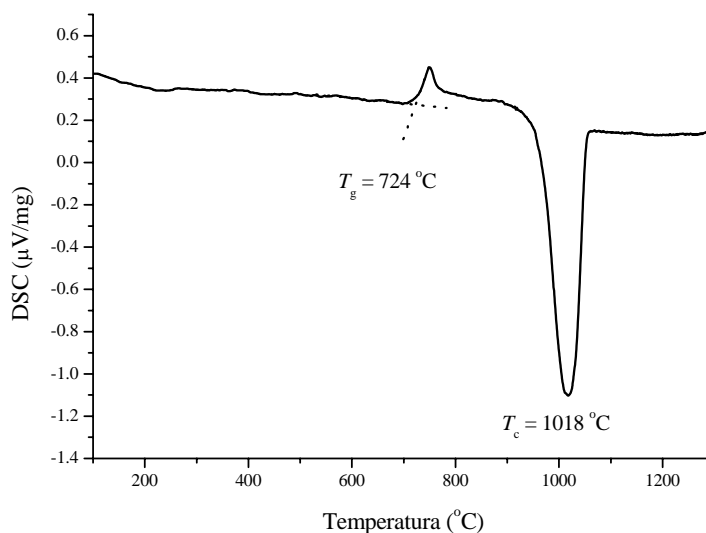


Figura 3.4.12. Termograma de uma amostra vítrea de dióxido de silício aquecida à taxa de 20 °C/min .

4 RESULTADOS

Neste capítulo apresentamos alguns resultados inéditos para vários sistemas vítreos relacionados: *i*) à viscosidade; *ii*) aos mecanismos de crescimento de cristais numa ampla faixa de temperaturas; *iii*) à comparação entre coeficientes de difusão de vários elementos; *iv*) aos coeficientes de difusão efetivos para crescimento de cristais; *v*) à uma discussão sobre a validade da Equação de Stokes-Einstein / Eyring.

Ao longo das discussões e resultados preliminares, novas hipóteses surgiram, relacionadas à aplicação de dados de crescimento de cristais para entender a teoria de nucleação clássica (CNT – *Classical Nucleation Theory*) em alguns sistemas inspirados no trabalho de Shneidman & Uhlmann [121]. Foi também obtido um resultado geral envolvendo o valor da máxima taxa de crescimento de cristais u_{\max} e a temperatura de transição vítrea reduzida, inspirado nos trabalhos de Fokin *et al.* [122], Zanotto & Fokin [123] e Deubener [124, 125]. A seguir encontram-se relatados resultados originais obtidos para os vários sistemas vítreos.

4.1. VISCOSIDADE

O conhecimento do comportamento viscoso de líquidos é uma das informações mais necessárias para a compreensão de fenômenos geológicos, físicos e químicos, tais como cristalização, formação de vidros, fluidez de líquidos e o próprio magma [126, 127]. As análises do comportamento da viscosidade apresentadas aqui são, em sua maioria, resultados inéditos. Utilizou-se a relação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) no ajuste da viscosidade verificando-se a abrangência desta numa ampla faixa de temperaturas. Poderia ter-se utilizada uma outra relação, como a de Avramov [128, 129], no entanto escolheu-se o mais comumente utilizado na análise dos sistemas vítreos. Uma discussão geral sobre modelos de viscosidade é apresentada no **CAPÍTULO 5**.

Os valores de viscosidade apresentados encontram-se nas unidades $\text{Pa} \cdot \text{s}$ e a temperatura em K. Alguns valores de viscosidade são aproximações

via definição da temperatura de transição vítrea: $\eta(T_g) = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, e serão indicados quando ocorrerem. A seguir serão especificados os diferentes sistemas estudados.

4.1.1 SILICATOS

Fulcher [91, 92] foi o primeiro a aplicar o estudo da variação da viscosidade de silicatos numa ampla faixa de temperaturas, e, de acordo com Gutzow [3], realizou uma análise independente dos trabalhos de Vogel [90] e Tammann & Hesse [93]. Fulcher observou o comportamento entre 500-1400 °C de vidros dos sistemas $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$ e realizou substituições de CaO, MgO e Al_2O_3 ao Na_2O . Ele também analisou o sistema $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$, e substituiu SiO_2 por B_2O_3 , verificando que, dentre as seguintes equações:

$$\log_{10} \eta = -A - B_0 / T + T_0 / T^2$$

$$\log_{10} \eta = A + B_0 T + T_0 / T^2$$

$$\log_{10} \eta = A + B_0 \log_{10} T + T_0 / T^2 \quad (4.1.1)$$

$$\log_{10} \eta = A + B_0 / (T - T_0)^2$$

$$\log_{10} \eta = A + B_0 / (T - T_0)$$

foi a *última* que descreveu melhor os dados de viscosidade numa ampla faixa de temperaturas para todos os sistemas. O autor notou ainda que o parâmetro A geralmente é negativo, B_0 é da ordem de mil e T_0 é uma temperatura da ordem do valor de T_g . No **CAPÍTULO 5** a seguir estão apresentados a distribuição de freqüência dos parâmetros A , B_0 e T_0 a partir dos ajustes das curvas $\eta(T)$ apresentados neste item.

Os ajustes VFT foram realizados utilizando o software Origin® 7.0, que utiliza o algoritmo não-linear de Levenberg-Marquardt. Os parâmetros

ajustados foram A , B_0 e T_0 . Já na relação arrheniana foram considerados apenas dois parâmetros livres (A' e B').

Fisicamente, de acordo com Cranmer & Uhlmann [127], a dependência arrheniana da viscosidade com a temperatura parece estar associada ao movimento aleatório de redes tetraédricas, ou ainda, o processo de fluidez pode envolver quebras e reuniões das *unidades estruturais* presentes nestes sistemas, como Si–O ou Al–O. Ao contrário, a fluidez de sistemas não-arrhenianos certamente envolve movimentos *cooperativos*.

SiO₂

A sílica vítrea é um material de importante interesse geológico / tecnológico, e é definida a partir de quatro tipos básicos, que correspondem ao método de produção e conteúdo / tipo de impurezas, incluindo água (ver detalhes no **ANEXO B** sobre artigo a ser publicado). Coletando e combinando os quatro tipos de sílica, pode-se verificar um acordo razoável de $\eta(T)$ em pelo menos três dos quatro tipos de sílica dentre vários conjuntos de dados com a relação arrheniana $\log_{10} \eta = A' + B'/T$, sendo A' e B' constantes para cada um dos tipos de sílica. A viscosidade apresentou enorme influência em relação aos procedimentos de fabricação, impurezas e teor de água. Houve uma forte correlação entre variações de conjuntos arrhenianos de viscosidade com variações de conjuntos de dados de taxas de crescimento de cristais num mesmo tipo de sílica, ou seja, houve uma correspondência na variação de duas ordens de magnitude entre dois conjuntos arrhenianos de dados de viscosidade com outra variação de também duas ordens de magnitude entre conjuntos de dados de taxas de crescimento.

Li₂O·SiO₂

Neste sistema os dados de alta viscosidade foram estimados a partir de $T_g \approx 440$ °C, o que implica em grande incerteza (Fig. 4.1.1). Araújo *et al.* [130] mediram a viscosidade à 650 °C resultando em 100 P, além de medirem T_g

por DTA. Bockris *et al.* [131] realizaram medidas utilizando um viscosímetro rotatório com cadinho e cilindro de Mo, além de obter $T_m = 1200$ °C. Mizoguchi *et al.* [132] e Yamane *et al.* [133] utilizaram cadinhos e cilindros de platina com o mesmo método. E Tatsumisago *et al.* [134] mediram T_g via DSC.

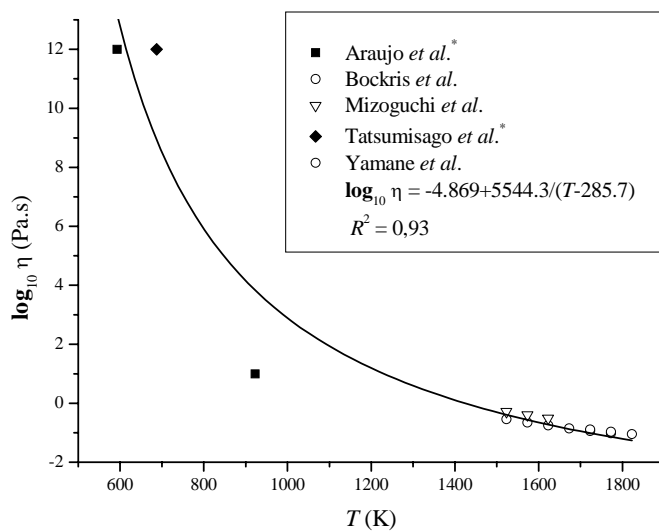


Figura 4.1.1. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ [130 - 134].

A medida de Araújo *et al.* [130] em baixa temperatura está em claro desacordo com as demais. No entanto, foram inseridos todos os dados de forma a se obter um ajuste estatisticamente razoável.

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

Medidas de viscosidade de 12 diferentes autores foram encontradas na literatura (ver ANEXO A), mostrando pelo menos três diferentes regimes para viscosidades: *baixa*, correspondendo aos trabalhos de Matusita & Tashiro [135], *média*, Zanotto [43], e *alta*, Joseph [136], mais Izumitami & Moriya [137]. Os regimes de viscosidade *baixa* e *média* já haviam sido identificados por Burgner & Weinberg [74]. Apesar dos efeitos de impureza bem como teor de água (também observados na taxa de crescimento de cristais, ver item 4.2),

foram escolhidos como o comportamento real da viscosidade deste sistema os valores *médios*, que englobam as medidas de Zanotto [43], mostrando uma boa coincidência com medidas de outros autores. Os valores de $T_g = 454 \text{ }^\circ\text{C}$ [43] e $T_m = 1036 \text{ }^\circ\text{C}$ [138] são bem definidos.

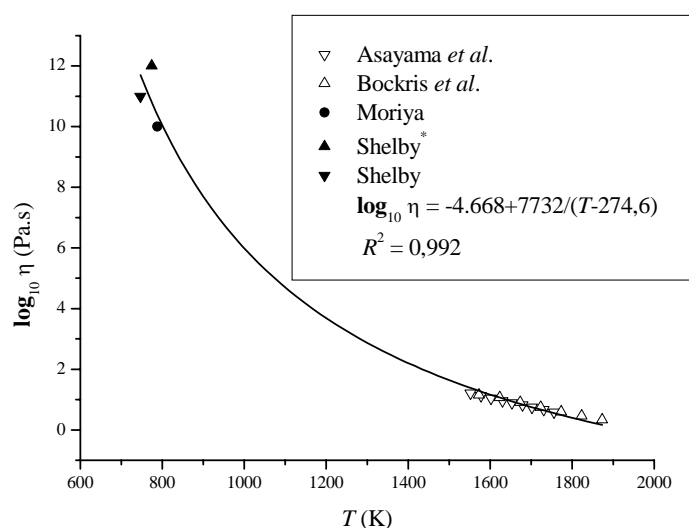
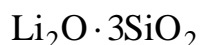


Figura 4.1.2. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ [131, 139 - 141].

Existem dados experimentais em altas viscosidades neste sistema, revelando uma boa concordância (Fig. 4.1.2). O dado de Shelby (*) [141] para viscosidade corresponde ao valor de $T_g = 457 \text{ }^\circ\text{C}$, e $T_m = 1290 \text{ }^\circ\text{C}$ [131].

As medidas de Asayama *et al.* [139] foram realizadas em cadinhos de platina pela técnica do cilindro rotatório. Já Bockris *et al.* [131] utilizaram a mesma técnica em cadinho e cilindro de molibdênio. Moriya [140] utilizou a técnica de alongação de fibra. Shelby [142] mediu viscosidade (*beam-bending*) duas vezes neste sistema.

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$

Para o tetrasilicato de lítio apenas dois autores investigaram a viscosidade. Afortunadamente, as medidas cobrem um grande intervalo de temperatura (Fig. 4.1.3). Bockris *et al.* [131] realizaram medidas utilizando um viscosímetro rotatório com cadinho e cilindro de Mo. Já Nemilov [143] utilizou o método de penetração, fundindo o material em cadinho de sílica à 1550 °C. Para este sistema o valor da transição vítrea medido é $T_g = 466$ °C [144] e $T_m = 1370$ °C [131].

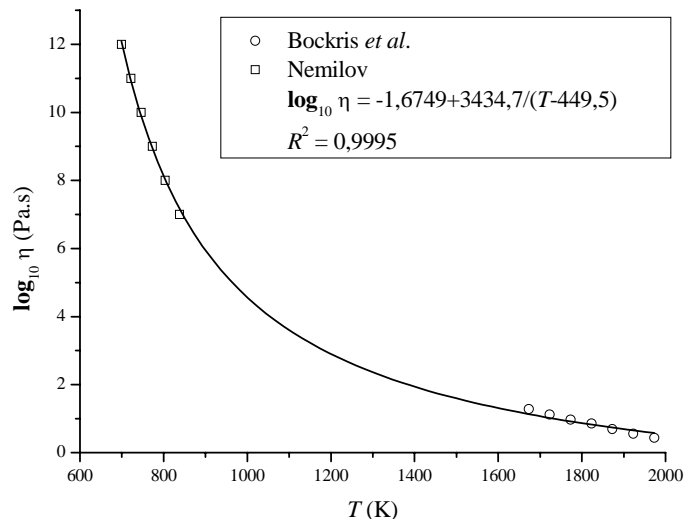


Figura 4.1.3. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ [131, 143].

 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

O dissilicato de sódio é o vidro que apresenta o maior número de estudos de viscosidade, com 34 trabalhos (Fig. 4.1.4), considerando várias técnicas de medida e condições experimentais. Surpreende o razoável acordo a partir de número tão grande de pesquisadores, e possivelmente, de impurezas. Uma explicação seria o alto grau de despolimerização deste sistema, ou seja, a adição de impurezas não afetaria tanto a medida de viscosidade.

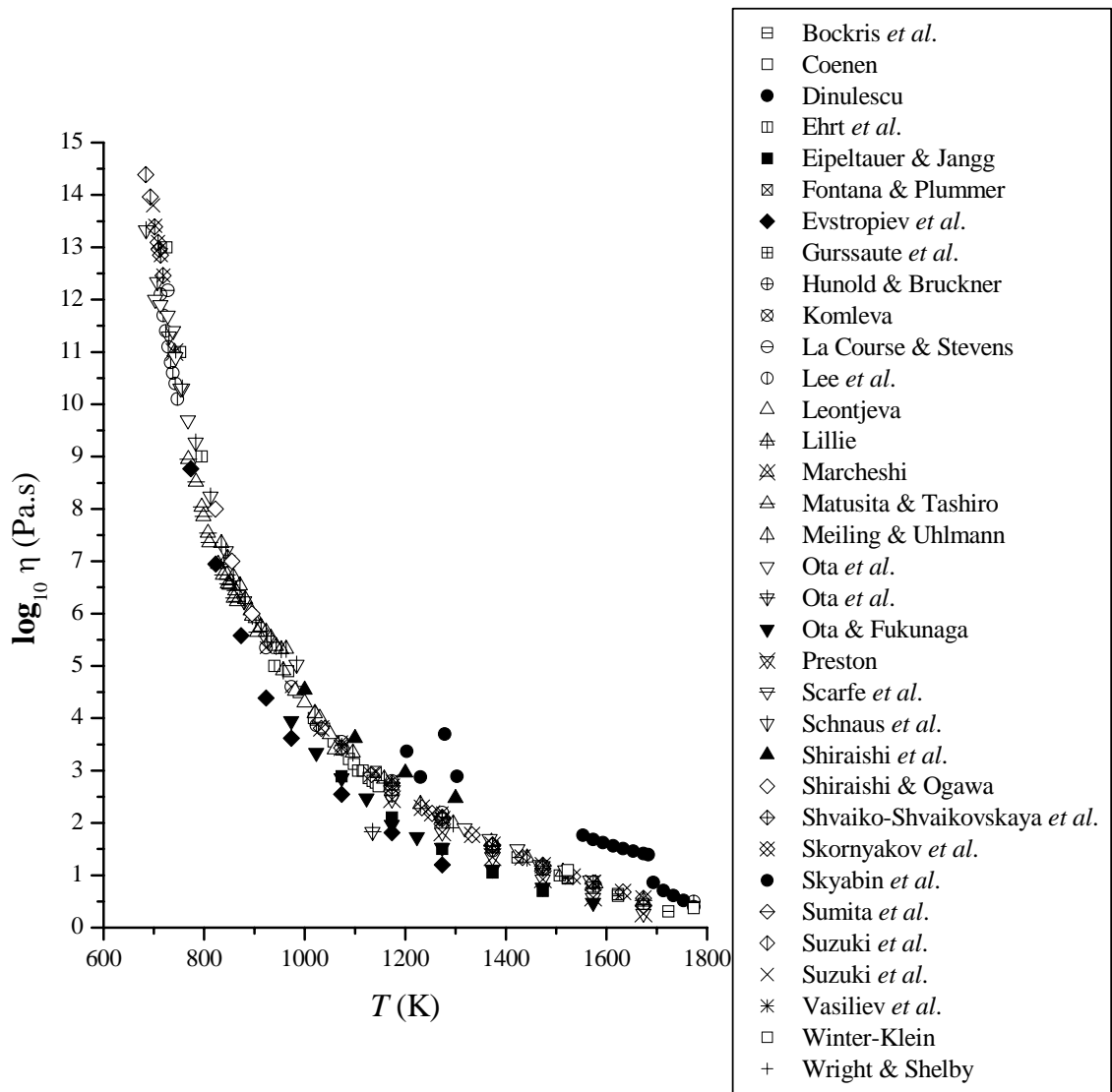


Figura 4.1.4. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ [131, 135, 145 - 176].

Um ajuste dos dados mais coincidentes é apresentado na Fig. 4.1.5, cujo resultado é similar aos dados de viscosidade de Meiling & Uhlmann ($\log_{10} \eta = -3,075 + 4595,8/(T - 392,9)$, ver [159, 177]), que estudaram crescimento de cristais neste sistema, e cujos dados se encontram na mesma figura.

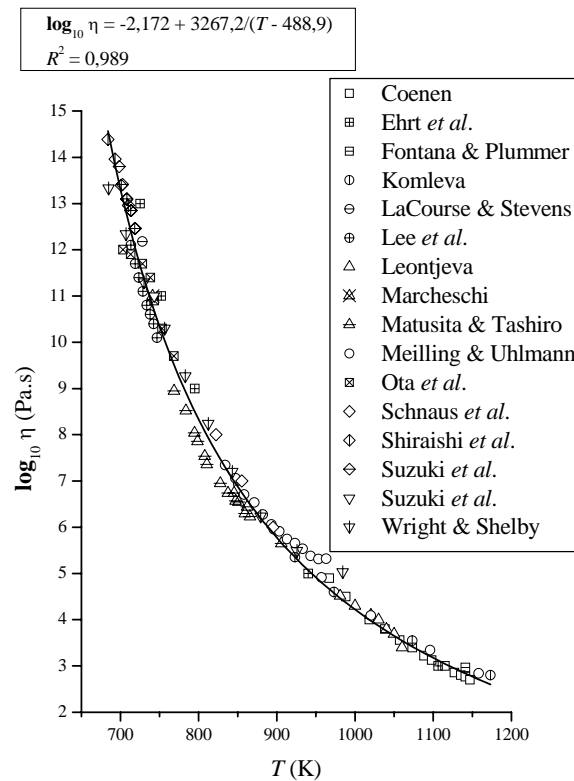
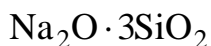


Figura 4.1.5. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, apenas com dados de viscosidade média entre os autores da Fig. 4.1.4 [135, 145, 147, 150, 153 - 156, 158 - 160, 165, 166, 172, 173, 176].

Bockris *et al.* [131] realizaram medidas utilizando um viscosímetro rotatório com cadinho e cilindro de Mo. Coenen [145], Eipeltauer & Jangg [148] e Shvaiko-Shvaikovskaya *et al.* [168] prepararam os materiais em cadinho de platina e utilizaram a técnica de contrabalanceamento de esferas. Dinulescu [146] utilizou os métodos de penetração e esfera em queda livre, assim como Scarfe *et al.* [164]. Evstropiev *et al.* [149] e Suzuki *et al.* [171, 172] utilizaram as técnicas de alongação de fibras e penetração. Fontana & Plummer [150], Komleva [153], Lee *et al.* [155], Preston [163], Skornyakov [169] e Sumita *et al.* [171] utilizaram viscosímetro rotatório com cilindros coaxiais. Grussaute *et al.* [151], Lillie [157] e Shiraishi & Ogawa [167] também utilizaram a mesma técnica com cadinhos e cilindros de platina-ródio. Hunold & Bruckner [152] utilizaram as técnicas de viscosímetro rotatório e penetração. LaCourse & Stevens [154], Marcheschi [158] e Wright & Shelby [176] mediram via técnica *beam-bending*.

Matusita & Tashiro [135] utilizaram apenas a técnica de penetração. Meiling & Uhlmann [159] utilizaram as técnicas de viscosímetro rotatório e placas planas paralelas. Ota *et al.* [160 - 163] e utilizaram as técnicas de *beam-bending* e contrabalanceamento. Já Schnaus *et al.* [165] mediram viscosidade via *beam-bending* e placas paralelas. Shiraishi *et al.* [166] realizaram medidas somente via placas paralelas. Skryabin *et al.* [170] realizaram medidas com viscosímetro vibratório em cadinhos de molibdênio e sob atmosfera de argônio. Vasiliev *et al.* [174] realizaram medidas em viscosímetro rotatório com cadinhos de alumina. Ehrt *et al.* [147], Leontjeva [156] e Winter-Klein [175] não indicaram método de medida.

As medidas de $T_g = 453 \text{ }^\circ\text{C}$ foram realizadas por Lee *et al.* [155] via DSC com taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, e $T_m = 880 \text{ }^\circ\text{C}$ foi medida por Bockris *et al.* [131]. Já Meling & Uhlmann [159, 177] estabeleceram o valor da temperatura de fusão $T_m = 873 \text{ }^\circ\text{C}$ a partir de experimentos com a taxa de crescimento de cristais.



As medidas entre vários autores e numa ampla faixa de temperaturas estão em excelente acordo com o ajuste VFT (Fig. 4.1.6).

Sobre os resultados experimentais, Bockris *et al.* [131] realizaram medidas utilizando um viscosímetro rotatório com cadinho e cilindro de molibdênio e definiram $T_m = 860 \text{ }^\circ\text{C}$. Eipeltauer & Jangg [145] e Shvaiko-Shvaikovskaya *et al.* [168] prepararam os materiais em cadinho de platina e utilizaram a técnica de contrabalanceamento de esferas. Hoffman [178], Moriya [140] e Plumet [182] utilizaram a medida de alongação de fibra. Preston [163] e Shvaiko-Shvaikovskaya *et al.* [168] utilizaram viscosímetro rotatório com cilindros coaxiais. Kim [180] e Lillie [157] também utilizaram a mesma técnica com cadinhos e cilindros de platina-ródio. Jewell & Shelby [179] mediram via técnica *beam-bending*. Já Schnaus *et al.* [165] mediram viscosidade via *beam-bending* e placas paralelas. Shiraishi *et al.* [166] realizaram medidas somente

via placas paralelas. Leontjeva [156], Lotto [181], Winter-Klein [175] e Zak [183] não indicaram método de medida.

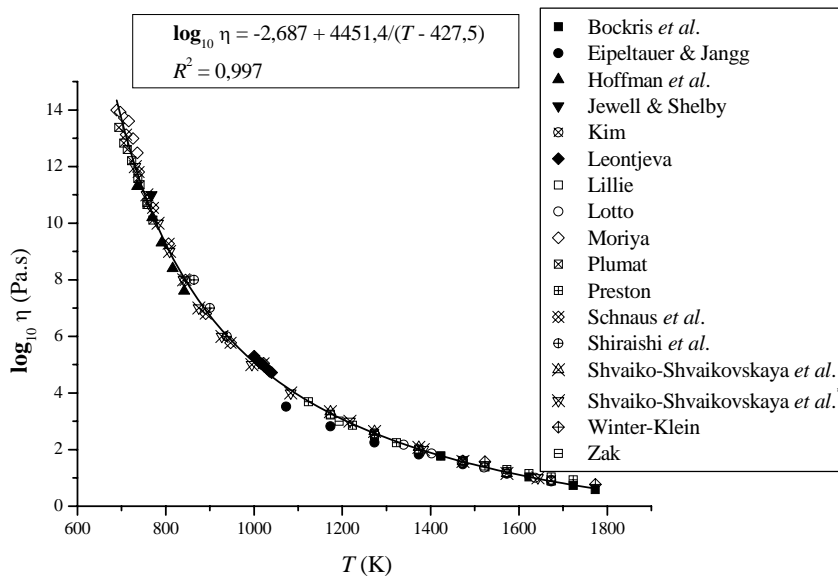


Figura 4.1.6. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ [131, 140, 145, 156, 157, 163, 165, 166, 168, 175, 178 - 183].

Lee *et al.* [155] e Shelby [144] mediram valores de $T_g = 474^\circ\text{C}$ e $T_g = 475^\circ\text{C}$ via DSC, respectivamente, enquanto Scherer & Uhlmann [184] estabeleceram $T_m = 811^\circ\text{C}$ através de experimentos com a taxa de crescimento de cristais.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$

Neste sistema apenas os dados de Leontjeva não concordaram com o ajuste VFT [156], conforme mostra a Fig. 4.1.7. As medidas de Asayama *et al.* [139] foram realizadas em cadinhos de platina pela técnica do cilindro rotatório. Bockris *et al.* [131] realizaram medidas utilizando um viscosímetro rotatório com cadinho e cilindro de molibdênio, além de definirem o valor de $T_m = 1150^\circ\text{C}$. Heidtkamp & Endell [185], Shartsis *et al.* [190] e Shvaiko-Shvaikovskaya *et al.* [168] prepararam os materiais em cadinho de platina e utilizaram a técnica de

contrabalanceamento de esferas. Kou *et al.* [187], Moriya [140], Plumat [182] e Taylor & Dear [191] utilizaram a medida de alongação de fibra. Preston [163] utilizou viscosímetro rotatório com cilindros coaxiais. Mazurin *et al.* [189] e Nemilov [143] utilizaram a técnica de penetração.

Ivanov *et al.* [186] utilizaram as técnicas de viscosímetro rotatório e penetração. Lapp & Shelby [188] e Lee *et al.* [155] mediram via técnica *beam-bending*. Já Schnaus *et al.* [165] mediram viscosidade via *beam-bending* e placas paralelas. Vasiliev *et al.* [174] realizaram medidas em viscosímetro rotatório com cadinhos de alumina. Leontjeva [156], Suzuki *et al.* [173] Winter-Klein [175] e Zak [183] não indicaram método de medida. Lapp & Shelby [188], Lee *et al.* [155] e Shelby [144] mediram os seguintes valores da transição vítrea via DSC: 498 °C, 492 °C e 489 °C.

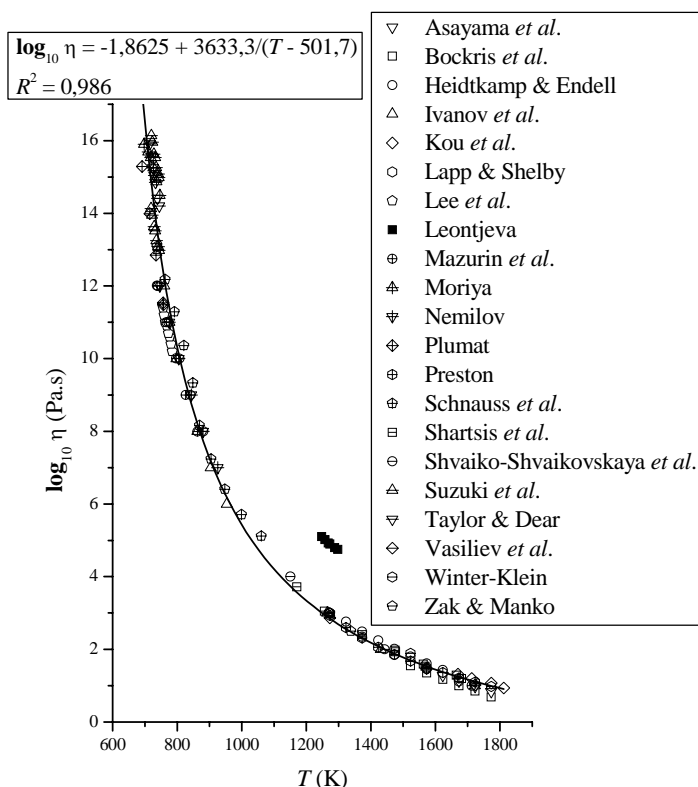


Figura 4.1.7. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$. Dados de Leontjeva não foram considerados no ajuste [131, 139, 140, 143, 155, 156, 163, 165, 168, 173 - 175, 182, 183, 185 - 191]

SODA-CAL-SILICA

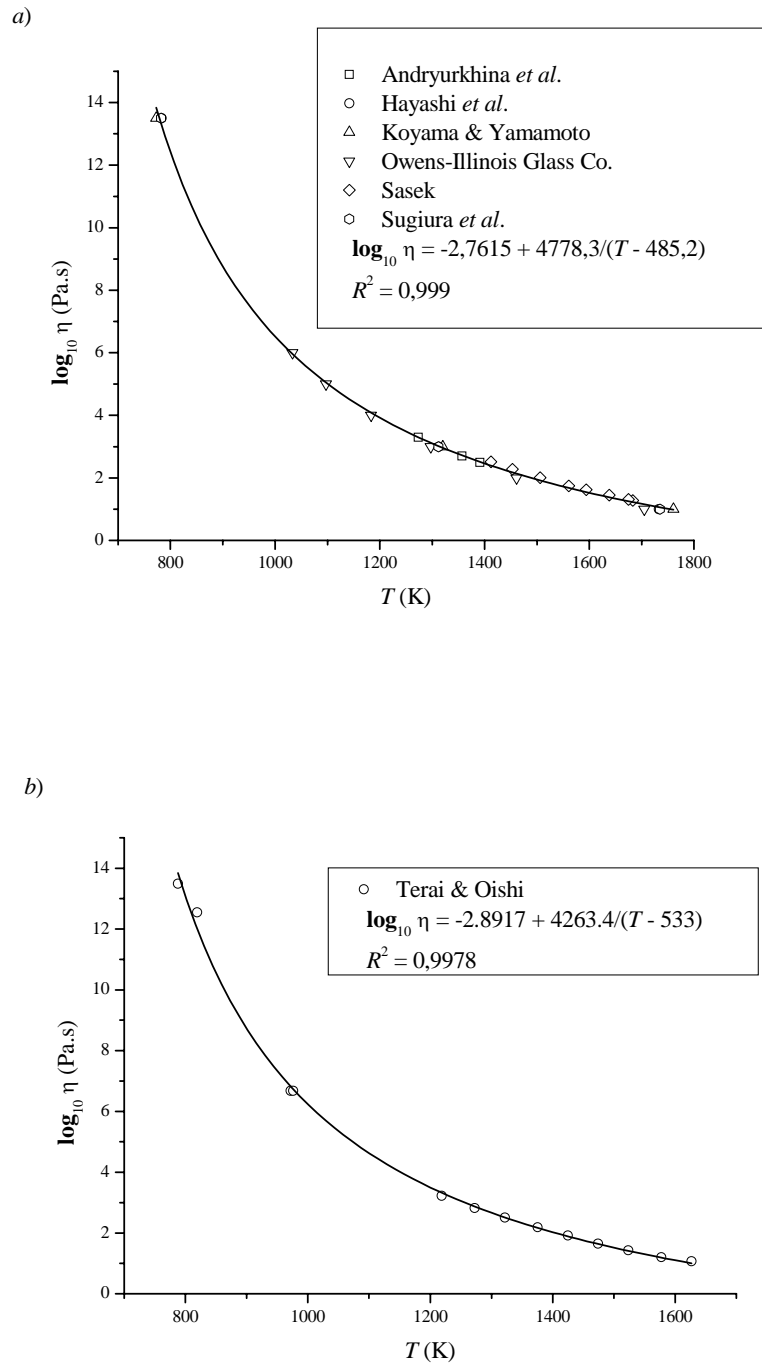


Figura 4.1.8. a) Variação da viscosidade no sistema soda-cal-silica de Yinnon & Cooper [192 - 197]. b) Variação da viscosidade no sistema soda-cal-silica de Terai & Oishi [198].

Para este sistema foram pesquisadas viscosidades de duas composições. A primeira com composição é semelhante à do vidro comercial estudado por Yinnon & Cooper [99]: 13,78 Na₂O-8,78 CaO-4,18 MgO-72,6 SiO₂ (em peso) com impurezas de Al₂O₃, SO₃ e Fe₂O₃ (Fig. 4.1.8a). A motivação maior é que este particular sistema apresenta autodifusão de oxigênio numa ampla faixa de temperaturas, e seria interessante comparar esta autodifusão com a difusão via relação de Stokes-Einstein / Eyring (ver item 4.5).

Afortunadamente, para uma outra composição, 16 Na₂O·12 CaO·72 SiO₂ (em peso) [198] também existem dados de crescimento de cristais, além de dados de autodifusão e interdifusão de todos os elementos. A partir da definição de viscosidade em T_g obtém-se o valor 546 °C para o sistema apresentado na Fig. 4.1.8 b).

2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂ (μ – CORDIERITA)

O vidro com composição da cordierita foi exaustivamente estudado por Müller [199]. As medidas experimentais neste sistema foram obtidas através das técnicas de *beam-bending* e por um viscosímetro rotacional [200], resultando num ajuste VFT da forma $\log_{10} \eta = -3.97 + 5316/(T - 762)$. O valor de $T_g = 815$ °C foi definido pelo próprio Muller [199]. No entanto, devido à natureza metaestável da fase μ – cordierita, não foi possível medir experimentalmente a temperatura de fusão, sendo esta estimada a partir dos mecanismos de crescimento possíveis (ver APÊNDICE D ou [200]).

CaO·MgO·2SiO₂ (DIOPSÍDEO)

A viscosidade do diopsídeo foi publicada recentemente [201] ($T_g = 722$ °C), adicionando dados novos aos de diferentes autores [202 - 208]. Apenas os dados de Kozu e Kani [202] não foram utilizados no ajuste,

que resultou em $\log_{10} \eta = -4,27 + 3961/(T - 751)$. A temperatura de fusão é bem definida: $T_m = 1391 \text{ }^\circ\text{C}$ (ver **APÊNDICE C**).

CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ (**ANORTITA**)

Barbieri *et al.* [123] utilizaram as técnicas de *beam-bending* e alongação de fibras. Cranmer & Uhlmann [127] e Cukierman & Uhlmann [209] realizaram medidas de viscosidade por *beam-bending* e viscosímetro rotatório com cilindros concêntricos em cadinho de molibdênio. Kani [210], Kozakevitch [211] e Urbain [214] realizaram medidas com viscosímetro rotatório. Scarfe *et al.* [213] utilizaram um viscosímetro com cilindros concêntricos de platina em cadinhos de platina-ródio. Sipp *et al.* [206] utilizaram medidas de viscosidade pelo método de compressão. Taniguchi [207] realizou medidas de viscosidade por contrabalanceamento e medidas de estiramento de fibras. McCaffery *et al.* [212] e Neuville & Richet [205] não indicaram método de medida.

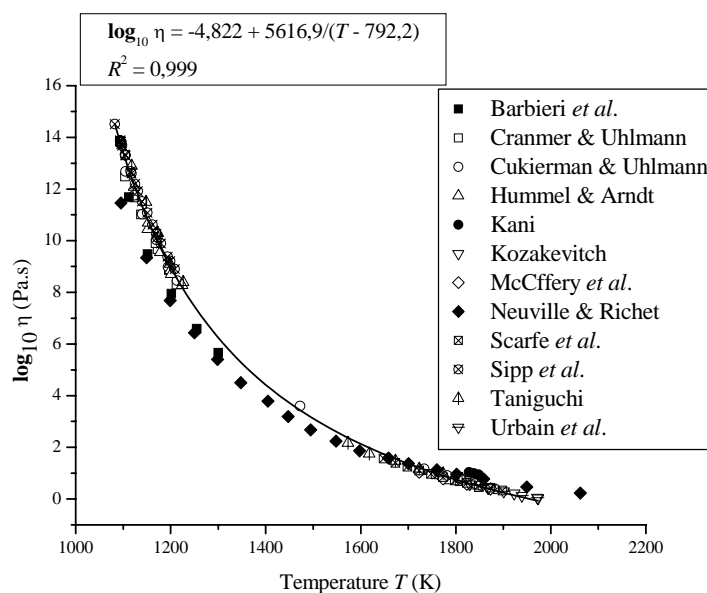


Figura 4.1.9. Variação da viscosidade no sistema anortita [123, 127, 205 - 207, 209 - 214]. Os símbolos cheios não foram considerados no ajuste.

Cukierman & Uhlmann mediram o valor de $T_g = 840\text{ }^\circ\text{C}$, embora Sipp *et al.* [206], Briggs & Carruthers [215] e Richert & Bottinga [216] tenham obtido valores maiores, de $865\text{ }^\circ\text{C}$, $880\text{ }^\circ\text{C}$ e $887\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente.

A temperatura de fusão neste sistema é de $1552\text{ }^\circ\text{C}$ [127]. O volume molar e a entalpia de fusão são $V_m = 100,8\text{ cm}^3/\text{mol}$ e $\Delta H_m = 39,9\text{ kcal/mol}$, respectivamente [127]. No entanto ΔH_m pode variar entre $28 - 45\text{ kcal/mol}$. Os dados de Barbieri *et al.* [123], Kani [210] e Neuville & Richet [205] não foram considerados no ajuste.

$2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ (FRESNOÍTA)

As medidas de viscosidade neste sistema em altas temperaturas foram realizadas primeiramente por Cabral [217], e independentemente por Keding & Russel [219] a partir da técnica do cilindro rotatório.

Klyuev [208] recentemente realizou medidas de viscosidade em temperaturas próximas de T_g a partir da técnica de DTA, pois a fresnoíta é um sistema que nucleia homogeneamente com altíssima taxa.

Os dados de Kono [218] fazem parte de uma patente americana. No entanto, é praticamente impossível que Kono tenha realizado medidas de viscosidade utilizando técnicas tradicionais, e tenha conseguido evitar a rápida nucleação que este sistema apresenta, e que foi realmente medida por meio de um novo método por Klyuev. Kono também estudou outras variantes que incluíam a fase fresnoíta, levantando a suspeita de que seus dados sejam na verdade *estimativas*.

Os valores de $T_g = 710\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de fusão ($1441\text{ }^\circ\text{C}$) foram indicados num extenso estudo deste material por Cabral Jr [217].

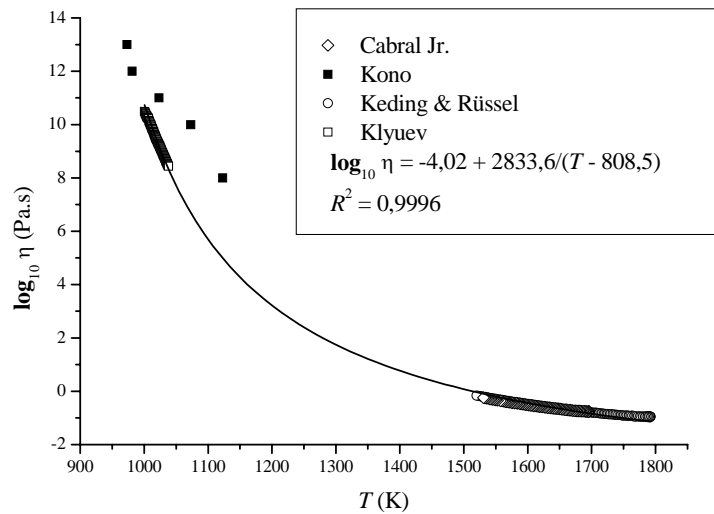


Figura 4.1.10. Variação da viscosidade no sistema fresnoíta [208, 217 - 219]. Os dados de Kono não foram considerados no ajuste.

ALBITA

A viscosidade deste sistema, diferente dos outros sistemas silicatos binários e ternários, segue uma relação arrheniana de mais de 10 ordens de grandeza. Próximos de T_m e T_g há um pequeno desvio desta relação. Em particular nos valores de η em baixas temperaturas, dois conjuntos de dados são identificáveis, porém decidiu-se pelo conjunto de dados de Cranmer & Uhlmann para o ajuste arrheniano.

Cranmer & Uhlmann [127] mediram viscosidade utilizando as técnicas de *beam-bending* e viscosímetro rotatório com cadinho de molibdênio. Hummel & Arndt [220] mediram viscosidade pelo método de penetração. Kani [210] utilizou a técnica do viscosímetro rotatório. Neuville & Richet [205] não indicaram a técnica de medida. Sipp *et al.* [206] mediram viscosidade pelo método de compressão. Urbain *et al.* [214] mediram viscosidade pela técnica do cilindro rotatório com cilindros coaxiais sob vácuo ou atmosfera de argônio.

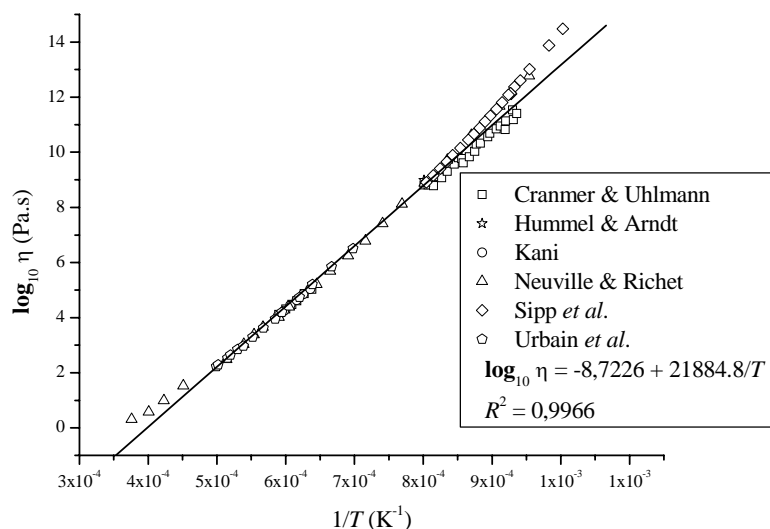


Figura 4.1.11. Variação da viscosidade no sistema albita [127, 205, 206, 210, 214, 220]. Os valores obtidos por Sipp *et al.* acima de 10^{11} Pa · s não foram considerados.

Não foi possível obter registros da temperatura de transição vítrea neste sistema por motivos semelhantes ao que ocorre à sílica vítrea. Mas levando em conta a definição de viscosidade em T_g utilizando os dados de Cranmer & Uhlmann [127] obtém-se 814 °C. Já a temperatura de fusão foi indicada por Greig & Barth [221] (1120 °C).

PbO · SiO₂

São poucos os dados deste sistema, por sinal um sistema interessante pois envolve dois formadores vítreos (PbO e SiO₂). Evstropiev [222] utilizou a técnica de alongação de fibras. Nemilov [143] utilizou a técnica de penetração. Skornyakov [223] utilizou a técnica do cilindro rotatório. Startsev *et al.* [224] utilizaram as técnicas *beam-bending* e alongação de fibras.

Matusita [225] mediu $T_g = 403$ °C, e Sakka & Mackenzie [226] mediram $T_m = 767$ °C. Já Neiman *et al* [227] mediram $T_g = 435$ °C e $T_m = 764$ °C, além da taxa de crescimento.

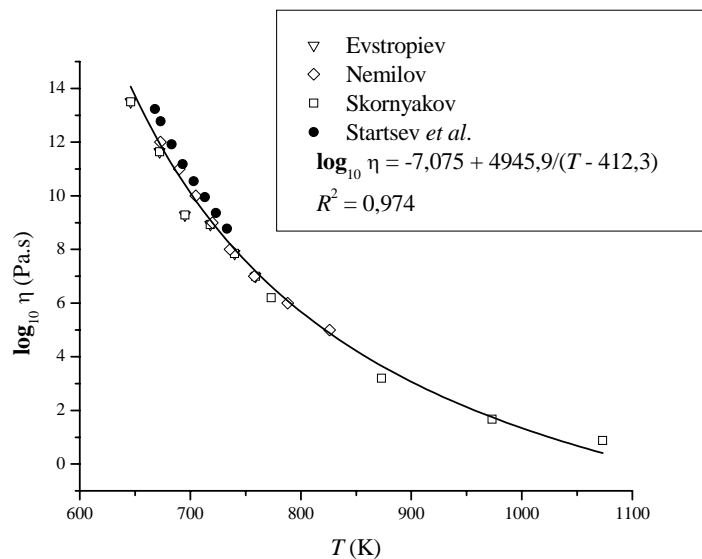


Figura 4.1.12. Variação da viscosidade no sistema $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ [143, 222 - 224].

$\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$

Assim como o metassilicato de chumbo, este sistema é interessante por envolver também dois formadores vítreos (PbO e SiO_2). De todos os autores pesquisados, apenas o valor obtido por Kubota *et al.* [229] não concorda com o ajuste VFT.

Os dados de Abou-el-Azm & El Batal [228] referem-se à medida do ponto de Littleton, ou de amolecimento. Não há indicações de procedimento experimental no dado de Kubota *et al.* [229]. Nemilov [143] utilizou a técnica de penetração para medidas de viscosidade. Já Slavyanskii [230] realizou medidas com o viscosímetro rotatório.

Não foi possível obter dados de temperatura de transição vítrea nem de fusão, no entanto, a partir da curva de viscosidade pode-se admitir que $T_g = 476 \text{ }^\circ\text{C}$ através da definição $\eta(T_g) = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

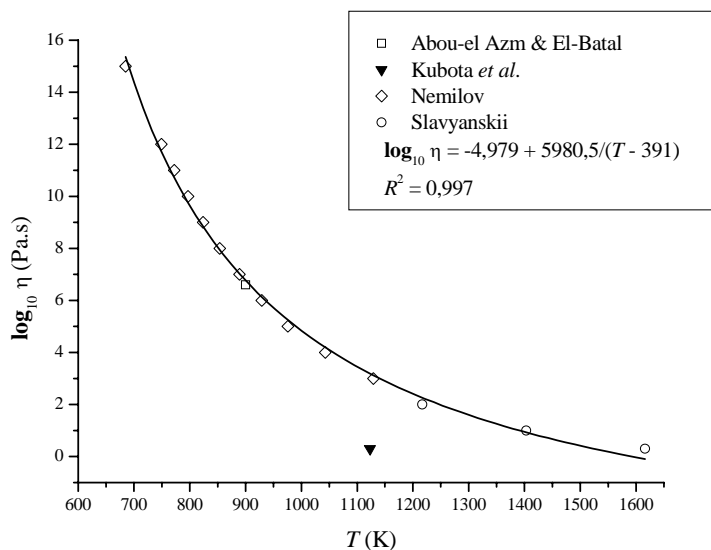


Figura 4.1.13. Variação da viscosidade no sistema $\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$. O dado de Kubota *et al.* não foi considerado no ajuste [143, 228 - 230].

$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$

Excetuando os dados de Ito & Yanagase [231] e de Matsushita [233], todos os outros dados concordam com o ajuste VFT numa ampla faixa de temperaturas. Os dados de T_g obtidos variam entre $334 - 350^\circ\text{C}$ [236, 237], enquanto $T_m = 743^\circ\text{C}$ [238].

Ito & Yanagase [231], Kou *et al.* [187], Rita & Bergeron [234], Skornyakov [223] e Urbain [235] utilizaram a técnica do cilindro rotatório. Klyuev and Bulaeva [232] mediram viscosidade a partir do método *beam-bending*. Matsushita [233] não indicou metodologia de medida. Nemilov [143] realizou medidas via penetração.

Assim como o metassilicato de chumbo e o dissilicato de chumbo, este sistema é interessante por envolver também dois formadores vítreos (PbO e SiO_2), além de ser um vidro “invertido”, ou seja, ao invés de um formador silicato, apresenta o chumbo como formador. Comparações sobre propriedades viscosas são apresentadas no próximo capítulo.

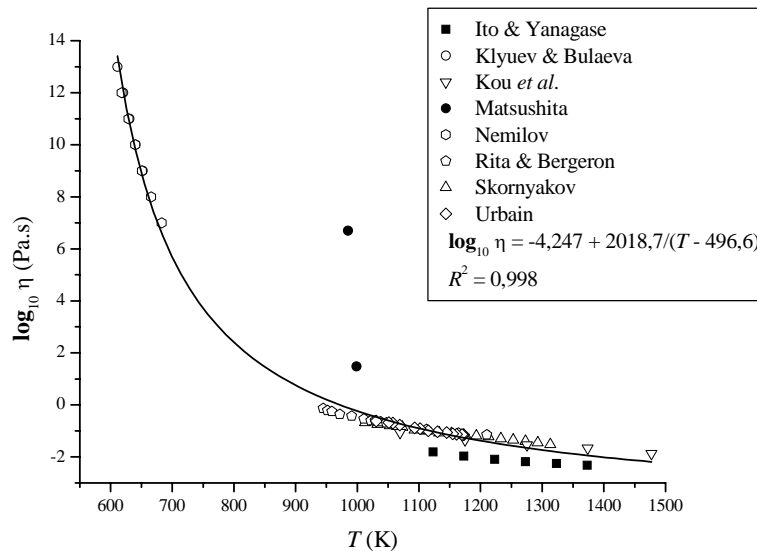


Figura 4.1.14. Variação da viscosidade no sistema $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. Dados de Ito & Yanagase e Matsushita não foram considerados no ajuste [143, 187, 223, 231 - 235].

4.1.2 BORATOS

De acordo com Leedecke & Bergeron, os estudos das propriedades reológicas e estruturais de vidros boratos foram assuntos de várias investigações [239]. Ambos autores aplicaram as teorias de Eyring [35] e Cohen & Turnbull [89, 94] aos dados de viscosidade nos sistemas borato de sódio, potássio e bário, não sendo possível ajustar curvas VFT nestes sistemas num amplo intervalo de temperaturas. Analisando os valores de isotermas da viscosidade em função da composição, em temperaturas acima de T_m a adição de modificadores diminui a viscosidade; entretanto, em temperaturas mais baixas as isotermas de viscosidade atingem um máximo. Aplicando a teoria de Eyring [35], Leedecke & Bergeron [239] notaram uma mudança na entalpia de ativação de viscosidade em função da temperatura, que se deve a modificações estruturais do líquido superesfriado, onde o grau de associação das unidades estruturais deve aumentar durante o resfriamento. Quanto maiores estas unidades mais alta a viscosidade (ou seja, maior a barreira de energia de ativação por fluido viscoso). Assim, esta entalpia de

ativação pode ser considerada como a soma da energia requerida para ativar a molécula e criar um vazio vizinho em que a mesma possa saltar. Já a teoria de Cohen & Turnbull [89, 94] apenas se aplica em altas temperaturas, não sendo capaz de descrever o transporte molecular em altas viscosidades.

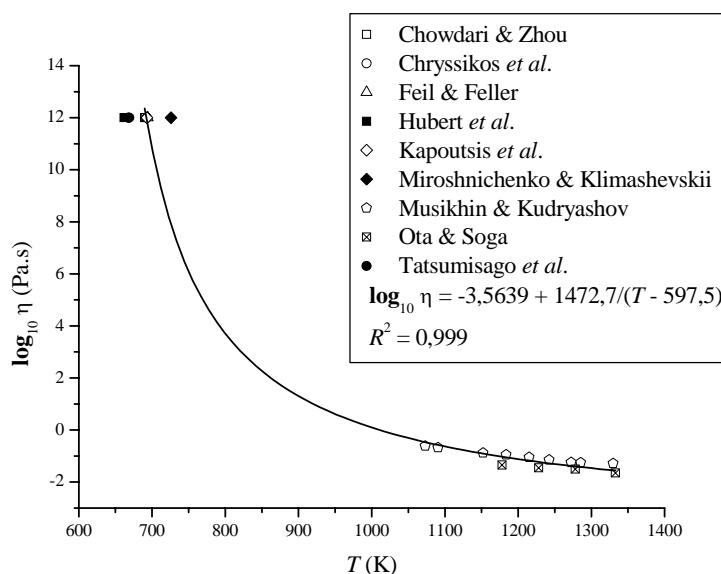


Figura 4.1.15. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, onde as medidas em alta viscosidade são aproximações a partir dos valores de T_g . Os pontos cheios não foram considerados no ajuste, por subestimar ou superestimar valores de T_g [240 - 248].

Medidas abaixo de 1075°C são difíceis de se obter dada a alta taxa de cristalização do líquido [249]. Não existem medidas de viscosidade em temperaturas próximas da transição vítrea neste sistema. Desta forma, foram obtidos valores de viscosidade aproximados a partir de $T_g = 418^\circ\text{C}$ [240], ou $T_g = 420^\circ\text{C}$ [241]. Já a temperatura de fusão foi obtida por Tatsumisago *et al.* [248]: $T_m = 843^\circ\text{C}$.

Chowdari & Zhou [240], Chryssikos *et al.* [241], Feil & Feller [242] Kapoutsis *et al.* [244] e Tatsumisago *et al.* [248] não realizaram medidas de viscosidade, e sim de T_g por DSC. Já Hubert *et al.* [243] e Miroshinichenko & Klimashevskii [245] mediram T_g via DTA. Musikhin & Kudryashov [246] realizaram experimentos com um viscosímetro vibratório. Ota & Soga não indicaram o tipo de experimento [247].

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Poucos autores mediram viscosidade neste sistema: Smith & Weinberg [250, 251] e Nagel *et al.* [249]. Análises de impurezas e teor de água também foram realizadas pelos dois grupos de pesquisadores, indicando materiais de alta pureza e pequena concentração de hidroxilas. Smith & Weinberg [250, 251] utilizaram a técnica *beam-bending* entre 485–530 °C. Duas composições foram produzidas, denominadas de *R* e *U*, que são muito próximas da estequiometria (a diferença é de apenas 0,6 mol% Li_2O), porém a primeira é mais viscosa por possuir menor teor de lítio, conforme esperado.

Os valores de T_g obtidos foram de 490,5 °C e 490 °C, respectivamente. Já $T_m = 917$ °C foi obtida por Richards & Bergeron [88]. Nagel *et al.* [249] realizaram medidas entre 818–1022 °C com um viscosímetro de torque variável. Abaixo de um determinado valor de temperatura o próprio movimento do viscosímetro dava início à cristalização do líquido superesfriado.

Detalhes do fenômeno de cristalização neste sistema serão mostrados no próximo item, que apresenta a *maior* taxa de crescimento de cristais medida em vidros óxidos até o presente momento. Relações entre a viscosidade e a taxa de crescimento de cristais encontram-se comentadas no próximo capítulo.

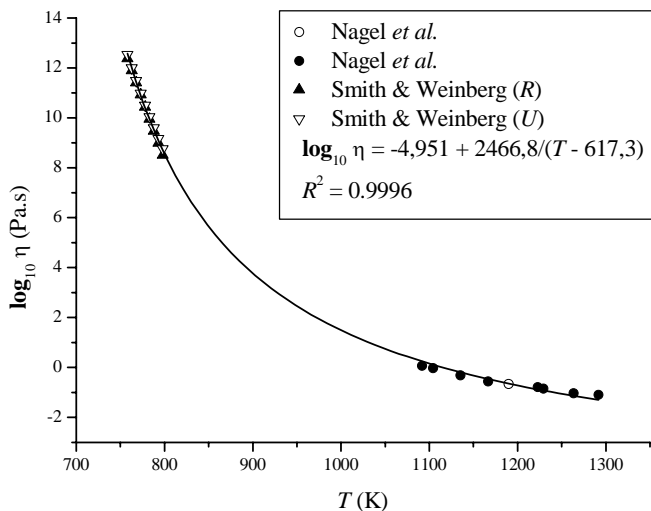


Figura 4.1.16. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [249 - 251].

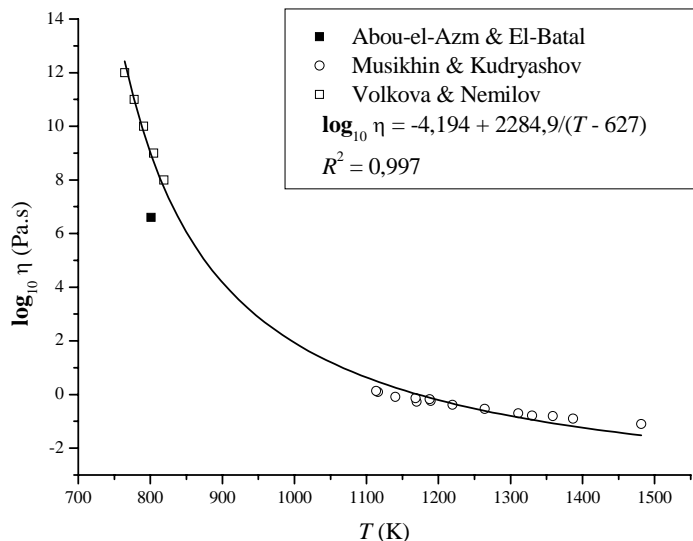
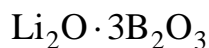
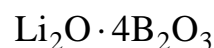


Figura 4.1.17. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. Dado de Abou-el-Azm & El-Batal não foi considerado no ajuste [228, 246, 252].

Abou-el-Azm & El-Batal [228] realizaram medidas do ponto de amolecimento (Littleton), mas o resultado não foi considerado no ajuste. Já Musikhin & Kudryashov [246] utilizaram um viscosímetro vibratório. Volkova &

Nemilov [252] realizaram medidas de viscosidade por penetração. Chryssikos *et al.* [241] e Shelby [144] mediram T_g resultando em valores de 497 °C e 490 °C, respectivamente. Kaplun & Meshalkin [253] realizaram medidas de temperatura de fusão, obtendo $T_m = 882$ °C. Os dados se encontram na Fig. 4.1.17.



Dois conjuntos de dados podem ser vislumbrados neste sistema, conforme Fig. 4.1.18. Matusita *et al.* [254] realizaram medidas via método do contrabalanceamento. Já Sakka *et al.* [255] e Volkova & Nemilov [252] realizaram medidas de viscosidade por penetração. Enquanto os dados de Sakka *et al.* [255] e Volkova & Nemilov [252] coincidem em baixas temperaturas, o mesmo não ocorre com os dados de Matusita *et al.* [254].

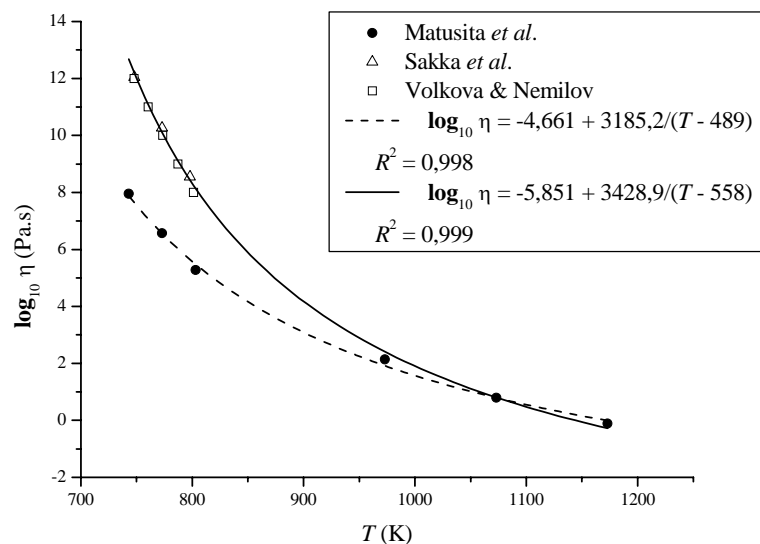
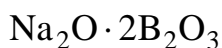


Figura 4.1.18. Variação da viscosidade no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [252, 254, 255].

Chryssikos *et al.* [241] e Shelby [144] mediram T_g resultando em valores de 479 °C e 477 °C, respectivamente. Kaplun & Meshalkin [253] realizaram

medidas de temperatura de fusão, obtendo $T_m = 835 \text{ }^\circ\text{C}$. Dos valores de T_g é possível aguardar viscosidades da ordem de $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ por volta de 750 K , resultado este que invalidaria as medidas de Matusita *et al.* [254].



Frumin & Yakobashvili [256] e Skryabin & Novokhatskii [266] realizaram medidas com viscosímetro vibratório. Jenckel [257] e Stolyar *et al.* [267] utilizaram a técnica de *beam-bending*. Jenckel & Schwittmann [258] e Rabinovich [263] utilizaram o método de alongação de fibra. Kaiura & Toguri [259], Li *et al.* [260], Oshchipkov & Rabinovich [261], Thompson [268], Volarovich [269] e Volarovich & Tolstoi [270] realizaram medidas com viscosímetro rotatório. Shartsis *et al.* [265] realizaram medidas via técnica do contrabalanceamento. Ota *et al.* [262], Sasek *et al.* [264], Yamate & Kadogawa [271] e Zak & Manko [183] não indicaram método de medida.

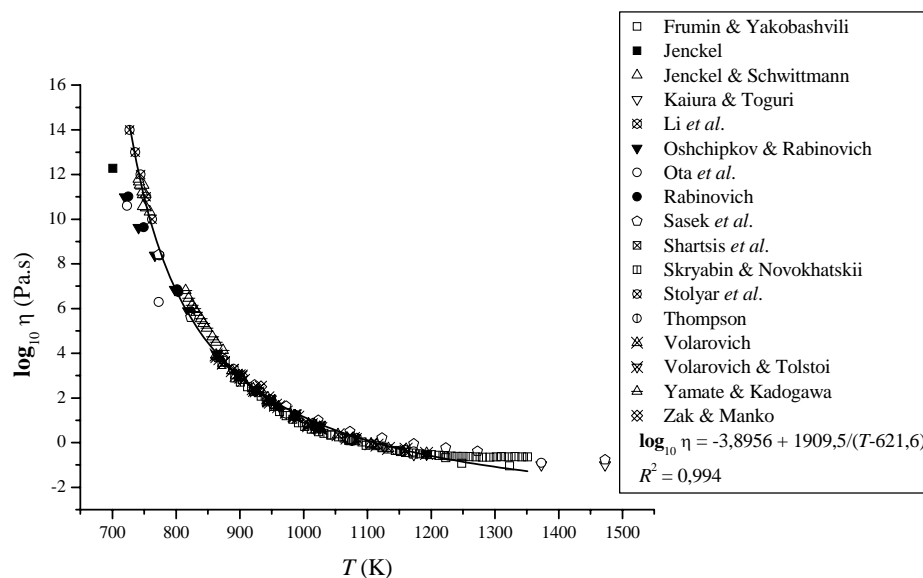
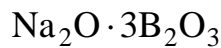


Figura 4.1.19. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Dados cheios não foram considerados no ajuste [183, 256 - 271].

Chryssikos *et al.* [241] mediram T_g resultando em $475\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto Morey & Merwin [272] realizaram medidas de temperatura de fusão, obtendo $T_m = 742\text{ }^\circ\text{C}$.



Abou-el-Azm & El-Batal [228] realizaram medidas do ponto de amolecimento (Littleton); no entanto não foram considerados no ajuste. Frumin & Yakobashvili [256] utilizaram o viscosímetro vibratório. Leedecke & Bergeron [273], Li *et al.* [260] e Volarovich & Tolstoi [270] realizaram medidas com um viscosímetro rotatório. Matusita *et al.* [254] e Shartsis *et al.* [265] realizaram medidas via método do contrabalanceamento. Nemilov [274] mediu viscosidade via penetração. Shelby & Downie [275] e Stolyar *et al.* [267] utilizaram a técnica *beam-bending*. Sasek *et al.* [264], Suzuki *et al.* [173] e Yamate & Kadogawa [271] não indicaram o tipo de medição realizada.

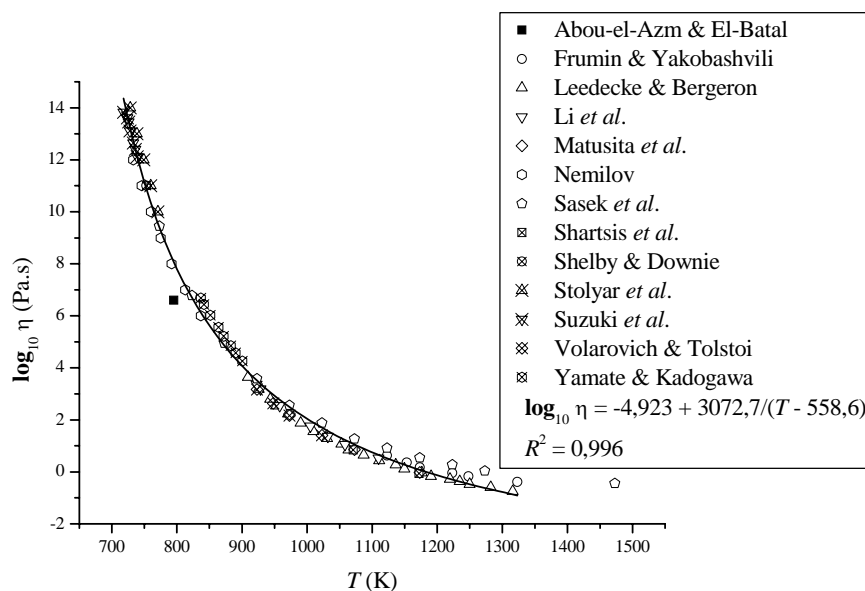
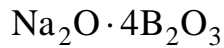


Figura 4.1.20. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. Dados de Abou-el-Azm & El Batal não foram considerados no ajuste [173, 228, 254, 256, 260, 264, 265, 267, 270, 271, 273 - 275].

Shelby [144] mediu $T_g = 473 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto Morey & Merwin [272] realizaram medidas de temperatura de fusão, obtendo $T_m = 766 \text{ }^\circ\text{C}$.



Frumin & Yakobashvili [256] utilizaram o viscosímetro vibratório. Konijnendijk & Stevels [276] realizaram medidas via alongação de fibras. Kuppinger & Shelby [277] e Shelby & Downie [275] utilizaram a técnica *beam-bending*. Leedecke & Bergeron [273], Li *et al.* [260] e Volarovich & Tolstoi [270] utilizaram o viscosímetro rotatório. Matusita *et al.* [254] realizaram medidas via técnicas de contrabalanceamento e penetração. Já Nemilov [274] e Sakka *et al.* [255] apenas mediram viscosidade via penetração. Shartsis *et al.* [265] realizaram medidas pela técnica de contrabalanceamento somente. Os trabalhos de Suzuki *et al.* [173] não indicaram forma de mensuração da viscosidade. Dados de Frumin & Yakobashvili em altas temperaturas não foram considerados.

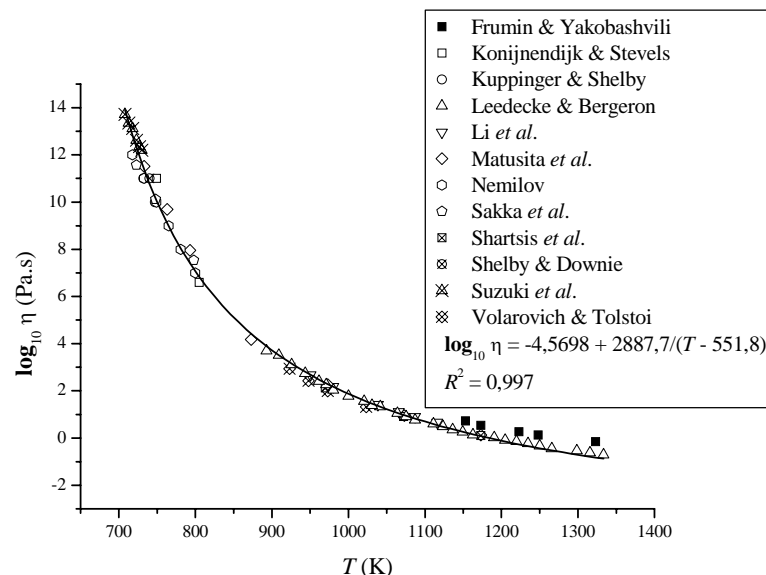
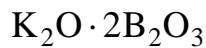


Figura 4.1.21. Variação da viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [173, 254 - 256, 260, 265, 270, 273 - 277].

Shelby [144] mediu a temperatura de transição vítrea, resultando em $T_g = 454 \text{ }^\circ\text{C}$. Já Morey & Merwin [272] realizaram medidas de temperatura de fusão, obtendo $T_m = 814 \text{ }^\circ\text{C}$.



Abou-el-Azm & El-Batal [228] realizaram medidas do ponto de amolecimento (Littleton). Green [278] utilizou a técnica de alongação de fibras. Leedecke & Bergeron [273] e Volarovich & Fridman [269] utilizaram a técnica do viscosímetro rotatório. Musikhin & Kudryashov [246] realizaram medidas via viscosímetro vibratório. Dados de Volarovich & Fridman em altas temperaturas não foram considerados no ajuste.

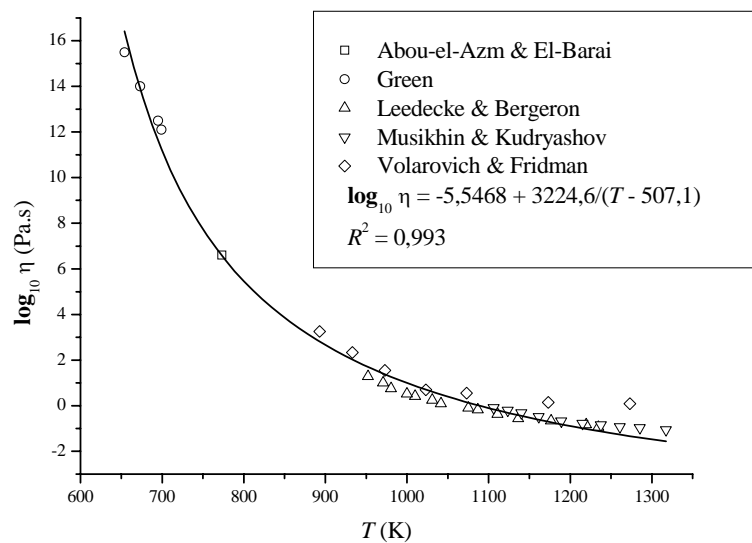
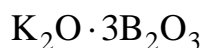


Figura 4.1.22. Variação da viscosidade no sistema $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [228, 246, 269, 273, 278].

Feil & Feller [242] mediram a temperatura de transição vítrea ($T_g = 432 \text{ }^\circ\text{C}$), e Bergman & Vartbaronov [279] mediram a temperatura de fusão ($T_m = 790 \text{ }^\circ\text{C}$).



Dados de Chryssikos *et al.*, Karsh, Shelby & Uhlmann *et al.* são aproximações de viscosidade em T_g . Chryssikos *et al.* [280] realizaram medidas de $T_g = 436$ °C. Karsh [281] e Shelby [144] mediram T_g por DTA (438 °C e 442 °C, respectivamente) e Uhlmann *et al.* [18] por DSC (454 °C). Musikhin & Kudryashov [246] realizaram medidas com um viscosímetro vibratório. Yamate & Kadogawa [271] não indicaram procedimentos de medida da viscosidade. Somente o dado de Uhlmann *et al.* não foi considerado no ajuste. Sakka & Mackenzie [226] mediram a temperatura de fusão ($T_m = 867$ °C).

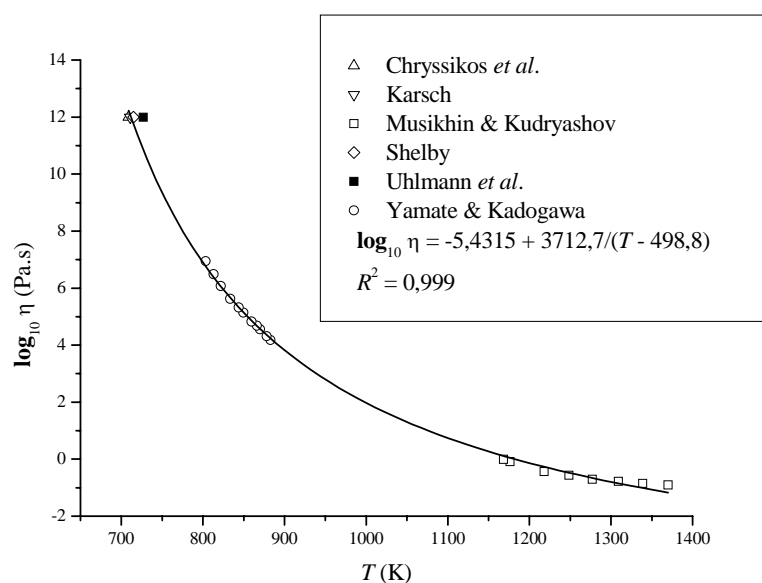
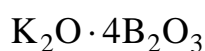


Figura 4.1.23. Variação da viscosidade no sistema $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [18, 144, 246, 271, 280, 281].



Green [278] utilizou a técnica de alongação de fibras. Konijnendijk & Stevels [276] realizaram medidas via alongação de fibras. Kuppinger & Shelby

[277] utilizaram a técnica *beam-bending*. Leedecke & Bergeron [273] utilizaram o viscosímetro rotatório. Matusita *et al.* [254] utilizaram as técnicas de contrabalanceamento e penetração. Musikhin & Kudryashov [246] realizaram medidas com o viscosímetro vibratório. Sakka *et al.* [255] apenas utilizaram a técnica de penetração. E Shartsis *et al.* [265] utilizaram a técnica do contrabalanceamento. Dados de Matusita *et al.* cheios (correspondentes à técnica de penetração) não foram considerados no ajuste.

Karsh [281] e Shelby [144] mediram a temperatura de transição vítrea (418 °C e 420 °C, respectivamente). Já Sakka & Mackenzie [226] mediram uma baixa temperatura de fusão ($T_m = 722$ °C) em relação ao apresentado por Bergeron [282] ($T_m = 857$ °C).

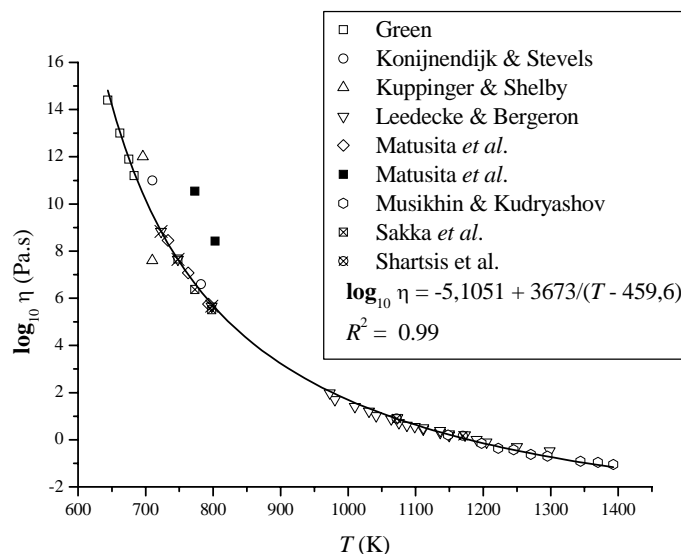
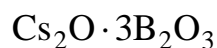


Figura 4.1.24. Variação da viscosidade no sistema $K_2O \cdot 4B_2O_3$ [246, 254, 255, 265, 273, 276 - 278].



Os dados de Chryssikos *et al.* [280], Coenen [283] & Uhlmann *et al.* [18] são aproximações da viscosidade em T_g (416 °C, 420 °C e 411 °C,

respectivamente). A coincidência destes dados a partir de diferentes autores é uma boa indicação da validade dos mesmos. As medidas de Li *et al.* [260] foram obtidas via viscosímetro rotatório com cilindros coaxiais. Richards & Bergeron [88] estabeleceram $T_m = 837$ °C. A Fig. 4.1.25 a seguir mostra os resultados obtidos para este sistema.

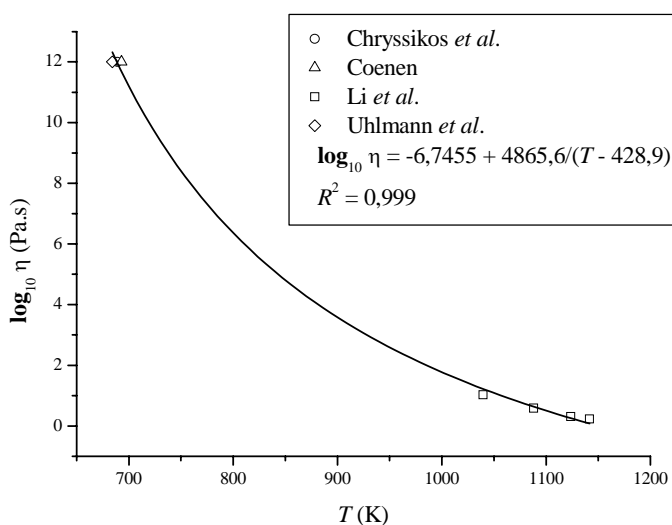


Figura 4.1.25. Variação da viscosidade no sistema $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [18, 260, 280, 283].

$\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Jenckel [257] utilizou a técnica de *beam-bending*. As medidas de Li *et al.* [284] foram obtidas via viscosímetro rotatório com cilindros coaxiais.

A temperatura de transição vítrea T_g é citada por Bergeron [282] como 594 °C, valor bem acima do estimado a partir do dado de Jenckel [257] para $T_g = 534$ °C utilizando valores da viscosidade. Bergeron [282] ainda indicou o valor de $T_m = 910$ °C para este sistema.

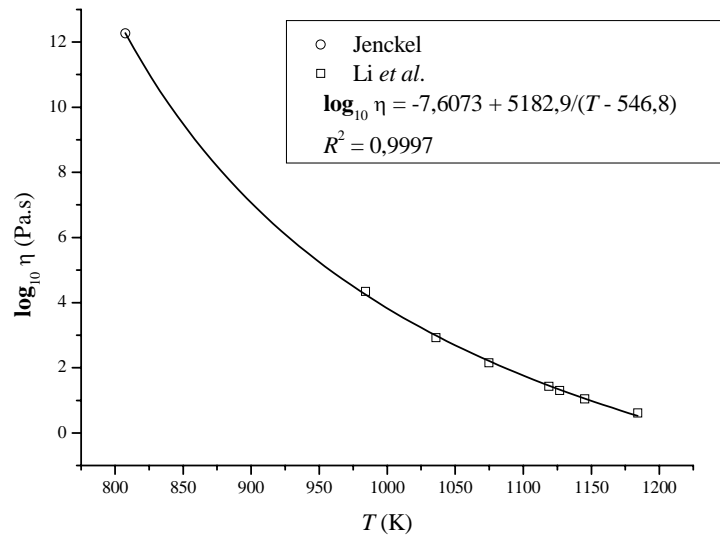


Figura 4.1.26. Variação da viscosidade no sistema $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [257, 284].

$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

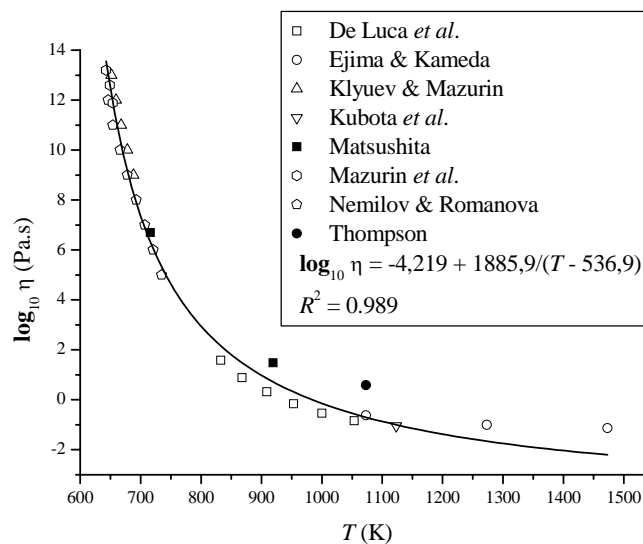


Figura 4.1.27. Variação da viscosidade no sistema $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [143, 229, 233, 268, 285 - 288].

De Luca *et al.* [285] e Thompson [268] realizaram medidas com um viscosímetro rotatório. Ejima & Kameda [286] utilizaram a técnica do contrabalanceamento. Klyuev & Mazurin [287] utilizaram a técnica de *beam-*

bending. Kubota *et al.* [229] e Matsushita [233] não indicaram a técnica de medida. Mazurin *et al.* [288] utilizaram a técnica de alongação de fibras. Nemilov & Romanova [143] realizaram medidas via penetração. Os dados de Matsushita [233] & Thompson [268] indicados por símbolos cheios na Fig. 4.1.27 não foram considerados no ajuste.

George *et al.* [289] mediram $T_g = 385$ °C via DSC com taxa de 40 °C/min, e Geller & Bunting [290] mediram $T_m = 705$ °C via método *quenching*.

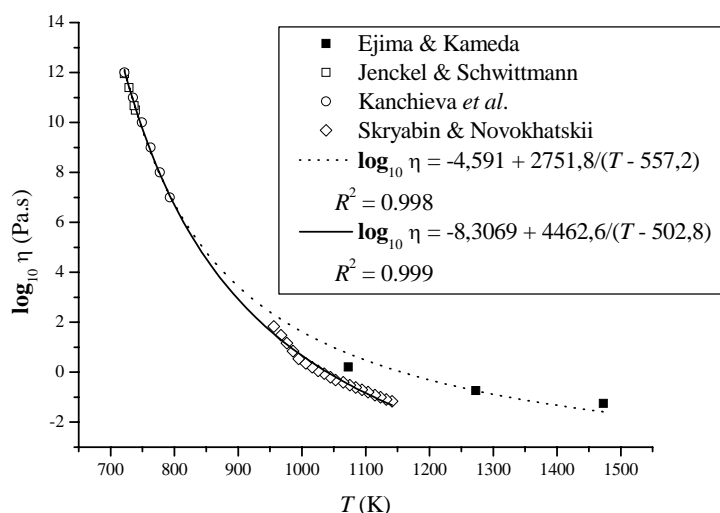
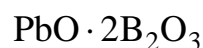


Figura 4.1.28. Variação da viscosidade no sistema $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [258, 266, 286, 291].

Dois conjuntos de dados de viscosidade podem ser obtidos deste sistema em altas temperaturas: os de Eijima & Kameda [286], e de Skryabin & Novokhatskii [266]. Ajustes considerando estes dois conjuntos de dados foram realizados, com os resultados apresentados na Fig. 4.4.28. Eijima & Kameda [286] utilizaram a técnica do contrabalanceamento. Jenckel & Schwittmann [258] realizaram medidas via técnica de alongação de fibras. Kanchieva *et al.* [291] utilizaram a técnica de penetração. Skryabin & Novokhatskii [266]

realizaram medidas com a técnica de viscosimetria vibracional de ressonância. Richards & Bergeron [88] estabeleceram $T_m = 775 \text{ }^\circ\text{C}$, e Kaps & Feltz [292] mediram $T_g = 465 \text{ }^\circ\text{C}$. Para análise do mecanismo de crescimento do próximo item foi utilizado o conjunto de dados de Ejima & Kameda.

$\text{PbO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$

De Luca *et al.* [285] realizaram medidas via viscosímetro rotatório. Klyuev & Mazurin [287] utilizaram a técnica de *beam-bending*, além de medirem $T_g = 445 \text{ }^\circ\text{C}$. Streltsina [293] utilizou a técnica de compressão. Não foi possível obter dados de fusão neste sistema.

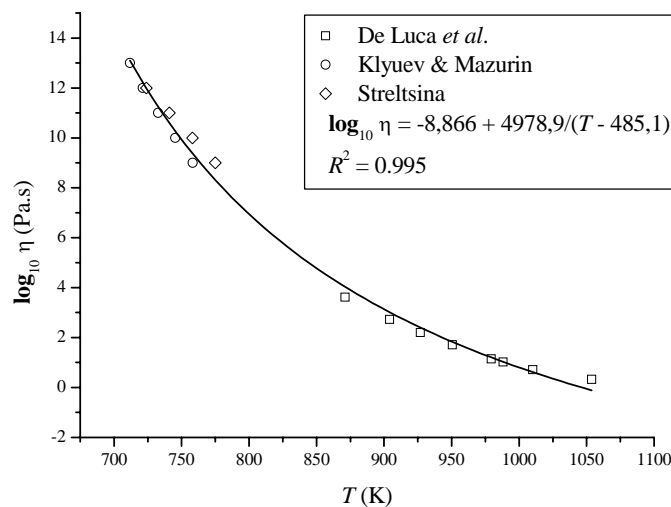


Figura 4.1.29. Variação da viscosidade no sistema $\text{PbO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [285, 287, 293].

$\text{PbO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$

Não há dados de viscosidade em altas temperaturas para este sistema, nem temperatura de fusão. Habeck *et al.* [294] e Streltsina [293] realizaram medidas via compressão. Nemilov & Romanova [295] realizaram medidas com um viscosímetro de penetração. Há um razoável acordo entre os dados

experimentais, mas decidiu-se por não aplicar a expressão VFT neste sistema por falta de dados.

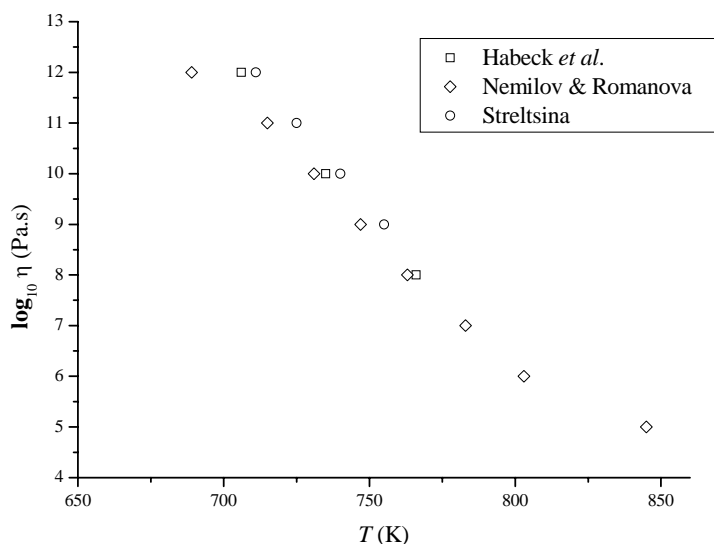


Figura 4.1.30. Variação da viscosidade no sistema $\text{PbO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [293 - 295].

$\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Não existem dados de viscosidade em baixas temperaturas para este sistema. Logo os dados de Lower [296] & Ohta [299] foram considerados a partir da definição de viscosidade em T_g (638 °C e 633 °C, respectivamente), dados estes que estão em relativo acordo entre si, embora sejam provenientes de experimentos diversos (e contenham impurezas distintas). Lower [296] mediu T_g via DSC, e Ohta *et al.* [299] via DTA. Li *et al.* [284], Nagel [298] e Nagel & Bergeron [297] e realizaram medidas num viscosímetro rotatório. A temperatura de fusão neste sistema apenas foi indicada por Bergeron [282] como sendo $T_m = 997$ °C. Embora considerando medições de diversos autores, o fator de correlação para a viscosidade neste sistema é bastante alto ($R^2 = 0,999$).

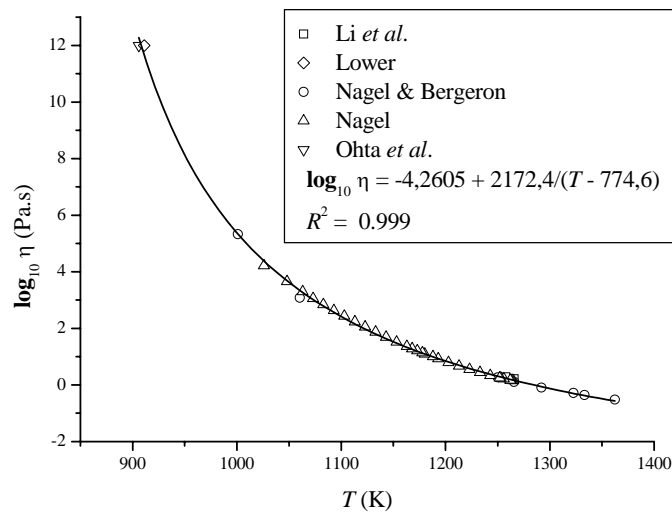


Figura 4.1.31. Variação da viscosidade no sistema $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [284, 296 - 299].

4.1.3 OUTROS SISTEMAS

Outros sistemas que não à base de silicatos e boratos foram considerados nesta tese. Entre eles, o dióxido de germânio, o-Terphenyl, α -Phenyl-o-Cresol e o 1,3,5-Tri- α -Naphtylbenzene foram analisados.

GeO_2

Este sistema apresenta uma viscosidade arrheniana numa ampla faixa de temperaturas e está em acordo com medidas de vários autores. O ajuste foi feito desconsiderando os dados de Belousova *et al.* [300], Higby & Arggawal [302], Lee *et al.* [304] e Rekhson [309].

Belousova *et al.* [300] realizaram medidas num viscosímetro vibratório. Fontana & Plummer [301] mediram via técnica *beam-bending* e viscosímetro rotatório. Higby & Arggawal [302] utilizaram um analisador termomecânico. Kurkjian & Douglas [303] utilizaram viscosímetro rotatório e alongação de fibras. Já Lee *et al.* [304] mediram viscosidade via técnica *beam-bending*, além de $T_g = 510$ °C. Mackenzie [305] utilizou apenas a técnica do contrabalanceamento. Mayer & Trojer [306], Neufville *et al.* [308] e Trojer &

Geyer [312] apenas utilizaram a técnica do viscosímetro rotatório. Nemilov [307] realizou medidas via técnica de penetração. Rekhson [309] mediu viscosidade via alongação de fibras, além da transição vítrea ($T_g = 522$ °C). Shelby [310, 311] realizou varias medidas utilizando a técnica *beam-bending*, além de medir $T_g = 497$ °C. Suzuki *et al.* [173] mediu viscosidade ao aplicar uma pressão e mantê-la por duas horas numa temperatura fixa, além de $T_g = 517$ °C.

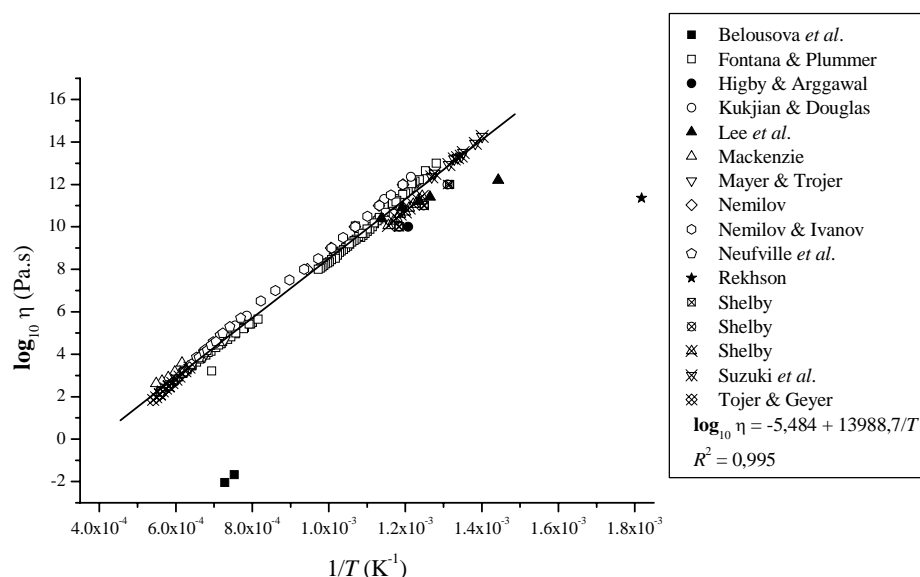


Figura 4.1.32. Variação da viscosidade no sistema GeO_2 [173, 300 - 312].

Já as medidas de T_m foram realizadas por Budnikov & Tresvyatskii [313] (1115 °C), Grebenshchikov *et al.* [314] (1139 °C) e Shalamaiko & Kozhina [315] (1136 °C). Tanto as medidas de transição vítrea como temperatura de fusão refletem a influência de impurezas e condições de atmosfera nas propriedades termodinâmicas, além da viscosidade (conforme Fig. 4.1.32).

o-TERPHENYL

Dados em alta viscosidade foram realizados por Laughlin & Uhlmann [316] utilizando os métodos de esfera rígida (*falling sphere*, $1-10^7$ Pa·s) e *beam-bending* ($10-10^{12,5}$ Pa·s). Para medidas com viscosidades mais altas foram necessários um período de tempo (estabelecido como $40 \times$ o tempo de relaxação maxwelliana) a fim de atingir a relaxação do líquido superesfriado após a aplicação de carga (*load*). Já em baixas viscosidades os resultados pertencem por Cukierman *et al.* [317].

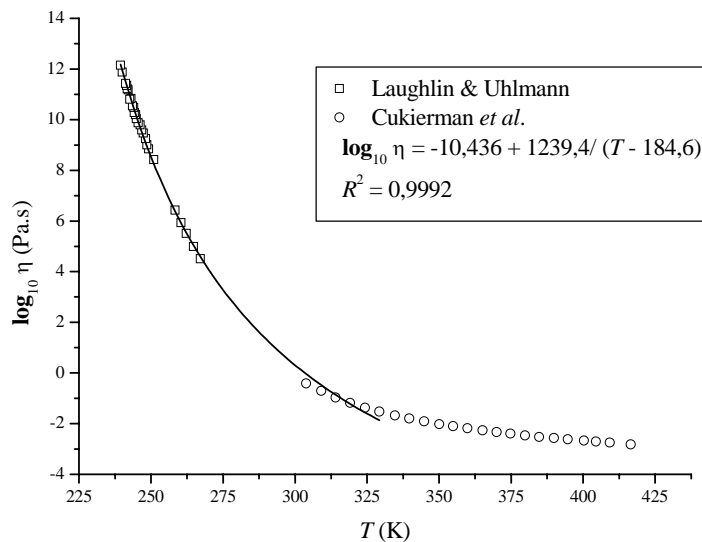


Figura 4.1.33. Variação da viscosidade no sistema o-Terphenyl [316, 317].

Nestes trabalhos não foram realizados ajustes VFT no intervalo entre $T_g = -28$ °C e $T_m = 55,5$ °C (apenas aos dados de alta viscosidade), basicamente porque uma das conclusões de Laughlin & Uhlmann e de Cukierman *et al.* era a afirmação de não ser possível descrever satisfatoriamente com *nenhum* modelo padrão a viscosidade neste sistema num intervalo tão amplo, a saber: teoria da taxa absoluta [35], teoria do volume livre [89] e teoria do excesso de entropia [24]. Assim, tal ajuste resultou em $\log_{10} \eta = -10,436 + 1239,4 / (T - 184,6)$ conforme apresentado na Fig. 4.1.33, com $R^2 = 0,9992$. Acima da temperatura de fusão um ajuste arrheniano

apresenta melhor fator de correlação que o ajuste VFT neste sistema (não indicado na figura).

Um estudo da teoria do volume livre [89] foi aplicado satisfatoriamente aos dados em altas temperaturas. Inclusive foram comparados dados de difusão e viscosidade no líquido superesfriado, fornecendo um diâmetro molecular de 6 \AA [204]. A falha do modelo para temperaturas mais baixas deve-se principalmente à mudança na relação entre difusão e viscosidade, através da equação de Stokes-Einstein.

O ajuste da Fig. 4.1.33 não é razoável, mas deve-se considerar o intervalo de temperatura e a magnitude da viscosidade. Considerando todos os dados de viscosidade desta mesma figura obtém-se a expressão $\log_{10} \eta = -6,698 + 718/(T - 202,1)$ com fator de correlação relativamente menor, de $R^2 = 0,997$.

As conclusões gerais apresentadas para este sistema servem para os outros dois polímeros a seguir.

α -PHENYL-O-CRESOL

Dados em alta viscosidade foram realizados por Laughlin & Uhlmann [316] e em baixa viscosidade por Cukierman *et al.* [317]. O procedimento é o mesmo aplicado ao caso do o-Terphenyl. O ajuste da Fig. 4.1.34 não é plausível, mas deve-se considerar as variações da temperatura e da viscosidade envolvidas. Não foi possível encontrar medidas da temperatura de transição vítrea, portanto este valor foi estimado a partir dos dados de viscosidade: $T_g = -34 \text{ }^\circ\text{C}$. Um melhor ajuste VFT no intervalo entre T_g e a temperatura de fusão obtida ($T_m = 51,5 \text{ }^\circ\text{C}$), resultando em $\log_{10} \eta = -7,3539 + 725,3/(T - 173,4)$, com um melhor fator de correlação ($R^2 = 0,991$).

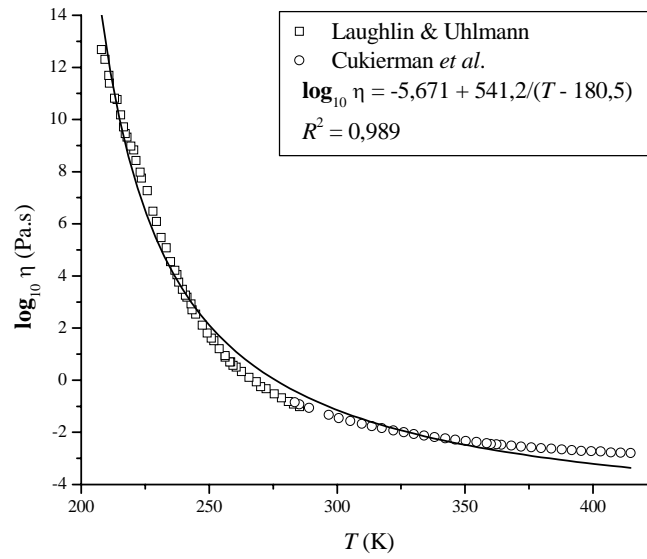


Figura 4.1.34. Variação da viscosidade no sistema α -Phenyl-o-Cresol [316, 317].

1,3,5-TRI- α -NAPHTHYLBENZENE (T α NB)

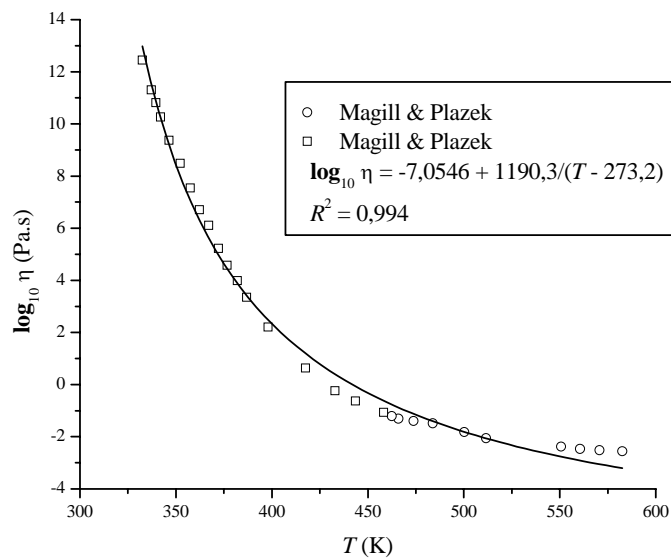


Figura 4.1.35. Variação da viscosidade no sistema 1,3,5-Tri- α -Naphtylbenzene [318].

Os resultados gerais obtidos para o sistema o-Terphenyl também se aplicam ao T α NB. No entanto os dados de viscosidade pertencem apenas à Magill & Plazek [318]. O ajuste VFT demonstrou ser razoável no intervalo entre a transição vítrea ($T_g = 69$ °C) e a temperatura de fusão ($T_m = 199$ °C), resultando em $\log_{10} \eta = -7,0546 + 1190,3/(T - 273,2)$, fornecendo o fator de correlação $R^2 = 0,994$, embora Magill & Plazek [318] houvessem afirmado não ser possível adequar 15 ordens de magnitude da viscosidade na equação VFT, diferente do apresentado na [Fig. 4.1.35!](#)

4.2. CRESCIMENTO DE CRISTAIS

O crescimento de cristais a partir de líquidos superesfriados é fortemente dependente da temperatura, ou ainda, da estrutura do líquido numa dada temperatura. As configurações de líquidos superesfriados cuja estequiometria seja similar à dos cristais sugerem que o mecanismo de crescimento ocorre pela adição sucessiva de grupos de átomos [319].

De uma maneira geral, a taxa de crescimento de cristais depende de um pequeno número de fatores, a saber: *i*) a magnitude da energia livre de Gibbs; *ii*) a concentração de sítios favoráveis na interface cristal-vidro; *iii*) a taxa com que certas unidades estruturais podem ser transportadas através desta interface; *iv*) a possível orientação desta mesma interface; e *v*) o número destas unidades disponíveis na interface [282].

O máximo da curva de crescimento com a temperatura reflete uma competição entre a energia de ativação para cristalização, que aumenta com o resfriamento, e a mobilidade das unidades estruturais, que diminui com o resfriamento a partir de T_m [227].

Muitas das análises sobre os mecanismos de crescimento de cristais aqui apresentadas são em sua maior parte resultados *inéditos*, pois envolvem coleções de medidas de taxas de crescimento desde o ponto de fusão até próximo da temperatura de transição vítrea. Até então, somente existiam dados esparsos, ora envolvendo medidas em altas temperaturas, ora em baixas, resultando em análises de mecanismos de crescimento comprometidas a pequenos intervalos de temperatura. Em um dos mecanismos (2D) a análise sempre se baseava na linearização $\ln u\eta \times 1/T\Delta G$, onde se considerava o fator pré-exponencial constante, independente da temperatura. Nesta tese foram realizados cálculos seguindo *rigorosamente* a teoria, incluindo todos os parâmetros previstos.

Os ajustes dos mecanismos de crescimento foram realizados utilizando-se o software Origin[®] 7.0, que possibilita cálculos não-lineares. O algoritmo interno utilizado foi o de Levenberg-Marquardt, e os parâmetros ajustados são obtidos em cada rotina, junto com o fator de correlação R^2 .

Quando possível são indicados detalhes sobre a morfologia dos cristais. Em geral, a maioria das interfaces são facetadas, com exceção do SiO_2 e GeO_2 . Ainda, de acordo com Uhlmann [18, 49] nos materiais que apresentam alta entropia de fusão são encontrados esferulitos, que se devem basicamente à presença de *impurezas*.

Os resultados sobre vidros boratos devem-se, em sua maior parte, aos estudos de Bergeron [282] e co-autores. Estes dados foram re-analisados à luz de propriedades gerais, como viscosidade entre T_g e T_m , e testes mais rigorosos dos modelos de crescimento, sem necessidade de aproximações.

Além de vidros silicatos e boratos, foram estudados o comportamento $u(T)$ de dois sistemas formadores vítreos que reconhecidamente crescem via mecanismo normal: SiO_2 e GeO_2 . Mais do que apenas testar modelos de crescimento, foram obtidos novos resultados nestes sistemas (por exemplo, relacionados aos novos parâmetros obtidos ou sobre os mecanismos de crescimento utilizados), ao colecionar e combinar várias coleções de dados de diferentes autores.

São apresentadas também novas análises em três polímeros, que originalmente revelaram obedecer ao mecanismo de nucleação secundária. Em particular nestes polímeros foram realizados novos cálculos considerando os mecanismos 2D sem a necessidade da linearização $\ln u\eta \times 1/T\Delta T$ utilizada originalmente. Importante ressaltar a natureza destes compostos aromáticos, com fracas ligações do tipo Van der Waals, diferente das que geralmente ocorrem em vidros óxidos.

Ao final deste capítulo encontra-se a [Tabela 4.1](#) que traz os sistemas para os quais foi necessário corrigir a temperatura de interface (ver detalhes da teoria no [CAPÍTULO 2](#)). E, no próximo capítulo, são apresentados um resumo dos principais fatores cinéticos e termodinâmicos envolvidos na análise do mecanismo de crescimento.

4.2.1 SILICATOS

O estudo da cinética de cristalização em silicatos possui relevâncias geológica, física e química. Com relação a estes materiais, o movimento do magma no manto terrestre depende do comportamento térmico de propriedades tais como densidade, compressibilidade, expansão térmica, viscosidade, difusibilidade, capacidade calorífica e condutividade térmica [320]. Estas propriedades físicas são controladas pelo arranjo e tipos de ligação atômicos, ainda não totalmente compreendidas, e seus efeitos precisam ser incluídos na formação e ascensão magmática, além da nucleação e crescimento de cristais a partir do fundente.

Não foi registrado até o presente momento nenhum estudo sistemático da cinética de cristalização de silicatos conforme apresentado nesta tese. São demonstrados resultados numa ampla faixa de temperaturas a partir de diversos autores em sistemas binários e ternários, além do vidro de sílica.

Por fim, há também o interesse tecnológico. Por exemplo, são apresentados resultados sobre a cinética de crescimento de diferentes fases cristalinas em um vidro comercial do tipo sílica-soda-cal. A compreensão da cinética e dos mecanismos de crescimento podem auxiliar na correta aplicação de tratamentos térmicos, evitando ou ainda maximizando o surgimento de fases cristalinas (para produzir vitrocerâmicas). Num caso particular, estes estudos podem facilitar a obtenção de cristais (*mono* ou *poli*cristais) da ordem de milímetros a partir da fase vítrea, tendo um exemplo citado no capítulo anterior.

SiO₂

A sílica vítrea é um material de importante interesse geológico / tecnológico, e é definida a partir de quatro tipos básicos, que correspondem ao método de produção e conteúdo / tipo de impurezas, incluindo “água” (ver detalhes no **APÊNDICE A** e no **ANEXO B**). Segundo Uhlmann [18] há uma dependência significativa da cristalização com o estado de oxi-redução deste sistema. Assim, o crescimento de sílica cristalina em vidros com pequenas quantidade de água numa atmosfera neutra (ou vácuo) é apreciavelmente mais

rápido que na sílica reduzida, pois a presença de hidroxilas diminui a viscosidade, aumentando u . No entanto, o fenômeno de cristalização não é tão simples, pois quando a solubilidade de água no cristal é menor que no vidro esta pode ser rejeitada na interface entre ambos, criando uma camada rica em hidroxilas ao redor da interface, e possivelmente modificando a energia de ativação de transporte das unidades estruturais nessa interface.

Coletando e combinando dados de $u(T)$ nos quatro tipos de sílica pôde-se verificar um relativo acordo entre vários conjuntos de dados de crescimento de cristais neste sistema. Em cada tipo de sílica existem conjuntos diversos de dados representando um comportamento normal (em relação ao mecanismo de crescimento). A comparação com dados de viscosidade (também colecionados a partir dos quatro tipos de sílica) e de autodifusão de elementos formadores de rede, tais como silício e oxigênio resultaram que, ao menos para a sílica tipo I a unidade estrutural *controladora* da cinética de cristalização é o silício, e não o oxigênio (maiores detalhes no capítulo seguinte, no **APÊNDICE A** e no **ANEXO B**).

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

Este é o sistema mais estudado na literatura, pois é dos poucos que apresentam nucleação homogênea, no volume. Medidas de crescimento de cristais de 15 diferentes autores numa ampla faixa de temperaturas, desde *abaixo* de T_g até T_m (ver **ANEXO A**), foram encontradas. Apenas três trabalhos não coincidem com o comportamento geral (a saber, as medidas de Parcell [321], Ito *et al.* [322] e Leontjeva [156]). Apesar dos efeitos de teor de água não terem sido significativos (segundo Burgner & Weinberg [74] entre 454 - 635 °C), a influência de impurezas deve explicar tamanha discrepância nas medidas daqueles três autores. Além disso, erros em medidas devem ser levados em conta, como por exemplo em Parcell, que estudou a taxa de crescimento de maneira indireta, através de medidas de DSC. No geral, é surpreendente encontrar taxas de crescimento de cristais em uma dúzia de trabalhos de diversos autores.

Ainda sobre o efeito de impurezas, Matusita & Tashiro [87] estudaram o efeito de impurezas em temperaturas próximas a de máximo crescimento de cristais. Adicionando 1,5 mol% R_2O , onde $R = Na, K$ e Cs os autores notaram um decréscimo do número de cristais da fase, e ainda uma diminuição da taxa de crescimento, diminuição esta que aumenta com o raio iônico dos metais alcalinos.

A taxa de crescimento reduzida $\tilde{u}_R = u\eta/T[1 - \exp(-\Delta G/RT)]$ cresce linearmente por 150 °C em função do resfriamento ΔT a partir do líquido, indicando o mecanismo por discordâncias em espiral, mas não passa na origem do gráfico $\tilde{u}_R \times \Delta T$ [87]. Os cristais, em altas temperaturas (próximas de T_m), apresentam aspecto circular. Assumindo uma distância de salto de $\lambda = 3 \text{ \AA}$ e uma energia superficial de $\sigma = 196 \text{ mJ/m}^2$ a partir da expressão de Hillig & Turnbull [68], $f = 3\lambda\Delta H_m\Delta T / 4\pi\sigma V_m T_m$, os autores notaram um desacordo de 1/8 com os valores experimentais da taxa de crescimento reduzido: \tilde{u}_R , e ainda considerando a equação de Stokes-Einstein para viscosidade.

Num trabalho posterior, Burgner & Weinberg propuseram três regimes diferentes para $u_R = u\eta/[1 - \exp(-\Delta G/RT)]$ [39]. No entanto, a incerteza envolvida nas medidas de $u(T)$ perto do máximo é muito grande, e deve-se tomar este resultado apenas como aproximado. Ainda, Matusita & Tashiro [87] mediram a temperatura de interface no máximo da curva de crescimento, registrando uma diferença de 15 °C, necessitando então de uma correção na taxa de crescimento reduzida, não realizada por Burgner & Weinberg [39, 74] no amplo intervalo de taxa de crescimento estudado.

Num novo ajuste, considerando a variação da temperatura de interface (ainda que pequena), não foi possível diferenciar o mecanismo de crescimento entre por *discordâncias em espiral* ou por *nucleação superficial* (maiores detalhes no [ANEXO A](#)).

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$

Existem poucos dados experimentais para este sistema (Fig. 4.2.1). No entanto, através da comparação com o comportamento da taxa de crescimento do dissilicato de lítio estes parecem ser razoáveis. Ghoneim *et al.* [323] estudaram as taxas de nucleação e crescimento de cristais neste sistema perto da temperatura de fusão. Já Ogura *et al.* [324] estudaram o crescimento da camada cristalizada perto de $T_g = 461^\circ\text{C}$. Neste sistema a fase cristalina observada foi o dissilicato de lítio, ou seja, o sistema não é estequiométrico. Importante observar que a separação de fases ocorre abaixo da composição 33 Li_2O mol% [325]. Não foi possível obter dados de entalpia de fusão e volume molar. Desta forma foi admitida na análise os mesmos valores de ΔH_m e V_m do dissilicato de lítio para este sistema.

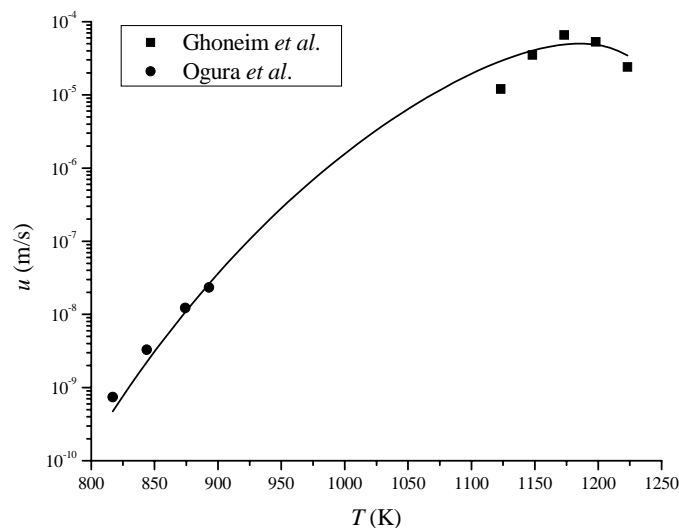


Figura 4.2.1. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ [323, 324]. Os ajustes dos mecanismos de discordância em espiral e 2D são semelhantes, e é mostrado apenas um destes (mecanismo 2D).

O ajuste de mecanismo por discordâncias em espiral neste ampla faixa de temperatura resultou num valor sem significado físico para a distância de

salto $\lambda = 0,007 \text{ \AA}$, e um parâmetro de correlação $R^2 = 0,72$. Um ajuste de mecanismo 2D também foi efetuado; entretanto, dois parâmetros (além da distância de salto) também foram considerados como ajustes (N_s e σ). Fixando $\lambda = 1 \text{ \AA}$, obteve-se $N_s = 5,57 \times 10^{21}$ unidades/m² e $\sigma = 0,178 \text{ J/m}^2$, com um fator de correlação mais alto: $R^2 = 0,86$.

Dentre os ajustes citados, o que apresenta melhores resultados é o mecanismo 2D. No entanto é preciso ressaltar a incerteza presente no conjunto de dados, e nas inferências realizadas dos valores de temperatura e entalpia de fusão, realizados a partir dos dados pertencentes ao dissilicato de lítio.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

O dissilicato de sódio é um sistema que já foi estudado tanto na cristalização a partir do líquido quanto em relação à dissolução dos cristais a partir do fundente (Fig. 4.2.2). Vários autores estudaram a cinética de cristalização deste material, e em sua maior parte, os resultados concordam surpreendentemente bem entre si, apesar da existência de diferentes impurezas e procedimentos de preparo do material.

Para a análise do mecanismo de crescimento foi escolhido apenas um dos trabalhos, de autoria de Meiling & Uhlmann [159], que apresentaram dados cinéticos e termodinâmicos suficientes abrangendo um grande intervalo de temperaturas, embora tenham apenas analisado a taxa de crescimento reduzida u_R .

Segue um breve resumo dos trabalhos principais realizados neste sistema: Scott & Pask [326] realizaram estudos de nucleação e crescimento de cristais *in situ*. Observaram nucleação heterogênea entre 450–870 °C. A escolha deste sistema baseou-se na facilidade de vitrificação, que também já apresentava dados termodinâmicos confiáveis (na época, ver [159, 326]), como a temperatura de fusão (874 °C). Duas fases foram observadas: alfa e beta. A primeira apresenta-se em altas temperaturas na forma ortorrômbica, sendo

estável entre 670 – 874 °C. Já a segunda é monoclinica, e observável entre 580 – 670 °C. Um microscópio de estágio à quente foi desenvolvido para observação da cristalização. Duas composições foram preparadas: a primeira, com 34,46 % Na₂O em peso, 0,087 % Al₂O₃ e 0,005 % Fe₂O₃. A segunda, com 33,91 % Na₂O em peso, porém maior teor de alumina, 0,23% , e ferro (0,027 %). Os experimentos de cristalização foram realizados sob atmosfera ambiente, onde nucleava-se uma fase em temperaturas mais baixas e media-se o crescimento da mesma em temperaturas mais altas. Após longa exposição ao ar, amostras desenvolveram um fino filme na superfície, que análises de difração de raios X identificaram como Na₂CO₃ · H₂O. Possivelmente esta camada hidratada serviu como agente nucleante.

A Fig. 4.2.2 apresenta o crescimento de um cristal da fase alfa observado por Scott & Pask [326], cuja direção de maior crescimento é (100). Curvas de crescimento de cristais de ambas as fases mostraram dependência semelhante com a temperatura. O vidro 1 (que contém mais sódio e menos impurezas de alumina e ferro) apresenta a maior taxa de crescimento. Entretanto, o máximo da taxa de crescimento em ambas composições, 1 e 2, é idêntico, apesar da segunda conter três vezes mais alumina e cinco vezes mais Fe₂O₃ que a primeira composição. Inclusive, a viscosidade da composição 2 é maior, justamente pela presença de mais alumina. A equação de crescimento ajustada seguiu a expressão $u = A \exp(b/T^2) \Delta T^{1,75}$

Wiehr [327] também estudou o dissilicato de sódio, e observou que superfícies polidas a fogo nucleavam menos que em superfícies fraturadas. Amostras expostas ao vácuo desenvolvem menor numero de núcleos, e estes aumentavam sob atmosferas de ar seco e nitrogênio seco.

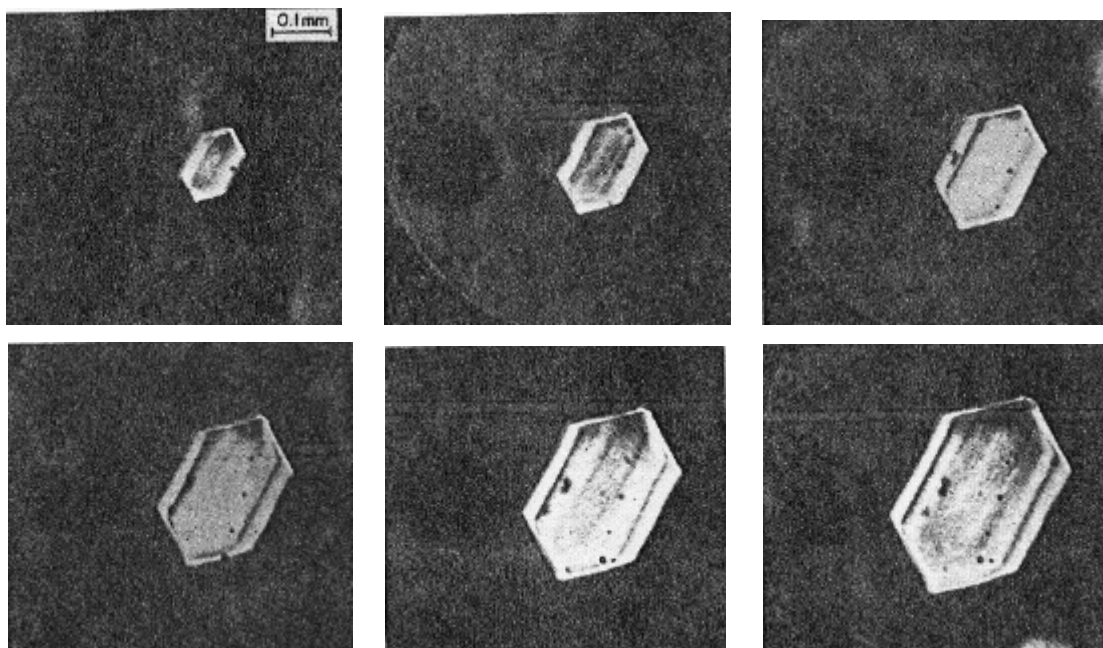
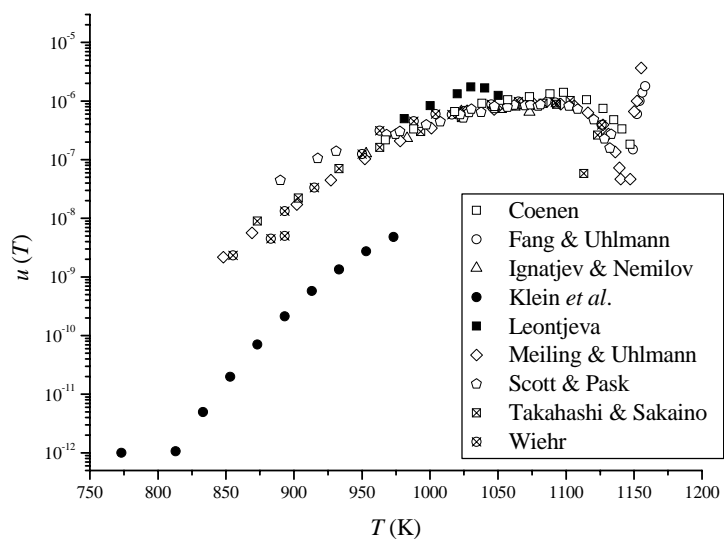


Figura 4.2.2. Taxa de crescimento de cristais no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ [5, 159, 283, 326 - 331]. Crescimento da fase alfa em intervalos de 30 s à 780 °C realizados por Scott & Pask [326].

Leontjeva [5] estudou a velocidade de cristalização do sistema binário sódio-sílica em cadinhos de platina a partir de sílica e soda de alta pureza. A expressão utilizada para a taxa de crescimento foi: $u = A/\eta + b \log \eta$, sendo que para o dissilicato de sódio obteve-se $b = 0$.

Cristais ortorrômbicos foram notados somente em alguns casos. No entanto, Leontjeva registrou muitos cristais em forma de esferulitos e agulhas, diferente dos demais autores, levando a crer que houve alguma contaminação de impurezas.

Os dados de Klein *et al.* [330] e Leontjeva [5] são os únicos que discordam do comportamento geral de $u(T)$. Já os dados mais coincidentes estão de acordo com os resultados de Meiling & Uhlmann (Fig. 4.2.3, ver [159, 177]).

Meiling & Uhlmann [159, 177] apresentaram dados de taxa de crescimento *in situ* e de viscosidade no mesmo vidro perto do máximo da cristalização, de 55 $\mu\text{m}/\text{min}$ à 810 °C. Valores da entalpia de fusão para este sistema variaram entre 7,7–10,2 kcal/mol. Ambos autores utilizaram $\Delta H_m = 8$ kcal/mol. A análise química resultou em uma discrepância de apenas 0,2 % com a composição teórica. Ao analisarem os dados prévios de Scott & Pask [326], notaram que a taxa de crescimento reduzida é linear com o resfriamento para ambos os vidros 1 e 2, de acordo com os novos resultados obtidos (até 125 °C de resfriamento), e indicando mecanismo de crescimento por discordâncias em espiral.

Meling & Uhlmann estudaram o crescimento de camadas, que mostrou comportamento linear da espessura com o tempo, e a morfologia facetada mostrou não ser modificada em todos tratamentos. No entanto, a temperatura de fusão obtida via cristalização foi de 873 °C. Não foi necessário considerar uma correção da temperatura de interface, pois a taxa de crescimento e o calor latente de fusão são suficientemente pequenos para levar a alguma discrepância.

A direção de maior crescimento observada por Meiling & Uhlmann [177] foi (010), e a análise por difração de raios X indicou que os cristais presentes pertenciam à fase alfa. Somente em grandes resfriamento surgiram indicações da presença da fase beta. As taxas de crescimento estudadas variaram entre

6 – 298 °C de resfriamento, e não foram observadas mudanças sob atmosferas de nitrogênio seco e ambiente.

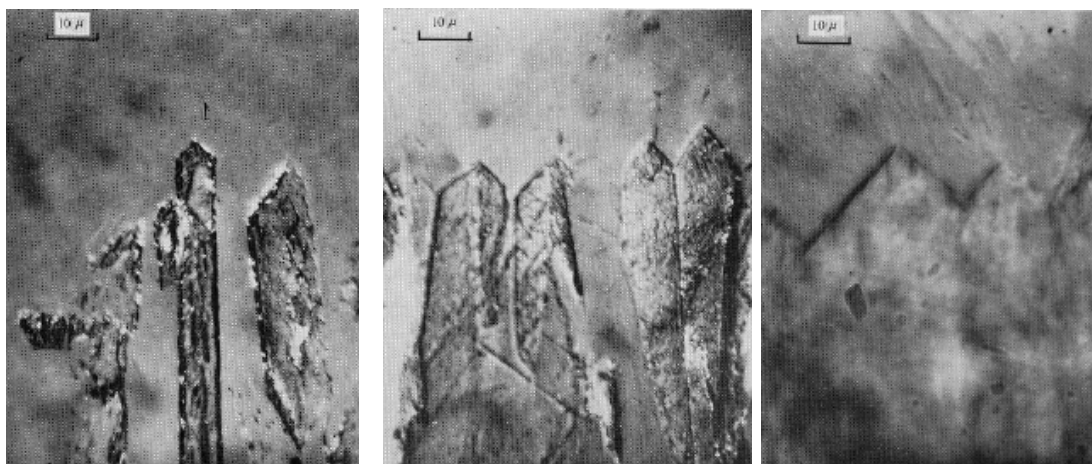
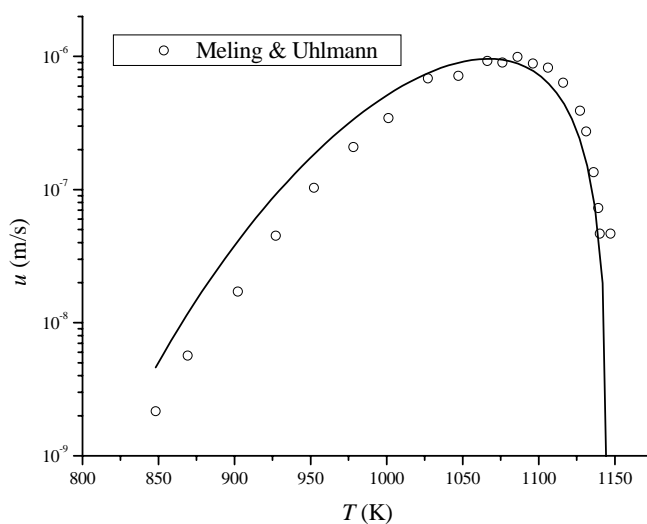


Figura 4.2.3. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, apenas com dados de Meiling & Uhlmann [159, 177]. Morfologias das interfaces à 9 °C, 20 °C e 244 °C de resfriamento, da esquerda para direita, respectivamente [159].

O melhor ajuste correspondeu ao mecanismo de discordâncias em espiral. No entanto, o valor da distância de salto $\lambda = 0,14 \text{ \AA}$ obtido é demasiado pequeno. O fator de correlação observado é alto, $R^2 = 0,91$. Uma

discussão mais ampla será efetuada no capítulo seguinte, onde serão tratadas comparações entre o coeficiente de difusão via viscosidade e coeficientes de autodifusão do silício, oxigênio e sódio.

Por fim, como notado por Fang & Uhlmann [328], ao fundirem-se, os cristais neste sistema apresentaram taxa de dissolução mais rápida que a taxa de cristalização, considerando um mesmo intervalo de temperatura (a saber, $T - T_m > 0$ durante a dissolução, e $T_m - T > 0$ durante a cristalização). A fração de sítios ativos para dissolução mostrou-se independente da temperatura, indicando que a interface cristal-líquido durante a fusão é rugosa numa escala atômica. Este fato reflete a diferença entre uma rugosidade da interface durante a fusão e uma nítida interface durante a cristalização, realçando a importância da morfologia da interface durante a cinética de ambos fenômenos a partir de T_m .

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$

A cinética de cristalização neste sistema foi determinada entre 600–800 °C na presença de duas atmosferas diferentes, com o ponto de fusão desta fase metaestável determinado ($T_m = 811 \pm 3$ °C) [184]. A análise química resultou em 25,62 mol% Na_2O , 73,59 mol% SiO_2 e 0,039 mol% Al_2O_3 . Estudos de difração de raios X indicaram a presença da fase cristalina $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$.

De acordo com Scherer & Uhlmann [184] a morfologia de interface é facetada em todas condições de estudo. No entanto, a entropia de fusão não foi determinada experimentalmente, considerando ser próxima dos valores do dissilicato de sódio. As medidas de camada cristalizada no tempo mostraram serem lineares em todas as temperaturas de estudo. A taxa de crescimento reduzida mostrou que o mecanismo é dominado por discordâncias em espiral. A inclinação de u_R é diferente considerando entropias de fusão entre $3R \leq \Delta S_m \leq 5R$, porém a linearidade da taxa de crescimento reduzida persistiu, continuando a indicar o mesmo mecanismo. A taxa de crescimento

mostrou ser insensível a condições diferentes de atmosfera (nitrogênio seco e ar). Apenas a medida à 772 °C foi realizada sob nitrogênio. O máximo da taxa de crescimento obtido foi $3,3 \times 10^{-8}$ m/s à 735 °C.

Houve relativo acordo entre os dados das pesquisas de Leontjeva [5], Matveev [332] e Scherer & Uhlmann [184], conforme a Fig. 4.2.4. Importante ressaltar a diversidade das fontes de dados experimentais, que envolvem materiais com impurezas diversas.

A distância de salto obtida foi de $0,4 \text{ \AA}$, e variou dez por cento considerando a entropia de fusão entre $3R \leq \Delta S_m \leq 5R$. Scherer & Uhlmann [184] esperavam um valor maior, entre $1-2 \text{ \AA}$. Assim foi sugerida uma modificação na equação de Stokes-Einstein, onde $D \equiv 10k_B T / 3\pi\lambda\eta$, resultando em $1,2 \text{ \AA}$. Esta modificação é muito próxima da equação de Eyring $D = k_B T / \lambda\eta$. No entanto, Scherer & Uhlmann ainda utilizaram a aproximação do fator $f = \Delta T / 2\pi T_m$, diferente do que foi realizado nesta tese (uso da definição: $f = \Delta G / 4\pi\sigma V_m$). Em temperaturas baixas foi observada uma modificação na interface dos cristais, aparentando maior rugosidade, que pode sugerir uma modificação no mecanismo de crescimento.

Neste sistema também existem dados de dissolução de cristais a partir do fundente [332].

O ajuste de modelo proposto para este sistema corresponde ao mecanismo de discordâncias em espiral. Porém, a distância de salto obtida é pequena. Mesmo considerando todas as taxas experimentais de u obteve-se $\lambda = 0,29 \text{ \AA}$, similar ao resultado obtido por Scherer & Uhlmann [184]. Ainda, o ajuste ao ponto de temperatura mais baixa é 38 vezes maior que o resultado experimental. A maioria dos ajustes de mecanismos de crescimento efetuados nesta tese não envolvem os pontos próximos de T_g , sendo, neste caso, sistematicamente menores que os dados experimentais. O caso do sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ é diferente, pelo fato do ajuste superestimar os dados experimentais, conforme mostra a Fig. 4.2.4. No entanto, é importante ressaltar

que neste caso foi considerada uma estimativa da entalpia de fusão, obtida a partir de valores termodinâmicos do dissilicato de sódio.

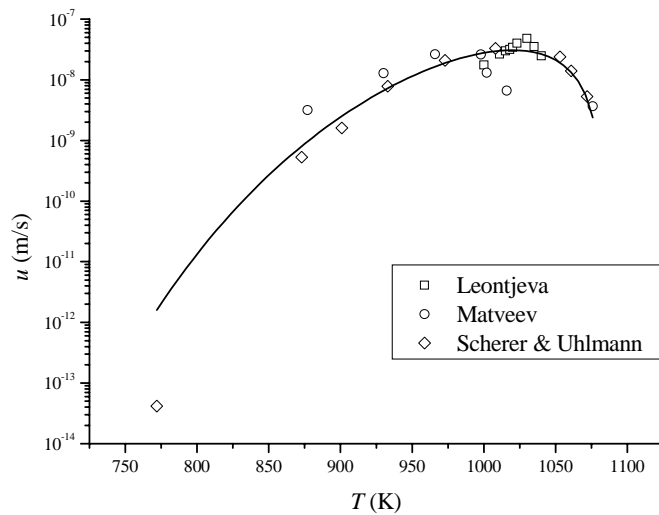


Figura 4.2.4. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ [5, 184, 332].

$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

A cinética de cristalização neste sistema foi determinada apenas por Leontjeva [333], apresentando um máximo crescimento de 930°C , com taxa $u_{\text{max}} = 3,5 \mu\text{m/s}$. O material foi fundido em cadinho de platina. O sistema é higroscópico.

Os cristais a crescerem na superfície são estequiométricos. A temperatura de fusão é fixa em $T_m = 1040^\circ\text{C}$ [334] enquanto $T_g = 495^\circ\text{C}$ [335]. A entalpia de fusão é de $\Delta H_m = 31,8 \text{ kJ/mol}$ e o volume molar de $V_m = 84,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

O modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de discordâncias em espiral, com fator de correlação $R^2 = 0,917$, que pode ser considerado relativamente alto, e distância de salto $\lambda = 1,1 \text{ \AA}$. O ajuste do modelo descreve

bem a tendência dos dados, mas não se aproxima destes. Na temperatura de menor taxa de crescimento a diferença entre teoria e experimento é de cinco vezes.

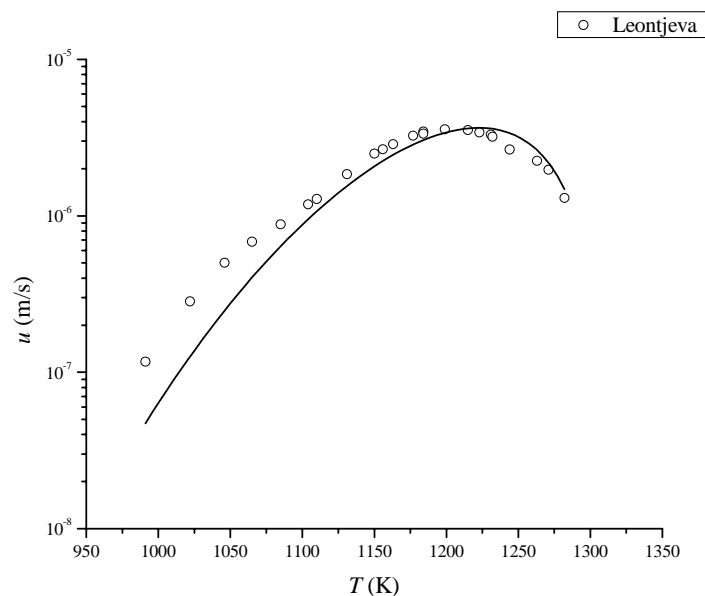


Figura 4.2.5. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais (discordâncias em espiral) no sistema $K_2O \cdot 2SiO_2$ [333].

SODA-CAL-SILICA

Apesar de haver dados de difusão do oxigênio numa ampla faixa de temperaturas (Yinnon & Cooper [99]) o que é altamente interessante para análises cinéticas, não há dados de taxa de crescimento de cristais para o particular vidro comercial de composição: $13,78 Na_2O \cdot 8,78 CaO \cdot 4,18 MgO \cdot 72,6 SiO_2$ (em peso) com impurezas de Al_2O_3 , SO_3 e Fe_2O_3 . No entanto, para uma outra composição, $16 Na_2O \cdot 12 CaO \cdot 72 SiO_2$ (em peso) [336] existem dados de crescimento de cristais e difusão de todos os elementos. Por ser um material não-estequiométrico, fases diferentes cristalizam-se na superfície, e as principais são devitrita, cristobalita e wolastonita. Somente as duas últimas fases foram analisadas por Milne [1] e Zschimmer [337].

Milne [1] estudou a devitrificação no sistema soda-cal-silica, e aplicou uma técnica onde inseriu alguns miligramas de vidro num cone de platina junto à extremidade de um termopar (ver resultados na Fig. 4.2.5). Foi observada uma relação linear entre o comprimento dos cristais e o tempo de tratamento térmico. Dois conjuntos de dados foram obtidos a partir de duas composições soda-cal-silica, de forma a verificar a reprodutibilidade dos resultados. Neste sistema a temperatura de fusão obtida foi de $1010\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a temperatura de máximo crescimento foi de $955\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa $u_{\text{max}} = 11\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$.

Zschimmer apresentou dados de crescimento das fases wolastonita e cristobalita [337]. Em temperaturas mais baixas houve acordo das taxas de crescimento de ambas as fases. A discrepância das taxas de crescimento de ambas as fases estudadas em algumas temperaturas se deu principalmente à dificuldade da medida de comprimento dos cristais de ambas as fases, conforme mostra a Fig. 4.2.5.

Interessante ressaltar que metade dos pontos experimentais de Zschimmer concordam com a ordem de grandeza e a dependência com a temperatura aos dados de Milne, apesar de haverem poucos dados experimentais.

Ainda, a indicação que diferentes fases apresentam dependência similar de u com a temperatura sugere um forte indício de que as unidades estruturais que se movem na interface líquido-cristal são as mesmas nas diversas fases em crescimento observadas, e que os processos de difusão são controlados pela matriz vítrea. Por fim, como uma das fases é a cristobalita, chega-se à conclusão que as unidades estruturais controladoras envolvem *principalmente* o silício e o oxigênio.

Estudos da cinética de cristalização da cristobalita em sílica vítrea (SiO_2), conforme **APÊNDICE A** demonstram que, embora silício e oxigênio participem no mecanismo de crescimento de cristais, é o silício a unidade estrutural fundamental migrante na interface líquido-cristal. Espera-se que em sistemas como o soda-cal-silica tal fenômeno também se verifique. Medidas futuras irão confirmar ou refutar esta hipótese.

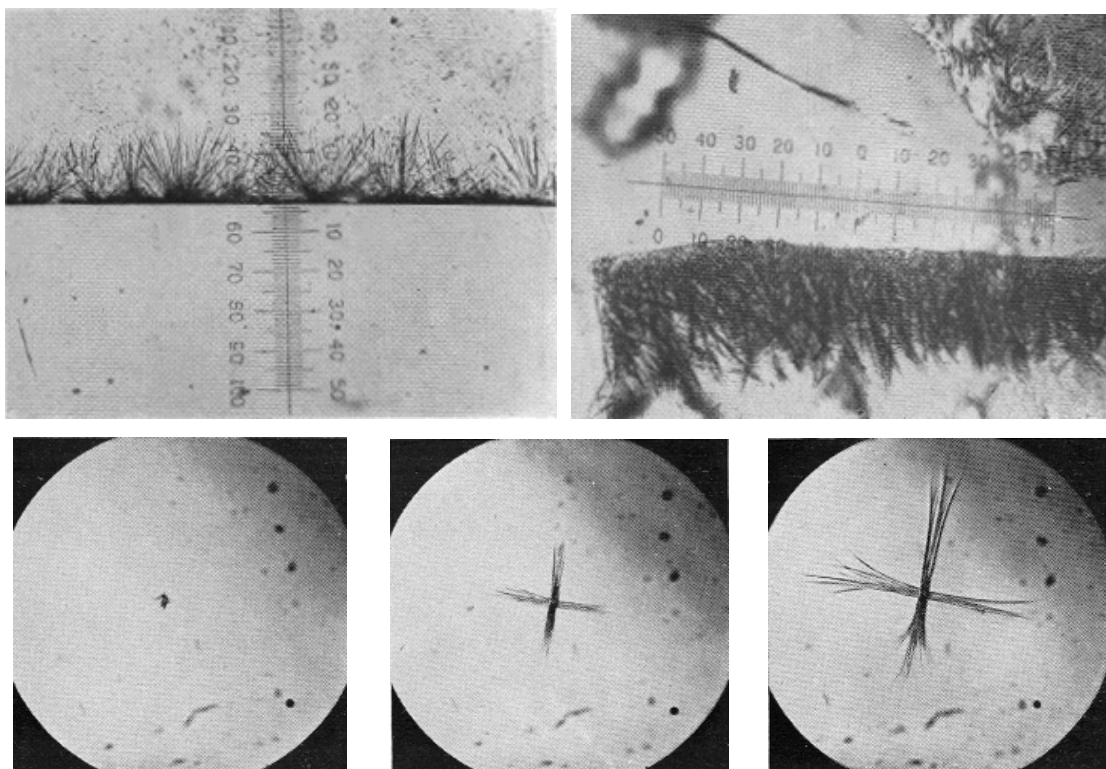
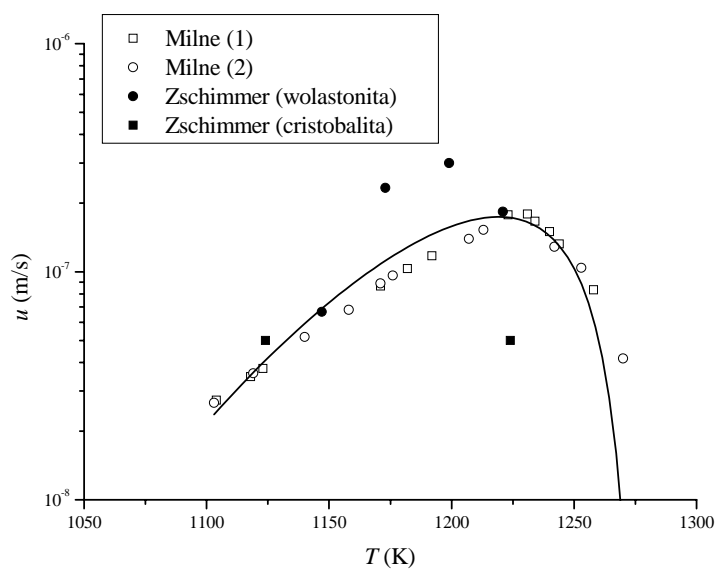


Figura 4.2.6. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema soda-cal-silica ($16 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{CaO} \cdot 72 \text{SiO}_2$ em peso) [1, 337]. Acima: à esquerda, cristais de wolastonita, e à direita, cristobalita, obtidos por

Zschimmer, com escala de 1 mm. Abaixo: à partir da esquerda, medidas de Milne após 2 min, 8 min e 14 min, respectivamente à 980 °C.

Na análise do mecanismo de crescimento deste sistema admitiu-se que a entalpia de fusão e o volume molar são os mesmos do sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ($\Delta H_m = 91,21 \text{ kJ/mol}$ e $V_m = 126,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$), exatamente por não haver dados disponíveis. A temperatura de transição vítrea foi definida a partir da viscosidade, definida por Terai & Oishi [336] (ver item 4.1).

O melhor mecanismo ajustado aos dados experimentais foi o de nucleação superficial, resultando nos parâmetros $N_s = 1,02 \times 10^{11}$ unidades/ m^2 e energia superficial $\sigma = 70,9 \text{ mJ/mol}$ ao se fixar a distância de salto em $\lambda = 1 \text{ \AA}$. Trabalhos posteriores envolvendo medidas exatas da entalpia de fusão, temperatura de transição vítrea e densidade poderão afirmar (ou refutar) tal mecanismo de crescimento neste particular sistema.

$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (CORDIERITA)

O vidro com composição da cordierita foi exaustivamente estudado por Müller [199]. Num breve artigo foram apresentados os possíveis mecanismos de crescimento (ver APÊNDICE D). O modelo de crescimento depende fortemente da temperatura de fusão da fase μ -cordierita (T_m^μ), que pode ser obtida a partir da cinética de crescimento de cristais. Se T_m^μ for próximo de 1350 °C, o mecanismo segue discordâncias em espiral para crescer. Já se $T_m^\mu = 1467 \text{ °C}$, que é a temperatura de fusão do sistema, a fase μ -cordierita obedece ao mecanismo de nucleação superficial.

CaO · MgO · 2SiO₂ (**DIOPSÍDEO**)

A análise do modelo de crescimento deste sistema já foi publicada [201], e consiste no crescimento via discordâncias em espiral numa ampla faixa de temperaturas (maiores detalhes nos **APÊNDICES C e D**). No **APÊNDICE C** ainda foi possível validar a expressão de Stokes-Einstein / Eyring numa ampla faixa de temperaturas, desde T_m até $1,1T_g$, sendo inclusive possível identificar os elementos estruturais responsáveis pela migração na interface líquido-cristal. Devido a medidas anteriores do coeficiente de autodifusão do silício e oxigênio foi possível afirmar que ambos elementos participam ativamente do mecanismo de crescimento.

CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ (**ANORTITA**)

Segundo Klein & Uhlmann [338] a morfologia de interface para este sistema é facetada em todas condições de tratamento realizadas. A taxa de crescimento reduzida versus resfriamento exibiu curvatura positiva, indicando crescimento via nucleação superficial.

Os dados de Briggs & Carruthers para este sistema não foram utilizados, pois são aproximações da taxa de crescimento provenientes de medidas por DTA [215]. Dados de Wittman & Zanotto [343] não foram utilizados por se basearem em medidas de um vidro com alto teor de água. Não foi possível encontrar informação sobre o teor de água no vidro utilizado por Hishinuma [340], porém provavelmente havia alto teor, pois os dados estão de acordo com os de Wittman & Zanotto. Além disto, Hishinuma estudou outros sistemas onde havia propositadamente adicionado água de forma a se observar nucleação nestes sistemas. Toropov & Tigonon [342] observaram taxas de crescimento em condições isotérmicas constantes a partir de cristais individuais (formato cilíndrico). No entanto adicionaram 0,5 % mol CeO₂ à anortita.

O ajuste proposto numa ampla faixa de temperaturas resultou no mecanismo de nucleação superficial. Para tanto foi necessário excluir os dados de Briggs & Carruthers [215], Hishinuma [340] e Wittman & Zanotto [343]. Excluindo estes dados o ajuste do mecanismo 2D atingiu um fator de

correlação $R^2 = 0,908$, que pode ser considerado razoável. Fixando $\lambda = 1 \text{ \AA}$ obteve-se $N_s = 5,05 \times 10^{16}$ unidades/m² e energia superficial $\sigma = 285,3 \text{ mJ/mol}$ (considerando $\alpha = 0,5$). O valor de σ também pode ser considerado razoável. A curva resultante desse ajuste não passa pelos dados de mais baixas temperaturas, e sim aos dados excluídos da análise. Em outras palavras, não foi possível ajustar um mecanismo aos pontos experimentais indicados por símbolos abertos (\square , \circ , \diamond , \triangle), conforme a Fig. 4.2.7. A correção da temperatura de interface não mostrou mudança significativa dos resultados. Utilizando a aproximação de Hoffman no lugar de Turnbull para ΔG os resultados apresentaram-se similares. Testes utilizando o mecanismo de discordâncias em espiral também não resultaram num melhor ajuste.

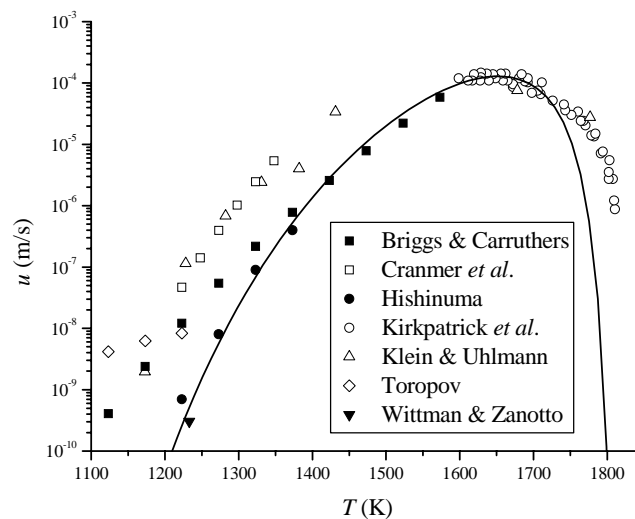


Figura 4.2.7. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema anortita [215, 338 - 343]. Os pontos cheios não foram utilizados no ajuste.

Cranmer *et al.* [339] estudaram a nucleação de cristais neste sistema, e verificaram que ela ocorre homoganeamente. A partir da TCN, obtiveram o valor da energia superficial $\sigma = 190 \text{ mJ/m}^2$, e correspondente energia superficial reduzida $\alpha = 0,21$. Park *et al.* [344], estudando nucleação e cinética

de cristalização via DTA chegaram à conclusão que os cristais crescem por mecanismo de nucleação superficial.

$2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ (FRESNOÍTA)

A fresnoíta é um cristal polar sem centro de inversão com excelentes propriedades piro e piezoelétricas. Em comparação com ferroelétricos, este material possui baixa constante dielétrica, propriedade vantajosa em aplicações de alta frequência. Possui um momento de dipolo permanente, que pode auxiliar na produção de vitrocerâmicas orientadas macroscopicamente polares. A fresnoíta cristalina apresenta estrutura laminar, e a camada cristalizada em altas temperaturas não ultrapassou $100 \mu\text{m}$. Detalhes podem ser encontrados em [345, 346]. A temperatura de fusão neste sistema é de $T_m = 1441 \text{ }^\circ\text{C}$.

Este sistema, assim como o dissilicato de lítio, apresenta nucleação homogênea. De fato, a fresnoíta apresenta as mais elevadas taxas de nucleação já reportadas em sistemas silicatos, sendo comparáveis às de sistemas metálicos [217]. Dados sobre a taxa de crescimento de cristais próximo (e abaixo) de T_g foram obtidos por Cabral Jnr. [217]. Cabral foi o primeiro a obter dados de crescimento de cristais, com valores próximos (e também abaixo) de T_g , que são medidas não muito freqüentes. No entanto, somente com estes dados não foi possível obter um ajuste adequado do mecanismo de crescimento.

Já os dados (ainda não publicados) perto da temperatura de fusão foram obtidos via nucleação eletroquímica induzida por Keding & Dib [347]. Devido à alta taxa de crescimento em altas temperaturas, ambos autores adicionaram uma pequena quantidade de sílica (como impureza), de forma a observar os cristais crescerem mais lentamente. A técnica consiste na aplicação de uma corrente de 45 mA/cm^2 a partir de um potencial de $1,2 \text{ V}$ e a cristalização surge a partir do catodo, criando uma estrutura altamente orientada (texturizada). Não foi notada cristalização no volume em altas temperaturas. Os cristais crescem radialmente na direção \bar{c} , conforme a Fig.

4.2.6. Para cristais não estequiométricos neste sistema encontra-se cristalização via dendritos [347].

Na reação que ocorre durante a nucleação eletroquímica induzida, elétrons escapam do catodo através do líquido, e reduzem o titânio, cuja reação é a seguinte:



onde supõe-se que esta reação (reversível no vidro) diminui a viscosidade, aumentando o coeficiente de difusão efetivo e possivelmente alterando a energia superficial do núcleo formado [347].

Assim, numa primeira aproximação, o Ti^{+4} é incorporado no líquido superesfriado como um formador da rede, enquanto o Ti^{+3} é predominantemente um modificador da rede. O titânio, quando reduzido, tem o seu número de coordenação aumentado, levando a um decréscimo na viscosidade (aumento na energia de ativação por fluido viscoso). Enfim, a redução do titânio promove a cristalização. [346]. Em outro trabalho, Schneider *et al.* [345] demonstraram que no vidro de fenoíta o titânio apresenta coordenação cinco em cerca de 60 % , quatro (25 %) e seis (15 %).

A análise do mecanismo de crescimento nesta ampla faixa de temperaturas, incluindo a correção da temperatura de interface, resultou no crescimento por discordâncias em espiral, o que valida a observação de espirais visíveis ao olho nu a crescerem após a nucleação eletroquímica, de acordo com comunicação de Keding [347]. A distância de salto é relativamente alta neste caso, $\lambda = 15,2 \text{ \AA}$, porem não somente a sílica participa da formação da estrutura, como também o titânio, dificultando a análise das prováveis unidades estruturais de transporte. O fator de correlação $R^2 = 0,895$ é razoável, apesar do ajuste não ser bom em baixas temperaturas. A correção da temperatura de interface não mostrou mudança significativa dos resultados.

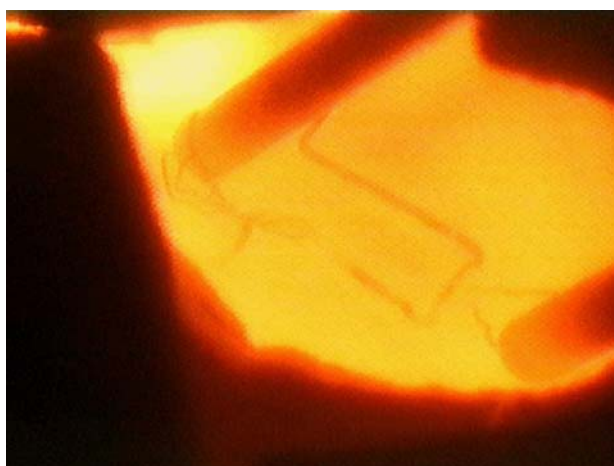
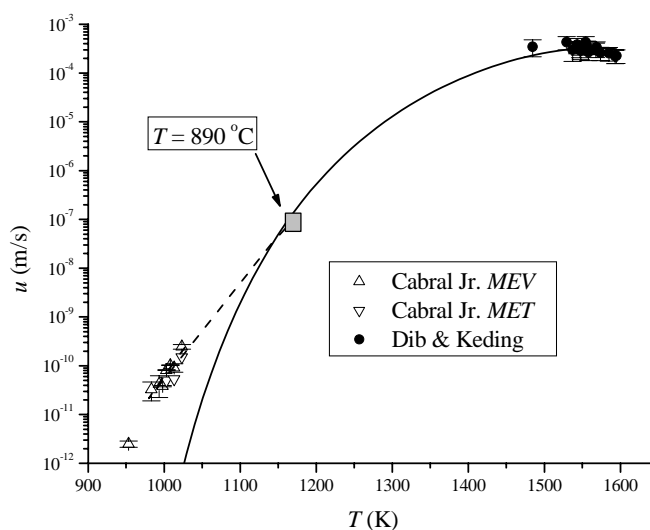


Figura 4.2.8. Acima: Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema fresnoíta utilizando MEV (microscopia eletrônica de varredura) e MET (microscopia eletrônica de transmissão) [217, 347]. Abaixo: a parte mais clara indica o cristal crescendo a partir do líquido e próximo do catodo (em forma de \square). Trabalho realizado por Keding & Dib em 2000, *não publicado*.

A linha tracejada na Fig. 4.2.8 indica uma relação do tipo $u = u_0 \exp(-E_u / RT)$ aplicada aos dados de baixa temperatura. O ponto de intersecção entre esta relação arrheniana e a curva proveniente do ajuste por discordâncias em espiral é em $T = 890 \text{ }^\circ\text{C}$. Importante notar que espera-se não ser válida a equação de Stokes-Einstein / Eyring em temperaturas

próximas e abaixo de T_g , como é o caso neste sistema. Provavelmente a fresnoíta seja um bom exemplo de sistema onde não é possível utilizar dados de viscosidade como aproximação para o coeficiente de difusão efetivo em baixas temperaturas (próximas de T_g).

PbO · SiO₂

Dados de crescimento de cristais foram apresentados em apenas um trabalho (Neiman *et al.* [227]). A cinética de cristalização neste sistema foi estudada entre 500 – 725 °C via estudo da espessura de camada cristalizada. Esta apresentou crescimento linear com o tempo. A entalpia de fusão foi estimada de dois modos: a partir das capacidades caloríficas das fases vítrea e cristalina, e por medições diretas usando DSC. O valor médio resultante foi de $\Delta H_m = 8,1$ kcal/mol, correspondendo à uma entropia de fusão de $3,9R$.

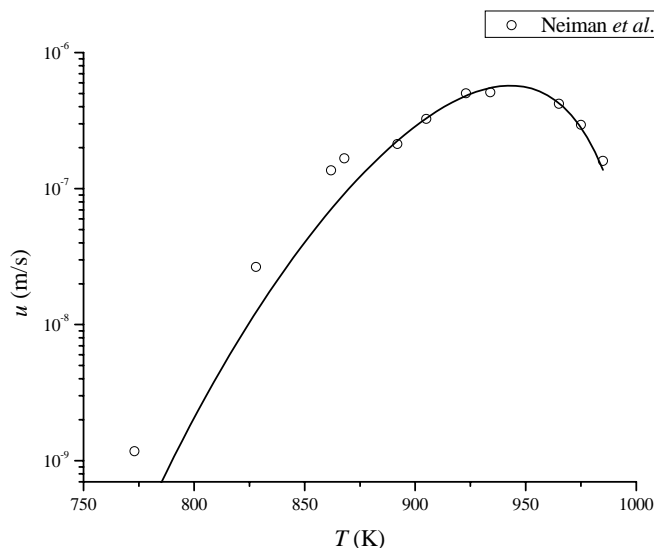


Figura 4.2.9. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema PbO · SiO₂ [227].

Este material cristaliza com morfologia de interface facetada. Análise química indicou 0,0016% de Sb, e a composição de vidro e do cristal mostraram-se idênticas. A taxa de crescimento reduzida indica mecanismo 2D

em 240 °C de resfriamento. Foi utilizada a aproximação de Turnbull, fornecendo duas retas de inclinações distintas [49] ao mecanismo de nucleação superficial $\ln u\eta \times 1/T\Delta T$ (caso dos cristais *grandes*). Estas inclinações correspondem à energias superficiais de 113 e 51 mJ/m², correspondendo a valores de $\alpha = 0,35$ e 0,16, respectivamente. A temperatura de fusão obtida foi de $T_m = 764$ °C, e $T_g = 435$ °C.

O ajuste apresentado na Fig. 4.2.9 confirma o mecanismo de nucleação superficial. O fator de correlação é alto, $R^2 = 0,958$, e fixando-se $\lambda = 1$ Å obteve-se $N_s = 2,48 \times 10^{13}$ unidades/m² e $\sigma = 176$ mJ/mol, valor este da mesma ordem de grandeza obtida por Neiman *et al.* [227]. Não foi possível ajustar o mecanismo de discordâncias em espiral aos dados deste sistema.

2PbO · SiO₂

Apenas Rita & Bergeron [234] estudaram a cristalização neste sistema, em 240 °C de resfriamento. O material foi preparado a partir de óxido de chumbo (<10 ppm) e sílica (<1 ppm) de alta pureza. Estes foram fundidos em cadinho de platina à 800 °C por duas horas e sob ar seco (de forma a minimizar o conteúdo de água adsorvida). Análise química resultou em 34,05 mol% de sílica. As medidas de taxa de crescimento também foram realizadas sob ar seco. O comprimento dos cristais mostrou crescimento linear no tempo. A morfologia apresentada foi *lath-like*, de contornos nítidos, porém esferulitos foram observados a partir de 130 °C de resfriamento.

Este sistema apresenta uma alta entropia de fusão ($\Delta S_m = 5,5R$). A taxa de crescimento reduzido não é conclusiva quanto ao mecanismo [49, 234], ao se considerar 75 °C de resfriamento. Assim, Rita & Bergeron [234] afirmaram não ser válida a suposição da dependência da viscosidade com a temperatura seja a mesma do transporte através da interface líquido-cristal. No entanto, até 20 °C de resfriamento a taxa de crescimento reduzida mostrou

comportamento linear. Um detalhe importante: estes autores utilizaram uma outra composição para medir viscosidade, com a análise química resultando em 33,01 mol% de sílica.

Não foi possível obter dados de densidade ou volume molar neste sistema, assim sendo foi utilizado um volume molar similar ao do sistema metassilicato de chumbo ($V_m = 45 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

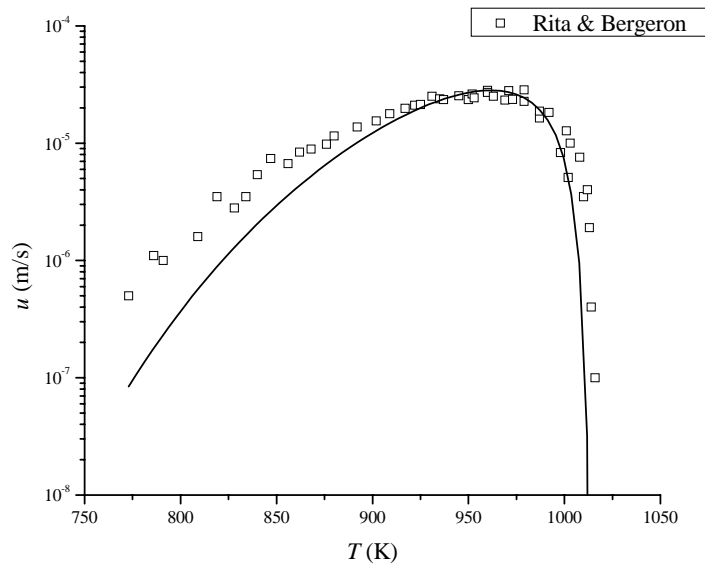


Figura 4.2.10. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ [234].

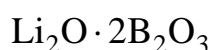
O modelo de crescimento por nucleação superficial concordou-se aos dados, resultando em $R^2 = 0,906$ ao se utilizar $\lambda = 1,31 \text{ \AA}$, $N_s = 5,45 \times 10^8 \text{ unidades/m}^2$ e $\sigma = 60,6 \text{ mJ/mol}$ como parâmetros de ajuste.

Ao se utilizar o mecanismo de discordâncias em espiral, mesmo utilizado a fração de sítios $f = \Delta T / 2\pi T_m$ e aproximação de Turnbull este modelo também não se ajustou melhor aos dados experimentais.

4.2.2 BORATOS

Nesta classe de vidros a maioria dos resultados provém de um mesmo grupo de pesquisadores, liderados por Bergeron [282], em que se buscou

estudar sistemas onde a composição do cristal e do líquido superesfriado fossem as mesmas. Na maioria dos sistemas estudados foram utilizados materiais de alta pureza, resultando em análises químicas com menos de 150 ppm de impurezas (apenas nos trabalhos de [282]). Em todos os casos, os cristais cresceram com taxas independentes do tempo, sugerindo que condições estacionárias prevaleceram durante os experimentos. Dados adicionais como viscosidade, entalpia de fusão, capacidade calorífica e volume molar também foram determinados para estes sistemas. Bergeron [282] apenas utilizou o modelo de crescimento de cristais de Cahn *et al.* [58] em seu trabalho, não sendo possível comparar com os outros modelos clássicos de crescimento. Nos trabalhos em co-autoria, Bergeron *et al.* apenas avaliaram o mecanismo de crescimento a partir da taxa de crescimento reduzida.



O diborato de lítio é o sistema que apresenta a *maior* taxa de crescimento até agora medida em vidros óxidos, de 177 mm/min à 197 °C de resfriamento [249]. Análise química neste trabalho resultou em 33,52 mol% de óxido de lítio, 300 ppm de impurezas e 0,004 % (em peso) de água. Uma mudança de morfologias foi observada, de cristais facetados em altas temperaturas, até esferulitos, em temperaturas mais baixas. A maioria das curvas de tamanho por tempo mostraram-se lineares em cada temperatura. De acordo com Smith & Weinberg [250], Nagel [298] propôs que o mecanismo de crescimento neste sistema mudaria de 2D para crescimento normal em altos resfriamentos ($T < 697$ °C).

As altas taxas de crescimento causam um aumento da temperatura na interface, que foi medido, e é próximo de 150 °C no máximo da taxa de crescimento, o que dificulta a análise do mecanismo [86]. Utilizando a correção da temperatura de interface proposta por Herron & Bergeron a temperatura no máximo atinge 177 °C, conforme a Tab. 4.2 ao final deste capítulo. Realizou-

se tal correção utilizando a Eq. 2.4.24 até valores $2/3 \cdot u_{\max}$ e acima deste valor aplicando a relação de Herron & Bergeron (Eq. 2.4.23).

Medidas em temperaturas mais baixas foram realizadas por Smith & Weinberg [250] e Kim *et al.* [348]. Smith & Weinberg produziram duas diferentes composições: R e U , de 34,5 mol% e 33,9 mol% Li_2O , com 0,017 % e 0,019 % de hidroxilas, respectivamente. As taxas de crescimento foram medidas observando a superfície cristalizada e cristais isolados em ambas composições. Os resultados mostraram que os dois tipos de crescimento de cristais estudados resultaram em valores muito semelhantes, dentro do erro experimental. O efeito da água também não foi apreciável na medida de u . O mesmo pode ser dito da diferença em composição. Um teste qualitativo do mecanismo 2D apresentou duas linhas retas, ao se adicionar os dados de Smith & Weinberg [250] com os já publicados de Nagel *et al.* [249]. Tomando esta análise como certa, no entanto, levaria à uma discrepância de 60 ordens de magnitude com os valores medidos [251]. Smith & Weinberg ressaltaram que o crescimento normal em baixas temperaturas proposto por Nagel [298] não poderia ser possível devido à morfologia facetada dos cristais por eles medida.

Num trabalho posterior, Smith & Weinberg [251] testaram novamente o modelo 2D neste sistema, considerando a energia superficial dependente da temperatura. A discrepância entre teoria e dados reduziu para 10 ordens de magnitude, ao se utilizar o modelo de cristais grandes. Os parâmetros de ajuste obtidos por estes autores foram: $N_s = 4,23 \times 10^{18}$ unidades/ m^2 , $\lambda = 4,87 \text{ \AA}$, $\Delta H_m = 120,37 \text{ kJ/mol}$ e $V_m = 6,93 \text{ m}^3/\text{mol}$. Embora os dados resultem numa reta $\ln u \eta \times 1/T \Delta T$, o modelo 2D não descreve os valores experimentais.

Já Kim *et al.* [348] realizaram medidas *in situ* da taxa de crescimento de cristais, verificando que o mecanismo de crescimento é controlado pela interface, mas sem ajustar um modelo aos dados experimentais.

Os estudos de Smith & Weinberg [250, 251] chamaram a atenção pelos resultados negativos, o que poderia ser uma evidência da não-validade (ou desacoplamento) da equação de Stokes-Einstein.

A Fig. 4.2.11 mostra a diferença obtida considerando dados não-corrigidos (*a*) e corrigidos (*b*) pela temperatura de interface. Há um nítido deslocamento dos dados próximos do máximo para temperaturas mais altas, conforme seria de se esperar considerando a liberação de calor do sistema.

Na Fig. 4.2.11 *b* é apresentado ajuste do mecanismo de crescimento considerando o incremento na temperatura de interface utilizando todos os autores que pesquisaram este sistema. Nesta ampla escala de temperaturas e medidas de u , não foi possível definir entre quais dos dois mecanismos, discordâncias em espiral ou nucleação superficial, crescem os cristais neste sistema. Ambos ajustes apresentaram fatores de correlação similares ($R^2 = 0,85$ e $R^2 = 0,87$, respectivamente), embora não sejam ajustes muito bons. A distância de salto obtida no mecanismo por discordâncias resultou em $\lambda = 0,65 \text{ \AA}$, enquanto foi fixado $\lambda = 1 \text{ \AA}$ para o mecanismo 2D.

O mecanismo 2D ainda resultou em $N_s = 2,76 \times 10^{14}$ unidades/m² e $\sigma = 156,5 \text{ mJ/mol}$. O valor da energia superficial σ é razoável, mas o novo valor de N_s é dez mil vezes menor do que o obtido por Smith & Weinberg [251]. A distância de salto é apenas quatro vezes maior que a fixada neste ajuste. Uma indicação experimental da superfície dos cristais poderia afirmar ou refutar um dos dois mecanismos (como nos casos já citados do diopsídeo e fresnoíta): por exemplo, se houverem sinais de discordâncias em espiral nos cristais deste sistema, não se justifica o uso do modelo de nucleação superficial.

Fato notável é que ambos mecanismos analisados não se ajustaram aos dados da taxa de crescimento em baixas temperaturas, demonstrando *não ser válida* a aplicação da viscosidade como o coeficiente de difusão efetivo neste sistema, ou ainda, *não ser válida* a relação de Stokes-Einstein / Eyring, mesmo considerando dados não-corrigidos pela temperatura de interface.

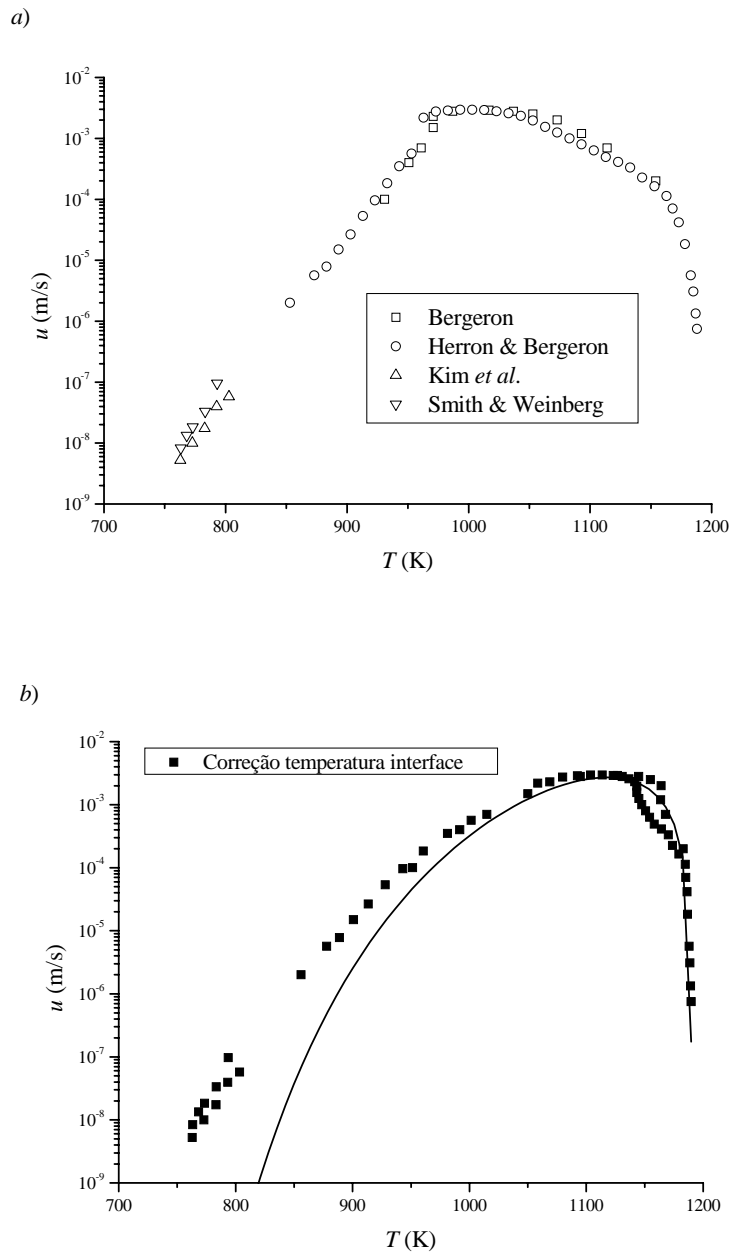
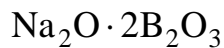


Figura 4.2.11. a) Taxa de crescimento de cristais no sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, com dados não-corrigidos [86, 251, 282, 348]. b) Correção da temperatura de interface aplicada à todos os dados experimentais e ajuste por discordâncias em espiral. O ajuste 2D resultou em curva similar.



Nagel & Bergeron [349] estudaram a taxa de crescimento de cristais neste sistema. A análise química resultou em 33,32 mol% de dióxido de sódio, com nível de impurezas menor do que 300 ppm e 0,005 % (em peso) de água. A entalpia de fusão foi medida por Smith & Rindone [350] e $T_m = 742 \text{ }^\circ\text{C}$. Medidas por difração de raios X identificaram os cristais como sendo $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. As taxas de crescimento medidas variaram entre 1–192 $^\circ\text{C}$ de resfriamento, apresentando um máximo de 2 mm/min à 57 $^\circ\text{C}$ de resfriamento. O incremento na temperatura de interface foi estimado a partir da correção de Laird & Bergeron [81] como de 5 $^\circ\text{C}$ na máxima taxa de crescimento. Nagel & Bergeron verificaram morfologias facetadas de interface em todas temperaturas de tratamento, e u_R indicou comportamento linear com o resfriamento, com um pequeno desvio da linearidade por volta de 10 $^\circ\text{C}$ de resfriamento, mas sugerindo o mecanismo predominante como o de discordâncias em espiral. Tal desvio foi atribuído ao efeito de impurezas, que absorveriam os sítios ativos nas discordâncias em espiral, reduzindo a fração de sítios f . No entanto, foi ajustado um modelo de crescimento normal aos dados, com $f = 1$, resultando em $\lambda = 3 \text{ \AA}$. Ao se aplicar a teoria de Hillig & Turnbull [68], onde se considerou a fração de sítios como $f(T) = \lambda \Delta G / 2\pi\sigma V_m$, o valor da energia superficial foi estimado como $\sigma = 160 \text{ mJ/m}^2$.

Uma interpretação estrutural foi sugerida: Krogh-Moe [351, 352] havia proposto que os cristais deste sistema consistem de unidades $(\text{B}_4\text{O}_7)^{-2}$, em que metade dos átomos de boro estão em coordenação 4 com oxigênio, afirmando que o mesmo ocorre no líquido. Kumar [97], utilizando a teoria do volume livre de Cohen & Turnbull [89], calculou que o tamanho médio das unidades estruturais neste sistema utilizando dados de viscosidade correspondem aproximadamente à estrutura B_4O_7 . Se o transporte através da

interface for controlado por unidades estruturais similares à do fluxo viscoso, então o mecanismo de crescimento envolveria unidades $(B_4O_7)^{-2}$.

Num estudo posterior, Kumar & Bergeron [4] verificaram o surgimento de discordâncias em espiral nas faces dos cristais, confirmando o mecanismo. A necessidade de uma nova correção da temperatura de interface aplicada a u_R resultou ser inconclusiva, de acordo com trabalhos posteriores [86, 282].

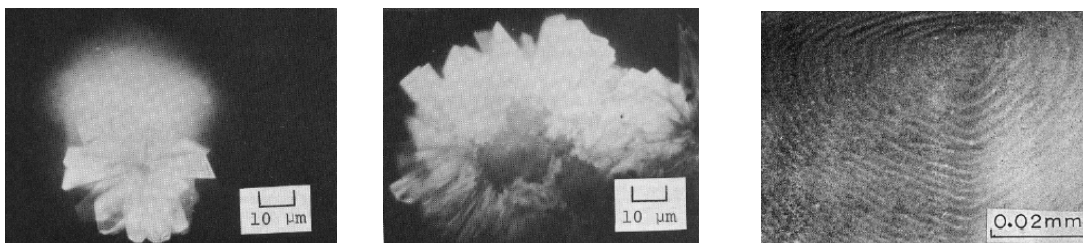
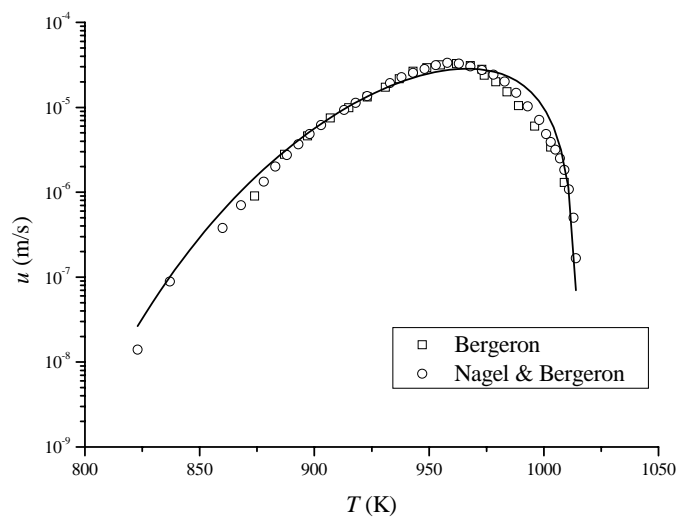
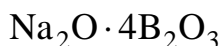


Figura 4.2.12. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ [282, 349]. Morfologia dos cristais 723 °C (esquerda) e 661 °C (centro) [349]. À direita discordância em espiral obtida por Kumar & Bergeron [4] através de microscopia eletrônica de varredura.

O melhor ajuste do modelo de mecanismo de crescimento, numa ampla faixa de temperaturas, incluindo todos os autores da Fig. 4.2.12 reafirmou o mecanismo de discordâncias em espiral. O fator de correlação é relativamente

alto ($R^2 = 0,91$), o que reflete o bom acordo entre os dados experimentais e a curva ajustada. A distância de salto obtida pode ser considerada pequena ($\lambda = 0,57 \text{ \AA}$). A não-correção da temperatura de interface pouco modificou os resultados.



Os dados das taxas de crescimento de cristais pertencem a Leedecke & Bergeron [273, 282]. A análise dos dados neste sistema indicou que os cristais crescem na direção de maior crescimento \bar{a} segundo o modelo de discordâncias em espiral [273]. A análise química resultou em 19,78 mol% Na_2O . A morfologia de interface demonstrou ser facetada em todas temperaturas verificadas. Os cristais mostraram serem tubulares em baixos resfriamentos, tornando-se esferulitos em altos resfriamentos, conforme indica a Fig. 4.2.13. Medidas do volume molar numa composição similar, de 20,06 mol% Na_2O , indicaram duas retas, com intersecção em $700 \text{ }^\circ\text{C}$. O cálculo de u_R em $200 \text{ }^\circ\text{C}$ de resfriamento indicou o modelo de crescimento 2D; no entanto os autores decidiram pelo mecanismo de discordâncias em espiral. Em temperaturas próximas da *liquidus*, as energias de ativação por crescimento e por fluxo viscoso são similares, e começam a divergir por volta de $720 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma possibilidade de explicação deve-se a uma *mudança* na estrutura do líquido quando resfriado. O grau de associação de unidades estruturais tende a crescer durante o resfriamento, e uma indicação foi observada durante a medida do volume molar, que apresentou uma mudança na energia de ativação perto de $700 \text{ }^\circ\text{C}$. À medida que estas unidades estruturais crescem, a capacidade de fluir do líquido torna-se menor, aumentando a energia de ativação para a viscosidade.

De acordo com a teoria de Eyring para a viscosidade [35], esta energia de ativação para o fluxo viscoso pode ser considerada como a soma das energias para ativar o movimento e criar um vazio (*hole*) vizinho à mesma para a efetuação do salto molecular. Em contraste, a energia de ativação para o

crescimento não requer tal formação de vazios (devido à presença da interface cristalina), e pode efetuar o mesmo movimento a partir de energias de ativação menores (ou iguais) utilizando unidades estruturas *maiores*.

Numa análise posterior, a taxa de crescimento reduzida indicou o mecanismo por discordâncias em espiral [49].

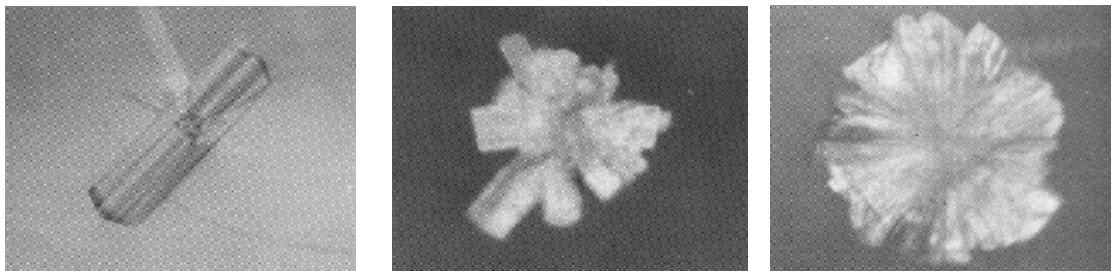
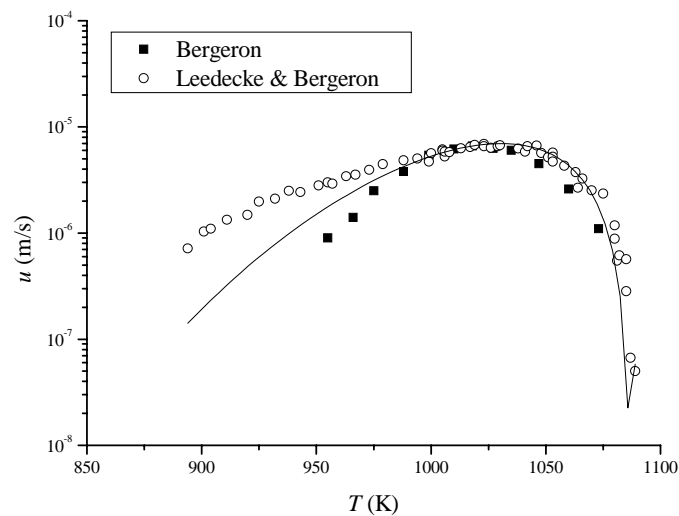
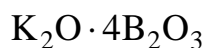


Figura 4.2.13. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [282, 273]. Morfologia dos cristais neste sistema, da esquerda para direita: 780, 721 e 659 °C, sob aumento de $90\times$ [273].

Um novo ajuste foi realizado. Neste, os dados de Bergeron [282] não foram considerados (e estão marcados com símbolos cheios na Fig. 4.2.13). O resultado apresentado confirma o mecanismo por discordâncias em espiral, fornecendo um fator de correlação relativamente alto ($R^2 = 0,90$), além da distância de salto $\lambda = 5,11 \text{ \AA}$. Contudo, o modelo de crescimento não se

ajustou aos dados experimentais de Leedecke & Bergeron [273] em baixas temperaturas.

Também foi realizado um ajuste para o mecanismo 2D. No entanto o fator de correlação para os mesmos pontos experimentais é relativamente menor ($R^2 = 0,79$). A utilização dos três parâmetros ajustados para este mecanismo resultaram numa distância de salto comparativamente menor ($\lambda = 0,5 \text{ \AA}$), num número de unidades estruturais $N_s = 3,15 \times 10^9 \text{ unidades/m}^2$ e na energia superficial $\sigma = 126,5 \text{ mJ/mol}$.



A morfologia de interface demonstrou ser facetada em todo estudo [49]. A taxa de crescimento reduzido indicou que o mecanismo é 2D, embora a linearização $\ln u \eta \times 1/T \Delta T$ forneça duas retas, ao invés de uma, e a intersecção destas ocorra $70 \text{ }^\circ\text{C}$ abaixo de T_m [282].

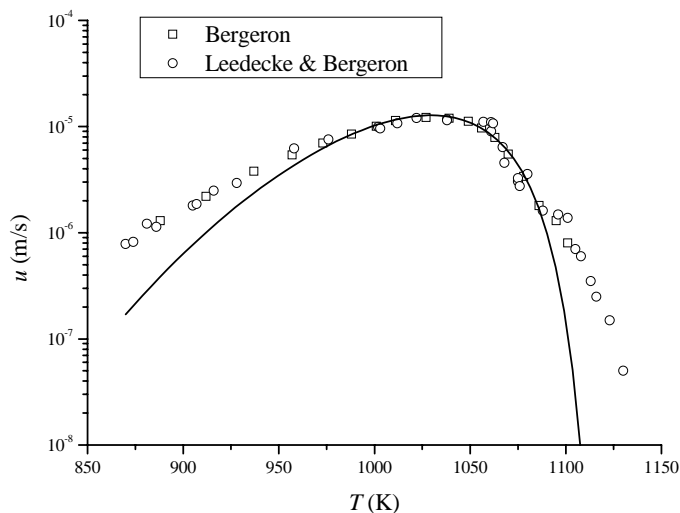
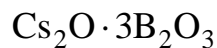


Figura 4.2.14. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [282, 353].

O melhor ajuste efetuado resultou no modelo de nucleação superficial. O fator de correlação é relativamente alto ($R^2 = 0,94$), embora o modelo

utilizado não tenha abrangido todos os dados experimentais (por sinal bastante coincidentes entre si), e os três parâmetros ajustados resultaram em $\lambda = 0,97 \text{ \AA}$, $N_s = 3,1 \times 10^{12}$ unidades/m² e $\sigma = 153 \text{ mJ/mol}$. Já o modelo de discordâncias em espiral não se ajustou aos dados experimentais da Fig. 4.2.14.



A estrutura cristalina é ortorrômbica, com $(\bar{a} : \bar{b} : \bar{c}) = (6,18 : 8,48 : 9,17)$, e a direção de maior crescimento coincidiu com a direção \bar{c} [354]. Abaixo de 700 °C ocorreu uma alta taxa de nucleação, não sendo possível medir u . A entalpia de fusão neste sistema é de 17,2 kcal/mol, com $T_m = 837 \text{ °C}$.

Na análise do mecanismo de crescimento realizada por Bergeron e Marlor *et al.* [282, 355] foi fixado o parâmetro $\lambda = 3,15 \text{ \AA}$, correspondente ao diâmetro do íon Cs^+ , e utilizada a equação de Eyring para a viscosidade. A energia superficial obtida foi de 33 mJ/m² para a reta de menor inclinação, resultando num parâmetro de Turnbull-Skapski relativamente baixo, de $\alpha = 0,12$ [355].

A taxa de crescimento reduzida indica que o mecanismo é 2D em 130 °C de resfriamento, embora a linearização $\ln u\eta \times 1/T\Delta T$ forneça duas retas, ao invés de uma [282].

Este sistema apresentou morfologias de interface facetadas em pequenos resfriamentos e dendritos em grandes resfriamentos, onde esta última está relacionada à ocorrência de impurezas [49].

O ajuste efetuado nesta tese resultou no modelo de nucleação superficial. O fator de correlação é relativamente razoável ($R^2 = 0,86$), e os três parâmetros ajustados resultaram na distância de salto $\lambda = 0,34 \text{ \AA}$, no fator $N_s = 2,16 \times 10^{15}$ unidades/m² e na energia superficial $\sigma = 228 \text{ mJ/mol}$.

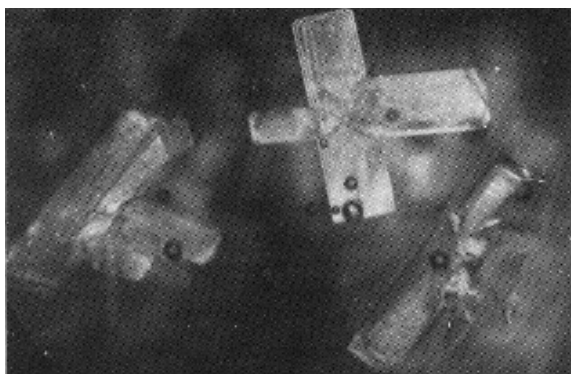
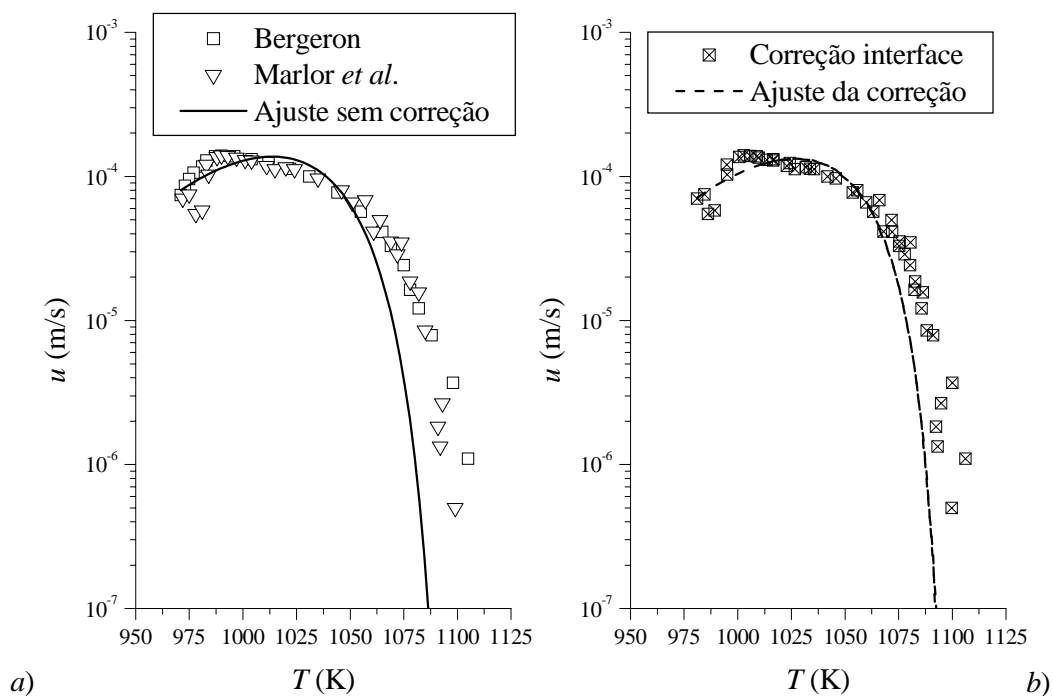
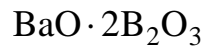


Figura 4.2.15. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [282, 355] para dados não-corrigidos (a) e corrigidos (b). Morfologia dos cristais em baixo resfriamento ($710 - 835$ °C, esquerda) e à cerca de 690 °C (direita) [355].

A correção da temperatura de interface não levou a mudança significativa dos resultados, embora tenha melhorado o valor do fator de correlação $R^2 = 0,89$, e modificado um pouco os três parâmetros ajustados: distância de salto $\lambda = 0,29$ Å, fator $N_s = 4,08 \times 10^{13}$ unidades/m² e energia

superficial $\sigma = 203,7 \text{ mJ/mol}$. O modelo de discordâncias em espiral não se ajusta aos dados experimentais de $u(T)$ (corrigidos ou não-corrigidos).



Laird & Bergeron [319] foram os únicos a medir a taxa de crescimento neste sistema, num intervalo de 260°C . A estrutura do líquido deve apresentar configurações similares à do cristal, a partir de estudos da coordenação do boro nestas duas fases. A entropia de fusão neste sistema é baixa, e a viscosidade alta (considerando altas temperaturas), se comparada a de outros alcalino-boratos. Já a estrutura cristalina é de baixa simetria e monoclinica.

A análise química indicou que o conteúdo de BaO foi de 33,35 mol%. A direção de taxa de crescimento mais rápida foi (010), paralela ao maior eixo. Em todo estudo foi apresentada uma taxa de crescimento linear com o tempo. Uma correção da temperatura de interface foi estimada a partir de um trabalho anterior de ambos autores [81]. A temperatura de fusão é de 910°C [319]. A entalpia de fusão foi medida por Stewart & Rindone [356] e resultou em 71 cal/g.

Os resultados da análise do mecanismo de crescimento não foram conclusivos considerando os modelos normal, por discordâncias em espiral e 2D. Assim, os autores tomaram emprestada idéias de crescimento de cristais em polímeros, concebendo unidades estruturais em forma de cadeias de anéis hexagonais de boroxol unidas por oxigênios não-ponteantes, resultando numa energia interfacial de 52 mJ/m^2 , e no volume do núcleo da unidade estrutural de 210 \AA , o que corresponde a duas unidades de boratos unidas. A partir deste particular modelo, e a medida em que a temperatura diminui, o número de unidades estruturais em cadeia deve provavelmente aumentar. Num trabalho posterior, a taxa de crescimento reduzida indicou que o mecanismo é 2D [282].

No novo ajuste foi considerada a correção da interface da temperatura proposta por Herron & Bergeron [86], trabalho este posterior aos estudos de Laird & Bergeron [81] citados acima, junto com o fator de correção para temperaturas dois terços abaixo do valor de u_{\max} , que resultou no modelo de nucleação superficial. O fator de correlação é relativamente baixo ($R^2 = 0,84$), e fixando a distância de salto em $\lambda = 1 \text{ \AA}$ resultou nos parâmetros ajustados $N_s = 3,08 \times 10^9 \text{ unidades/m}^2$ e na energia superficial $\sigma = 248 \text{ mJ/mol}$.

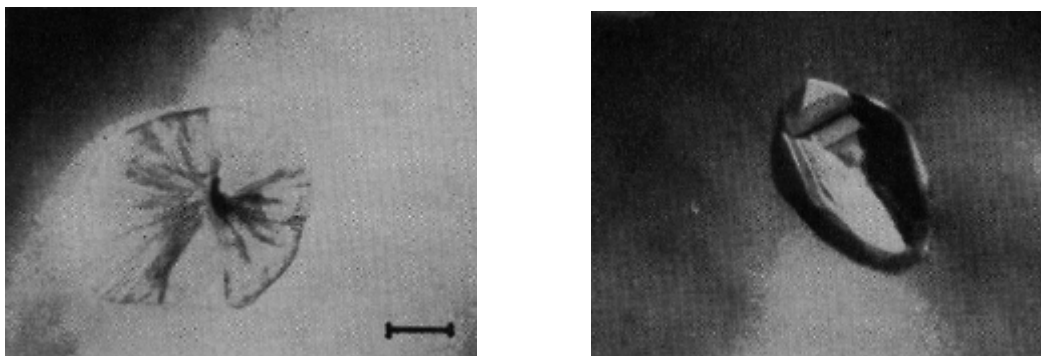
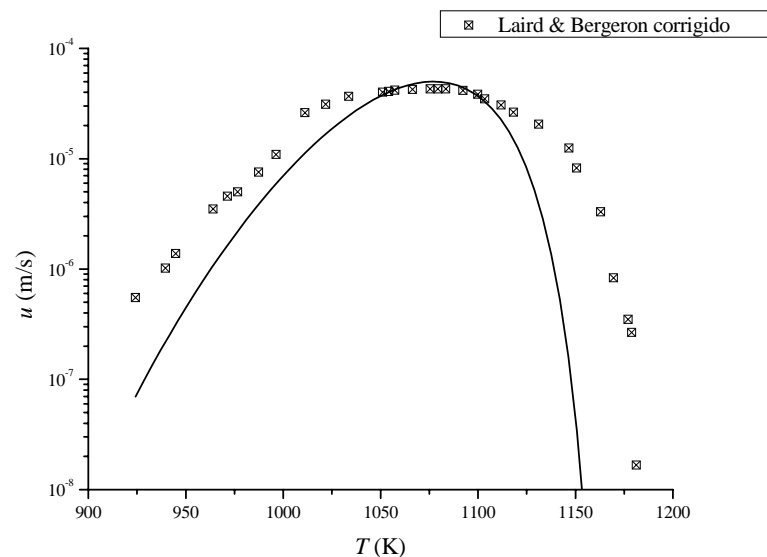


Figura 4.2.16. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (valores não corrigidos). Morfologia dos cristais à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (esferulito) e $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (facetada) [319].

O valor de σ obtido é cinco vezes maior que o proposto por Laird & Bergeron. O ajuste 2D apenas concorda no máximo com os valores experimentais, sendo menores que $u(T)$ para valores abaixo de u_{\max} .

O modelo de discordâncias em espiral não se ajusta aos dados experimentais de $u(T)$, nem aos corrigidos via temperatura de interface. Em outras palavras, os dados experimentais deste sistema não se ajustam bem aos modelos clássicos de crescimento.

PbO · B₂O₃

Os dados deste sistema pertencem à Eagan *et al.* [357], que estudaram a taxa de crescimento de cristais em função da composição (25,43 mol% de PbO, após análise química). Os cristais foram nucleados ao se adicionar um pequeno pedaço de vidro ao líquido fundido, e logo após resfriado. Os cristais cresceram ao longo da direção de mais rápido crescimento, (001), sempre linearmente em função do tempo. A entalpia de fusão do sistema utilizada não foi indicada, mas nessa tese foi aplicada a entropia de fusão do diborato de chumbo, de $\Delta S_m = 125,85 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ [358], resultando na entalpia de fusão de $\Delta H_m = 123,7 \text{ kJ/mol}$.

De acordo com Eagan *et al.* [357] não foi necessário corrigir a temperatura de interface neste sistema. A morfologia dos cristais é a mesma apresentada pelo PbO · 2B₂O₃. Este sistema apresentou a menor taxa de crescimento e a maior viscosidade relativa, comparando com os outros dois boratos de chumbo. Eagan *et al.* [357] não indicaram o mecanismo de crescimento neste sistema.

Os resultados do ajuste efetuado indicam o predomínio da nucleação superficial neste sistema. O fator de correlação é relativamente alto ($R^2 = 0,91$), e fixando a distância de salto em $\lambda = 1 \text{ \AA}$ resultou nos parâmetros ajustados $N_s = 3,15 \times 10^5 \text{ unidades/m}^2$ e na energia superficial $\sigma = 201 \text{ mJ/mol}$. O modelo de discordâncias em espiral não se ajusta aos

dados experimentais. Não existem dados de taxa de crescimento de cristais em temperaturas mais baixas, próximas de T_g para este sistema.

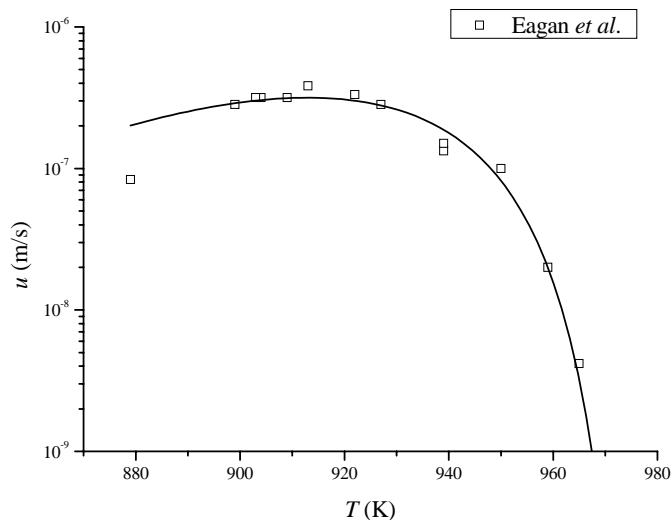


Figura 4.2.17. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [357].

$\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Os primeiros dados de taxa de crescimento de cristais próximo da estequiometria $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ foram apresentados por De Luca *et al.* [285]. Análise química resultou em 34,27 mol% de PbO , e temperatura de fusão de 774 °C. A temperatura na interface líquido-cristal foi *estimada* entre 22–23 °C, valor este maior que no líquido na temperatura de máximo crescimento T_{max} , a partir de medidas no cristal e no líquido em três temperaturas diferentes (664 °C, 686 °C e 732 °C) e de um modelo especial para se calcular a interface de temperatura [81]. Neste trabalho [285] os autores utilizaram duas teorias de crescimento de cristais: a de Cahn *et al.* [58] e o crescimento normal [50]. (Ao se aplicar a correção da temperatura de interface de Herron & Bergeron [86] ao valor máximo, u_{max} , resultou apenas

num incremento de ≈ 5 °C na temperatura de interface, sendo esta portanto desconsiderada na análise do mecanismo de crescimento).

Aplicando a teoria de Cahn *et al.* [58] os autores chegaram à conclusão que o mecanismo de crescimento lateral deveria ser operativo no intervalo de 130 °C a partir de T_m , e o mecanismo de crescimento normal (ou contínuo) deveria ocorrer 400 °C a partir de T_m . Já o mecanismo clássico de crescimento normal [50] foi aplicado à temperaturas abaixo de T_{\max} , obtendo $\lambda = 6 \text{ \AA}$ considerando uma relação arrheniana da viscosidade $\ln \eta \times 1/T$. Neste intervalo foi sugerido que $u(T)$ é controlado pela taxa de estruturas boro-oxigênio difundindo através da interface líquido-cristal. Entre T_m e T_{\max} a fração de sítios ativos foi definida como $f = 0,1 \exp(0,036\Delta T)$, não sendo possível estabelecer um mecanismo de crescimento neste intervalo. Nesse sistema a entropia de fusão foi citada como o dobro do valor real [285].

Eagan *et al.* [357] estudaram a taxa de crescimento de cristais em função da composição (25,43, 33,33, 41,07 e 50,1 mol% de PbO). Os cristais foram nucleados ao se adicionar um pequeno pedaço de vidro ao líquido fundido, e logo após resfriado. Os cristais cresceram ao longo da direção de mais rápido crescimento, (001), sempre linearmente em função do tempo. A entalpia de fusão do sistema é de $86,4 \text{ cal/g} = 31,5 \text{ kcal/mol}$ [358]. Para o cálculo de ΔG também foram utilizadas as medidas de Stewart & Rindone [356]. A temperatura da interface foi corrigida da mesma forma proposta anteriormente [81].

Ao se nuclear alguns cristais de uma só vez, Eagan *et al.* [357] encontraram duas morfologias (ver Fig. 4.2.18). Ao aplicar o modelo de crescimento aos dados (utilizando Stokes-Einstein para a viscosidade), Eagan *et al.* utilizaram o crescimento normal para temperaturas abaixo do máximo, conforme feito anteriormente por De Luca *et al.* [285]. No entanto o ajuste não foi razoável, segundo os próprios autores.

Num trabalho posterior, Eagan & Bergeron [359] estudaram novamente o crescimento de cristais neste sistema. A análise química resultou em 33,55 mol%. A taxa de crescimento reduzida (e corrigida) indicou o mecanismo de discordâncias em espiral (embora u_R não iniciasse na temperatura de fusão), e o diâmetro das espécies difusoras obtido foi de $3,16 \text{ \AA}$, resultando em aproximadamente o diâmetro do íon Pb^{+2} .

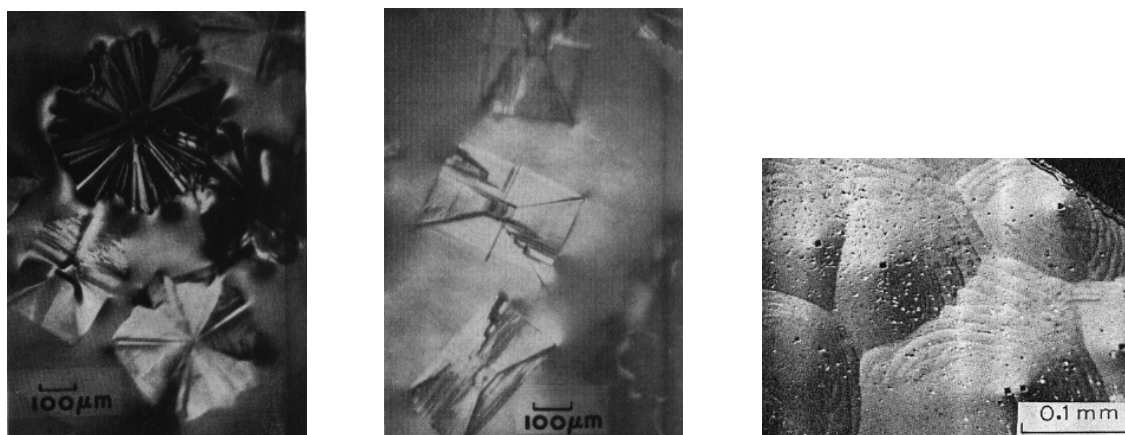
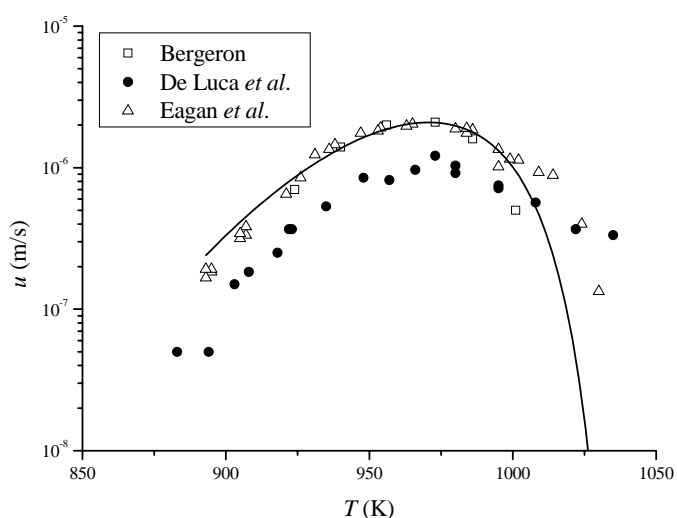


Figura 4.2.18. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [282, 285, 357, 359]. Cristais retangulares e esferulitos do sistema 34,27 mol% PbO à $680 \text{ }^\circ\text{C}$ (esquerda). Morfologia da composição

33,33 mol% PbO à 700 °C (centro), de acordo com [357]. Discordâncias em espiral (direita) obtidas em [4].

Em análises posteriores destes mesmos dados, os estudos da morfologia sugeriram que o mecanismo é dominado por discordâncias em espiral [282, 49]. Kumar & Bergeron verificaram discordâncias via microscopia eletrônica de varredura [4] crescendo na direção (001), que ainda estudaram o efeito de impurezas por esta técnica.

O ajuste apresentado na Fig. 4.2.18 não confirma o mecanismo de discordâncias em espiral neste sistema. De acordo com os dados de viscosidade citados no item anterior existem dois diferentes conjuntos em temperaturas perto da fusão. O melhor ajuste de todos, utilizando dados de viscosidade $\log_{10} \eta = -4,591 + 2751,8/(T - 557,2)$ resultou no mecanismo de nucleação secundária, contrariando as evidências experimentais de Kumar & Bergeron [4]. O fator de correlação é relativamente alto ($R^2 = 0,917$), e fixando a distância de salto em $\lambda = 1 \text{ \AA}$ resultou nos parâmetros ajustados $N_s = 4,93 \times 10^{12}$ unidades/m² e na energia superficial $\sigma = 224$ mJ/mol.

Nesta análise não foram utilizados os dados de De Luca *et al.* [285] por este material não ser estequiométrico.

PbO · 3B₂O₃

Os cristais apresentaram aspectos mais alongados neste sistema. Os dados deste sistema também pertencem à Eagan *et al.* [357], que estudaram a taxa de crescimento de cristais em função da composição (50,1 mol% de PbO, após análise química). Os cristais foram nucleados ao se adicionar um pequeno pedaço de vidro ao líquido fundido, e logo após resfriado. Os cristais cresceram ao longo da direção de mais rápido crescimento, (001), sempre linearmente em função do tempo. A temperatura e a entalpia de fusão do sistema utilizada não foram indicadas, mas nessa tese foi aplicada a entropia de fusão do diborato de chumbo, $\Delta S_m = 125,85$ J/mol · K [358], resultando na

entalpia de fusão de $\Delta H_m = 128,7 \text{ kJ/mol}$. Já a temperatura de fusão foi estimada a partir da taxa de crescimento experimental que indicou o desaparecimento de cristais em $T_m = 750 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com Eagan *et al.* [357] também não foi necessário corrigir a temperatura de interface neste sistema. Ainda, Eagan *et al.* [357] não indicaram o mecanismo de crescimento neste sistema.

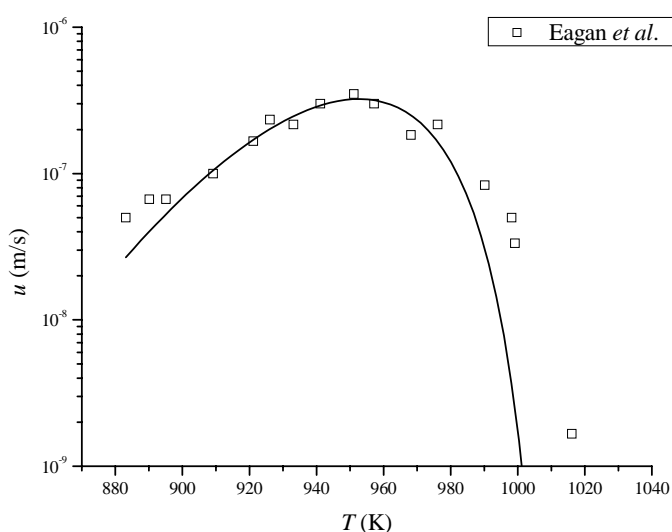


Figura 4.2.19. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{PbO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [357]. O modelo aplicado corresponde ao mecanismo de nucleação superficial.

Os resultados do ajuste efetuado indicam o modelo de nucleação superficial como dominante neste sistema (ver Fig. 4.2.19). O modelo de discordâncias em espiral não se ajusta aos dados. O fator de correlação é relativamente alto ($R^2 = 0,912$), e fixando a distância de salto em $\lambda = 1 \text{ \AA}$ resultou nos parâmetros ajustados $N_s = 3,85 \times 10^{10} \text{ unidades/m}^2$ e na energia superficial $\sigma = 240 \text{ mJ/mol}$. O ajuste obtido mostrou-se não muito bom em temperaturas próximas da fusão (T_m). Também não foi possível verificar a validade deste ajuste em baixas temperaturas, exatamente por falta de dados experimentais.

SrO · 2B₂O₃

A máxima taxa de crescimento foi de 9590 μm/min à 103 °C de resfriamento a partir de $T_m = 997$ °C [297]. Stewart & Rindone [356] e Nagel *et al.* [297] investigaram propriedades termodinâmicas neste sistema, fornecendo uma alta entalpia de fusão ($\Delta H_m = 33,4$ kcal/mol). A análise química indicou 33,6 mol% de SrO. Os comprimentos do cristal em seu maior eixo mostraram comportamento linear com o tempo.

Como no sistema borato de chumbo, a interface da temperatura estimada no máximo da taxa de crescimento foi de 60 °C, considerando o trabalho de Laird & Bergeron [81].

Aplicando a teoria de Cahn *et al.* [57, 58] aos dados não-corrigidos pela temperatura de interface não foi possível obter nenhuma informação. No entanto, ao se corrigir a temperatura de interface, houve evidência de um mecanismo de crescimento contínuo acima de 40 °C de resfriamento, embora não haja evidência de crescimento lateral abaixo desta temperatura, como esperado. O modelo normal ajusta-se bem à temperatura abaixo do máximo da taxa de crescimento. Acima, o modelo de mecanismo 2D foi ajustado para 20 °C de resfriamento. Uma indicação de mudança de mecanismo foi proposta a partir da mudança de morfologia dos cristais.

Numa análise posterior, a taxa de crescimento reduzido indicou que o mecanismo é 2D, embora a linearização $\ln u\eta \times 1/T\Delta T$ forneça duas retas, ao invés de uma [282].

A correção da temperatura de interface proposta por Herron & Bergeron [86] no máximo da taxa de crescimento é alta neste sistema (≈ 50 °C). Após efetuada esta correção os ajustes resultaram nos seguintes valores: fator de correlação $R^2 = 0,87$ e $\lambda = 1,8$ Å no caso de discordâncias em espiral; já no caso de nucleação superficial, o fator de correlação resultou em $R^2 = 0,89$, e

fixando a distância de salto em $\lambda = 1 \text{ \AA}$ resultou nos parâmetros ajustados $N_s = 9,25 \times 10^{12}$ unidades/m² e na energia superficial $\sigma = 178$ mJ/mol (indicada na Fig. 4.2.20). Devido às análises anteriores [282, 297, 298] pode-se estabelecer como modelo de crescimento a nucleação superficial neste sistema.

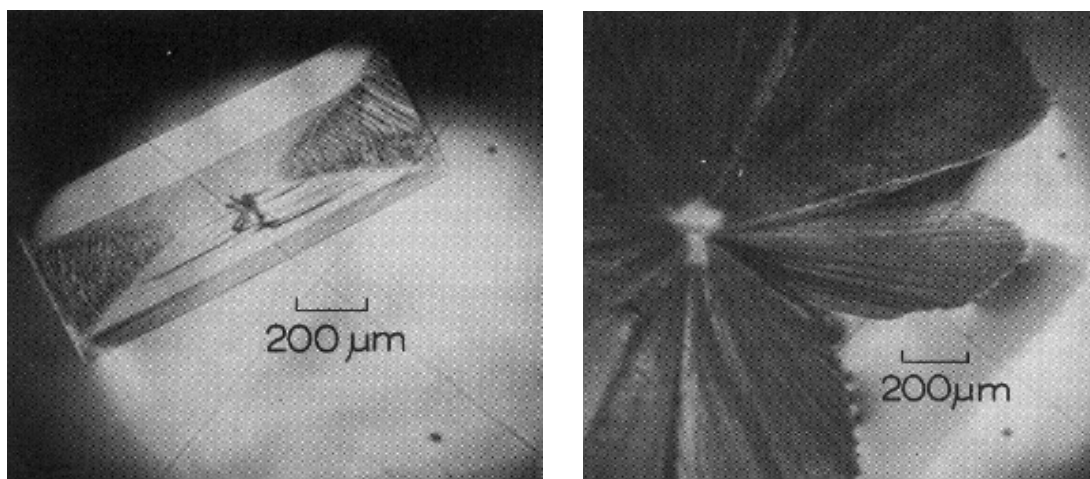
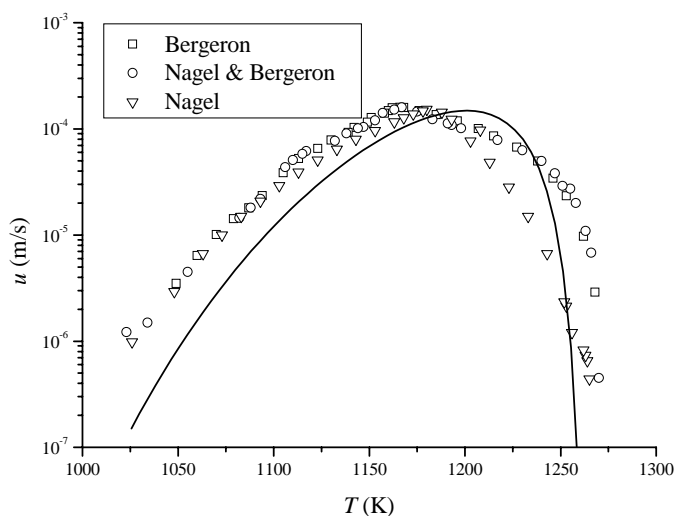


Figura 4.2.20. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [282, 297, 298]. O mecanismo ajustado corresponde ao modelo de nucleação superficial. Morfologia dos mesmos à 993 °C (esquerda) e 880 °C (direita) [297].

4.2.3 OUTROS SISTEMAS

Outros sistemas que não à base de silicatos e boratos foram considerados nesta tese. Entre eles, o dióxido de germânio, o-Terphenyl, α -Phenyl-o-Cresol e o 1,3,5-Tri- α -Naphtylbenzene foram estudados.

GeO₂

Neste sistema Vergano & Uhlmann estudaram a taxa de crescimento de cristais sob diversas condições de impureza e atmosfera [360 - 362]. Praticamente todas as medidas de $u(T)$ foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio seco, entre 700–1100 °C com intervalos de 50 °C entre cada medida, variando u por até três ordens de magnitude. A taxa de máximo crescimento foi de 0,1 $\mu\text{m/s}$ à 75 °C abaixo de T_m . A entropia de fusão neste sistema é pequena, $\Delta S_m = 1,3R$, gerando cristais hexagonais a partir de $T_m = 1116$ °C [361]. A variação da espessura da camada cristalizada comportou-se de maneira linear em função do tempo. Medidas do pico de absorção IR indicaram uma maior concentração de hidroxilas nos vidros fundidos sob oxigênio ou ar, do que sob nitrogênio ou vácuo.

O estado de redução mostrou-se dependente das condições da atmosfera de fusão, onde os vidros foram mais reduzidos em atmosfera de nitrogênio, e menos sob vácuo ou oxigênio [362]. Cada série indica o estado de redução da atmosfera durante o experimento, a saber: a série 1 indica 0,004 % de redução, a série 2 indica 0,002 % de redução, a série 3 indica 0,0008 % de redução, a série 4 está relacionada ao material estequiométrico, e as séries 5 e 6 foram realizadas sob atmosfera de oxigênio, sem indicação do estado de redução.

Os dados de viscosidade utilizados por Vergano & Uhlmann foram os de Fontana & Plummer [301], cujo estágio de redução é relativamente alto, de 0,004 %.

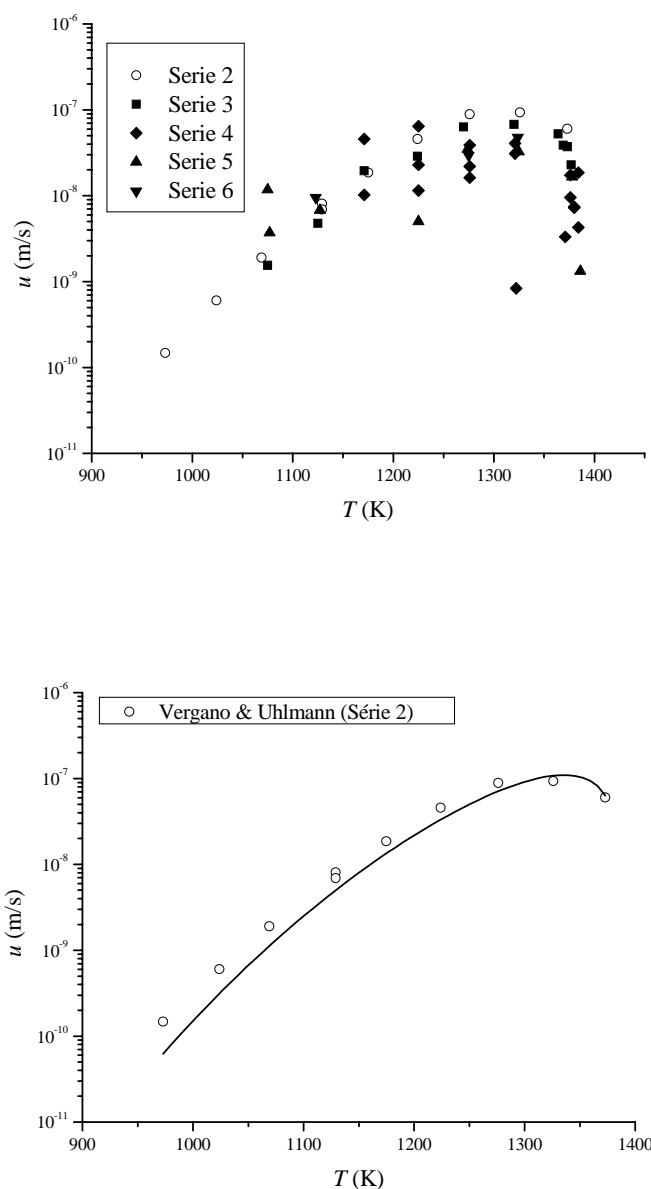


Figura 4.2.21. *a*) Taxa de crescimento de cristais no sistema GeO_2 [361]. *b*) Ajuste de mecanismo normal considerando apenas a série 2 e viscosidade de Fontana & Plummer [301].

No estudo específico da cinética de fusão, ambos autores [362] perceberam que a taxa de crescimento é a mesma da dissolução a partir do fundente, significando que os átomos são removidos do cristal durante a fusão a partir dos mesmos sítios em que são adicionados durante a cristalização.

Dois dados importantes deste trabalho mostram que os vidros da série 2 apresentaram as mais altas taxas de crescimento entre os materiais reduzidos, e até mesmo mais altas do que as da composição estequiométrica, e mostraram ser pouco sensíveis à adição de impurezas, diferente do que ocorreu para as outras series (sem especificação exata do tipo de impurezas).

A partir do ajuste verificou-se o modelo normal (ou contínuo) de crescimento de cristais. Fixando-se o fator $f = 1$ obteve-se uma distância de salto $\lambda = 3 \text{ \AA}$ com o correspondente fator de correlação $R^2 = 0,94$. A viscosidade utilizada seguiu a relação arrheniana $\log_{10} \eta = -5,9971 + 14535,8/T$. Assim como no caso da sílica, e apesar de não haverem dados de difusão do germânio, espera-se que as unidades estruturais moventes (e mais lentas) na interface líquido-cristal envolvam somente átomos de Ge, e não oxigênio.

o-TERPHENYL (1,2 DIPHENYLBENZENE)

Dados de Scherer *et al.* foram utilizados a partir de polímero comercial (Eastman Organic Chemical Co.) e de material ultrapuro, via refinamento por zona [363]. Comparações entre os dados demonstraram alta reprodutibilidade, além do material ultrapuro não diferenciar muito dos dados obtidos via polímero comercial (a saber, dados de Scherer & Uhlmann e Greet).

A morfologia da interface demonstrou ser facetada em todo intervalo de tratamento térmico [49]. A taxa de crescimento de cristais atinge $80 \text{ }^\circ\text{C}$ de resfriamento a partir da temperatura de fusão $T_m = 55,5 \text{ }^\circ\text{C}$, atingindo o máximo por volta de 10^{-5} m/s em $37 \text{ }^\circ\text{C}$. A entropia de fusão do material é $6,2R$. Perto do máximo da taxa de crescimento, após serem fundidas, algumas pequenas bolhas surgiram na interface cristal-líquido, indicando uma interferência da atmosfera e a presença de gás dissolvido, mesmo no material ultrapuro.

A taxa de crescimento reduzido u_R mostrou um comportamento não linear, com curvatura positiva à pequenos resfriamentos a partir do fundente,

demonstrando ser o mecanismo via 2D. No entanto, Scherer *et al.* [363] aplicaram tal mecanismo de crescimento aos dados e verificaram que este material não pode ser completamente descrito via nucleação secundária, pois utilizaram a aproximação $\ln u\eta \times 1/T\Delta T$, que demonstrou duas linhas retas ao invés de uma para o material ultrapuro, retas que coincidem em $T \approx 40^\circ\text{C}$. As inclinações forneceram energia superficial σ de 30 mJ/m^2 (30 erg/cm^2) e $5,6\text{ mJ/m}^2$ (*cristais grandes*), e 17 mJ/m^2 e $3,2\text{ mJ/m}^2$ (*cristais pequenos*), e comparando com a energia interfacial estimada via Turnbull-Skapski ($18\text{--}30\text{ mJ/m}^2$), os autores estabeleceram que o melhor mecanismo se deu via crescimento de cristais 2D *pequenos* (ver item 2.2).

Greet [364] também não conseguiu determinar o mecanismo de crescimento por razões semelhantes. Detalhe importante: a viscosidade aplicada por Scherer & Uhlmann correspondia a um ajuste da relação VFT bastante diferente da obtida no item anterior sobre viscosidade. Nesta tese verificamos que a relação VFT se ajusta razoavelmente bem entre T_g e T_m . O resultado apresentado na Fig. 4.2.22 confirma o modelo de nucleação superficial neste sistema, apresentando um fator de correlação $R^2 = 0,94$, e fixando-se a distância de salto $\lambda = 1\text{ \AA}$ resultou nos parâmetros ajustados $N_s = 4,02 \times 10^9$ unidades/ m^2 e energia superficial $\sigma = 20,5\text{ mJ/mol}$. O valor obtido de σ concorda com análises anteriores de Greet [364] e Scherer & Uhlmann [363].

No entanto, como no caso do diborato de lítio, os valores da taxa de crescimento em baixas temperaturas não são bem ajustados pelo modelo de crescimento.

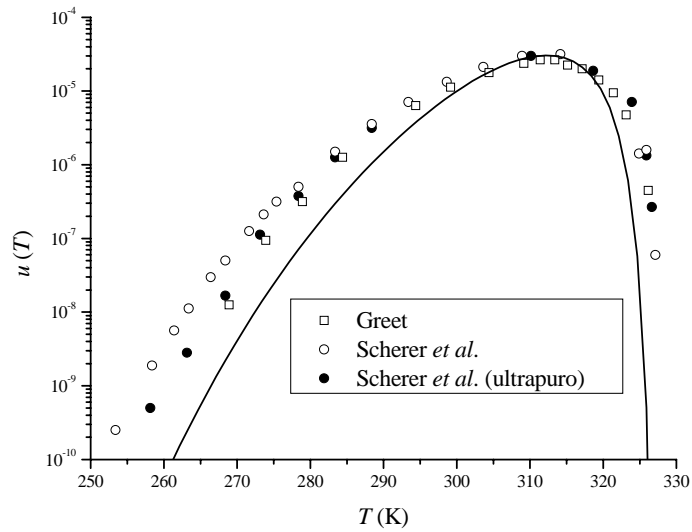


Figura 4.2.22. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema o-Terphenyl (1,2 Diphenylbenzene) [364, 363].

α -PHENYL-O-CRESOL

Os dados da taxa de crescimento foram obtidos a partir de material comercial (Eastman Organic Chemical Co.) e apresentava cor alaranjada, com temperatura de fusão variando entre $T_m = 50,5 - 51^\circ\text{C}$, e o mesmo material, duplamente recristalizado (*), que apresentava cor branca e $T_m = 51,5^\circ\text{C}$ (ver Fig. 4.2.23).

A taxa de crescimento de cristais foi investigada em 90°C de resfriamento a partir da temperatura de fusão, atingindo o máximo por volta de 10^{-5} m/s em 20°C . A influência de impurezas na taxa de crescimento demonstrou ser pequena ao se comparar ambos materiais, apesar da mudança significativa de T_m . A entalpia de fusão do material obtida foi de $30,8$ cal/g, correspondendo à entropia de fusão de $8,8R$. Mudanças na morfologia da interface foram notadas, por exemplo nas temperaturas de 10°C e 20°C .

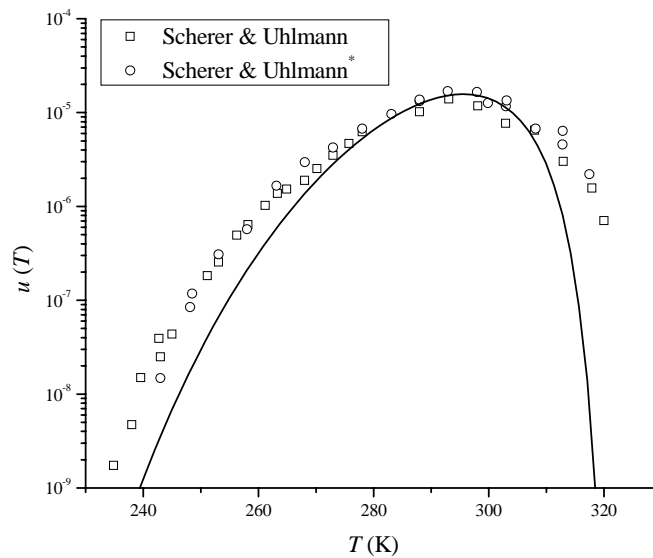


Figura 4.2.23. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema α -Phenyl-o-Cresol [365]. (*) indica material duplamente recristalizado antes da medida de $u(T)$.

A taxa de crescimento reduzido u_R mostrou um comportamento com curvatura positiva à pequenos resfriamentos a partir de T_m , demonstrando ser o mecanismo via $2D$. Aplicando tal mecanismo de crescimento aos dados, Scherer & Uhlmann [365] verificaram que este material não pode ser completamente descrito via nucleação secundária, pois o produto $\ln u\eta$ não diminuiu linearmente com $1/T\Delta T$. Mais: $\ln u\eta \times 1/T\Delta T$ apresentou uma apreciável curvatura, não sendo possível nem mesmo descrever um par de retas ao conjunto. Porém, tomando os extremos (baixo e alto resfriamentos a partir de T_m) valores da energia superficial σ podem ser *estimados*, fornecendo 46 mJ/m^2 e $5,2 \text{ mJ/m}^2$ (*cristais grandes*), valores muito diferentes do esperado se comparados com a energia interfacial via Turnbull-Skapski ($17 - 30 \text{ mJ/m}^2$), considerando a correção dos mesmos autores em trabalho posterior [364]. Assim, Scherer & Uhlmann não foi conseguiram descrever satisfatoriamente o mecanismo de crescimento neste sistema.

No ajuste efetuado não foi possível encontrar um valor para a densidade (ou ainda volume molar) neste sistema. Um ajuste por discordâncias em espiral utilizando a aproximação $f = \Delta T / 2\pi T_m$, e desta forma evitando-se a utilização do volume molar forneceu resultado com fator de correlação extremamente baixo.

O modelo resultante, ao se supor que o volume molar deste sistema é similar ao do o-Terphenyl ($V_m \approx 200 \text{ cm}^3/\text{mol}$) resultou num fator de correlação $R^2 = 0,90$. Ao se fixar a distância de salto em $\lambda = 1 \text{ \AA}$ resultou nos parâmetros ajustados $N_s = 1,25 \times 10^7$ unidades/ m^2 e na energia superficial $\sigma = 36,2 \text{ mJ/mol}$. Este valor obtido de σ concorda com os resultados obtidos por Scherer & Uhlmann [364, 365].

1,3,5-**TRI- α -NAPHTHYLBENZENE**

A cinética de solidificação foi estudada neste sistema (T α NB) no intervalo 94–199 °C, onde $T_g = 69 \text{ °C}$ e $T_m = 199 \text{ °C}$, atingindo o máximo por volta de 175 °C [318, 366]. A entalpia de fusão é de 41,85 kJ/mol (10 kcal/mol) e o volume molar 377,8 cm³. Notou-se que a dependência do transporte de massa por taxa de crescimento de cristais difere do mecanismo por fluido viscoso, sendo uma clara indicação de desacoplamento da equação de Stokes-Einstein.

A estrutura dos cristais é monoclínica, com quatro moléculas na célula unitária, e espaçamento interplanar de 8,4 Å na direção (011). Medidas de raios X revelaram apenas uma fase presente, embora mudanças graduais na morfologia dos cristais foram notadas, a saber: cristais isolados (185–199 °C), agregados (180 °C) e esferulitos (95 °C), ainda que a estrutura cristalina seja idêntica. Em particular os esferulitos são as formas cristalinas mais estáveis em baixas temperaturas. A taxa de crescimento reduzido u_R mostrou um comportamento exponencial à pequenos

resfriamentos a partir de T_m , demonstrando ser o mecanismo via 2D. A análise deste mecanismo a partir de $\ln u\eta \times 1/T\Delta T$ resultaram em duas retas, onde o ponto de intersecção encontra-se por volta de 140 °C (onde começa a ocorrer a transição de morfologia de cristais [18]), e os autores deveram este fato principalmente à dependência da viscosidade com a temperatura, e não à eventuais impurezas presentes. A energia superficial obtida em altas temperaturas foi de 4,34 mJ/m², valor este menor do que a esperada via equação de Turnbull-Skapski, 28,4 mJ/m². Por fim, os autores não encontraram evidências de discordâncias em espiral a partir de microscopia ótica. A natureza laminar dos cristais seria então consistente com o mecanismo de crescimento superficial.

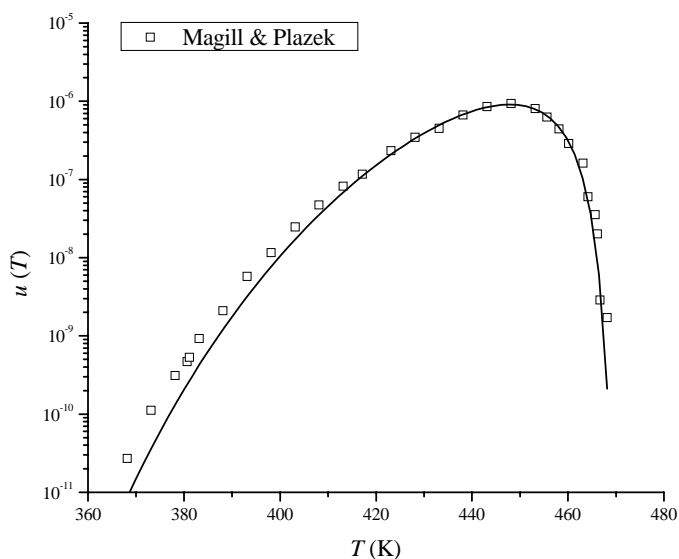


Figura 4.2.24. Taxa e ajuste de mecanismo de crescimento de cristais no sistema 1,3,5-Tri- α -Naphtylbenzene [318, 366].

Scherer & Uhlmann [364] estudaram este mesmo sistema, e recalcularam os valores da energia superficial, resultando em 7,5 mJ/m² e 23 mJ/m² (a partir de *cristais grandes* 2D), valores próximos do esperado

quando comparados com a energia interfacial via Turnbull-Skapski (28 - 38 mJ/m²).

O melhor modelo que se ajusta aos dados experimentais é o de nucleação superficial. O fator de correlação indica quão bom é o ajuste ($R^2 = 0,996$). Tornando fixa a distância de salto em $\lambda = 1 \text{ \AA}$ resultou nos parâmetros ajustados $N_s = 6,67 \times 10^4$ unidades/m² e na energia superficial $\sigma = 24,5$ mJ/mol. Este valor obtido de σ concorda com os resultados obtidos por Magill & Plazek [318, 366] e Scherer & Uhlmann [365].

Por fim, os dados deste sistema, apesar do notável acordo com o mecanismo de crescimento 2D, também apresenta certa discrepância com a teoria em baixas temperaturas. Este tópico será abordado nos próximos itens e na discussão (**CAPÍTULO 5**).

Tabela 4.1. Máxima velocidade de crescimento de cristais, entalpia de fusão, volume molar, correção da temperatura de interface proposta por Herron & Bergeron [86] (ΔT_i), e correção para valores até $2/3 \cdot u_{\max}$ ($2/3 \cdot \Delta T_i^*$) onde ΔT_i^* é a correção de interface proposta nesta tese. (#) Dados de Wagstaff. (**) Valores do sistema 123. (@) Assumiu-se a mesma entropia de fusão (e volume molar) do correspondente dissilicato. (&) Valores obtidos considerando a mesma entalpia de fusão do diborato de chumbo.

Vidro	u_{\max} (m/s)	ΔH_m (kJ/mol)	V_m (cm ³ /mol)	ΔT_i (°C)	$2/3\Delta T_i^*$ (°C)
SiO ₂	$2 \times 10^{-9\#}$	7,68 [#]	27,2	0,07	0,03
GeO ₂	$9,33 \times 10^{-8}$	15,01	28,58	0,64	0,28
Li ₂ O·2SiO ₂	$6,87 \times 10^{-5}$	57,3	61,5	21,04	10,10
Li ₂ O·3SiO ₂	$2,4 \times 10^{-5}$	57,3 [@]	61,5 [@]	12,62	5,97
Na ₂ O·2SiO ₂	$3,67 \times 10^{-6}$	33,5	70,9	3,64	1,66
Na ₂ O·3SiO ₂	$3,3 \times 10^{-8}$	36,05 [@]	73,53	0,38	0,16
K ₂ O·2SiO ₂	$3,5 \times 10^{-6}$	31,8	84,7	3,18	1,45
16Na ₂ O·12CaO·72SiO ₂	$1,83 \times 10^{-7}$	91,21 ^{**}	126,6 ^{**}	1,04	0,46
μ -cordierita	9×10^{-6}	180	112,3	10,20	4,79
diopsideo	$\approx 2,3 \times 10^{-4}$	138	75,9	52,39	25,80
anortita	$1,48 \times 10^{-4}$	133	100,8	36,18	17,63
fresnoita	$\approx 4,3 \times 10^{-4}$	106	114,4	51,17	25,19
PbO·SiO ₂	$5,11 \times 10^{-7}$	33,89	44,96	1,75	0,78
2PbO·SiO ₂	$2,85 \times 10^{-5}$	46,46	≈ 45	14,42	6,84
Li ₂ O·2B ₂ O ₃	$2,95 \times 10^{-3}$	120,5	69,31	177,14	90,37
Na ₂ O·2B ₂ O ₃	$3,33 \times 10^{-5}$	75,7	84,9	14,49	6,88
Na ₂ O·4B ₂ O ₃	$6,91 \times 10^{-6}$	131	146,75	6,75	3,13
K ₂ O·4B ₂ O ₃	$1,2 \times 10^{-5}$	126	174,15	7,97	3,72
Cs ₂ O·3B ₂ O ₃	$1,4 \times 10^{-4}$	72	144,74	21,92	10,53
BaO·2B ₂ O ₃	$4,3 \times 10^{-5}$	86,6	81,95	17,81	8,51
PbO·B ₂ O ₃	$3,83 \times 10^{-7}$	123,7 ^{&}	52,66	2,65	1,20
PbO·2B ₂ O ₃	$2,03 \times 10^{-6}$	131,9	69,43	5,37	2,48
PbO·3B ₂ O ₃	$3,5 \times 10^{-7}$	128,7 ^{&}	70 ^{&}	2,25	1,01
SrO·2B ₂ O ₃	$1,6 \times 10^{-4}$	140	60,56	49,36	24,27
o-terphenyl	$3,16 \times 10^{-5}$	16,93	198	4,52	2,07
α -phenyl o-cresol	$1,4 \times 10^{-5}$	23,74	-	-	-
1,3,5 tri- α -naphthylbenzene	$9,31 \times 10^{-7}$	41,85	377,8	0,92	0,41

4.3 RELAÇÃO ENTRE A VELOCIDADE MÁXIMA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS E A TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA REDUZIDA

Os estudos das taxas de crescimento de cristais e dos possíveis mecanismos de crescimento em temperaturas próximas à T_g levantaram outras questões pertinentes. Uma delas envolvia um comportamento geral conhecido em 2000, envolvendo a taxa de máxima nucleação (I_{\max}) e a temperatura de transição vítrea reduzida (T_{gr}). Este item trata da possibilidade de encontrar alguma relação entre a velocidade de máximo crescimento u_{\max} em função de T_{gr} .

4.3.1 MÁXIMA TAXA DE NUCLEAÇÃO

Deubener [125] apresentou num recente trabalho, e logo após, em sua livre-docência [124] (*Habilitationsschrift*), uma relação entre a taxa de máxima nucleação (I_{\max}) e a temperatura de transição vítrea reduzida ($T_{gr} = T_g / T_{m/l}$, onde T_l é a temperatura *liquidus*) para vidros que nucleiam no volume. O trabalho baseou-se em algumas pesquisas anteriores. Por exemplo, James [42] demonstrou que sistemas com nucleação homogênea apresentam temperaturas de transição vítrea reduzidas T_{gr} similares. Zanotto [367] concluiu que vidros que apresentam nucleação no volume (homogênea) têm a razão $T_{gr} < 0,58 - 0,60$; enquanto sistemas que nucleiam apenas na superfície apresentam $T_{gr} > 0,58 - 0,60$. Deubener obteve uma relação linear entre $\log_{10} I_{\max}$ e T_{gr} para quatro sistemas sódio-lítio-silicatos (T_g foi estimado a partir dos valores de viscosidade). Neste trabalho não foi notada grande influência do teor de água nos sistemas analisados. Utilizando mais dados de extensa pesquisa bibliográfica, Deubener notou um forte decréscimo da taxa de nucleação máxima para 27 vidros que nucleiam no volume, de 6 ordens de grandeza com $0,51 < T_{gr} < 0,58$. Assim, Deubener confirmou as expectativas de James [42] e Zanotto [367] quanto à relação $T_{gr} \leq 0,58$, sendo

este o limite experimental de detecção da menor taxa de nucleação homogênea observada em tempos típicos de laboratório.

A partir dos trabalhos de Fokin *et al.* [122] e Zanotto & Fokin [123] um comportamento geral da taxa máxima de nucleação em função de T_{gr} foi melhor definido. Em Fokin *et al.* [122] foram apresentadas novas evidências experimentais e explicações teóricas sobre o comportamento de $I_{\max} \times T_{gr}$ em 51 sistemas formadores vítreos, além de uma correlação entre a temperatura de máxima nucleação T_{\max}^I e T_{gr} . A transição entre vidros que apresentam somente cristalização superficial ($T_{gr} > 0,60$) e aqueles que apresentam nucleação no volume ($T_{gr} < 0,58$) pode ser qualitativamente explicada por um aumento na taxa de nucleação com o decréscimo de T_{gr} . Num intervalo relativamente grande de T_{gr} (0,50 – 0,58) exibido por 51 sistemas vítreos, a taxa de nucleação diminui drasticamente, em cerca de 12 ordens de magnitude. Esta diminuição é acompanhada por um aumento da temperatura de máxima nucleação T_{\max}^I . T_{\max}^I é maior que T_g para baixos valores de T_{gr} , depois progressivamente aproxima-se de T_g e por fim torna-se menor que T_g ao aumentar-se o valor de T_{gr} .

A partir destes trabalhos é possível estimar a taxa de nucleação em vidros silicatos apenas conhecendo-se T_{gr} , um resultado de relevância tanto científica quanto tecnológica, pois as medidas de taxa de nucleação são geralmente difíceis, demandam razoável tempo de pesquisa, e nem sempre são possíveis (como ocorre em sistemas típicos de nucleação heterogênea, que, em geral, não apresentam nucleação volumétrica numa grande escala de tempo).

4.3.2 MÁXIMA TAXA DE CRESCIMENTO

Em continuidade à esses trabalhos, um resultado geral envolvendo o valor da máxima taxa de crescimento de cristais, u_{\max} , e a temperatura de transição vítrea reduzida, T_{gr} , foi obtida para vidros silicatos (apresentada no **APÊNDICE B**). Este novo trabalho resultou da observação que a máxima taxa (velocidade) crescimento também decresce com o aumento da temperatura de transição vítrea reduzida. Similar ao estudo de T_{\max}^I foi possível obter uma relação da taxa máxima de crescimento de cristais T_{\max}^u e T_{gr} . Foram também realizados estudos de distribuição da entropia de fusão reduzida, $\Delta S_r = \Delta H_m / RT_m$, e dos parâmetros da relação VFT - A e T_0 (através do uso da temperatura de Kauzmann reduzida $T_{0r} = T_0 / T_m$). Os parâmetros VFT obtidos resultaram de ajustes numa ampla faixa de temperaturas para vários sistemas vítreos.

Também foram obtidos resultados em sistemas boratos sob as mesmas análises. No entanto, decidiu-se por não publicá-los por não existirem ainda valores de T_{gr} numa ampla faixa que permitam uma interpretação definitiva do decréscimo de u_{\max} , mas que são apresentados nesta tese (Figs. 4.3.1-5).

Pode-se assumir da Fig. 4.3.1 que u_{\max} decai de quatro ordens de grandeza com T_{gr} variando entre 0,61–0,75. No entanto, há ainda poucos dados disponíveis para tal afirmação, que também pode ser interpretada como uma dependência constante entre u_{\max} e T_{gr} . Os cálculos demonstraram que u_{\max} é mais sensível a variações na temperatura reduzida de Kauzmann do que na entropia de fusão reduzida. Fixando o valor da viscosidade $T_{0r} = 0,5$ e variando a entropia de fusão ΔS_r entre 10 e 14 não foi possível distinguir uma diferença de comportamento, resultando em valores próximos da curva 2 na Fig. 4.3.1.

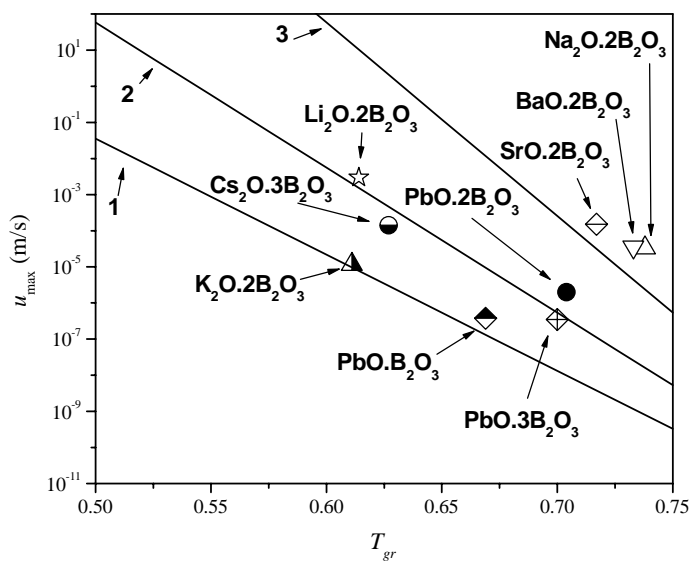


Figura 4.3.1. Dados experimentais em 9 vidros boratos e curvas calculadas de $u_{\max} \times T_{gr}$, com entropia de fusão reduzida fixa $\Delta S_r = 12$ e variando $T_{0r} = 0,4(1); 0,5(2); 0,6(3)$.

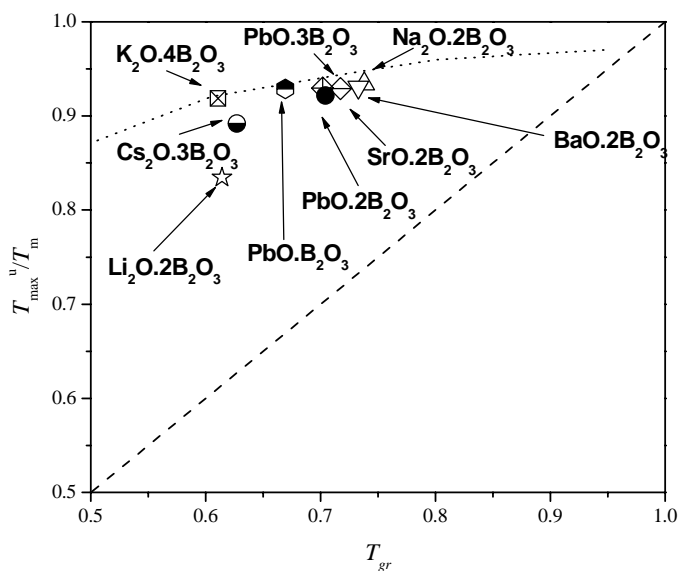


Figura 4.3.2. Temperatura de máxima velocidade de crescimento dividida pela temperatura de fusão *versus* temperatura de transição vítrea reduzida. A linha

tracejada representa os valores para os quais $T_{\max}^u / T_m = T_{gr}$. A linha pontilhada corresponde ao cálculo de T_{\max}^u para $\Delta S_r = 12$ e $T_{0r} = 0,5$.

Da Fig. 4.3.2 é importante notar que os dados experimentais de T_{\max}^u / T_m aproximam-se da temperatura de transição vítrea reduzida T_{gr} apenas nos valores mais altos. Este comportamento resulta do aumento da viscosidade em T_{\max}^u , que ao lado da diminuição da energia de ativação para o crescimento diminui também a velocidade de crescimento em vidros com maior T_{gr} .

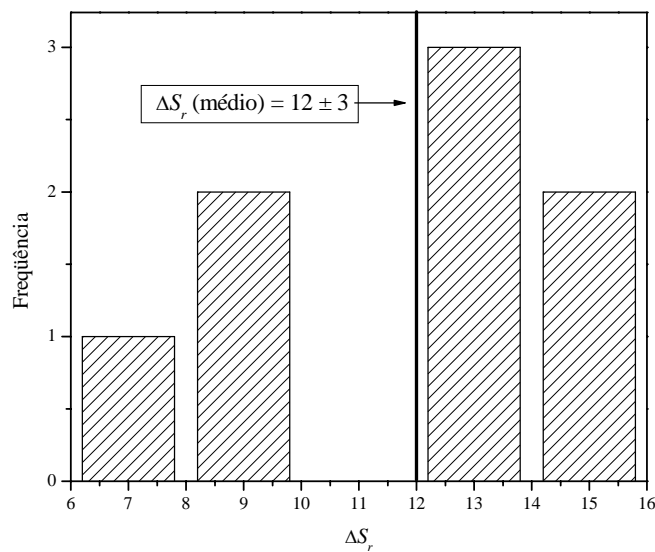


Figura 4.3.3. Distribuição de frequência dos valores da entropia de fusão reduzida ΔS_r de oito vidros boratos e o respectivo valor médio.

Do histograma da Fig. 4.3.3 é possível perceber que a entropia de fusão reduzida varia entre 6 e 16 para os vidros boratos, enquanto varia entre 2 e 10 para vidros silicatos. O valor médio ΔS_r apresenta-se maior para os boratos do que para os silicatos.

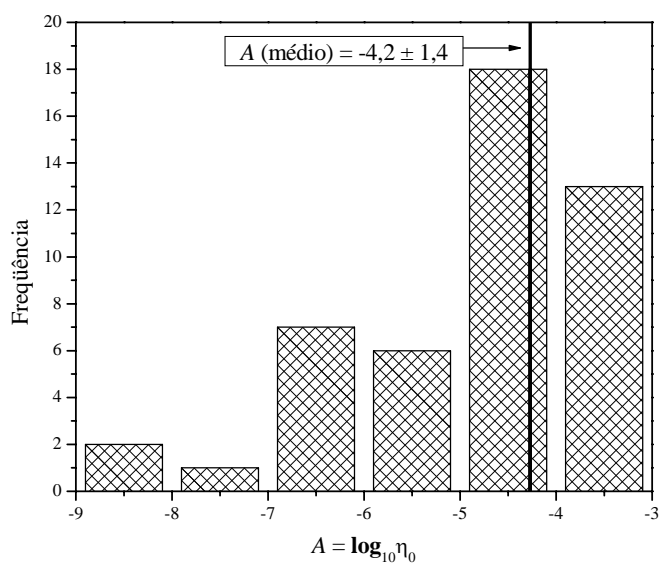


Figura 4.3.4. Distribuição de freqüência do parâmetro A da relação VFT em 48 vidros boratos e respectivo valor médio.

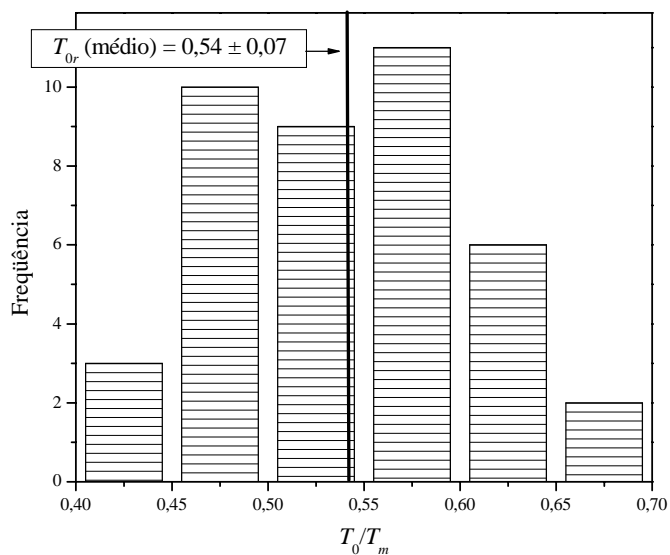


Figura 4.3.5. Distribuição de freqüência de T_{0r} em 41 vidros boratos e respectivo valor médio.

A distribuição de frequência do parâmetro A em vidros boratos da Fig. 4.3.4 indica um valor médio de $A = -4$ em 48 sistemas, não muito diferente do parâmetro indicado nos sistemas silicatos ($-3,4$), embora esta distribuição tenha sido verificada em menor número neste sistema (apenas 27).

Já a temperatura reduzida de Kauzmann indicada na Fig. 4.3.5 apresentou variação entre $0,4-0,7$ em 41 vidros boratos, demonstrando acordo com a variação obtida em silicatos ($0,3-0,5$, em 27 sistemas).

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE TAXAS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

A Teoria Clássica da Nucleação (TCN) é considerada dentro de sua formulação estacionária com ênfase numa possível relação entre taxas de nucleação e de crescimento experimentais nos sistemas dissilicato de lítio, dissilicato de bário, fresnoíta, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. A proposta de relacionar a taxa de nucleação I não com a viscosidade η , e sim com a taxa de crescimento de cristais u não é recente (embora nunca testada com valores experimentais). Assim os resultados demonstrados a seguir são inéditos, originais e promissores.

4.4.1 INTRODUÇÃO

A compreensão do fenômeno da nucleação de cristais a partir de vidros ainda está longe de um final. Além das discrepâncias observadas entre experimento e teoria [41, 368, 369], existem incertezas quanto aos mecanismos de transporte na interface líquido-cristal durante o evento da nucleação. James [42] sugeriu *dois* métodos de análise em que se pode evitar a suposição da validade da relação de Stokes-Einstein na TCN. Um método seria o uso de dados de tempo de nucleação transiente, de forma a se obter informação com relação à energia de ativação de difusão ΔG_D , ou energia de ativação de transporte na interface líquido-cristal (durante o processo de nucleação). Este método foi empregado por diversos autores (por exemplo [370]) e notou-se que a dependência da taxa de nucleação com a temperatura diferia da obtida via uso da relação de Stokes-Einstein.

O segundo método proposto por James [42] envolve o uso de medidas da taxa de crescimento de cristais na mesma região onde ocorre a nucleação. Entretanto James afirmou que “este segundo método assume que a barreira cinética para o crescimento de cristais seja a mesma para a nucleação numa dada temperatura”. Weinberg [371] demonstrou esta segunda hipótese teoricamente considerando um sistema que apresente o mecanismo de crescimento normal.

Até o presente momento, apenas Kelton & Weinberg [373] e Shneidman & Uhlmann [121] consolidaram a proposta de James em bases teóricas mais sólidas. Recentemente, Gránásy & James [374], Gránásy *et al.* [375] e Weinberg *et al.* [372] apresentaram cálculos de taxa de crescimento de cristais em temperaturas próximas de T_g para alguns sistemas vítreos utilizando como suporte a TCN, e compararam com dados experimentais disponíveis.

Neste item são apresentados novos testes da TCN por meios de taxas de nucleação e crescimento de cristais experimentais, além de outros dados cinéticos e termodinâmicos provenientes das [Tabs. 5.1](#) e [5.2](#) (ver próximo capítulo).

4.4.2 BREVE TEORIA

Os primeiros artigos envolvendo a TCN pertencem à Volmer & Weber [53], Becker & Doring [376] e Zeldovich [377]. Turnbull & Fischer [378] propuseram uma revisão da teoria de nucleação em termos das teorias de Glasstone *et al.* [36] e de Eyring [35]. A TCN é extremamente útil e importante tanto do ponto de vista experimental quanto de teoria. Como exemplo, a produção de artigos cristalinos (vitrocerâmicos) a partir de vidros está relacionada ao envolvimento da nucleação de fases cristalinas. Quanto ao aspecto teórico, o modelo de nucleação pode ser utilizado na compreensão da formação de gelo e de muitos outros materiais de relevância científica e tecnológica [379, 380].

A TCN já foi apresentada no [CAPÍTULO 2](#). Pode-se destacar que a nucleação interna (ou volumétrica) foi intensivamente investigada no dissilicato de lítio, que é uma das poucas composições que apresentam a energia livre de Gibbs ΔG mensurada.

Admitindo que a taxa de nucleação seja dada por $I = N_v v_0 \exp\left[-\left(\Delta G_D + \Delta G^*\right) / RT\right]$, onde ΔG^* é a energia livre de Gibbs para formação de um núcleo de tamanho crítico, ΔG_D é a barreira cinética para a nucleação (energia de ativação de difusão das unidades estruturais), N_v o número de unidades estruturais da fase cristalizada por unidade de volume do

líquido ($\approx 10^{28-29} \text{ m}^{-3}$) e ν_0 a frequência de vibração fundamental ($\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$); a partir da TCN geralmente se considera que a nucleação envolve o transporte de unidades estruturais via difusão da forma $D = \nu_0 \lambda^2 \exp(\Delta G_D / RT)$. Em termos práticos utiliza-se a relação de Stokes Einstein / Eyring, que envolve apenas o conhecimento da viscosidade para se estimar D . No item 4.2 foi apresentada a validade da relação de Stokes-Einstein / Eyring para diversos sistemas vítreos *apenas* em temperaturas altas, próximas de T_m para o fenômeno de crescimento de cristais. Ao que parece, também não é possível aplicar essa relação entre difusão e viscosidade para descrever a dinâmica de nucleação em muitos sistemas vítreos, porque o máximo da taxa de nucleação geralmente ocorre em temperaturas próximas de T_g .

Para efeitos de comparação, em geral se utiliza a aproximação $\Delta G^* = 16\pi\sigma^3 V_m^2 / 3\Delta G^2$ para núcleos esféricos, onde σ é a energia livre interfacial por unidade de área entre as fases cristal e líquido e V_m é volume molar da fase cristalina. Rearranjando os termos obtém-se:

$$\ln \frac{I\eta}{T} = \ln \frac{N_\nu k_B}{\lambda^3} - \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3k_B} \frac{1}{T\Delta G^2} \quad (4.4.1)$$

Portanto, um gráfico $\ln(I\eta/T)$ vs $(1/T\Delta G^2)$ deve resultar numa reta, onde o fator pré-exponencial e σ são dados, respectivamente, pelo intercepto e pela inclinação.

Nesta tese é proposta uma nova abordagem para testar a TCN, a partir da sugestão de James [42]:

$$I(T) \cong \frac{u(T)}{\lambda} N_\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (4.4.2)$$

utilizando dados experimentais da taxa de nucleação $I(T)$ e de crescimento $u(T)$ numa mesma temperatura, e onde $\lambda \approx \sqrt[3]{V_m}$ é considerada a distância de salto. Em resumo assume-se que a energia de ativação para transporte na

interface líquido-cristal, ou o coeficiente de difusão efetivo D , pode ser relacionado à taxa de crescimento de cristais u via:

$$\frac{D}{\lambda^2} = v \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) = \frac{u}{\lambda} \therefore D = \lambda \cdot u \quad (4.4.3)$$

Desta forma obtém-se a expressão final proposta desta tese, similar à Eq. 4.4.1 original da TCN:

$$\ln \frac{I}{u} = \ln \frac{N_v}{\lambda} - \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3k_B T \Delta G^2} \quad (4.4.4)$$

Maiores detalhes sobre a dedução da relação acima no sub-item a seguir.

4.4.3 BREVE DEMONSTRAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE TAXAS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS A PARTIR DA TCN

Como apresentado por Kelton & Weinberg [373] e Shneidman & Uhlmann [121] a frequência de nucleação considerando monômeros da fase metaestável I^{st} é dada por:

$$I^{st} \cong \frac{N_m}{2\tau_m \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta G_n^*}{k_B T}\right) \text{ sendo } N_m^{-2} = -\frac{1}{2k_B T} \left. \frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2} \right|_* \quad (4.4.5)$$

onde ΔG_n^* é o trabalho mínimo requerido para se formar um cristalito contendo n monômeros e N_m o inverso do volume de um monômero. O parâmetro τ_m depende do mecanismo cinético de troca de massa entre o núcleo e o meio vítreo e apresenta dimensão de tempo.

O problema de se determinar τ_m pode ser contornado utilizando-se de aproximações microscópicas ou macroscópicas. A primeira aproximação remete aos trabalhos de Farkas [381], Becker & Doring [376] e Frenkel [51] considerando a cristalização a partir da condensação de vapores, e por Turnbull & Fischer [378], que consideraram o problema de nucleação a partir de sólidos (vidros e amorfos). Desta aproximação assume-se monômeros atuando ao redor da superfície de um núcleo. Em tal aproximação o parâmetro

τ_m pode ser determinado (maiores detalhes nos trabalhos originais citados [51, 376 - 378, 381]).

Já a segunda aproximação deve-se a Zeldovich [377], que relacionou o parâmetro τ_m à taxa macroscópica de crescimento de cristais u como:

$$\tau_m^{-1} = \left. \frac{du}{dr} \right|_{r=r^*} \quad (4.4.6)$$

sendo r^* o raio crítico do núcleo. Embora nos problemas de cristalização somente sejam medidas taxas de u onde $r \gg r^*$, pode-se supor que o mesmo mecanismo de nucleação seja responsável pelo crescimento de cristais de qualquer tamanho, e a taxa em Eq. 4.4.6 possa ser expressa por:

$$\left. \frac{du}{dr} \right|_{r=r^*} \cong \frac{u}{r^*} m \text{ onde } m \approx 1 \quad (4.4.7)$$

Em termos experimentais pode-se discutir os possíveis valores da constante adimensional m , que depende do tipo nucleação envolvido (homogênea ou heterogênea). Para fins práticos toma-se $m \approx 1$, embora m seja uma função fracamente dependente da temperatura, $m = m(T) \approx \Delta G / k_B T \approx 2\Delta G^* / n^* k_B T$. Considerando $r^* \cong \sqrt[3]{n^* V_n}$, onde $\sqrt[3]{n^*}$ em geral envolve apenas algumas poucas unidades estruturais e V_n é o volume do núcleo (considerando apenas um monômero), o parâmetro τ_m pode ser estimado como $V_n^{1/3} / u$. Por fim, um valor típico para N_m é dez, e pode-se representar a taxa de nucleação dependente da taxa de crescimento de cristais como:

$$I^{st} \cong \frac{2u}{V_n^{1/3}} \exp\left(-\frac{\Delta G_n^*}{k_B T}\right) \quad (4.4.8)$$

4.4.4 RESULTADOS DA RELAÇÃO ENTRE TAXAS DE NUCLEAÇÃO E TAXAS DE CRESCIMENTO

Como discutido previamente, se a barreira termodinâmica ΔG for conhecida, as taxas de nucleação I e de crescimento u experimentais podem ser utilizadas para se testar a validade da TCN. Para tanto foi utilizada a aproximação de Turnbull para ΔG .

Tabela 4.4.1. Comparação entre os parâmetros da TCN original de cinco diferentes sistemas com valores obtidos via taxa de crescimento de cristais.

(Nesta tabela são considerados $A_n = N_v v_0$ e $v_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ por definição).

	Vidro	uso $\ln(I/u)$	uso $\ln(I \cdot \eta/T)$
$N_v \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$1,74 \times 10^{35}$	$10^{45} - 10^{58}$ [33]
$\sigma \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	171,9	201-209 [33]
$N_v \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$2,67 \times 10^{29}$	$10^{49} - 10^{57}$ [45]
$\sigma \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	157,5	199-207 [45]
$N_v \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$2,32 \times 10^{36}$	$10^{40} - 10^{56}$ [382]
$\sigma \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	125,7	136-138 [382]
$N_v \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$1,60 \times 10^{21}$	$10^{38} - 10^{52}$ [33]
$\sigma \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	99,5	131-134 [33]
$N_v \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	$5,2 \times 10^{71}$	$10^{90,5}$ [383]
$\sigma \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	162	191 [383]
$N_v \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	10^{133}	$10^{55} - 10^{167}$ [123]
$\sigma \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	187	150-170 [123]
$N_v \text{ (m}^{-3}\text{)}$	Fresnoíta	$9,3 \times 10^{15}$	$10^{51} - 10^{65}$ [217]
$\sigma \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	Fresnoíta	143,6	239-269 [217]

As Figs. 4.4.2–6 mostram o comportamento (quase-)linear esperado da relação $\ln(I/u)$ vs $(1/T\Delta G^2)$ para os sistemas dissilicato de lítio, dissilicato de bário, fresnoíta, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Na Tab. 4.4.1 são mostrados o fator pré-exponencial N_v (considerando λ aproximadamente proporcional à raiz cúbica do volume molar) da TCN original $A_n = N_v v_0$ (ou seja, onde se aplica a viscosidade η ao invés da taxa de crescimento u), quando aplicável, e a energia superficial σ , calculados a partir do intercepto e

inclinação da reta apresentados nas Figs. 4.4.2–6. Ambos parâmetros N_v e σ modificam-se em relação às duas aproximações utilizadas para a TCN.

Para o caso do dissilicato de lítio foi ajustada uma relação arrheniana aos dados da taxa de crescimento u , apresentados na Fig. 4.4.1, a partir de medidas experimentais de vários autores, entre 440–560 °C (detalhes ver ANEXO A). O fator de correlação é alto, $R^2 = 0,991$, para a função arrheniana $\log_{10} u = A' + B'/T$ apesar do estreito intervalo de temperatura.

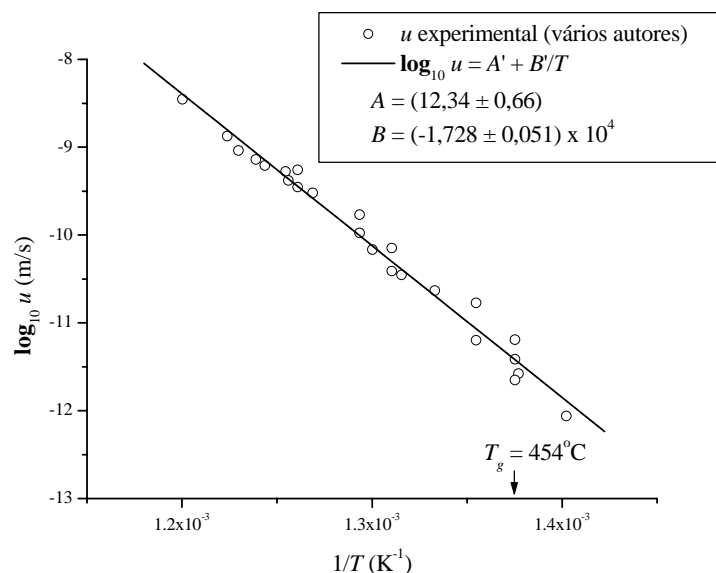


Fig. 4.4.1. Comportamento arrheniano da taxa de crescimento experimental u entre 440–560 °C para o dissilicato de lítio (vários autores, ver detalhes no ANEXO A).

Com relação ao $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, o trabalho de Ramsden & James [384] é peculiar, pois os vidros foram fundidos em cadinhos de mulita, diferente dos produzidos por Zanotto [43], que foram fundidos em cadinhos de platina. A nucleação no dissilicato de bário é fortemente dependente da presença de impurezas, incluindo alumina. Nesta tese tomou-se o cuidado de se obter dados de taxas de nucleação e crescimento dos mesmos autores (quando

possível). Zanotto [43] mediu a taxa de crescimento de cristais no dissilicato de bário, obtendo os valores: $3,24 \times 10^{-7}$ mm/s em 745 °C e $4,63 \times 10^{-7}$ mm/s em 760 °C. Já os valores de I e u para a fresnoíta, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ pertencem aos mesmos autores (respectivamente, Cabral Jr. [217] para a fresnoíta, e Fokin [76] para os demais).

No caso do dissilicato de lítio não foi possível realizar o mesmo, pois as taxas de nucleação são fortemente dependentes do nível de impureza. Contudo, os valores da taxa de crescimento de diversos autores neste mesmo sistema correspondem a um mesmo comportamento arrheniano da temperatura (além de não depender do teor de água, conforme Burgner & Weinberg [74]), como demonstrado na Fig. 4.4.1.

Os valores de σ obtidos considerando a TCN usando valores da viscosidade em todos os sistemas estão em razoável acordo em termos de magnitude, mas sistematicamente menores que os obtidos via taxa de crescimento de cristais. Os valores obtidos de N_v também obtidos via $\ln(I/u)$ são muitas ordens de magnitude menores que os preditos pela TCN via viscosidade. Nos casos específicos dos dissilicatos de lítio e bário a variação entre as grandezas σ e N_v envolve diversas possibilidades de obtenção da barreira termodinâmica ΔG , que influencia na linearização de $\ln(I/u)$. Maiores detalhes podem ser obtidos no trabalho de Zanotto & James [33].

Ramsden & James [384] não analisaram os dados de nucleação via TCN para o sistema dissilicato de bário. No entanto, Rowlands & James [385] analisaram o mesmo sistema, obtendo o valor de $\sigma = 132 \text{ mJ/m}^2$, conforme apresentado na Tab. 4.4.1.

Os dados de Zanotto [43] para nucleação no dissilicato de lítio são apresentados na Fig. 4.4.2 a. Apenas o dado de menor valor de I não correspondeu à linearização $\ln(I/u)$ proposta, não sendo incluído no ajuste linear.

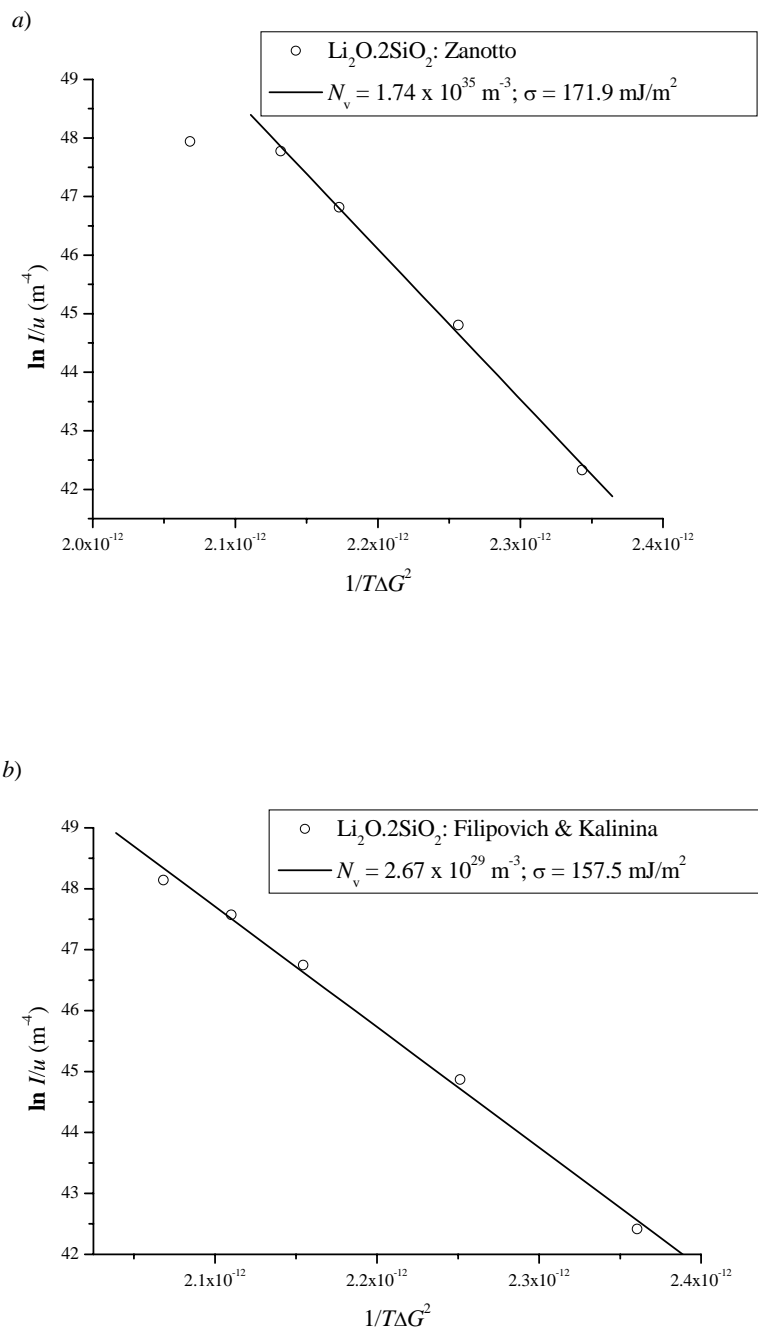


Figura 4.4.2. Gráfico $\ln I/u \times 1/T\Delta G^2$ utilizando taxas nucleação e de crescimento experimentais (ver Fig. 4.4.1) no sistema dissilicato de lítio. a) Dados de nucleação de Zanotto [43]. b) Dados de nucleação de Filipovich & Kalinina [386]. I em $1/\text{m}^3\text{s}$, u em m/s , ΔG em J/mol e T em K .

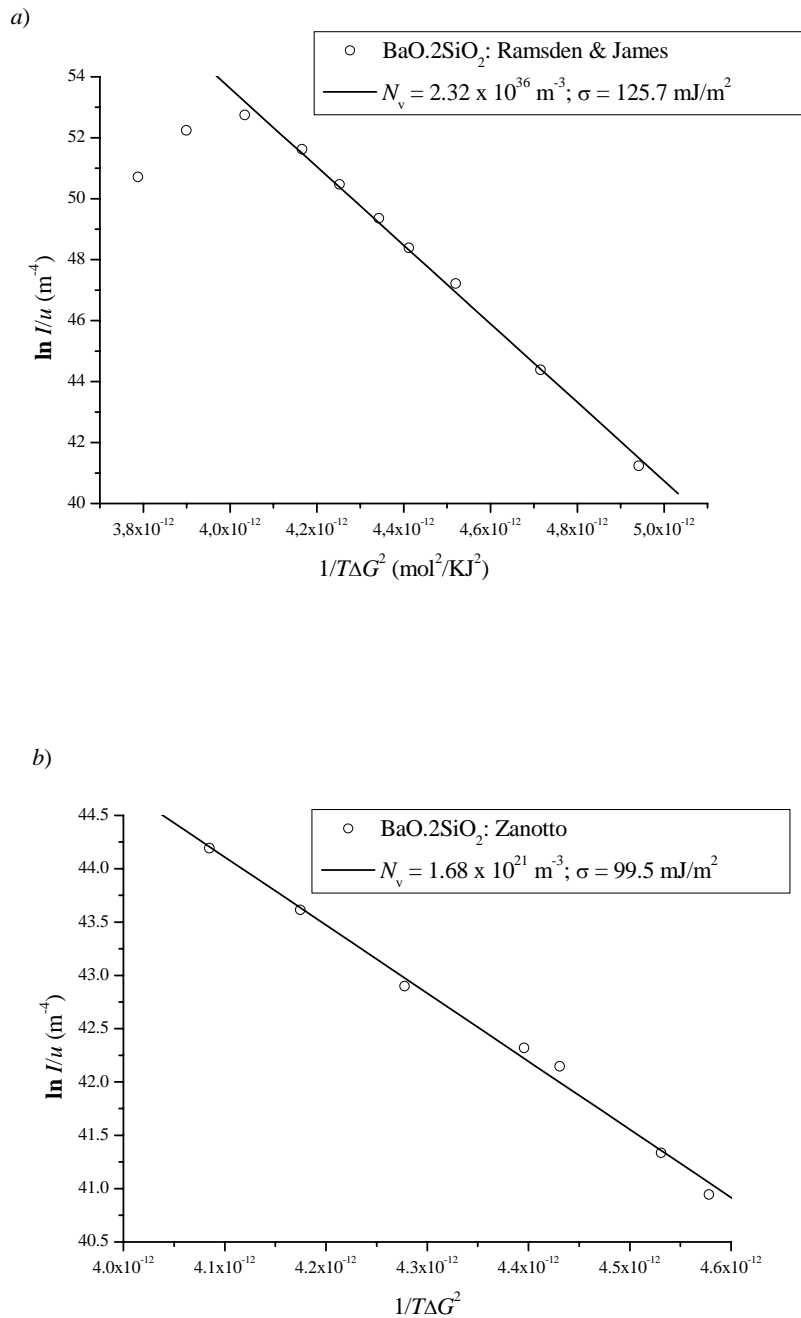


Figura 4.4.3. Gráfico $\ln I/u \times 1/T\Delta G^2$ utilizando taxas nucleação e de crescimento experimentais no sistema dissilicato de bário. a) Dados de nucleação de Ramsden & James [384]. b) Dados de nucleação de Zanotto [43]. I em $1/\text{m}^3\text{s}$, u em m/s , ΔG em J/mol e T em K .

Já os todos os dados de Filipovich e Kalinina [386] no $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ apresentados na Fig. 4.4.2b ajustam-se razoavelmente bem à linearização

$\ln(I/u)$ proposta. Também como no caso apresentado em Fig. 4.4.2 a, foram utilizadas taxas de crescimento de cristais de vários autores. Ambos os dados obtidos via $\ln(I/u)$ são sistematicamente menores que os obtidos via TCN - viscosidade, e são compatíveis entre si (dados de Zanotto e Filipovich & Kalinina), pois foram materiais produzidos sob condições semelhantes.

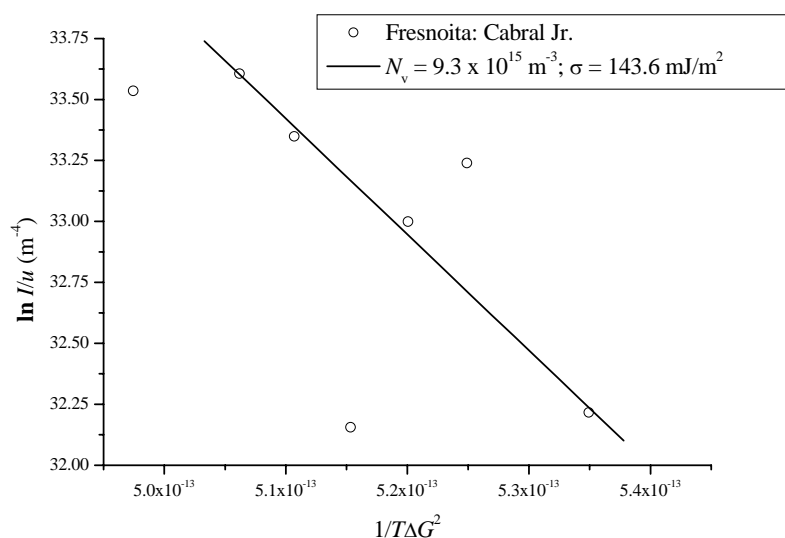


Figura 4.4.4. Gráfico $\ln I/u \times 1/T\Delta G^2$ utilizando taxas nucleação e de crescimento experimentais no sistema fresnoíta. Dados de Cabral Jr. [217].

O sistema dissilicato de bário também apresentou similaridades nos resultados obtidos via $\ln(I/u)$, que também são sistematicamente menores dos que os obtidos via teste da TCN usando a viscosidade. No entanto o material analisado por Ramsden & James [384] contém mais impurezas que o material analisado por Zanotto [43], impurezas estas que intensificam os efeitos de nucleação no sistema. Por exemplo, dois dos dados de nucleação (em temperaturas mais baixas) de Ramsden & James apresentados na Fig. 4.4.3 a fogem do comportamento linear, diferente dos dados de Zanotto na Fig. 4.4.3 b, que seguem o comportamento linear. Importante ressaltar que foram utilizados os dados de taxa de crescimento de cristais dos mesmos autores nos respectivos gráficos.

Os valores de σ e N_v obtidos por Cabral Jr. [217] via teste da TCN usando viscosidade apresentados na Fig. 4.4.4 correspondem à medidas de nucleação utilizando microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, utilizando uma estimativa da entalpia de fusão de $\Delta H_m = 130$ kJ/mol. Alguns dos dados não seguem o comportamento linear, o que implicaria em novas análises ou mesmo medições a serem efetuadas neste sistema. De fato, as taxas de nucleação da fresnoíta são as mais altas reportadas até então [217], implicando em grandes erros experimentais.

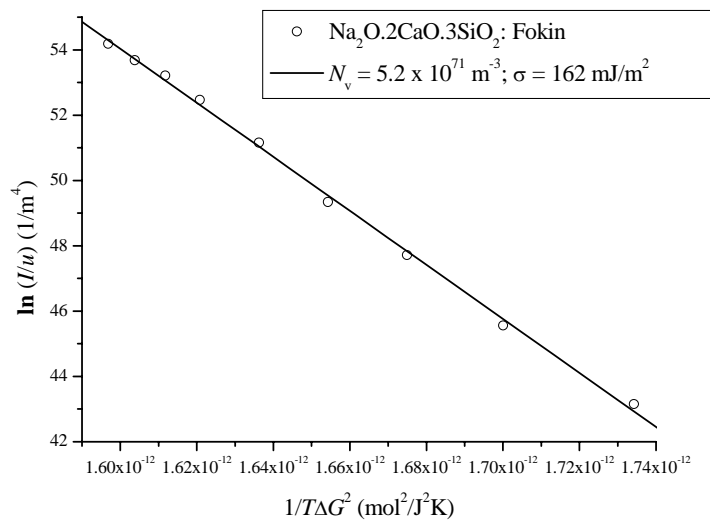


Figura 4.4.5. Gráfico $\ln I/u \times 1/T\Delta G^2$ utilizando taxas nucleação e de crescimento experimentais no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Dados de Fokin. [76].

Os dados de taxas de nucleação e crescimento de cristais dos sistemas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ foram obtidos por Fokin [76]. Gonzalez-Oliver & James [383] estudaram a nucleação via uso de viscosidade no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, obtendo $\sigma = 191$ mJ/m² e $N_v = 10^{90,5}$ m⁻³. O uso da aproximação $\ln I/u \times 1/T\Delta G^2$ diminuiu em 19 ordens de grandeza o fator pré-exponencial N_v , um valor considerável, ainda

mais levando em conta que Gonzalez-Oliver & James esperavam um valor em torno de $N_v = 10^{27,9} \text{ m}^{-3}$ para este sistema.

Zanotto & Fokin [123] recentemente analisaram os sistemas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Para o sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (ver Fig. 4.4.5) estes autores obtiveram parâmetros da TCN utilizando viscosidade entre $N_v = 10^{46-100} \text{ m}^{-3}$ e $\sigma = 170 - 190 \text{ mJ/m}^2$, valores de acordo com os obtidos previamente por Gonzalez-Oliver & James [383], e de certa forma similares aos obtidos pela aproximação da TCN utilizando a taxa de crescimento de cristais.

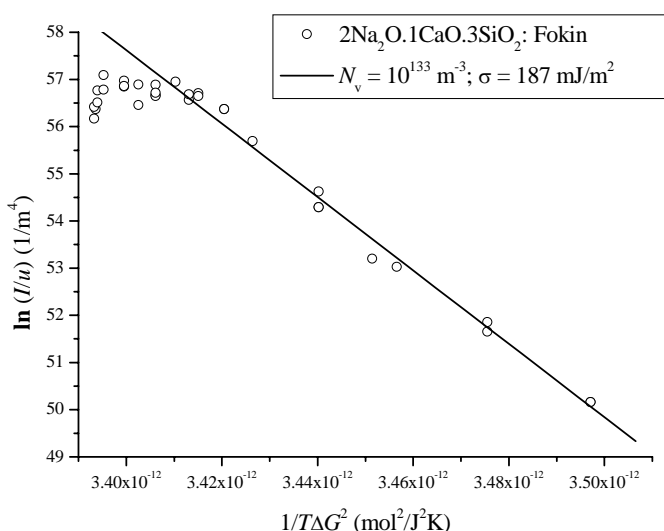


Figura 4.4.6. Gráfico $\ln I/u \times 1/T\Delta G^2$ utilizando taxas nucleação e de crescimento experimentais no sistema $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Dados de Fokin. [76].

Já no caso do sistema $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, Zanotto & Fokin [123] (ver Fig. 4.4.6) obtiveram parâmetros da TCN utilizando viscosidade entre $N_v = 10^{55-167} \text{ m}^{-3}$ e $\sigma = 150 - 170 \text{ mJ/m}^2$. O uso da aproximação $\ln I/u \times 1/T\Delta G^2$ mostrou um fator pré-exponencial $N_v = 10^{133} \text{ m}^{-3}$, bem

acima do valor teórico esperado ($N_v = 10^{28-29} \text{ m}^{-3}$), e no entanto uma energia $\sigma = 187 \text{ mJ/m}^2$ da mesma ordem de grandeza da esperada, se comparada com valores da TCN. No entanto, para este sistema não foi possível utilizar o valor do volume molar V_m , estabelecendo então o valor $V_m = 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$. Por fim, o ajuste linear $\ln I / u \times 1 / T \Delta G^2$ não foi obtido em todos os pontos experimentais.

A partir dos cinco sistemas avaliados, é surpreendente que em todos houve uma concordância na relação linear $\ln I / u \times 1 / T \Delta G^2$ (incluindo o caso da fresnoíta entre os quatro, guardadas as dificuldades experimentais).

Estes resultados indicam a não-validade do uso da viscosidade em cálculos da TCN, ou seja, não é possível associar a difusão das unidades estruturais durante a nucleação de cristais com a relação de Stokes-Einstein / Eyring $D = k_B T / \lambda \eta$. O uso incorreto da viscosidade leva a um aumento do termo pré-exponencial N_v e da energia superficial σ , segundo os resultados comparativos utilizando a TCN-viscosidade e a TCN-taxa de crescimento apresentados. Estudos futuros em mais sistemas poderão corroborar esta hipótese.

4.5 COMPARAÇÃO ENTRE COEFICIENTES DE DIFUSÃO

O conhecimento de quais elementos químicos difundem-se (se isolados ou migrando coletivamente), das respectivas velocidades e dos mecanismos pelos quais os átomos se movem em sistemas vítreos é necessário para a compreensão de uma enorme variedade de processos controlados por difusão, tais como cristalização, fluxo viscoso, troca iônica, etc. Esses fenômenos de difusão são pertinentes não somente na indústria vidreira e em certas aplicações e propriedades cinéticas (como a cristalização), como também no comportamento do magma em fenômenos geológicos, brevemente discutido no item 4.2 [387].

A diferença crucial entre processos de difusão em sistemas cristalinos e vítreos consiste no fato de que o movimento de defeitos (ou íons) na estrutura vítrea provoca um deslocamento irreversível da rede e / ou do modificador, enquanto que no cristal a estrutura original é restaurada após a passagem deste defeito. De acordo com Schaeffer [387] disto implica a impossibilidade de definição para um sítio ou defeito da rede.

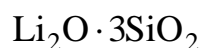
O transporte de massa em vidros e líquidos pode diferenciar-se de acordo com o tipo de espécie difusora: gases, ou íons modificadores e formadores da rede. As mobilidades destas espécies dão vazão a uma variedade de processos controlados por difusão e respectivas propriedades. A difusibilidade de gases determina (em conexão com a solubilidade) a permeabilidade em líquidos superesfriados e o controle de bolhas nestes sistemas. Íons modificadores (especialmente álcalis) estão envolvidos em processos tais como condutividade iônica [388], troca iônica e relaxação mecânica.

De particular interesse são as difusividades das espécies formadoras da rede vítrea: oxigênio e silício em silicatos e oxigênio e boro em boratos, sendo estas as espécies mais lentas e de grande influência nos processos de fluxo viscoso e cristalização. Um dos objetivos mais importantes deste item é a compreensão dos processos de difusão e a identificação de tais espécies difusoras.

A difusão de oxigênio em silicatos é relativamente complexa, pois envolve uma variedade de espécies tais, como oxigênios ponteantes, não ponteantes, hidroxilas e O_2 , que dependem intrinsecamente das ligações químicas com os outros elementos da estrutura vítrea [387].

O termo “autodifusão” é aplicado a qualquer coeficiente medido via traçadores radioativos na ausência de um gradiente de concentração química. Este coeficiente depende da frequência com que um átomo realiza saltos para um sítio próximo (para maiores detalhes ver dedução em [388]). Já a “interdifusão” é tratada em termos práticos nos exemplos de difusão do silício nos sistemas $Na_2O \cdot 2SiO_2$, $Na_2O \cdot 3SiO_2$ e soda-cal-sílica a seguir. Por fim, a obtenção do coeficiente de difusão efetivo para crescimento, D_u , é proposta inédita nesta tese, e requer o conhecimento do modelo de crescimento de cristais e das velocidades numa ampla faixa de temperaturas. Em termos gerais, D_u corresponde ao coeficiente de difusão calculado pela viscosidade, D_η , via relação de Stokes-Einstein / Eyring em altas temperaturas (perto de T_m), conforme demonstrado nos exemplos a seguir. Para uma discussão mais aprofundada destes dois coeficientes ver **CAPÍTULO 5**.

Neste item são realizadas comparações entre coeficientes de difusão de elementos químicos (autodifusão e interdifusão), coeficientes de difusão efetivos para crescimento de cristais, e uma discussão da validade da Equação de Stokes-Einstein / Eyring, seguindo procedimento já adotado para o diopsídeo, apresentado no **APÊNDICE C**. Procedimento similar também foi aplicado aos sistemas sílica (**APÊNDICE A** e **ANEXO B**) e dissilicato de lítio (**ANEXO A**).



Beier & Frischat [389] analisaram a difusão de lítio neste sistema pelo método da troca de ions (${}^6Li + {}^7Li$) utilizando um espectrômetro de massa. Scholze & Mulfinger [390] estudaram a difusão de OH^- .

Da Fig. 4.5.1 percebe-se que nem o lítio nem a “água” estão relacionados ao coeficiente de difusão efetivo para crescimento de cristais D_u tampouco a D_η . Já a relação de Stokes-Einstein / Eyring D_η descreve bem o coeficiente de difusão efetivo D_u no intervalo 540 – 950 °C ($T_g = 461$ °C).

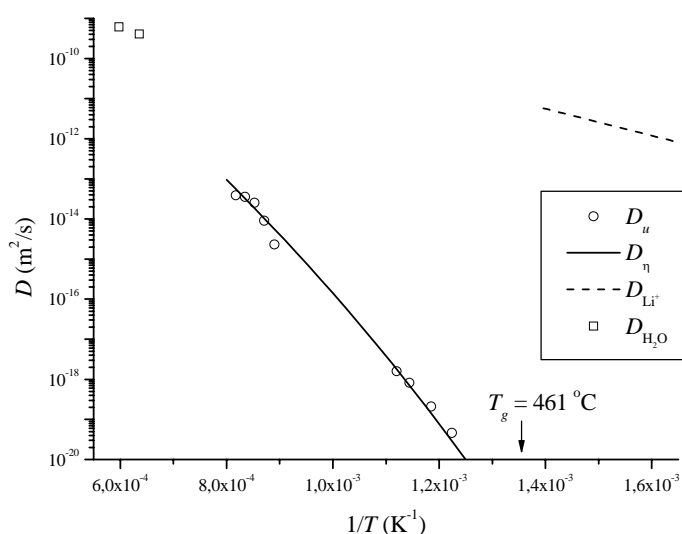


Figura 4.5.1. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais para o $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ numa ampla faixa de temperaturas; coeficientes de autodifusão de lítio e hidroxila; e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando a viscosidade experimental, η , com a distância de salto $\lambda = 1 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste dos dados experimentais ao modelo de crescimento 2D.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

Existem muitos dados de difusão de elementos químicos, tais como sódio e silício, além de outros, como por exemplo K, Rb, Cs, Sr, Ag e Tl [391 - 393]. Os dados de difusão de silício pertencem a Beier *et al.* [389], Hlavac & Nademlynska [394], Schwerdtfeger [395] e Truhlarova & Veprek [396].

A Fig. 4.5.2 demonstra um bom acordo dos dados de Hlavac & Nademlynska [394] para o silício aos coeficientes de difusão efetivos D_u e D_η . Os dados das taxas de crescimento de cristais e de viscosidade pertencem aos mesmos autores (Meiling & Uhlmann [159, 177]).

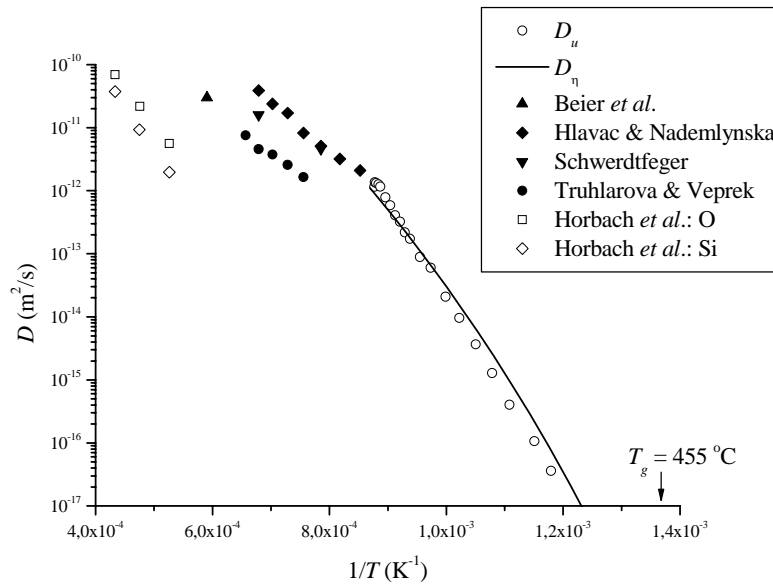


Figura 4.5.2. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais para o $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ numa ampla faixa de temperaturas; coeficientes de interdifusão (silício) e por dinâmica molecular (oxigênio e silício, Horbach *et al.* [397]) e D_η calculado através da relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 0,14 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste dos dados experimentais ao modelo de crescimento por discordâncias em espiral.

Beier *et al.* [389] estudaram a corrosão (dissolução) de vidros de sílica em $1420 \text{ }^\circ\text{C}$ sob condições atmosféricas normais e em microgravidade.

Hlavac & Nademlynska [394] estudaram a dissolução de esferas de sílica vítreas (0,03 cm de diâmetro) entre 900–1200 °C, que apresentaram coeficientes de difusão similares e energia de ativação de difusão de 142 kJ/mol. O procedimento de medida realizado foi observar a taxa de dissolução das esferas em cada temperatura.

Schwerdtfeger [395] observou a dissolução de sílica em vários sistemas $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Através de uma interpolação linear, Hlavac & Nademlynska calcularam o coeficiente de dissolução da sílica no dissilicato de sódio, sendo de $4,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 1000 °C e $16 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 1200 °C.

Os dados de Truhlarova & Veprek [396] foram comparativamente os menores, obtidos a partir do dissilicato de sódio no estado líquido através da técnica de convecção livre ($D = 1,6 - 7,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ entre 1050–1250 °C). No entanto, o valor da energia de ativação para difusão é bem próximo do obtido por Hlavac & Nademlynska (121 kJ/mol).

A não-concordância entre os dados de difusão envolvendo silício deve-se principalmente aos métodos de medida utilizados. Por exemplo, nos casos de Beier *et al.* e Hlavac & Nademlynska não foi possível evitar o aparecimento de bolhas nas paredes dos cadinhos em contato com o líquido e às vezes também na interface sílica-líquido. Tais bolhas interferem na dissolução da sílica vítrea.

Os estudos de dinâmica molecular de Horbach *et al.* [397] também são mostrados na Fig. 4.5.2. Neste estudo a estrutura vítrea foi descrita como uma rede tetraédrica de agrupamentos SiO_4 parcialmente destruída com distribuição homogênea de átomos de sódio. A difusão do sódio é caracterizada por saltos ativados através da matriz Si–O, que foi considerada estática com relação ao movimento dos íons de sódio. Estes dados de dinâmica molecular não estão de acordo com os dados experimentais já citados, embora surpreenda a pequena diferença (de poucas ordens de magnitude) entre as medidas experimentais de maiores temperaturas e os dados de simulação correspondentes a menores temperaturas. No entanto os

dados de simulação de Horbach *et al.* [397] estão de acordo com valores experimentais de Poe *et al.* [398] em altas temperaturas e pressões. Estas simulações foram realizadas considerando volume constante de $2,37 \text{ g/cm}^3$ envolvendo 8064 íons sob pressão de alguns gigapascals. Até a temperatura de fusão as unidades estruturais existentes são $Q^{(3)}$ ($\approx 52\%$), $Q^{(4)}$ ($\approx 40\%$) e $Q^{(2)}$ ($\approx 8\%$), onde $Q^{(n)}$ é definido como a fração de tetraedros de SiO_4 com n oxigênios ponteantes no sistema.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$

Existem muitos dados de difusão de elementos químicos, tais como sódio, hidroxila e silício, além de outros, como por exemplo K, Rb, Cs, Ag e Ca (ex. [391]). Os dados de difusão de silício pertencem a Barklage-Hilgefort & Frischat [399] e Beier *et al.* [389]. Já as medidas envolvendo água (H_2O) pertencem à Garbe [400] e Scholze & Mulfinger [390]. As taxa de crescimento utilizadas correspondem aos dados de Scherer & Uhlmann [184].

Barklage-Hilgefort & Frischat [399] realizaram medidas de interdifusão de sílica entre $1200\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$. Beier *et al.* [389] estudaram a corrosão (dissolução) de vidros de sílica em $1420\text{ }^\circ\text{C}$ sob condições atmosféricas normais e em microgravidade. Garbe [400] analisou a difusão de H_2O à $900\text{ }^\circ\text{C}$ em vários sistemas sílica-sódio. Já Scholze & Mulfinger [390] analisaram a difusão de água entre $1000\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$.

Houve correspondência entre os valores dos coeficientes de interdifusão de silício de Barklage-Hilgefort & Frischat e Beier *et al.* e de água entre Garbe e Scholze & Mulfinger. No entanto, os coeficientes de difusão efetivos via taxa de crescimento e viscosidade tendem a se aproximar dos valores de autodifusão do silício em temperaturas mais altas ($600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, onde $T_g = 470\text{ }^\circ\text{C}$).

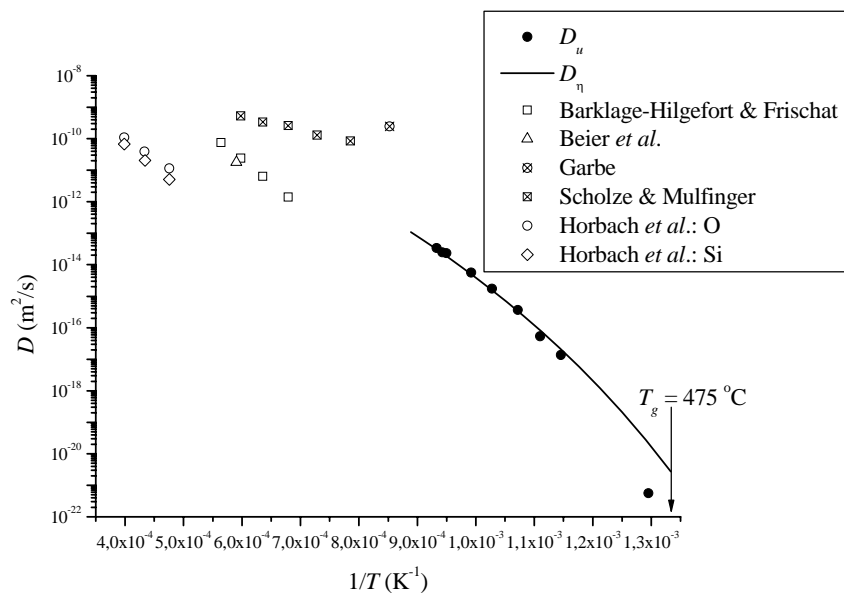


Figura 4.5.3. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais em vidro NS_3 numa ampla faixa de temperaturas, coeficientes de autodifusão (hidroxila e silício) e difusão de silício e oxigênio obtidos por dinâmica molecular (Horbach *et al.* [397]), além da relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 0,29 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento por discordâncias em espiral.

Os estudos de dinâmica molecular de Horbach *et al.* [397] também são mostrados na Fig. 4.5.3. Neste estudo a estrutura vítrea também foi descrita como uma rede tetraédrica de agrupamentos SiO_4 parcialmente destruída com distribuição homogênea de átomos de sódio. A difusão do sódio foi caracterizada por saltos ativados através da matriz $\text{Si}-\text{O}$, que foi considerada estática com relação ao movimento dos íons de sódio. Estes dados de dinâmica molecular estão em relativo acordo com os dados experimentais já citados, onde a diferença é de apenas uma ordem de magnitude entre as medidas experimentais de maiores temperaturas e os dados de simulação

correspondentes a menores temperaturas. Estas simulações foram realizadas considerando densidade constante de $2,37 \text{ g/cm}^3$ envolvendo 8016 íons sob pressão de alguns gigapascals. Comparativamente ao sistema dissilicato, a dinâmica dos íons no trisilicato de sódio ocorre mais lentamente.

SODA-CAL-SILICA

Existem dados de difusão de todos os elementos envolvidos neste sistema para a composição $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{ CaO} \cdot 72 \text{ SiO}_2$ (em peso) [198]. Os dados de taxa de crescimento apresentados na Fig. 4.5.4 pertencem a Milne [1] e Zschimmer [337], conforme mostrado no item 4.2.

A Fig. 4.5.4 *a* mostra o comportamento geral de todos os coeficientes de autodifusão (Na, Ca e O) de interdifusão (Si) e coeficientes efetivos via taxa de crescimento (D_u) e viscosidade (D_η) em várias temperaturas. Os íons de sódio apresentam os maiores coeficientes de autodifusão em toda a faixa de temperatura, de acordo com medidas realizadas por Johnson *et al.* [391] (^{24}Na via *thin-sectioning method*) e Wakabayashi & Terai [401] (^{22}Na via *instantaneous plane source method*). Estes altos coeficientes de difusão do sódio (duas ordens de grandeza maiores em T_m e sete ordens de grandeza maiores em T_g que os coeficientes do cálcio e oxigênio) são esperados pois o sódio é o menor íon da rede.

Sucov & Gorman [403] (via interdifusão de cálcio e gradiente de concentração), Terai & Okawa [336] (*residual activity method*) e Wakabayashi [402] (^{45}Ca via *instantaneous plane source method*) mediram diferentes valores do coeficiente de difusão para o cálcio. Em altas temperaturas os resultados de ambas pesquisas envolvem um fator de ordem dez, o que demonstra uma certa dependência com o tipo de técnica realizada. De fato, em altas temperaturas os coeficientes de difusão do silício, oxigênio e cálcio são muito próximos entre si, mas diferentes dos coeficientes de difusão do sódio.

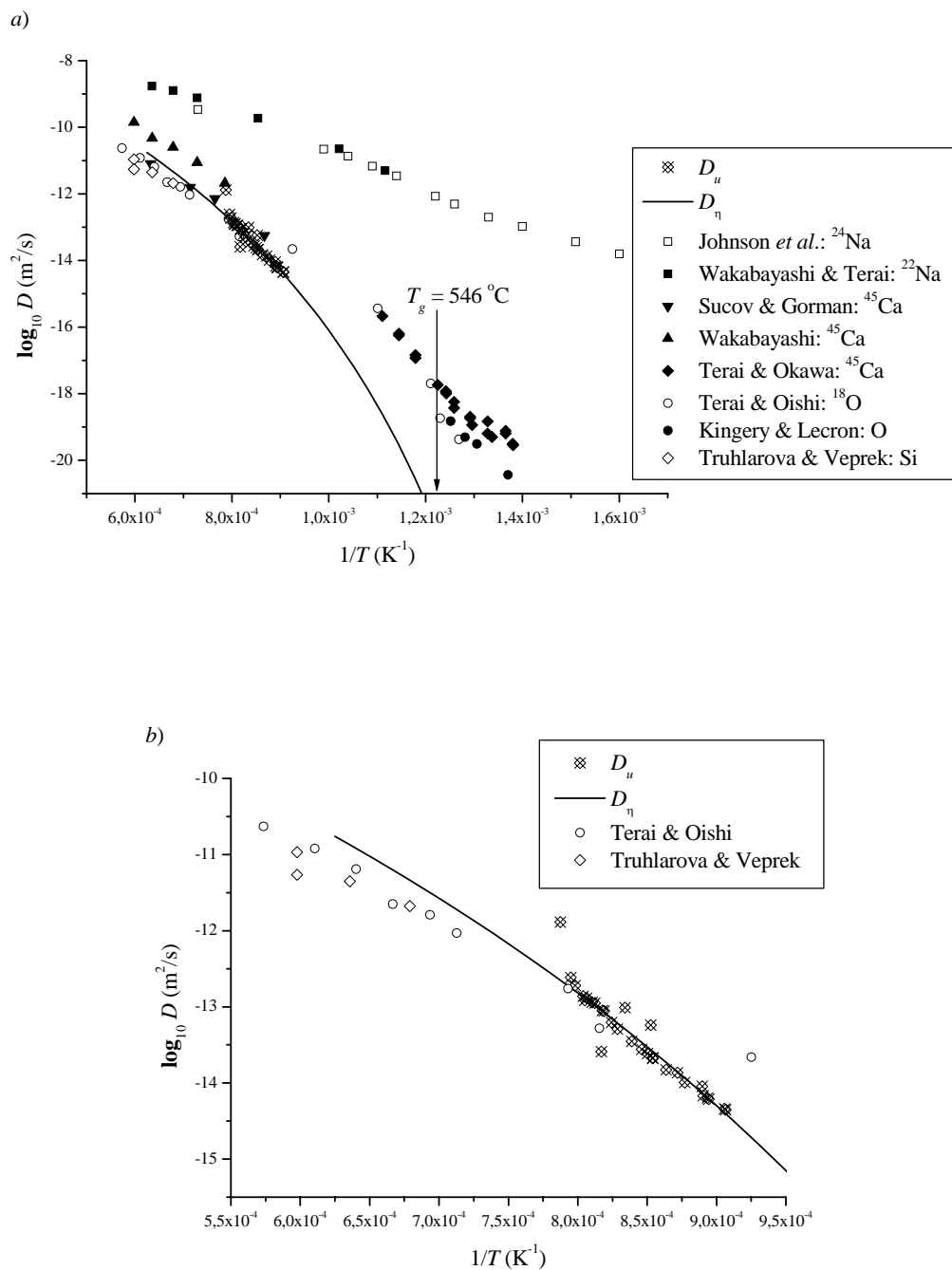


Figura 4.5.4. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais do sistema soda-cal-sílica numa ampla faixa de temperaturas, coeficientes de autodifusão (sódio, oxigênio, cálcio e silício) e D_η calculado da relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade

experimental com distância de salto $\lambda = 1 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento 2D. Em *a*) todos os dados. Em *b*) somente os coeficientes de autodifusão do silício e oxigênio, além de D_u e D_η .

Kingery & Lecron [404] e Terai & Oishi [198] efetuaram medidas de ^{18}O via troca de isótopos e análise por espectrômetro de massa. Terai & Oishi notaram uma anomalia no comportamento do coeficiente de difusão do oxigênio bem acima da temperatura de transição vítrea, conforme pode ser observada comparando estes dados com os dados de viscosidade.

As medidas de interdifusão do cálcio realizadas por Sucov & Gorman são mais próximas dos valores obtidos por Terai & Oishi para o oxigênio, indicando que a migração do cálcio é limitada pelos íons de oxigênio, segundo os mesmos autores [336]. Uma comparação com os valores obtidos para o cálcio (Terai & Okura) e oxigênio (Terai & Oishi e Kingery & Lecron) em temperaturas abaixo de T_g reforça esta análise.

Já Truhlarova & Veprek [405] mediram o coeficiente de interdifusão de sílica via dissolução de esferas neste sistema no estado líquido.

A Fig. 4.5.4 *b* mostra um excelente acordo entre as medidas dos coeficientes de autodifusão do oxigênio e cálcio, além da interdifusão do silício com os coeficientes de difusão efetivos D_u e D_η . A relação de Stokes-Einstein / Eyring é válida entre 830–985 °C ($T_g \approx 546 \text{ °C}$).

$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (**CORDIERITA**)

Não existem dados de difusão de elementos na cordierita estequiométrica. No entanto, para uma composição muito semelhante, denominada GM 30870 ($23,25 \text{ MgO} \cdot 20,9 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 55,86 \text{ SiO}_2$ em peso) existem dados de autodifusão de oxigênio (Sabioni *et al.* [406]) além de dados de taxa de crescimento e viscosidade (Diaz-Mora *et al.* [407]).

As medidas de taxa de crescimento e viscosidade existem apenas numa pequena faixa de temperatura (819 – 920 °C). Desta forma é difícil definir um mecanismo de crescimento. Outra dificuldade surge pois este sistema cristaliza em três fases distintas (α , μ e χ), não sendo possível identificar a temperatura de fusão de duas das fases metaestáveis, resultando somente a análise da fase primária (α), que apresenta $T_m^\alpha = 1467$ °C, $V_m = 112,7$ cm³/mol e $\Delta H_m \approx 180$ kJ/mol. Aplicando uma relação VFT aos dados de viscosidade obtém-se $\log_{10} \eta = -5,365 + 6966,7/(T - 674,4)$. Ajustando um mecanismo de discordâncias em espiral aos dados da fase α de Diaz-Mora [407] obtém-se um fator de correlação relativamente alto ($R^2 = 0,994$), e uma distância de salto pequena, de $\lambda = 0,18$ Å.

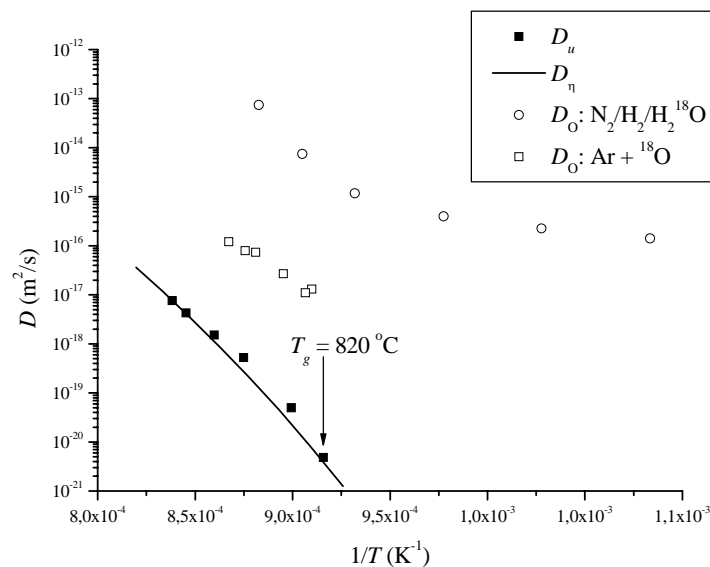


Figura 4.5.5. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais na cordierita GM 30870 numa ampla faixa de temperaturas, coeficientes de autodifusão do oxigênio (em duas atmosferas diferentes), e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade

experimental η com distância de salto $\lambda = 0,18 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento por discordâncias em espiral.

Sabioni *et al.* [406] realizaram medidas de difusão do ^{18}O oxigênio via técnica de troca de isótopos entre gás-vidro em duas atmosferas diversas: $\text{H}_2 - \text{H}_2^{18}\text{O}$ e $\text{Ar}/^{18}\text{O}$. Conforme esperado pelos autores deste trabalho, a atmosfera afeta a difusibilidade do oxigênio. Assim, as quebras de ligações e reorientações moleculares necessárias para ocorrer a cristalização via transporte atômico (ou ainda fluxo viscoso) não estão correlacionadas à difusão do oxigênio neste particular sistema.

Nesta restrita faixa de temperaturas não se pode afirmar se a relação de Stokes-Einstein é ou não adequada, conforme apresentado aos outros sistemas. Espera-se que por volta de $T_g = 820 \text{ }^\circ\text{C}$ não seja possível relacionar a equação de Stokes-Einstein / Eyring aos valores de D_u como no caso do sistema soda-cal-sílica. Outra similaridade surge da mudança no coeficiente de difusão do oxigênio, que modifica bruscamente tanto no sistema GM 30870 ($\approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$) quanto no soda-cal-sílica. No caso da cordierita GM 30870 o fenômeno foi interpretado como proveniente da relaxação estrutural do material. Já no soda-cal-sílica não há ainda explicação razoável, pois a relaxação em temperaturas muito acima de T_g são extremamente rápidas, portanto o termo anomalia.

Uma outra análise, em termos da classificação forte / fraco de Angell (discutida no próximo capítulo) mostra que vidros fracos (como o sistema soda-cal-sílica) apresentam desacoplamento entre difusão e viscosidade, diferente de um vidro forte, como a cordierita. No entanto, existem ainda poucos dados que corroboram esta hipótese. Maiores detalhes no **CAPÍTULO 5**.

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (**ANORTITA**)

Existem apenas dados de difusão de oxigênio neste sistema, pertencentes à Gilletti *et al.* [408] e Muehlenbachs & Kushiro [409]. Os dados de autodifusão em temperaturas abaixo de T_g realizadas por Gilletti *et al.* estão em claro desacordo com a relação de Stokes-Einstein / Eyring, assim como o coeficiente de difusão efetivo D_u . Já os dados de Muehlenbachs e Kushiro apresentam a mesma energia de ativação para difusão que os coeficientes de difusão efetivos via taxa de crescimento e via fluxo viscoso.

A relação de Stokes-Einstein / Eyring não está de acordo com os valores de D_u em baixas temperaturas.

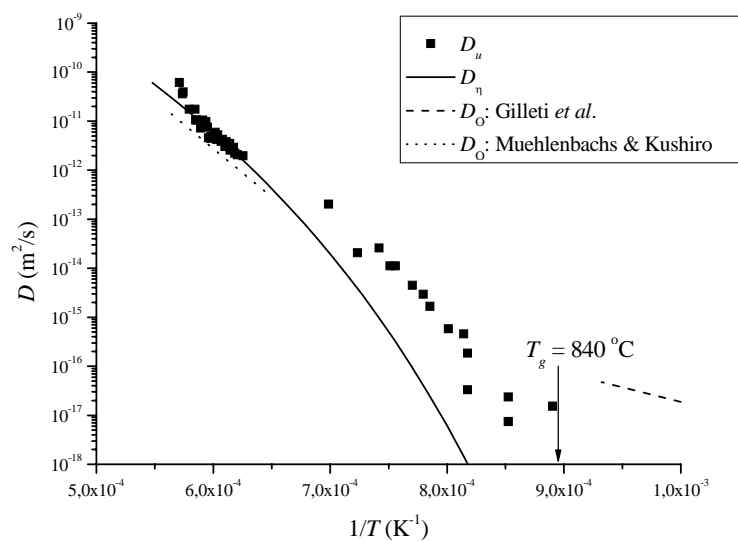


Figura 4.5.6. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais de anortita numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de autodifusão do oxigênio, e D_η via relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 1 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste $2D$ ao modelo de crescimento.

$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$

Os dados da taxa de crescimento de cristais correspondem ao trabalho de Neiman *et al.* [227]. Lindner *et al.* [410] analisaram a difusão de ^{210}Pb e ^{212}Pb entre 330–500 °C, resultando numa energia de ativação para difusão de 104 kJ/mol. Schaeffer [411, 412] realizou experimentos com difusão de ^{30}Si no mesmo sistema em 320 °C e 400 °C utilizando dois espécimes, obtendo uma energia de ativação para difusão menor, de $35,6 \pm 8,4$ kJ/mol.

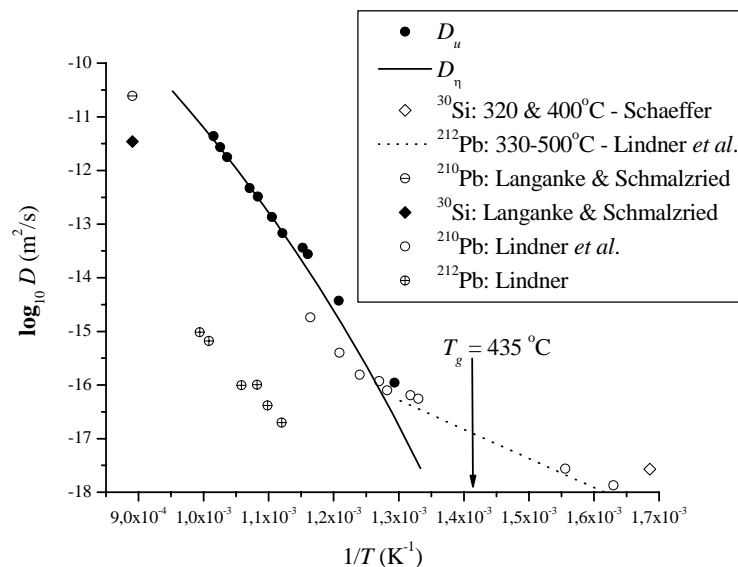


Figura 4.5.7. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficientes de autodifusão (chumbo e silício) e D_η via relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 1 \text{ \AA}$ proveniente de ajuste $2D$ ao modelo de crescimento.

Langanke & Schmalzried [414] realizaram medidas de ambos elementos (silício e chumbo) à 850 °C. Ainda, Lindner [415] realizou experimentos num vidro recristalizado. Estas medidas demonstraram

coeficientes de difusão menores que no sistema vítreo de acordo com Lindner *et al.* [410] e Schaeffer & Oel [413] por um fator cem, apesar de apresentarem energias de ativação de difusão semelhantes. Os dados de difusão abaixo de T_g do silício e chumbo concordam relativamente entre si. Uma interpretação que pode ser dada é que ambos são formadores vítreos, e o silício é bem mais leve que o chumbo, o que demonstra um coeficiente de difusão comparativamente maior, tanto em baixas quanto em altas temperaturas (ver dados de Langanke & Schmalzried).

Schaeffer [412] sugeriu que o coeficiente de autodifusão de oxigênio neste sistema é da mesma ordem de magnitude que do silício, o que poderia indicar um possível mecanismo de difusão por cooperação de ambos elementos.

Lindner *et al.* [410] notaram que 100 °C acima de $T_g = 435$ °C (mais exatamente em 533 °C) ocorre uma inflexão bem nítida no comportamento difusional do chumbo. Outro fator digno de nota é a excelente concordância dos dados de difusão de elementos e os coeficientes de difusão efetivos D_u e D_η . Abaixo de 500 °C é possível notar que a relação de Stokes-Einstein / Eyring não é mais válida neste sistema.

2PbO·SiO₂

Apenas Rita & Bergeron [234] analisaram o crescimento de cristais neste sistema. Também existem dados de difusão de silício (Schaeffer [411, 412]) e chumbo (Lindner [415]), no entanto ambos os dados de difusão correspondem a medidas em vidros recristalizados. Schaeffer [412] mediu autodifusão do silício apenas em 400 °C e 600 °C a partir de duas espécimes. Na Fig. 4.5.8 é mostrada uma reta tracejada apenas para comparação. Schaeffer ainda citou que as medidas de autodifusão de oxigênio neste sistema devam apresentar valores maiores do que o do silício.

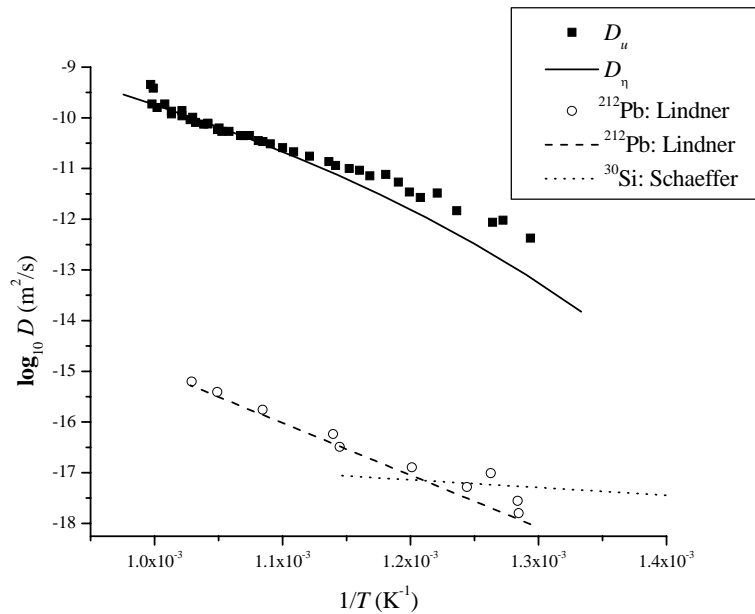
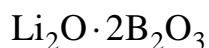


Figura 4.5.8. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficientes de autodifusão num material recristalizado (chumbo e silício) e D_η via relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 1,31 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento 2D.

Schaeffer & Oel [413] notaram que os coeficientes de difusão de chumbo em vidros metassilicatos de chumbo são maiores que nos materiais cristalinos por um fator de cem. No entanto não existem medidas de difusão no $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ vítreo para realizar comparações. Apenas pode-se estimar que tais coeficientes de difusão do chumbo e do silício no $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ vítreo devam ser maiores por um fator 10^5 , fato este que necessita de comprovação experimental. As energias de ativação de difusão de chumbo no material devitrificado são similares à energias de ativação via D_u e D_η neste sistema.



Para este sistema foram utilizados todos os dados experimentais de taxa de crescimento apresentados no item 4.2. Apenas existem dados de autodifusão de OH realizados por Buler *et al.* [416] através do método cronopotenciométrico. Neste método o líquido foi supersaturado por duas horas de vapor d'água em cada temperatura.

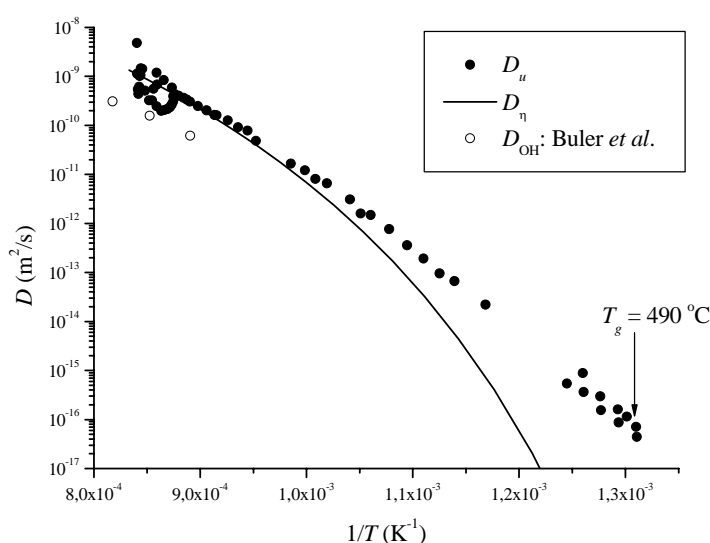
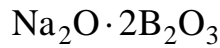


Figura 4.5.9. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de autodifusão de hidroxila, e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 0,65 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento por discordâncias em espiral.

Os dados da Fig. 4.5.9 demonstram que não é válida a relação de Stokes-Einstein / Eyring neste sistema em temperaturas abaixo de $740 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_g = 490 \text{ }^\circ\text{C}$) e que o oxigênio (ou ainda hidroxilas, pois o material é higroscópico) contribuem fortemente no transporte das unidades estruturais de fluxo viscoso e de crescimento de cristais.



Para este sistema foram utilizados todos os dados experimentais de taxa de crescimento pertencentes à Bergeron [282] e Nagel & Bergeron [349]. Apenas existem dados de autodifusão de OH^- realizados por Buler *et al.* [416] através do método cronopotenciométrico. Neste método o líquido foi supersaturado por duas horas de vapor d'água em cada temperatura.

Como no caso do diborato de lítio, o coeficiente de difusão de hidroxilas no diborato de sódio apresenta valores compatíveis com os coeficiente de difusão efetivos D_u e D_η .

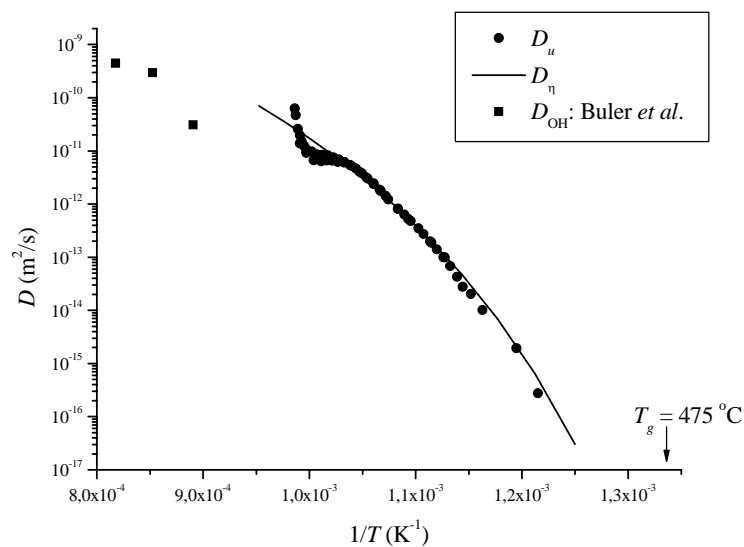
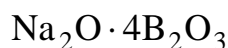


Figura 4.5.10. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de autodifusão de hidroxilas, e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 0,57 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento por discordâncias em espiral.



Para este sistema foram utilizados todos os dados experimentais de taxa de crescimento pertencentes à Leedecke & Bergeron [273]. Apenas existem dados de autodifusão de OH^- realizados por Buler *et al.* [416] através do método cronopotenciométrico e de autodifusão do sódio por Evstropiev *et al.* [417] (*thin sectioning methode*).

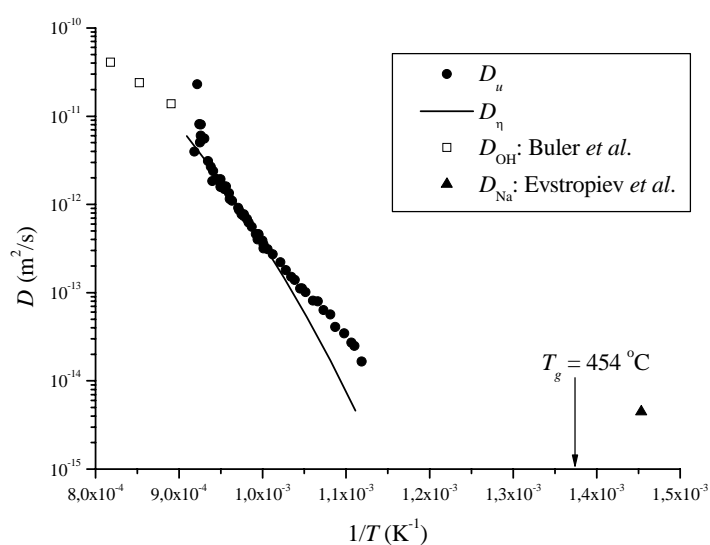
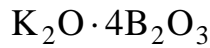


Figura 4.5.11. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de autodifusão de hidroxilas e sódio, e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 5,11 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento por discordâncias em espiral.

Os coeficientes de autodifusão de hidroxilas correspondem aos valores de D_u e D_η neste sistema. A relação de Stokes-Einstein / Eyring deixa de valer para temperaturas abaixo de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_g = 454 \text{ }^\circ\text{C}$).



Para este sistema foram utilizados todos os dados experimentais de taxa de crescimento pertencentes a Leedecke & Bergeron [353]. Apenas existem dados de autodifusão de OH^- realizados por Buler *et al.* [416] através do método cronopotenciométrico.

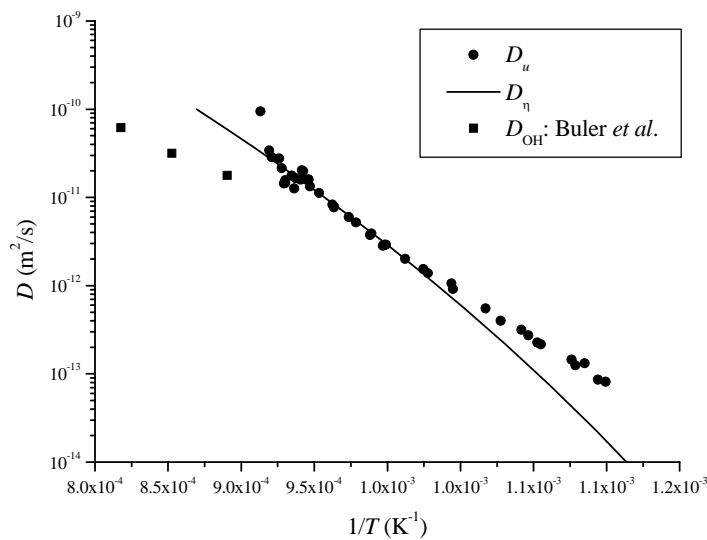
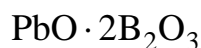


Figura 4.5.12. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de autodifusão de hidroxilas e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 0,97 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento $2D$.

Como nos casos dos outros boratos já apresentados o coeficiente de difusão de hidroxilas apresenta ordem de grandeza similar aos coeficientes de difusão efetivos D_u e D_η . A partir de $685 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_g = 418 \text{ }^\circ\text{C}$) a expressão de Stokes-Einstein / Eyring passa não mais valer para este sistema.



Os dados de taxas de crescimento utilizados foram os de Bergeron [282] e Eagan *et al.* [357, 359]. Os dados de autodifusão de pertencem à De Luca & Bergeron [418].

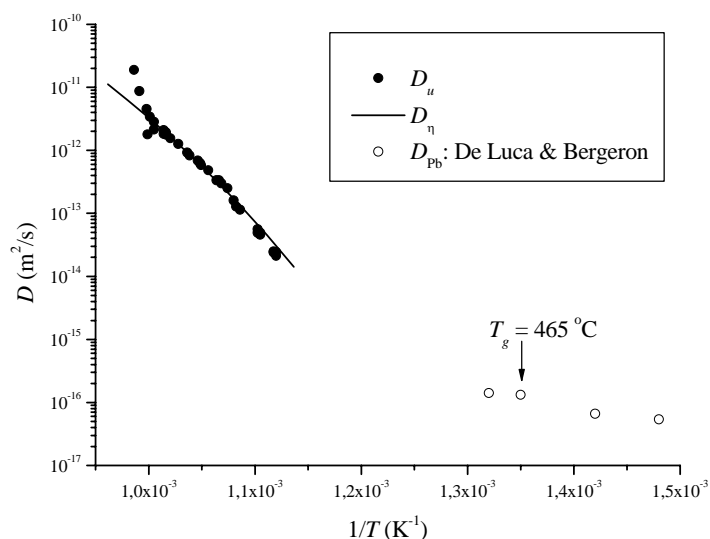


Figura 4.5.13. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de autodifusão chumbo, e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 1 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento $2D$.

De Luca & Bergeron [418] estudaram a autodifusão de chumbo ^{207}Pb (via *thin sectioning method*) num vidro com composição química de 33,37 mol% PbO entre 400–479 °C. A energia de ativação por difusão neste intervalo foi de 57,3 kJ/mol. Num trabalho posterior [419] ambos autores buscaram interpretar os dados de difusão e de condutividade elétrica (via relação de Nernst-Einstein, detalhes em [419]) em termos da estrutura deste sistema. Desta forma, 1/3 dos átomos de boro apresentam-se em

coordenação 4 com átomos de oxigênio, arranjados em domínios $B_4O_7^{-2}$ onde um íon Pb^{+2} está associado à cada domínio. A condução iônica deve-se primariamente ao deslocamento de íons Pb^{+2} . No entanto, não mostrou-se válida a relação de Nernst–Einstein quando comparada com dados de autodifusão do chumbo neste sistema.

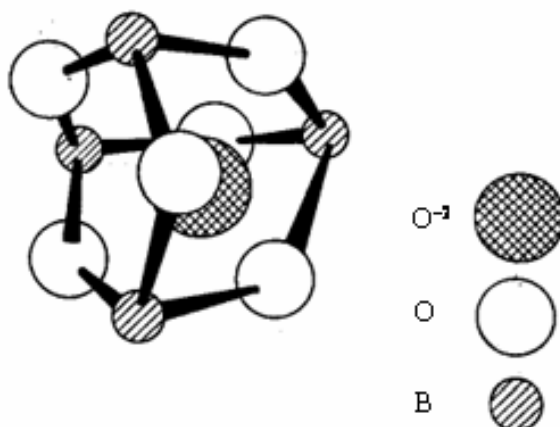


Figura 4.5.14. Estrutura iônica $B_4O_7^{-2}$ no diborato de chumbo, de acordo com De Luca & Bergeron [419].

A **Fig. 4.5.14** representa a estrutura iônica $B_4O_7^{-2}$ estabelecida por De Luca & Bergeron [419] no sistema diborato de chumbo. Esta estrutura blinda um oxigênio não-ponteante O^{-2} e pode ser considerada como uma parte da unidade estrutural do sistema. Contudo, falta inserir íons de chumbo de forma a completá-la. Cada íon de chumbo neutraliza a carga elétrica do $B_4O_7^{-2}$. Estas unidades estruturais também podem ser consideradas como parte das unidades estruturais de transporte por fluido viscoso (ou ainda de cristalização).

GeO₂

Os dados da taxa de crescimento correspondem à série 2 de Vergano & Uhlmann [360-362]. Já os dados de difusão do oxigênio e hidroxilas pertencem à Schurman & Tomozawa [420].

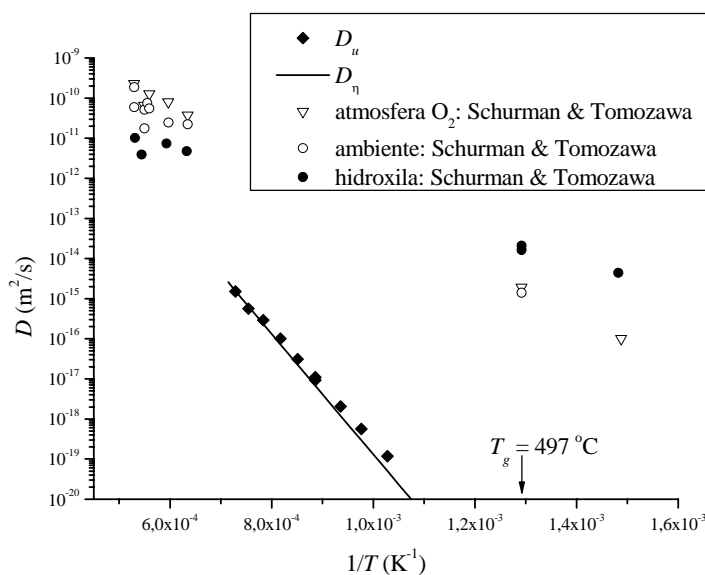


Figura 4.5.15. Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no GeO₂ numa ampla faixa de temperaturas, coeficiente de difusão de oxigênio (○, ▽) e hidroxilas (●), e D_η via relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância de salto $\lambda = 3 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento normal.

Schurman & Tomozawa [420] analisaram o coeficiente de difusão de oxigênio e de hidroxilas tanto no líquido (1300–1600 °C) quanto no vidro (400–500 °C) em condições ambientes ($P_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$, $P_{H_2O} = 4 \text{ mmHg}$), e em atmosfera seca com oxigênio ($P_{O_2} = 1 \text{ atm}$), e apresentaram um modelo de difusão para este sistema. O conteúdo de vacâncias de oxigênio e água foram monitorados a partir de espectroscopias no visível e infravermelho. A

energia de ativação de difusão para o oxigênio é de 116 ± 48 kJ/mol em ambas situações, e $67,5 \pm 9,6$ kJ/mol para a água. Esta diferença em energias de ativação demonstra que ambos coeficientes de difusão do oxigênio e hidroxilas (água) não estão relacionados, ou ainda, não houve dependência da concentração de vacâncias de oxigênio com o teor de água.

Mackenzie [305] analisou a estrutura do GeO_2 líquido via viscosidade e condutividade elétrica, e que junto com a sílica, apresenta uma rede desordenada tridimensional rígida composta de ligações Ge–O. De acordo com Mackenzie, como o transporte por fluido viscoso requer a ruptura de tais ligações (consideradas relativamente fortes), a unidade estrutural mais simples que pode manter a homogeneidade do líquido e a quebra de um número menor de ligações é exatamente o GeO_2 .

Ainda com relação à viscosidade, a relação de Stokes-Einsten / Eyring é válida numa razoável faixa de temperaturas neste sistema ($650 - 1155$ °C, $T_g = 497$ °C), conforme apresentado na Fig. 4.5.15.

o-TERPHENYL (1,2 DIPHENYLBENZENE)

Os dados de taxa de crescimento de cristais pertencem à Greet [364] e Scherer *et al.* [363]. Existem dados de autodifusão e difusão por traços num amplo intervalo de temperatura. Os coeficientes de autodifusão foram medidos via ressonância paramagnética nuclear do elemento deutério (^1H - NMR) [13]. Já os dados de difusão via traços [421] provêm de pigmentos fotocromicos moleculares (TTI e ACR) inseridos na estrutura do o-Terphenyl, também medidos via NMR. Estas estruturas possuem o mesmo tamanho das moléculas do o-Terphenyl (OTP) e estão indicadas na Fig. 4.5.16.

Da Fig. 4.5.16 é possível perceber que a relação de Stokes-Einstein / Eyring não é válida nem para o coeficiente de difusão efetivo D_u nem para os coeficientes de difusão via traços ou de autodifusão em baixas temperaturas. Os valores destes coeficientes de autodifusão, difusão via traços e efetivo (D_u) podem indicar, de acordo com Bartsch *et al.* [13], uma mudança de

mecanismo, partindo de um comportamento similar à líquidos em altas temperaturas, para um comportamento quase-sólido próximo (e acima) de $T_g = -28\text{ }^\circ\text{C}$.

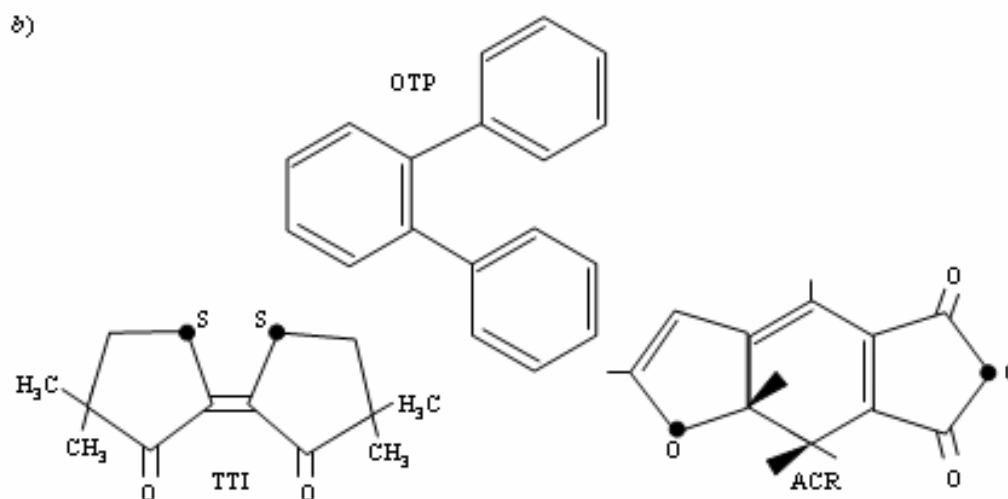
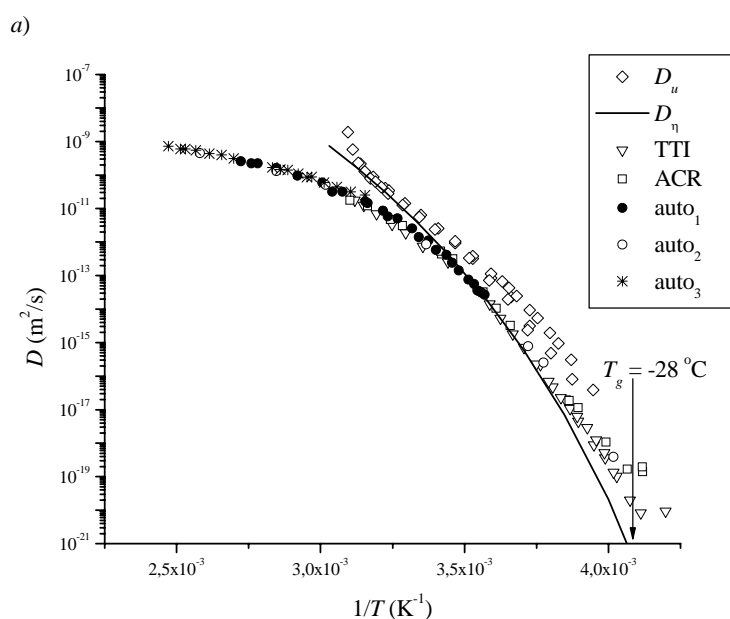


Figura 4.5.16. a) Coeficiente de difusão efetivo, D_u , obtido a partir da cinética de crescimento de cristais no o-Terphenyl numa ampla faixa de temperaturas, coeficientes de autodifusão e difusão via traços (TTI e ACR), e relação de Stokes-Einstein / Eyring utilizando viscosidade experimental η com distância

de salto $\lambda = 1 \text{ \AA}$ proveniente do ajuste do modelo de crescimento 2D. *b)* Estruturas do *o*-Terphenyl (OTP) e dos pigmentos fotocrômicos TTI e ACR.

5 DISCUSSÃO

A seguir serão discutidos os resultados gerais do estudo realizado, envolvendo análises de viscosidade, taxas e mecanismos de crescimento de cristais, comparações entre coeficientes de difusão efetivos para crescimento, de autodifusão / interdifusão e fluxo viscoso, definição de vidros fortes e fracos de Angell, e outros temas tais como a máxima velocidade de crescimento, uma relação entre taxas de nucleação e crescimento de cristais à luz da TCN, e por fim a possibilidade de desacoplamento entre difusão e viscosidade.

As Tabelas 5.2 e 5.3 contêm, respectivamente, os parâmetros gerais sobre os mecanismos de crescimento de cristais e viscosidade, como T_g , T_m , volume molar, entalpia de fusão, entre outros. A Tabela 5.4 apresenta uma comparação entre os parâmetros de ajuste das equações VFT e de Avramov para a viscosidade num amplo intervalo de temperaturas (desde T_g até T_m).

5.1 COMPARAÇÃO ENTRE VISCOSIDADES DE DIVERSOS SISTEMAS

É possível realizar comparações entre magnitudes e comportamento em função da temperatura das viscosidades apresentadas anteriormente. Vidros óxidos em geral, como boratos ou silicatos, e ainda polímeros, apresentaram desempenhos interessantes. Para fins de comparação entre os diversos dados de viscosidade, estes serão normalizados com a temperatura de transição vítrea do sistema em questão, considerando $\eta(T_g) = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ou ainda a própria medida de T_g . Os resultados apresentados nas Figuras 5.1.1 e 5.1.2 demonstraram que T_g realmente é um parâmetro satisfatório de correlação entre a viscosidade e temperatura para vários sistemas vítreos, diferente do que seria esperado para T_m , por exemplo, seguindo sugestões de alguns autores [14, 15, 316]. Fora estes últimos artigos citados, não foi possível encontrar outros trabalhos científicos onde foram realizadas comparações sobre viscosidade de diferentes sistemas.

Como resultado geral destaca-se a possibilidade de se escrever a dependência da viscosidade com a temperatura a partir da relação Vogel-

Fulcher-Tammann $\log_{10} \eta = A + B_0 / (T - T_0)$ para todos os sistemas analisados nesta tese, excetuando-se a sílica, o dióxido de germânio e albita, que apresentam comportamento arrheniano. É importante ressaltar que com apenas três variáveis (A , B_0 e T_0) é possível descrever o comportamento da viscosidade entre T_g e T_m para todos os sistemas considerados. No entanto, também é possível aplicar a dependência da viscosidade utilizando a expressão de Avramov [128, 129]. Ao final deste capítulo encontram-se resultados comparativos de ambas descrições da viscosidade (VFT e Avramov) para 38 sistemas vítreos.

5.1.1 SILICATOS

Na Fig. 5.1.1 são apresentadas viscosidades comparativas entre sistemas silicatos binários (lítio, sódio e chumbo). Nos sistemas lítio-silicato e chumbo-silica é evidente que, dada uma mesma temperatura normalizada T_g / T , o sistema mais viscoso é o que apresenta maior teor de sílica. Já no sistema sódio-sílica tal discordância entre a variação do teor de sílica e a variação da viscosidade numa dada temperatura não é evidente. Todos os três dissilicatos apresentam o mesmo comportamento da viscosidade com T_g / T , evidenciando a participação da sílica na viscosidade.

A estrutura do dissilicato de sódio foi estudada através de dinâmica molecular por Smith *et al.* [422, 423]. A partir deste artigo é possível notar que a estrutura é bastante desordenada, e que os átomos de oxigênio estão claramente ao redor dos átomos de silício formando tetraedros, ambos unidos por fortes ligações químicas. Uma forte correlação entre oxigênios não-ponteantes e íons de sódio também é visível a partir dos resultados de Smith *et al.* A função de distribuição radial de estruturas similares a apresentada no artigo em questão foram caracterizadas por picos à 1,7 Å e 2,6 Å, correspondendo às distâncias Si-O e O-O, e ainda apresentando um ombro à 2,4 Å associado a distância mais próxima Na-O. O acordo de

dinâmica molecular é bastante razoável em relação a dados experimentais de difusão disponíveis [422].

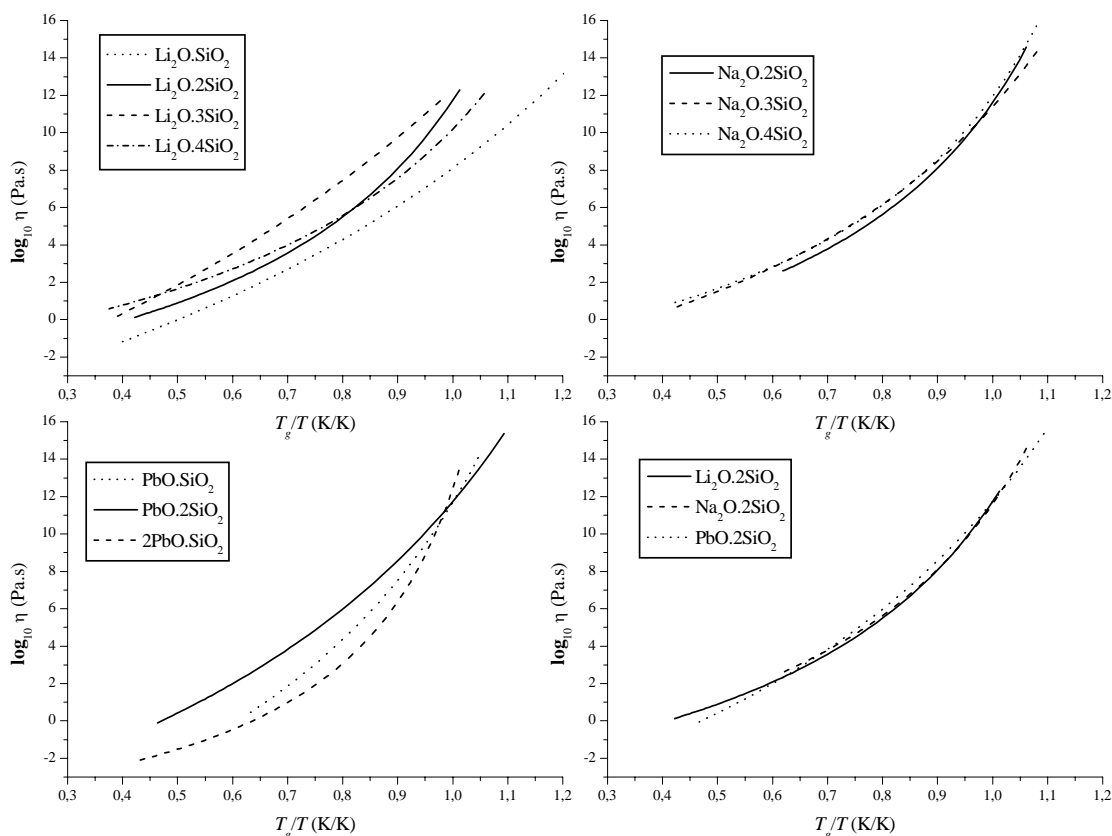


Figura 5.1.1. Viscosidade comparativa de silicatos em função de T_g / T .

5.1.2 BORATOS

Na Fig. 5.1.2 são apresentadas viscosidades comparativas entre sistemas boratos binários (de lítio, sódio, potássio e chumbo). Em todos os sistemas é evidente que, dada uma mesma temperatura normalizada T_g / T , o sistema mais viscoso é o que apresenta maior teor de boro, como ocorre nos silicatos.

Em particular, Eagan *et al.* [424] já haviam notado no sistema borato de chumbo que a adição de água resulta numa diminuição de 5–10% na viscosidade quando comparado com vidros sem adição. A diferença pode ser

explicada pela quebra de ligações B – O – B e formação de B – OH – O – B à medida que mais água é adicionada.

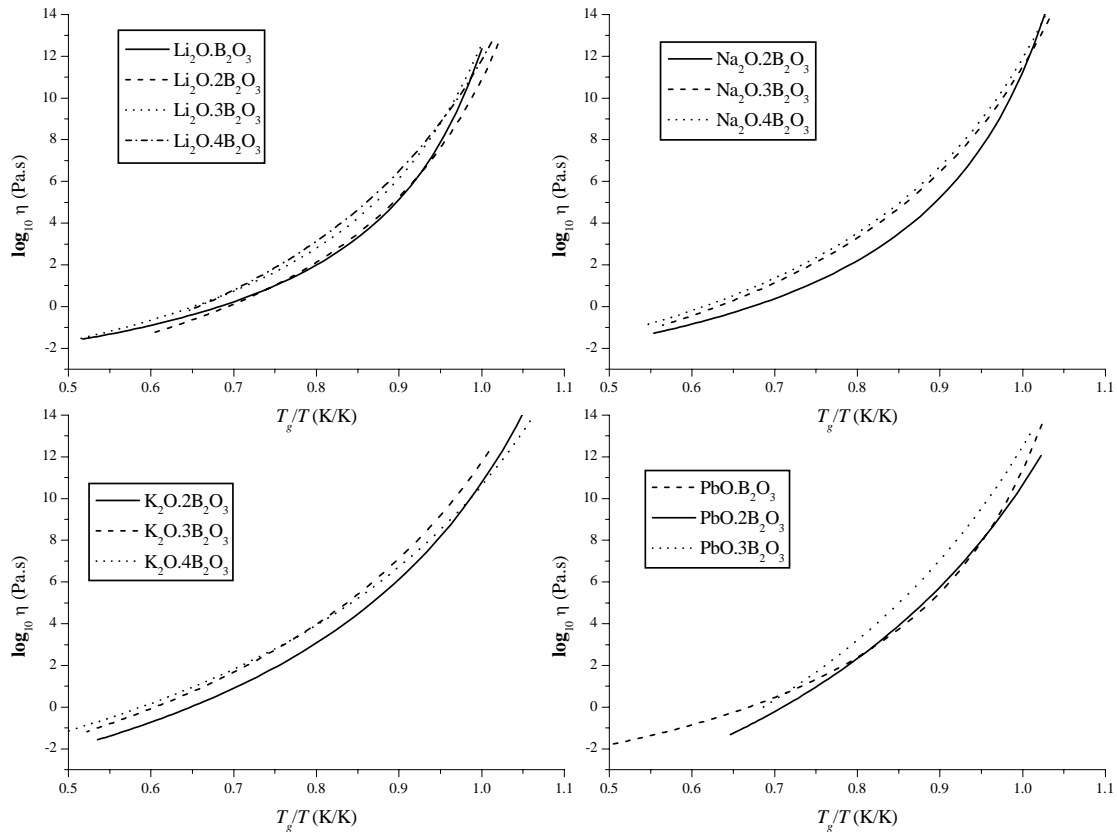


Figura 5.1.2. Viscosidade comparativa de boratos em função de T_g / T .

Kumar [97, 98], utilizando o modelo de Cohen & Turnbull [89, 94] examinou a distribuição de volumes livres médios em sistemas silicatos e boratos em temperaturas próximas de T_m a partir de dados de viscosidade e densidade (ver **CAPÍTULO 2**). Para tanto admitiu-se que *i*) a distribuição de vazios no líquido é aleatória e não requer energia de ativação para sua formação; *ii*) as unidades estruturais apresentam simetria esférica e movem-se com uma velocidade que obedece à teoria cinética dos gases; *iii*) com o aumento da temperatura a expansão destes constituintes do líquido são desprezíveis em relação ao aumento do volume livre; e *iv*) a variação do volume livre com a pressão também é desprezível. Em vidros boratos de

metais alcalinos as unidades estruturais provavelmente são tetraedros BO_4 que podem chegar ao dobro deste valor. Já em vidros silicatos de metais alcalinos as unidades estruturais são SiO_4 ou Si_2O_7 , a depender do parâmetro m de Cohen & Turnbull [97]. Já para os casos da sílica e do óxido de boro não foi possível identificar as unidades estruturais no estado líquido [98].

A [Tabela 5.2](#) apresentada no item [5.2](#) a seguir mostra um resumo das propriedades de viscosidade de diversos sistemas abordados nesta tese.

5.2 COMPARAÇÃO DAS TAXAS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS EM DIVERSOS SISTEMAS

É de conhecimento geral que os modelos clássicos de crescimento de cristais representam uma simplificação de um processo complexo, onde mais de um mecanismo pode ocorrer [282]. No entanto, as análises efetuadas no capítulo anterior demonstraram que, em alguns casos, os modelos clássicos são válidos numa ampla faixa de temperaturas, e podem ser aplicáveis a diferentes composições, embora nem todos os modelos ajustados envolvam os valores da taxa de crescimento de cristais próxima de T_g . Contudo, assim como no item 5.1, o parâmetro temperatura de transição vítrea mostrou-se adequado para a análise comparativa de diferentes sistemas vítreos.

A maioria dos sistemas estudados nesta tese são estequiométricos e portanto não se separam em diversas fases vítreas. Outra vantagem é que as composições do cristal e a do líquido são semelhantes. Ambas reforçam a validade das análises dos modelos apresentadas anteriormente.

Por fim, a falha dos ajustes dos modelos em temperaturas próximas a transição vítrea T_g pode indicar outro fenômeno, conhecido como *desacoplamento*, invalidando o uso da equação de Stokes-Einstein / Eyring para o cálculo do coeficiente de difusão efetivo de crescimento de cristais. Seguem maiores detalhes nos próximos itens.

5.2.1 SILICATOS

Poucos foram os estudos encontrados onde os autores realizaram comparações entre as taxas de crescimento de cristais de diferentes sistemas silicatos. Apenas Leontjeva [5, 333] e depois Shkolnikov [425] estudaram o crescimento de cristais de forma comparativa: *i*) em silicatos de sódio [5]; *ii*) resultados dos sistemas dissilicato de sódio, lítio e potássio [333, 425]. Uhlmann [18, 49] apenas registrou dados de taxas de crescimento em vários sistemas, mas não realizou comparações entre eles.

Dos resultados abaixo apresentados, as maiores taxas de crescimento em silicatos correspondem aos sistemas ternários diopsídeo (0,23 mm/s),

anortita (0,148 mm/s) e fresnoíta (0,43 mm/s), enquanto as taxas mais lentas pertencem ao trissilicato de sódio (0,033 $\mu\text{m/s}$) e à sílica (0,002 $\mu\text{m/s}$). O metassilicato de chumbo também apresenta pequena taxa de crescimento. Entretanto o chumbo pode ser considerado um elemento formador de rede, e não modificador como os metais alcalinos e alcalino-terrosos, dificultando desse modo a análise comparativa.

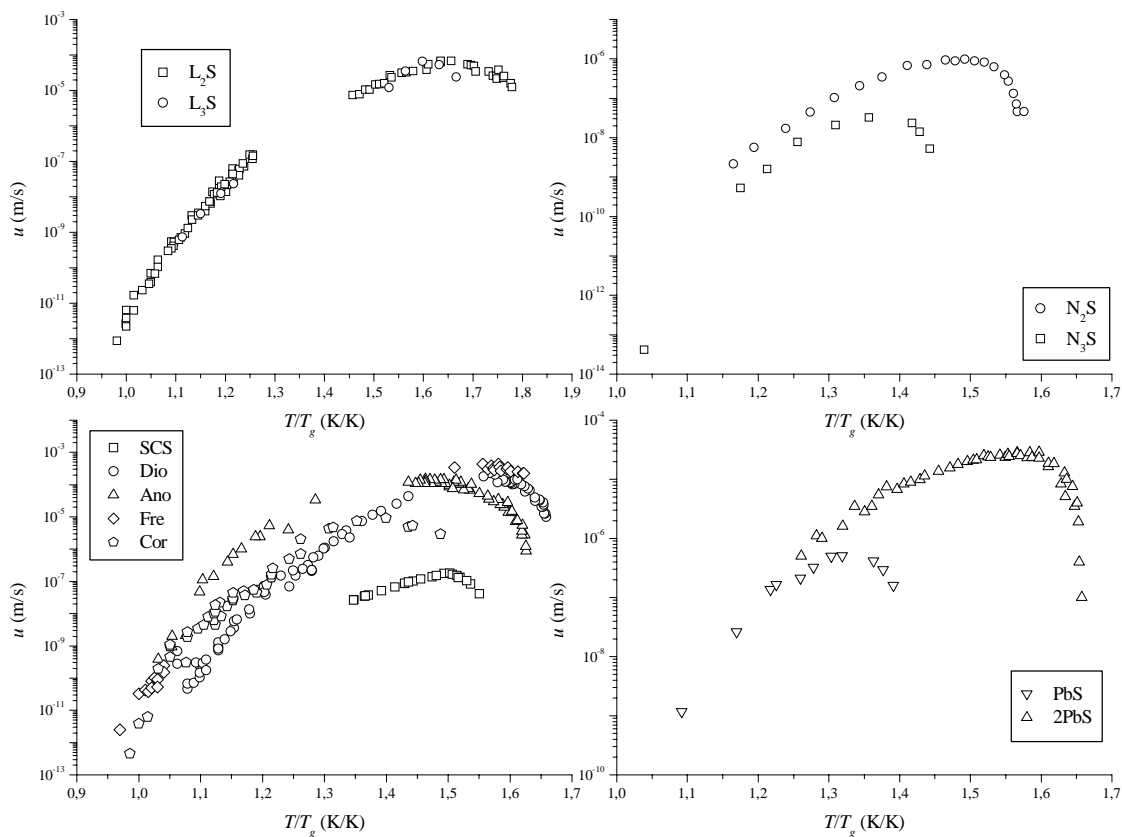


Figura 5.2.1. Taxas de crescimento comparativas *versus* T/T_g em sistemas silicatos.

De acordo com a Fig. 5.2.1, a cristalização de vidros binários que contém maior teor de sílica são mais lentas, como observado por Leontjeva [5], sendo visível para os sistemas soda-silica (N_2S , dissilicato, e N_3S , trissilicato) e chumbo-sílica (PbS , metassilicato, e 2PbS , $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$). Os

vidros dissilicato (L_2S) e trissilicato de lítio (L_3S) apresentam a mesma dependência da taxa de crescimento com T/T_g . Dos sistemas ternários, o soda-cal-silica (SCS) é o que apresenta menor taxa de máximo crescimento ($0,183 \mu\text{m/s}$), justamente por possuir comparativamente o maior teor de sílica. As abreviaturas correspondem aos nomes dos sistemas ternários diopsídeo (Dio), cordierita (Cor), anortita (Ano) e fresnoita (Fre).

Especificamente no caso do N_2S , Scott & Pask [326] analisaram dois sistemas com composições próximas ao dissilicato de sódio (vidro 1, com 34,46 Na_2O e poucas impurezas, e 2, com 33,91 Na_2O e muitas impurezas, todas porcentagens em peso). A taxa de crescimento de cristais é maior para o vidro 1, que possui um pouco mais de sódio e, no entanto, menos impurezas, como alumínio e ferro.

Ainda, a taxa de crescimento de fases diversas, como as fases alfa e beta do dissilicato de sódio de Scott & Pask [326], e as fases wolastonita e cristobalita no soda-cal [1, 337] indicam que as unidades estruturais a se moverem no líquido superesfriado são bastante semelhantes, e possivelmente envolvem o silício e o oxigênio. Outras indicações surgem a partir da autodifusão de elementos, como silício e oxigênio no dissilicato de sódio e no diopsídeo, conforme demonstrado no item 4.5. Pode-se incluir também, na análise, a sílica vítrea, que no processo de formação da fase cristalina cristobalita tem apenas no silício, e não no oxigênio, seu elemento formador estrutural via difusão de unidades conforme **APÊNDICE A**.

Com relação aos modelos de crescimento em silicatos, a Tab. 5.2 apresenta um resumo dos treze sistemas estudados. Dentre estes, cinco seguem o modelo de discordâncias em espiral, e cinco o modelo de nucleação superficial. A sílica é o único sistema silicato que segue o modelo de crescimento normal dentre os sistemas silicatos estudados, incluindo os vários tipos de impurezas presentes. Dois destes sistemas (dissilicato de lítio e μ – cordierita) não puderam ter definidos os mecanismos de crescimento. Para o dissilicato de lítio, ambos modelos (DE e 2D) se aplicam razoavelmente bem. Entretanto, tomando a velocidade de crescimento reduzida como critério

de desempate (conforme análise de Matusita & Tashiro [87]) o modelo de crescimento real deve ser o de discordâncias em espiral. Já o modelo de crescimento da fase μ – cordierita é mais difícil de discernir, pois o resultado depende fortemente da temperatura de fusão desta fase metaestável. Se a temperatura de fusão for $T_m^\mu = 1467$ °C (igual à temperatura de fusão da fase estável α – cordierita) então o mecanismo é 2D. Se for menor (e acima de 1350 °C), então é maior a chance do crescimento por discordâncias em espiral.

5.2.2 BORATOS

No caso de boratos [282], as taxas de crescimento em função da temperatura variaram de 0,383 $\mu\text{m/s}$ para o $\text{PbO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ à até 3 mm/s para o $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, uma variação de quatro ordens de magnitude, conforme a Fig. 5.2.2. Dentre os boratos de metais alcalinos, os mais lentos são os tetraboratos de sódio e potássio. Os boratos de chumbo também apresentam taxas de crescimento inferior aos demais boratos.

No sistema $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ a determinação da dependência da temperatura com a taxa de crescimento em várias composições realizadas por Eagan *et al.* [357] mostrou que $u(T)$ atingiu o máximo na composição de De Luca *et al.* [285], também apresentada por Eagan *et al.* [357]. Este aumento na taxa de crescimento da composição de De Luca *et al.* [285] foi atribuído a mudanças na estrutura do líquido que ocorrem na interface líquido-cristal. A concentração de BO_4 aumenta com o incremento de PbO . Estas unidades estruturais são mais facilmente incorporadas aos cristais via interface líquido-cristal. Por fim, a viscosidade diminui com o aumento de PbO , facilitando a orientação das unidades estruturais durante a cristalização [357].

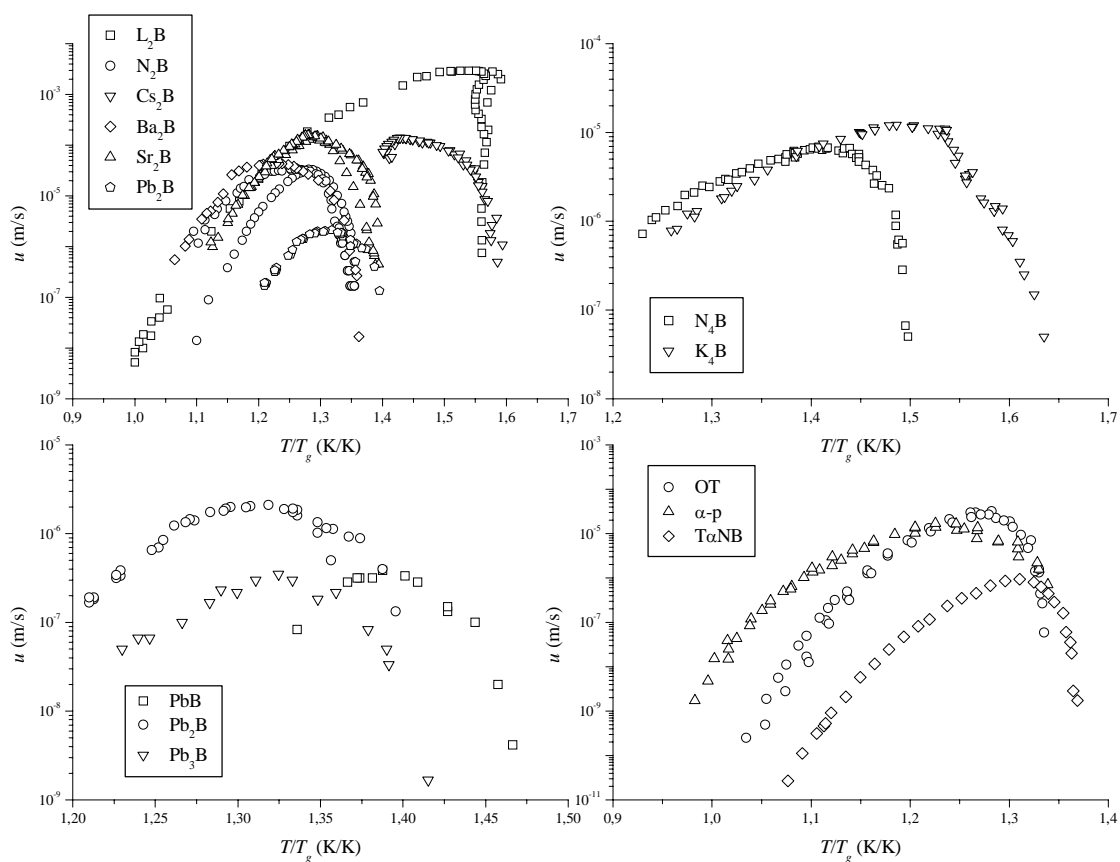


Figura 5.2.2. Taxas de crescimento comparativas *versus* T/T_g em sistemas boratos e polímeros.

Num trabalho posterior, Eagan & Bergeron [359] prepararam novas composições (28,14, 33,55 e 42,94 mol% de PbO), com menos de 20 ppm de impurezas, e estudaram as taxas de crescimento nas direções \bar{a} e \bar{c} . A concentração de Pb próxima à interface vidro-cristal foi obtida via análise qualitativa através de microscopia de transmissão eletrônica (maiores detalhes em [359]). Em todos os materiais observou-se um crescimento linear dos cristais em função do tempo. A separação de fases vítreas foi identificada na amostra com menor quantidade de PbO. A temperatura da interface líquido-cristal foi estimada de acordo através trabalho anterior [81]. Durante o crescimento de cristais nos líquidos não-estequiométricos a composição na interface variava de forma a aumentar a mobilidade das estruturas constituintes

em líquidos ricos em PbO , e diminuía a mobilidade em líquidos deficientes em PbO . A mudança na composição aumentou a concentração de BO_4 em líquidos com mais PbO , e diminuiu em líquidos deficientes de PbO .

Por fim, um estudo do efeito da água (hidroxila) e impurezas também foi realizado por Eagan & Bergeron [424] nos mesmos sistemas anteriormente citados. Traços de CoO e SiO_2 diminuiram a taxa de crescimento na direção \bar{c} , e a adição de SrO não afetou $u(T)$, por ser isoestrutural ao PbO . A adição de água de 0,05% a 0,15% (em peso) aumentou u_{\max} em 25% na direção de maior crescimento \bar{c} . Uma explicação para tal incremento é que a concentração de água no líquido próximo da interface é maior que a do cristal, sabendo-se que não se espera a incorporação de água nestes cristais. A água deveria promover quebras nas ligações $\text{B}-\text{O}-\text{B}$, tornando o líquido mais fluido, tornando mais fácil a cristalização, como demonstrado para os sistemas 28,14 e 33,55 mol%.

Dos dez sistemas boratos investigados (vide Tab. 5.2), apenas dois apresentaram concordância com o mecanismo de crescimento via discordâncias em espiral. Outros seis se ajustaram melhor ao modelo de nucleação superficial, e apenas dois (diboratos de lítio e de chumbo) não puderam ter definidos os mecanismos de crescimento. No caso do diborato de lítio esta indefinição de mecanismo de crescimento se dá pela particularidade apresentada por este sistema de apresentar uma grande liberação de calor durante a cristalização. Já o diborato de chumbo, apesar de apresentar discordâncias em espiral segundo Kumar & Bergeron [4] mostrou melhor ajuste via nucleação superficial. Mas talvez alguns dos parâmetros utilizados nas análises, tais como entalpia de fusão, temperatura de fusão, ou volume molar, não sejam adequados, ou seja, contenham erros de medida.

5.2.3 OUTROS SISTEMAS

Já entre os polímeros, de acordo com a Fig. 5.2.2 o $\text{T}\alpha\text{NB}$ é o mais lento, enquanto os outros dois apresentam taxas relativamente altas, similares às dos dissilicato e trissilicato de lítio. Todos os três polímeros estudados estão

de acordo com o modelo de nucleação superficial numa ampla faixa de temperaturas (ver Tab. 5.2), comprovando resultados anteriores obtidos pelos respectivos autores das medidas, que apenas consideraram análises utilizando a taxa de crescimento reduzido u_R . Por fim, o dióxido de germânio, que não é silicato, borato, nem polímero, obedece à regra de crescimento normal, confirmando ajuste de Vergano & Uhlmann [361], que apenas considerou o mecanismo de crescimento também via u_R .

5.2.4 APROXIMAÇÕES SOBRE OS MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Como regra geral, as análises sobre os mecanismos de crescimento normal e por discordâncias em espiral demonstraram que as aproximações de Turnbull & Hoffman não são significativamente diferentes quando se considera uma ampla faixa de temperaturas. Utilizando estes mecanismos nota-se que ambos são mais influenciados pela viscosidade do que pela energia livre de Gibbs ΔG (pelo menos até o limite onde ocorre o desacoplamento), conforme as Eqs. 5.2.1–3.

Assim, considerando a aproximação de Turnbull ($\Delta H_m \Delta T / T_m$) e pequenos resfriamentos $|\Delta G| \ll RT$:

$$u \approx f \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp\left(\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right] = f \frac{D_u}{\lambda} \left[\frac{\Delta H_m \Delta T}{RT T_m} \right] \quad (5.2.1)$$

Considerando agora a aproximação de Hoffman ($\Delta H_m \Delta T / T_m$) e ainda sob pequenos resfriamentos $|\Delta G| \ll RT$:

$$u \approx f \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp\left(\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right] = f \frac{D_u}{\lambda} \left[\frac{\Delta H_m \Delta T}{RT_m^2} \right] \quad (5.2.3)$$

Ambas as aproximações obtidas nas Eqs. 5.2.1–2 podem ser consideradas semelhantes ao se tratar de pequenos resfriamentos. A diferença entre elas é um fator T / T_m , como se pode verificar facilmente, que é próximo de 1 quando se trata de altas temperaturas.

Finalmente, considerando grandes resfriamentos ($|\Delta G| \gg RT$) e quaisquer das aproximações para cálculo de ΔG obtém-se:

$$u \approx f \frac{D_u}{\lambda} \quad (5.2.3)$$

As mesmas considerações valem para o mecanismo de nucleação superficial. Uma forma breve de demonstrar é a partir da relação $\ln u \eta \times 1/T\Delta G$. Em pequenos resfriamentos sabe-se que as aproximações de Turnbull e Hoffman são similares, fornecendo inclinações similares num gráfico $\ln u \eta \times 1/T\Delta G$ (ver exemplo destas aproximações para ΔG no **CAPÍTULO 2**, **Fig. 2.3.3**). Já em grandes resfriamentos continua valendo a predominância da viscosidade sobre ΔG . O valor do produto $\ln u \eta$ é muito grande, e tende ao infinito rapidamente, enquanto o valor de $1/T\Delta G$ tende à zero rapidamente.

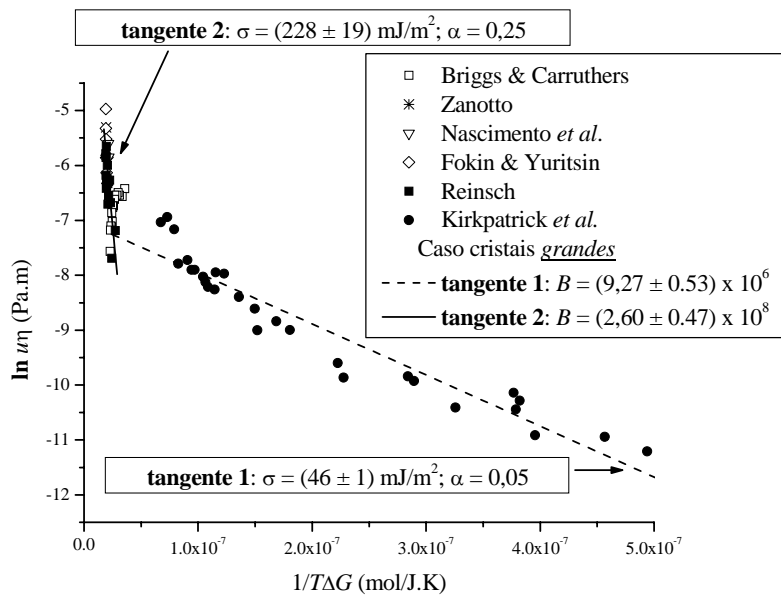


Figura 5.2.3. Teste do mecanismo 2D via linearização $\ln u \eta \times 1/T\Delta G$ considerando os dados de taxa de crescimento de cristais do diopsídeo.

No entanto, em nenhum dos sistemas onde foi evidenciado o modelo de nucleação superficial via aplicação $\ln u \eta \times 1/T\Delta G$ no item 4.2 foi encontrada uma reta única. Obteve-se sempre duas, ou ainda uma curva (como no caso da

anortita realizado por Klein & Uhlmann [338]). Um exemplo é mostrado na Fig. 5.2.3 para o caso do diopsídeo, já analisado. Outro é apresentado no ANEXO A, envolvendo o dissilicato de lítio. Este comportamento evidencia a falha considerada nesta aproximação, a saber, que não se pode desprezar a dependência com a temperatura do coeficiente pré-exponencial (conforme a equação do mecanismo de crescimento 2D mostrada no CAPÍTULO 2).

A Tabela 5.1 mostra os valores obtidos pela linearização $\ln u\eta \times 1/T\Delta G$ dos dados via teste mecanismo 2D (considerando ambas condições de crescimento de cristais, *pequeno* e *grande*). Para tanto considerou-se $\lambda = \sqrt[3]{V_m} = 7,61 \text{ \AA}$.

Tabela 5.1. Possíveis valores da energia superficial σ e do fator α considerando o mecanismo de nucleação superficial no caso do diopsídeo.

	σ (tan. 1) mJ/m ²	σ (tan. 2) mJ/m ²	α (tan. 1)	α (tan. 2)
<i>pequeno</i>	27 ± 1	132 ± 11	0,03	0,14
<i>grande</i>	46 ± 1	228 ± 19	0,05	0,25

Os valores de α apresentados, entre $0,03 < \alpha < 0,25$ são muito pequenos quando comparados com valores obtidos via TCN em sistemas que nucleiam homoganeamente ($0,4 < \alpha < 0,6$). O parâmetro α (ou ainda a energia superficial σ) afetam intensamente a taxa de nucleação (considerando como válida a TCN). Como neste caso o diopsídeo apresenta nucleação heterogênea, ou em outras palavras este sistema apresenta uma pequena taxa de nucleação homogênea (mas não desprezível, conforme resultado apresentado no CAPÍTULO 3), pode-se esperar um valor maior para $\alpha > 0,6$. Deste modo, o mecanismo de nucleação superficial não descreve suficientemente bem os dados da taxa de nucleação numa extensa faixa de temperaturas.

Por fim, em geral as distancias ajustadas λ a partir dos mecanismos de crescimento em todos os sistemas apenas serviu de indicação da *ordem* de

magnitude dos saltos interplanares na interface líquido-cristal, não sendo possível considerá-las como valores fixos, ou ainda, definitivos, pois estas envolvem incertezas maiores que as obtidas pelos ajustes efetuados, devido às aproximações realizadas.

5.2.5 TAXA DE MÁXIMO CRESCIMENTO

Uma forte dependência da taxa máxima de crescimento com a temperatura de transição vítrea reduzida para sistemas silicatos e boratos foi obtida e apresentada no **CAPÍTULO 4**. Este resultado pode, dentre outros benefícios, facilitar a estimativa da taxa máxima de crescimento de cristais de novos sistemas vítreos, bastando saber apenas o valor de T_g (admitindo-se o modelo de crescimento por discordâncias em espiral). Em geral o sistema que possui menor T_{gr} irá apresentar maior taxa de crescimento u_{\max} . Outro resultado importante é que vidros que nucleiam homoganeamente apresentam taxas de crescimento maiores que os sistemas de nucleação heterogênea.

Um resumo dos dados principais é apresentado na **Tab. 5.2**, que mostra uma síntese dos parâmetros cinéticos (u_{\max} , T_{\max}^u) e termodinâmicos (T_g , T_m , ΔH_m , V_m) de alguns sistemas vítreos, incluindo o alcance de medidas experimentais da taxa de crescimento em função de T_g e T_m . As análises de cada caso particular encontram-se no item **4.2** desta tese.

Tabela 5.2. Parâmetros termodinâmicos e cinéticos de alguns sistemas vítreos. (*) Valor estimado à partir da viscosidade. (#) Dados de Wagstaff. (§) Medida de Shelby. (**) Valores do sistema 123. (®) Assumiu-se a mesma entropia de fusão (e volume molar) do correspondente dissilicato. (ˆ) Temperatura de fusão proveniente da taxa de crescimento experimental. (˚) Valores obtidos considerando a mesma entalpia de fusão do diborato de chumbo. DE: discordância em espiral. 2D: nucleação superficial.

Vidro	T_g (°C)	T_m (°C)	ν_{max} (m/s)	T_{max}^u (°C)	$u(T_g - T_m)$ (K)	ΔH_m (kJ/mol)	V_m (cm ³ /mol)	Tipo
SiO ₂ [#]	1120*	1734	2×10^{-9}	1677	$1,15 T_g - T_m$	7,68	27,2	N
Li ₂ O·2SiO ₂	454	1033	$6,87 \times 10^{-5}$	915	$0,98 T_g - T_m$	57,3	61,5	?
Li ₂ O·3SiO ₂	461	1033 [®]	$2,4 \times 10^{-5}$	950	$1,1 T_g - T_m$	57,3 [®]	61,5 [®]	2D
Na ₂ O·2SiO ₂	455	873	$3,67 \times 10^{-6}$	882	$1,16 T_g - T_m$	33,5	70,9	DE
Na ₂ O·3SiO ₂	470	811	$3,3 \times 10^{-8}$	735	$1,04 T_g - T_m$	36,05 [®]	73,53	DE
K ₂ O·2SiO ₂	495	1040	$3,5 \times 10^{-6}$	930	$1,25 T_g - T_m$	31,8	84,7	DE
16Na ₂ O·12CaO·72SiO ₂	546*	1010	$1,83 \times 10^{-7}$	955	$1,35 T_g - T_m$	91,21 ^{**}	126,6 ^{**}	2D
μ -cordierita	815	?	9×10^{-6}	1250	$0,99 T_g - T_m$	180	112,3	?
diopsideo	722	1391	$\approx 2,3 \times 10^{-4}$	1286	$1,08 T_g - T_m$	138	75,9	DE
anortita	840	1552	$1,48 \times 10^{-4}$	1355	$1,05 T_g - T_m$	133	100,8	2D
fresnoita	710	1441	$\approx 4,3 \times 10^{-4}$	1281	$0,97 T_g - T_m$	106	114,4	DE
PbO·SiO ₂	435	764	$5,11 \times 10^{-7}$	661	$1,09 T_g - T_m$	33,89	44,96	2D
2PbO·SiO ₂	340	743	$2,85 \times 10^{-5}$	706	$1,26 T_g - T_m$	46,46	≈ 45	2D
Li ₂ O·2B ₂ O ₃	490	917	$2,95 \times 10^{-3}$	720	$1,04 T_g - T_m$	120,5	69,31	?
Na ₂ O·2B ₂ O ₃	475	742	$3,33 \times 10^{-5}$	685	$1,1 T_g - T_m$	75,7	84,9	DE
Na ₂ O·4B ₂ O ₃	454	814	$6,91 \times 10^{-6}$	750	$1,23 T_g - T_m$	131	146,75	DE
K ₂ O·4B ₂ O ₃	418	857	$1,2 \times 10^{-5}$	749	$1,26 T_g - T_m$	126	174,15	2D
Cs ₂ O·3B ₂ O ₃	420	837	$1,4 \times 10^{-4}$	717	$1,4 T_g - T_m$	72	144,74	2D
BaO·2B ₂ O ₃	594	910	$4,3 \times 10^{-5}$	792	$1,06 T_g - T_m$	86,6	81,95	2D
PbO·B ₂ O ₃	385	710	$3,83 \times 10^{-7}$	640	$1,34 T_g - T_m$	123,7 ^{&}	52,66	2D
PbO·2B ₂ O ₃	465	775	$2,03 \times 10^{-6}$	692	$1,2 T_g - T_m$	131,9	69,43	?
PbO·3B ₂ O ₃	455	750 ^ˆ	$3,5 \times 10^{-7}$	678	$1,22 T_g - T_m$	128,7 ^{&}	70 ^{&}	2D
SrO·2B ₂ O ₃	638	997	$1,6 \times 10^{-4}$	894	$1,12 T_g - T_m$	140	60,56	2D
GeO ₂	497 [§]	1116	$9,33 \times 10^{-8}$	1053	$1,26 T_g - T_m$	15,01	28,58	N
o-terphenyl	-28	55,5	$3,16 \times 10^{-5}$	41	$1,03 T_g - T_m$	16,93	198	2D
α -phenyl o-cresol	-34	51,5	$1,4 \times 10^{-5}$	19	$0,98 T_g - T_m$	23,74	-	2D
1,3,5 tri- α -naphthylbenzene	69	199	$9,31 \times 10^{-7}$	175	$1,08 T_g - T_m$	41,85	377,8	2D

5.3 SOBRE A FRAÇÃO DE SÍTIOS ATIVOS

Se a taxa de crescimento de cristais é limitada pelo número de sítios ativos disponíveis na interface líquido-cristal, a dependência da taxa reduzida u_R com a temperatura pode fornecer informações a respeito do provável mecanismo de crescimento dos cristais [282].

A Fig. 5.3.1 demonstra o comportamento geral de u_R em alguns sistemas silicatos e boratos. Nesta figura os pontos correspondem à dados experimentais da taxa de crescimento u e respectivas viscosidades, ajustadas pela relação VFT. Em sistemas como os dissilicatos de lítio (L_2S) e sódio (N_2S), a taxa de crescimento reduzida aumenta mais rapidamente com o resfriamento do que nos sistemas ternários (anortita – Ano; diopsideo – Dio; e fresnoíta – Fre).

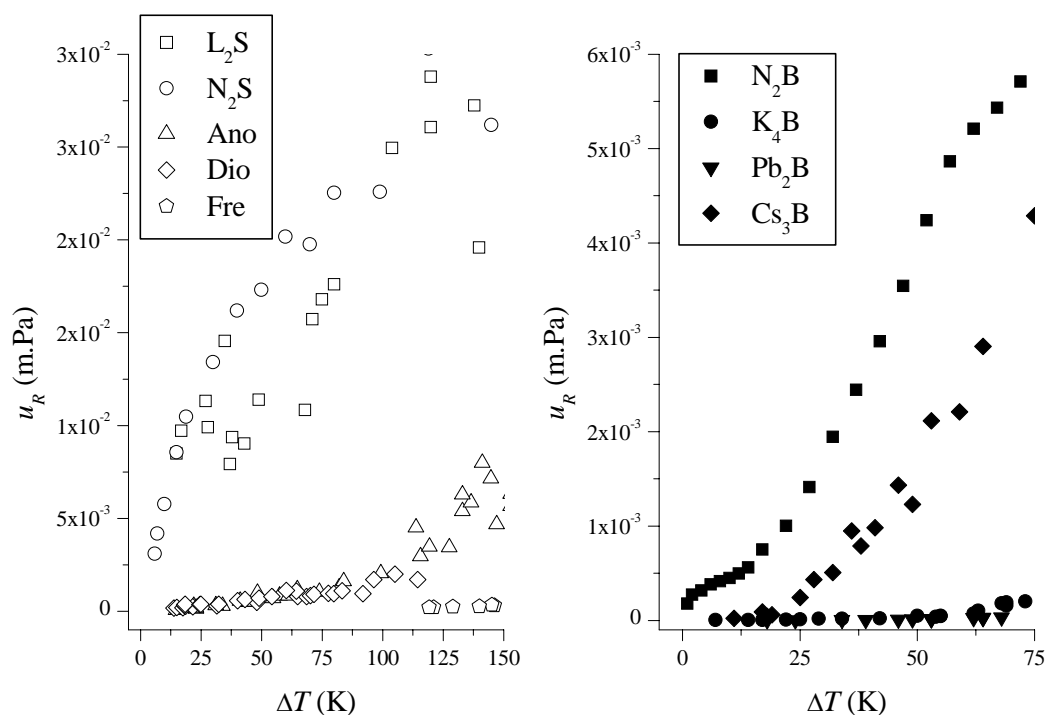


Figura 5.3.1. Taxa de crescimento reduzida u_R em função do resfriamento ΔT em sistemas silicatos (esquerda) e boratos (direita).

Nos sistemas boratos ocorre comportamento idêntico aos silicatos. O diborato de sódio (N_2B) apresenta maior taxa u_R em relação ao tetraborato de potássio (K_2B), ao triborato de céσιο (Cs_3B) e ao diborato de chumbo (Pb_2B). Desta forma, de acordo com a teoria apresentada no **CAPÍTULO 2** sobre a fração de sítios ativos para o crescimento, é necessário escolher um intervalo de resfriamento adequado para a análise do mecanismo de crescimento de cristais. De outro modo, sistemas como a fresnoíta e diborato de chumbo poderiam ser considerados como sistemas que obedecem ao mecanismo normal de crescimento, o que não seria verdadeiro.

No entanto, muitos trabalhos sugerem verificar o comportamento de u_R considerando grandes resfriamentos (ver por exemplo Burgner & Weinberg [74]). Uma forma de ver o mesmo problema foi sugerida por Bergeron [282]: as entalpias de ativação de crescimento ΔH_u e de viscosidade ΔH_η são diferentes, apesar da mesma ordem de grandeza. Para que a taxa reduzida seja aproximadamente linear, deve-se ter $\Delta H_u \approx \Delta H_\eta$, e exponencial se $\Delta H_u < \Delta H_\eta$.

Nesta tese admitiu-se *pequenos* intervalos de resfriamento ($\Delta T = T_m - T$) para posterior análise do mecanismo de crescimento via u_R . Desta forma foi seguida a sugestão de Gutzow [426]. Uma razão importante para tal procedimento deve-se ao fato de que a viscosidade aumenta rapidamente com o resfriamento, e as energias de ativação para crescimento de cristais e para viscosidade somente são similares em altas temperaturas.

Ainda, conforme a **Eqs. 5.3.1-2** a seguir, o produto $u\eta$ não é constante ou cresce indefinidamente em função do resfriamento ($T \rightarrow 0 \text{ K}$):

$$\lim_{T \rightarrow 0} u_R = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{u\eta}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} = \lim_{T \rightarrow 0} f \frac{k_B T}{\lambda^2} = 0 \quad (5.3.1)$$

Quando considera-se o crescimento normal ($f \approx 1$), é perceptível que u_R não se mantenha constante em grandes resfriamentos.

Mesmo considerando o mecanismo de discordâncias em espiral, $f = f(T)$, que pode ser estimado como uma função linear (utilizando a aproximação de Turnbull para $\Delta G \approx \Delta T$), ou no máximo quadrática em T (a partir de Hoffman, $\Delta G \approx T\Delta T$), ambas aproximações fazem com que o limite da Eq. 5.5.1 tenda ainda mais rapidamente ao valor zero, e não ao valor infinito, como seria esperado do aumento linear estabelecido da relação u_R .

Por fim, considerando-se o mecanismo de nucleação superficial:

$$\lim_{T \rightarrow 0} u_R = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{C \frac{k_B T}{\lambda^2} \exp\left(-\frac{B}{T\Delta G}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} = 0 \quad (5.3.2)$$

e ainda ponderando que a variável C é fracamente dependente da temperatura (que pode ser considerada aproximadamente constante) e admitindo apenas o caso $\Delta G \approx \Delta T$ (Turnbull), a função u_R não cresce indefinidamente com o resfriamento, como seria certo esperar.

Desta forma fica demonstrado que a aproximação u_R somente é válida para *pequenos* resfriamentos.

5.4 COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO E DESACOPLAMENTO DA RELAÇÃO DE STOKES–EINSTEIN / EYRING

Como foi demonstrado no item 4.5, além do *desacoplamento* existe um outro fenômeno relevante, tanto no aspecto científico quanto tecnológico (e que pode ser associado ao primeiro), que é o *crescimento de cristais* a partir de líquidos superesfriados. O pressuposto é que em materiais de composições estequiométricas espera-se que os cristais resultantes tenham a mesma composição química do líquido superesfriado.

A partir da taxa de crescimento de cristais é possível obter o coeficiente de difusão efetivo das unidades estruturais que se movem no líquido, D_u . Esta proposta de obtenção do coeficiente de difusão efetivo é sugestão inédita desta tese (mais detalhes ver artigo sobre diopsídeo no **APÊNDICE C**), e que resultam em medidas relativamente simples, se

comparadas com as medidas diretas de autodifusão / interdifusão de elementos.

Possivelmente, a questão-chave sobre as cinéticas de difusão, viscosidade e crescimento de cristais em líquidos silicatos formadores de vidros é saber quais íons ou unidades “moleculares” movem-se coletivamente acima de T_g (e abaixo de T_d , a temperatura de desacoplamento), controlando esses importantes fenômenos cinéticos. A comparação do coeficiente efetivo para crescimento de cristais com os coeficientes de autodifusão dos vários elementos poderia responder questões-chave como essa.

Para o diopsídeo existem dados termodinâmicos e cinéticos suficientes para a determinação do mecanismo de crescimento e do cálculo do coeficiente de difusão efetivo, tais como a energia livre de Gibbs e viscosidade. Diversos autores (detalhes no **APÊNDICE C**) determinaram taxas de crescimento de cristais neste sistema. Entretanto, em nenhum desses estudos precedentes a cinética de crescimento dos cristais havia sido analisada numa ampla escala de temperaturas, como a realizada nesta tese.

Coletando e combinando dados de viscosidade e de crescimento de cristais a partir do vidro, e adicionando novos dados experimentais, os fenômenos de crescimento de cristais, difusão e viscosidade foram analisados desde próximo de T_g até T_m . Uma motivação adicional surgiu do fato de que os coeficientes de autodifusão e interdifusão de alguns elementos essenciais tais como oxigênio e silício (os mais lentos elementos que se difundem em vidros silicatos), estão disponíveis em alguns sistemas.

As comparações entre dados de autodifusão e interdifusão de elementos com coeficientes de difusão efetivos calculados diretamente da cinética da taxa de crescimento, e também a partir da viscosidade (ao se utilizar a equação de Stokes-Einstein / Eyring) apontam para a *validade* dessas equações até um limite próximo à $1,2T_g$, mas ainda é necessário obter mais dados experimentais e validar ou refutar tal validade para $T < 1,2T_g$ para alguns sistemas. Ao que tudo indica, foi a primeira vez que o mecanismo e a cinética

da difusão em líquidos formadores vítreos foram analisados em detalhe numa extensa faixa de temperatura.

Dos sistemas apresentados no capítulo anterior, os coeficientes de difusão efetivos concordam com a relação de Stokes-Einstein / Eyring em altas temperaturas. No entanto, há um desacoplamento entre o coeficiente de difusão efetivo e a viscosidade, em vários dos sistemas apresentados, em temperaturas abaixo de $T_d = 1,2T_g$, sendo esta não uma temperatura fixa, diferente do sugerido por Schmelzer *et al.* [20, 21]. O diopsídeo é um exemplo típico. A Fig. 5.4.1 mostra que é válida a relação de Stokes-Einstein / Eyring para este sistema até $1,1T_g$. O cálculo do coeficiente de difusão efetivo D_u resultou do modelo de crescimento por discordâncias em espiral.

Na Fig. 5.4.1 estão representados os dados de coeficiente de difusão efetivo provenientes das taxas de crescimento de cristais de vários autores (cujos detalhes podem ser obtidos no APÊNDICE C). A partir desta figura é possível perceber um relativo acordo entre a relação de Stokes-Einstein / Eyring e os valores do coeficiente de difusão efetivo D_u em altas temperaturas, indicando que as unidades estruturais para fluido viscoso e as unidades estruturais para cristalização são as mesmas. A flutuação dos dados ao redor da linha teórica $D_u\eta/T$ na mesma Fig. 5.4.1 é discutível. Possivelmente, as unidades estruturais para crescimento de cristais aumentam de dimensão à medida que a cristalização ocorre em temperaturas mais baixas, próximas de T_g . Outra possibilidade é que deve estar havendo uma mudança no mecanismo difusional, de quase-líquido para quase-sólido.

Em suma, o problema do desacoplamento ainda está em aberto, conforme pode ser visto nas figuras a seguir deste sub-ítem.

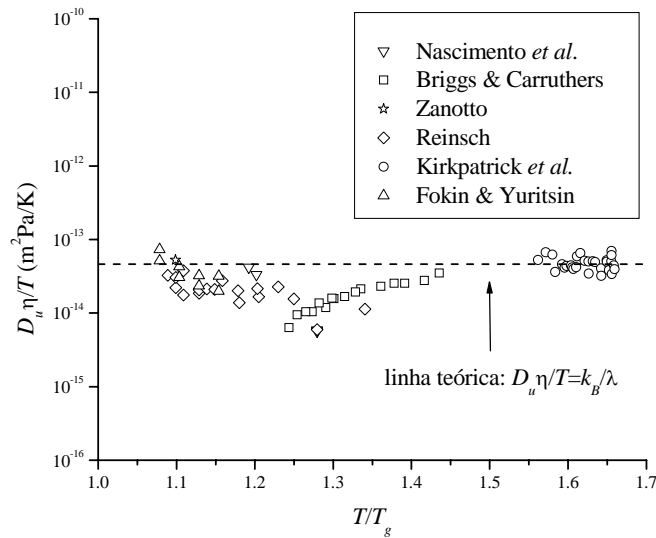


Figura 5.4.1. Teste da validade das equações de Stokes-Einstein / Eyring numa extensa faixa de temperaturas no dióxido de silício líquido, utilizando dados experimentais de crescimento de cristais (ver detalhes no artigo sobre dióxido de silício no **APÊNDICE C**).

Uma representação pictográfica deste fenômeno foi dada independentemente por Zanotto [427] e de Gennes [428]. Ao tomar-se uma sopa de macarrão (do tipo *espaguete*) *quente*, é possível retirar o macarrão fio por fio sem provocar grandes distúrbios na estrutura. No entanto, se a sopa *esfriar*, quase congelando, não é mais possível retirar um único fio: a estrutura é mais resistente, e relativamente *maior*, pois diversos fios encontram-se conectados. A estrutura deixa de comportar-se como um líquido para tornar-se um quase-sólido.

A **Fig. 5.4.2** apresenta o desacoplamento para o dissilicato de lítio. É visível o incremento do produto $D_u \eta / T$ por duas ordens de magnitude, abaixo de $T_d \approx 1,1T_g$, apesar da flutuação dos pontos ao redor da linha teórica k_B / λ . Novamente, a temperatura de desacoplamento é menor que a esperada, $1,2T_g$. O mecanismo utilizado neste ajuste foi o de discordâncias em espiral. Os autores indicados referem-se a medidas de crescimento de cristais efetuadas neste sistema (detalhes no **ANEXO A**).

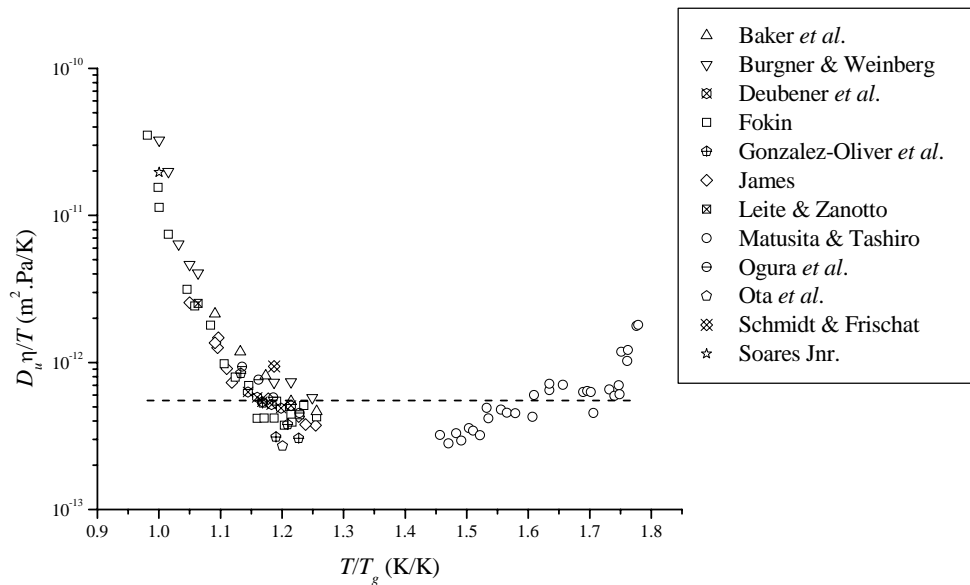


Figura 5.4.2. Teste da validade das equações de Stokes-Einstein / Eyring numa extensa faixa de temperaturas no dissilicato de lítio líquido, utilizando dados experimentais de crescimento de cristais (ver detalhes **ANEXO A**).

O diborato de lítio é outro sistema que também apresenta o desacoplamento, conforme a **Fig. 5.4.3**. Para tanto foi efetuada a correção da temperatura de interface ΔT_i^* até valores $2/3 \cdot u_{\max}$ proposta no final do **CAPÍTULO 2**, e acima deste valor a correção original de Herron & Bergeron [86]. A temperatura de desacoplamento é relativamente maior do que a esperada ($1,2T_g$), por volta de $T_d \approx 1,3T_g$. Os dados indicam as medidas de crescimento de cristais efetuadas pelos respectivos autores (detalhes no **CAPÍTULO 4**). De certa forma o intenso desvio da linha teórica k_B / λ , de seis ordens de magnitude, não auxiliou a determinação do mecanismo de crescimento em temperaturas mais baixas, enquanto que em altas temperaturas predominou a liberação de calor por cristalização (correspondente à temperatura de máximo crescimento de cristais).

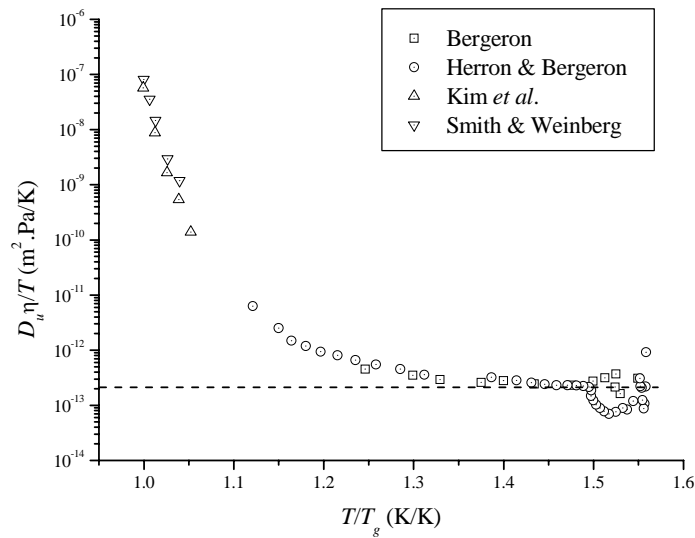


Figura 5.4.3. Teste da validade das equações de Stokes-Einstein / Eyring numa extensa faixa de temperaturas no diborato de lítio líquido, utilizando dados experimentais de crescimento de cristais (ver detalhes **CAPÍTULO 4**).

A **Fig. 5.4.4** apresenta o desacoplamento no sistema o–Terphenyl. Rossler [12], Bartsch *et al.* [13] e Gutzow *et al.* [102] demonstraram o desacoplamento neste sistema, discutindo os dados de difusão de traçadores da **Fig. 5.4.4 (b)**. Os dados inéditos da **Fig. 5.4.4 (a)**, que incluem o coeficiente de difusão efetivo D_u via crescimento de cristais, também demonstram a ocorrência do fenômeno. O incremento do produto $D\eta/T$, seja por D_u ou por coeficientes de autodifusão é visível de apenas duas ordens de magnitude em **(a)**, mas de cinco ordens de magnitude em **(b)**.

Em resumo, para o caso do diopsídeo na **Fig. 5.4.1** não é possível ainda afirmar a ocorrência do desacoplamento, pois não existem dados suficientes abaixo de $1,1T_g$. Já para as **Figs. 5.4.2–4** há um possível desacoplamento entre o coeficiente de difusão efetivo e a viscosidade no dissilicato de lítio, diborato de lítio e o–Terphenyl. A similaridade do comportamento difusional no caso do o–Terphenyl tanto via autodifusão como por D_u pode reforçar o argumento de desacoplamento, mas ainda persistem dúvidas: uma delas

corresponde à flutuação dos dados de $D_u \eta / T$ ao redor da linha teórica k_B / λ .

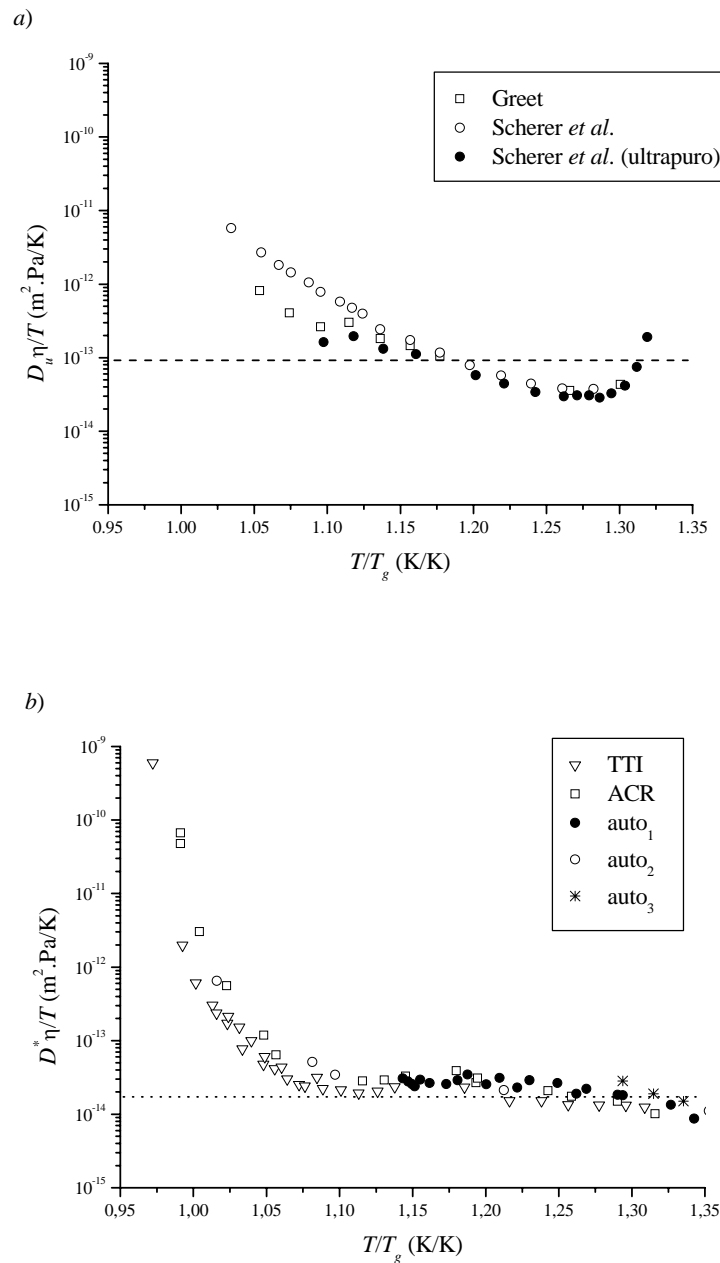


Figura 5.4.4. Teste da validade das equações de Stokes-Einstein / Eyring numa extensa faixa de temperaturas no o-Terphenyl líquido, utilizando dados experimentais de coeficientes via taxa de crescimento de cristais (a) e por autodifusão / interdifusão D^* de vários elementos (b).

Talvez esta flutuação ao redor de k_B/λ corresponda aos erros experimentais intrínsecos da obtenção das medidas da taxa de crescimento u ao redor da taxa de máximo crescimento u_{\max} , ou ainda das aproximações realizadas no cálculo do mecanismo de crescimento.

No entanto, segundo Fokin [76], não há dúvidas quanto ao desacoplamento apresentado por Rossler [12] para o-*Terphenyl* entre $1,18-1,28T_g$, além do L_2S , que ocorre em $1,1T_g$, e no vidro soda-cal-silica (em duas composições diversas), através das medidas de difusão do oxigênio – Yinnon e Cooper [99], e Terai & Oishi [198]. No caso do soda-cal-silica ainda não existam dados de taxa de crescimento de cristais em temperaturas próximas de T_g (ver comentários no item 4.2). Estes dados confirmam ainda a não-existência de uma temperatura de desacoplamento fixa em $1,2T_g$, diferente do citado recentemente por autores como, por exemplo, Schmelzer *et al.* [20, 21] e Rossler [12].

5.5 VIDROS FORTES E FRACOS E DESACOPLAMENTO DA RELAÇÃO DE STOKES–EINSTEIN / EYRING

Durante o resfriamento de líquidos formadores de vidros a viscosidade sofre considerável aumento. Os não-formadores vítreos usualmente apresentam $\eta = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ na temperatura de fusão, enquanto formadores vítreos apresentam $\eta = 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ em T_m , atingindo $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ próximo de T_g . Como consequência a nucleação é retardada, e o sistema pode vitrificar sem cristalizar. Uma revisão extensa do assunto desacoplamento foi apresentada por Battezzati & Castellero [22].

Uma maneira de unificar e comparar dados de diferentes sistemas é utilizar a temperatura de transição vítrea. Em sistemas vítreos o comportamento do logaritmo da viscosidade com relação à T_g/T mostra limites definidos. Assim, os sistemas mais viscosos (numa dada temperatura normalizada por T_g/T) apresentam comportamento arrheniano, como a sílica

e o dióxido de germânio, e são denominados de *fortes*. Já sistemas com viscosidades bem menores na mesma escala são denominados *frágeis* (Figs. 5.5.1–2), e seguem um comportamento típico da relação VFT, de acordo com Angell [14, 15, 429].

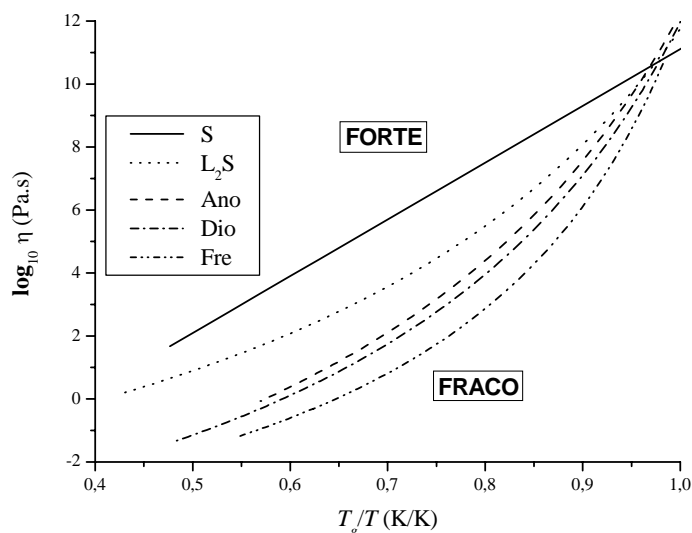


Figura 5.5.1. Viscosidade em função da temperatura normalizada por T_g . Dependência de sistemas silicatos fortes e fracos segundo a teoria de Angell [14, 15].

Na Fig. 5.5.1 observa-se a dependência da viscosidade com T_g/T para diversos silicatos. É possível notar que o dissilicato de lítio (L_2S), o diopsídeo (Dio) e a anortita (Ano) são intermediários entre os sistemas forte (sílica, S) e fraco (fresnoíta, Fre). Excetuando os dados e análises referentes à sílica e à anortita, todos os outros dados e análises são inéditos. A anortita, apesar de conter a mesma composição molar de sílica (50 mol% SiO_2) que o diopsídeo, apresenta alumina em sua estrutura, e o seu caráter relativamente forte pode induzir à existência de tetraedros de alumina na estrutura. Já o dissilicato de lítio (67 mol% SiO_2) situa-se numa região intermediária entre o sistema mais forte e os sistemas ternários.

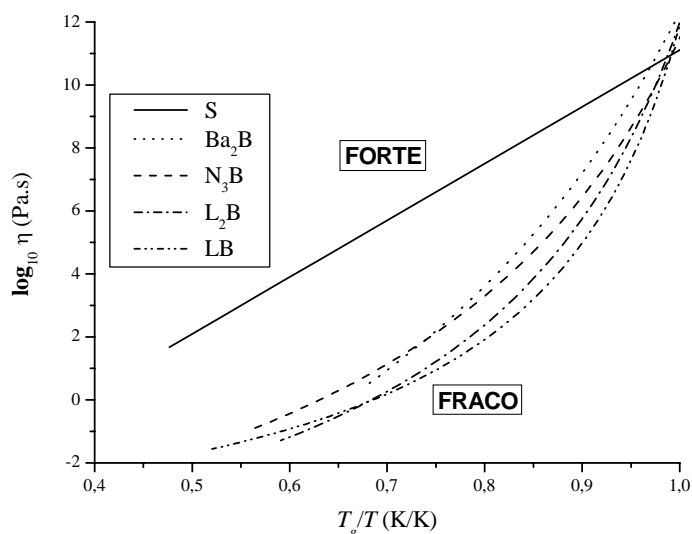


Figura 5.5.2. Viscosidade em função da temperatura normalizada por T_g . Dependência de sistemas boratos fortes e fracos segundo a teoria de Angell [14, 15].

A Fig. 5.5.2 mostra a dependência da viscosidade com T_g/T para boratos. Em geral os boratos binários são estruturas mais frágeis (no sentido de Angell) que os silicatos binários. É possível notar que os sistemas diborato de bário (Ba_2B) e triborato de sódio (N_3B) são intermediários entre os sistemas forte (sílica, S) e fraco (diborato e borato de lítio: L_2B e LB , respectivamente).

De um ponto de vista estrutural, o comportamento mais forte de alguns sistemas ocorre em líquidos com redes tetraédricas, como a sílica. Estas estruturas, em que cada silício é conectado aos quatro oxigênios mais próximos através de firmes ligações, oferecem tanto resistência a rupturas destas mesmas ligações quanto restrições ao número de novas configurações geradas pela eventual ruptura de uma ligação química.

O comportamento forte / fraco decorre da taxa de perda de entropia durante o resfriamento, que é mais rápida para sistemas frágeis. Sistemas

frágeis aproximam-se mais da temperatura de Kauzmann T_0 do que os fortes. Desta forma, pode-se classificar um sistema de fraco ou forte a partir da razão T_g/T_0 , onde a fragilidade de um sistema é maior quanto menor for T_g/T_0 .

O comportamento frágil / forte de um líquido superesfriado pode ser quantificado a partir dos parâmetros m_A e d_A . O primeiro é definido a partir da inclinação da curva de viscosidade em T_g :

$$m_A = \left[\frac{d(\log_{10} \eta)}{d(T_g/T)} \right]_{T=T_g} \quad (2.5.8)$$

e a fragilidade de um sistema é maior quanto maior for m_A .

Considerando a relação da viscosidade com a temperatura da forma VFT ($\log_{10} \eta = A + B_0/(T - T_0)$):

$$m_A = \frac{B_0 T_g}{(T_g - T_0)^2} \quad (2.5.8)$$

O parâmetro d_A é definido como $d_A T_0 = B_0$ para viscosidades que obedecem à relação VFT. Vidros fortes apresentam alto valor de d_A . A sílica e o dióxido de germânio tem por definição $d_A = 100$, enquanto que sistemas frágeis apresentam valores menores ($5 < d_A < 10$).

A [Tab. 5.3](#) apresenta um resumo dos parâmetros de Vogel-Fulcher-Tammann para a viscosidade (A , B_0 e T_0), e os parâmetros m_A , d_A e T_g/T_0 de Angell. Os vidros fortes correspondem aos sistemas sílica, dióxido de germânio e albita (embora não seja possível calcular d_A para estes sistemas pois $T_0 = 0$ por definição).

Angell [[14](#), [15](#)] citou o polímero o-Terphenyl como o sistema mais frágil. Da [Tab. 5.3](#) é possível perceber sistemas óxidos ainda mais frágeis, tais como a fresnoíta, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ e $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, descobertas inéditas dessa tese.

É importante notar uma forte correlação entre os sistemas que apresentam o caráter fraco e a não-possibilidade de se ajustar um dos mecanismos clássicos de crescimento de cristais.

Além disso, os sistemas mais frágeis são candidatos a apresentarem o fenômeno de desacoplamento da relação Stokes-Einstein / Eyring, como o diborato de lítio e o *o*-Terphenyl. Pode-se ainda incluir como candidatos a fresnoita e vários boratos, além do polímero 1,3,5 Tri- α -Naphthyl Benzene.

Tabela 5.3. (*) Valores de T_g estimados à partir da viscosidade; (#) dados de viscosidade de Hoffmaier & Urbain (**APÊNDICE A**); (§) soda-cal-sílica de Terai & Oishi [336]. Os três primeiros vidros obedecem à relação arrheniana, e não à relação VFT. (@) valores de d_A por definição.

Vidro	T_{gr}	A	B_0 (K)	T_0 (K)	m_A	d_A	T_g/T_0
SiO ₂ [#]	0,694	-6,9153	26361,89	-0	18,92	100 [@]	-
GeO ₂	0,554	-5,484	13988,7	-0	18,17	100 [@]	-
albita	0,780	-8,7266	21884,8	-0	20,13	-	-
Li ₂ O·SiO ₂	0,484	-4,869	5544,3	285,7	21,65	19,41	2,496
Li ₂ O·2SiO ₂	0,557	-2,623	3388,8	491	44,23	6,90	1,481
Li ₂ O·3SiO ₂	0,470	-4,668	7732	274,6	26,89	28,16	2,673
Li ₂ O·4SiO ₂	0,450	-1,6749	3434,7	449,5	30,29	7,64	1,644
Na ₂ O·2SiO ₂	0,635	-2,172	3267,2	488,9	41,61	6,68	1,489
Na ₂ O·3SiO ₂	0,685	-2,687	4451,4	427,5	33,23	10,41	1,738
Na ₂ O·4SiO ₂	0,538	-1,8625	3633,3	501,7	40,09	7,24	1,525
K ₂ O·2SiO ₂	0,602	-5,79	7104	338,2	27,41	21,01	2,339
soda-cal-silica [§]	0,638	-2,8917	4263,4	533	42,69	8,00	1,537
μ-cordierita	-	-3,97	5316	762	54,42	6,98	1,428
diopsideo	0,598	-4,27	3961	751	66,20	5,27	1,325
anortita	0,610	-4,822	5616,9	792,2	60,75	7,09	1,405
fresnoita	0,574	-4,02	2833,6	808,5	91,47	3,50	1,216
PbO·SiO ₂	0,683	-7,075	4945,9	412,3	40,05	12,00	1,717
PbO·2SiO ₂	-	-4,979	5980,5	391	34,95	15,30	1,916
2PbO·SiO ₂	0,603	-4,247	2018,7	496,6	91,33	4,07	1,234
Li ₂ O·B ₂ O ₃	0,621	-3,5639	1472,7	597,5	111,90	2,46	1,160
Li ₂ O·2B ₂ O ₃	0,641	-4,951	2466,8	617,3	88,66	4,00	1,236
Li ₂ O·3B ₂ O ₃	0,661	-4,194	2284,9	627	94,26	3,64	1,217
Li ₂ O·4B ₂ O ₃	0,677	-5,851	3428,9	558	69,76	6,14	1,344
Na ₂ O·2B ₂ O ₃	0,737	-3,8956	1909,5	621,6	89,40	3,07	1,203
Na ₂ O·3B ₂ O ₃	0,718	-4,923	3072,7	558,6	65,27	5,50	1,335
Na ₂ O·4B ₂ O ₃	0,669	-4,5698	2887,7	551,8	68,39	5,23	1,318
K ₂ O·2B ₂ O ₃	0,663	-5,5468	3224,6	507,1	58,05	6,36	1,390
K ₂ O·3B ₂ O ₃	0,627	-5,4315	3712,7	498,8	56,79	7,44	1,433
K ₂ O·4B ₂ O ₃	0,612	-5,1051	3673	459,6	47,40	7,99	1,503
Cs ₂ O·3B ₂ O ₃	0,624	-6,7455	4865,6	428,9	48,34	11,34	1,616
BaO·2B ₂ O ₃	0,733	-7,6063	5182,9	546,8	43,83	9,48	1,586
PbO·B ₂ O ₃	0,669	-4,219	1885,9	536,9	84,62	3,51	1,226
PbO·2B ₂ O ₃	0,704	-4,591	2751,8	557,2	62,13	4,94	1,324
PbO·3B ₂ O ₃	-	-8,866	4978,9	485,1	65,91	10,26	1,480
SrO·2B ₂ O ₃	0,717	-4,2605	2172,4	774,6	106,37	2,80	1,176
o-terphenyl	-	-10,436	1239,4	184,6	83,23	6,71	1,327
α-phenyl o-cresol	0,737	-7,35389	725,3	173,4	40,28	4,18	1,378
1,3,5 tri-α-naphthylbenzene	0,725	-7,0546	1190,3	273,2	86,00	4,36	1,252

5.6 ESTUDO COMPARATIVO DOS MODELOS VFT E DE AVRAMOV PARA VISCOSIDADE

Não há ainda consenso sobre qual expressão utilizar para descrever a viscosidade em líquidos superesfriados desde T_g até T_m . De acordo com Zanotto [427], até recentemente acalorados debates ainda persistiam em congressos internacionais sobre a validade de expressões como por exemplos, do tipo VFT e a de Avramov [128, 129]:

$$\log_{10} \eta = A_A + B_A \left(\frac{T_g}{T} \right)^\beta \quad (5.6.1)$$

onde A_A , B_A e β são constantes, e T_g é a temperatura de transição vítrea (η em Pa·s, T em K).

Um estudo comparativo destas expressões, e os parâmetros obtidos encontram-se na Tab. 5.4. e Figs. 5.6.1–4.

De acordo com a Tab. 5.4, os valores dos fatores de correlação utilizando as expressões Vogel-Fulcher-Tammann (R^2_{VFT}) ou de Avramov (R^2_A) para a viscosidade η são coincidentes até a segunda (ou terceira) casa decimal, mas não há uma tendência de melhor ajuste (ou seja, resultado de um maior fator de correlação R^2) entre uma ou outra aproximação para η . Analisando 38 sistemas, para alguns resultados da Tab. 5.4 é possível notar melhores fatores de correlação ao se utilizar VFT em vidros fortes, o mesmo valendo na a expressão de Avramov para vidros frágeis. Seria necessário avaliar a viscosidade η num número maior de sistemas ao se comparar as duas aproximações.

As Figs. 5.6.1–4 mostram comparativamente a freqüência dos parâmetros utilizados pelas duas expressões. A distribuição do parâmetro m_A de Angell em ambas expressões da viscosidade na Fig. 5.6.1 apresenta praticamente o mesmo valor médio, considerando o desvio-padrão, no entanto a distribuição da expressão VFT é um pouco mais larga.

Tabela 5.4. Comparação entre os ajustes VFT e de Avramov para viscosidade. (*) Valores de T_g estimados à partir da viscosidade; (#) dados de viscosidade de Hoffmaier & Urbain (**APÊNDICE A**); (§) soda-cal-sílica de Terai & Oishi [336]. Os três primeiros vidros obedecem à relação arrheniana.

Vidro	A_0	B_0	T_0	R^2_{VFT}	A_A	B_A	β	R^2_A
SiO ₂ [#]	-6,9153	26361,9	0	0,9988	-6,91532	18,92452	1	0,9976
GeO ₂	-5,484	13988,7	0	0,99507	-5,48379	18,1672	1	0,99017
albita	-8,7266	21884,8	0	0,9966	-8,72261	20,13323	1	0,99321
Li ₂ O·SiO ₂	-4,869	5544,3	285,7	0,93206	-2,39383	10,43363	2,23753	0,9375
Li ₂ O·2SiO ₂	-2,623	3388,8	491	0,99923	-0,29457	12,00019	3,42306	0,99916
Li ₂ O·3SiO ₂	-4,668	7732	274,6	0,99165	-1,47111	17,61815	5,48885	0,99956
Li ₂ O·4SiO ₂	-1,6749	3434,7	449,5	0,99954	0,09911	10,13476	2,91961	0,99921
Na ₂ O·2SiO ₂	-2,172	3267,2	488,9	0,98912	1,15659	10,50142	3,90989	0,98932
Na ₂ O·3SiO ₂	-2,687	4451,4	427,5	0,99694	-0,44429	11,72551	2,61142	0,99685
Na ₂ O·4SiO ₂	-1,8625	3633,3	501,7	0,98618	0,48811	11,58298	3,32913	0,98494
soda-cal-sílica [§]	-2,8917	4263,4	533	0,99784	-0,17787	12,29346	3,24611	0,99833
μ -cordierita	-3,97	5316	762	0,9999	0,80645	10,88345	3,93681	0,99958
diopsideo	-4,27	3961	751	0,99863	-1,56593	13,49952	4,10403	0,99927
anortita	-4,822	5616,9	792,2	0,99861	-1,16845	13,85039	4,1282	0,99859
fresnoita	-4,02	2833,6	808,5	0,99961	-1,57543	13,29725	5,16431	0,99999
PbO·SiO ₂	-7,075	4945,9	412,3	0,97385	-2,35841	12,03041	3,38187	0,97529
PbO·2SiO ₂	-4,979	5980,5	391	0,99695	-1,80644	13,62325	2,53821	0,99879
2PbO·SiO ₂	-4,247	2018,7	496,6	0,99767	-1,85265	14,60174	4,79536	0,99963
Li ₂ O·B ₂ O ₃	-3,5639	1472,7	597,5	0,99895	-1,87703	13,78756	5,36077	0,99932
Li ₂ O·2B ₂ O ₃	-4,951	2466,8	617,3	0,99959	-1,57738	13,51105	6,05017	0,99979
Li ₂ O·3B ₂ O ₃	-4,194	2284,9	627	0,99677	-1,47104	13,82181	5,48898	0,99956
Li ₂ O·4B ₂ O ₃	-5,851	3428,9	558	0,99882	-1,6734	13,55863	4,81903	0,99937
Na ₂ O·2B ₂ O ₃	-3,8956	1909,5	621,6	0,99391	-1,26573	12,48705	5,89865	0,99618
Na ₂ O·3B ₂ O ₃	-4,923	3072,7	558,6	0,9959	-1,54415	13,14634	4,57729	0,9968
Na ₂ O·4B ₂ O ₃	-4,5698	2887,7	551,8	0,99673	-1,42425	13,32988	4,50478	0,99714
K ₂ O·2B ₂ O ₃	-5,5468	3224,6	507,1	0,99327	-2,23593	13,38866	4,16341	0,99624
K ₂ O·3B ₂ O ₃	-5,4315	3712,7	498,8	0,99907	-2,32862	14,37951	3,66862	0,99958
K ₂ O·4B ₂ O ₃	-5,1051	3673	459,6	0,99044	-1,93276	12,79398	3,54742	0,9908
Cs ₂ O·3B ₂ O ₃	-6,7455	4865,6	428,9	0,99877	-2,76372	14,45657	3,22072	0,99902
BaO·2B ₂ O ₃	-7,6063	5182,9	546,8	0,99973	-3,28861	12,00488	3,65272	0,99986
PbO·B ₂ O ₃	-4,219	1885,9	536,9	0,98865	-1,50821	12,94452	5,87257	0,99371
PbO·2B ₂ O ₃	-4,591	2751,8	557,2	0,99931	-1,75348	12,42471	4,72777	0,99959
PbO·3B ₂ O ₃	-8,866	4978,9	485,1	0,99501	-3,43346	15,07927	3,97989	0,99576
SrO·2B ₂ O ₃	-4,2605	2172,4	774,6	0,99883	-1,20807	12,87605	6,77336	0,99772
o-terphenyl	-10,436	1239,4	184,6	0,99677	-3,3442	13,45713	6,47147	0,99932
α -phenyl o-cresol	-7,3539	725,3	173,4	0,98872	-3,18857	6,85718	6,34764	0,9961
1,3,5 tri- α -naphthylbenzene	-7,0546	1190,3	273,2	0,99394	-3,44417	13,78961	5,72715	0,99828

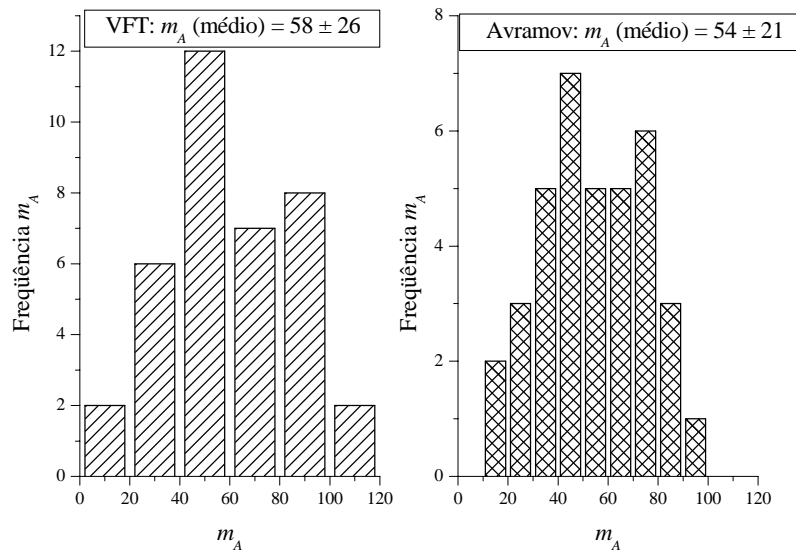


Figura 5.6.1. Frequência do parâmetro m_A de Angell utilizando as expressões VFT e de Avramov, respectivamente, para a viscosidade em 38 sistemas.

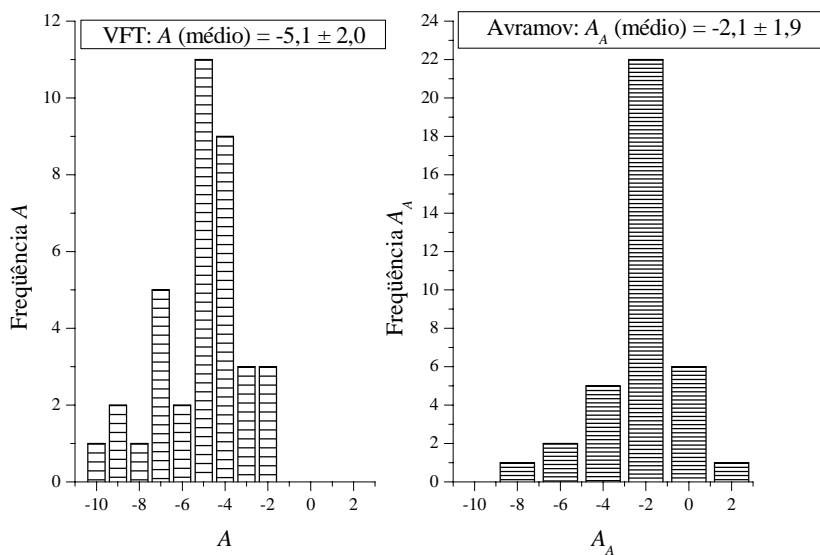


Figura 5.6.2. Frequência dos fatores pré-exponenciais A e A_A utilizando as expressões VFT e de Avramov, respectivamente, para a viscosidade em 38 sistemas.

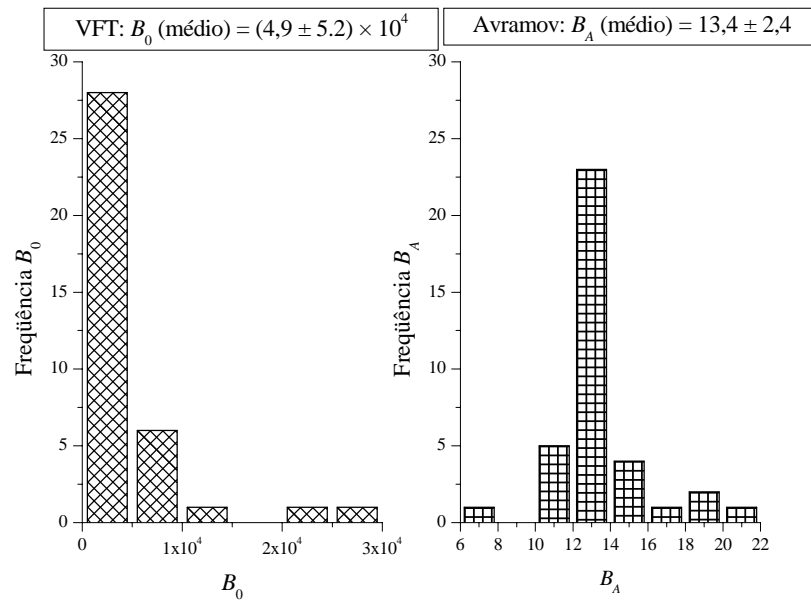


Figura 5.6.3. Frequência dos fatores exponenciais B_0 e B_A utilizando as expressões VFT e de Avramov, respectivamente, para a viscosidade em 38 sistemas.

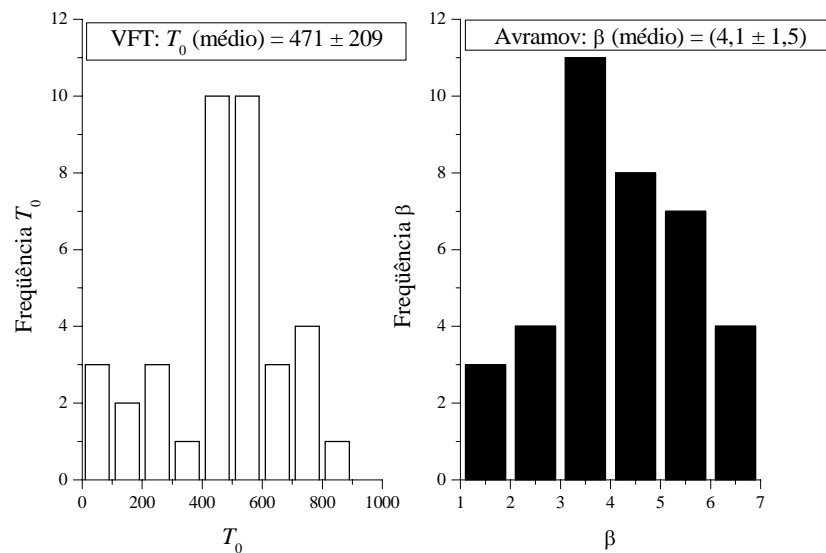


Figura 5.6.4. Frequência dos fatores T_0 e β utilizando as expressões VFT e de Avramov, respectivamente, para a viscosidade em 38 sistemas.

A priori, não deveria haver diferenças nos fatores pré-exponenciais das expressões VFT e de Avramov. No entanto, a Fig. 5.6.2 realça nítidas divergências na distribuição dos valores e também no valor médio de ambas expressões. A distribuição do parâmetro pré-exponencial A_A de Avramov é mais estreita. Este fato reflete o resultado da Fig. 5.6.1, que não apresenta exatamente uma mesma distribuição dos valores do coeficiente m_A de Angell, ou seja, de fato, a curvatura das expressões VFT e de Avramov não são idênticas, apenas se assemelham. Outra hipótese é o fato de ter-se calculado, em ambas expressões, três parâmetros arbitrários para os mesmos conjuntos de dados (os valores experimentais da viscosidade). Expressões diversas, provenientes de expressões diversas, não implicam em mesmos parâmetros pré-exponenciais quando se utiliza um algoritmo não-linear (Levenberg-Marquardt).

Na Fig. 5.6.3 fica claro não haver uma distribuição do parâmetro B_0 referente à expressão VFT da viscosidade. Já o parâmetro B_A de Avramov apresentou uma distribuição de valores ao redor de um valor médio. Contudo, existe uma diferença entre as expressões VFT e de Avramov para estes parâmetros. Enquanto o parâmetro B_0 de VFT corresponde à uma energia de ativação por fluido viscoso, o mesmo ocorre na expressão de Avramov apenas ao se considerar o produto $B_A T_g^\beta$.

A Fig. 5.6.4 apresenta a distribuição dos parâmetros T_0 (temperatura de Kauzmann) da expressão VFT, e de β , considerando a expressão de Avramov para a viscosidade. Ambas apresentam uma distribuição entorno de um valor médio. No entanto, à medida que $T_0 \rightarrow 0$ e que $\beta \rightarrow 1$ em ambas as expressões, mais forte pode ser considerado o sistema vítreo, segundo a definição de Angell, e os exemplos citados na Tab. 5.4 (sílica, GeO_2 e albita).

Por fim, uma última diferença pode ser notada entre as expressões da viscosidade citadas acima: enquanto a expressão VFT envolve apenas três parâmetros (A , B_0 e T_0), a de Avramov envolve quatro (A_A , B_A , β e T_g),

embora T_g seja considerada previamente conhecida antes do cálculo da Eq. 5.6.1.

5.7 SOBRE MECANISMOS DE CRESCIMENTO, CORREÇÃO DA TEMPERATURA DE INTERFACE E A TAXA DE MÁXIMO CRESCIMENTO DE CRISTAIS

A indefinição de certos mecanismos de crescimento em alguns sistemas vítreos próximo à T_g envolve, de certa forma, a força / fragilidade do sistema. Dentre estes, os mais frágeis sistemas estudados não puderam ter o mecanismo de crescimento ajustado em temperaturas próximas e abaixo da temperatura de desacoplamento $T_d \approx 1,2T_g$, casos citados da fresnoíta e diborato de lítio.

É possível ainda associar dados relativamente díspares, como a correção da temperatura de interface e a temperatura de máximo crescimento de cristais. A partir da relação obtida por Herron & Bergeron [86] $\Delta T_i = 9,67(u_{\max} \Delta H_m)^{0,556}$, apresentada no **CAPÍTULO 2**, e do ajuste da taxa de crescimento de máximo crescimento, ver **APÊNDICE B** (considerando sistemas que obedeçam ao modelo de discordâncias em espiral), é possível *estimar*, apenas conhecendo o valor de T_g e da entropia de fusão, se o sistema apresenta ou não um incremento na temperatura de interface durante a cristalização:

$$\Delta T_i = 9,67 \left[f v_o \lambda \Delta S_r^2 R T_m \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \exp \left(- \frac{C'(T_{gr} - T_{or})}{T_r - T_{or}} \right) \right]^{0,556} \quad (5.7.1)$$

Detalhes sobre as constantes utilizadas na expressão acima encontram-se no final do item **4.3**.

5.8 SOBRE A COMPARAÇÃO ENTRE TAXAS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Considerando vários vidros de silicatos que reconhecidamente nucleiam homoganeamente, vários estudos têm demonstrado que a TCN, embora descreva perfeitamente a dependência de I com a temperatura, falha na estimativa da magnitude das taxas de nucleação teóricas devido à enorme discrepância do fator pré-exponencial e na determinação da energia superficial.

Foi realizado um teste experimental modificado da TCN, envolvendo apenas as taxas experimentais de nucleação e crescimento de cristais, em cinco sistemas silicatos. Os valores obtidos da energia interfacial σ e pré-exponencial N_v via $\ln(I/u)$ são menores que os preditos utilizando a TCN original (a saber, utilizando a relação $\ln I\eta/T \times 1/T\Delta G^2$).

Uma possível interpretação para tal discrepância é a não-validade da relação de Stokes-Einstein / Eyring para temperaturas próximas de T_g , conforme já verificado nos estudos de mecanismos de crescimento de cristais. Da mesma forma, pode-se afirmar que a suposição de que a barreira cinética da nucleação seja proporcional ao uso da viscosidade seja incorreta. Outro fator importante, que pode induzir a erros na avaliação dos parâmetros na TCN, envolve a estimativa do valor da barreira termodinâmica ΔG , utilizada em alguns dos sistemas. Porém, Zanotto & James [33] realizaram estudos da TCN clássica e notaram uma pequena variação dos fatores N_v e σ com ΔG nos sistemas dissilicato de lítio e de bário.

Em alguns casos persiste uma discrepância entre a teoria e os dados de nucleação em baixíssimas temperaturas. No entanto admite-se a impossibilidade de se obter dados de crescimento de cristais em temperaturas próximas do início da taxa de nucleação (em relativamente tão baixas temperaturas), devido a ser um evento com taxas muito *lentas* crescimento. Deve-se ressaltar que apenas no dissilicato de lítio existe um dado relativo à taxa de crescimento de cristal u abaixo de $T_g = 454$ °C (exatamente à 440 °C), pertencente à Fokin [76]. Todos os dados foram obtidos através de

um ajuste arrheniano da taxa de crescimento de cristais em temperaturas próximas do máximo da taxa de nucleação I , o que também não pode ser considerada uma aproximação válida, pelo menos em grandes intervalos de temperatura.

6 CONCLUSÕES

Foram realizados testes sistemáticos dos mecanismos clássicos de crescimento de cristais em vidros a partir das taxas de crescimento experimentais num extenso intervalo de temperaturas em 27 sistemas, entre silicatos, boratos e GeO_2 , além de três polímeros de cadeias aromáticas. Para tanto, foram necessários coletas de dados e análises de viscosidade nestes sistemas, desde a temperatura de transição vítrea T_g até a temperatura de fusão T_m . Excetuando-se a sílica, GeO_2 e albita, que apresentam uma relação arrheniana da viscosidade, todos os outros sistemas apresentaram comportamento bem descrito pela relação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT).

Com relação aos modelos de crescimento em silicatos, dentre os 13 sistemas estudados, cinco seguem o modelo de discordâncias em espiral, e cinco o modelo de nucleação superficial. A sílica é o único que segue o modelo de crescimento normal dentre os silicatos estudados, incluindo os vários tipos de sílica com diversas impurezas presentes. Dois sistemas silicatos (dissilicato de lítio e μ -cordierita) não puderam ter definidos os mecanismos de crescimento. Dentre os 10 sistemas boratos investigados, apenas dois apresentaram concordância com o mecanismo de crescimento via discordâncias em espiral. Outros seis se ajustaram melhor ao modelo de nucleação superficial, e apenas dois mecanismos de crescimento não puderam ser definidos (nos diboratos de lítio e de chumbo). No caso do diborato de lítio, esta indefinição de mecanismo deve-se provavelmente à particularidade de apresentar forte liberação de calor durante a cristalização, aumentando a temperatura da interface líquido-cristal. Já o mecanismo de crescimento do diborato de chumbo, apesar de, segundo Kumar & Bergeron [4], seguir o modelo de discordâncias em espiral, mostrou melhor ajuste com o mecanismo de nucleação superficial. Em suma, o mecanismo de nucleação superficial é preponderante em sistemas boratos.

Dentre os sistemas analisados, apenas aqueles com alto teor de formadores vítreos (SiO_2 , B_2O_3 e o dióxido de germânio) mostraram ser sensíveis à condições de atmosfera, umidade e impurezas. Sistemas com

presença de modificadores (Li, Na, K, Ba, Ca ... etc.) relativamente alta, ou seja, para os quais a estrutura é mais despolimerizada, não apresentaram grandes efeitos sob atmosferas diferentes, impurezas ou presença de umidade.

Em geral, as distâncias ajustadas λ a partir dos mecanismos de crescimento em todos os sistemas apenas serviu de indicação da *ordem* de magnitude dos saltos interplanares na interface líquido-cristal, não sendo possível considerá-las como valores fixos ou ainda, definitivos, pois estas envolvem incertezas maiores que as obtidas pelos ajustes efetuados, devido às aproximações realizadas. Ainda, de acordo com modelos de viscosidade (por exemplo, Cohen & Turnbull [89]), espera-se que estas distâncias interplanares aumentem com o resfriamento a partir do líquido.

Como regra geral, a análise sobre os mecanismos de crescimento demonstrou que as aproximações de Turnbull & Hoffman para cálculos da energia livre de Gibbs, ΔG , não são significativas em amplas faixas de temperaturas. Todos os mecanismos de crescimento são mais influenciados pela viscosidade do que por ΔG .

Em nenhum dos sistemas onde foi evidenciado o modelo de nucleação superficial via aplicação $\ln u\eta \times 1/T\Delta G$ foi encontrada uma única reta. Obtiveram-se sempre duas retas ou uma curva. Isto evidencia alguma falha nesta aproximação, ou ainda que o coeficiente pré-exponencial via aplicação de $\ln u\eta \times 1/T\Delta G$ é função não desprezível da temperatura.

O uso da taxa de crescimento reduzida u_R mostrou-se proveitoso apenas em pequenos intervalos de resfriamento. Considerando-se grandes intervalos não é possível definir o mecanismo de crescimento.

Com base em estudos anteriores foi proposta uma relação para correção da temperatura de interface durante o crescimento de cristais. A correção da temperatura de interface mostrou-se necessária apenas nos sistemas onde ΔT_i ultrapassou 50 °C no máximo da curva de crescimento de cristais u_{\max} , de acordo com a relação de Herron & Bergeron [86]. Como regra geral, sistemas que apresentam uma pequena taxa de máximo crescimento (u_{\max}), pequena entalpia de fusão ou ainda grande volume molar não necessitam de

tal correção, e correspondem à maioria dos sistemas estudados nesta tese. Uma correlação envolvendo apenas a temperatura de transição vítrea indicada nesta tese pode prever se um sistema necessita da correção da temperatura de interface.

Um resultado particular envolvendo as taxas de nucleação I e crescimento u experimentais da forma $\ln I / u \times 1 / T \Delta G^2$ foi obtido para cinco silicatos resultando em uma constatação da invalidade da relação de Stokes-Einstein / Eyring ao se tomar a viscosidade e não a taxa de crescimento de cristais como medida do coeficiente de difusão efetivo em temperaturas próximas de T_g considerando a TCN. Os valores da energia superficial σ e número de cristais por volume N_v foram sistematicamente menores do que os obtidos utilizando a viscosidade da forma $\ln I \eta / T \times 1 / T \Delta G^2$.

Um outro resultado, mais geral, envolvendo apenas o decréscimo do máximo da taxa de crescimento u_{\max} em função do aumento da temperatura de transição vítrea reduzida T_{gr} em 20 sistemas silicatos e 9 boratos, foram apresentados pela primeira vez. Este resultado pode, no mínimo, facilitar a estimativa da taxa máxima de crescimento de cristais de novos sistemas vítreos, bastando saber apenas o valor de T_g (admitindo-se a aplicabilidade do modelo de crescimento por discordâncias em espiral nos sistemas em questão).

Uma correspondência entre os estudos de correção da temperatura de interface com a análise da máxima taxa de crescimento de cristais u_{\max} resultou numa relação que envolve apenas a correção da temperatura de interface e a temperatura de transição vítrea reduzida T_{gr} , resultando numa relação mais geral que pode auxiliar na busca de novos sistemas que podem apresentar uma grande (ou pequena) emissão de calor durante a cristalização.

Um fato geral: embora tenham sido analisados (relativamente) poucos sistemas, em nenhum deles os modelos de crescimento de cristais se aplicam numa ampla faixa de temperaturas (desde T_g até T_m). De outra forma, pode-

se dizer que o uso da viscosidade nas estimativas do coeficiente de difusão efetivo das unidades estruturais migrantes na interface líquido-cristal a partir da relação de Stokes-Einstein / Eyring mostrou-se eficiente em altas temperaturas (próximas de T_m), mas não em baixas temperaturas (próximas de T_g), sendo um indicativo da não-validade da relação entre difusão e viscosidade.

Uma proposta inédita apresentada nesta tese foi a obtenção do coeficiente de difusão efetivo a partir dos dados de taxa de crescimento de cristais, sem a necessidade do uso da viscosidade, apenas sendo necessário conhecer o mecanismo de crescimento dos mesmos.

Comparações entre os coeficientes de difusão efetivos e os coeficientes de autodifusão / interdifusão de elementos em sistemas silicatos e boratos indicam que as unidades estruturais que difundem-se mais lentamente e controlam o transporte na interface líquido-cristal, e também por fluxo viscoso, correspondem aos elementos formadores da rede, tais como o silício e o oxigênio. Em suma, embora todos elementos participam do processo difusional durante a cristalização, os dados analisados demonstraram que os formadores vítreos são os que controlam o processo de crescimento de cristais justamente porque são as espécies mais lentas.

Foram apresentados, pela primeira vez, novos sistemas silicatos e boratos sob a classificação de fortes e fracos elaborada por Angell [14, 15, 429], incluindo sistemas mais fracos que os já publicados, dentre eles a fresnoíta e os diboratos e metaboratos de lítio.

É importante notar uma forte correlação entre os sistemas que apresentam o caráter fraco e a impossibilidade de se ajustar mecanismos clássicos de crescimento de cristais em temperaturas próximas de T_g , como os mesmos sistemas fresnoíta e diborato de lítio citados.

Também foram apresentadas evidências de um desacoplamento entre difusão e viscosidade em alguns sistemas vítreos, utilizando como parâmetro de discussão o *o*-Terphenyl, para o qual há dados de autodifusão que comprovaram a não-validade da relação de Stokes-Einstein / Eyring em estudos anteriores. Dados inéditos dos coeficientes de difusão efetivos nos sistemas dissilicato de lítio, diborato de lítio e e também no *o*-Terphenyl,

corroboram esta evidência. Estes estudos ainda suportam a idéia de que não há uma temperatura de desacoplamento $T_d = 1,2T_g$ fixa, conforme propostas recentes, e sim variável, dependendo do caráter forte / fraco do sistema. Como exemplos, o diopsídeo não demonstrou desacoplamento até $1,1T_g$, e no entanto, o dissilicato de lítio apresentou desacoplamento justamente nesta temperatura ($T_d = 1,1T_g$).

Em particular, o dissilicato de lítio apresenta uma forte flutuação do produto $D_u\eta/T$ ao redor da linha teórica k_B/λ , mas apresenta um comportamento rapidamente crescente para valores próximos de T_g , como seria de se esperar num desacoplamento.

A partir dos resultados desta tese pode-se admitir a possibilidade de novos sistemas candidatos a apresentar o desacoplamento à luz da Teoria forte / fraco de Angell, ou seja, os vidros mais frágeis devem apresentar um desacoplamento em temperaturas próximas ou até superiores à $1,2T_g$. Efetivamente, o desacoplamento do coeficiente de autodifusão do oxigênio D_O já foi indicado em sistemas como os vidros soda-cal-silica de Terai & Oishi [198] e de Yinnon e Cooper [99] pelo rápido declínio de D_O em temperatura superior à estimativa de T_g , conforme demonstrado no item 4.5 e discutido no

CAPÍTULO 5.

Foi realizado um teste comparativo das expressões de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) e de Avramov para uma mesma coleção de dados de viscosidade em 38 sistemas (muitos destas composições estequiométricas) entre T_g e T_m . Não foi possível distinguir qual expressão seria melhor do que a outra, pois ambas se ajustam bem aos dados experimentais, considerando ajustes com três parâmetros livres. Resultados obtidos a partir do parâmetro de correlação R^2 indicam valores coincidentes na segunda ou terceira casa decimais.

Por fim, foi a primeira vez que a viscosidade, o mecanismo de crescimento de cristais e a cinética da difusão em líquidos formadores vítreos foram analisados em detalhe numa extensa faixa de temperatura.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Medidas de mais taxas de crescimento de cristais em temperaturas próximas e abaixo de T_g para vários dos sistemas apresentados, em particular aos promissores sistemas diopsídeo ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), as composições soda-cal-sílica de Yinnon e Cooper [99] e Terai & Oishi [198], $20\text{K}_2\text{O} \cdot 20\text{SrO} \cdot 60\text{SiO}_2$ (composição em peso) de Varshneya e Cooper [100], além do $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. Obtenção de coeficientes de difusão efetivos D_u nestes mesmos sistemas numa ampla faixa de temperaturas, desde T_g até T_m , com comparação (quando possível) à dados de autodifusão de elementos.

Estudar a validade da relação de Stokes-Einstein / Eyring em mais sistemas vítreos. Verificar os valores da temperatura de desacoplamento T_d nestes sistemas. Pesquisar as razões da flutuação de dados do produto $D_u \eta / T$ observada em sistemas como o dissilicato de lítio.

Aplicação das teorias de Eyring [35], Cohen & Turnbull [89, 94] e Adam & Gibbs [24] aos dados de viscosidade apresentados, numa ampla faixa de temperaturas.

Analisar, utilizando ferramentas da Estatística, e verificar se é possível decidir entre as expressões de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) e de Avramov para um mesmo conjunto de dados de viscosidade, utilizando apenas dois ao invés de parâmetros de ajuste, ao se fixar o valor do parâmetro pré-exponencial em ambas as expressões.

Pesquisar mais sobre a mudança de morfologia dos cristais em função do tratamento de superfície. Por que, por exemplo, os cristais de diopsídeo apresentam aspecto retangular em superfícies polidas mecanicamente e aspecto circular em superfícies polidas a fogo? Por que vários sistemas silicatos e boratos também apresentam modificação da morfologia em temperaturas mais baixas, conforme exemplos indicados no **CAPÍTULO 4**. Haveria correlação entre mudança de morfologia e mudança de mecanismos de crescimento?

A partir deste trabalho foi demonstrado ser possível obter condições ideais de crescimento de cristais da ordem de milímetros, com promissoras aplicações tecnológicas (conforme **CAPÍTULO 3**). Novas pesquisas poderão afirmar se cristais grandes obtidos a partir de líquidos superesfriados são *mono* ou *policristais*.

Aplicar a novos sistemas a aproximação $\ln I / u \times 1 / T \Delta G^2$. Comparar os dados de nucleação via *time-lag* com os dados apresentados nesta tese. Re-analisar o sistema $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, que apresentou um valor considerado alto para N_v , se comparados com o valor teórico esperado utilizando a TCN original (uso de η).

Pesquisar sistemas boratos que apresentem valores menores da temperatura de transição vítrea reduzida T_{gr} e verificar se a relação apresentada entre o máximo da curva de crescimento u_{\max} concorda com os dados experimentais.

Haveria alguma correlação entre I_{\max} e u_{\max} ? Dever-se-ia esperar algo, pois ambas taxas de máximo (tanto taxas de nucleação quanto de crescimento de cristais) decrescem com a temperatura de transição vítrea reduzida T_{gr} .

Será que sistemas fortes (na definição de Angell) como a sílica, albita ou dióxido de germânio apresentariam desacoplamento da relação de Stokes-Einstein / Eyring? De que forma a temperatura de desacoplamento T_d dependeria da definição de Angell?

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- [1] A. J. MILNE. The measurement of the devitrification characteristics of glass. *J. Soc. Glass. Tech.* **36** (1952) 275–286.
- [2] J. ZARZYCK. *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge University Press (1991).
- [3] I. GUTZOW, I. & J. W. P. SCHMELZER. *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization* (1995) Springer.
- [4] H. S. A. KUMAR & C. G. BERGERON. Crystal growth mechanisms of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and PbB_4O_7 from their undercooled melts. *J. Cryst. Growth* **22** (1974) 58–60.
- [5] A. A. LEONTJEVA. Relation between the linear speed of crystallization and viscosity for Na_2O – SiO_2 glasses. *Acta Physicochim. URSS* **14** (1941) 245–256.
- [6] P. G. DEBENEDETTI & F. H. STILLINGER. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature* **410** (2001) 259–267.
- [7] P. W. ANDERSON. Through the glass lightly. *Science* **267** (1995) 1609–1618.
- [8] A. L. GREER. Through a glass, lightly. *Nature* **402** (1999) 132–133.
- [9] G. TARJUS & D. KIVELSON. Breakdown of the Stokes–Einstein relation in supercooled liquids. *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 3071–3073.
- [10] C. Z.–W. LIU & I. OPPENHEIM. Enhanced diffusion upon approaching the kinetic glass transition. *Phys. Rev. E* **53** (1996) 799–802.
- [11] X.–P. TANG, U. GEYER, R. BUSCH, W. L. JOHNSON AND Y. WU. Diffusion mechanisms in metallic supercooled liquids and glasses. *Nature* **402** (1999) 160–162.
- [12] E. ROSSLER. Indications for a change of diffusion mechanism in supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1595–1598.
- [13] E. BARTSCH, F. FUJARA, B. GEIL, M. KIEBEL, W. PETRY, W. SCHNAUSS, H. SILLESCU & J. WUTTKE. Signatures of the glass transition in a van der Waals liquid seen by neutrons and NMR. *Physica A* **201** (1993) 223–236.
- [14] C. A. ANGELL. Spectroscopy simulation and scattering, and the medium range order problem in glass. *J. Non–Cryst. Solids* **73** (1985) 1–17.
- [15] C. A. ANGELL. Perspective on the glass transition. *J. Phys. Chem. Solids* **49** (1988) 863–871.
- [16] SCIGLASS® 5.0 (1996–2002)
- [17] INTERGLAD® 5: International Glass Database. New Glass Forum (2003).
- [18] D. R. UHLMANN. Crystal growth in glass–forming systems – A review. in: *Advances in nucleation and crystallization in glasses*. L. L. HENCH & S. W. FREIMAN, Eds. The American Ceramic Society (1971) 91–115.
- [19] D. R. UHLMANN. A kinetic treatment of glass formation. *J. Non–Cryst. Solids* **7** (1972) 337–348.

* Artigos marcados com (*) indicam pesquisas efetuadas nas bases de dados SciGlass® e Interglad®.

- [20] J. W. P. SCHMELZER, R. MÜLLER, J. MÖLLER & I. S. GUTZOW. Theory of nucleation in viscoelastic media: application to phase formation in glassforming melts. *J. Non-Cryst. Solids* **315** (2003) 144–160.
- [21] J. W. P. SCHMELZER, O. V. POTAPOV, V. M. FOKIN, R. MÜLLER & S. REINSCH. The effect of elastic stress and relaxation on crystal nucleation in lithium disilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids* **333** (2004) 150–160.
- [22] L. BATTEZZATI & A. CASTELLERO. *Nucleation and the Properties of Undercooled Melts*. M. Magini & F. H. Wohlbier Eds. Materials Science Foundations **15** (2002) 1–80. Trans Tech Publications Ltd. Uetikon–Zurich, Switzerland.
- [23] W. H. ZACHARIASEN. Atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841–3851.
- [24] G. ADAM & J. H. GIBBS. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 139–146.
- [25] W. KAUZMANN. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem. Revs.* **43** (1948) 219–256
- [26] D. R. UHLMANN. Glass formation. *J. Non-Cryst. Solids* **25** (1977) 42–85.
- [27] D. TURNBULL. Under what conditions can a glass be formed? *Contemp. Phys.* **10** (1969) 473–488.
- [28] D. R. UHLMANN. Glass formation, a contemporary view. *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 95–100.
- [29] E. D. ZANOTTO. Experimental studies of surface nucleation and crystallization of glasses. *Nucleation & Crystallization in Glasses & Liquids*, Ed. M. Weinberg. *Ceramic Transactions* **30** (1993) 65–74.
- [30] D. TURNBULL. Correlation of liquid–solid interfacial energies calculated from supercooling of small droplets. *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 769–769.
- [31] A. S. SKAPSKI. The temperature coefficient of the surface tension of liquid metals. *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 386–389.
- [32] A. S. SKAPSKI. The surface tension of liquid metals. *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 389–393.
- [33] E. D. ZANOTTO & P. F. JAMES. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **74** (1985) 373–384.
- [34] A. EINSTEIN. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruheden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Ann. Physik* **17** (1905) 549–560.
- [35] H. EYRING. Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. Chem. Phys.* **4** (1936) 283–291.
- [36] S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER & H. EYRING. *The Theory of Rate Processes*. McGraw–Hill Book Co. (1941).

- [37] J. D. HOFFMAN. Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes. *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 1192–1193.
- [38] K. TAKAHASHI & T. YOSHIO. Thermodynamic quantities of alkali silicates in the temperature range from 25°C to melting point. *Yogyo–Kyokai Shi* **81** (1973) 524–533.
- [39] L. L. BURGNER & M. C. WEINBERG. Crystal growth mechanisms in inorganic glasses. *Phys. Chem. Glasses* **42** (2001) 184–190.
- [40] N. S. BORISOVA. *Comunicação pessoal* (2004).
- [41] C. J. R. GONZALEZ–OLIVER & P. F. JAMES. Crystal nucleation and growth in a Na₂O–2CaO–3SiO₂ glass. *J. Non–Cryst. Solids* **38 & 39** (1980) 699–704.
- [42] P. F. JAMES. Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses. *J. Non–Cryst. Solids* **73** (1985) 517–540.
- [43] E. D. ZANOTTO. The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation in baria–silica and Lithia–silica glasses. The University of Sheffield (1982).
- [44]* V. M. FOKIN, V. N. FILIPOVICH & A. M. KALININA. *Fiz. Khim. Stekla* **3** (1977) 129.
- [45] P. F. JAMES. Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* **15** (1974) 95–105.
- [46] P. W. MCMILLAN. Glass–ceramics. 2nd Ed. Academic Press (1979).
- [47] M. AVRAMI. Kinetics of phase change I. General theory. *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103–1112.
- [48] R. KAISCHEW. On the history of the creation of the molecular–kinetic theory of crystal growth – Honoring the memory of I. N. Stranski. *J. Crys. Growth* **51** (1981) 643–650.
- [49] D. R. UHLMANN. Crystal growth in glass–forming systems: a ten–year perspective. In: *Nucleation and Crystallization in Glasses. Advances in Ceramics* **4**. The American Ceramic Society (1982) 20–124.
- [50] H. A. WILSON. On the velocity of solidification and viscosity of supercooled liquids. *Phil. Mag.* **50** (1900) 238–
- [51] J. FRENKEL. *The kinetic theory of liquids*. Dover Publications (1946).
- [52] M. VOLMER & I. ESTERMANN. Über den mechanismus der molekulabscheidung and kristallen. *Z. Phys.* **7** (1921) 13–17.
- [53]* M. VOLMER & A. WEBER. *Z. Phys. Chem.* **119** (1926) 227.
- [54] M. VOLMER & W. SHULTZE. Kondensation an kristallen. *Z. Phys. Chem.* **156A** (1931) 1–22.
- [55] K. A. JACKSON, D. R. UHLMANN & J. D. HUNT. On the nature of crystal growth from the melt. *J. Crys. Growth* **1** (1967) 1–36.
- [56] K. A. JACKSON. A review of the fundamental aspects of crystal growth. *J. Phys. Chem. Solids* **5** (1967) 17–24.
- [57] J. W. CAHN. Theory of crystal growth and interface motion in crystalline materials. *Acta Met.* **8** (1960) 554–562.

- [58] J. W. CAHN, W. B. HILLIG & G. W. SEARS. The molecular mechanism of solidification. *Acta Met.* **12** (1964) 1421–1439.
- [59] R. KAISCHEW & I. STRANSKI. Zur theorie der linearen kristallisationsgeschwindigkeit. *Z. Phys. Chem.* **170A** (1934) 295–299.
- [60] R. KAISCHEW & I. STRANSKI. Zur kinetischen ableitung der keimbildungsgeschwindigkeit. *Z. Phys. Chem.* **26B** (1934) 317–326.
- [61] J. W. GIBBS. On the equilibrium of heterogeneous substances. The Collected Works **2** (1928).
- [62] I. N. STRANSKI. Zur theorie des kristallwachstums. *Z. Phys. Chem.* **136A** (1931) 259–278.
- [63] W. K. BURTON, N. CABRERA & F. C. FRANK. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Trans. Roy. Soc. (London)* **A243** (1951) 299–357.
- [64] A. FELTZ. Amorphous Inorganic Materials and Glasses. VHC (1993).
- [65] K. A. JACKSON. *In: Theory of crystal growth. Treatise on Solid–State Chemistry* **5** (1975) 233–282.
- [66] P. S. ROGERS. The initiation of crystal growth in glasses. *Min. Mag.* **37** (1970) 741–758.
- [67] A. K. VARSHNEYA. Fundamentals of Inorganic Glasses. Academic Press (1994).
- [68] W. B. HILLIG & D. TURNBULL. Theory for crystal growth in undercooled pure liquids. *J. Chem Phys.* **24** (1956) 914.
- [69] J. FRENKEL. Note on a relation between the speed of crystallization and viscosity. *Physik. Z. Sowjetunion.* **1** (1932) 498–500.
- [70] ARQUIMEDES. *Sobre as espirais* (256 AC). Edição do autor.
- [71] F. C. FRANK. Influence of dislocations on crystal growth. *Discuss. Faraday Soc.* **5** (1949) 48–54.
- [72] I. GUTZOW. Mechanism of crystallization in undercooled melts and glass–forming systems. *in: E. Kaldis and H. J. Scheel, Editors, Crystal Growth and Materials.* North–Holland, Amsterdam (1977) 380–414.
- [73] W. HÖLLAND AND G. BEALL. *Glass Ceramic Technology*, The American Ceramic Society, Westerville–OH (2002).
- [74] L. L. BURGNER & M. C. WEINBERG. An assessment of crystal growth behavior in lithium disilicate glass. *J. Non–Cryst. Solids* **279** (2001) 28–43.
- [75] M. L. F. NASCIMENTO & E. D. ZANOTTO. Crystal growth kinetics and diffusion in silica glass revisited. *Manuscrito a ser publicado no Acta Materialia.*
- [76] V. M. FOKIN. *Comunicação pessoal* (2000–2004).
- [77] W. KOSSEL. Zur energetik von oberflächenvorgängen. *Ann. Phys.* **21** (1934) 457–752.

- [78] G. H. GILMER. Growth on imperfect crystal faces: I, Monte Carlo growth rates. *J. Cryst. Growth* **35** (1976) 15.
- [79] G. H. GILMER. Computer simulation of crystal growth. *J. Cryst. Growth* **42** (1977) 3–10.
- [80] G. H. GILMER. Atomic-scale models of crystal growth. In: *Handbook of Crystal Growth* **1**, Edited by D. T. J. Hurle (1993) 585–637.
- [81] J. A. LAIRD & C. G. BERGERON. Interface temperature of a crystallization melt. *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1968) 60–61.
- [82] G. HORVAY & J. W. CAHN. Dendritic and spheroidal growth. *Acta Metall.* **9** (1961) 695–705.
- [83] G. F. BOLLING & W. A. TILLER. Growth from the melt. III. Dendritic growth. *J. App. Phys.* **32** (1961) 2587–2605.
- [84] R. W. HOPPER & D. R. UHLMANN. Temperature distributions during crystallization at a constant velocity. *J. Cryst. Growth* **19** (1973) 177–186.
- [85] I. ALVAREZ & A. R. COOPER, JNR. The effect of heat transfer on linear crystallization kinetics in one dimension. *J. Cryst. Growth* **33** (1976) 136–144.
- [86] L. W. HERRON & C. G. BERGERON. Measurement of melt–crystal interface temperature during crystallization in melts of binary borate glasses. *Phys. Chem. Glasses* **19** (1978) 89–94.
- [87] K. MATUSITA & M. TASHIRO. Rate of crystal growth in $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass. *Yogyo–Kyokai Shi* **81** (1973) 500–505.
- [88] E. A. RICHARDS & C. G. BERGERON. Changes in volume accompanying the transition from melt to crystal in binary borate melts. *Phys. Chem. Glasses.* **26** (1985) 177–181.
- [89] M. H. COHEN & D. TURNBULL. Molecular transport in liquids and glasses. *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 1164–1169.
- [90] H. VOGEL. Das temperature–abhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeitein. *Phys. Zeitschr.* **22** (1921) 645–646.
- [91] G. S. FULCHER. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Amer. Ceram. Soc.* **8** (1925) 339–355.
- [92] G. S. FULCHER. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. II. *J. Amer. Ceram. Soc.* **8** (1925) 789–794.
- [93] G. TAMMANN & W. HESSE. Die abhängigkeit der viskosität von der temperature bei unterkühlten flüssigkeitein. *Z. Anorg. Allge. Chemie* **193** (1926) 245–257.
- [94] D. TURNBULL & M. H. COHEN. Free–volume model of the amorphous phase: glass transition. *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 120–125.
- [95] M. L. WILLIAMS, R. F. LANDEL & J. D. FERRY. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass–forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 3701–3707.

- [96] A. K. DOOLITTLE. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space. *J. Appl. Phys.* **22** (1951) 1471–1475.
- [97] S. KUMAR. Viscosity and free volume of fused borates and silicates. *Phys. Chem. Glasses* **4** (1963) 106–111.
- [98] S. KUMAR. The flow units in glass. *Phys. Chem. Glasses* **6** (1965) 147–148.
- [99] H. YINNON & A. R. COOPER, JNR. Oxygen diffusion in multicomponent glass forming liquids. *Phys. Chem. Glasses* **21** (1980) 204–211.
- [100] A. K. VARSHNEYA & A. R. COOPER, JNR. Diffusion in the system $K_2O-SrO-SiO_2$: II, Cation self-diffusion coefficients. *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 220–223.
- [101] I. GUTZOW, TS. GRIGOROVA & S. TODOROVA. Kinetics of vitrification, glass relaxation and devitrification: a unified treatment. *J. Non-Cryst. Solids* **304** (2002) 4–18.
- [102] S. C. GLOTZER. Spatially heterogeneous dynamics in liquids: insights from simulation. *J. Non-Cryst. Solids* **274** (2000) 342–355.
- [103] K. BINDER. Computer simulations of undercooled fluids and the glass transition. *J. Non-Cryst. Solids* **274** (2000) 332–341.
- [104] LEICA M-SERIES STEREO-MICROSCOPES. Leica Microsystems (1998).
- [105] ZEISS NEOPHOT 30: Operating Instructions. Carl Zeiss Jena (1978).
- [106] KS 200 IMAGING SYSTEM RELEASE 3.0. Carl Zeiss Vision (1997).
- [107] Scanning Probe Microscopy Training Notebook version 3. Digital Instruments (2000).
- [108] E. D. ZANOTTO & R. BASSO. Cristalização Superficial em Vidros-Mecanismos. *Cerâmica* **32** (1986) 197.
- [109] E. D. ZANOTTO. Surface Crystallization Kinetics in Soda Lime Silica Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **129** (1991) 183–190.
- [110] R. MÜLLER. Surface Nucleation in Cordierite Glass. *J. Non-Cryst. Solids* **219** (1997) 110–118.
- [111] V. M. FOKIN, N. S. YURITSIN, V. N. FILIPOVICH & A. M. KALININA. Kinetics of μ -Cordierite Crystal Nucleation on Polished Cordierite Glass. *J. Non-Cryst. Solids* **219** (1997) 37–41.
- [112] C. RÜSSEL. Oriented Crystallization of Glass: A Review. *J. Non-Cryst. Solids* **219** (1997) 212–218.
- [113] R. DEHOFF & F. RHINES. Quantitative Microscopy. McGraw-Hill (1968).
- [114] A. F. PADILHA & F. AMBROZIO F^o. Técnicas de Análise Micro-Estrutural. Hemus (1985).
- [115] G. SAVARY. Introdução à Imagem em Ciência dos Materiais. Ed. do autor (1993).
- [116] R. SMITH. Microscopy & Photomicrography: A Working Manual. CRC (1990).
- [117] E. D. ZANOTTO. Surface nucleation in a diopside glass. *J. Non-Cryst. Solids* **130** (1991) 217–219.

- [118] R. HOWLAND & L. BENATAK. A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy. Park Scientific Instruments (1998).
- [119] D. B. WARREN. X Ray Diffraction. Dover Publications (1990).
- [120] G. HÖHNE, W. HEMMINGER & H.-J. FLAMMERSHEIM. Differential Scanning Calorimetry. Springer (1996).
- [121] V. A. SHNEIDMAN & D. R. UHLMANN. The fast cooling/heating rate effects in devitrification of glasses. II. Crystallization kinetics. *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 186–195.
- [122] V. M. FOKIN, E. D. ZANOTTO & J. W. P. SCHMELZER. Homogeneous nucleation versus glass transition temperature for silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **321** (2003) 52–65.
- [123] E. D. ZANOTTO & V. M. FOKIN. Recent studies of internal and surface nucleation in silicate glasses. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **361** (2003) 591–613.
- [124] J. DEUBENER. *Habilitationsschrift*. Homogene volumenkeimbildung in silicatschmelzen: theorie und experiment. Technischen Universität Berlin (2001) – em alemão.
- [125] J. DEUBENER. Compositional onset of homogeneous nucleation in (Li, Na) disilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **274** (2000) 195–201.
- [126] L. BARBIERI, C. LEONELLI, T. MANFREDINI, & C. SILIGARDI. Influence of viscosity on the crystallization of some anorthite diopside glass precursors. *J. Mater. Sci. Lett.* **12** (1993) 294–296.
- [127] D. CRANMER & D. R. UHLMANN. Viscosities in the system albite–anorthite. *J. Geophys. Res.* **86** (1981) 7951–7956.
- [128] I. AVRAMOV. Viscosity of glassforming melts. *J. Non-Cryst. Solids.* **238** (1998) 6–10.
- [129] I. AVRAMOV. Pressure dependence of viscosity of glassforming melts. *J. Non-Cryst. Solids.* **262** (2000) 258–263.
- [130] E. B. ARAUJO, J. A. EIRAS, E. F. DE ALMEIDA, J. A. C. DE PAIVA, A. S. B. SOMBRA. *J. Mat. Sc. Lett.* **17** (1998) 497–499.
- [131] J. O. M. BOCKRIS, J. D. MACKENZIE & J. A. KITCHENER. Viscous flow in silica and binary liquid silicates. *Trans. Faraday Soc.* **51** (1955) 1734–1748.
- [132] K. MIZOGUCHI, K. OKAMOTO & Y. SUGINOHARA. *J. Jpn Inst. Metals* **46** (1982) 1055–.
- [133] M. YAMANE, N. TAKIUCHI, Y. TASAKI & K. MIZOGUCHI. *J. Jpn Inst. Metals* **53** (1989) 1047–.
- [134]* M. TATSUMISAGO, T. MINAMI & M. TANAKA. *J. Ceram. Soc. Jpn* **93** (1985) 581.
- [135] K. MATUSITA AND M. TASHIRO. Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **11** (1973) p. 471–484.

- [136] I. JOSEPH. *PhD Thesis*. Nucleation and related phenomena in lithium disilicate glass. Alfred University (1985).
- [137]* T. IZUMITANI & Y. MORIYA. *J. Ceram. Assoc. Jpn* **70** (1962) p. 131–.
- [138] F. C. KRACEK. The binary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. *J. Phys. Chem.* **34** (1930) 2641–2650.
- [139] O. ASAYAMA, H. TAKEBE & K. MORINAGA. Critical cooling rates for the formation of glass for silicate melts. *Iron Steel Inst. Journ. Intern.* **33** (1993) 233–238.
- [140]* T. MORIYA. *J. Soc. Chem. Ind. Jpn.* **42** (1939) 746.
- [141] J. E. SHELBY. *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 5885–.
- [142] J. E. SHELBY. Viscosity and thermal expansion of alkali germanate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 436–439.
- [143]* S. V. NEMILOV. *Zh. Prikl. Khim.* **42** (1969) 55–62. S. V. Nemilov. Viscosity and structure of glasses in the $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ system. *Neorg. Mater.* **4** (1968) 952–956.
- [144] J. E. SHELBY. Thermal expansion of alkali borate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 225–227.
- [145]* M. COENEN. *Kolloid Z. Z. Polymere* **194** (1964) 136.
- [146]* M. DINULESCU. *Consilox VIII, Alba Iulia* **2** (2000) 246.
- [147]* D. EHRT, M. LEISTER, A. MATTHAI, C. RUSSEL & F. BREITBARTH. *Proc. 4th Intern. Conf. Fundamentals of Glass Science and Technology*. Sweden (1997) 204.
- [148]* E. EIPeltauer E. & G. JANGG. *Kolloid Z. Z. Polymere* **142** (1955) 77.
- [149]* K. S. EVSTROPIEV, L. L. GUTOROVA & G. P. KOMLEVA. *Steklo Keram.* **8** (1968) 16.
- [150] E. H. FONTANA & W. A. PLUMMER. Viscosity–temperature relation for glass. *J. Am. Ceram. Soc.* **62** (1979). 367–369.
- [151] H. GRUSSAUTE, L. MONTAGNE, G. PALAVIT & J.–L. BERNARD. Structural interpretation of the modification of soda–lime–silica glass properties by P_2O_5 . *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **73** (2000) 380–384.
- [152] K. HUNOLD & R. BRUCKNER. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **53** (1980) 149.
- [153]* G. P. KOMLEVA. *Neorg. Mater.* **7** (1971) 1285.
- [154] W. C. LACOURSE & H. J. STEVENS. Properties of silica glasses containing small amounts of B_2O_3 . in: *Borate Glasses – Materials Science Research* **12**. Eds. L. D. Pye, V. D. Frechette, N. J. Kreidl. Plenum Press (1978) 539–548.
- [155] S–K. LEE, M. TATSUMISAGO & T. MINAMI. Transformation–range viscosity and thermal–property of sodium–silicate glasses. *J. Ceram. Soc. Jpn* **101** (1993) 1018–102.
- [156]* A. A. LEONTJEVA. *Zh. Fiz. Khim.* **15** (1941) p. 134.
- [157] H. R. LILLIE. High–temperature viscosities of soda–silica glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **22** (1939) 367.
- [158] B. A. MARCHESCHI. The influence of phase separation on the mixed alkali effect in alkali silicate glasses. *MSc Dissertation*. Alfred (1985).

- [159] G. S. MEILING & D. R. UHLMANN. Crystallization and melting kinetics of sodium disilicate. *Phys. Chem. Glasses* **8** (1967) 62–68.
- [160] R. OTA, F. TSUCHIYA, K. KAWAMURA, SH. NAKANISHI & J. FUKUNAGA. High and medium range viscometers and their test with some alkali silicate–glasses. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99** (1991) 168–172.
- [161] R. OTA, T. WAKASUGI, W. KAWAMURA, B. TUCHIYA & J. FUKUNAGA. Glass–formation and crystallization in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. *J. Non-Cryst. Solids* **188** (1995) 136–146.
- [162] R. OTA & J. FUKUNAGA. Vitrification kinetics in the mixed alkali silicate system. *Proc. XVth Intern. Congr. on Glass* **1A** Leningrad (1989) 162.
- [163] E. PRESTON. The viscosity of the soda–silica glasses at high temperatures and its bearing on their constitution. *J. Soc. Glass Technol.* **22** (1938) 45–81.
- [164]* C. M. SCARFE, B. O. MYSEN & D. VIRGO. *Carnegie Inst. Washington Year Book* **78** (1979) 547.
- [165] U. E. SCHNAUS, J. SCHROEDER & J. W. HAUS. Subcritical viscosity anomaly in sodium silicate–glasses. *Phys. Lett. A* **57** (1976) 92–94.
- [166] Y. SHIRAISHI, L. GRANASY & Y. WASEDA. Viscosity of glassy $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. *J. Non-Cryst. Solids* **95–96** (1987) 1031–1038.
- [167]* Y. SHIRAISHI & H. OGAWA. *Bull. Res. Inst. Miner. Dress. Metall. Tohoku Univ.* **44** (1988) 8.
- [168]* T. P. SHVAIKO–SHVAIKOVSKAYA, O. V. MAZURIN & Z. S. BASHUN. *Neorg. Mater.* **7** (1971) 143.
- [169] M. M. SKORNYAKOV, A. Ya. KUZNETSOV & K. S. EVSTROPIEV. Viscosity of the system $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$ in the molten state. *Zh. Fiz. Khim.* **15** (1941) 116–124.
- [170]* V. G. SKRYABIN, I. A. NOVOKHATSKII & I. I. USATYUK. In: *Tezisy III Vses. Konf. po Stroeniyu i Svoistvam Metallicheskih i Shlakovykh Rasplavov* **3** (1978) 128.
- [171] S. SUMITA, T. MIMORI, K. MORINAGA & T. YANAGASE. *J. Jpn Inst. Metals* **44** (1980) 94.
- [172]* S. SUZUKI, T. KOBAYASHI, M. TAKAHASHI & M. IMAOKA. *Ann. Rep. Ceram. Eng. Res. Lab., Nagoya Inst. Technol.* **7** (1980) 15.
- [173]* S. SUZUKI, T. KOBAYASHI, M. TAKAHASHI & M. IMAOKA. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **89** (1981) 252.
- [174]* A. I. VASILIEV, A. A. LISENENKOV & G. A. RASHIN. In: *Tezisy IV Simp. po Elektricheskim Svoistvam i Stroeniyu Stekla*, Erevan (1977) 32.
- [175]* A. WINTER–KLEIN. In: *Stekloobraznoe Sostoyanie*, Moskva, Leningrad (1965) 45.
- [176] B. M. WRIGHT & J. E. SHELBY. Phase separation and the mixed alkali effect. *Phys. Chem. Glasses* **41** (2000) 192–198.

- [177] G. S. MEILING & D. R. UHLMANN. Crystallization kinetics of sodium disilicate. *J. Phys. Chem. Solids Suppl.* **1** (1967) 747–756.
- [178] L. C. HOFFMAN, T. A. KUPINSKI, R. L. THAKUR & W. A. WEYL. The low-viscosity temperature of glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **36** (1952) 196–216.
- [179] J. M. JEWELL & J. E. SHELBY. Effects of water-content on the properties of sodium aluminosilicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 878–883.
- [180] K.-D. KIM. Electrical conductivity in mixed-alkali aluminosilicate melts. *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 2422–2428.
- [181]* B. LOTTO. *Vetro e Silicati* **10** (1966) 5.
- [182]* E. Plumat. *Silic. Ind.* **21** (1956) 391.
- [183] A. F. ZAK & Yu. P. MANKO. *Nauchno-Issled. Tr. Inst. Steklyannogo Volokna* **3** (1952) 3.
- [184] G. SCHERER & D. R. UHLMANN. Crystallization kinetics of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$. *J. Cryst. Growth.* **29** (1975) 12–18.
- [185]* G. HEIDTKAMP & K. ENDELL. *Glastech. Ber.* **14** (1936) 89.
- [186]* O. G. IVANOV, N. I. TRETJAKOVA & O. V. MAZURIN. *Steklo Keram.* **7** (1969) 42.
- [187]* T. KOU, K. MIZOGUCHI & Y. SUGINOHARA. *J. Jpn Inst. Metals* **42** (1978) 775.
- [188] J. C. LAPP & J. E. SHELBY. The mixed alkali effect in sodium and potassium galliosilicate glasses .1. glass transformation temperatures. *J. Non-Cryst. Solids* **84** (1986) 463–467.
- [189]* O. V. MAZURIN, G. P. ROSKOVA & V. P. KLYUEV. *Disc. Faraday Soc.* **50** (1970) p. 191.
- [190] L. SHARTSIS, S. SPINNER & W. CAPPS. Density, expansivity and viscosity of molten alkali silicates. *J. Am. Ceram. Soc.* **35** (1952) 155–160.
- [191] N. W. TAYLOR & P. S. DEAR. Elastic and viscous properties of several soda-silica glasses in the annealing range of temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* **20** (1937) 296.
- [192]* T. D. ANDRYUKHINA, D. L. ORLOV, E. I. RAEVSKAYA, B. V. TARASOV, E. I. SANINA & I. L. TARASOVA. *Steklo Keram.* **12** (1978) 4.
- [193]* I. HAYASHI, K. MAEDA & K. MANNAMI. *Chem. Abstrs.* **125** (1996) 557.
- [194]* A. KOYAMA & N. YAMAMOTO. *Chem. Abstrs.* **128** (1998) 848.
- [195] OWENS-ILLINOIS GLASS COMPANY GEN. RES. LAB. Effect of substituting MgO for CaO on properties of typical soda-lime glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **27** (1944) 221–225.
- [196]* L. SASEK. *Silikaty* **16** (1972) 209.
- [197]* K. SUGIURA, A. KOYAMA & T. YOSHII. *Chem. Abstr.* **129** (1998) 946.
- [198] R. TERAJ & Y. OISHI. Self-diffusion of oxygen in soda-lime silicate glass. *Glastechn. Ber.* **50** (1977) 68–73.

- [199] R. MÜLLER. *PhD Thesis*. Untersuchungen zum einfluss der korngrösse auf die kristallisation von glaspüvern der zusammensetzung $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot x\text{TiO}_2$ ($x < 0.7$). Zentralinstitut für Anorganische Chemie. Berlin (1989) – *em alemão*.
- [200] S. REINSCH. *Dr. Ing. Thesis*. Oberflächenkeimbildung von silikatgläsern der stöchiometrie des cordierits und des diopsids. Technischen Universität Berlin (2001) – *em alemão*.
- [201] M. L. F. NASCIMENTO, E. B. FERREIRA & E. D. ZANOTTO. Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming silicate liquid. *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 8924.
- [202] S. KOZU & K. KANI. Viscosity measurements of the ternary system diopside–albite–anorthite at high temperatures. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **23** (1944) 377–378.
- [203] T. LICKO & V. DANEK. Viscosity and structure of melts in the system CaO–MgO–SiO₂. *Phys. Chem. Glasses* **27** (1986) 22–26.
- [204] D. W. MCCALL, D. C. DOUGLAS & D. R. FALCONE. Molecular motion in ortho-terphenyl. *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 3839–3843.
- [205]* D. R. NEUVILLE & P. RICHET. *Riv. Staz. Sper. Vetro* **21** (1990) 213.
- [206] A. SIPP, Y. BOTTINGA & P. RICHET. New high viscosity data for 3D network liquids and new correlations between old parameters. *J. Non-Cryst. Solids* **288** (2001) 166–174.
- [207] H. TANIGUCHI. Entropy dependence of viscosity and the glass-transition temperature of melts in the system diopside–anorthite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **109** (1992) 295–303.
- [208] V. P. KLYUEV, *comunicação pessoal* (2003).
- [209] M. CUKIERMAN & D. R. UHLMANN. Viscosity of liquid anorthite. *J. Geophys. Res.* **78** (1973) 4920–4923.
- [210]* K. KANI. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **23** (1944) 375.
- [211]* P. KOZAKEVITCH. *Rev. Metall.* **57** (1960) 149.
- [212]* R. S. MCCAFFERY, C. H. LORIG, I. N. GOFF, J. F. OESTERLE & O. O. FRITSCHÉ. *AIME, Techn. Publ.* **383** (1931).
- [213] C. M. SCARFE, D. J. CRONIN, J. T. WENZEL & D. A. KAUFFMAN. Viscosity temperature relationships at 1-atm in the system diopside anorthite. *Am. Mineral.* **68** (1983) 1083–1088.
- [214] G. URBAIN, Y. BOTTINGA & P. RICHET. Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46** (1982) 1061–1072.
- [215] J. BRIGGS & T. G. CARRUTHERS. DTA technique for determination of crystal-growth kinetics of some inorganic glasses. *Phys. Chem. Glasses* **17** (1976) 30–34.
- [216] P. RICHET & Y. BOTTINGA. Anorthite, andesine, wollastonite, diopside, cordierite and pyrope – thermodynamics of melting, glass transitions, and properties of the amorphous phases. *Earth Planetary Sci. Lett.* **67** (1984) 415–432.

- [217] A. A. CABRAL JNR. Nucleação, crescimento de cristais e cinética de vitrificação em vidros de silicatos que nucleiam homoganeamente. *Tese*. Universidade Federal de São Carlos (2000).
- [218] D. KONO. Ferrite sintered compact and electronic part comprising the same. USPTO Patent **6,165,379** (2000).
- [219] R. KEDING & C. RÜSSEL. Electrochemical nucleation for the preparation of oriented glass ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* **219** (1997) 136–141.
- [220]^{*} W. HUMMEL & J. ARNDT. *Contrib. Mineral. Petrol.* **90** (1985) 83.
- [221]^{*} J. W. GREIG & T. F. W. BARTH. *Am. J. Sci.* **35A** (1938) 93.
- [222]^{*} K. S. EVSTROPIEV. *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz.* **4** (1940) 616–626.
- [223]^{*} M. M. SKORNYAKOV. In: *Fiziko-khimicheskie svoistva troinnoi sistema Na₂O–PbO–SiO₂*. Moskva (1949) 39–69.
- [224]^{*} Yu. K. STARTSEV, V. P. KLYUEV & M. S. VOSTRIKOVA. *Fiz. Khim. Stekla* **4** (1978) 278–288.
- [225]^{*} K. MATUSITA, M. SATOU, T. KOMATSU, T. NAKAHARA & A. NITTA. Interface reaction between oxide glasses and Fe–Al–Si magnetic alloy. *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 6333–6339.
- [226] S. SAKKA & J. D. MACKENZIE. Relation between apparent glass transition temperature and liquidus temperature for inorganic glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **6** (1971) 145–162.
- [227] T. S. NEIMAN, H. YINNON & D. R. UHLMANN. Crystallization kinetics of lead metasilicate. *J. Non-Cryst. Solids* **48** (1983) 393–403.
- [228] A. ABOU-EL-AZM & H. A. EL-BATAL. Studies on the softening point of some borate and Cabal glasses, and glasses containing high proportions of lead oxide in relation to their structure. *Phys. Chem. Glasses* **10** (1969) 159–163.
- [229] K. KUBOTA, K. MASUDA, S. FUJINO & K. MORINAGA. Density, surface tension and viscosity of the molten PbO–B₂O₃–SiO₂ system. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **106** (1998) 909–913.
- [230]^{*} V. T. SLAVYANSKII. *Zh. Fiz. Khim.* **27** (1953) 1776.
- [231]^{*} H. ITO & T. YANAGASE. *Trans. Jpn Inst. Metals* **1** (1960) 115.
- [232]^{*} V. P. KLYUEV & A. V. BULAEVA. *Fizika i Khimiya Stekla* **9** (1983) 635.
- [233]^{*} T. MATSUSHITA. *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.* **71** (1974) 145.
- [234] R. A. RITA & C. G. BERGERON. Crystallization of Pb₂SiO₄. *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1976) 274–275.
- [235]^{*} G. URBAIN. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **21** (1984) 107.
- [236] J. GOTZ. Crystallization of glassy 2PbO.SiO₂ studied by DTA. *Phys. Chem. Glasses* **18** (1977) 32–35.
- [237]^{*} L. MERKER & H. WONDRATSCHEK. *Glastech. Ber.* **32** (1959) 54.

- [238]* A. K. SCHELLINGER & R. P. OLSEN. *J. Metals* **1** (1949) 984.
- [239] C. J. LEEDECKE & C. G. BERGERON. Viscous flow in binary borate glasses. In: *Borate Glasses Materials Science Research* **12**. Eds. L. D. Pye, V. D. Frechette & N. J. Kreidl. Plenum Press (1978) 413–426.
- [240] B. V. R. CHOWDARI & Z. RONG. Study of the fluorinated lithium borate glasses. *Solid State Ionics* **78** (1995) 133–142.
- [241] G. D. CHRYSOSIKOS, J. A. KAPOUTSIS, E. I. KAMITSOS, A. P. PATSIS & A. J. PAPPIN. Lithium sodium metaborate glasses – structural aspects and vitrification chemistry. *J. Non-Cryst. Solids* **167** (1994) 92–105.
- [242] D. FEIL & S. FELLER. The density of sodium borosilicate glasses related to atomic arrangements. *J. Non-Cryst. Solids* **119** (1990) 103–111.
- [243] T. HUBERT, G. MOSEL & K. WITKE. Structural elements in borovanadate glasses. *Glass Phys. & Chem.* **27** (2001) 114–120.
- [244] J. A. KAPOUTSIS, E. I. KAMITSOS, G. D. CHRYSOSIKOS, H. A. FELLER, N. LOWER, M. AFFATIGATO & S. A. FELLER. Synthesis and vibrational investigation of lithium magnesium metaborate glasses. *Phys. Chem. Glasses* **41** (2000) 321–324.
- [245]* O. Ya. MIROSHNICHENKO & AND L. M. KLIMASHEVSKII. In: *Khimiya i Tekhnologiya Vanadievyykh Soedinenii* (1974) 295.
- [246]* V. I. MUSIKHIN & V. N. KUDRYASHOV. *Tr. Inst. Metall. Sverdlovsk* **28** (1974) 91.
- [247]* R. OTA & SOGA. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **91** (1983) 265.
- [248] M. TATSUMISAGO, K. YONEDA, N. MACHIDA & T. MINAMI. Ionic-conductivity of rapidly quenched glasses with high-concentration of lithium ions. *J. Non-Cryst. Solids* **95–96** (1987) 857–864.
- [249] S. R. NAGEL, L. W. HERRON & C. G. BERGERON. Crystal growth of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *J. Am. Ceram. Soc.* **60** (1977) 172–173.
- [250] G. L. SMITH & M. C. WEINBERG. Crystal growth in lithium diborate glasses. In: *Nucleation and Crystallization in Glasses and Liquids*, Ed. M. C. Weinberg. The American Ceramic Society (1993) 141–149.
- [251] G. L. SMITH & M. C. WEINBERG. Experimental test of surface nucleated crystal growth model in lithium diborate glass. *Phys. Chem. Glasses* **35** (1994) 6–9.
- [252]* N. E. VOLKOVA & N. V. NEMILOV. *Fizika i Khimiya Stekla* **16** (1990) 207.
- [253]* A. B. KAPLUN & A. B. MESHALKIN. *Rasplavy* **5** (1998) 34.
- [254] K. MATUSITA, T. WATANABE, KAMIYA K. & S. SAKKA. Viscosities of single and mixed alkali borate glasses. *Phys. Chem. Glasses* **21** (1980) 78–84.
- [255]* S. SAKKA, K. KAMIYA, K. MATUSITA K. & T. OKAMURA. *Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ.* **1** (1976) 47.
- [256]* E. I. FRUMIN & S. B. YAKOBASHVILI. In: *Fizicheskaya Khimiya Poverkhnostnykh Yavlenii pri Vysokikh Temperaturakh*, Kiev (1971) 116.

- [257]* E. JENCKEL. *Z. Elektrochem.* **41** (1935) 211.
- [258]* E. JENCKEL & A. SCHWITTMANN. *Glastech. Ber.* **16** (1938) 163.
- [259] G. H. KAIURA & J. M. TOGURI. The viscosity and structure of sodium borate melts. *Phys. Chem. Glasses* **17** (1976) 62–69.
- [260] P.–C. LI, A. C. GHOSE & G.–J. SU. Viscosity of molten rubidium and caesium borates. *Phys. Chem. Glasses* **1** (1960) 202–203. P.–C. LI, A. C. GHOSE & G.–J. SU. Viscosity determination of boron oxide and binary borates. *J. Am. Ceram. Soc.* **45** (1962) 83–88.
- [261]* F. P. Oshchipkov & B. V. Rabinovich. In: *Soveshchanie po Vyazkosti Zhidkosti i Kolloidnykh Rastvorov*, Moskva **1** (1941) 353.
- [262]* R. OTA, W. KOTANI & J. FUKUNAGA. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **98** (1990) 1125.
- [263]* B. V. RABINOVICH. *Zh. Fiz. Khim.* **16** (1942) 23.
- [264]* L. SASEK, J. KOVANDOVA & M. DRAHONOVSKY. *Sb. Vys. Sk. Chem.*
- [265] L. SHARTSIS, W. CAPPS & S. SPINNER. Density and expansivity of alkali borates and density characteristics of some other binary glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **36** (1953) 35–43.
- [266]* V. G. SKRYABIN & I. A. NOVOKHATSKII. *Zh. Fiz. Khim.* **49** (1975) 2759.
- [267]* S. V. STOLYAR, V. P. KLYUEV & A. V. BULAEVA. *Fizika i Khimiya Stekla* **10** (1984) 447.
- [268] A. W. THOMPSON. *MSc Thesis*. Structure and Viscosity of Molten Borates and Phosphates. Washington, (1965).
- [269] M. VOLAROVICH. Investigation of the viscosity of the binary system $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – NaH_2PO_4 in the fused state. *J. Soc. Glass Technol.* **18** (1934) 201–208.
- [270] M. VOLAROVICH & D. M. TOLSTOI. The viscosity of the binary system $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – B_2O_3 and NaBO_2 – NaPO_3 in the fused state. *J. Soc. Glass Technol.* **18** (1934) 209–221.
- [271]* T. YAMATE & Y. KADOGAWA. *Rep. Asahi Glass Contr. Found. Ind. Technol.* **44** (1984) 15.
- [272] G. W. MOREY & H. E. MERWIN. Phase equilibrium relationships in the binary system, sodium oxide–boric oxide, with some measurements of the optical properties of the glasses. *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 2248–2254.
- [273] C. J. LEEDECKE & C. G. BERGERON. Crystallization of $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ in selected Na_2O – B_2O_3 melts. *Phys. Chem. Glasses* **18** (1977) 116–120.
- [274]* S. V. Nemilov. *Neorg. Mater.* **2** (1966) 349. S. V. NEMILOV & A. O. IVANOV. *Zh. Prikl. Khim.* **36** (1963) 2541.
- [275] J. E. SHELBY & L. K. DOWNIE. Properties and structure of sodium fluoroborate glasses. *Phys. Chem. Glasses* **30** (1989) 151–154.
- [276]* W. L. KONIJNENDIJK & J. M. STEVELS. *Verres Refr.* **30** (1976) 223.

- [277] C. M. KUPPINGER & J. E. SHELBY. Viscosity and thermal-expansion of mixed-alkali sodium-potassium borate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (1985) 463–467.
- [278] R. L. GREEN. X-ray diffraction and physical properties of potassium borate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **25** (1942) 83.
- [279]* A. G. BERGMAN & O. R. VARTBARONOV. *Zh. Neorg. Khim.* **2** (1957) 642.
- [280] G. D. CHRYSSIKOS, L. LIU, C. P. VARSAMIS & E. I. KAMITSOS. Dielectric and structural investigation of alkali triborate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **235–237** (1998) 761–765.
- [281]* K.-H. KARSCH. *Glastech. Ber.* **35** (1962) 234.
- [282] C. G. BERGERON. Crystal growth kinetics in binary borate glasses. *In: Borate Glasses Materials Science Research 12*. Eds. L. D. Pye, V. D. Frechette & N. J. Kreidl. Plenum Press (1978) 445–462.
- [283]* M. COENEN. *Glastech. Ber.* **50** (1977) 74.
- [284] W. BEIER & G. H. FRISCHAT. *Glastech. Ber.* **57** (1984) 71.
- [285] J. P. DE LUCA, R. J. EAGAN & C. G. BERGERON. Crystallization of $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ from its supercooled melt. *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) 322–326.
- [286]* T. EJIMA & M. KAMEDA. *J. Jpn. Inst. Metals* **31** (1967) 120.
- [287] V. P. KLYUEV & O. V. MAZURIN. Structural temperature coefficients of specific volume and viscosity of lead borate glass forming melts. *J. Non-Cryst. Solids* **38&39** (1980) 117–122.
- [288]* O. V. Mazurin & V. P. Klyuev. . *Fizika i Khimiya Stekla* **9** (1983) 600.
- [289] H. B. GEORGE, C. VIRA, C. STEHLE, J. MEYER, S. EVERS, D. HOGAN , S. FELLER & M. AFFATIGATO. A structural analysis of the physical properties of bismuth and lead based glasses. *Phys. Chem. Glasses* **40** (1999) 326–332.
- [290]* R. F. GELLER & E. N. BUNTING. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **18** (1937) 585.
- [291]* O. N. KANCHIEVA, N. V. KOMAROVA, S. V. NEMILOV & D. K. TAGANTSEV. *Fizika i Khimiya Stekla* **6** (1980) 408.
- [292]* Ch. KAPS & A. FELTZ. *Silikattechnik* **35** (1984) 310.
- [293]* M. V. STRELTSINA. *Thesis. Vzaimosvyaz Struktury i Nekotorykh Svoistv Likviruyushchikh Stekol*, Leningrad (1970) em russo.
- [294] A. HABECK, H. HESSENKEMPER & R. BRUCKNER. Influence of microheterogeneities on the mechanical-properties of high-viscous melts. *Glastech. Ber.* **63** (1990) 111–117.
- [295] K. A. JACKSON, *in*: R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull, Editors, *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, New York (1958).
- [296] N. P. LOWER, J. L. MCRAE, H. A. FELLER, A. R. BETZEN, S. KAPOOR, M. AFFATIGATO & S. A. FELLER. Physical properties of alkaline-earth and alkali borate glasses prepared over an extended range of compositions. *J. Non-Cryst. Solids* **293–295** (2001) 669–675.

- [297] S. R. NAGEL & C. G. BERGERON. Crystallization of SrB_4O_7 from its melt. *In: Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*. Eds. L. L. Hench & S. W. Freiman. The American Ceramic Soc. Columbus (1971) 183–190. S. R. NAGEL, R. J. EAGAN & C. G. BERGERON. Enthalpy of fusion of $\text{SrO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 227–228.
- [298] S. R. NAGE. *PhD Thesis*. Crystallization kinetics of Binary Borate Glass Melts. Illinois University (1973).
- [299] Y. OHTA, M. SHIMADA & M. KOIZUMI. Properties and structure of lithium borate and strontium borate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) 572–574.
- [300][†] N. V. BELOUSOVA, E. M. GILDEBRANDT, S. A. ISTOMIN & E. A. PASTUKHOV. *Rasplavy* **5** (1997) 7.
- [301] E. H. FONTANA & W. A. PLUMMER. A study of viscosity–temperature relationships in the GeO_2 and SiO_2 systems. *Phys. Chem. Glasses* **7** (1966) 139–146.
- [302][†] P. L. HIGBY & I. D. AGGARWAL. Properties of barium gallium germanate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **163** (1993) 303–308.
- [303] C. R. KURKJIAN & R. W. DOUGLAS. The viscosity of glasses in the system Na_2O – GeO_2 . *Phys. Chem. Glasses* **1** (1960) 19–25.
- [304] S.–K. LEE, M. TATSUMISAGO & T. MINAMI. Relation between local structure and fragility of sodium germinate glasses. *Phys. Chem. Glasses* **36** (1995) 225–227.
- [305] J. D. MACKENZIE. Structure of liquid germanium dioxide. *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 605–607.
- [306][†] A. MAYER & F. TROJER. *Glastech. Ber.* **54** (1981) 279.
- [307][†] S. V. NEMILOV. *Zh. Prikl. Khim.* **43** (1970) 2602.
- [308] J. P. DE NEUFVILLE, C. H. DRUMMOND & D. TURNBULL. The effect of excess Ge on the viscosity of GeO_2 . *Phys. Chem. Glasses* **11** (1970) 186–191.
- [309][†] S. M. REKHSOON. *In: Tezisy Dokladov VI Vses. Soveshch. po Stekloobraznomu Sostoyaniyu*, Leningrad (1975) 99.
- [310] J. E. SHELBY. Properties and structure of B_2O_3 – GeO_2 glasses. *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 5272–5277.
- [311][†] J. E. SHELBY. Properties and morphology of barium germanate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (1984) 557–560.
- [312][†] F. TROJER & D. GEYER. *Glastech. Ber.* **45** (1972) 545.
- [313][†] P. P. BUDNIKOV & S. G. TRESVYATSKII. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **99** (1954) 761.
- [314][†] R. G. GREBENSHCHIKOV, A. K. SHIRVINSKAYA, V. N. PARFENENKOV, V. I. SHITOVA & N. A. TOROPOV. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **174** (1967) 839.
- [315][†] E. E. SHALAMAIKO & I. I. KOZHINA. *Fizika i Khimiya Stekla* **15** (1989) 549.
- [316] W. T. LAUGHLIN & D. R. UHLMANN. Viscous flow in simple organic liquids. *J. Phys. Chem.* **76** (1972) 2317–2325.

- [317] M. CUKIERMAN, J. W. LANE & D. R. UHLMANN. High-temperature flow behavior of glass-forming liquids: a free volume interpretation. *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 3639–3644.
- [318] J. H. MAGILL & D. J. PLAZEK. Physical properties of aromatic hydrocarbons. II. Solidification behavior of 1,3,5-Tri- α -Naphthylbenzene. *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 3757–3769.
- [319] J. A. LAIRD & C. G. BERGERON. Chain-folding mechanism for growth of BaO-2B₂O₃ crystal in its melt. *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 482–485.
- [320] S. WEBB. Silicate melts: relaxation, rheology and the glass transition. *Rev. Geophys.* **35** (1997) 191–218.
- [321] D. PARCELL, *PhD Thesis*. The optimization of glass-ceramic heat treatment schedules. University of Florida (1993).
- [322]* M. ITO, T. SAKAINO & T. MORIYA. *Bull. Tokyo Inst. Technol.* **88** (1968) p. 127.
- [323] N. A. GHONEIM, H. A. EL-BATAL, A. A. AHMED & F. A. KHALIFA. Crystallization of lithium trisilicate glasses. *Trans. J. Brit. Cer. Soc.* **78** (1979) 15–22.
- [324]* T. OGURA, R. HAYAMI & M. KADOTA. *J. Ceram. Assoc. Jpn.* **76** (1968) 277.
- [325] W. HALLER. D. R. BLACKBURN & J. H. SIMMONS. Miscibility gaps in alkali-silicate binaries – data and thermodynamic interpretation. *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) p. 120–126.
- [326] W. D. SCOTT & J. A. PASK. Nucleation and Growth of Sodium Disilicate Crystals in Sodium Disilicate Glass. *J. Am. Ceram. Soc.* **44** (1961) 181–187.
- [327]* H. Wiehr. *Sprechsaal* **70** (1937) 146.
- [328] C.-Y. FANG & D. R. UHLMANN. The process of crystal melting. II. Melting kinetics of sodium disilicate. *J. Non-Cryst. Solids* **64** (1984) 225–228.
- [329]* A. I. IGNATJEV & S. V. NEMILOV. *Fizika i Khimiya Stekla* **14** (1988) 187.
- [330] L. C. KLEIN, C. A. HANDWERKER & D. R. UHLMANN. Nucleation kinetics of sodium disilicate. *J. Cryst. Growth* **42** (1977) 47–51.
- [331]* K. TAKAHASHI & T. SAKAINO. *Bull. Tokyo Inst. Technol.* **104** (1971) 1.
- [332]* M. A. MATVEEV. In: *Stekloobraznye Sistemy i Materialy*, Riga (1967) 33.
- [333]* A. A. LEONTJEVA. The linear speed of crystallization of potassium, sodium and lithium disilicates. *Acta Physicochim. URSS* **16** (1942) 97. A. A. LEONTJEVA. In: *Soveshchanie po Vyazkosti Zhidkosti i Kolloidnykh Rastvorov*, Moskva **3** (1945) 70.
- [334] F. C. KRACEK, N. L. BOWEN & G.W. MOREY. Equilibrium relations and factors influencing their determination in the system K₂SiO₃-SiO₂. *J. Phys. Chem.* **41** (1937) 1183–1193.
- [335] J. E. SHELBY. Thermal expansion of alkali silicate glasses. *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4489–4496.
- [336]* R. TERAJ & E. OKAWA. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **85** (1977) 294.

- [337] E. ZSCHIMMER. The velocity of crystallisation in soda–lime–silica glasses. *J. Soc. Glass. Tech.* **13** (1929) 76–84.
- [338] L. C. KLEIN & D. R. UHLMANN. Crystallization behavior of anorthite. *J. Geo. Res.* **79** (1974) 4869–4874.
- [339] D. CRANMER, R. SALOMAA, H. YINNON & D. R. UHLMANN. Barrier to crystal nucleation in anorthite. *J. Non–Cryst. Solids* **45** (1981) 127–136.
- [340] A. HISHINUMA. *MSc Dissertation*. Crystal nucleation in glass–forming liquids. Massachusetts Institute of Technology (1986).
- [341] R. J. KIRKPATRICK, G. R. ROBINSON, & J. F. HAYS. Kinetics of crystal–growth from silicate melts – anorthite and diopside. *J. Geo. Res.* **81** (1976) 5715–5720.
- [342] N. A. TOROPOV & G. V. TIGONEN. The influence of primary heat treatment on the crystallization of anorthite–wollastonite glasses containing chromic oxide. *Neorg. Mat.* **1** (1965) 2014–2019.
- [343] E. WITTMAN & E. D. ZANOTTO. Surface nucleation and growth in anorthite. *J. Non–Cryst. Solids* **271** (2000) 94–99.
- [344] H. C. PARK, S. H. LEE, B. K. RYU, M. M. SON, H. S. LEE & I. YASUI. Nucleation and crystallization kinetics of $\text{CaO–Al}_2\text{O}_3\text{–}2\text{SiO}_2$ in powdered anorthite glass. *J. Mat. Science* **31** (1996) 4249–4253.
- [345] M. SCHNEIDER. Wo. RICHTER, R. KEDING & C. RUSSEL. XPS investigations on coordination and valency of Ti in fresnoite glasses and glass ceramics. *J. Non–Cryst. Solids* **226** (1998) 273–280.
- [346] R. KEDING & C. RÜSSEL. Oriented glass–ceramics containing fresnoite prepared by electrochemical nucleation of a $\text{BaO–TiO}_2\text{–SiO}_2\text{–B}_2\text{O}_3$ melt. *J. Non–Cryst. Solids* **278** (2000) 7–12.
- [347] R. KEDING. *Comunicação privada* (2002).
- [348] S. J. KIM, J. E. KIM & Y. S. YANG. Isothermal in situ observation of crystal growth in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glass. *Sol. State Comm.* **122** (2002) 135–138.
- [349] S. R. NAGEL & C. G. BERGERON. Crystallization of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ from its melt. *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 129–132.
- [350] G. S. SMITH & G. E. RINDONE. High–temperature energy relations in the alkali borates: binary alkali borate compounds and their glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **44** (1961) 72–78.
- [351] J. KROGH–MOE. Structural interpretation of melting point depression in the sodium borate system. *Phys. Chem. Glasses* **3** (1962) 101–110.
- [352] J. KROGH–MOE. Interpretation of infrared spectra of boron oxide and alkali borate glasses. *Phys. Chem. Glasses* **6** (1965) 46–54.
- [353] C. J. LEEDECKE & C. G. BERGERON. The growth of $\text{K}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ in its stoichiometric melt. *J. Cryst. Growth* **32** (1976) 327–331.

- [354] A. J. MARLOR, C. G. BERGERON & H. S. A. KUMAR. X ray diffraction data and enthalpy of fusion for $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$. *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 233–233.
- [355] A. J. MARLOR, H. S. A. KUMAR & C. G. BERGERON. Crystallization of caesium hexaborate from its undercooled melt. *Phys. Chem. Glasses* **16** (1975) 108–111.
- [356] D. R. STEWART & G. E. RINDONE. High temperature energy relations in borates: alkaline–earth and lead borate compounds and their glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **46** (1963) 593–596.
- [357] R. J. EAGAN, J. P. DE LUCA & C. G. BERGERON. Crystal growth in the system $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 214–219.
- [358] J. M. RICKER, C. G. BERGERON & R. J. EAGAN. Enthalpy of fusion of $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1968) 410–410.
- [359] R. J. EAGAN & C. G. BERGERON. Effect of melt composition on the crystal growth kinetics of PbB_4O_7 . In: *Advances in Nucleation & Crystallization in Glasses*. Eds. L. L. Hench & S. W. Freiman The American Ceramic Society (1971) 191–201.
- [360] P. J. VERGANO & D. R. UHLMANN. Crystallization of germanium oxide. In: *Reactivity of solids*. Eds. J. W. Mitchell, R. C. DeVries, R. W. Roberts & P. Cannon. Wiley–Interscience (1969) 713–722.
- [361] P. J. VERGANO & D. R. UHLMANN. Crystallization kinetics of germanium dioxide: the effect of stoichiometry on kinetics. *Phys. Chem. Glasses* **11** (1970) 30–38.
- [362] P. J. VERGANO & D. R. UHLMANN. Melting kinetics of germanium dioxide. *Phys. Chem. Glasses* **11** (1970) 39–45.
- [363] G. SCHERER, D. R. UHLMANN, C. E. MILLER & K. A. JACKSON. Crystallization behavior of high purity *o*-Terphenyl. *J. Cryst. Growth.* **23** (1974) 323–330.
- [364] R. J. GREET. Solidification kinetics of 1:2 diphenylbenzene. *J. Cryst. Growth* **1** (1967) 195–203.
- [365] G. SCHERER & D. R. UHLMANN. Crystallization behavior of α -Phenyl *o*-Cresol. *J. Cryst. Growth.* **15** (1972) 1–10.
- [366] J. H. MAGILL & D. J. PLAZEK. Crystallization kinetics of 1,3,5-Tri- α -Naphthylbenzene. *Nature* **209** (1966) 70–71.
- [367] E. D. ZANOTTO. Isothermal and adiabatic nucleation in glass. *J. Non-Cryst. Solids* **89** (1987) 361–370.
- [368] E. G. ROWLANDS & P. F. JAMES. Analysis of steady state crystal nucleation rates. Part 2. Further comparison between theory and experiment for lithium disilicate glass. *Phys. Chem. Glasses* **20** (1979) 9–14.
- [369]* G. F. NEILSON & M. C. WEINBERG. *J. Non-Cryst. Solids* **34** (1979) 137.
- [370] M. C. WEINBERG & E. D. ZANOTTO. Re-examination of temperature dependence of the classical nucleation rate: homogeneous crystal nucleation in glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **108** (1989) 99–108.

- [371] M. C. WEINBERG. Crystal growth and interfacial transport in classical nucleation theory. *Phys. Chem. Glasses* **31** (1990) 44–45.
- [372] M. C. WEINBERG, W. H. POISL & L. GRÁNÁSY. Crystal growth and classical nucleation theory. *C. R. Chimie* **5** (2002) 765–771.
- [373] K. F. KELTON & M. C. WEINBERG. Calculation of macroscopic growth rates from nucleation data. *J. Non-Cryst. Solids* **180** (1994) 17–24.
- [374] L. GRÁNÁSY & P. F. JAMES. Nucleation and growth in cluster dynamics: A quantitative test of the classical kinetic approach. *J. Chem. Physics* **113** (2000) 9810–9821.
- [375] L. GRÁNÁSY, T. PUSZTAI & P. F. JAMES. A critical assessment of the classical kinetic approach to nucleation and growth. *Phys. Chem. Glasses* **43C** (2002) 39–50.
- [376] R. BECKER & W. DORING. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigen dämpfen. *Ann. Phys.* **24** (1935) 719–751.
- [377]* Ya. B. ZELDOVICH. *Acta Physicochim. URSS* **18** (1943) 1.
- [378] D. TURNBULL & J. C. FISHER. Rate of nucleation in condensed systems. *J. Chem. Physics* **17** (1949) 71–73.
- [379] D. R. MACFARLANE, R. K. KADIYALA & C. A. ANGELL. Homogeneous nucleation and growth of ice from solutions. TTT curves, the nucleation rate, and the stable glass criterion. *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 3921–3927
- [380] L. H. SEELEY & G. T. SEIDLER. Two-dimensional nucleation of ice from supercooled water. *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 055702–1–4.
- [381]* L. FARKAS. *Z. Phys. Chem.* **125** (1927) 236.
- [382]* P. F. JAMES & E. G. ROWLANDS. Phase Transformations **2**. *Institute of Metallurgists*, London (1979) 27.
- [383] C. R. J. GONZALEZ-OLIVER & P. F. JAMES. Crystal nucleation and growth in soda-lime-silica glasses close to the $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ (NC_2S_3) composition. Crystal nucleation kinetics in the stoichiometric NC_2S_3 composition. *Thermo. Acta* **280/281** (1996) 223–236.
- [384] A. H. RAMSDEN & P. F. JAMES. The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ glasses. *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 1406.
- [385] E. G. ROWLANDS & P. F. JAMES. Nucleation and crystal growth in the lithia–baria–silica system. *Proc. XIXth Intern. Congr. on Glass* **2** (2001) 68–69.
- [386]* V. N. FILIPOVICH & A. M. KALININA. *Neorg. Mat.* **7** (1971) 1844.
- [387] H. A. SCHAEFFER. Diffusion-controlled processes in glass forming melts. *J. Non-Cryst. Solids* **67** (1984) 19–33.
- [388] M. L. F. NASCIMENTO. Condutividade elétrica de vidros de boratos silicatos e sílico-sulfatos de íons alcalinos. Dissertação de Mestrado. IFUSP (2000).

- [389] W. BEIER, M. BRAEDT & G. H. FRISCHAT. Reactions between vitreous silica and sodium silicate glass melts under weightless conditions. *Phys. Chem. Glasses* **24** (1983) 1–4. W. BEIER & G. H. FRISCHAT. *Glastech. Ber.* **57** (1984) 71.
- [390]* H. SCHOLZE & H.–O. MULFINGER. *Glastech. Ber.* **32** (1959) 381.
- [391] J. R. JOHNSON, R. H. BRISTOW & H. H. BLAU. Diffusion of ions in some simple glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **34** (1951) 165–172.
- [392] G. von der GÖNNA & C. RÜSSEL. Diffusivity of various polyvalent elements in a $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass melt. *J. Non–Cryst. Solids* **261** (2000) 204–210.
- [393] P. WINCHELL. Diffusion of ^{24}Na , ^{124}Sb and ^{13}Cs in melts from the albite–sodium disilicate system. *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971) 63–64.
- [394] J. HLAVAC & H. NADEMLYNSKA. Dissolution of spherical silica particles in molten sodium disilicate. *Glass Tech.* **10** (1969) 54–58.
- [395] K. SCHWERDTFEGGER. Dissolution of solid oxides in oxide melts. the rate of dissolution of solid silica in $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$ and $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$ melts. *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 2131–2137.
- [396]* M. TRUHLAROVA & O. VEPREK. *Glastech. Ber.* **40** (1967) 257.
- [397] J. HORBACH, W. KOB & K. BINDER. Structural and dynamical properties of sodium silicate melts: an investigation by molecular dynamics computer simulation. *Chem. Geo.* **174** (2001) 87–101.
- [398] B. T. POE, P. F. MCMILLAN, D. C. RUBIE, S. CHAKRABORTY, J. YARGER & J. DIEFENBACHER. Silicon and Oxygen Self–Diffusivities in Silicate Liquids Measured to 15 Gigapascals and 2800 Kelvin. *Science* **276** (1997) 1245–1248.
- [399] H. J. BARKLAGE–HILGEFORT & G. H. FRISCHAT. Reactions between SiO_2 and $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass melts. *Phys. Chem. Glasses* **21** (1980) 212–215.
- [400]* S. GARBE. *Glastech. Ber.* **34** (1961) 413.
- [401]* H. WAKABAYASHI & R. TERAJ. *J. Ceram. Soc. Jpn* **92** (1984) 470.
- [402] H. WAKABAYASHI. Self–diffusion coefficients of calcium in molten soda–lime–silica glass. *J. Non–Cryst. Solids* **24** (1977) 427–429.
- [403] E. W. SUCOV & R. R. GORMAN. Interdiffusion of calcium in soda–lime–silica glass at 880°C to 1308°C. *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 426–429.
- [404] W. D. KINGERY & J. A. LECRON. Oxygen mobility in two silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* **1** (1960) 87–89.
- [405]* M. TRUHLAROVA & O. VEPREK. *Glastech. Ber.* **42** (1969) 9.
- [406] A. C. S. SABIONI, E. D. ZANOTTO, F. MILLOT & H. L. TULLER. Oxygen self–diffusion in a cordierite glass. *J. Non–Cryst. Solids* **242** (1998) 177–182.
- [407] N. DIAZ–MORA, E. D. ZANOTTO & V. M. FOKIN. Crystal growth and viscous flow in cordierite and other glasses. *Phys. Chem. Glasses* **39** (1998) 91–97.

- [408]⁺ B. J. GILLETI, M. P. SEMET & R. A. YUND. Oxygen self-diffusion measured in silicates using an ion microprobe. *Trans. Amer. Geophys. Union* **57** (1976) 350–350.
- [409]⁺ K. MUEHLENBACHS & I. KUSHIRO. *Carnegie Inst. Wash. Yearb.* **73** (1974) 232–236.
- [410] R. LINDNER, W. HASSENTEUFUEL & Y. KOTERA. Diffusion radioaktiven belies in bleimetasilikatglas. *Z. Phys. Chem. N. F.* **23** (1960) 408–414.
- [411] H. A. SCHAEFFER. *Habilitationschrift*. Sauerstoff- und siliciumdiffusion in silicatischen gläsern. Technischen Fakultät der Fiedrich–Alexander–Universität, 1980 (em alemão). H. SCHAEFFER. Oxygen and silicon diffusion-controlled processes in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids* **38 & 39** (1980) 545–550.
- [412] H. A. SCHAEFFER. The application of silicon-30 in self-diffusion investigations. *Physica Statu Solidi a* **22** (1974) 281–291.
- [413] H. A. SCHAEFFER & H. J. OEL. *Glastech. Ber.* **42** (1969) 493–498.
- [414]⁺ B. LANGANKE & H. SCHMALZRIED. Ionic transport in PbO–SiO₂–melts .1. tracer-diffusion and chemical interdiffusion. *Ber. Bun.–ges.–phys. chem. Chem. Phys.* **83** (1979) 59–64.
- [415] R. LINDNER. Selbstdiffusion in Bleisilikaten. *Acta Chem. Scand.* **5** (1954) 735–750.
- [416]⁺ P. I. BULER, T. A. LISINA & G. A. TOPORISHCHEV. *Fizika i Khimiya Stekla* **8** (1982) 478.
- [417]⁺ K. K. EVSTROPIEV, O. V. MAZURIN & V. S. MOLCHANOV. *Zh. Vses. Khim. Obshch. im. Mendeleeva* **6** (1961) 114.
- [418] J. P. DE LUCA & C. G. BERGERON. Diffusion of lead in a lead borate glass. *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) 629–630.
- [419] J. P. DE LUCA & BERGERON. Structural interpretations of dielectric measurements in a lead borate melt. *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1951) 191–195.
- [420] M. SCHURMAN & M. TOMOZAWA. Equilibrium oxygen vacancy concentrations and oxidant diffusion in germania, silica and germania–silica glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **202** (1996) 93–106.
- [421] M. LOHFINK & H. SILLESCU. Tracer diffusion in polymer and organic liquids close to the glass transition. *AIP Conf. Proc.* **256** (1992) 30–39.
- [422] W. SMITH, G. N. GREAVES & M. J. GILLAN. The structure and dynamics of sodium disilicate glass by molecular dynamics simulation. *J. Non-Cryst. Solids* **192&193** (1995) 267–271.
- [423] W. SMITH, G. N. GREAVES & M. J. GILLAN. Computer simulation of sodium disilicate glass. *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 3091–3097.
- [424] R. J. EAGAN & C. G. BERGERON. Effect of water and impurities on the crystal growth rate of lead tetraborate from its melt. *In: Advances in Nucleation & Crystallization in Glasses*. Eds. L. L. Hench & S. W. Freiman The American Ceramic Society (1971) 202–209.

- [425] E. V. SHKOLNIKOV. Kinetics of crystal growth in $M_2O \cdot 2SiO_2$ glasses. *Fiz. Khim. Stekla* **6** (1980) 153–163.
- [426] I. GUTZOW. *Comunicação privada* (2000)
- [427] E. D. ZANOTTO. *Comunicação pessoal* (2000–2004).
- [428] P–G. de GENNES & J. BADOZ. Os objetos frágeis. Editora da Unicamp (1997).
- [429] C. A. ANGELL, C. T. MOYNIHAN & M. HEMMATI. ‘Strong’ and ‘superstrong’ liquids, and an approach to the perfect glass state via phase transition. *J. Non–Cryst. Solids* **274** (2000) 319–331.

APÊNDICE A

(Submetido para publicação no *Acta Materialia*)

Mechanisms and dynamics of crystal growth, viscous flow and self-diffusion in silica glass

Marcio Luis Ferreira Nascimento*, Edgar Dutra Zanotto
*Vitreous Materials Laboratory, Department of Materials Engineering
Federal University of São Carlos, 13.565-905, São Carlos-SP, Brazil*
www.lamav.ufscar.br

*corresponding author, e-mail: pmlfn@iris.ufscar.br

Abstract

We collected and analyzed literature data on crystal growth rate and viscosity in the temperature range between $1.2 T_g$ (glass transition temperature) and the melting point of silica. We found that the *normal growth* model describes quite well the experimental growth rate data in this wide undercooling range. We then calculated effective diffusion coefficients from crystal growth rates, D_u , and from viscosity, D_η (through the *Eyring* equation), and compared these two independent diffusivities with measured self-diffusion coefficients of silicon and oxygen. The results show that silicon controls the diffusion dynamics involved in crystal growth and viscous flow. This study not only unveils the transport mechanism in this glass, but also validates the use of viscosity to account for the transport term of the crystal growth expression in a wide range of undercoolings.

Keywords: crystal growth; crystallization; diffusion; non-metallic glasses

1. Introduction

On cooling any liquid from the equilibrium temperature, spontaneous crystallization frequently impairs glass formation. On the other hand, controlled crystallization of certain glasses may lead to unusual glass-ceramics having a plethora of interesting properties and applications. However, key questions regarding nucleation and crystal growth kinetics in glasses are still open. For instance; which ions or “molecular units” move collectively above T_g and control these important phenomena? Is the (often used) viscosity coefficient capable of describing molecular transport at the crystal/liquid interface?

Recent research on crystal growth and diffusion kinetics in diopside glass [1] demonstrated that: *i) screw dislocation* mediated growth is the operative mechanism in a wide range of undercoolings from T_m to $1.1 T_g$; *ii) at low undercoolings*, where diffusion data of Si and O are available, the diffusion coefficients calculated from crystal growth kinetics and from viscosity agree with direct measurements of Si and O

mobility. Therefore, these two ions move together and control the transport mechanism involved in crystal growth and viscous flow. That work constituted a significant step in the knowledge of transport processes controlling crystal growth in glasses, which had been poorly documented. It not only unveiled the diffusion mechanism in undercooled liquid diopside, but also validated the use of viscosity to account for the kinetic term of the crystal growth expression from T_m to $1.1 T_g$. However, diffusion data of Si and O were only available at low undercoolings and thus these important results should be generalized (or not) by additional studies with other glass forming systems for which silicon and oxygen diffusivities are available in a wider range of undercoolings.

In the present article we perform a detailed analysis of crystal growth kinetics, viscous flow and self-diffusion of Si and O in another system, that is silica, in a wide range of undercoolings, from T_m to $\sim 1.2 T_g$, to discover which of these ions move collectively above T_g and control these important kinetic phenomena.

Silica (SiO_2) is an important mineral from the geological standpoint and is also the most important glass former. In addition, high-silica glasses, having $> 99.9\%$ SiO_2 , best known as quartz glass or vitreous silica, have a plethora of important commercial applications, such as laboratory glassware, telescopic mirrors, optical filters and fibers. In the silica glass industry it is generally accepted to divide the whole spectrum of commercial transparent silica glasses into four types, depending on the production method, content and type of impurities, named types I, II, III and IV. In a forthcoming paper we revisit the crystal growth and viscosity behavior of these four types of silica glasses [2].

The crystal growth rates and viscosities of silica glass are *extremely* dependent on the impurity level, much more than in multi-component silicate glasses. Thus, for the present study, it is important to compare crystal growth, viscosity and self-diffusion data for similar glasses. Several authors have determined crystal growth rates and viscosity at several undercoolings of several silica glasses having different impurity contents [2], but none of these previous studies analyzed crystal growth kinetics in a wide range of temperatures, from T_m to $1.2T_g$. In addition, to the best of our knowledge, crystallization rates and melting of cristobalite – including the region of maximum growth rate – were only obtained by Wagstaff [3, 4]. He used a type I glass, with the following impurities (in ppm): Al_2O_3 (137), Fe_2O_3 (5), TiO_2 (3), CaO (8), MgO (4), K_2O (2), Na_2O (27), Li_2O (0.7). Another reason for us to choose Wagstaff's data was because, among all the available data for silica glass type I, his glass presents the smallest crystal growth rates; hence it must have less impurities. We then combine these crystal growth data with the highest viscosity among all type I glasses (that thus have less impurities). Silica glass is a good model system for the type of study proposed here because, in addition to viscosity and crystal growth rate data, the corresponding thermodynamic data, such as melting point and Gibbs free energy of crystallization (ΔG), which substantially helps with the analysis, are available. A final and most important motivating factor is that (hard to measure) *self-diffusion* coefficients of oxygen (D_{O}) and particularly silicon (D_{Si}), the slowest diffusing species in silicate glasses, are also available in wide temperature intervals.

In this paper we use the same strategy proposed and tested in Ref. [1] for diopside to infer which ion(s) control the crystal growth kinetics in undercooled liquid silica by comparing the effective diffusion coefficient determined in three distinct ways, *i.e.*, calculated from crystal growth data, D_u , estimated through viscosity data, D_η (via the Eyring relation), and directly measured self-diffusion coefficients of silicon and oxygen. To the best of our knowledge, this is the first time the transport mechanism that controls crystal growth kinetics and viscous flow in undercooled liquid silica are analyzed in detail in wide undercoolings (380°C), using independent, reliable experimental data on the thermodynamic driving force, viscosity, diffusion coefficients and crystal growth rates.

2. Analysis of crystal growth kinetics

Three phenomenological models are normally employed to describe interface controlled crystal growth processes in inorganic glasses: *normal* growth, *screw dislocation* growth and *2D surface nucleated* growth. According to Jackson's treatment of the interface, materials with low melting entropy ($\Delta S_m < 2R$, where R is the gas constant), such as silica ($\Delta S_m \cong 0.46R$), are expected to exhibit crystal growth kinetics of the form predicted by the *normal growth* model [5, 6]. Thus, in principle, the low melting entropy of silica ($\Delta S_m < 4R$) excludes the *screw dislocation* and the *2D surface nucleated* growth models. However, to be on the safe side, we first tested all these growth models.

According to the *normal* growth model, the surface is atomically rough and the degree of roughness is independent on the temperature. The corresponding temperature-dependent growth rate u may be expressed by [5, 6]:

$$u = f \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right] \quad (1)$$

where D_u is an effective diffusion coefficient (m^2/s) of the (unknown) molecular species that control atomic or molecular attachment at the liquid/crystal interface; λ is the (unknown) diameter of the diffusing building molecules (m), which is equivalent to the jump distance, the crystal lattice parameter or the unit distance advanced by the interface; ΔG is the free energy change upon crystallization (J/mol); R is the gas constant (J/mol·K); T is the absolute temperature (K); and $f \cong 1$ is the fraction of preferred growth sites at the interface. In general, one uses ΔG calculated by the Turnbull's ($\Delta G = \Delta H_m \Delta T / T_m$) or Hoffman's ($\Delta G = \Delta H_m \Delta T T / T_m^2$) approximations ($\Delta T = T_m - T$ is the undercooling) [5, 6]. The melting enthalpy ΔH_m of silica is approximately 7.679 kJ/mol [3, 4].

In the *screw dislocation* model, the surface is considered smooth, albeit imperfect on atomic scale, and growth takes place at step sites provided by screw dislocations, considering $f \cong \Delta T / 2\pi T_m$ (see Eq. (1)).

The remaining mechanism, the *2D surface nucleated* growth model considers the surface atomically smooth and defect free. In this model, growth occurs by the

formation of 2-dimensional nuclei on the top of primary crystals, which grow laterally [5,6]. The surface nucleation model is given by Eqs. (2a)-(2c):

$$u = C \frac{D_u}{\lambda^2} \exp\left(-\frac{B}{T\Delta G}\right) \quad (2a)$$

$$B = \frac{\pi\lambda V_m \sigma^2}{3k_B} \quad (2b)$$

$$C = \frac{\sqrt[3]{\pi N_s \lambda^5 / 3}}{\Gamma(4/3)} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right] \quad (2c)$$

where V_m is the molar volume (m^3/mol), k_B is the Boltzmann constant, σ is the surface energy (J/m^2), N_s is the number of growth sites per unit area (m^{-2}), and Γ is the gamma function.

Crystallization is an exothermic process and knowledge of the crystal/liquid interface temperature is essential for analyzing crystal growth kinetics. Based on direct measurements for several glasses, Herron and Bergeron [7] suggested and successfully tested empirical equations to estimate the liquid-crystal interface temperature for temperatures near the maximum crystal growth rate (u_{\max}) and relatively far from it ($u < 0.67u_{\max}$). Such expressions for interface temperature corrections are presented in Tab. 1. For silica, these temperature corrections are only about 0.1°C for the maximum growth rate, because of the low growth rates and melting enthalpy. This correction was thus irrelevant for this particular glass.

Glass transition temperature	T_g (K)	1394 (estimated from the viscosity curve of Ref. ¹²)
Melting temperature	T_m (K)	≈ 2007 (experimental temperature where cristobalite crystals dissolve) [3, 4]
Viscosity	η (Pa·s), T (K)	$\log \eta = -6.9153 + 26361.86/T$ (from Hofmaier and Urbain [12])
Molar enthalpy of melting	ΔH_m (kJ/mol)	7.679
Molar volume	V_m (m^3/mol)	2.72×10^{-5}
Maximum experimental growth rate	u_{\max} (m/s)	2×10^{-9}
Temperature of u_{\max}	T_{\max} (K)	1950
Correction of interface temperature	ΔT_i (K), u (cm/s) and ΔH_m (cal/mol)	$\Delta T_i = 9.67(u\Delta H_m)^{0.556}$ for $u < 0.67u_{\max}$
		$\Delta T_i = 17.12(u_{\max}\Delta H_m)^{0.486}$ near u_{\max}

Tab. 1. Physical parameters and equations used in this paper.

The effective diffusivity can be estimated via the Eyring expression, Eq. (3), assuming that the molecular motion required for interfacial rearrangements controlling crystal growth is similar to that controlling viscous flow in the bulk liquid, D_η :

$$D_\eta = \frac{k_B T}{\lambda \eta} \quad (3)$$

where η is the shear viscosity, λ is the (unknown) diameter of the (unknown) diffusing molecules, which has the order of a few angstroms.

A recent study [8, 9] demonstrates that below the glass transition temperature, T_g , atomic motion through a metallic glass involves single-atom hopping, whereas motion above T_g is more collective. Other authors [10] previously observed such substantial change in diffusion mechanism for organic and Lennard-Jones liquids, but occurring at higher temperatures, *i.e.* at about 1.2 - $1.3T_g$, and this temperature has been denominated *decoupling* temperature, T_d . Similar change in diffusion mechanism at some $T_d > T_g$ is also suggested to occur for undercooled oxide liquids, but has not been firmly proved yet. It has thus been a matter of discussion if the Eyring equation can be used for calculations of crystal growth kinetics at deep undercoolings, below $T_d \sim 1.2T_g$, where it has been suggested that these equations fail [10, 11]. However, the Eyring equation (Eq. (3)) is considered to be valid at temperatures greater than T_d , which includes the range of interest in this paper.

From the above discussion, to test the governing mechanism of crystal growth, one must know the glass viscosity, $\eta(T)$, the free energy change due to crystallization, $\Delta G(T)$, and the crystal growth rates, $u(T)$. Once the crystal growth mechanism is confirmed, one can calculate and compare two distinct diffusion coefficients, obtained from crystal growth rates, viscosity with directly measured self-diffusion coefficients.

3. Results and Discussion

3.1 Growth mechanism and the jump distance

A collection of viscosity and crystal growth rates from different authors, using several silica type I glasses, with distinct impurity contents, were analyzed elsewhere [2]. Arrhenius plots describe all viscosity data in wide temperature ranges. Most of the viscosity data agrees with the data of Hofmaier and Urbain [12], and the resulting equation is listed in Tab. 1. This equation is thus used throughout this paper.

Fig. 1 shows the crystal growth rate data of Wagstaff for a type I silica glass [3, 4]. His data span a range of about two orders of magnitude in a wide range of undercoolings, from $1.17 T_g$ to T_m . As shown in Ref. [2], there is a large scatter of the crystal growth rates and viscosity for silica glasses indicating that, especially for this glass, u and η are *very* sensitive to the fabrication method and impurity content. This is because pure silica has a fully polymerized network (Q^4 in NMR notation) and the addition of impurities breaks down the network producing a distribution of Q^n ($n = 1, 2, 3, 4$) types that strongly affects transport phenomena such as those focused here. Please consult Ref. [2] for more details.

For stoichiometric (polymorphic) crystallization, as in the present case, short-range molecular diffusion through the crystal/melt interface is expected to govern crystal growth. However, in most theoretical analyses of crystal growth kinetics in undercooled liquids, it is assumed that this type of molecular transport is determined by an effective diffusion coefficient in the liquid, which is related to viscosity by the Eyring equation (Eq. (3)). With this assumption, to analyze growth rate data one can thus insert Eq. (3) in Eq. (1), assuming $D_u = D_\eta$, and use the independent experimental values of $\eta(T)$ and $\Delta G(T)$ calculated by the Turnbull equation. However, the true size (and nature) of the diffusing atoms or “building molecules” in Eqs. (1) and (3), λ , remains unknown. One can thus leave λ as an adjustable parameter and fit Eq. (1) to the growth rate data.

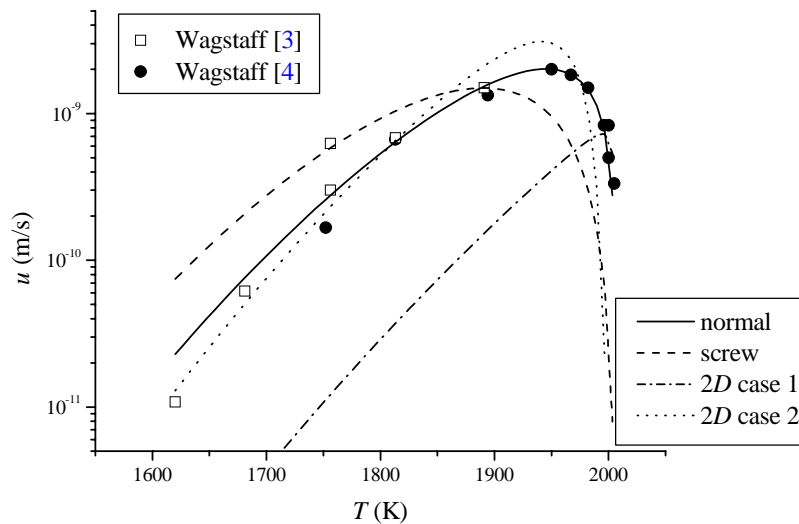


Fig. 1. Fitted curve (solid line) using the *normal* growth model with D_η calculated by the Eyring equation and ΔG by the Turnbull approximation. The maximum experimental growth rate at 1677°C is 2×10^{-9} m/s and agrees very well with the theoretical value. Using the crystal growth data of Wagstaff [3, 4] and viscosity data of Hofmaier and Urbain [12], the fitted jump distance was 2.1 Å (correlation factor $R^2 = 0.97$). Dashed line show the calculated $u(T)$ considering screw dislocation growth. The dashed-dotted and dotted lines corresponds to the surface nucleated growth considering C as a constant (Eq. 2(c)), $\lambda = 1$ Å and σ as 8.9 mJ/m² (2D case 1) and 52 mJ/m² (2D case 2), respectively.

Fig. 1 shows a fitted growth rate curve, using the *normal growth* equation (Eq. (1) with $f = 1$) and D_η from the Eyring equation, which resulted in $\lambda = 2.1$ Å (solid line). This fitted value of λ has the expected magnitude and is not far from the Si-O-Si distance measured by NMR in a silica glass (3.05 Å) [13].

As a matter of fact we considered the jump distance of Eq. (1) equal to the diameter of the flow unities in Eq. (3). This assumption is an approximation that

facilitates the calculations performed in Figs. 1-2. However, one expects that the values of jump distance and flow unity size are of similar magnitude.

Fig. 1 also shows the curves calculated for the *screw dislocation* and *2D surface nucleation* growth models. To best fit the growth rate data assuming the *screw dislocation* mechanism, the diameter of the diffusing building molecules, λ , should be 0.011 Å if one uses the diffusivity given by the Eyring expression (please refer to Eq. (3) and explanations therein). This value of λ is, however, about two orders of magnitude smaller than expected, and the fitted curve (dashed line in Fig. 1) does not adjust well to the experimental data. The *2D nucleation* growth model was also discarded because a plot of Eq. (2a) could not fit the experimental growth rate data, considering a jump distance of 1 Å, surface energy $\sigma = 150 \text{ mJ/m}^2$ and $N_s = 2.7 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ (not shown in Fig. 1). Better results, but still far from the experimental crystal growth curve, were obtained considering C as a constant in Eq. 2(c), the same jumping distance of 1 Å, and surface energies σ of 8.9 mJ/m^2 (*2D case 1*, dashed-dotted line) and 52 mJ/m^2 (*2D case 2*, dotted line). These values for σ were taken from linear plots of $\ln u\eta/T$ vs. $1/T\Delta G$, which show two different slopes. Wagstaff [3, 4] also discarded the screw dislocation and *2D* models in his analysis of the reduced growth rate $u_R \cong u\eta/\Delta T$ at low undercoolings.

3.2 Diffusion coefficients

Since we now know the governing growth mechanism, let us then analyze the diffusion coefficients in more detail. Considering *normal* growth, one can isolate an effective diffusion coefficient, D_u , from Eq. (1), as shown by Eq. (4).

$$D_u = u\lambda \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (4)$$

This parameter can be estimated using the experimental growth rate data and λ from the previous fit. Our aim is to compare the effective diffusion coefficients D_u calculated from crystal growth kinetics with D_η calculated via viscosity - by the Eyring relation (Eq. (3)). Fig. 2 shows a good agreement between D_u and D_η ; most values are within half order of magnitude, and, most important, the calculated line (D_η) correctly describes the temperature dependence of the effective diffusion coefficient for crystal growth. This congruence indicates that, whatever the bond breaking and molecular reorientation mechanism required for crystallization is, it is the same as that required for the atomic transport mechanism that controls viscous flow.

Fig. 2 also shows experimental values of silicon (Si^{4+}) and oxygen (O^{2-}) diffusivities in undercooled liquid silica [14-18] between 800°C and 1400°C . These diffusivities are quite different. D_{O} does not agree with the calculated D_u and D_η , but the D_{Si} does! This finding confirms that viscous flow and crystal growth are controlled by silicon diffusion.

For some multi-component silicate glasses it has been shown that oxygen is one of the rate-determining species for viscous flow (*e.g.*, see Schaeffer [19]). Recently, we confirmed a similar behavior in a study of viscous flow, crystal growth and self-diffusion kinetics in diopside at low undercoolings [1]. There is no self-diffusion data at high undercoolings ($\sim T_g$) for diopside, but silicon and oxygen move at the same rate at low undercoolings.

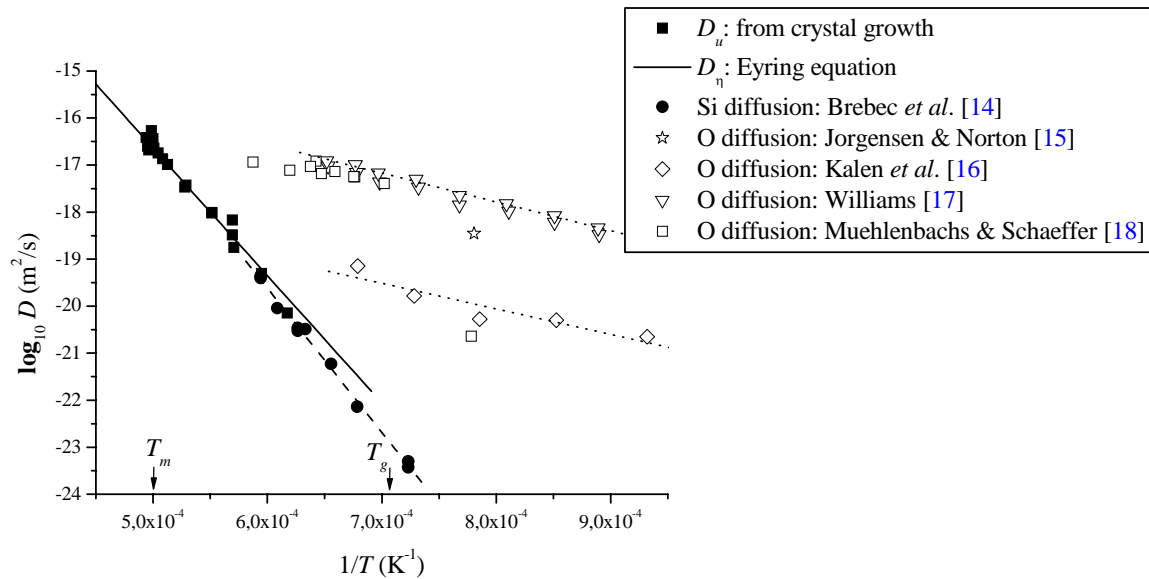


Fig. 2. Logarithm of the effective diffusion coefficient, D_u , calculated from crystal growth rate data [3, 4] (Eq. (4)) between $1.17T_g < T < T_m$ (black squares); diffusion coefficient, D_η , calculated by the Eyring equation (Eq. (3)) using experimental viscosity data [12] with λ from a fit to the experimental $u(T)$, continuous line [3, 4]. Measured self-diffusion coefficients [14, 18] of Si^{4+} and O^{2-} (see symbols in the figure). Dashed and dotted lines through measured oxygen diffusion coefficients are just to guide the eyes.

Schaeffer [19] demonstrated that the activation energy for oxygen self-diffusion is about 100 kJ/mol, much less than the single-bond strength between silicon and oxygen (465 kJ/mol). A collection of oxygen diffusion data in SiO_2 glass, shown in Fig. 2, reveals a larger scatter of activation energies and pre-exponential factors. The most important causes of variation in oxygen diffusion may be experimental limitations and impurities. Unfortunately, no chemical analysis of the glasses used is given in those oxygen diffusion papers, but most of them refer to type I glass.

It is extremely difficult to determine very sluggish diffusion coefficients such as those of Fig. 2, but Brebec *et al.* [14] managed to measure Si^{4+} diffusion in silica glass (Type I, Puropsil A) using *SIMS* (Secondary Ion Mass Spectroscopy). His measured activation energy for Si^{4+} diffusion was 580 kJ/mol in the temperature range between 1140 °C and 1410°C. In addition, the activation energy and diffusivities for viscous flow, expressed by Eyring relation (Eq. (3)), are close to the activation energy and diffusivities of silicon, but do not agree with the activation energy and diffusivities of

oxygen. The coincidence of the activation energies and diffusion coefficients calculated from viscosity with directly measured self-diffusion of silicon (but not with oxygen) suggests that Si and O do not have similar mechanisms of self-diffusion and do not diffuse together during crystal growth in silica glass.

Finally, Schmelzer *et al.* [10-11] proposed to calculate an effective diffusion coefficient D_{eff} for multi-component glass-forming melts through Eq. (5):

$$D_{eff} = \frac{1}{\sum_i \frac{v_i^2}{x_i D_i}} \quad (5)$$

where D_i is the partial diffusion coefficient of the different components in the system, x_i is the molar fraction of each component in the melt and the parameters v_i are the coefficients describing the stoichiometric composition of the evolving crystalline phase. In our case $x_{Si} = 1/2 x_O$. Considering the experimental D_{Si} and D_O , we calculated D_{eff} , which was quite close to those of silicon self-diffusion coefficient obtained in Fig. 2.

In summary, the close similarity among the activation energies and diffusion coefficients determined by three independent methods indicates that bond breaking and molecular reorientation required for crystallization are the same as those for atomic transport involved in viscous flow, and both are controlled to the silicon self-diffusion. This similarity ensures that viscosity data may be used to estimate crystal growth rates in silica glass.

4. Conclusions

For silica glass the *normal* growth model describes well both the magnitudes and temperature dependence of the crystal growth rates in a wide range of undercoolings from the melting point to $1.2T_g$. The fitted jump distance 2.1\AA is of the same order of the Si-O-Si distance.

The effective diffusion coefficients calculated from crystal growth kinetics, D_u , and viscosity, D_η , closely agree with direct measurements of Si^{4+} self-diffusion, but are widely different from O^{2-} self-diffusion. These combined diffusivities cover eight orders of magnitude in a wide range of undercoolings, from T_m to T_g . Si^{4+} diffusion thus controls the dynamics involved in crystal growth and viscous flow in undercooled liquid silica. The Eyring equation is valid from the equilibrium liquid down to $1.2 T_g$.

It is thus possible to estimate the whole crystal growth rate curve of silica glass using independently measured physical parameters, such as the Si-O-Si distance, the glass viscosity and the thermodynamic driving force. This study not only unveils the transport mechanism in this “simple” system, but validates the use of viscosity to account for the transport term of the crystal growth expression in a wide temperature range. It will be important to perform similar analyses for other glass forming silicate liquids to ascertain whether or not the present findings can be generalized.

Acknowledgements

Financial support of the Brazilian agencies CAPES, CNPq, Pronex and FAPESP are highly appreciated. The authors are greatly indebted to Dr. Eduardo B. Ferreira (Federal University of Sao Carlos, Brazil) for critically reviewing this manuscript.

References

- [1] M. L. F. Nascimento, E. B. Ferreira, E. D. Zanotto, *J. Chem. Phys.* 2004; **121**, 8924.
- [2] M. L. F. Nascimento, E. D. Zanotto, *to be published*.
- [3] F. E. Wagstaff, *J. Am. Ceram. Soc.* 1968; **51**, 449.
- [4] F. E. Wagstaff, *J. Am. Ceram. Soc.* 1969; **52**, 650.
- [5] K. A. Jackson, in *Growth and Perfection of Crystals*, R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull, Eds. Wiley, New York; 1958.
- [6] L. L. Burgner, M. C. Weinberg, *Phys. Chem. Glasses* 2001; **42**, 184.
- [7] L. W. Herron, C. G. Bergeron, *Phys. Chem. Glasses* 1978; **19**, 89.
- [8] X. P. Tang, U. Geyer, R. Busch, W. L. Johnson, Y. Wu, *Nature* 1999; **402**, 160.
- [9] A. L. Greer, *Nature* 1999; **402**, 132.
- [10] J. W. P. Schmelzer, R. Müller, J. Möller, I. S. Gutzow, *J. Non-Cryst. Solids* 2003; **315**, 144.
- [11] J. W. P. Schmelzer, O. V. Potapov, V. M. Fokin, R. Müller, S. Reinsch, *J. Non-Cryst. Solids* 2004; **333**, 150.
- [12] G. Hofmaier and G. Urbain, *Sci. Ceram.* 1968; **4**, 25.
- [13] T. M. Clark, P. J. Grandinetti, P. Florian, J. F. Stebbins, *Phys. Rev. B* 2004; **70**, 064202.
- [14] G. Brebec, R. Seguin, C. Sella, J. Bevenott and J. C. Martin, *Acta Met.* 1980; **28**, 327.
- [15] P. J. Jorgensen and F. J. Norton, *Compt. Rend. VII Congr. Intern. du Verre*, Bruxelles 1965; **2**, 310.
- [16] J. D. Kalen, R. S. Boyce and J. D. Cawley, *J. Am. Ceram. Soc.* 1991; **74**, 203.
- [17] E. L. Williams, *J. Am. Ceram. Soc.* 1965; **48**, 190.
- [18] K. Muehlenbachs and H. A. Schaeffer, *Canad. Mineral.* 1977; **15**, 179.
- [19] H. A. Schaeffer, *J. Non-Cryst. Solids* 1980; **38 & 39**, 545.

APÊNDICE B

(Aceito para publicação no *Journal of Non-Crystalline Solids*)

Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses

V. M. Fokin, M. L. F. Nascimento, E. D. Zanotto
Vitreous Materials Laboratory, LaMaV- UFSCar
 13565-905, São Carlos- SP, Brazil
www.nit.ufscar.br/lamav

Abstract

Recent publications demonstrate that the maximum homogeneous nucleation rates, I_{\max} , of silicate glasses strongly diminish with reduced glass transition temperature, T_{gr} ($= T_g/T_{m/L}$, where T_g is the glass transition temperature and $T_{m/L}$ is the melting point or *liquidus* temperature). In addition, the critical cooling rates for metallic glass formation, R_c , also drop sharply with rising T_{gr} . From these empirical observations as well as from theoretical considerations, it is expected that the maximum crystal growth rates, U_{\max} , also depend on T_{gr} . In this paper we test and confirm this assumption by plotting experimental U_{\max} vs. T_{gr} for 20 silicate glasses, and then use the most common crystal growth model – *screw dislocation growth* – to calculate and compare maximum experimental growth rates with theoretical predictions. Despite several assumptions made for the calculations, there is good agreement between theory and experiment, both in the magnitude of $U_{\max}(T_{gr})$ and in the temperature of the maximum crystal growth rate, T_{\max}^U . These findings indicate that the *screw dislocation growth model* is a good approximation to describe crystal growth in silicate glasses.

1. Introduction

Fundamental studies of the mechanisms and kinetics of crystal nucleation and growth in glass-forming liquids not only provide valuable scientific insight, but also have practical relevance. Indeed, a plethora of novel oxide, chalcogenide and metallic glasses, as well as micro and nanostructured glass-ceramics, are being continuously developed based on such knowledge [1-5].

In a recent publication [6] we demonstrated that the maximum nucleation rates, I_{\max} , of silicate glasses strongly diminish with reduced glass transition temperature, $T_{gr} = T_g/T_{m/L}$, where T_g is the glass transition temperature (measured by conventional methods) and $T_{m/L}$ is the melting point or *liquidus* temperature. In ref. [6] we showed, for 51 glass-forming liquids, that the experimental I_{\max} drops by 12 orders of magnitude, from about 10^{14} to $10^2 \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, when T_{gr} varies from 0.50 to 0.58! To confirm this trend, we show Fig. 1, an expanded version of Fig. 1 of ref. [6], now with 55 glasses. The highest nucleation rate (about $10^{18} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) was estimated for a lithium silicate glass with 44 mol% of lithium oxide via X-ray diffraction line broadening of a fully

crystallized sample [7]. Thus, the range of variation of the nucleation rate with T_{gr} now extends to about 16 orders of magnitude!

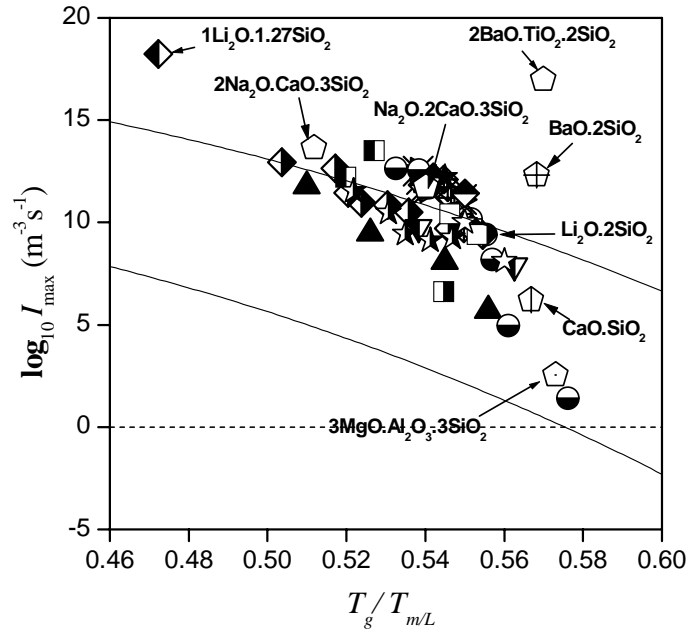


Fig. 1. Maximum nucleation rates *versus* T_{gr} for 55 silicate glasses of stoichiometric and non-stoichiometric compositions. Lines were calculated from *CNT* with different thermodynamic barriers (see ref. [6]).

In addition, Lu *et al.* [8] demonstrated that the critical cooling rates for metallic glass formation, R_c , drop from 10^{10} to 10^{-4} K/s when T_{gr} varies from 0.25 to 0.70 (for instance see ref. [8]). Since R_c is directly linked to both homogeneous nucleation rates $I(T)$ and growth rates $U(T)$ [$R_c \sim T_L I_n^{1/4} \cdot U_n^{3/4}$, where T_L is the *liquidus* temperature, and I_n and U_n refer to the nucleation and growth rates at the nose of the corresponding *Transformation-Temperature-Time* curve of the glass], it is reasonable to expect that the maximum crystal growth rates $U_{max} = U(T_{max}^U)$ also depend on T_{gr} . This dependence of U_{max} is also expected from theoretical considerations, since the kinetic barriers for nucleation and growth should be similar. In this paper we test and confirm this hypothesis by plotting experimental U_{max} *vs.* T_{gr} for 20 silicate glasses. We then use the most common crystal growth model – *screw dislocation growth* – to calculate and compare maximum experimental growth rates and their temperatures, T_{max}^U , with theoretical predictions.

2. Experimental data

Figs. 2 and 3 show literature data for U_{max} and T_{max}^U (collected in Tab. 1) for 20 silicate glasses, respectively, as a function of T_{gr} . The values of T_g were measured by DSC or calculated as the temperature where the viscosity is 10^{12} Pa·s.

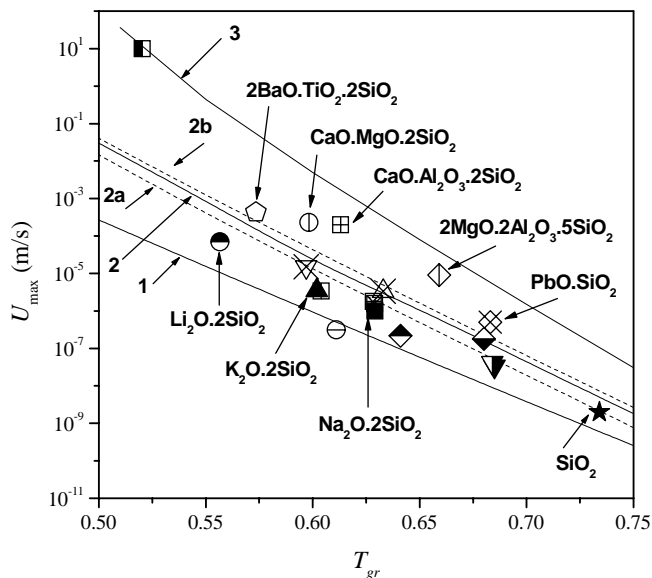


Fig. 2. Experimental data points for 20 silicate glasses, and calculated curves for U_{\max} versus T_{gr} (see also Table 1). Curves (1, 2, 3): fixed reduced melting entropy $\Delta S_r = 5$ and varied $T_{0r} = 0.3(1)$; $0.4(2)$; $0.5(3)$. Curves (2a, 2b): fixed $T_{0r} = 0.4$ and varied melting entropy $\Delta S_r = 2(2a)$; $8(2b)$.

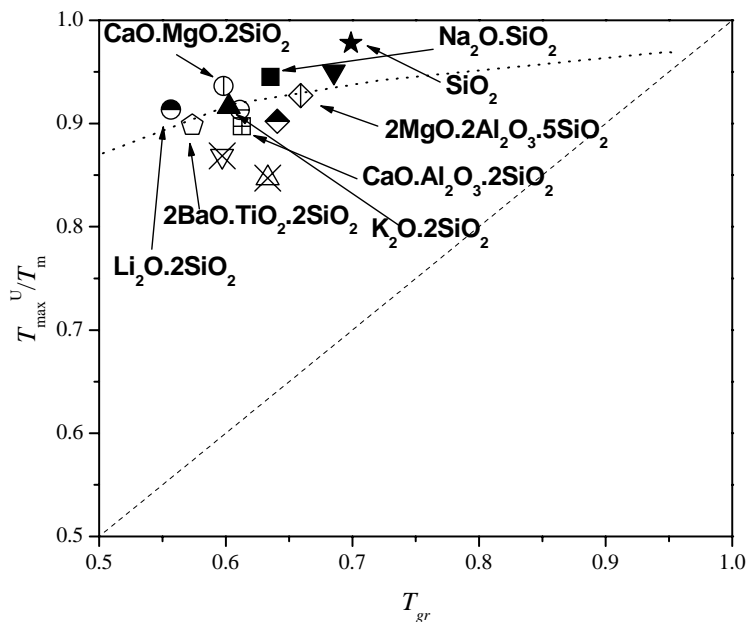


Fig. 3. Temperatures of maximum growth rate vs. reduced glass transition temperature for 16 silicate glasses. Dashed lines refer to the case of $T_{\max}^U/T_m = T_{gr}$. Dotted lines are calculated with $\Delta S_r = 5$ and $T_{0r} = 0.4$.

The maximum growth rates, U_{\max} , drop by about 10 orders of magnitude for silicate glasses having T_{gr} from 0.52 to 0.73, showing a well-defined tendency. The calculated lines shown in Figs. 2 and 3 will be discussed below.

Table 1. Experimental maximum growth rate, u_{\max} , corresponding temperature, T_{\max} , glass transition temperature, T_g , and melting or liquidus temperature, T_m , for the silicate systems used in this paper. T_g and T_m were measured by DSC or were obtained from the Sciglass® database [31]. T_g of SiO₂ glass was obtained from viscosity data.

G-60 glass composition: 57.92SiO₂ + 20.08CaO + 6.93Al₂O₃ + 5.24Na₂O + 3.53MgO + 1.65Fe₂O₃ + 1.10TiO₂ + 0.79ZnO + 0.39K₂O + 0.11BaO + 0.07PbO + 0.06Cr₂O₃ + 0.03CuO + 0.01CdO + 0.01NiO (wt%). *Luna 24 Mare* basalt glass composition: 46.26SiO₂ + 20.00FeO + 12.98Al₂O₃ + 12.73CaO + 6.47MgO + 0.98TiO₂ + 0.29Na₂O + 0.04K₂O (wt%). *Luna 24 Highland* basalt glass composition: 44.97SiO₂ + 4.89FeO + 26.74Al₂O₃ + 15.64CaO + 6.86MgO + 0.30TiO₂ + 0.23Na₂O + 0.05K₂O (wt%). Soda-lime-silica glass: 72SiO₂ + 16Na₂O + 12 CaO wt%. (*) Estimate.

Glass	T_g (K)	T_m (K)	T_g/T_m (K/K)	U_{\max} (m/s)	T_{\max} (K)	Ref.
Li ₂ O·2SiO ₂	727	1306	0.557	7×10^{-5}	1193	[15]
Na ₂ O·2SiO ₂	728	1146	0.635	1×10^{-6}	1083	[16]
Diopside (CaO·MgO·2SiO ₂)	996	1665	0.598	2.3×10^{-4}	≈ 1159	[17]
Fresnoite (2BaO·TiO ₂ ·2SiO ₂)	983	1714	0.574	4.3×10^{-4}	≈ 1540	[18]
Cordierite (2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂)	1083	1643	0.659	9×10^{-6}	1523	[19]
SiO ₂	1393 [from $\eta(T)=12]$	1993	0.7	2×10^{-9}	1949	[20]
K ₂ O·2SiO ₂	791	1313	0.602	3.5×10^{-6}	1203	[21]
Anorthite (CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	1123	1833	0.613	2×10^{-4}	1645	[22]
Na ₂ O·3SiO ₂	743	1084	0.685	3.33×10^{-8}	1030	[23]
4K ₂ O·CaO·20SiO ₂	745	1219	0.611	3.1×10^{-7}	1113	[24]
Li ₂ O·3SiO ₂	734	1010	0.727	6.6×10^{-5}	1223	[25]
Luna 24 Mare	923	1458	0.633	3.33×10^{-6}	1235	[26]
Luna 24 Highland	978	1638	0.597	1.5×10^{-5}	1423	[26]
G-60 silicate glass	918	1433	0.641	2.17×10^{-7}	1293	[27]
PbO·SiO ₂	708	1037	0.683	5×10^{-7}	934	[28]
Soda-lime-silica	873	1283	0.68	1.8×10^{-7}	1228	[29]
Eucryptite	860	1653	0.520	1×10^1 (*)		[30]

3. Theory

3.1. Brief review of the main crystal growth models

For stoichiometric glass compositions which do not undergo compositional changes during crystallization, *i.e.*, polymorphic crystallization, long-range diffusion is not necessary for crystal growth; thus, interfacial rearrangements are likely to control

the crystal growth process. In this case, the focus of theoretical treatments has been directed at the nature of the interface. Three standard models are used to describe the crystal growth process in glasses, which are based on different views of the nature of the crystal/liquid interface. These models are: (i) the screw dislocation model; (ii) the normal or continuous growth model; and (iii) the two-dimensional surface nucleation growth. All these models are based on the assumption that the release of latent heat does not substantially alter the crystal-melt interface temperature. The two most common models for oxide liquids, (i) and (ii), are summarized in the following paragraphs.

(i) *The screw dislocation growth model*

The screw dislocation growth model views the interface as smooth but imperfect on an atomic scale, with growth taking place at step sites provided by screw dislocations intersecting the interface. The crystal growth rate U is given by [9]:

$$U = fv\lambda \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right] \quad (1)$$

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right), \quad (2)$$

where v is the frequency of atomic jumps at the interface, v_0 is the vibrational frequency of the growth controlling atoms, ΔG_D – the activation free energy for diffusion across the interface, λ – the distance advanced by the interface in an unit kinetic process (usually taken as a molecular diameter), ΔG – the thermodynamic driving force for crystallization, *i.e.*, the difference between the free energies of the undercooled melt and crystalline phase per mole, T – the absolute temperature, and R – the gas constant. The fraction of sites on the interface where atoms can preferentially be added or removed, f , is given by

$$f = \frac{\lambda \Delta G}{4\pi\sigma V_m} \approx \frac{\Delta T}{2\pi T_m} = \frac{(1 - T_r)}{2\pi}, \quad (3)$$

where $T_r \equiv T / T_m$,

and σ is the specific surface energy of the liquid/crystal interface, V_m is the molar volume of the crystal, T_m is the thermodynamic melting point, and $\Delta T = T_m - T$ is the undercooling.

According to ref. [9]

$$\sigma = \alpha \Delta H_m V_m^{-2/3} N_A^{-1/3}, \quad (4)$$

where N_A is Avogadro's number and ΔH_m is the melting enthalpy. The fraction of preferred sites f was calculated together with Eq. (4), using the empirical coefficient α equal to 0.5, and Eq. (5) for the thermodynamic driving force, ΔG – to be described latter in this article – to obtain the final form of Eq. (3).

(ii) *Normal growth model*

In the framework of the normal (or continuous) growth model, the interface is pictured as rough on an atomic scale and all the sites on the interface are assumed to be equivalent growth sites ($f \approx 1$). The growth rate is expressed by Eq. (1) with $f = 1$.

Jackson's model for the interface

Jackson proposed a successful approach based on a consideration of the interface morphology and on the entropy of fusion, ΔS_m [10]. In his model, materials with small entropies of fusion ($\Delta S_m < 2R$), such as GeO_2 and SiO_2 , crystallize with non-faceted morphologies and exhibit interface site factors – which are independent of undercoolings and kinetics – of the form predicted by the *normal growth* model. In contrast, materials with large entropies of fusion ($\Delta S_m > 4R$), such as most oxide crystals, crystallize with faceted morphologies and exhibit interface site factors that increase with undercooling. In that case, *two-dimensional surface nucleation* or *screw dislocation* growth should be observed, but this last is the most likely mechanism. Since most silicate crystals have $\Delta S_m > 4R$ (see Fig. 4), hereinafter we will consider *screw dislocation* growth (except for pure silica glass).

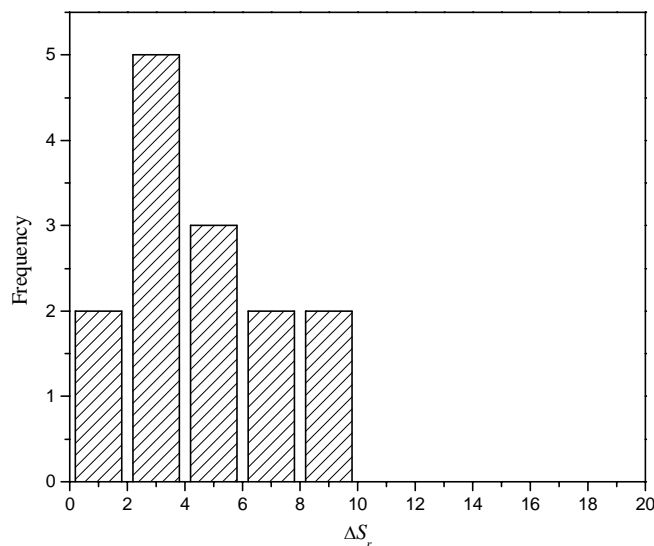


Fig. 4. Frequency distribution of reduced melting entropy in 14 silicate glasses with average value of $\Delta S_r = 5 \pm 3$.

3.2 Governing parameters and calculations

Regardless of the assumed growth mechanism to analyze or calculate crystal growth kinetics, one must know the thermodynamic driving force, ΔG , and the

activation free energy for diffusion across the crystal-liquid interface, ΔG_D . In this article we use the following approximations to estimate these quantities:

Thermodynamic driving force

Neglecting the differences in specific heats between the crystalline and liquid phases, we express ΔG via the Turnbull equation:

$$\Delta G = \Delta H_m (1 - T_r), \quad (5)$$

Eq. (5) can be rewritten in terms of the “reduced melting entropy”, $\Delta S_r \equiv S_m / R$, as

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H_m}{RT_m} \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) = \Delta S_r \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad (5a)$$

The histograms of Fig. 4 show that the reduced melting entropy ΔS_r typically varies from **2** to **10** for 12 silicates glasses.

Frequency of atomic jumps at the interface

Assuming that the molecular motion required for crystal growth is similar to that involved in transport in the bulk liquid, the jump frequency factor, ν , can be represented through the *Stokes–Einstein* equation

$$\nu = \frac{k_B T}{3\pi\lambda^3\eta}, \quad (6)$$

where η is the shear viscosity, k_B is the Boltzmann constant, and λ is the jump distance.

Thus, following several authors (*e.g.*, [11]), we assume that the activation free-energy for molecular transport at the crystal/liquid interface, ΔG_D , is equal to the activation free energy for viscous flow, ΔG_η ,

$$\Delta G_D = \Delta G_\eta \quad (7)$$

Since the crystal growth rate maximum is located at temperatures well above T_g , the Stokes-Einstein equation is valid and Eq. (6) is a good approximation.

The viscosities of most silicate melts are well described by the empirical equation of Vogel-Fulcher-Tammann (VFT):

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}, \quad (8)$$

where A , B and T_0 (the Kauzmann temperature) are empirical parameters. It is possible to show that the VFT equation corresponds to a temperature-dependent activation free energy, $\Delta G_\eta(T)$, of the following form [12]

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G_\eta(T)}{RT}\right),$$

$$\log \eta_0 = A;$$

$$\frac{\Delta G_\eta}{RT} = \frac{C}{T_r - T_{or}}; \quad (9)$$

$$C \equiv \frac{2.30B}{T_m}; T_{or} \equiv T_0 / T_m$$

According to the frequency distributions presented in Fig. 5, the Kauzmann temperature, T_{or} , varies from 0.3 to 0.5 for 14 silicate glasses.

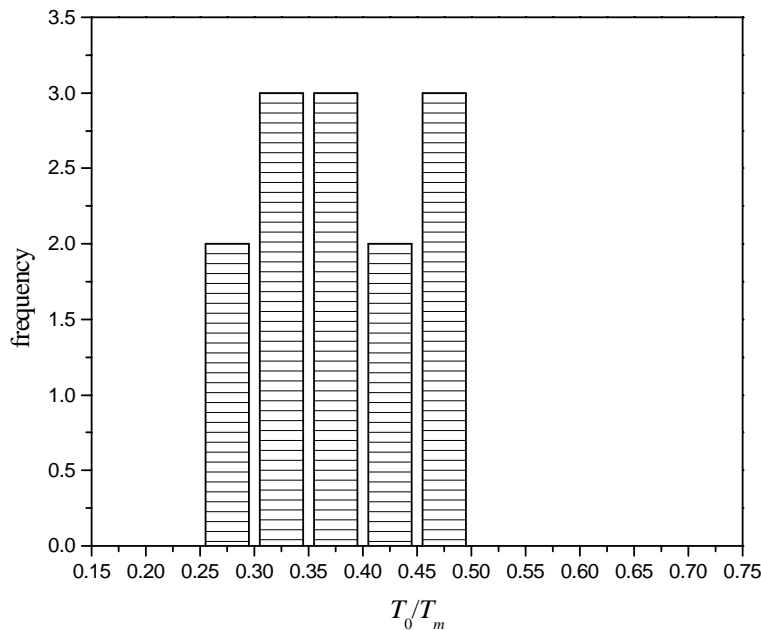


Fig. 5. Frequency distribution of T_0/T_m for 13 silicate glasses. Average value is 0.39 ± 0.06 .

The frequency distributions in Fig. 5 show that the most frequent value of $A = \log(\eta_0, \text{Pa}\cdot\text{s})$ for 29 silicate glasses is about -3.4 . It should be emphasized that the parameters of the VFT equation presented in Figs. 5 and 6 correspond to a wide temperature range, from about T_g to temperatures approaching T_m .

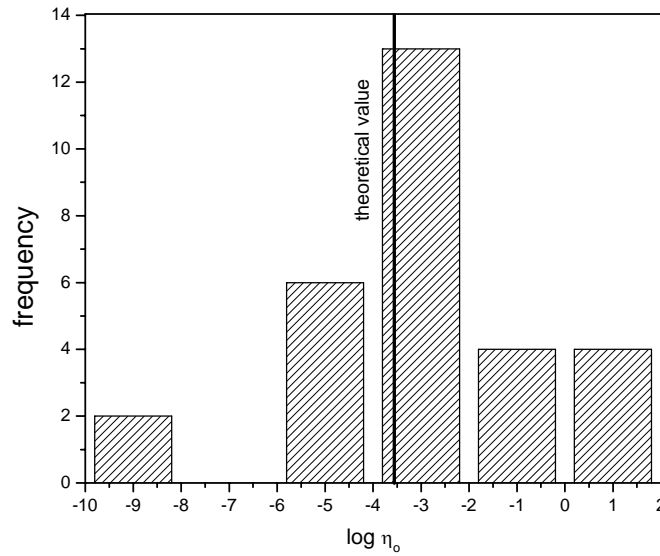


Fig. 6. Frequency distribution of $A = \log \eta_0$ for 29 silicate glasses. Average value of $A = -3.5 \pm 2.0$.

The empirical, average value of A is close to the theoretical value estimated via Eq. (10), which was derived in ref. [13]

$$\eta_0 = \frac{k_B T}{\lambda^3} \tau_0, \quad (10)$$

where $\tau_0 = h/k_B T$ is a characteristic time of the order of the period of atomic vibrations, h is Planck's constant, and λ has a value of the order of Si-O bond length. Using $\lambda = 1.86 \text{ \AA}$ we obtain $\log(\eta_0, \text{Pa}\cdot\text{s}) = -4$.

Taking into account that $\eta(T_g) \cong 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ and using the average value of η_0 , we estimate that $\Delta G_\eta(T_g)/RT_g$ from Eq. (9) is about 35 for silicate glasses.

The determination of parameter C in Eq. (9) [via Eq. (11)] meets the condition that $\eta = 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ at $T_r = T_{gr}$.

$$C = C'(T_{gr} - T_{0r}); C' \equiv \frac{\Delta G_\eta(T_g)}{RT_g} \quad (11)$$

Hence, one can use Eq. (11) to model glass viscosity (and ΔG_D , see Eq. (7)) corresponding to given values of T_{gr} at fixed T_{0r} .

Within reasonable limits of T_{0r} and ΔS_r shown in Figs. 5 and 4, we thus performed calculations of $U(T_r)$ in wide temperature ranges, including the temperatures T_{\max}^U of the maximum, for different values of reduced glass transition temperature via

Eqs. (1), (3), (5a) and (11). We then took U_{\max} and T_{\max}^U from these $U(T_r)$ curves and plotted these values as a function of T_{gr} . The results of our computations of U_{\max} and T_{\max}^U for both glasses are represented by lines in Figs. 2 and 3.

4. Results

Within the intrinsic approximations embedded in the above described equations, and using empirical bounds for the melting entropy (which determines the thermodynamic driving force) and for the Kauzmann temperature, T_{0r} , and viscosity pre-exponential, η_0 , (which determine the diffusion process controlling crystal growth), one can estimate the predicted behavior of U_{\max} and T_{\max}^U/T_m versus T_{gr} for typical silicate melts.

The U_{\max} curves are plotted in Fig. 2. Lines 1, 2 and 3 in Fig. 2 refer to calculations performed with Eqs. (1), (3), (5a) and (11) using the average $\Delta S_r = 5$ and variable $T_{0r} = 0.3, 0.4$ and 0.5 , respectively, for silicates. The predicted U_{\max} increases by about one order of magnitude when T_{0r} increases by 0.1 , while the predicted U_{\max} is little sensitive to changes in ΔS_r (in Fig. 2 see curves 2a, 2 and 2b for $\Delta S_r = 2, 5$ and 8 , respectively).

Indeed, at high temperatures, such as T_{\max}^U , one can expand Eq. (1) in Taylor series and rewrite it as

$$U = f\nu_0\lambda \frac{\Delta G}{RT} \exp\left(-\frac{C'(T_{gr} - T_{0r})}{T_r - T_{0r}}\right) = f\nu_0\lambda\Delta S_r \left(\frac{1}{T_r} - 1\right) \exp\left(-\frac{C'(T_{gr} - T_{0r})}{T_r - T_{0r}}\right) \quad (12)$$

According to this equation, U (and U_{\max}) is much more sensitive to changes in T_{0r} than in ΔS_r . For any set of parameters, U_{\max} decreases with increasingly lower glass transition temperatures; and the position of the crystal growth maximum (T_{\max}^U) shifts to higher temperatures. It is important to note that T_{\max}^U approaches T_g (see Fig. 3). This behavior results in an increased viscosity at T_{\max} , which, together with a decrease in the thermodynamic driving force (T_{\max}^U tends T_m), diminishes crystal growth in glasses with high T_{gr} .

5. Discussion

Taking into account all the assumptions made above, and somewhat surprisingly, there is good agreement between the experimental points and the calculated curves; not only in the dependence of $U_{\max}(T_{gr})$ but also in the magnitudes of U_{\max} ! It should be emphasized, however, that quartz glass, in contrast to the other glasses, exhibits normal growth. However, calculations for normal growth differs very little from those for the screw dislocation growth. The experimental points are connected by lines calculated with typical values of the parameters governing crystal growth. Their deviations from line 2 do not exceed 1.5 orders of magnitude (see Fig. 2). This result is better than the predictions of $I_{\max}(T_{gr})$ given in ref. [6], which show a trend of $I_{\max}(T_{gr})$, but do not agree with the experimental data in absolute values.

The following main reasons could explain this quantitative agreement of $U_{\max}(T_{gr})$, which is much better than that observed for the $I_{\max}(T_{gr})$:

- i. For realistic T_{gr} , T_{\max}^U/T_m are located far above T_{gr} (see Fig. 3); hence, the use of the *Stokes–Einstein* equation to account for the diffusion of the building molecular units that control crystal growth is correct, while, at typical temperatures of nucleation rate maxima, which are located near the glass transition temperature, the validity of the *Stokes–Einstein* equation is still a matter of controversy (for instance see ref. [14]).
- ii. In contrast to crystal nucleation, for which the crystal/liquid surface energy, σ , and thermodynamic driving force, ΔG , determine the value of the thermodynamic barrier for nucleation and strongly affect calculations of nucleation rates, the roles of σ and ΔG in the *screw dislocation growth model* and *normal growth model* are weak (see Eqs. (1) and (3)). Hence, variations in σ and ΔG between different glasses do not lead to significant changes in crystal growth rates, as they do in the case of crystal nucleation rates.
- iii. The *screw dislocation growth model* is a good approximation to describe crystal growth rates in most silicate glasses.

It should be noted that the facts mentioned under item (ii) are also responsible for the strong dependence of I_{\max} on T_{gr} relative to a weak increase of U_{\max} with decreasing T_{gr} . For instance, considering silicate glasses, I_{\max} increases by about 12 orders of magnitude for a 0.1 change in T_{gr} , while U_{\max} increases by only about 2.6 orders of magnitude.

6. Conclusions

In this paper we demonstrate that the maximum crystal growth rates of silicate glasses decrease with the reduced glass transition temperature. We use the most common crystal growth model – *screw dislocation growth* - to calculate and compare maximum experimental growth rates with theoretical predictions. Despite the several assumptions made in the calculations, there is a good agreement between the experimental data and the calculated curves, not only in the dependence of $U_{\max}(T_{gr})$, but also in the magnitudes of U_{\max} . Reasonable agreement was also attained between the experimental and calculated temperatures of crystal growth maxima, T_{\max}^U . These findings indicate that the *screw dislocation growth model* is a good approximation to describe crystal growth in silicate glasses.

References

- [1]. W. Holland, and G. Beall, *Glass ceramic technology*, The Amer. Ceram. Soc., Westerville, Ohio (2002).
- [2]. A. Zakery and S. R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids* **330** (2003) p. 1.

- [3]. J. Lucas, paper presented at “A celebration to the life of Michael Weinberg – A Symposium”, Tucson, AZ, Oct. (2003), to be published in *J. Non-Cryst. Solids* (2004).
- [4]. J. H. Perepezko and W. S. Tong, *Philos. T. Roy. Soc. London-A* **361** (2003) p. 447.
- [5]. K. F. Kelton, *Sol. St. Phys.* **45** (1991) p. 75.
- [6]. V. M. Fokin, E. D. Zanotto, J. Schmelzer, *J. Non-Cryst. Sol.* **321** (2003) p. 52.
- [7]. V. M. Fokin, *unpublished result*.
- [8]. Z. P. Lu, Y. Li, S. C. Ng, *J. Non-Cryst. Solids* **270** (2002) p. 103.
- [9]. D. R. Uhlmann, *Crystal growth in glass forming systems: a ten years perspective*. In *Advances in ceramics 4. Nucleation and crystallization in glasses*, pub. Am. Ceram. Soc., Ohio (1982).
- [10]. K. A. Jackson, *The nature of solid liquid interfaces*. Dover Publications, Inc., New York (1958).
- [11]. N. D. Mora, E. D. Zanotto & V. M. Fokin, *Phys. Chem. Glasses* **39** (1998) p. 91.
- [12]. I. Gutzow and J. Schmelzer, *The Vitreous State*, Springer, Berlin (1995).
- [13]. V. N. Filipovich, *Glass Phys. Chem.* **1** (1975) p. 426.
- [14]. J. W. P. Schmelzer, O. V. Potapov, V. M. Fokin, R. Müller and S. Reinsch, *J. Non-Cryst. Solids* **333** (2004), p. 150.
- [15]. K. Matusita & M. Tashiro, *Yogyo-Kyokai-Shi* **81** (1973) p. 500.
- [16]. G. S. Meiling & D. R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses* **8** (1967) p. 62.
- [17]. M. L. F. Nascimento, E. B. Ferreira & E. D. Zanotto, *J. Chem. Phys.* **121**, p. 8924
- [18]. M. L. F. Nascimento, *PhD Thesis*. Federal University of Sao Carlos (2004) in Portuguese.
- [19]. S. Reinsch, *Dr. Ing. Thesis*, Technical University of Berlin, 2001 (in German).
- [20]. F. E. Wagstaff, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) p. 650.
- [21]. E. V. Shkol'nikov, *Fiz. Khim. Stekla* **6** (1980) p. 153.
- [22]. M. L. F. Nascimento & E. D. Zanotto, *submitted to J. Chem. Phys.*
- [23]. A. Leontjeva, *Acta Physicochim. URSS* **14** (1941) p. 245.
- [24]. Z. Qian, T. L. Tolt & A. R. Cooper, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) p. 48.
- [25]. N. A. Ghoneim, H. A. El-Batal, A. A. Ahmed & F. A. Khalifa, *Tran. J. Brit. Cer. Soc.* **78** (1979) p. 15.
- [26]. C. A. Handwerker, P. I. K. Onorato & D. Uhlmann, in R. B. Merrill & J. J. Papike, editors: *Mare Crisium: The View from Luna 24* (1978) p. 483 - Pergamon Press.
- [27]. A. Karamanov, M. Pelino, M. Salvo & I. Metekovits, *J. Euro. Ceram. Soc.* **23** (2003) p. 1609.
- [28]. T. S. Neiman, H. Yinnon & D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* **48** (1982) p. 393.
- [29]. A. J. Milne, *J. Soc. Glass Technol.* **36** (1952) p. 275.
- [30]. C. Paucar, *PhD Thesis* (2005) in Spanish.
- [31]. Sciglass® database. <http://www.esm-software.com/sciglass>.

APÊNDICE C

(Publicado no *Journal of Chemical Physics* **121** (2004) 8924-8928)

Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming liquid

Marcio Luis Ferreira Nascimento^{*}, Eduardo Bellini Ferreira, Edgar Dutra Zanotto
*Vitreous Materials Laboratory, Department of Materials Engineering
Federal University of São Carlos, 13.565-905, São Carlos-SP, Brazil*
www.lamav.ufscar.br

^{*} corresponding author, e-mail: pmlfn@iris.ufscar.br

Abstract

Extensive data on the viscosity, covering 15 orders of magnitude, and crystal growth rate, covering 7 orders of magnitude, of liquid diopside ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) were collected in a wide range of undercoolings, from $1.10T_g$ to $0.99T_m$ (T_g is the glass transition temperature and T_m the melting point). The raw growth rate data were corrected for the increased interfacial temperature produced by the heat released during crystallization. A detailed analysis confirms that growth mediated by screw dislocations reasonably explain the experimental data in these wide ranges of temperatures and growth rates. Effective diffusion coefficients were calculated from crystal growth rates and from viscosity, and were then compared with measured self-diffusion coefficients of silicon and oxygen in diopside melt. The results show that oxygen and silicon control the diffusion dynamics involved in crystal growth and viscous flow. This study not only unveils the transport mechanism in this complex liquid, but also validates the use of viscosity (through the Stokes-Einstein or the Eyring equations) to account for the kinetic term of the crystal growth expression in a wide range of temperatures.

Introduction

A recent study^{1,2} demonstrates that below the glass transition temperature, T_g , atomic motion through a metallic glass involves single-atom hopping, whereas motion above T_g is more collective. Other authors³ previously observed such substantial change in diffusion mechanism for organic and Lennard-Jones liquids, but occurring at higher temperatures, *i.e.* at about $1.2\text{--}1.3T_g$, and this temperature has been denominated *decoupling* temperature, T_d . Similar change in diffusion mechanism at $T_d > T_g$ is also suggested to occur for undercooled oxide liquids, but has not been firmly proved yet. In addition, a key question is: which ions or “molecular units” move collectively above T_g or T_d and control important kinetic phenomena, such as viscous flow and crystallization?

In this paper, we propose and demonstrate a route to infer which ions move jointly and control the crystal growth kinetics in undercooled liquids by analyzing their

effective diffusion coefficient in three distinct ways for diopside ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) liquid. This is an important mineral for geological studies and is also a good glass former. Several authors have determined diopside crystal growth rates for different undercoolings.^{4–8} However, none of these previous studies analyzed the crystal growth kinetics in a wide range of temperatures. Here we collect and combine viscosity and crystal growth data, including our own, over a very wide temperature range (from $1.10T_g$ to $0.99T_m$). In addition, the corresponding thermodynamic and kinetic data, such as the Gibbs free energy of crystallization (ΔG) and viscosity (η) are available for diopside, which substantially helps with the analysis. An important motivating factor is that (hard to measure) *self-diffusion coefficients* of oxygen (D_{O}) and particularly silicon (D_{Si}) – the slowest diffusing species in silicates – are available for liquid diopside. We then compare these actual diffusion data with effective diffusion coefficients calculated from the growth kinetics, D_u , and independently from viscosity, D_η (using the Stokes-Einstein and the Eyring equations). To the best of our knowledge, this is the first time the diffusion mechanism that controls crystal growth kinetics in glass-forming liquids is analyzed in detail, over such a *wide range* of undercoolings, using independent, reliable experimental data on the thermodynamic driving force, viscosity, diffusion coefficients and crystal growth rates.

Analysis of crystal growth kinetics

Three phenomenological models are normally employed to describe interface controlled crystal growth processes in inorganic glasses: *normal* growth, *screw dislocation* growth and *2D surface nucleated* growth. According to Jackson's treatment of the interface, materials with high melting entropy ($> 4R$, where R is the gas constant), such as diopside ($\Delta S_m \cong 10R$), are expected to exhibit crystal growth kinetics of the form predicted either by the *2D surface nucleated* growth or by the *screw dislocation* model.^{9,10}

Crystallization is an exothermic process and knowledge of the crystal/liquid interface temperature is essential for analyzing crystal growth kinetics. Based on direct measurements for several glasses, Herron and Bergeron¹¹ suggested and successfully tested empirical equations to estimate the liquid-crystal interface temperature for temperatures near the maximum crystal growth rate (u_{max}) and relatively far from it ($u < 0.67u_{max}$). For diopside, these temperature corrections reach about 50°C in the range of maximum growth rate, and may in principle exert a significant effect on the kinetics. Such corrections of interface temperature (see the equations in [TABLE 1](#)) are used throughout the paper, but calculations performed with and without them demonstrate that the main conclusions would not change.

In principle, the high melting entropy of diopside ($> 4R$) excludes the *normal* growth model. However, to be on the safe side, we first tested all the growth models. In the *normal* growth model, the surface is considered atomically rough and the degree of roughness is independent on the temperature. We found that to fit the growth rate data assuming this particular mechanism, the diameter of the diffusing building molecules, λ , is 15 \AA if one assumes diffusivity given by the Stokes-Einstein expression, or 47 \AA if one assumes the Eyring expression (please refer to the [Eqs. 4a,b](#) and explanations

therein). These values of λ , however, are about one order of magnitude higher than expected. We then tested the *2D surface nucleated* growth model, where the surface is considered atomically smooth and defect free. In this model, growth occurs by the formation of 2-dimensional nuclei on top of primary crystals, which grow laterally.^{9,10} The *2D* growth model was also discarded because a plot of $\ln(u \cdot \eta)$ versus $(T \cdot \Delta G)^{-1}$ should give a straight line, but such test has shown that a single straight line cannot fit the data.¹² Kirkpatrick *et al.*⁷ also discarded this model in their analysis of crystal growth kinetics at low undercoolings.

Glass transition temperature	T_g (K)	995
Melting temperature	T_m (K)	1664
Viscosity (VFT equation)	η (Pa·s), T (K)	$\log_{10} \eta = -4.27 + \frac{3961.2}{T - 750.9}$
Molar enthalpy of melting	ΔH_m (kJ/mol)	138
Molar volume	V_m (m ³ /mol)	7.59×10^{-5}
Gibbs free energy	ΔG (J/mol), T (K)	$\Delta G = 4.182[1684 + 149.4T + 6 \cdot 10^{-4}T^2 - 7.9 \cdot 10^5 / T - 20.4T \ln T]$
Maximum experimental growth rate	u_{\max} (m/s)	$2.3 \cdot 10^{-4}$
Temperature at u_{\max}	T_{\max} (K)	1560
Correction of interface temperature	ΔT_i (K), u (cm/s) and ΔH_m (cal/mol)	$\Delta T_i = 9.67(u \Delta H_m)^{0.556}$ for $u < 0.67u_{\max}$
		$\Delta T_i = 17.12(u_{\max} \Delta H_m)^{0.486}$ near u_{\max}

TABLE. 1: Physical parameters and equations used in this paper.

Let us, therefore, focus on the remaining model. According to the *screw dislocation* growth model, the crystal-liquid interface is smooth, albeit imperfect on atomic scale, and growth takes place at step sites provided by screw dislocations. The corresponding temperature-dependent growth rate u may be expressed by:^{9,10}

$$u = f \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right] \quad (1)$$

where D_u is an effective diffusion coefficient (m²/s) of the (unknown) molecular species that control atomic or molecular attachment at the liquid/crystal interface; λ is the (unknown) diameter of the diffusing building molecules (m), which is equivalent to the jump distance, the crystal lattice parameter or the unit distance advanced by the interface – parameters usually taken in such kinetic analyses; ΔG is the free energy change upon crystallization (J/mol); R is the gas constant (J/mol·K); T is the absolute temperature (K); and f is the fraction of preferred growth sites at the interface. In

general, one uses ΔG calculated by the Turnbull or Hoffman approximations.^{9,10} Here we were fortunate enough to have experimental data for ΔG ¹³ (TABLE 1), which lie between the values calculated by the Turnbull and Hoffman expressions. The fraction of growth sites, f , is given by:

$$f = \frac{\lambda \Delta G}{4\pi\sigma V_m} \quad (2)$$

where σ is the crystal-liquid surface energy (J/m²) and V_m is the molar volume of the crystal (m³/mol). For *normal* growth ($\Delta S < 2R$), Eq. 1 applies with $f = 1$.

The crystal-liquid surface energy σ is expressed by:

$$\sigma = \frac{\alpha \Delta H_m \lambda}{V_m} \quad (3)$$

where α is the reduced surface energy and ΔH_m is the melting enthalpy (J/mol).

The diffusivity can be estimated via the Stokes–Einstein or the Eyring expressions, Eqs. 4a,b, respectively (that only differ by a factor of 3π), assuming that the molecular motion required for interfacial rearrangements controlling crystal growth is similar to that controlling viscous flow in the bulk liquid, D_η . In this article, we present results using both equations to calculate diffusion coefficients from viscosity data.

$$D_\eta = \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta} \quad (\text{Stokes-Einstein}) \quad (4a)$$

$$D_\eta = \frac{k_B T}{\lambda\eta} \quad (\text{Eyring}) \quad (4b)$$

where k_B is the Boltzmann constant and η is the shear viscosity, λ is the (unknown) diameter of the (unknown) diffusing molecules, which has the order of a few angstroms. It has been a matter of discussion if the Stokes-Einstein and the Eyring equations can be used for calculations of crystal growth kinetics, especially at deep undercoolings, below $T_d \sim 1.2T_g$, where it has been suggested that these equations fail,^{3,14} but they are considered to be valid for temperatures greater than T_d that includes most of the range of interest in this paper.

From the above discussion, to test the governing mechanism of crystal growth, one must know the glass viscosity, $\eta(T)$, the free energy change due to crystallization, $\Delta G(T)$ and the temperature dependent crystal growth rate, $u(T)$.

Results and discussion

FIG. 1 shows a collection of viscosity data from different authors^{15–21} including our own. A Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) fit adheres to almost all the data in the wide temperature range considered (the resulting equation is listed in TABLE 1). It is quite surprising that data from so many independent authors, using diopside glasses having different departures from stoichiometry and impurity levels, agree so well. We will discuss this interesting finding below.

FIG. 2 shows the crystal growth rate obtained in this work and data of several authors.^{4–8} These combined data span a range of about seven orders of magnitude in a wide undercooling range, from $1.10 T_g$ to $0.99 T_m$. FIG. 2 also shows the corrected data using Herron and Bergeron's¹¹ equations due to the increase of the temperature at the interface during crystal growth.

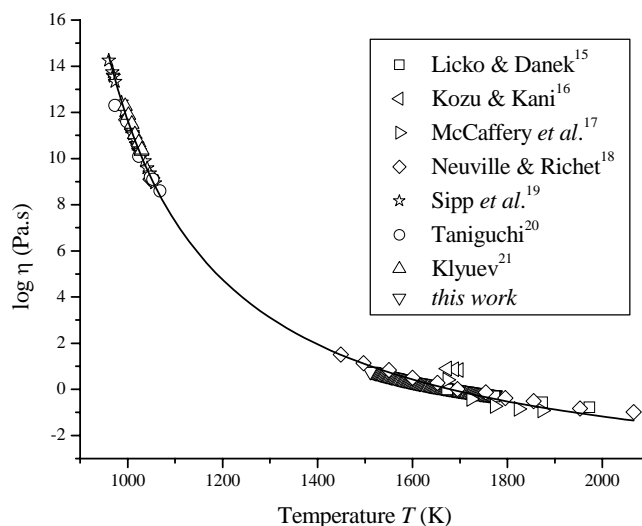


FIG. 1: Experimental viscosities of diopside glasses obtained by several authors^{15–21} and fitted VFT curve (TABLE 1), shown as a continuous line ($R^2 = 0.998$). Koza & Kani's¹⁶ data, which clearly disagree from all the others, were not used in the fit.

Analogous to the viscosity behavior, despite the disparities in glass preparation procedures, departures from stoichiometry, impurity levels and methods employed for crystal growth measurements by the various investigators, the collection of experimental crystal growth rates agrees surprisingly well with respect to both their magnitude and temperature dependence, indicating that, for this particular composition, u is not very sensitive to small departures in chemical composition. Such insensitivity is probably due to the highly “depolymerized” structure of this metasilicate liquid owing to the high concentration of modifier cations, Ca^{2+} and Mg^{2+} . So further depolymerization does not significantly affect these kinetic properties.

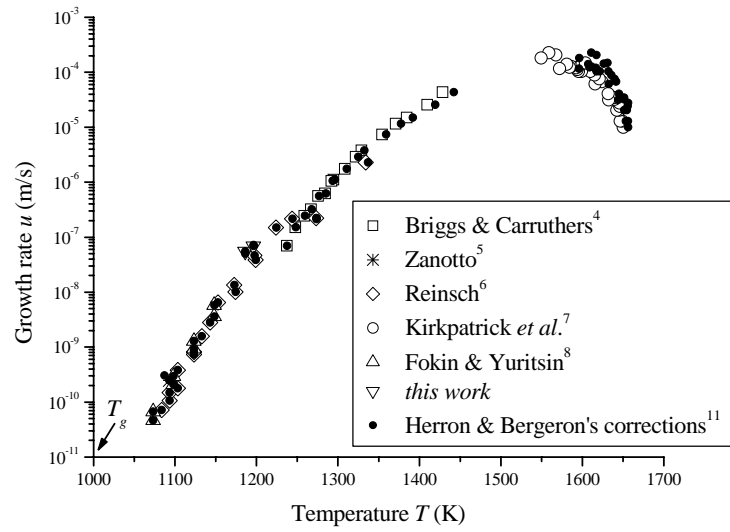


FIG. 2. Temperature dependence of the diopside growth rate in its stoichiometric melt, and the same data after interface temperature corrections using the Herron and Bergeron¹¹ equations.

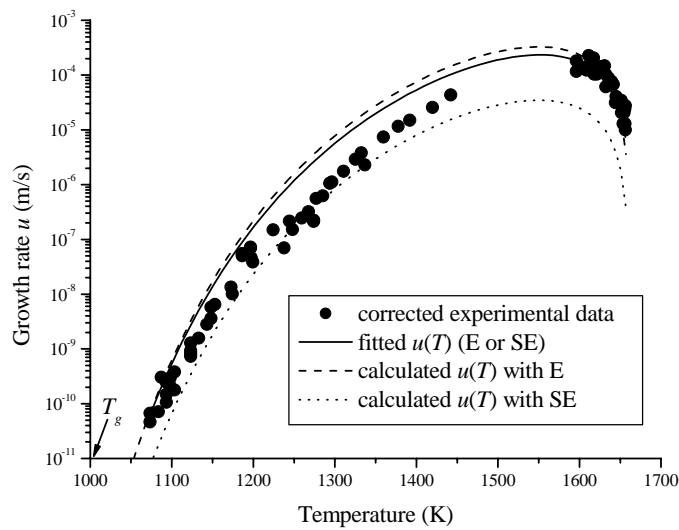


FIG. 3. Corrected experimental crystal growth rates (dots) and fitted curves (solid line) using the screw dislocation growth model and D_η calculated by the Stokes-Einstein (SE) and Eyring (E) equations. Both fits coincide with $R^2 = 0.83$. The free parameter λ is 1.04 \AA for D_η from the Stokes-Einstein equation; and $\lambda = 3.2 \text{ \AA}$ for D_η from the Eyring expression. Dashed and dotted lines show the calculated $u(T)$ without any adjustable parameter, considering $\lambda = 2.7 \text{ \AA}$, the O^{2-} diameter, for the Stokes-Einstein and Eyring cases. Experimental data from Refs.⁴⁻⁸ plus our own.

For stoichiometric (polymorphic) crystallization, as in the present case, short-range molecular diffusion through the crystal/melt interface is expected to govern crystal growth. However, in most theoretical analyses of crystal growth kinetics in undercooled liquids, it is assumed that molecular transport through the interface is determined by an effective diffusion coefficient in the liquid, which is related with viscosity by the Stokes-Einstein or Eyring equations (Eqs. 4a,b). Thus, these equations correlate the viscosity and diffusivity of the (unknown) rate-determining flow units. To analyze growth rate data one can insert Eqs. 4 in Eq. 1, assuming $D_u = D_\eta$, and use the independent experimental values of $\eta(T)$ and $\Delta G(T)$, given in TABLE 1.

However, the true size (and nature) of the diffusing “building molecules”, λ , remains unknown. One can thus leave λ as an adjustable parameter and fit Eq. 1 to the growth rate data. The fitted growth rate curves using the corrected experimental data, considering D_η from the Stokes-Einstein and Eyring equations, are shown in FIG. 3. Both fits coincide with the solid line shown in FIG. 3, resulting in $\lambda = 1.04 \text{ \AA}$ when using the Stokes-Einstein equation (Eq. 4a); and $\lambda = 3.20 \text{ \AA}$ if the Eyring equation (Eq. 4b) is alternatively used. These fitted values of λ have the expected magnitude and are not far from the diameter of Si^{4+} (0.8 \AA) or O^{2-} (2.7 \AA), respectively. FIG. 3 also shows the curves calculated with D_η from the Stokes-Einstein and Eyring equations with no adjustable parameter considering, for instance, the O^{2-} diameter. In this case, using D_η from the Eyring equation seems to give better results. Alternatively, if one uses the diameter of Si^{4+} (0.8 \AA), using the D_η from the Stokes-Einstein equation yields better results (the curve is not shown in the FIG. 3). One can thus conclude that the fits with either Stokes-Einstein or Eyring expressions give the correct order of magnitude for λ , corroborating the validity of the present analysis. But, it should be emphasized that the fitted values of λ carry all the errors related to the uncertainty in the other parameters of the model.

Let us then analyze the diffusion coefficients in more detail. Considering growth mediated by *screw dislocations*, one can isolate an effective diffusion coefficient, D_u , from Eq. 1, as shown by Eq. 5, which can be estimated using the experimental growth rate data and λ from the previous fits. Our aim is to compare the effective diffusion coefficients calculated from crystal growth kinetics with those calculated by the Stokes-Einstein and Eyring relations (Eqs. 4a,b).

$$D_u = \frac{4\pi\alpha\lambda u\Delta H_m}{\Delta G} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (5)$$

FIGs. 4a,b show a reasonably good agreement between the diffusion coefficients, D_u calculated from crystal growth kinetics and D_η calculated from viscosity by the Stokes-Einstein and Eyring equations. Most values agree within half an order of magnitude, and, most important, the calculated curves correctly describe the temperature dependence of the effective diffusion coefficients. This congruence indicates that, whatever the bond breaking and molecular reorientation mechanism

required for crystallization is, it is the same as the atomic transport mechanism that controls viscous flow.

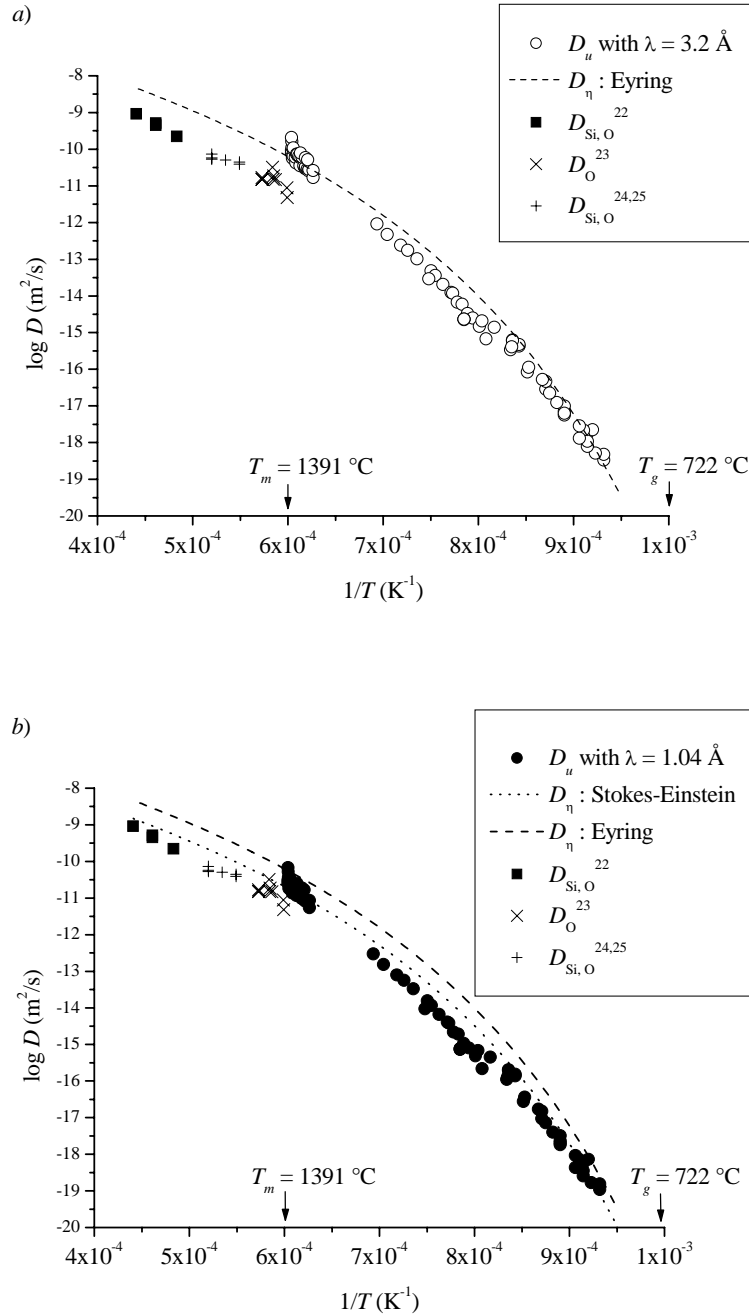


FIG. 4. Logarithm of the effective diffusion coefficient, D_u , obtained from the crystal growth kinetics (Eq. 5) in a wide range of temperatures ($1.10T_g < T < 0.99T_m$) and diffusion coefficients, D_η , calculated by the Stokes-Einstein and Eyring relations (Eqs. 4a,b), using the experimental η , and λ from the fits to the experimental $u(T)$. a) D_η calculated by the Eyring equation with $\lambda = 3.2 \text{ \AA}$ (λ from the best fit to the crystal growth curve). The measured²²⁻²⁵ self-diffusion coefficients of Si^{4+} and O^{2-} are also shown. b) D_η calculated by the Stokes-Einstein equation with $\lambda = 1.04 \text{ \AA}$ (λ from the

best fit to the crystal growth curve). The D_{η} from Eyring is repeated for comparison, and the measured²²⁻²⁵ self-diffusion coefficients of Si^{4+} and O^{2-} are also shown.

Experimental data for the diffusivities of silicon (Si^{4+}) and oxygen (O^{2-}) in liquid diopside²²⁻²⁵ are also shown in FIGs. 4a,b for temperatures between 1600°C and 2000°C and pressures from 1 atm to 3 GPa (no significant effect was found in Ref.²² on the diffusion kinetics in that pressure range; and the diffusivities of Si^{4+} and O^{2-} are almost coincident). These experimental values of D_{Si} and D_{O} agree quite well with the calculated D_u and D , but, using the best fitted values of λ from the growth rate curves, the Stokes-Einstein equation gives a better quantitative description than the Eyring expression. Obviously, one can fit other values of λ so both Eyring and Stokes-Einstein expressions give identical curves.

Dunn²³ and Shimizu & Kushiro^{24,25} have determined oxygen diffusion coefficients in liquid diopside and compared them with estimates using the Eyring equation. According to Dunn,²³ the oxygen self-diffusion coefficients do not match those estimated by the Eyring equation unless λ was larger than the diameter of oxygen anion (taken as 2.6 Å). To explain this alleged failure of the Eyring equation he proposed that larger structural units, such as SiO_4^{4-} tetrahedra control viscous flow. On the other hand, Shimizu & Kushiro²⁴ noted that diffusivity correlates well with viscosity, and suggested that individual oxygen ions (having diameter ≈ 2.8 Å) are the migrating species. Regarding this matter, we consider that, if one takes into account the experimental errors and the several assumptions involved in such equations, they are not sufficiently accurate to allow a precise calculation of the diameter of the diffusing molecular species. Therefore, the calculated diffusion coefficients have the same order of magnitude and reasonably agree with those of silicon and oxygen. It is also important to note that the temperature dependencies of these three independently determined diffusion coefficients match quite well. Thus, at high temperatures, the effective diffusion mechanism controlling crystal growth and viscous flow is related with the self-diffusion of Si^{4+} and O^{2-} .

To the best of our knowledge, there are no diffusion data of Ca^{2+} and Mg^{2+} in diopside glass or liquid but, by analogy with other silicate glasses and liquids, they probably diffuse much faster than Si^{4+} and O^{2-} . Schmelzer *et al.*³ proposed to calculate an effective diffusion coefficient D_{eff} for multi-component glass-forming melts through Eq. 6:

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{\sum_i \frac{v_i^2}{x_i D_i}} \quad (6)$$

where D_i is the partial diffusion coefficient of the different components in the system, x_i is the molar fraction of each component in the melt and the parameters v_i are the coefficients describing the stoichiometric composition of the evolving crystalline phase. In our case $x_i = v_i$. Considering $D_{\text{Si}} \approx D_{\text{O}}$ and $(D_{\text{Ca}}, D_{\text{Mg}}) \gg (D_{\text{Si}}, D_{\text{O}})$, it was possible

to calculate an effective coefficient D_{eff} , which is quite close to those of silicon and oxygen self-diffusion coefficients at 1 atm.

We should stress that (apparently) there is a weak shoulder in FIG. 4, at about $1.25 T_g$, in the diffusion coefficients calculated from the experimental growth rates, in the region where one expects the “decoupling” phenomenon to occur. However, the kink is only apparent in Reinsch’s data⁶ (FIG. 2) and the inflection is too faint and uncertain to really demonstrate “decoupling”. For instance: *i*) if one tries to fit the *screw dislocation* equation to the crystal growth rate data for temperatures above the kink, the results are almost coincident with those for all data points shown in FIG. 3 (the fitted λ are again 3.20 Å and 1.04 Å with the Eyring and Stokes-Einstein equations, respectively); *ii*) the kink has the same order of magnitude as the difference between the data of the two authors that measured $u(T)$ in that temperature range, and is not perceptible in the data of Briggs & Carruthers⁴ (FIG. 2), and finally *iii*) one expects that for real decoupling – such as those reported in Refs.¹⁻³ – below T_d the Stokes-Einstein or Eyring equation would not describe the diffusion coefficients, D_u , but here they do! In other words, decoupling leads to a permanent change in slope and not only a kink in the log D versus $1/T$ curve. In summary, we believe that the kink, if really confirmed, may sign to some other phenomenon (*e.g.*, change of crystal morphology, change of growth mechanism, etc.), but the present results are far from proving decoupling and, in any case, this is not the focus of this paper. We will discuss this particular issue in more detail somewhere else.²⁶

Conclusions

For diopside the *screw dislocation* model describes reasonably well (but not perfectly) both the magnitude and temperature dependence of the crystal growth rates in a wide range of undercoolings. The effective diffusion coefficients calculated from crystal growth kinetics and viscosity are congruent with direct measurements of Si^{4+} and O^{2-} self-diffusion. These combined diffusivities cover ten orders of magnitude. Si^{4+} and O^{2-} move at the same rate, controlling the transport dynamics involved in crystal growth and viscous flow in diopside liquid. Despite a (possible) weak shoulder on the crystal growth rates at $T \sim 1.25 T_g$, the Stokes-Einstein and Eyring equations are valid from the equilibrium liquid down to $1.1 T_g$. This study not only reveals the transport mechanism in this complex silicate, but also validates the use of viscosity to account for the transport term of the crystal growth expression in a wide temperature range. It is surprising that one can quite accurately estimate the whole crystal growth rate curve of this silicate liquid using independently measured physical parameters, such as the oxygen anion diameter, the viscosity and the thermodynamic driving force. It would be important to perform similar analyses for other liquids and glasses to ascertain whether or not the present findings can be generalized.

Acknowledgements

We are greatly indebted to Dr. Vladimir M. Fokin of the Vavilov State Optical Institute, St. Petersburg, Russia, for providing us with his recent (as yet unpublished) data on viscosity, to Natalia Borisova, from the Institute of Silicate Chemistry, St.

Petersburg, Russia, for the measurement of the thermodynamic driving force, and to Dr. J. W. P. Schmelzer, of Rostock University, Germany, for critically reviewing this manuscript. Financial support of the Brazilian agencies CAPES, CNPq, Pronex and FAPESP are highly appreciated.

References

- ¹ X. P. Tang, U. Geyer, R. Busch, W. L. Johnson, Y. Wu, *Nature* **402**, 160 (1999).
- ² A. L. Greer, *Nature* **402**, 132 (1999).
- ³ J. W. P. Schmelzer, R. Müller, J. Möller, I. S. Gutzow, *J. Non-Cryst. Solids* **315**, 144 (2003), and references cited therein.
- ⁴ J. Briggs, T. G. Carruthers, *Phys. Chem. Glasses* **17**, 30 (1976).
- ⁵ E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* **130**, 217 (1991).
- ⁶ S. Reinsch, *PhD Thesis*, Technical University of Berlin (2001, in German).
- ⁷ R. J. Kirkpatrick, G. R. Robinson, J. F. Hays, *J. Geo. Res.* **81**, 5715 (1976).
- ⁸ V. M. Fokin, N. S. Yuritsin, *unpublished data*.
- ⁹ K. A. Jackson, in *Growth and Perfection of Crystals*, R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull, Eds. Wiley, New York (1958).
- ¹⁰ L. L. Burgner, M. C. Weinberg, *Phys. Chem. Glasses* **42**, 184 (2001).
- ¹¹ L. W. Herron, C. G. Bergeron, *Phys. Chem. Glasses* **19**, 89 (1978).
- ¹² M. L. F. Nascimento, *PhD Thesis*, Federal University of São Carlos, Brazil (2004, in Portuguese).
- ¹³ N. V. Borisova, *unpublished data*.
- ¹⁴ J. W. P. Schmelzer, O. V. Potapov, V. M. Fokin, R. Müller, S. Reinsch, *J. Non-Cryst. Solids* **333**, 150 (2004).
- ¹⁵ T. Licko, V. Danek, *Phys. Chem. Glasses* **27**, 22 (1986).
- ¹⁶ S. Kozu, K. Kani, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **23**, 377 (1944).
- ¹⁷ R. S. McCaffery, C. H. Lorig, I. N. Goff, J. F. Oesterle, O. O. Fritsche, *AIME, Techn. Publ.* **383** (1931).
- ¹⁸ D. R. Neuville, P. Richet, *Riv. Staz. Sper. Vetro* **21**, 213 (1990).
- ¹⁹ A. Sipp, Y. Bottinga, P. Richet, *J. Non-Cryst. Solids* **288**, 166 (2001).
- ²⁰ H. Taniguchi, *Contrib. Mineral. Petrol.* **109**, 295 (1992).
- ²¹ V. P. Klyuev, *unpublished work*.
- ²² J. E. Reid, B. T. Poe, D. C. Rubie, N. Zotov, M. Wiedenbeck, *Chem. Geology* **174**, 77 (2001).
- ²³ T. Dunn, *Geoch. Cosm. Acta* **46**, 2293 (1982).
- ²⁴ N. Shimizu, I. Kushiro, *Geoch. Cosm. Acta* **48**, 1295 (1984).
- ²⁵ N. Shimizu, I. Kushiro, in *Physical Chemistry of Magmas*, L. L. Perchuk, I. Kushiro, Eds. Springer-Verlag, Berlin (1991).
- ²⁶ S. Reinsch, R. Müller, M. L. F. Nascimento, E. D. Zanotto, *Proc. XX Int. Cong. Glass*, Kyoto (2004).

APÊNDICE D

(Publicado nos *Proceedings do XX International Congress on Glass*, Kyoto, 2004)

Crystal growth mechanism in cordierite and diopside glasses in wide temperature ranges

S. Reinsch & R. Müller*

*Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM),
Richard-Willstätter-Str. 11, 12489 Berlin, Germany*
ralf.mueller@bam.de

M. L. F. Nascimento & E. D. Zanotto

*Vitreous Materials Laboratory, Department of Materials Engineering,
Federal University of São Carlos 13.595-905, São Carlos-SP, Brazil*

Abstract

We measured and collected literature data for the crystal growth rate, $U(T)$, of μ -cordierite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) and diopside ($\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) in isochemical parent glasses. The numerous data obtained cover exceptionally wide temperature ranges, *i.e.* 800 - 1350°C for cordierite and 800 - 1392°C for diopside. The maximum of $U(T)$ is reached at about 1250°C for both systems and smooth shoulders occur at $\approx 1025^\circ\text{C}$ and $\approx 970^\circ\text{C}$ for μ -cordierite and diopside, respectively. Based on measured and collected viscosity data, $U(T)$ could be fitted in terms of standard crystal growth models. The experimental crystal growth data of both systems can be fitted with the 2D surface nucleation growth model as well as with the screw dislocation model, but, for diopside, fitting with the latter model leads to more meaningful physical parameters. Especially for μ -cordierite, it is necessary to separate the mean interatomic distance in the melt, λ and the size of the building unit, d . Good fitting is possible only for very small λ (of the order of magnitude of the oxygen ion radius). The best fittings, which included the shoulders in $U(T)$, were accomplished for combined mechanisms, *i.e.* assuming that the melt/crystal interface, covered by screw dislocations, is additionally roughened by superimposed secondary crystals (formed by 2D surface nucleation), specially at temperatures around the observed shoulder and below.

(Key words: cordierite, diopside, glass, crystal growth)

1. Introduction

Knowledge of the temperature dependences and magnitudes of crystal growth rates in glass-forming liquids are of technological and fundamental interest. For isochemical crystallization, crystal growth rates have been widely described in terms of standard models of interface-controlled growth (*e.g.* [1, 2]) assuming different mechanisms, such as *normal growth*, *screw dislocation growth* or *2D nucleated growth*.

Most studies of crystal growth are restricted to temperature ranges of 200 to 300 K below the melting temperature, T_m .

In one study of crystal growth in *wide* temperature range, Burgner and Weinberg [3] collected growth rates of internally nucleated lithium disilicate crystals in $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glasses between T_g and T_m . They have suggested that such crystal growth rates over broad ΔT ranges may be described by different growth mechanisms and that the usual phenomenological laws are applicable only in limited temperature regimes. Meanwhile, crystal growth rate data for two other silicate glasses have been measured in similar broad temperature ranges. Thus, extensive studies on surface nucleated crystallization of high-quartz solid solution crystals, denominated here as „ μ -cordierite“ ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) in cordierite glasses [4-8] would allow analogous data analysis. As another case of surface nucleated crystallization, the crystal growth rates of *diopside* ($\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) were comprehensively studied [9,10]. In addition, thermodynamic and kinetic data, such as melting enthalpy and viscosity as a function of temperature are available for both systems, which facilitates quantitative comparisons between theory and experiment.

It is the aim of the present work to summarize all collected and measured growth rate data for μ -cordierite and diopside crystals in isochemical melts, in a broad temperature range, and to discuss their observed temperature dependence in light of classical theoretical models.

2. Experimental

Glasses: Most of the presented crystal growth data refer to glasses of nominal composition of cordierite 51.3 SiO_2 , 34.9 Al_2O_3 , 13.8 MgO (wt%), and diopside 18.6 MgO , 25.9 CaO , 55.5 SiO_2 (wt%) (the authors added 1 wt% Al_2O_3). We melted all glasses from reagent grade raw materials in air, in Pt-crucibles. Plates of $\approx 10 \times 15 \times 1 \text{ cm}^3$ were prepared by casting the melts onto steel plates and slowly cooling to room temperature. Chemical analysis of the quenched glasses showed that no oxide component deviates more than 0.8 wt% from the nominal composition.

Viscosity: Low temperature data for cordierite and diopside melts were obtained from a beam-bending viscosimeter, and high temperature data by rotational viscosimetry.

Crystal growth rate: All crystal growth rate measurements for μ -cordierite were performed using bulk pieces of glass ($\approx 5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$). Most of the thermal treatments were performed in atmosphere of $\approx 20 \%$ relative air humidity (dew point $\approx 8.5 \text{ }^\circ\text{C}$).

Different techniques were used to measure the crystal growth rates of μ -cordierite at low and high temperatures. Below 830°C , we measured the further growth of pre-existing crystals by means of electron or optical microscopy (increase of the maximum radius of selected surface crystals). Between 830°C and 920°C , the maximum radius of crystals grown during one-step crystallization treatments were measured. Above 1000°C , the thickness of the crystalline surface layer was obtained.

Between 900 and 1050°C both methods were applied. In the case of *diopside*, the authors measured single crystals. Crystal layers were measured in [9,10] using hot stage microscopy.

3. Data Analysis

In terms of standard crystal growth models [1,2,11], the interface-controlled crystal growth rate, $U(T)$, is given by Eq. 1, where d is the size of the building units and $Z(T)$ their impingement rate in $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $f(T) \leq 1$ is the fraction of preferred growth sites at the interface, $\Delta G(T)$ the bulk free energy change upon crystallization, R the gas constant, T the absolute temperature [1,11].

$$U(T) = f(T) \cdot Z(T) \cdot d^3 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G(T)|}{RT}\right) \right] \quad (1)$$

According to Hoffman [12], $\Delta G(T)$, can be approximated by Eq. 2 where ΔH_m is the molar heat of melting, and T_m the melting temperature:

$$\Delta G(T) = \Delta H_m \frac{(T_m - T)T}{T_m^2} \quad (2)$$

$Z(T)$ can be estimated from the melt viscosity, $\eta(T)$, assuming that the molecular motion required for crystal growth is similar to that involved in transport in the liquid (using the Stokes–Einstein equation), λ is the mean jump distance, k_B is Boltzmann's constant, and $c \leq 1$ as a steric coefficient [1].

$$Z(T) = \left\{ c \cdot \frac{k_B T}{3\pi \cdot d^3 \cdot \lambda^2 \cdot \eta} \right\} \quad (3)$$

For $f(T)$, three phenomenological models are known [1,2]. (i) In case of *normal growth*, the crystal/melt interface is rough on atomic scale, *i.e.* every site allows the attachment of new building units, and $f(T) = \text{const.} \approx 1$. (ii) According to the *screw dislocation* model, the interface is smooth and growth takes place at screw dislocations. $f(T)$ is expressed by Eq. 4 [1, 2], where σ is the specific surface energy of the melt-crystal interface, V_m is the molar volume of the crystal, and c_S is a constant.

$$f_{\text{screw}}(T) = c_S \cdot \frac{d\Delta G}{4\pi\sigma V_m} \quad (4)$$

(iii) In the *2D surface nucleated growth* model, the surface is considered atomically smooth and growth occurs by the formation of 2-dimensional surface nuclei. $f(T)$ is expressed by [1][1]:

$$f_{2D}(T) = c_{2D} \cdot \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right) \quad (5)$$

where c_{2D} is a constant and $W = \pi d V_m \sigma^2 / \varepsilon$, ΔG is the work of forming the critical 2D surface nucleus. Herein $\varepsilon = 3$ denotes the large crystal case (growth of multi secondary nuclei on the surface of each primary large crystal) [1], which should apply for most cases.

(iv) Finally, a *combined mechanism* can be assumed if one realizes that the melt/crystal interface, which is already covered by screw dislocations, is additionally roughened by superimposed 2D surface nucleated crystals:

$$f_{combined}(T) = f_{2D}(T) + f_{screw}(T) \quad (6)$$

4. Results

Viscosity: The measured viscosity curve of liquid cordierite and diopside can be fitted in terms of the Vogel-Fulcher-Tamman equation: $\log_{10}\eta = A + B/(T-T_0)$, where η is given in Pa·s, and $A = -3.97$, $B = 5316$ K, and $T_0 = 762$ K for cordierite glass; and $A = -4.27$, $B = 3961$ K, and $T_0 = 751$ K for diopside glass.

Crystal growth: The measured data for crystal growth rate of μ -cordierite in supercooled liquids of the same composition, $U_c(T)$, are shown in Fig. 2 together with literature data covering exceptionally wide temperature ranges. The maximum of $U_c(T)$ is reached at $\approx 1250^\circ\text{C}$. A shoulder is observed around 1025°C . Crystal growth rate data of *diopside* in supercooled liquids of the same composition, $U_d(T)$, are shown in Fig. 3. As in Fig. 2, Fig. 3 covers a wide range of crystal growth rates. $U_d(T)$ is maximal at 1286°C and shows a smooth shoulder at $\approx 970^\circ\text{C}$.

Whereas the $U_d(T)$ data for diopside, taken from different authors, show remarkable reproducibility, much higher data scatter is evident for $U_c(T)$. This scatter can be, at least partially, attributed to the decisive influence of the relative humidity of the surrounding air. This effect was measured in [4,19], where $U_c(T = 945^\circ\text{C})$ increased three-fold, from 0.2 to 0.6 $\mu\text{m}/\text{min}$ for increasing air humidity (dew points between -60 and $+25^\circ\text{C}$). Although, another source of data scatter may result from the different techniques used to obtain crystal growth rate data, *i.e.* by measuring the maximum radius of separate crystals or the thickness of the crystalline surface layer, this difference did not affect $U_c(T)$ significantly. This finding is illustrated for μ -cordierite in Fig. 1 left, where a large μ -cordierite surface crystal is growing from a pristine vacuum-fractured glass surface (parallel to the paper plane). Its maximum radius is comparable to the thickness of the μ -cordierite surface layer that grew from the perpendicular sample surface. However, these different data are not significantly different. Small deviations due to the different crystal orientation (factor < 2) do not appear in the logarithmic scale of Fig. 2.

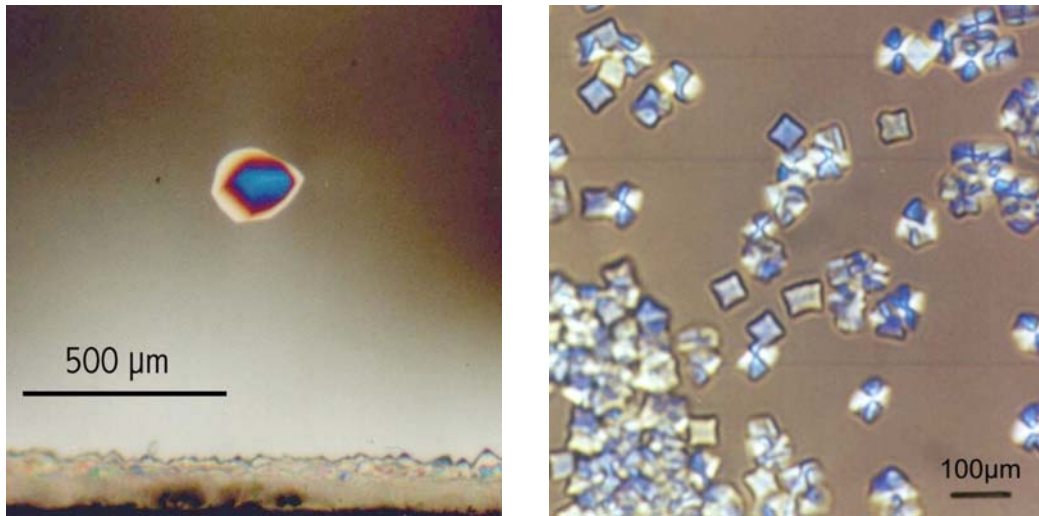


Fig. 1: *Left:* cordierite crystal and compact crystalline surface layer at a cordierite glass surface fractured and annealed (980°C, 30 min) in vacuum. Transmitted light optical micrograph, top view, crossed nicols. *Right:* Diopside crystals at a polished diopside glass surface annealed in air (830°C, 210 min). Transmitted light optical micrograph, top view, crossed nicols

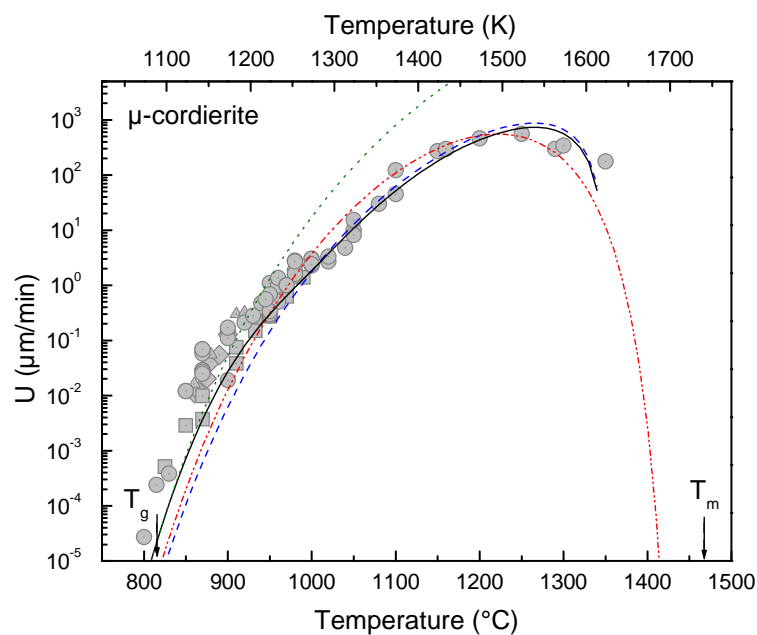


Fig. 2: Best fit of crystal growth rate data of μ -cordierite in glass forming melts of the same composition by using each of the 3 models and the combined mechanism of crystal growth presented in section 3: normal growth: green dotted line, screw dislocation: blue dashed line, 2D surface nucleated growth: red dashed and dotted line, combined mechanism: black line. The used parameters are summarized in Table 1. Experimental points: \circ : this work [4,6], \square : Yuritsin [5], \diamond : Hanay [15], \triangle : Diaz-Mora [7]

Table 1: Parameters used for fitting the experimental growth rate data of μ -cordierite in Fig. 2.

Parameter	Normal growth	Screw dislocation	2D surface nucleated growth	Combined mechanism
M (g/mol)	292	292	292	292
T_m ($^{\circ}\text{C}$)	1350	1350	1467	1350
λ (m)	$1.32 \cdot 10^{-10}$	$1.32 \cdot 10^{-10}$	$1.32 \cdot 10^{-10}$	$1.32 \cdot 10^{-10}$
$d = V^{1/3}$ (m)	$5.72 \cdot 10^{-10}$	$5.72 \cdot 10^{-10}$	$5.72 \cdot 10^{-10}$	$5.72 \cdot 10^{-10}$
c (steric coefficient)	1	1	1	1
α	-	0.4	0.34	0.8
σ (J/m^2)	-	0.192	0.163	0.384
c_S	-	3	-	5
c_{2D}	-	-	50	$5.2 \cdot 10^{13}$

Crystal growth rate data analysis: $U(T)$ of both systems were fitted directly in terms of Eq. 1-3 (normal growth), Eq. 1-4 (screw dislocation), Eq. 1-3, 5 (2D surface nucleation) or Eq. 1-6 (combined mechanism) (Fig. 2 and 3). Experimentally determined values of $\eta(T)$ were used for μ -cordierite and diopside. The melting point of μ -cordierite T_m^c is uncertain due to the metastable nature of μ -cordierite. T_m^c was estimated to be between 1300°C and 1467°C , the melting point of Indialite [13]. The cordierite melting enthalpy, ΔH_m^c , is approximately 95 kJ/mol by estimating a building unit with $M = 292 \text{ g/mol}$ ($\approx 1/2$ formula unit) [13], and for diopside, ΔH_m^d is near 138 kJ/mol [14].

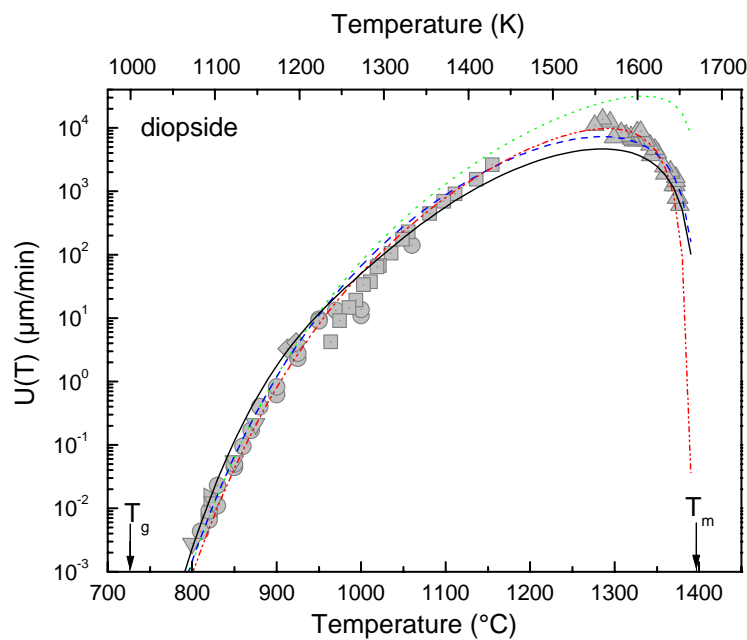


Fig. 3: Best fits of crystal growth rates of diopside in liquids of the same composition by using each of the 3 models of crystal growth, and the combined mechanism presented in section 3: normal growth: green dotted line, screw dislocation: blue dashed line, 2D

surface nucleated growth: red dashed and dotted line, combined mechanism: black line. The used parameters are summarized in Table 2. Experimental points: ○: Reinsch [4], ◇: Nascimento [16], ▷: Zanotto [17], △: Kirkpatrick *et al.* [10], □: Briggs *et al.* [9], ▽: Fokin & Yuritsin [18]

Table 2: Parameters used for fitting the experimental growth rate data of diopside in Fig. 3. *: Different surface energies for screw dislocation (left) and 2D nucleated growth (right) part is assumed.

Parameter	Normal growth	Screw dislocation	2D surface nucleated growth	Combined mechanism
λ (m)	$1.32 \cdot 10^{-10}$	$1.32 \cdot 10^{-10}$	$1.32 \cdot 10^{-10}$	$1.32 \cdot 10^{-10}$
$d = V^{1/3}$ (m)	$4.79 \cdot 10^{-10}$	$4.79 \cdot 10^{-10}$	$4.79 \cdot 10^{-10}$	$4.79 \cdot 10^{-10}$
c (steric coefficient)	0.003	0.07	0.07	0.03
α	-	0.4	0.07	0.4 / 0.7 *
σ (J/m ²)	-	0.400	0.070	0.400 / 0.700 *
c_S	-	1	-	1.5
c_{2D}	-	-	0.04	$1 \cdot 10^{14}$

The best results of direct fitting using all crystal growth models for μ -cordierite and diopside are shown in Fig. 2 and Fig. 3, respectively.

μ -cordierite: Normal growth does not fit the experimental data, except at lower temperatures (green dotted line in Fig. 2). Using the screw dislocation model, the experimental data above 1000°C can be fitted well when for the metastable μ -cordierite $T_m^c = 1350^\circ\text{C}$ is assumed (blue dashed line in Fig. 2). The results for higher T_m^c are markedly worse (not shown). For $T < 1000^\circ\text{C}$ the deviation from experimental points is up to 2 orders of magnitude. If $T_m^c = 1467^\circ\text{C}$ is used, the 2D surface nucleated growth model also fits experimental points fairly well (red dashed and dotted line in Fig. 2). But in the lower temperature regime ($T < 900^\circ\text{C}$) the deviation reaches 1 order of magnitude. The best fit is obtained using the combined mechanism. By assuming the highest surface energy, σ (from Table 1) and $T_m^c = 1350^\circ\text{C}$ it is possible to fit the smooth shoulder at 1000 – 1050°C (black line in Fig. 2).

Diopside: Despite possible differences in glass preparation, impurity level and/or the methods employed for crystal growth measurements, all the data seem to be in accordance with respect to the magnitude and temperature dependence.

The normal growth model (green dotted line in Fig. 3) does not fit the experimental points very well except at $T < 950^\circ\text{C}$. With the screw dislocation model, the experimental data can be accurately fitted, except the smooth shoulder at 950 – 1000°C (blue dashed line in Fig. 3). Likewise, with the 2D surface nucleated growth model the experimental points can be accurately fitted (red dashed and dotted line in

Fig. 3). This fitting is only possible by assuming a very low surface energy, σ (see Table 2). Better fitting of the smooth shoulder is only possible by using the *combined mechanism* (black line in Fig. 3). Here, we had to assume two different surface energies, σ , for f_{screw} and f_{2D} (see Table 2).

5. Discussion

In crystal growth literature it is predominantly assumed that the mean jump distance, λ , can be equated with the size of the building unit d (Eq. 3). The latter can be estimated from the volume of a building unit ($V=V_m/N_a$): $d=V^{1/3}$. Especially for μ -cordierite, it was not possible to fit the experimental points with this assumption. Only for $\lambda < d$, an acceptable fitting was possible. So we used the smallest possible value for $\lambda \approx 0.13$ nm (radius of oxygen ion), and $d=V^{1/3}$ ($d_c \approx 0.57$ nm, $d_d \approx 0.48$ nm; see Tabs. 1 and 2). To realize a good fitting even in the lower temperature region near T_g with these models a substantial lower λ is necessary. Generally, the temperature dependence of these models is in good agreement with the experimental data, even in the glass transition region.

The fittings in Fig. 2 and 3 were first done with no regards to the physical sense of the parameter α , which relates to the value of σ . Literature values between 0.4 and 0.6 are common for measurable homogeneous (primary) nucleation in silicate glasses [20]. Thus, in the case of cordierite glass, the fitted values of 0.4 and 0.34 for screw dislocation and 2D nucleated growth, respectively, and in case of diopside, the value of 0.4 for screw dislocation growth are plausible. For fitting the combined mechanism for μ -cordierite we have to set $\alpha = 0.8$. In the case of diopside glass, the 2D nucleated growth model forces one to assume a very small value of α . But all known data of surface energy for silicate systems are determined indirectly from primary homogeneous nucleation experiments by use of the classical nucleation theory, with all its well-known discrepancies. In the case of the combined growth model for diopside, we used two different surface energies for f_{screw} and f_{2D} in Eq. 6. It may be possible that differences of surface energy on different points of the crystal surface are real (at the step of a dislocation or on the flat surface). Due to the indefiniteness of the melting point of μ -cordierite T_m^c we have used $T_m^c = 1350^\circ\text{C}$. Even lower values have been used, for instance, in ref. [21] experimental growth data of μ -cordierite in a cordierite glass with addition of 8.1 wt% TiO_2 were fitted with $T_m^c=1150^\circ\text{C}$.

As an interesting feature of the present studies, smooth shoulders appear at $\approx 1025^\circ\text{C}$ and $\approx 970^\circ\text{C}$ for cordierite and diopside, respectively. A similar effect seems to occur in lithium disilicate at $\sim 600^\circ\text{C}$ [3]. The observed slight shoulder in both systems can be roughly fitted in terms of combined mechanisms. A weak point of this argument is that 2D nucleation is typically assumed to occur only when the surface of the primary crystals is defect free! Thus, other explanations, such as changes of crystal morphology, as observed by Diaz-Mora [7] near 950°C for μ -cordierite, and the possible decoupling between diffusion coefficients and viscosity at $\sim 1.2 T_g$, are possible and will be discussed at length elsewhere [22].

6. References

- [1] I. Gutzow *in*: E. Kaldis and H. J. Scheel, (Ed.), *Crystal Growth and Materials*, Chap. 1.11 (1977), p. 379-414.
- [2] D. R. Uhlmann, *Advances in ceramics* **4** (1982), p. 80-124.
- [3] L. L. Burgner and M. C. Weinberg, *J. Non-Cryst. Solids* **279** (2001), p. 28-43.
- [4] S. Reinsch, *Dr. Ing. Thesis*, Technical University of Berlin, 2001 (*in German*).
- [5] N. S. Yuritsin, *PhD Thesis*, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia, 1997 (*in Russian*).
- [6] R. Muller, S. Reinsch & W. Pannhorst, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **69** (1996) p. 12-20.
- [7] N. Diaz-Mora, *PhD Thesis*, Federal University of São Carlos, Brazil, 1994 (*in Portuguese*)
- [8] T. Hubert, R. Muller & M. Kirsch, *Silikattechn.* **39** (1988), p. 183-185.
- [9] J. Briggs and T. G. Carruthers, *Phys. Chem. Glasses* **17** (1976), p. 30-34.
- [10] R. J. Kirkpatrick, G. R. Robinson and J. F. Hays, *J. Geo. Res.* **81** (1976), p. 5715-5720.
- [11] I. Gutzow, *Silikattechn.* **20** (1969), p. 159-162.
- [12] P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids* **73** (1985), p. 517-540.
- [13] R. Muller, R. Naumann & S. Reinsch, *Thermo. Acta* **280/281** (1996) p. 191-204.
- [14] P. Richet and Y. Bottinga, *Earth Planet. Sci. Lett.* **67** (1984), p. 415-432.
- [15] C. Hanay, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-University, Jena, 1992 (*in German*)
- [16] M. L. F. Nascimento, *PhD Thesis*, Federal University of São Carlos, Brazil, 2004 (*in Portuguese*).
- [17] E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* **130** (1991), p. 217-219.
- [18] V. M. Fokin & N. S. Yuritsyn, *private communication*.
- [19] R. Müller, S. Reinsch, G. Völksch, K. Heide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100** (1996), 1438-1442.
- [20] S. Manrich, E. D. Zanotto, *Ceramica* **41** (1995), p. 105-107.
- [21] V. M. Fokin & E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* **246** (1999), p. 115-127.
- [22] M. L. F. Nascimento, S. Reinsch, R. Müller, E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids*, to be published.

ANEXO A

The crystal growth mechanism of lithium disilicate glass revisited

Marcio L. F. Nascimento^{*}, Vladimir M. Fokin[#], Edgar D. Zanotto^{*}

^{*}*Vitreous Materials Laboratory, Department of Materials Engineering,
Federal University of São Carlos 13595-905 São Carlos-SP Brazil*

[#]*S. I. Vavilov's State Optical Institute, 36-1 Babushkina 193171, St. Petersburg, Russia*
www.lamav.ufscar.br

Abstract

We collected extensive literature data on viscosity and crystal growth rates of lithium disilicate ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$) glasses from low to deep undercoolings, $0.98T_g$ to $0.99T_m$, where $T_g \sim 727$ K is the glass transition temperature and $T_m=1307$ K is the melting point. We consider the melt-crystal interface temperatures, which are slightly increased due to the release of latent heat of crystallization and tested the classical models of crystal growth. Our results show that the best fit was obtained considering growth mediated by **screw dislocation growth** as the operative mechanism in this system in a wide range of temperatures, besides **surface nucleated growth** also gives reasonable fit. Effective diffusion coefficients were calculated directly from crystal growth rates and from viscosity (using the Stokes-Einstein equation), and were compared with measured diffusion coefficients of O^{2-} and Li^+ in lithium disilicate glass. We conclude that oxygen (and perhaps silicon) move together and control the diffusion mechanism involved in crystal growth and viscous flow in this glass. A breakdown of Stokes-Einstein relation was found at $T_d=1.09T_g$. This study not only unveils the diffusion mechanism in this complex liquid, but also validates the use of viscosity (through the Stokes-Einstein equation) to account for the kinetic term of the crystal growth expression in a wide range of temperatures (between T_d and T_m).

1. Introduction

Crystal growth in glass forming liquids has been extensively studied and has been reviewed elsewhere [1-5]. In stoichiometric systems (polymorphic crystallization), when there are no compositional shifts during crystal growth and the released latent heat is small, the crystal growth rate is controlled by reactions at the crystal-melt interface and described by one of three classical phenomenological models: *normal growth*, *screw dislocation mediated growth* and *2D nucleated growth*. Nevertheless, these authors know only a few oxide glass forming compositions for which crystal growth rates have been measured in wide temperature ranges and thus have confidence in the indicated growth mechanism.

^{*} Corresponding author. Tel.: +55 16 3351 8556; Fax: +55 16 3351 5404;
Email: pmlfn@iris.ufscar.br

For instance, crystal growth rates have been determined in some oxide glasses from $\sim T_g$ to T_m (T_g is the glass transition, and T_m the melting temperature). It appears that for SiO_2 [6,7] and GeO_2 normal growth prevails [8], while for $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ screw dislocation is the operative mechanism [9]; and for $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [10], $\text{PbO}\cdot \text{SiO}_2$ [11], and $\text{Cs}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [12] 2D-surface nucleated growth prevails. In fact, the authors of these last three papers concluded that 2D-nucleation governs the growth mechanism, but there are two marked breaks in the linearized plots of growth rate vs. inverse temperature and the resulting values of surface energies are too small.

There are crystal growth data for some borate and phosphate glasses [14,15], that cover a wide temperature range, but as far as we know, for no other silicate glass, crystal growth data have been analyzed from T_g to T_m . In addition, diffusion data of the network-forming ions (Si, B, P and O), the slowest moving species in silicate, borate and phosphate glasses, are very scarce and thus the detailed kinetic pathways of crystal growth remain unknown.

Lithium disilicate ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$) is an important glass that show homogeneous nucleation. Several authors [17-31] have determined crystal growth rates in this system for different undercoolings and the combination of such data covers a wide temperature range between $\sim 0.98T_g$ and T_m . In addition the corresponding thermodynamic and kinetic data, such as melting enthalpy, the Gibbs free energy and viscosity, are also available, which facilitates quantitative comparisons between theory and experiment. In the case of the extensively studied $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass, the growth rate kinetics have been studied in the widest range of undercoolings, from T_g to T_m [13], but a single model cannot describe the crystal growth rates in all undercooling range. Just Burgner & Weinberg [13] analyzed crystal growth kinetics in such wide temperature range, but with no definitive arguments about the mechanism kinetics.

In the present work we collect and combine crystal growth data from references [17-31] over a broad temperature range ($0.98T_g$ and T_m). We consider the crystal-melt interface temperature, which presents a bit increase due to liberation of latent heat, and assess the applicability of the classical phenomenological theories of crystal growth. Additional interest comes from the fact that (hard to measure) *self-diffusion coefficients* data of oxygen and lithium are available for lithium disilicate glass. Comparisons between these actual diffusion data with effective diffusion coefficients calculated directly from the growth rate kinetics, and independently from viscosity (using the Stokes-Einstein equation) are shown. To our knowledge this is the first time crystal growth rates in glasses are revised and analyzed in detail, covering almost a hundred crystal growth measurements, and with independent experimental data on the thermodynamic driving force, viscosity, diffusion coefficients and crystal growth rates.

A breakdown of Stokes-Einstein relation was found at the decoupling temperature $T_d=1.09T_g$, showing a departure from collective motion to single atom hopping.

2. Literature review of crystal growth in lithium disilicate

In the existing literature one finds crystal growth rate (u) data for lithium disilicate glasses between 440-1020°C ($T_m = 1034^\circ\text{C}$). However, different authors have used different glasses with variable departures from stoichiometry and impurity levels, including “water”, which might complicate data analyses. Sometimes the growth kinetics can be very sensitive to small compositional variations. As an extreme example, in SiO_2 glasses u varies by more than an order of magnitude [16] with a few ppm alkali impurities or "water". Hence it is important to know the chemical analysis of the glass when analyzing crystal growth kinetics.

Baker *et al.* [17] used an almost stoichiometric glass and measured crystal growth rate u from 520°C to 640°C. Burgner and Weinberg [18] prepared a glass with analyzed composition of $(33.3\pm 0.3)\text{Li}_2\text{O}$ mol%, water content of 70 ppm $\pm 10\%$, and measured internal crystal growth by optical microscopy. James [19] prepared a lithium disilicate glass containing 0.05 wt.% alumina and 0.009wt % iron, giving a lithia content of 33.1mol%. He measured crystal growth rate u from 490°C to 639°C by optical and scanning electron microscopy (SEM). Matusita and Tashiro [20] used a glass that deviated from the stoichiometric composition by less than 0.5 wt.% and measured at temperatures near the melting point using hot stage microscopy ($786^\circ\text{C} < T < 1020^\circ\text{C}$). Ota *et al.* [21] measured growth rates at 600°C and 650°C by optical microscopy. Schmidt and Frischat [22] measured crystallization kinetics by SEM. Zanotto and Leite [23] revisited the nucleation mechanism in this system and observed the crystal growth at 500°C. The glass was melted in a Pt crucible and contained 33.2mol% Li_2O , 0.02wt% of water and 0.01wt% Na_2O as the main impurities, in which the levels of Fe and Al were much lower. The crystals were analyzed by optical microscopy only (using transmitted and reflected light). Soares Jr. [25] studied crystal growth at T_g (454°C) by TEM. Gonzalez-Oliver *et al.* [26] produced five glasses, but the authors choose the L1 glass (33.1 Li_2O mol% content) because of its minor water content (0.02 H_2O wt%) and presented results of chemical analysis (flame photometry). The composition determined from chemical analysis by Deubener *et al.* [27] was $(33.5\pm 0.4)\text{Li}_2\text{O}\cdot(66.5\pm 0.4)\text{SiO}_2$, and used optical and TEM microscopies. Ogura *et al.* [28] measured the thickness of a crystallized surface layer by quenched method using optical microscope. Parcell [29] studied growth from crystallized layer. Ito *et al.* [30] studied the rate of crystal growth internal crystallization, and presented results on the long axis, measuring between 500°C and 610°C. But their results on growth kinetics are far above the data set presented by others. The same occurs with Leontjeva data [31]. Unfortunately, the detailed levels of impurities and “water” were not reported in all these sources, but the results from 12 works agree quite well in a range of 600°C.

3. Theory

Three phenomenological models are frequently used to describe crystal growth kinetics controlled by atomic or molecular rearrangement at the crystal-liquid interface: normal growth, screw dislocation mediated growth and growth by 2D surface nucleation [1-5]. According to Jackson’s treatment of the interface [32,33], materials

with high melting entropy ($>4R$), such as lithium disilicate ($\Delta S_m = \Delta H_m/T_m \cong 4.9R$), are expected to exhibit crystal growth kinetics of the form predicted by either the screw dislocation or the 2D surface nucleation growth models.

Screw dislocation and normal growth models

According to the *screw dislocation* growth model, the crystal-liquid interface is smooth, but imperfect on an atomic scale, and growth takes place at step sites provided by screw dislocations intersecting it. The corresponding temperature dependent growth rate u may be expressed by:

$$u = f \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right] \quad (1)$$

where D_u is an effective diffusion coefficient (m^2/s) that controls atomic or molecular attachment at the interface; λ is the diameter of the diffusing building molecules (m), which is equivalent to the jump distance, the lattice parameter or the unit distance advanced by the interface - parameters usually taken in such kinetic analyses; ΔG is the free energy change upon crystallization (J/mole); R is the gas constant (J/mole·K); T is the absolute temperature (K); and f is the fraction of preferred growth sites at the interface. This fraction is given by [2]:

$$f = \frac{\lambda \Delta G}{4\pi\sigma V_m} \quad (2)$$

where σ is the crystal-liquid surface energy (J/m^2) and V_m is the molar volume of the crystal (m^3/mole). In the case of *normal growth* ($\Delta S < 2R$), [Eq. 1](#) still applies with $f \sim 1$.

The free energy change (ΔG) is the thermodynamic driving force for crystallization. One normally uses the limiting values of ΔG calculated by the Turnbull or Hoffman approximations [2]. Here we were fortunate enough to have experimental data for ΔG ([Eq. 3](#)) from ref. [13]. However, the results of the kinetic analysis obtained using these two approximations and those with [Eq. 3](#) presented almost the same results. This is because the three expressions yield almost the same values at low undercoolings and the viscosity (rather than ΔG) controls the kinetics at deep undercoolings.

$$\Delta G = 53399 - 42.015T + 0.00713T^2 - 4.79 \times 10^{-6}T^3 \quad (3)$$

The diffusivity, D_u , can be estimated by the Stokes–Einstein equation assuming that the molecular motion required for interfacial rearrangements controlling crystal growth is similar to that in the bulk liquid. Hence:

$$D_u \cong \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta} \quad (4)$$

where η is the shear viscosity (Pa·s).

2D surface nucleated growth

In the 2D growth model, the surface is considered atomically smooth and free of defects. Growth occurs by formation of 2-dimensional nuclei on the top of primary crystals, which grow laterally. The growth rate is expressed by [2]:

$$u = C \frac{D_u}{\lambda^2} \exp\left(-\frac{B}{T\Delta G}\right) \quad (5)$$

In the above equation, B is given by one of the following expressions, depending on the size of the secondary crystal relative to the size of the primary crystal:

$$B = \frac{\pi\lambda V_m \sigma^2}{k_B} \quad (\text{small crystal}) \quad (6a)$$

$$B = \frac{\pi\lambda V_m \sigma^2}{3k_B} \quad (\text{large crystal}) \quad (6b)$$

where k_B is the Boltzmann constant, and σ is the surface edge energy of the 2D crystal for growth, usually taken as the usual liquid-crystal surface energy.

The words *small* and *large crystal* in [Eq. 6a](#) and [Eq. 6b](#), respectively, refer to two general cases: *small crystal* is valid when the base crystals are much larger than the 2D crystals growing on their surfaces; while *large crystal* applies when the secondary 2D crystals have sizes similar to the primary ones [32].

One should notice that these two cases are related by a factor of **3** in B . In [Eq. 5](#) C is given by:

$$C = \lambda N_s A_0 \quad (\text{small crystal}) \quad (7a)$$

$$C = \frac{\sqrt[3]{(\pi/3)N_s\lambda^5}}{\Gamma(4/3)} [1 - \exp(-\Delta G/RT)]^{2/3} \quad (\text{large crystal}) \quad (7b)$$

where A_0 is the interface area of the growing crystal, N_s is the number of molecules (formula units) per unit area of interface, and Γ is the gamma function. Jackson *et al.* [32] have shown that the operative growth mechanism can be inferred from a plot of the reduced growth rate, u_R , [Eq. 8](#), versus the undercooling, ΔT . In [Eq. 8](#), u is the measured growth rate.

$$u_R = \frac{u\eta}{1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)} \quad (8)$$

The mechanism of crystal growth is reflected by the reduced growth rate, [Eq. 8](#), through the temperature dependence of the fraction of sites at the interface, f . For normal growth f is essentially independent of the temperature and the plot of reduced growth rate versus undercooling is expected to be a horizontal line. The same plot should yield a straight line of positive slope passing through the origin for screw dislocation mediated growth, and a curve of increasing slope passing through the origin for 2D surface nucleated growth.

From the above discussion, to test the governing mechanism of crystal growth, one must know the crystal growth rate, $u(T)$, the glass viscosity, $\eta(T)$, the Gibbs free energy difference, $\Delta G(T)$ and the melting point, T_m .

4. Discussion

[Fig. 1](#) shows viscosity data for several lithium disilicate glasses reported by different authors [\[34-46\]](#). Ota *et al.* [\[34\]](#) used the penetration, beam-bending and counterbalanced methods. Matusita and Tashiro [\[35\]](#) presented the lower results on viscosity in the range 450°C-536°C, with no indication of water content neither chemical analysis, measured method of beam-bending and penetration. Heslin and Shelby [\[36\]](#) measured in dry and wet atmospheres. Vasiliev and Lisenenkov [\[37\]](#) measured in rotating viscosimeter using molybdenum crucible. Izumitani and Moriya [\[38\]](#) used the fiber elongation method. Shartsis *et al.* [\[39\]](#) used the counterbalanced method with Pt body and crucible. Zeng [\[40\]](#), Zanotto [\[41\]](#), Gonzalez-Oliver [\[42\]](#), Marcheschi [\[45\]](#) and Joseph [\[46\]](#) used the beam-bending method, while Bockris *et al.* [\[43\]](#) measured using the rotating viscosimeter with molybdenum body and crucible. Fokin *et al.* [\[44\]](#) presented no indication measure. About [Fig. 3](#) one could find at least three data sets at low temperatures: “high” (Joseph [\[46\]](#), Izumitani and Moriya [\[38\]](#) and Heslin and Shelby [\[36\]](#) - dry air), “medium” and “low” (Matusita and Tashiro [\[35\]](#)) viscosities. [Fig. 1](#) also shows a combined Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) fit to all the data (where all full symbols were not used in the fit), and the result is better to the “medium” viscosity values at low temperatures, which is given by:

$$\log_{10} \eta = -2.623 + \frac{3388.8}{T - 491.0} \quad (9)$$

with η in Pa·s and T in K.

The fitted VFT expression ([Eq. 9](#)) matches very well the data of [Fig. 1](#) (except closed symbols, which were not used in the fitting procedure) in the wide temperature range considered. From 15 authors, just 3 does not agree at all. It is quite surprising that data from so many independent authors, using lithium disilicate glasses having different departures from stoichiometry and impurity levels, agree quite so well. This issue will be discussed latter.

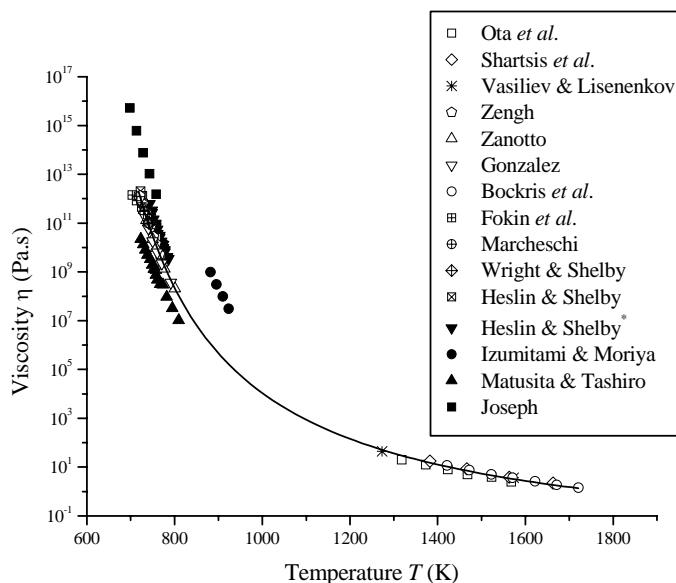


Fig. 1: Viscosity, $\eta(T)$, of lithium disilicate glasses obtained by several authors [34-46] and the fitted VFT curve, shown as a continuous line. Heslin & Shelby's data (*) [36] measurements on dry air. Full symbols were not used in the fit, giving $R^2=0.998$.

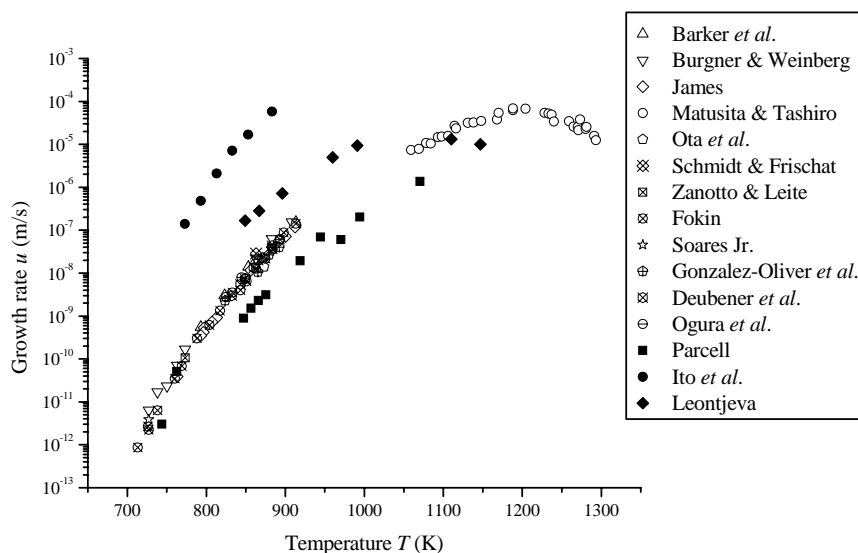


Fig. 2: Crystal growth data u for $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glasses obtained by several authors [17-31]. Full symbols were not considered on the following crystal growth analysis.

4.1. Crystal growth data results and from literature

Fig. 2 shows the results of crystal growth rate obtained in this work compared with data obtained by several authors [17-31]. They span a range of about eight orders

of magnitude from approximately $0.98T_g$ to $0.99T_m$. Despite the disparities in glass preparation procedures, departures from stoichiometry, impurity levels and methods employed for crystal growth measurements by the various investigators, the collection of experimental crystal growth rates agree surprisingly well with respect to both the magnitude and temperature dependence. From 15 authors, just 3 disagree on measuring crystal growth, indicating that for this particular composition u is something sensitive to small departures in chemical composition. These data were discarded on the mechanism analysis. The same behavior was previously observed for the viscosity. This is probably due to the fact that the structure of this glass is not so "depolymerized" (due to the concentration of modifier Li^+ cation) and thus departures from stoichiometry or impurities interfere significantly in the kinetics.

4.2. The crystal/liquid interface temperature

Crystallization is an exothermic process and knowledge of the crystal/liquid interface temperature is essential for analyzing crystal growth kinetics. Fortunately, Matusita & Tashiro [20] measured the interface temperature rise for $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ system, who nucleated and undercooled the $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ melt with a 200 μm diameter thermocouple and measured the subsequent crystal growth rates. During the growth of the crystals they noted that the temperature, as measured by the thermocouple in the crystal, rose by about 15°C near the maximum growth rate. We presume that the interface temperature correction for this system would be discarded in the crystal growth kinetics analysis.

4.3. Analysis of experimental results considering the 2D surface nucleation growth model

Assuming at first the 2D secondary nucleation model to describe the crystal growth kinetics in diopside, one can linearize [Eq. 5](#), to give

$$\ln u\eta = \ln Cb - \frac{B}{T\Delta G} \quad (11)$$

where $b = k_b T / 3\pi\lambda^3$. One can assume that λ is equivalent to the lattice parameter of lithium disilicate, thus $\lambda \approx \sqrt[3]{V_m} = 4.68 \text{ \AA}$. This λ could be considered the effective size of the formula unit.

Assuming that σ , and thus B , are temperature independent, if crystal growth is controlled by 2D surface nucleation, a plot of $\ln(u\eta)$ versus $(T\Delta G)^{-1}$ should yield a straight line with negative slope equal to B and y -axis intercept equal to $\ln(Cb)$, considering the product Cb weakly temperature dependent (see examples in refs. [11,12]). The data plotted in such format are shown in [Fig. 3](#) where one observes two straight lines with different slopes. Three different situations can be considered to account for this finding: *i*) a transition from the *small* to *large crystal* case; or *ii*) a polymorphic phase transition leading to a change in crystal morphology. A third possibility is a change of mechanisms (e.g. from 2D to screw dislocation) at some temperature.

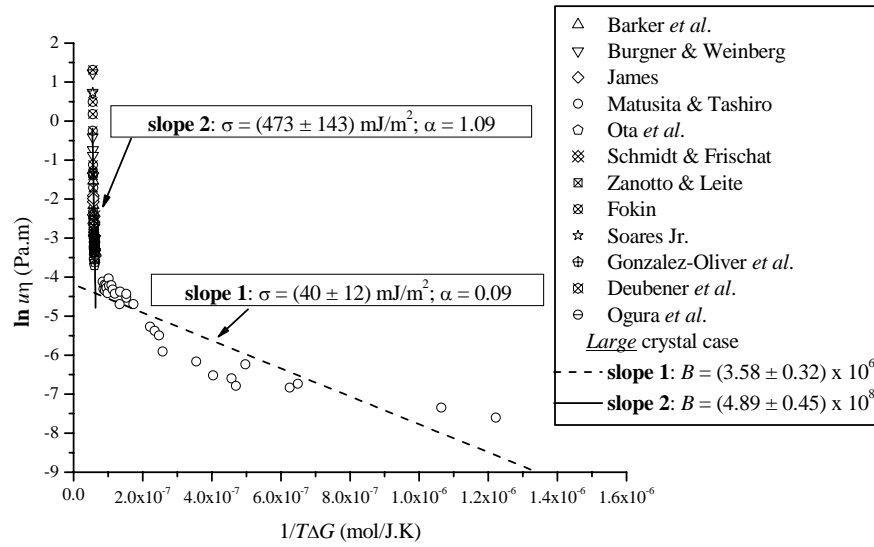


Fig. 3: $\ln(u\eta)$ versus $1/T\Delta G$ plot to test the 2D surface nucleation model for $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass. σ and α are also shown. Growth rates were corrected by (Eq. 10).

From [Eqs. 6a,b](#) the expected relationship between the two slopes (due to a transition from *small* to *large crystal*) should be **3**, but the straight lines in [Fig. 3](#) give a value of approximately **130**. Another consideration can be made using the concept of reduced surface energy, α , as given by [Eq. 12](#) [17].

$$\alpha = \frac{\sigma}{\Delta H_m} \sqrt[3]{N_A V_m^2} \quad (12)$$

where N_A is the Avogadro's number and ΔH_m is the melting enthalpy. Depending if one is dealing with the *small* or *large crystal* case, fits of data arranged as in [Fig. 3](#) result in different straight lines whose slopes give four possible values for σ and α . Taking $\lambda = 4.68 \text{ \AA}$, $\Delta H_m = 57300 \text{ J/mol}$ and $V_m = 6.15 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ in [Eqs. 6a,b](#), [Table 1](#) shows all the possible results.

Table 1: Possible surface energies, σ and α , considering the 2D-nucleation mechanism considering the product Cb near constant.

	σ (slope 1) mJ/m^2	σ (slope 2) mJ/m^2	α (slope 1)	α (slope2)	R^2
<i>Small crystal</i>	23.4 ± 7.0	273 ± 83	0.05	0.63	0.83
<i>Large crystal</i>	40 ± 12	473 ± 143	0.09	1.09	0.89

The calculated α shown in [Table 1](#), are too small or too high if compared with well-known values obtained from fitting the Classical Nucleation expression for homogeneous nucleation in silicate systems ($0.4 < \alpha < 0.6$). α strongly affects the

nucleation rates. As lithium disilicate glass shows homogeneous surface nucleation on laboratory time scales, in other words, $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass displays internal homogeneous nucleation rates, α should be smaller than 0.6 [17], and the high values could be discarded, but not the small ones. In addition, the correlation factors R^2 are too small, what means that there are a dispersion data from these straight lines, and the 2D surface nucleation growth model using $\ln(u\eta)$ versus $(T\Delta G)^{-1}$ as an approximation seems to be not hopeful to describe growth rate data.

An different analysis considering 2D mechanism in the full range was taken, using a Levenberg-Marquardt non-linear fitting. For the first time is presented fits on growth kinetics experimental data considering parameters included on Eqs. 6-7. Note the discrepancies between experimental data and adjusted curves near the melting point (T_m) and at high undercoolings at Fig. 4, that will be discussed in the next section. The resulting values are quite reasonable considering the full temperature range, and are presented at Table 2, besides some of them are quite the same as presented on Table 1.

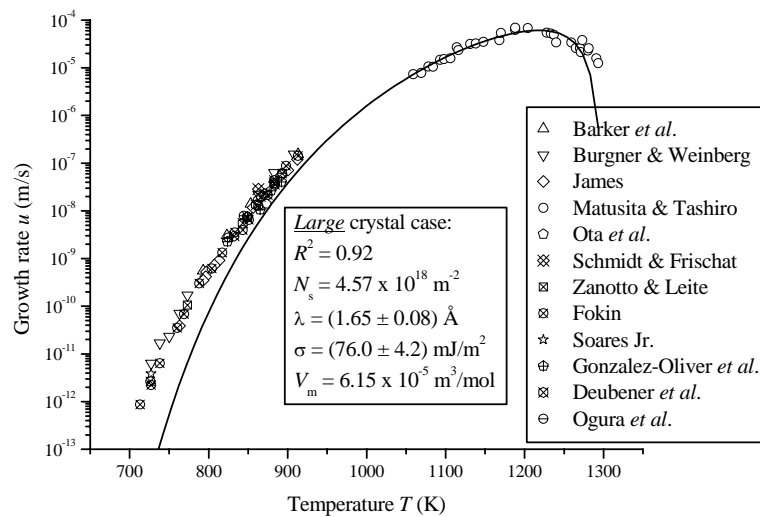


Fig. 4. 2D mechanism (large crystal case) adjusted to experimental data.

Table 2: Possible surface energies, σ and α , jumping distance λ , number of crystals at surface N_s , interface crystal area A_0 and the correlation coefficient R^2 considering the 2D-nucleation mechanism in the full temperature range. Large crystal case is show in Fig. 4.

	σ (mJ/m ²)	α	λ (Å)	$N_s \times 10^{18}$ (crystals/m ²)	A_0 (Å ²)	R^2
Small crystal	33.9±0.9	0.08	4.68	4.57	0.828±0.068	0.89
Large crystal	76.0±4.2	0.17	1.65±0.08	4.57	-	0.92

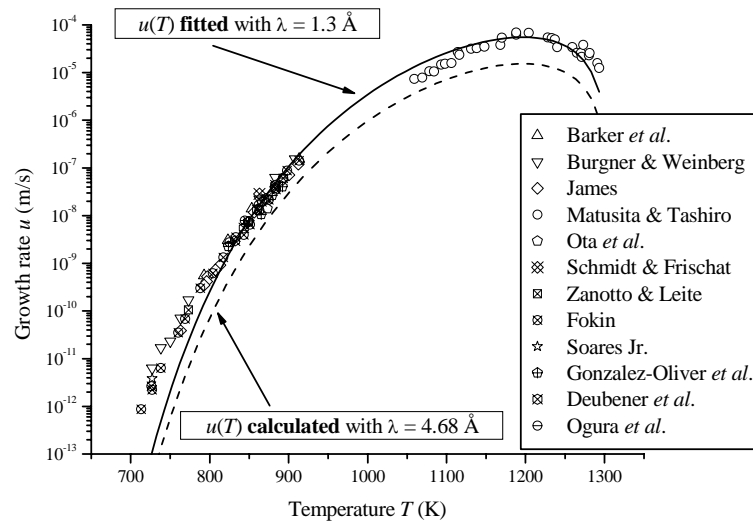
4.4. Analysis of experimental results considering the screw dislocation growth model

To analyze the experimental growth rate data considering the screw dislocation model, one can write the following expression, which is derived from [Eqs. 1, 2](#) and [4](#):

$$u = \frac{\Delta G}{4\pi\sigma V_m} \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right] \quad (13)$$

Using η from [Eq. 9](#), the growth rates u calculated by [Eq. 13](#) are shown in [Fig. 5](#) and compared with experimental data. Since the growth rates vary many orders of magnitude in the undercooling range of interest ($\Delta T \sim 0$ to 600K), we use log scale. One observes that using independently determined values of melting enthalpy, melting temperature and viscosity, the overall calculated u in [Fig. 5](#) describes reasonably well the temperature dependence of the experimental data using a fitted $\lambda = 1.3 \text{ \AA}$, $\sigma = (4.31 \pm 0.12) \text{ mJ/m}^2$ and correlation coefficient $R^2 = 0.95$ (full curve), but underestimates them by one to two orders of magnitude when $\lambda = 4.68 \text{ \AA}$ is used (dashed curve).

The true diameter of the diffusing building blocks, λ , is unknown. Thus one can leave this as a free parameter when fitting [Eq. 13](#) to growth rate data. A Levenberg-Marquardt non-linear procedure was used for fitting. The curve so fitted is also shown in [Fig. 5](#). Calculations with such free parameter resulted in $\lambda = 1.3 \text{ \AA}$. This fitted λ is about three times smaller than the average lattice parameter of lithium disilicate, $\lambda = 4.68 \text{ \AA}$, but it is of the same order as the Si–O bond length (1.86 \AA) in silicates.



[Fig. 5](#): Screw dislocation mechanism adjusted to experimental data. Full line: $\lambda = 1.3 \text{ \AA}$. Dashed line: calculated with $\lambda = 4.68 \text{ \AA}$.

4.5. The diffusion mechanism controlling crystal growth

It is worth mentioning that short range molecular diffusion in the neighborhood and/or through the crystal/melt interface governs growth process in the case of stoichiometric crystallization. But, in most theoretical analyses of crystal growth kinetics in undercooled liquids it is assumed that molecular transport through the crystal/liquid interface is determined by an effective diffusion coefficient in the liquid, which is related to viscosity by means of the Stokes-Einstein (SE) equation (Eq. 4). Thus, this equation correlates the viscosity and diffusivity of the (unknown) rate-determining flow units. However, it has been a matter of discussion if the Stokes-Einstein expression can be used for calculations of crystal growth kinetics, not only at low undercoolings (where this approximation is considered to be valid [47]), but especially at deep undercoolings, close to T_g , where it has been suggested that this approximation fails [48].

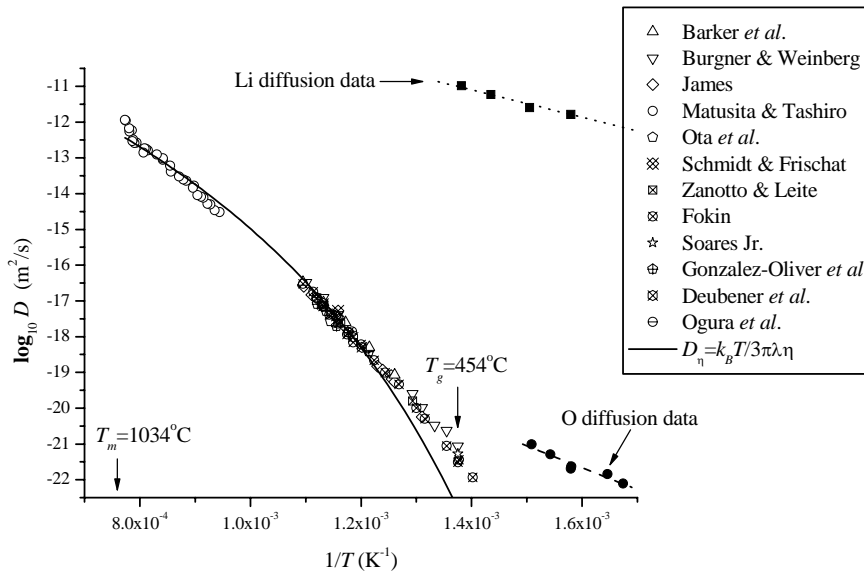


Fig. 6: Logarithm of the effective diffusion coefficients calculated directly from crystal growth rates (Eq. 14) in a wide range of temperatures ($0.98T_g < T < 0.99T_m$) [symbols]; Diffusion calculated via the SE relation (Eq. 4), η from Eq. 9 and $\lambda = 1.3 \text{ \AA}$ [solid line]. Measured diffusion coefficients of O and Li for $T < T_g$ [full symbols].

Considering growth kinetics, one can perform a different analysis by isolating an effective diffusion coefficient, D_u , as shown in Eq. 14, which can be estimated using the experimental growth rate data. Our aim is to compare these effective diffusion coefficients with those calculated by the SE relation (Eq. 4). Indeed, Fig. 6 shows the results.

$$D_u = \frac{\lambda^2 u}{C} \exp\left(\frac{B}{T\Delta G}\right) \quad (\text{from 2D growth}) \quad (14a)$$

$$D_u = \frac{\lambda u}{f} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (\text{from screw dislocation growth}) \quad (14b)$$

[Fig. 6](#) shows good agreement between D_u calculated from crystal growth kinetics mediated by screw dislocations (the best fit on crystal growth kinetics) and viscosity. We thus infer the validity of using viscosity ([Eq. 4](#)) to estimate D_u . This agreement indicates that whatever is the bond breaking and molecular reorientation mechanism required for crystallization, it is the same as the atomic transport mechanism that controls viscous flow [\[49\]](#). Some departure near $T_d = 520$ °C occurs, which means a breakdown of Stokes-Einstein relation at the decoupling temperature $T_d = 1.09T_g$.

In addition, Beier & Frischat [\[50\]](#) and Sakai *et al.* [\[51\]](#) measured Li and O diffusion in $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glasses below T_g , respectively. These data are also shown in [Fig. 6](#). This divergence on diffusivities are quite high, even considering that there are only the unique crystal growth rate data below T_g , which means that silicon (or even oxygen) participates on crystal growth mechanism.

In summary, at low temperatures, the effective diffusion mechanism controlling crystal growth probably is related to the self-diffusion of Si^{4+} and O^{2-} and there is a departure of diffusion coefficients and that estimated from viscosity. Therefore, Si and/or O control the effective diffusion mechanism involved in viscous flow and crystal growth in lithium disilicate glass at these temperatures.

5. Conclusions

We made a detailed analysis of crystal growth rates of lithium disilicate crystals in a collection of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glasses, in a wide range of undercoolings, and reached the following conclusions:

i. The $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ crystal growth kinetics is strongly dependent on impurity level and small departures from stoichiometry. This is because the structure of this glass is not so highly depolymerized due to the concentration of modifier cation (Li^+). *Screw dislocation* mediated growth should be the operative mechanism in a broad temperature range, giving the best correlation factor R^2 , but is also possible to fit a 2D mechanism in a wide temperature range with meaningful parameters.

ii. The viscosity of this system is also strongly dependent on the impurity level. We demonstrated that the activation energy for crystal growth is similar to that for viscous flow. Thus, to a good approximation, viscosity data may be used to estimate crystal growth rates in $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass in a wide temperature range. Good agreement was obtained between diffusion coefficients calculated from crystal growth kinetics and viscosity, and we compared with direct measurements of O mobility (below T_g). Probably, silicon and oxygen ions diffuse together and control the effective diffusion mechanism involved in crystal growth and viscous flow in $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$.

iii. A breakdown of Stokes-Einstein relation if found near $1.09T_g$, considering the best fit on crystal growth.

This work constitutes a significant step in the knowledge of transport and kinetic processes controlling crystal growth in glasses, which have been poorly documented so far because it not only unveils the diffusion mechanism in $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$.

Acknowledgements

Financial support from Brazilian agencies CAPES, CNPq, Pronex and FAPESP was fully appreciated.

References

1. I. Gutzow in: E. Kaldis and H. J. Scheel, Editors, *Crystal Growth and Materials*, North-Holland, Amsterdam (1977).
2. D. R. Uhlmann, E. V. Uhlmann, M.C. Weinberg, *Nucleation and Crystallization in Liquids and Glasses*, The American Ceramic Society, Westerville-OH (1993).
3. W. Vogel, *Glass Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin (1994).
4. I. Gutzow and J. Schmelzer, *The Vitreous State*, Springer, Berlin (1995).
5. W. Hölland and G. Beall, *Glass Ceramic Technology*, The American Ceramic Society, Westerville-OH (2002).
6. F. E. Wagstaff, *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1968), p. 449-452.
7. F. E. Wagstaff, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969), p. 650-654.
8. P. J. Vergano and D. R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses* **11** (1970), p. 30-38.
9. G. S. Meiling and D. R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses* **8** (1967), p. 62.
10. C. J. Leedecke and C. G. Bergeron, *J. Cryst. Growth* **32** (1976), p. 327.
11. T. S. Neiman, H. Yinnon and D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* **48** (1982), p. 393.
12. A. J. Marlor, H. S. A. Kumar and C. G. Bergeron, *Phys. Chem. Glasses* **16** (1975) p. 108.
13. L. L. Burgner and M. C. Weinberg, *Phys. Chem. Glasses* **42** (2001), p. 184.
14. C. G. Bergeron, in *Borate glasses: structure, properties, applications*, edited by L. D. Pye, V. D. Frechette & N. J. Kreidl, *Materials Science Research Series* **12** (1978), p. 445.
15. I. Avramov, I. Gutzow & E. Grantscharova, *J. Cryst. Growth* **87** (1988) p. 305-310.
16. M. L. F. Nascimento, *PhD Thesis*, Federal University of São Carlos, Brazil, 2004 (*in Portuguese*). To be defended in August.
17. M. F. Barker, Tian-He Wang and P. F. James, *Phys. Chem. Glasses* **29** (1988) p. 240.
18. L. L. Burgner and M. C. Weinberg, *J. Non-Cryst. Solids* **279** (2001) p. 28.
19. P. F. James, *Phys. Chem. Glasses* **15** (1974) p. 95.
20. K. Matusita & M. Tashiro, *Yogyo-Kyokai Shi* **81** (1973) p. 500.
21. R. Ota, N. Mishima, T. Wakasugi and J. Fukunaga, *J. Mater. Sci.* **34** (1999) p. 5937.
22. A. Schmidt and G. H. Frischat, *Phys. Chem. Glasses* **38** (1997) p. 161.
23. E. D. Zanotto and M. L. G. Leite, *J. Non-Cryst. Solids* **202** (1996) p. 145.
24. V. M. Fokin, *unpublished data*.

25. P. C. Soares Jr, *PhD Thesis*, Federal University of Sao Carlos (2002) – in Portuguese.
26. C. J. R. Gonzalez-Oliver, P. S. Johnson and P. F. James, *J. Mater. Sci.* **14** (1979) p. 1159.
27. J. Deubener, R. Brückner and M. Sternitzke, *J. Non-Cryst. Solids* **163** (1993) p. 1.
28. T. Ogura, R. Hayami and M. Kadota, *J. Ceram. Assoc. Jpn* **76** (1968) p. 277.
29. D. Parcell, *PhD Thesis*, University of Florida (1993).
30. M. Ito, T. Sakaino and T. Moriya, *Bull. Tokyo Inst. Technol.* **88** (1968) p. 127.
31. A. A. Leontjeva, In: *Soveshchanie po Vyazkosti Zhidkosti i Kolloidnykh Rastvorov*, Moskva **3** (1945) p. 70.
32. K. A. Jackson, *Liquid Metals and Solidification*, American Society for Metals, Cleveland, OH (1958).
33. K. A. Jackson, in: R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull, Editors, *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, New York (1958).
34. R. Ota, F. Tsuchiya, K. Kawamura, Sh. Nakanishi and J. Fukunaga, *J. Ceram. Soc. Jpn* **99** (1991) p. 168.
35. K. Matusita and M. Tashiro, *J. Non-Cryst. Solids* **11** (1973) p. 471.
36. M. R. Heslin and J. E. Shelby, *Proc. XVI Intern. Congr. on Glass* **31-C** (1992) p. 95.
37. A. I. Vasiliev and A. A. Lisenenkov, In: *Proizvodstvo i Issledovanie Stekla i Silikatnykh Materialov* (1978) p. 144.
38. T. Izumitani and Y. Moriya, *J. Ceram. Assoc. Jpn* **70** (1962) p. 131.
39. L. Shartsis, S. Spinner and W. Capps, *J. Am. Ceram. Soc.* **35** (1952) p. 155.
40. Zhenhua Zeng, *J. Chin. Silic. Soc.* **14** (1986) p. 347.
41. E. D. Zanotto, *PhD Thesis*, University of Sheffield (1982).
42. C. J. R. Gonzalez-Oliver, *PhD Thesis*, University of Sheffield (1979).
43. J. O. M. Bockris, J. D. Mackenzie and J. A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.* **51** (1955) p. 1734.
44. V. M. Fokin, A. M. Kalinina and V. N. Filipovich, *J. Crys. Growth* **52** (1981) p. 115.
45. B. A. Marcheschi, *MSc Thesis*, Alfred University (1985).
46. I. Joseph, *PhD Thesis*, Alfred University (1985).
47. P. Richet and Y. Bottinga. *Earth and Plan. Sc. Letters* **67** (1984), p. 415.
48. J. W. P. Schmelzer, O. V. Potapov, V. M. Fokin, R. Müller and S. Reinsch. *J. Non-Cryst. Solids* **333** (2004), p. 150.
49. E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* **89** (1987), p. 361.
50. W. Beier and G. H. Frischat, *J. Non-Cryst. Solids* **38 & 39** (1980), p. 569.
51. T. Sakai, K. Takizawa, T. Eguchi and J. Horie, *J. Mat. Sc. Letters* **14** (1995), p. 1126.

ANEXO B

Crystal Growth in Vitreous Silica Revisited

Marcio Luis Ferreira Nascimento* and Edgar Dutra Zanotto
*Vitreous Materials Laboratory, Department of Materials Engineering,
Federal University of São Carlos 13595-905, São Carlos-SP, Brazil*
www.lamav.ufscar.br

Abstract

We collected and organized literature data for crystal growth rate, viscosity and Si^{4+} and O^{2-} diffusion in four different types of silica glasses in extended temperature ranges between the glass transition T_g and the melting point T_m . Combining data at deep and low undercoolings we confirm *normal growth* as the operative mechanism in this system for all four different types of silica glasses. The effective diffusivity was calculated directly from crystal growth kinetics and from the viscosity curve (using the Stokes-Einstein expression). These two forms of diffusivity were compared with measured diffusion coefficients of Si^{4+} and O^{2-} . This study validates the use of viscosity to account for the kinetic term in the crystal growth expression in wide temperature ranges, and shows that silicon is the controlling only species for the effective diffusion mechanism involved in crystal growth (and viscous flow) in silica glass.

1. Introduction

Crystal growth kinetics in glass forming liquids have been extensively studied and have been reviewed elsewhere [1-5]. In stoichiometric systems which undergo polymorphic transformation (glass to crystal) without compositional changes the crystal growth rate should be controlled by reactions at the crystal-melt interface and potentially could be described by one of three classical phenomenological models: *normal growth*, *screw dislocation growth* and *2D surface nucleated growth*. There are only a few oxide glass systems in which the composition of the glass and the crystalline phase are the same for which crystal growth rates have been measured in wide temperature range, near T_g to T_m (SiO_2 , GeO_2 , $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, diopside, $\text{PbO}\cdot \text{SiO}_2$, cordierite). These few glasses have been the subject of numerous investigations on crystal growth. Nevertheless, the crystal growth mechanism is known with certainty for only a few glass forming compositions, *e.g.* GeO_2 – normal growth [6], $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ – screw dislocation [7], and $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ – 2D nucleated growth [8]. In addition, diffusion data of the slowest moving species – Si, B, Ge and O – are scarce and thus the mechanism of diffusive transport for crystal growth in such and most of the other glasses remains unknown. Up to now, growth rate data at wide range of temperatures (near T_g to T_m) are only available for $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, cordierite and diopside glass systems [9-11].

* Corresponding author. Tel.: +55 16 3351 8556; Fax: +55 16 3351 5404;
E-mail: pmlfn@iris.ufscar.br

Silica (SiO_2) is an important mineral from a geological standpoint and is also the most important glass former. In addition, silica glasses with $> 99.9\%$ SiO_2 have a plethora of interesting important commercial applications from laboratory glassware, telescopic mirrors, to optical filters and fibers. Several authors obtained crystal growth rates [12-33] and viscosities [34-77] for different types of silica glasses (described below). However, none of the previous studies cover a wide temperature range.

As thermodynamic and kinetic data, such as melting enthalpy and viscosity as a function of temperature are available for this system, quantitative comparisons between theory and experiment are facilitated.

In the existing literature one finds crystal growth data in several silica glasses between $T_g \sim 1120^\circ\text{C}$ and $T_m \sim 1729^\circ\text{C}$ from different sources. Different authors have used different glasses with distinct impurity levels and types, including “water”.

Both in the silica glass industry and in science it is generally accepted to divide the whole spectrum of commercial transparent silica glasses into four types, depending on the *production method* and on the *content and type of impurities* such as H_2O [78].

1st type - hydroxyl-free glasses obtained by melting of natural or synthetic quartz or cristobalite in electrical furnaces. Such glasses contain impurities inherited from the initial raw material (Li, Na, K, Al, Fe, Ti, Ca, *etc.*) and virtually no water (*e.g.*: Infrasil, GE124, GE125, GE201, GE204, GE214, KI, KS4V, Purosil, Pursil, Rotosil, T-2030, Vitreosil, Cab-O-Sil-“O”).

2nd type - glasses obtained by melting of grains from natural or synthetic quartz in hydrogen-oxygen flames or flames of natural gas. Glasses of this type contain impurities inherited from the quartz and a certain amount of impurities of structural water (several hundred ppm) (*e.g.*: Armesil T-08, Heralux, Herasil, Herasil I, Homosil, KV, OG Vitreosil, Optosil I, Optosil, II, Optosil III, Ovisil 451, T-1030, T-08, Ultrasil).

3rd type - glasses obtained by high-temperature hydrolysis of the volatile compounds of silicon. Glasses of this type are characterized by very low content of metal impurities, but contain a considerable concentration of structural water and chlorine. Also included are glasses obtained by the two-stage method and containing an appreciable amount of OH^- groups (*e.g.*: Corning 7940, Dynasil 4000, KU-1, GE151, Spectrosil H, Spectrosil V, Suprasil I, Suprasil II, Synsil, T-4040).

4th type - glasses obtained by the method of high-temperature oxidation of SiCl_4 . Glasses of this type contain very small amount of metal impurities and virtually no structural water. However, they contain high concentrations (several hundred ppm) of chlorine impurities. Also included are water-free glasses obtained by the method of high-temperature hydrolysis of volatile compounds of silicon using the two-stage technique (*e.g.*: Suprasil W, Suprasil W1, Suprasil W2, Corning 7943).

Many researches were carried out on crystallization of silica in different types of silica glasses. But, as far as we know, crystallization and melting kinetics of cristobalite including the region of maximum growth rate was only done by Wagstaff [12-13]. The

glass analyzed was of type I, with the following impurities Al_2O_3 (137), Fe_2O_3 (5), TiO_2 (3), CaO (8), MgO (4), K_2O (2), Na_2O (27), Li_2O (0.7) in *ppm*. These samples were prepared by cutting cubes from a piece which had been treated for 70h at 1500°C to develop the internal crystallization centers (which were probably catalyzed from solid heterogeneities). The kinetics of crystallization and melting were determined by measuring the incremental dimensional change occurring after heat treatment. This technique required the removal of surface devitrification and the polishing of two opposite faces before microscopic measurements.

Objectives

In the present work we collect and combine crystal growth rates, viscosity and self-diffusion data for silica glasses from different sources over a broad temperature range. We estimate the crystal-melt interface temperature and assess the applicability of the classical phenomenological theories of crystal growth. The key issue is what ions or “molecular units” move collectively above T_g and control important kinetic phenomena, such as viscous flow and crystallization. In this paper, we propose and demonstrate a route to infer what ions move jointly in undercooled liquid silica by calculating its effective diffusion coefficient in two distinct ways, *i.e.*, directly from crystal growth data, D_u (using a crystal growth rate equation) and from viscosity data, D_η (using the Stokes-Einstein equation), and then comparing these calculated coefficients with the measured self-diffusion coefficients of the slowest moving species. It is important to note that substantial interest comes from the fact that (hard to measure) self-diffusion coefficients data of oxygen and, specially, silicon, are available for this system. To the best of our knowledge this is the first time that crystal growth rates in this system have been analyzed in detail over such a *wide range* of temperatures, including detailed considerations about experimental procedures, impurity contents and water levels.

2. Theory

Presently, there are three phenomenological models used to describe the process of crystal growth controlled by interface kinetics: normal growth, screw dislocation growth and 2D surface nucleated growth [1]. According to Jackson’s treatment of the interface [79,80], a material with small entropy of fusion such as silica ($\Delta S_m = 0.46R$) is expected to exhibit a crystal growth kinetics of the form predicted by normal growth model.

According to the *normal model*, the interface is imperfect on an atomic or molecular scale. Growth takes place at step sites intersecting the interface, and the growth rate u may be expressed by

$$u = f \frac{D_u}{\lambda} [1 - \exp(-|\Delta G|/RT)] \quad (1)$$

where D_u is an effective diffusion coefficient (m^2/s) of the (unknown) molecular species that controls atomic or molecular attachment at the liquid /crystal interface, λ the distance advanced by the interface (taken as the molecular diameter), ΔG the bulk free

energy change upon crystallization, R the gas constant, T the temperature in Kelvin, and f is the fraction of preferred growth sites on interface, that presents a value close to one.

To interpret experimental data with respect to the kinetic models described above, it is necessary to evaluate the diffusivity D_u , that can be estimated via the Stokes–Einstein (SE) equation, assuming that the molecular motion required for interfacial rearrangements controlling crystal growth is similar to that controlling viscous flow in the bulk liquid, $D_u \cong D_\eta$. Hence:

$$D_\eta = \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta} \quad (2)$$

where η is the shear viscosity and k_B the Boltzmann constant. Assuming the relation between u and η , Jackson [79,80] has shown that information regarding the operative growth mechanism can be easily inferred from a plot of the reduced growth rate, u_R , versus the undercooling, ΔT . The reduced growth rate is given by

$$u_R = \frac{u\eta}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} \quad (3)$$

where u is the measured growth rate. The operative growth mechanism is thus reflected by the reduced growth rate defined by Eq. 3 through the temperature dependence of the interface site factor. Hence, for normal growth, where the interface site factor is essentially independent of the temperature, the plot of reduced growth rate versus undercooling is expected to be a horizontal line.

It is clear from the above discussion that one needs to know the glass viscosity as a function of temperature to compute the reduced growth rates and compare theoretical predictions with experimental results. But this is not only enough. To compare experiment and theory one must know other experimental parameters, as ΔH_m (or ΔG) and T_m .

The melt enthalpy ΔH_m was obtained approximately as 7.679 kJ/mol [12-13]. The energy barrier ΔG could be calculated usually by two methods: Turnbull (Eq. 4a) and Hoffman's (Eq. 4b) approximations.

$$\Delta G = \frac{H_m(T_m - T)}{T_m} \quad (\text{Turnbull}) \quad (4a)$$

$$\Delta G = \frac{H_m(T_m - T)T}{T_m^2} \quad (\text{Hoffman}) \quad (4b)$$

However, the results of the kinetic analysis obtained using these two approximations presented almost the same results.

3. Results

3.1 Crystal growth values from literature data

Figs. 1-4 show that crystal growth rates of silica glasses have strong influence on fabrication procedure, impurity content, and water level [12-33]. Unfortunately the exact types of silica glass used were not reported in all those papers, which mean that the authors inferred some types from the fabrication procedures or impurity content or water level or commercial brand name. But, even considering the same type of silica glass (when this information is available) it was not possible to observe similar behavior on crystal kinetics from various authors.

On Fig. 1 one can see three (maybe four) different crystal growth rates of type I silica glass. But Wagstaff's data [12,13] shown the slowest results, and included the maximum growth rate.

Fig. 2 corresponds to type II silica glass, where is possible to see two or three different data sets. Fig. 3, corresponds to 3 data sets. On Fig. 4 only two main crystal growth data sets can be seen.

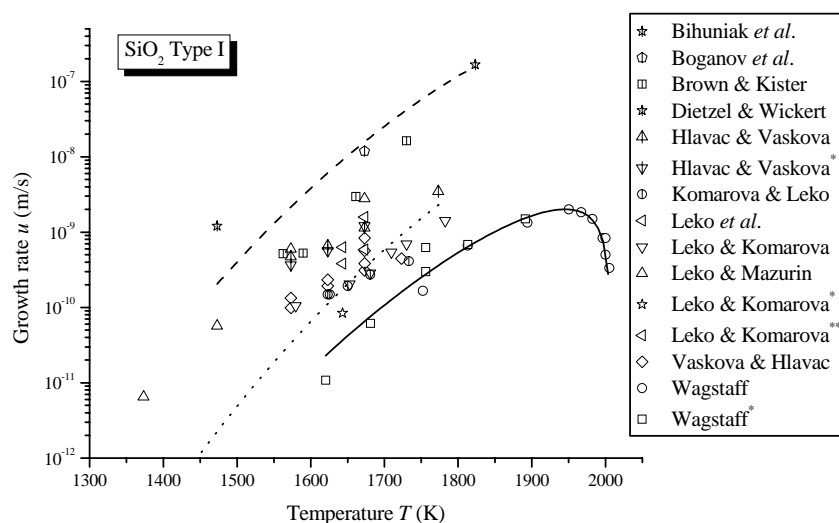


Fig. 1: Crystal growth rate of SiO₂ glass – type I. The lines are fitted curves from theory (see next session).

From type I glasses we could insert data of Bihuniak [35], that measured the thickness of a crystallized layer using optical microscope at 1350°C. Boganov *et al.* [23] did the same procedure at 1400°C. Brown & Kistler [25] used a Cab-O-Sil-“O” type I glass and studied the crystal layer growth rate on the glass surface in air. Dietzel & Wickert [22] do not presented characterization and measured at 1550°C. Hlavac & Vaskova measured crystal growth layer in two type I glass quartz named Czechoslovakian [21] and French (*) between 1300-1500°C. Komarova & Leko [20] used a KI type I glass. Leko *et al.* [46-47] used a type I silica glass. Leko & Komarova [15] used a KI, an two estimated [18] (*) and [19] type I silica glass (**). Leko &

Mazurin [17] probably used a type I silica glass according water content. Vaskova & Hlavac [14] measured crystal growth layer in air atmosphere between 1300-1400°C. Wagstaff [12] and (*) [13] used a type I SiO₂ glass as indicated above.

From type II SiO₂ glass, Komarova [28] melted glasses by glass flame method and studied the crystal growth rate on the glass surface. Leko *et al.* [31] measured the thickness in a tube and block made glass (*), and used a KU-2 glass melted by glass flame method. Leko & Komarova [29] used a KU-2 type II glass in air, one at 1400°C, another at 1450°C (*), and a third estimated type II glass between 1100-1400°C (**). Leko & Mazurin [17] measured both between 1000-1400°C and [63] (*) probably used two different type II silica glasses.

From type III SiO₂ glass, Brown & Kistler [25] used a Corning 7940 glass. Komarova [28] made by synthesis in vapor phase in hydrogen-oxygen flame from SiCl₄. Leko & Komarova [30] used two KU-1 (*) and a Corning 7940 (**). Mazurin *et al.* [32] and Pavlova [33] also studied a Corning 7940 type III glass.

Finally, from type IV SiO₂ glass, Leko & Komarova [31] used a KUVI type IV glass made by synthesis in vapor phase in oxygen-containing plasma from SiCl₄. Leko & Mazurin measured crystal layer between 100-1400°C [17] (*), (**), (***), from four estimated type IV silica glass

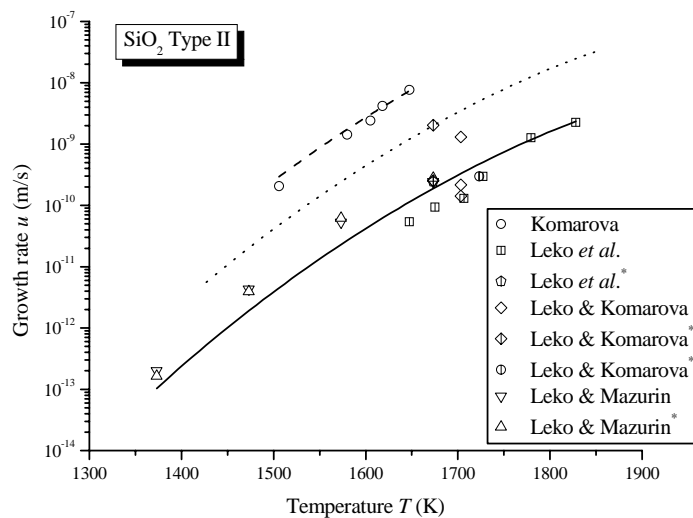


Fig. 2: Crystal growth rate of SiO₂ glass – type II. The lines are fitted curves from theory (see next session).

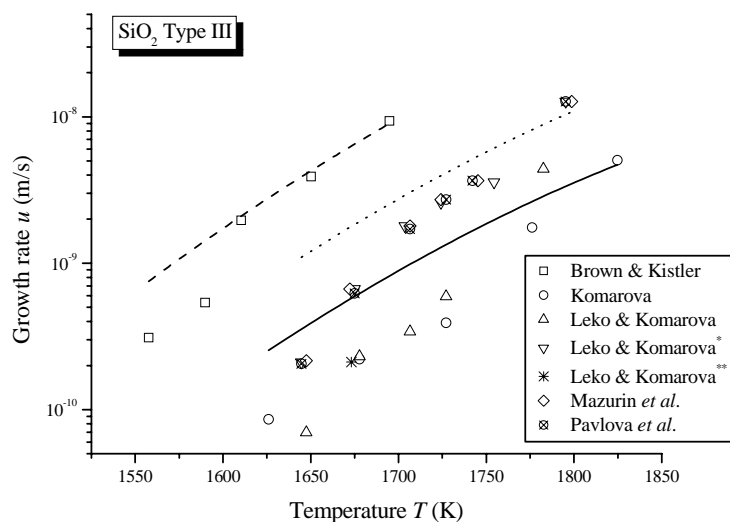


Fig. 3: Crystal growth rate of SiO_2 glass – type III. The lines are fitted curves from theory (see next session).

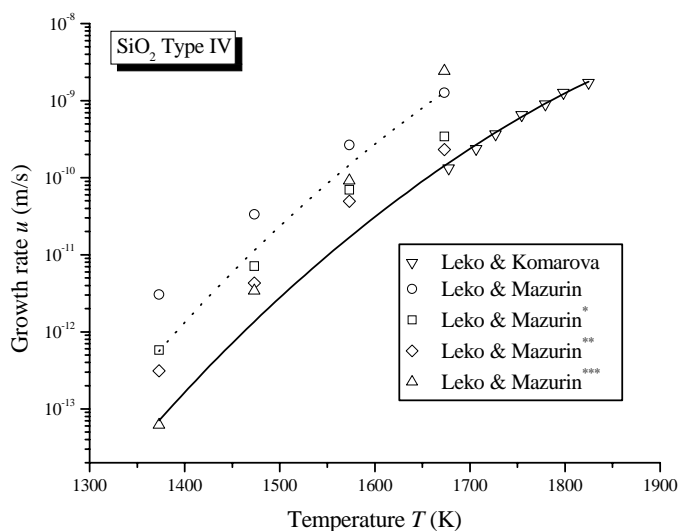


Fig. 4: Crystal growth rate of SiO_2 glass – type IV. The lines are fitted curves from theory (see next session).

3.2 Viscosity curves

From type I glasses we could insert data of Amosov *et al.* [34] that measured viscosity by beam-bending method and used a type I SiO_2 glass from artificial quartz. Bihuniak presented an estimated type I glass, according to impurities presented, and also measured viscosity by beam-bending at 1200°C [35]. Bowen & Taylor [36] used a GE 124 glass and made measurement of the viscosity rate of the fall of tungsten ball in closed tungsten crucible between $2085\text{--}2310^\circ\text{C}$. Brown & Kistler [25] used a Cab-O-

Sil-“O” type I glass and the fiber elongation method between 1210-1425°C. About Clasen *et al.* [37] they proceed viscosity measurements by torsion method between 1480-1570°C, and we estimated the glass type because they melted glass by the electrothermal method from sand under reducing conditions. Doladugina & Lebedeva [38] used a KS4V glass but melted by electrothermal method, and measured viscosity by beam-bending. Donnadiou *et al.* glass [39] have estimated its type from impurity content, and measured viscosity between 1000-1360°C. Dunn [40] made measurements of viscosity by concentric cylinder viscometer with tungsten crucible and spindle between 1810-2250°C, but does not present the specific glass type. Gusakova *et al.* [41] used a KI glass melted from artificial quartz (type I) and made measurements of viscosity by rotating viscometer with Mo rotating body/crucible and (*) by beam-bending method. Hlavac & Sen [42] used a type I glass melted by electrothermal method from granulated natural quartz and presented viscosity measurements by beam-bending between 1050-1230°C. Hoffmaier & Urbain [43] used a type I silica glass melted by electrothermal method in vacuum from rock crystals, and presented viscosity measurements by rotating viscometer and by compression method in melted tin between 1175-2500°C. Kimura [44] used a Vitreosil IR type I glass and measured viscosity by beam-bending and fiber elongation methods at 1100°C and 1200°C. Leko & Gusakova [45] melted a KU-1 glass and measured η with beam-bending at 1130°C. Leko *et al.* [46-47] used some KI glass and melts from rock crystal made, artificial crystal (*), synthetic cristobalite (**), natural quartz (***), and from estimated types I (****)-(*****). They presented measurements of viscosity by rotating viscometer and by beam-bending method between 1100-2000°C. Leko & Meshcheryakova [48] used a KI type I glass and beam-bending technique. Loryan *et al.* [49] used a type I glass with no impurity indication and measured viscosity by penetration-rotating methods between 1300-2000°C. Mackenzie [50] measured viscosity at 1228, 1276 and 1327°C by fiber elongation method with no indication of glass type. Orii *et al.* [51] probably used a type I glass, according to impurity content and electrothermal method used. They measured η by beam-bending at 1200°C. Solomin [52] used a type I glass melting rock crystals, measuring η by rotating viscosimeter with tungsten rotating body/graphite crucible between 1720-2000°C. The Toshiba Ceramics Co. [53] used a special T-2030 type I glass with no indication of viscosity measurement made between 1097-1394°C. Urbain *et al.* [54] probably used a type I glass and proceed with viscosity measurements by rotating viscometer with coaxial cylinders in vacuum or argon atmosphere. Weiss [55] used a Vitreosil IR and a GE 214 (*) type I glass using torsion method at wide temperature range. Whitworth *et al.* [56] also used a Vitreosil IR and fiber elongation method at 1139 and 1239°C. Yovanovitch [57] used a type I SiO₂ glass and fiber elongation method between 1000-1200°C.

From type II SiO₂ glass, Amosov *et al.* [34] measured viscosity by beam-bending a prepared type II glass from artificial quartz using glass flame. Aslanova *et al.* [26] probably used type II glass because of procedure melting (glass flame), and measured viscosity by counterbalanced method in Mo crucible. Bruckner [68] used a Homosil type II glass and the rotating viscosimeter with coaxial Ir cylinders (1686-2007°C). Bruisten & van Dam [67] and Clasen & Hermann [66] used a Herasil III glass and fiber elongation – torsion methods. Donnadiou [65] probably used a type II SiO₂ glass. Fontana & Plummer [64] used an Armesil glass and the beam-bending method. Gusakova *et al.* [41] used a KU-2 type II glass, and made measurements of viscosity by

rotating viscometer with Mo rotating body and crucible and beam-bending method. Leko *et al.* [46] used a KU-2 glass from rock crystals. They presented measurements of viscosity by beam-bending method between 1100-1300°C. Leko [61] used a type II silica glass. Leko & Meshcheryakova [62] and [63] (*) probably used two different type II silica glasses, melted by glass-flame method and artificial quartz. The measurement was made from spring extension and beam-bending (*) methods between 1090-1176°C. Loryan *et al.* [49] used a type II glass with no impurity content and measured viscosity by penetration method between 1100-2000°C. Mazurin & Klyuev [59] used a type II glass and measured viscosity by beam-bending method. Mazurin *et al.* [60] probably used a type II glass from artificial quartz and from cristobalite (*), melted by glass-flame method, and measured η by rotating viscosimeter and Mo rotating body and crucible. Pavlova & Amatuni [58] used a KV type II glass with no indication of experimental procedure. Toshiba Ceramics Co. [53] used a special T-1030 type II glass with no indication of viscosity measurement made between 1097-1394°C. Weiss [55] used Herasil I, Vitreosil OG (*) and Ovisil 451 (**) type II SiO₂ glasses using torsion method at wide temperature range.

From type III SiO₂ glass, Brown & Kistler [25] (fiber elongation method), Hagy [73] (beam-bending method, 1099-1219°C), Mazurin *et al.* [60] (beam-bending method, 1015-1250°C) and Schultz [69] (beam-bending method at 986 and 1064°C) used a Corning 7940 type III silica glass. Doladugina & Lebedeva [38] (beam-bending method, 1050-1200°C) and Gusakova *et al.* [41] (rotating viscometer with Mo rotating body/crucible and beam-bending methods, 1080-1850°C) used a KU-1 type III glass. Kimura [44] used a Spectrosil glass and beam-bending/fiber elongation methods at 1000, 1065 and 1100°C. Leko *et al.* [47] used a KU-1 glass and beam-bending and rotating methods for η measurements between 1100-2000°C. Leko [61] (no indication viscosity measurements, 1080-1940°C), Loryan *et al.* [49] (penetration and rotating methods, 1100-2000°C) and Mazurin & Klyuev [59] (beam-bending, 978-1125°C) used a type III glass. Paek [71] used a Suprasil II glass and fiber elongation method (1895-2150°C). Scherer [70] probably used a type III silica glass, and measured by beam-bending method between 1195-1275°C. Toshiba Ceramics Co. [53] used a specially T-4040 type III glass with no indication of viscosity measurement made between 1097-1394°C. Weiss [55] used Suprasil I and Synsil (*) type III silica glass and torsion method at wide temperature range.

Finally, from type IV SiO₂ glass, Leko [61] and Leko & Gusakova [45] probably used a type IV silica glass with no indication of measurement procedure. Ohashi *et al.* [76] (fiber elongation method, 1295-1460°C), Shiraki *et al.* [75] (fiber drawing method, 1823-1980°C) and Tajima *et al.* [74] (no indication measurement procedure, 1380-1450°C) used a type IV SiO₂ glass.

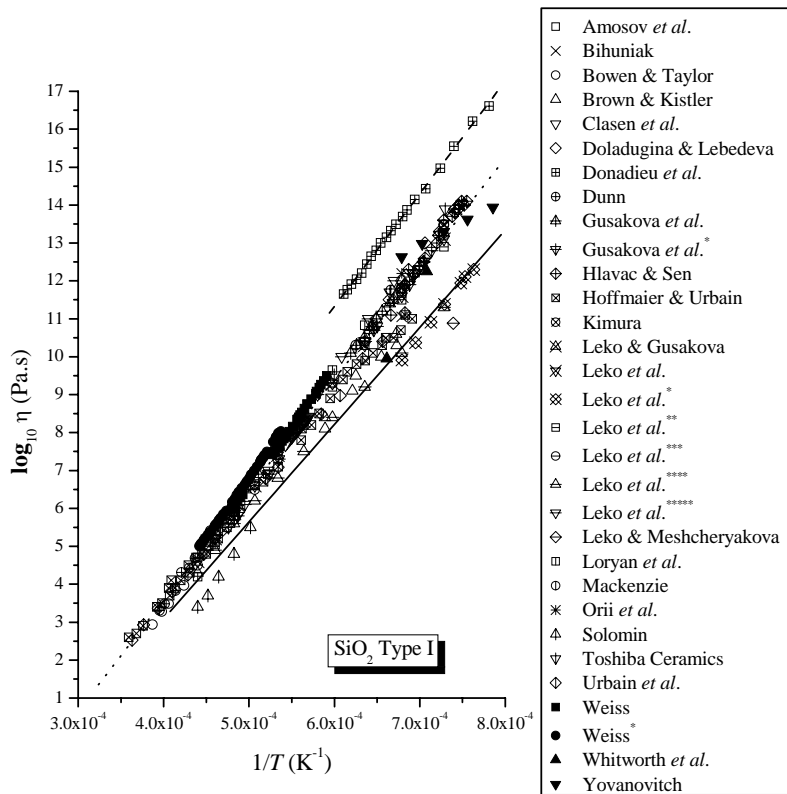


Fig. 5: Viscosity data of SiO₂ glass – type I. The lines are Arrhenian (see next session).

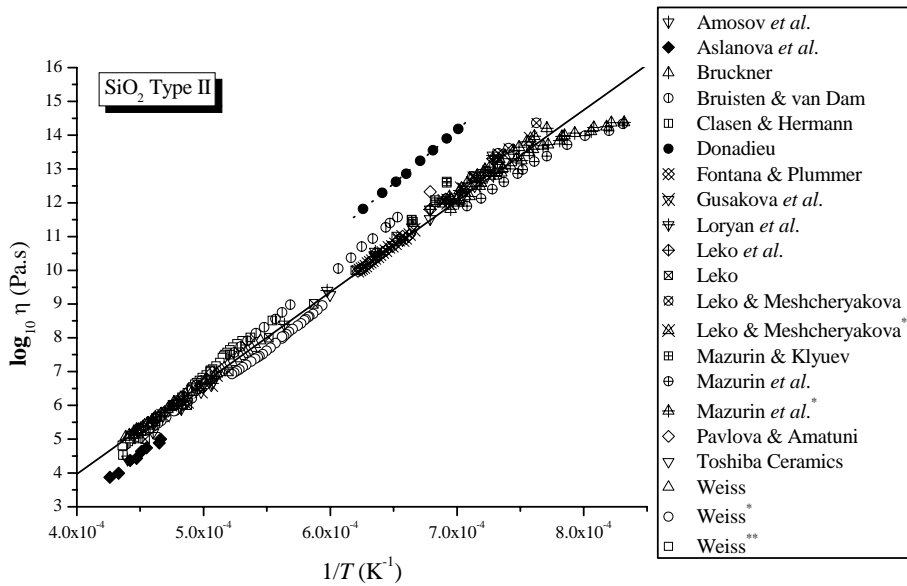


Fig. 6: Viscosity data of SiO₂ glass – type II.

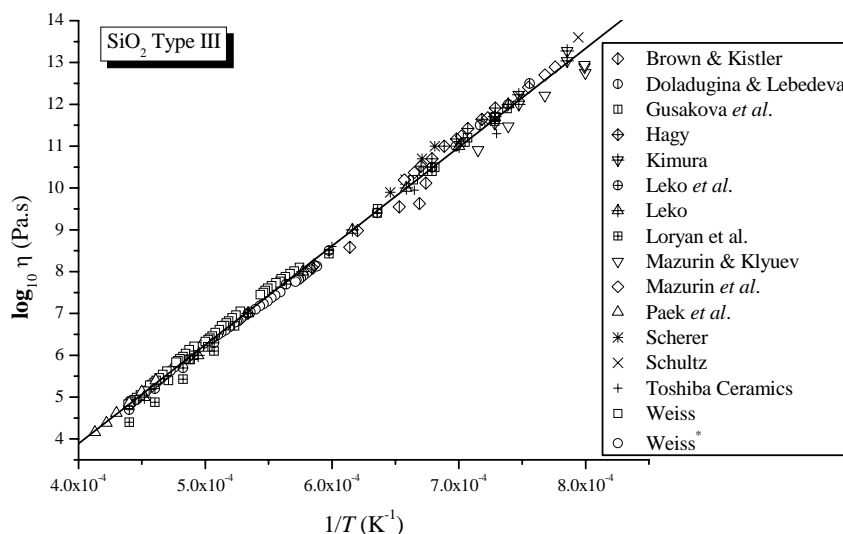


Fig. 7: Viscosity data of SiO₂ glass – type III.

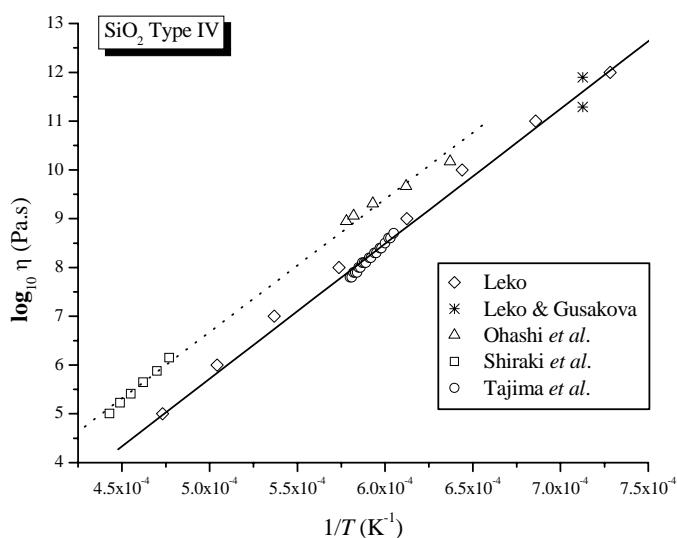


Fig. 8: Viscosity data of SiO₂ glass – type IV.

Figs. 5-8 shows that the viscosities of silica glasses from [34-77] also suffer strong influence of fabrication procedure, impurity content, and water level, but not as strong as the crystal growth rates. Unfortunately the exact types of silica glasses were not reported in some of the papers, which mean that the present authors estimated those types from the fabrication procedures or impurity content or water level or commercial brand name. When considering the same type of silica glass (when this information is available) it is possible to observe similar behavior of viscosities from various authors. The lines shown on each graphic correspond to Arrhenius relation $\log_{10} \eta = A + B/T$, with η in Pa.s, A and B constants, and T in K, of a specific data set.

On Fig. 5 one finds three data sets of type I silica glass. On Fig. 6 and Fig. 8 two clearly data sets could be separated, from type II and type IV silica glasses, respectively. Fig. 7 only shows one behavior from all different authors of type III silica glass.

4. Discussion

Figs. 5-8 shows the viscosity for silicate glasses reported by several authors. Almost those glasses were melted in air and viscosities were measured and by different techniques: oscillating viscosimeter, rotating viscosimeter, compression, counterbalance, fiber elongation, beam-bending methods, etc. Details of each considered author were describe above.

About the four types of silica glass, the viscosity curves show an Arrhenian behaviour, and just the types I and II (denominated “high” sets, dashed lines) presents the highest viscosity values. All others are at the same viscosity magnitude. Surprisingly all those other data set shown that despite differences the activation energies are similar. Table 1 resumes the activation energies found on all those silica glass types.

The fitted Arrhenius expression $\log_{10} \eta = A + B/T$ matches impressively well all Figs. 5-8 data in a wide temperature range. T_g values were hardly measured, and unfortunately with no indication of silica type: Mai *et al.*: $T_g=1222^\circ\text{C}$ (unknown measurement procedure) [82]; Nassau *et al.*: $T_g=1160^\circ\text{C}$ (by dilatometric measurement) [83]; Youngman *et al.*: $T_g=1186^\circ\text{C}$ (unknown type and measurement procedure) [84]. Another way to compare was by estimate using viscosities measurements, *i.e.* looking for T where viscosity $\sim 10^{12}$ Pa·s. Results are shown on Table 1, that also exhibit values of activation energy E_η from Arrhenian-type viscosity.

Silica glass type	Regime	E_η (kJ/mol)	T_g ($^\circ\text{C}$)*
Type I	<i>low</i>	490 ± 13	1064
	<i>medium</i>	558 ± 3	1180
	<i>high</i>	569 ± 5	1333
Type II	<i>medium</i>	516 ± 3	1160
	<i>high</i>	607 ± 4	1310
Type III		452 ± 2	1072
Type IV	<i>low</i>	530 ± 4	1100
	<i>high</i>	522 ± 10	1165

Table 1: Experimental values of E_η from $\eta = \eta_0 \exp(E_\eta / RT)$ and T_g estimated from viscosity curves.

Viscous flow must be a diffusion-controlled process. For some multicomponent silicate glasses it was shown that oxygen is the rate-determining species for viscous flow (see Schaeffer, [85]). Recently, diopside demonstrated a similar behavior in viscous flow and self-diffusion kinetics, and in this system silicon and oxygen moves together (Nascimento *et al.*, [10]).

5.1. Calculation of melt-crystal interface temperature during crystallization

Crystallization is an exothermic process and knowledge of the melt-crystal interface temperature is essential in analyzing crystal growth kinetics.

Attempts to calculate the temperature distribution at the interface during crystal growth require many simplifying assumptions to solve this complex problem. From direct measurements for several glasses Herron and Bergeron [81] suggested an empirical equation to estimate the melt-crystal interface temperatures in six borate and just one silicate glass ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$) based in experimental measures, supposed valid around the maximum of growth rate curve. Eq. 5 is a slight modification of Herron & Bergeron expression proposed by us.

$$\Delta T_i(T) = 10 \sqrt{u(T) \frac{\Delta H_m}{V_m}} \quad (5)$$

In Eq. 5, $\Delta T_i(T)$ is the temperature difference between the melt and the interface in °C, $u(T)$ is the growth rate in cm/s, ΔH_m is the melt enthalpy in cal/mol, and V_m is the crystal molar volume in cm^3/mol . This equation was used to calculate the interface temperature rise for steady-state growth rates at all temperatures. But Eq. 5 also shows that interface temperature corrections for silica have major effect only in the neighborhood of the maximum growth rate (near 1°C). Thus, because of the relatively low value of maximum crystal growth rate (compared to other oxide glasses) and low melting enthalpy, the correction according to Fig. 10 was considered irrelevant in this particular case.

5.2. Analysis of experimental results considering the normal growth model

Taking Eqs. 1 and 2, the expression for normal growth may be written as

$$u = f \frac{k_B T}{3\pi\lambda^2\eta} [1 - \exp(-\Delta G / RT)] \quad (6)$$

where we consider $f=1$ and η given by the Arrhenian equations considering each type (data sets from Figs. 5-8) The normal model can be tested in two ways: first, using all the data available (Figs. 1-4), taking some groups which crystal growth kinetics presents closer results; or in fine detail for the small undercooling range where $\Delta T < 380^\circ\text{C}$ (Wagstaff's data [12-13]). Since all growth rates vary many orders of magnitude in the temperature range of interest (up to 650°C !), the data are plotted in log scale. According to the disparity on the glass preparation procedures, impurity levels and/or water content on the methods employed for crystal growth measurements by various investigators, some data seem not to be in agreement with respect to the magnitude and temperature dependence, indicating that for this glass u is very sensitive to the experimental procedure, impurity content and water level.

In Fig. 9 one can see that the normal growth model fits well Wagstaff's data. But considering measurement errors of maximum growth, it is surprisingly that one finds so

interesting value for jump distance λ considering a (wide) temperature range of 380°C. For fitting with Levenberg-Marquardt non-linear procedure, $R^2 = 0.97$ results. The fitted parameter was the jump distance. All the other parameters are independent measured values: melting enthalpy ΔH_m , melting temperature T_m , viscosity $\eta(T)$. These values were the same presented by Wagstaff in his works ($\Delta H_m=7679$ J/mol; $T_m\approx 1734^\circ\text{C}$, an experimental value obtained when Wagstaff did not see more crystals growing; viscosity from Hofmaier and Urbain [44]: $\log_{10} \eta = -6.9153 + 26361.86/T$, η in Pa·s, T in K). The resulted fitted value $\lambda=0.69\text{\AA}$ is only about 2.5 times smaller than the average Si–O bond length (1.86\AA) in silicate glasses, and is thus an acceptable value, close to the ionic Si^{4+} radius (0.4\AA).

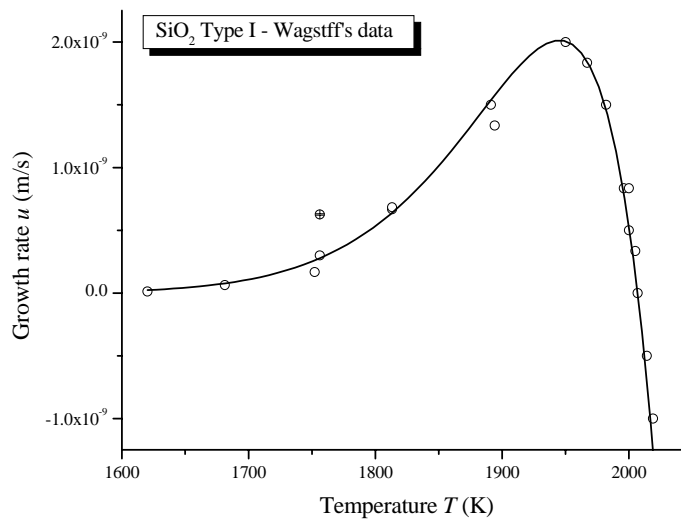


Fig. 9: Normal growth mechanism adjusted to Wagstaff's data for silica glass type I [12-13] in normal scale, considering Turnbull's approximation. The maximum experimental growth rate at 1677°C is 2×10^{-9} m/s and agrees very well with estimated value.

Wagstaff gave information about the temperature dependence of the fraction of preferred growth sites on the interface f [12]. At low undercoolings a plot of u_R versus ΔT (Eq. 3) should yield a constant straight line [1]. The behavior presented was quite near constant, as could be expected in a normal growth. Then this model appears to be the operative mechanism in this system.

5.3. Diffusion analysis on silica crystal growth glasses

In most theoretical analyzes of crystal growth kinetics in undercooled melts it is assumed that short range molecular transport through the crystal/melt interface is determined by diffusion of the slowest species. It is also assumed that an effective diffusion coefficient in the liquid can be related to viscosity, η , by means of the Stokes-Einstein (SE) relation (Eq. 2). Here, we perform a different analysis by considering an effective diffusion (Eq. 7), by adjusting to the experimental growth rate $u(T)$ an

effective diffusion coefficient $D_u(T)$. The aim is compare diffusion calculated from crystal growth data with that calculated by the SE relation using viscosity. Hence

$$D_u(T) = \frac{\lambda u}{f[1 - \exp(-\Delta G / RT)]} \quad (7)$$

Eq. 2 relates the viscosity, η , with the diffusivity D of a rate-determining flow unit, but neglects the atomic structure of the liquid and considers it as a continuum. Up to now it was a matter of discussion if the Stokes-Einstein equation could be used on calculations of crystal growth at deep undercoolings near T_g .

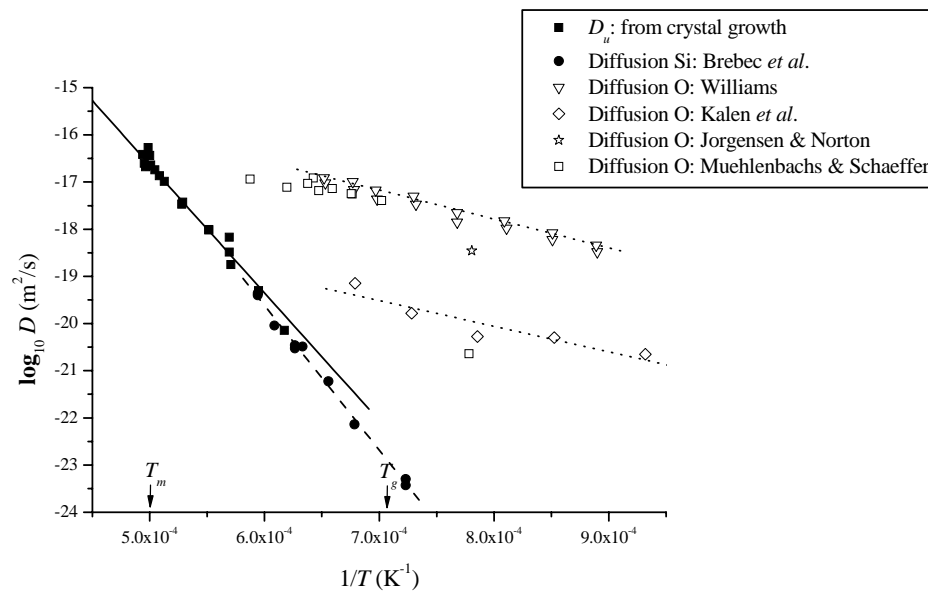


Fig. 10: Effective diffusion coefficient of crystal growth rate kinetics from Eq. 7 (■), Wagstaff's data [12-13], in silica glass and comparison with Stokes-Einstein (SE) relation from Eq. 2 (full line), that uses viscosity from Hofmaier and Urbain [44] results in a wide range of temperatures (1175-2500°C). T_g was calculated from Hoffmaier & Urbain viscosity data, according to $\log_{10} \eta(T_g) = 12$ definition. Also diffusion coefficients of Brebec *et al.* [86] for silicon (●) and of oxygen [87-90] (many authors, open symbols).

One can find an effective diffusion coefficient from growth rate data by isolating $D_u(T)$ as in Eq. 7. Fig. 10 shows the result. From this figure one can infer the validity of using viscosity (Eq. 2), because of its good agreement with experimental $D_u(T)$ diffusion data from growth kinetics. This agreement also indicates that bond breaking and molecular reorientation required for crystallization is comparable to the atomic transport mechanism involved in viscous flow [10].

Schaeffer [85] affirmed that the oxygen self-diffusion activation energy in silica is close to 100 kJ/mol, much less than the single-bond strength of the silicon-oxygen bond (465 kJ/mol). A review of oxygen tracer diffusion in SiO₂ glass [88] reveals a

larger scatter of activation energies and pre-exponential factors (Table 2 shows these oxygen diffusion measurements). From the different parameters which may have caused the variation in oxygen diffusion, the most important seem to be the experimental limitations in utilizing the gas/solid isotope exchange technique.

Another comparison between silicon and oxygen self-diffusion is presented. To obtain the data at Table 2 very sluggish oxygen diffusion coefficients are extremely difficult [88]. But Brebec *et al.* [86] measured Si diffusion in silica glass. The activation energy for Si in SiO₂ glass (Type I, Puropsil A) was 579 kJ/mol between 1140 and 1410°C using SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) technique. These data are shown in Fig. 10. The coincidence of effective diffusion coefficients D_u from crystal growth (that was another type I glass from Wagstaff' data) with diffusion from SE relation and with self-diffusion of silicon (but not oxygen) in silica glass suggests that Si and O do not have similar mechanisms of self-diffusion and probably do not diffuse together during crystal growth. Also, there are similar values of silicon diffusion coefficients at temperatures above 1300°C with those calculated from effective diffusion (growth rate kinetics) and viscosity. But seems a small departure near 1200°C (and below) between diffusion from SE relation and measured silicon diffusion coefficients.

Investigator(s)	Method	T range (°C)	D_0 (m ² /s)	E_O (kJ/mol)
Norton	Rate uptake	950-1080	2.8×10^{-8}	113
Haul	Rate uptake	900-1250	4.3×10^{-10}	234
Sucov	Tracer loss	925-1225	1.5×10^{-6}	298
Williams	Rate uptake	850-1250	2.0×10^{-13}	121
Muehlenbachs & Schaeffer	Rate of exchange	1150-1430	4.4×10^{-15}	82
Yinnon	NRA	815-1018	2.1×10^{-14}	110
Mikkelson	SIMS	1200-1400	2.6×10^{-4}	454
Cawley	SIMS	900-1200	2.8×10^{-9}	280
Kalen <i>et al.</i>	SIMS	800-1200	5.5×10^{-15}	143

Table 2: Oxygen diffusion parameters in vitreous SiO₂ according to $D = D_0 \exp(-E_O / RT)$ and different methods (data from [87-90]; table adapted from Kalen *et al.* [88]).

Indeed, the similarity in activation energies for silicon diffusion, crystal growth and viscous flow indicates that bond breaking and molecular reorientation required for crystallization is comparable just to the silicon atomic transport mechanism involved in viscous flow. This is also a way to ensure that viscosity data may be used to estimate crystal growth rate in silica glass.

6. Conclusions

We have analysed growth rates of silica crystals on silica glasses in a *wide* range of temperatures, from near T_g to T_m . Our analysis has led us to the following conclusions:

i. The crystal growth rates are strongly dependent on the impurity level and water content because silica is a network (Q^4) glass.

ii. Melt-crystal interface temperature correction was not necessary to consider. Normal growth is the operative mechanism in silica glass, confirmed in for many silica types and in a broad temperature range.

iii. As for the growth rates, the mass transport kinetics in this system is strong dependent on the impurity level. This study validates the use of viscosity to account for diffusion on crystal growth at wide T range. Thus, to a good approximation, viscosity data may be used to estimate crystal growth rate in silica glass. At wide temperature range good agreement is obtained with experimental $D_u(T)$ diffusion data from growth kinetics, from viscosity use (Stokes-Einstein relation) and from silicon self-diffusion.

We demonstrated that the activation free energy for crystal growth is close to that for viscous flow and also for silicon diffusion.

This work constitutes a step forward in the knowledge of transport and kinetic processes related to crystal growth in glasses, which have been poorly documented to the present day.

Acknowledgements

The authors wish to extend their appreciation to Dr. Vladimir M. Fokin for their helpful assistance and discussions. Financial support from Brazilian agencies CAPES, CNPq, Pronex and FAPESP were fully appreciated.

7. References

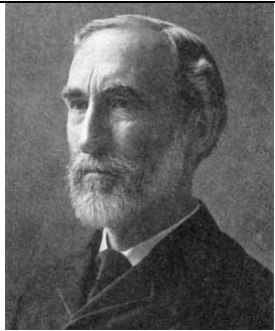





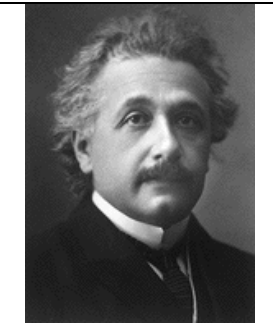


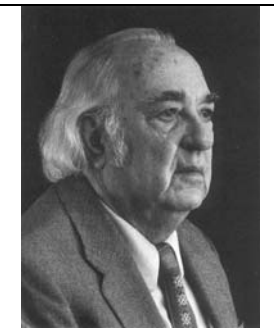




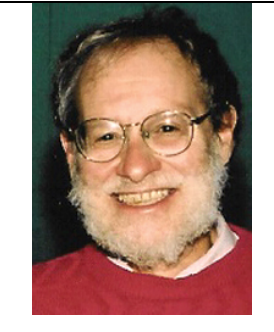
1. I. Gutzow *in*: E. Kaldis and H. J. Scheel, Editors, *Crystal Growth and Materials*, North-Holland, Amsterdam (1977).
2. D. R. Uhlmann, E. V. Uhlmann, M.C. Weinberg, *Nucleation and Crystallization in Liquids and Glasses*, The American Ceramic Society, Westerville-OH (1993).
3. W. Vogel, *Glass Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin (1994).
4. I. Gutzow and J. Schmelzer, *The Vitreous State*, Springer, Berlin (1995).
5. W. Hölland and G. Beall, *Glass Ceramic Technology*, The American Ceramic Society, Westerville-OH (2002).
6. P. J. Vergano and D. R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses* **11** (1970), p. 39.
7. G. S. Meiling and D. R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses* **8** (1967), p. 62.
8. C. J. Leedecke and C. G. Bergeron, *J. Cryst. Growth* **32** (1976), p. 327.
9. L. L. Burgner and M. C. Weinberg, *J. Non-Cryst. Solids* **279** (2001), p. 28.
10. M. L. F. Nascimento, E. B. Ferreira and E. D. Zanotto, *to be published*
11. S. Reinsch, R. Müller, M. L. F. Nascimento and E. D. Zanotto, *Proceedings XX ICG*, Kyoto (2004).
12. F. E. Wagstaff, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) p. 650.
13. F. E. Wagstaff F.E., *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1968) p. 449.
14. L. Vaskova and J. Hlavac, *Silikaty* **13** (1969) p. 211.
15. V. K. Leko and Komarova L. A., *Neorg. Mater.* **7** (1971) p. 2240.

16. V. K. Leko, L. A. Komarova and O. V. Mazurin, *Neorg. Mater.* **8** (1972) p. 1125.
17. V. K. Leko and O. V. Mazurin, *Svoistva Kvantsevogo Stekla*. Nauka. Leningrad (1985).
18. V. K. Leko and L. A. Komarova, *Neorg. Mater.* **11** (1975) p. 2106.
19. V. K. Leko and L. A. Komarova, *Neorg. Mater.* **11** (1975) p. 1864.
20. L. A. Komarova and V. K. Leko, *Elektrotekh. Prom., Ser. Svetotekhn. Izdel.* **1** (1975) p. 2.
21. J. Hlavac and L. Vaskova, *Silikaty* **9** (1965) p. 237.
22. A. Dietzel and H. Wickert, *Glastech. Ber.* **29** (1956) p. 1.
23. A. G. Boganov, V. S. Rudenko and I. I. Cheremisin, *Proc. Xth Intern. Congr. on Glass*, Kyoto (1974) p. 66.
24. P. P. Bihuniak, A. Calabrese and E. M. Erwin, *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) p. C134.
25. S. D. Brown and S. S. Kistler, *J. Am. Ceram. Soc.* **42** (1959) p. 263.
26. M. S. Aslanova, V. A. Chernov and L. F. Kulakov, *Steklo Keram.* **6** (1974) p. 19.
27. V. K. Leko and L. A. Komarova, *Fizika i Khimiya Stekla* **1** (1975) p. 335.
28. L. A. Komarova, *PhD Thesis*. Leningrad (1973).
29. V. K. Leko and L. A. Komarova, *Neorg. Mater.* **10** (1974) p. 1872.
30. V. K. Leko and L. A. Komarova, *Neorg. Mater.* **11** (1975) p. 1115.
31. Leko V.K., Komarova L.A. and Mazurin O.V., *Silikattechnik* **25** (1974) p. 81.
32. O. V. Mazurin, V. K. Leko and L. A. Komarova, *J. Non-Cryst. Solids* **18** (1975) p. 1.
33. G. A. Pavlova, V. K. Leko and L. A. Komarova, *Fizika i Khimiya Stekla* **1** (1975) p. 149.
34. A. V. Amosov, V. K. Leko and E. V. Meshcheryakova, *Fizika i Khimiya Stekla*, **4** (1978) p. 416.
35. P. P. Bihuniak, *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) p. C188.
36. D. W. Bowen and R. W. Taylor, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **57** (1978) p. 818.
37. R. Clasen, M. Hornfeck and S. Rosenbaum, *Proc. XVIIth Intern. Congr. on Glass*, Beijing **5** (1995) p. 181.
38. V. S. Doladugina and R. B. Lebedeva, *Fizika i Khimiya Stekla* **19** (1993) p. 49.
39. P. Donadieu, O. Jaoul and M. Kleman, *Philos. Mag. A* **52** (1985) p. 5.
40. S. A. Dunn, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **47** (1968) p. 554.
41. N. K. Gusakova, V. K. Leko, E. V. Meshcheryakova and R. B. Lebedeva, *Neorg. Mater.* **10** (1974) p. 338.
42. J. Hlavac and T. K. Sen, *Silikaty* **12** (1968) p. 213.
43. G. Hofmaier and G. Urbain, *Sci. Ceram.* **4** (1968) p. 25.
44. T. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **8** (1969) p. 1397.
45. V. K. Leko and N. K. Gusakova, *Fizika i Khimiya Stekla* **3** (1977) p. 226.
46. V. K. Leko, E. V. Meshcheryakova, N. K. Gusakova and R. B. Lebedeva, *Opt. Mekh. Prom.* **12** (1974) p. 42.
47. V. K. Leko, E. V. Meshcheryakova and N. K. Gusakova, *Neorg. Mater.* **11** (1975) p. 130.
48. V. K. Leko and E. V. Meshcheryakova, *Fizika i Khimiya Stekla* **1** (1975) p. 264.
49. S. G. Loryan, K. A. Kostanyan, R. S. Saringyulyan, V. M. Kafyrov and E. Kh. Bagdasaryan, *Elektron. Tekh. Ser.6, Mater.* **2** (1976) p. 53.
50. J. D. Mackenzie, *Phys. Chem. Glasses* **3** (1962) p. 50.

51. K. Orii, Y. Hara, T. Akiyama, K. Tsukuma and Y. Kikuchi, *Ceramic Abstr.* **76** (1997) p. 30.
52. N. V. Solomin, *Zh. Fiz. Khim.* **14** (1940) p. 235.
53. Toshiba Ceramics Co., *Quartz Glass and Silica Glass*, Tokyo (1979).
54. G. Urbain, Y. Bottinga and P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46** (1982) p. 1061.
55. W. Weiss, *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (1984) p. 213.
56. C. R. Whitworth, L. Bunnell S. D. and Brown, In: *Front. Glass Sci. Technol.* Sheffield (1970) p. 87.
57. J. Yovanovitch, *C. R. Acad. Sci. (Compt. Rend.)* **253** (1961) p. 853.
58. G. A. Pavlova and A. N. Amatuni, *Neorg. Mater.* **11** (1975) p. 1686.
59. O. V. Mazurin and V. P. Klyuev, *Neorg. Mater.* **10** (1974) p. 1115.
60. O. V. Mazurin, V. P. Klyuev, V. K. Leko and E. V. Meshcheryakova, *Fizika i Khimiya Stekla* **1** (1975) p. 371.
61. V. K. Leko, *Properties of Silica Glasses*. Institute of Silicate Chemistry, Odoevskogo 24/2, St. Petersburg, Russia.
62. V. K. Leko and E. V. Meshcheryakova, *Fizika i Khimiya Stekla*, **2** (1976) p. 317.
63. V. K. Leko and E. V. Meshcheryakova, *Fizika i Khimiya Stekla* **2** (1976) p. 311.
64. E. H. Fontana and W. A. Plummer, *Phys. Chem. Glasses* **7** (1966) p. 139.
65. P. Donnadiou, *J. Non-Cryst. Solids* **99** (1988) p. 113.
66. R. Clasen and W. Hermann, *Boll. Soc. Espan. Ceram. Vidrio (Proc. XVI Intern. Congr. on Glass)* Madrid **31-C** (1992) p. 233.
67. P. M. Bruisten and H. B. B. van Dam, *Proc. 1st Intern. Conf. Fundamentals of Glass Manufacturing Process*, Sheffield (1991) p. 18.
68. R. Bruckner, *Glastech. Ber.* **37** (1964) p. 413.
69. P. C. Schultz, *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1976) p. 214.
70. G. W. Scherer, *Glastech. Ber.* **56K** (1983) p. 834.
71. U. C. Paek, Schroeder C. M. and Kurkjian C. R., *Glass Technology* **29** (1988) p. 263.
72. O. V. Mazurin, V. K. Leko and L. A. Komarova, *J. Non-Cryst. Solids* **18** (1975) p. 1.
73. H. E. Hagy, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** (1963) p. 93.
74. K. Tajima, M. Tateda and M. Ohashi, *J. Lightwave Techn.* **12** (1994) p. 411.
75. K. Shiraki, M. Ohashi, K. Tajima, M. Tateda and K. Tsujikawa, *Electronics Letters* **29** (1993) p. 1263.
76. M. Ohashi, M. Tateda, K. Tajima and K. Shiraki, *Electronics Letters* **28** (1992) p. 1008.
77. V. K. Leko and N. K. Gusakova, *Fizika i Khimiya Stekla* **3** (1977) p. 226.
78. SciGlass 3.5™, SciGlass Dictionary (2000) <http://www.esm-software.com/sciglass>.
79. K. A. Jackson. *Liquid Metals and Solidification*, American Society for Metals, Cleveland, OH (1958).
80. K. A. Jackson. In: R.H. Doremus, B.W. Roberts and D. Turnbull, Editors, *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, New York (1958).
81. L. W. Herron and C. G. Bergeron – *Phys. Chem. Glasses* **19** (1978) p. 89.
82. C. Mai, A. Sekkat, S. Etienne and J. Perez, *Proc. 2nd International Conference Fundamentals in Glass Science and Technology* (1993), p. 447.
83. K. Nassau, R. A. Levy and D. L. Chadwick, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985), p. 409.

84. R. E. Yongman, J. Kieffer, J. D. Bass and L. Dufrene, *J. Non-Cryst. Solids* **222** (1997), p. 190.
85. H. A. Schaeffer, *J. Non-Cryst. Solids* **38 & 39** (1980) p. 545.
86. G. Brebec, R. Seguin, C. Sella, J. Bevenott and J. C. Martin, *Acta Met.* **28** (1980), p.
87. P. J. Jorgensen and F. J. Norton, *Compt. Rend. VII Congr. Intern. du Verre, Bruxelles* **2** (1965) p. 310.
88. J. D. Kalen, R. S. Boyce and J. D. Cawley, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) p. 203.
89. E. L. Williams, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) p. 190.
90. K. Muehlenbachs and H. A. Schaeffer, *Canad. Mineral.* **15** (1977) p. 179.

ANEXO C

			
J. W. Gibbs	G. Tammann	M. Volmer	H. A. Wilson
			
Ya. Frenkel	G. Stokes	A. Einstein	H. Eyring
			
F. C. Frank	R. Kaischew	D. Turnbull	V. Filipovich
			
D. R. Uhlmann	C. G. Bergeron	C. A. Angell	M. C. Weinberg

Galeria de ilustres cientistas com trabalhos em líquidos e vidros relevantes a esta tese.

ANEXO D

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A finalização desta tese merece alguns agradecimentos especiais, a pessoas muito especiais que tive o prazer de conhecer. Em verdade, uma tese corresponde a um importante capítulo na vida de qualquer um, à culminância de um sonho, e que não poderia ser diferente comigo. Não houve um começo exato, mas se bem me recordo, aos 12, 13 anos li uma bibliografia do físico Albert Einstein, emprestada por um vizinho, que muito me impressionou. Mas havia algo que me distanciava das ciências – um certo receio da matemática. A escola não ajudava muito, por não conseguir enfatizar a beleza, o prazer que há em estudar, em aprender coisas novas. Nunca fui um estudante muito motivado durante o ensino fundamental, mas reconheço ter me esforçado, por mim e pelos meus pais, que nunca tiveram o privilégio de estudar que tive.

Creio que o começo mesmo da minha escolha acadêmica foi aos poucos, e com certeza iniciou com as leituras mensais que fazia ao ler a revista *Superinteressante* a partir do primeiro número, ainda em 1987. Adorava ler novidades de química, biologia e física. Mas o que mais me chamou a atenção mesmo foi uma coluna diferente, intitulada *Dois mais Dois*, onde um simpático senhor de barbas brancas escrevia sobre curiosidades, reflexões e brincadeiras com a matemática. Inocentemente, procurei ver nos livros que estudava na escola algo similar ao que lia nesta revista, conversava com os professores, perguntava sobre outros aspectos que não a cansativa exposição de conceitos e fórmulas matemáticas, como a história da matemática, as brincadeiras e as aplicações que ela por ventura teria, tudo em vão. Não achei nenhum professor, nem mesmo colega de escola, que partilhasse do entusiasmo que começava a ter, nem no ensino fundamental, tampouco no médio. Mal sabia que anos depois o destino me faria conhecer o colunista de matemática da revista e assim iniciar uma gostosa amizade.

Com quinze anos comecei a trabalhar como contínuo, depois escriturário, num grande banco. Lá conheci pessoas bárbaras. Como a cada

boa lembrança dessas uma outra é esquecida e, para não cometer injustiças, deixo meus profundos agradecimentos a todos da divisão de acionistas onde trabalhei, em especial aos meus chefes Wilson Pizzani e Alfonso Quintas. Fiquei lá até aos dezoito, e lembro quão surpresos todos ficaram ao saber de minha decisão de estudar física em São Paulo! Por que não administração, economia, direito, ou quem sabe medicina? Bom, nesta mesma época que entrei no banco também iniciei os estudos do ensino médio no Colégio Águia, em Salvador, onde, com muito sacrifício da Profa. Dinah Vivas obtive uma bolsa *integral* de estudos. Desta forma, senti pela primeira vez o peso da responsabilidade, e procurei me esforçar mais. Foram bons momentos, três anos onde sempre me destaquei como um dos melhores alunos. Em particular, com a profa. Dinah Vivas ganhei uma nova família: Luis Augusto, Marco Aurélio, Pedro Lúcio, Simone Laise e o meu xará Marcio Nascimento, quantas lembranças! Foi uma época muito boa, repleta de música, futebol e praia nos fins de semana, e namoradas...

Continuando, foi neste colégio que minha decisão de estudar ciências cristalizou, mesmo sem saber ao certo o que isto realmente significava. De certa forma, a escolha baseou-se mesmo em intuição, além da natural curiosidade. Sempre quis saber o que fazia um cientista ao formular teorias e fazer previsões, e em como seria possível traduzir a natureza em termos matemáticos. Foi esta fascinação que me levou a escolher física. Muitas outras razões eu viria a descobrir depois, e até hoje continuo escolhendo a física, mesmo reconhecendo as minhas limitações.

Embora também tenha prestado a Unicamp, a USP foi a decisão mais acertada. Era na cidade onde nasci, e que ainda a tinha guardado na lembrança, embora tenha vivido os doze anos anteriores em Salvador. Consegui uma vaga no conjunto residencial, o CRUSP, que muito facilitou a vida. Tive que deixar o banco alguns meses depois de matriculado, após pedir transferência, para me dedicar melhor aos estudos. Foi ótimo! Deu para viver vários meses com o seguro-desemprego.

No ano seguinte, conheci duas pessoas fundamentais na minha carreira: primeiro o prof. Shiguelo Watanabe, que abriu as portas do seu

laboratório e tornou-se meu orientador de iniciação científica e de mestrado. Com ele, realmente aprendi o que é física, pois, junto com o prof. Masao Matusoka, sempre cobravam seminários dos alunos (alguns em inglês). Em particular o prof. Shigueo sempre auxiliava seus alunos dando aulas extras de física-matemática, mecânica clássica, eletromagnetismo, estado sólido e mecânica quântica, mesmo aos sábados! E isto aos 70 anos, já aposentado. Um homem realmente formidável. Nos seminários, inclusive, ele sempre perguntava sobre questões fundamentais, daquelas de deixar qualquer um de cabelo em pé... Também foi através dele que me interessei pelo estudo dos sistemas vítreos, onde cheguei a desenvolver um dosímetro e alguns vidros lasers na iniciação científica, além de estudar a fundo a condutividade iônica em sistemas óxidos no mestrado.

Bom, o outro professor que conheci, na mesma época, era o mesmo colunista da revista *Superinteressante*, conforme havia adiantado. Lembro que, naquele momento, ele trabalhava como assessor do reitor, responsável pelo setor de comunicação da universidade. Liguei para ele, após procurá-lo pelo nome na lista de telefones da USP, de fato meio receoso, e marcamos um encontro dias depois. Levei debaixo do braço alguns rascunhos de textos que iria pedir para ele ler, umas bobagens sobre curiosidades da matemática que havia colecionado nas horas vagas de estudos na biblioteca do IFUSP. Atenciosamente, ele colheu meus rascunhos, e começamos a dialogar sobre assuntos que, graças a Deus, ainda não terminaram! Realmente, foi com o prof. Luiz Barco que aprendi algo de matemática, de verdade: a sua natureza, os seus mistérios, a beleza do raciocínio... Saber ater-se a um teorema, a uma demonstração, e deixar de lado o que realmente era secundário. Enfim, com ele aprendi realmente como é divertido estudar matemática! Sinto-me privilegiado por isto. Conhecer a ele, e a sua grande família (D. Maria, Laura, Lea, Lílian e Bruno) fez-me alguém melhor. Mas o futuro ainda nos aguardaria algo...

Muitos outros professores tiveram um papel decisivo nesta minha trajetória. Guardo com muito carinho as aulas de graduação no IFUSP de Mecânica Quântica do prof. José Fernando Perez, de Física-Matemática do

prof. Domingos Marchetti, de Física Atômica e Molecular do prof. André Henriques, e de Introdução à Espectroscopia, do prof. Walter Pontuschka. Já no mestrado lembro com orgulho das aulas de Física do Estado Sólido do prof. José Roberto Leite e de Teoria de Grupos Aplicada à Física Molecular de Estado Sólido do prof. Kazunori Watari. Tive ainda o prazer de trabalhar na equipe do prof. Manoel Tiago Freitas da Cruz como professor do curso de Laboratório de Física II para a Poli, uma pessoa excepcional. E os amigos do IFUSP? Puxa, quanta gente boa: Alessandro da Silva, Alexandre Sanchez, Antonio Mihara, Eduardo do Nascimento, Fernando Arruda, José Roberto Paião, Marcelo de Andrade, Kleiton Blane, Renê Bastos, Roberto da Silva e Susana de Souza.

Durante o término do mestrado, já no finalzinho, o prof. Barco veio com uma proposta simplesmente *maravilhosa*: trabalhar durante meio ano com ele numa TV, num projeto que envolvia (obviamente) matemática. Foi assim que iniciamos o projeto “Arte & Matemática” na TV Cultura, com parceria da TV Escola, e que vingou dois prêmios internacionais: Maeda (Japão) e Dragão de Prata (China). Tive a oportunidade de trabalhar praticamente com todas as pessoas da equipe, na elaboração dos temas, roteiro, arte, animação, pesquisa, entrevistas, direção, edição, finalização. Da equipe, guardo excelentes lembranças de todos, em especial do diretor, Sérgio Zeigler.

Imagino que cada estudante tenha em sua memória um grande professor, alguém que muito o impressionou. E o desejo (por vezes secreto) de tornar este professor um grande amigo. Fui além deste sonho, pois pude partilhar com milhões de pessoas, pela TV, a admiração que tenho pelo prof. Barco, ao torná-lo também professor de outras pessoas, compartilhando com estas um tanto do privilegiado saber que aos poucos ele foi me ensinando...

Bom, já no finalzinho do mestrado comecei a pensar no que fazer no doutorado. Como o prof. Shiguelo queria encerrar os estudos sobre vidros, tomei a liberdade de procurar outros orientadores. Na UNESP – Instituto de Química de Araraquara, o prof. Younès Messaddeq havia proposto três projetos com sistemas vítreos, onde um deles envolvia uma parceria com o laboratório do prof. Edgar Zanotto, na UFSCar. Fiquei com este último projeto.

Havia também a possibilidade de, se conseguisse passar no exame de admissão do DEMa na UFSCar, ter o prof. Younès como co-orientador do mesmo projeto, e com enfoque maior em matéria condensada. Era o que eu queria. Passei no concurso em terceiro lugar, já com bolsa da CAPES. Pronto, em agosto de 2000 iniciei vida nova em São Carlos.

Conhecia o prof. Zanotto de alguns congressos de vidros, e de um seminário que ele havia dado em 1999 no Departamento de Física Matemática do IFUSP, que o prof. Shiguo também havia assistido comigo. Foi lá que pela primeira vez ouvi falar dos problemas correntes de nucleação e crescimento de cristais em sistemas vítreos. Mas jamais pensei que iria acabar trabalhando exatamente com estes temas, como o leitor encontrará nas páginas a seguir.

Se com o prof. Barco aprendi a gostar de matemática e com o prof. Shiguo de física, com o prof. Zanotto aprendi a *relevância* de uma pesquisa científica. Comigo ele também partilhou alguns dos mistérios que os sistemas vítreos guardam, e com grande entusiasmo! Sempre solícito, apenas uma vez em quatro anos ele havia me dito que não poderia conversar naquele momento, pois estava muito atarefado. Isto em muito me impressionou: a capacidade dele de tratar de problemas variados, de organizar um laboratório do porte do LaMaV, de planejar experimentos, de analisar resultados, de atender alunos, professores e visitantes. Foi com o prof. Zanotto que comecei a aprender a escrever trabalhos científicos, lapidando frase a frase, tomando cuidado com a escrita, com os dados, com a importância dos temas e a interpretação dos resultados.

Algo em comum nos dois laboratórios que trabalhei, tanto no mestrado quanto no doutorado, foram os seminários constantes, quase quinzenais, sobre as pesquisas que cada integrante do grupo realizava. A partir destas iniciativas, aprendi que um grupo de pesquisa só realmente produz ciência de qualidade se os seus integrantes interagem desta forma. São estas reuniões que mantêm acesa a chama do conhecimento científico, compartilhando o saber, tanto para quem está na pós-graduação quanto quem está dando os primeiros passos na iniciação científica.

É claro que no LaMaV também tive a sorte de colecionar ótimas amizades: além dos profs. grupo, Ana Cândida Rodrigues e Oscar Peitl, os colegas Aluísio Cabral, Alvimar Campos, Bruno Teider, Catia Fredericci, Carlos Casado, Carlos Paucar, Christian Ravagnani, Diogo Figueiredo, Eduardo Ferreira, Gilberto Niitsu, Gustavo Baldi, Hellen Kobayashi, Hugo Stoppa, José da Silva, Leonardo Ito, Luciana de Souza, Luciana Zannotto, Magda Leite, Marcos Benavides, Maria Pascual, Miguel Prado, Moysés de Lima, Murilo Crovace, Nuno Ramos, Paulo Soares, Pedro Naveira, Rafael Stroppa, Rômulo Petrini e Thiana da Cunha.

Houveram momentos muito importantes neste doutorado. No DEMa tive aulas memoráveis de Difusão em Sólidos com o prof. José Roberto da Silva e Microscopia Eletrônica com o prof. Walter Botta. Também fiz grandes amizades com Alexander Kasama, Aroldo Mourisco, Camilo Carletti, Carlos Triveño, Cauê de Oliveira, Conrado Afonso, Helder Biz, João Fogagnolo, José Eduardo May, Maurício Peres, Rodrigo Lisboa e Sydney dos Santos. Fiz também bons amigos durante um estágio no *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung* (Instituto Federal de Pesquisas e Testes em Materiais – BAM), Laboratório de Vidros e Vitrocerâmicas, em Berlim, sob supervisão do prof. Ralf Müller e do Dr. Stefan Reinsch.

Não poderia deixar de citar três grandes pessoas que tive o imenso prazer de conhecer durante o doutorado: prof. Isak Avramov (Instituto de Físico-Química / Academia de Ciências, Bulgária) durante estadia de meio ano; prof. Jörn Schmelzer (Universidade de Rostock, Alemanha), durante estadia de outro meio ano; e prof. Vladimir Fokin (Instituto Ótico Estatal Vavilov, Rússia), que ficou praticamente dois anos (não-consecutivos) no LaMaV. Aprendi muito com todos, em especial o prof. Fokin. Há pessoas que, por ocasiões especiais, não esqueceremos nunca: o prof. Fokin, para mim, e para muitos do LaMaV, certamente é uma delas.

Reconheço que não teria continuado meus estudos sem a provisão das bolsas de iniciação científica (primeiro CNPq, depois RHAE, e por fim uma bolsa especial da USP), mestrado (CNPq), doutorado (CAPES), e pós-doutorado (FAPESP). Espero ter correspondido à altura destes fomentos.

O procedimento científico é de certa forma não-linear na origem. Há uma dependência enorme de vários fatores não inclusos na elaboração inicial do projeto de pesquisa. Originalmente nesta tese nos propusemos a responder a alguns problemas específicos concernentes ao sistema diopsídeo, depois ao dissilicato de lítio... Chegou um momento em que as descobertas que realizávamos suscitavam perguntas mais gerais: será que a viscosidade poderia ser descrita numa ampla faixa de temperaturas e em vários sistemas? E os mecanismos de crescimento de cristais? A viscosidade poderia ser utilizada como uma medida do coeficiente de difusão através da relação de Stokes-Einstein / Eyring? Tais perguntas, entre outras, encontram-se longamente discutidas nesta tese, exemplificadas em vários sistemas. Sinceramente espero ter contribuído ao país ao buscar responder a alguns dos quebra-cabeças da natureza, especificamente sobre problemas correntes em nucleação, crescimento de cristais e difusão.

Durante o trajeto destas linhas, pessoas muito queridas deixaram o mundo mais só. É com carinho que lembro da D. Gió, do Seu Mundinho e do tio Fernando. Eram pessoas as quais guardava enorme carinho. Saudades.

À minha noiva, Cristina Aparício, minha grande paixão, devo sem dúvida *toda* esta tese. Suas palavras de amor, carinho e apoio foram fundamentais nos muitos dias exaustivos e fins de semana que precisei ficar no laboratório para levantar dados e realizar experimentos. Foi com ela que aprendi a amar mais a vida, e a partir dela ganhei uma nova família, a família Aparício do Seu Olival, D. Lourdes, e do Ricardo, este um cara fora-de-série.

Por fim, não poderia deixar de agradecer à minha (enorme) família: meus pais, irmãos e demais parentes. Em especial ao Seu Raimundo e à D. Laura, que embora humildes (ele quase toda vida foi motorista, ela digitadora) devem algum dia ter sonhado um futuro assim para o filho deles.

Uns colecionam medalhas de ouro; outros, imagens de santos; uns, prata; outros, marfins. Eu coleciono amigos.

Gilberto Freyre (1900-1997), sociólogo