

NUCLEAÇÃO EM VIDROS: MODIFICAÇÃO E TESTE DA TEORIA CLÁSSICA

NUCLEATION IN GLASSES: MODIFICATION AND TEST OF THE CLASSICAL THEORY

Edgar Dutra Zanotto

Universidade Federal de São Carlos
Depto. de Engenharia de Materiais
São Carlos-SP - CEP 13560 - Caixa Postal 676

ABSTRACT

Previous research demonstrated that the Classical Nucleation Theory (CNT) is inadequate for the calculation of the homogeneous nucleation rates in several glasses. One of the main assumptions of the theory is that the interfacial energy is independent of nuclei size and temperature. In this paper a curvature and temperature dependent interfacial energy is introduced into CNT, following a procedure recently proposed by Meyer. The predicted nucleation rates are critically compared with experimental data for $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2\text{CaO} \cdot 0.3\text{SiO}_2$ glasses. The agreement between calculated and experimental values is far better than that obtained with the original CNT formulation. The reduced surface energy is approximately 0.75 for both glasses. The confirmation of this overall result for other systems would imply that the predictive power of the modified theory, CT-CNT, is good. Therefore, if kinetic (viscosity) and thermodynamic data are available, CT-CNT would allow one to calculate homogeneous nucleation rates for any glass forming system.

INTRODUÇÃO

O controle da cristalização de vidros inorgânicos, metálicos e poliméricos é requisito essencial para a obtenção de materiais avançados tais como peças para aplicação em microondas e eletrônica, ossos artificiais e memórias óticas. Seja para se atingir tais objetivos, seja para se evitar a devitrificação durante a fabricação ou uso de artigos de vidro, é fundamental um entendimento detalhado dos mecanismos de cristalização, através de estudos teóricos e experimentais.

Pesquisas de cunho básico sobre a cinética de transformações de fases em vidros no DEMA-UFSCar se iniciaram em 1977. Inicialmente os esforços se concentraram no efeito da separação de fases amorfas sobre a nucleação e crescimento de cristais |1-8|. Em seguida foi testada a teoria geral de transformações de fases de JMA |9-11|. Posteriormente, concentrou-se na cinética de cristalização superficial (heterogênea) e na diferenciação entre nucleação homogênea e heterogênea |12-17|. Outros estudos incluíram: avaliação de taxas críticas de formação de vidros |18-19|, avaliação de problemas estereológicos |20| e cristalização de geis |21|.

Concomitantemente, foram iniciados estudos sistemáticos sobre a real validade e aplicabilidade da Teoria Clássica de Nucleação (CNT) |22,23|. Tais trabalhos demonstraram que as taxas de nucleação previstas pela teoria clássica são muitas ordens de magnitude inferiores aos valores experimentais. Neste artigo testa-se uma modificação da CNT recentemente proposta por Meyer |24|. Neste caso, em contraste a CNT, considera-se que a energia interfacial depende do tamanho do núcleo e da temperatura. Portanto, o objetivo da presente pesquisa é testar a teoria clássica modificada, comparando-se valores calculados e experimentais das taxas de nucleação de cristais em dois sistemas formadores de vidro.

RESUMO DA TEORIA

A teoria clássica de nucleação de Volmer-Weber-Becker-Doring foi adaptada por Turnbull e Fischer |25| para a transição líquido sólido. Com uma posterior suposição, não incluída originalmente na CNT, que o fenômeno difusional envolvido na nucleação pode ser relacionado com o fluxo viscoso pela equação de Stokes-Einstein |26|, a equação geral fica:

$$I_0 = A; \eta (-W^*/RT) \quad (1)$$

onde A é praticamente independente da temperatura, η a viscosidade, W é o trabalho termodinâmico para a formação de um núcleo crítico, R a constante dos gases e T a temperatura.

Recentemente, Meyer [24] demonstrou que a dependência da energia interfacial, σ , com o raio do núcleo, r , pode ser introduzida na expressão clássica utilizando-se da equação de Tolman:

$$\sigma(r) = \sigma_0 (1 + (v^{1/3})/r)^{-1} \quad (2)$$

onde σ_0 é a energia superficial de um cristal macroscópico e v o volume molecular.

A variação de σ_0 com a temperatura pode ser introduzida através da dependência da entalpia de fusão com a temperatura $\Delta H(T)$, i.e.:

$$\sigma_0 = \alpha \Delta H(T)/N_A^{1/3} V_m^{2/3} \quad (3)$$

onde α é a energia superficial reduzida, que deveria ser constante para todos os sistemas, N_A o número de Avogadro e V_m o volume molar.

Essas modificações levam a importantes diferenças tanto no termo pré-exponencial A , quanto no exponencial W^* . A tabela I resume as expressões para A e W^* calculados pela teoria clássica, CNT, e pela teoria modificada CD-CNT.

Tabela I - Termos pré-exponenciais e exponenciais da Equação 1

	CNT	CD-CNT
A	$\frac{2}{3\pi v^2} \left(\frac{\alpha kT \Delta H_f}{N_A} \right)^{1/2}$	$\frac{2T}{3\pi v^2} \left(\frac{\alpha k\Delta S_T}{N_A} \right)^{1/2}$
W*	$\frac{16\pi \alpha^3 \Delta H_f^3}{3 \Delta G^2}$	$\frac{16\pi \alpha^3 T^3 \Delta S_T^3}{3 \Delta G^2}$

onde:

- v = volume molecular (m³/molécula)
- ΔH_f = entalpia molar de fusão (J/mol)
- ΔS_T = diferença de entropia entre o líquido e o cristal (J/ mol)
- ΔG = diferença de energia livre o líquido e o cristal (J/mol)
- α = energia superficial reduzida

O potencial termodinâmico, ΔG , e a diferença de entropia entre o líquido superesfriado e a fase cristalina, ΔS , podem ser calculados através das diferenças entre os calores específicos, ΔC_p , pelas seguintes expressões:

$$\Delta G = \Delta H_f (T_f - T) - \int_T^{T_f} \Delta C_p dT + T \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p}{T} dt \quad (4)$$

e

$$\Delta S_T = - \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \quad (5)$$

Portanto, se as constantes físicas do líquido superesfriado e da fase cristalina de equilíbrio forem conhecidas, pode-se calcular as taxas de nucleação em função da temperatura, para as duas formas da teoria, através da Equação 1 e da Tabela I.

TESTES DA TEORIA

Na presente pesquisa foram testados dois sistemas: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.2\text{SiO}_2$ (LS_2) e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2\text{CaO} \cdot 0.3\text{SiO}_2$ (NC_2S_3), cujas propriedades físicas são mostradas na Tabela II.

Tabela II - Propriedades físicas dos sistemas estudados

	LS_2	NC_2S_3
T_f (K)	1307	1562
ΔH_f (J/mol)	57300	91320
ΔC_p (J/mol.K)	$-11,38 + 16,06 \times 10^{-3} T + 9,02 \times 10^5 / T^2$	$-71,46 + 10,34 \times 10^{-3} T + 57,01 \times 10^5 / T^2$
$\log_{10} \eta$ (Pa.s)	$1,81 + 1346,6 / (T - 594,8)$	$-4,86 + 4893 / (T - 547)$
V_m (m^3/mol)	$61,38 \times 10^{-6}$	$12,66 \times 10^{-5}$

O único parâmetro ajustável, α , foi variado de forma que as temperaturas de máxima taxa de nucleação, I_{max}^t e $I_{\text{max}}^{\text{ex}}$ coincidissem.

A Figura 1 mostra as velocidades de nucleação de cristais, I° , no sistema LS_2 calculadas pelas duas formas da teoria clássica, assim como os dados experimentais de [22 e 26]. Para esse vidro duas fontes alternativas foram utilizadas para ΔG [27,28]. Os valores de I° obtidos pela CD-CNT são surpreendentemente próximos dos experimentais, sendo praticamente coincidentes para os dados termodinâmicos da JANAF [27] e distando menos de duas ordens de magnitude para os dados de Babushkin [28]. Entretanto a dependência com a temperatura, apesar da coincidência dos máximos, não é perfeitamente descrita pela teoria. Os valores da energia superficial reduzida, α , ficam entre 0,72 e 0,75. Os valores calculados pela expressão clássica original são de 35 a 40 ordens de magnitude menores que as taxas experimentais e α fica entre 0,47 e 0,48. Estes últimos resultados concordam com a discrepância anteriormente reportada para a CNT [22].

A Figura 2 mostra as taxas de nucleação no sistema $NC_2 S_3$. Neste caso o acordo entre a curva calculada pela CD-CNT e os valores experimentais de Gonzalez e James [29] fica dentro de seis ordens de magnitude com $\alpha = 0,76$. A dependência com a temperatura é melhor descrita que no caso do LS_2 . Essa diferença de seis ordens, entretanto, é pequena se comparada com os valores calculados pela CNT que são 59 ordens de magnitude menores que os valores reais.

DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 mostram que a introdução na expressão clássica da dependência da energia superficial com o tamanho do núcleo e com a temperatura, leva a uma melhora substancial da teoria com um bom acordo entre os valores teóricos e experimentais.

As pequenas diferenças (em relação aos valores experimentais) observadas na magnitude e na dependência com a temperatura, são provavelmente associadas às incertezas decorrentes do emprego de dados físicos obtidos para vidros nominalmente idênticos mas sintetizados e caracterizados em diferentes laboratórios, pois a forma exponencial da teoria a torna extremamente sensível a variações nos parâmetros físicos.

O fato do único parâmetro ajustável, α , ser praticamente constante para os dois vidros estudados, implica que a teoria modificada pode ser utilizada para se prever as taxas de nucleação para qualquer sistema formador de vidro.

Este trabalho em conjunto com a referência [24] são originais a nível internacional. Caso os presentes resultados sejam confirmados para outros vidros (atualmente em análise em nosso laboratório), estes representarão um importante

avanço científico na área de transformações de fases, permitindo, por exemplo, a previsão da obtenção de vidro (ou a impossibilidade desta) para qualquer sistema metálico, polimérico, biológico ou cerâmico.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Erich Meyer do IF-UFRJ pelas inúmeras discussões sobre nucleação e por fornecer uma cópia de seu inédito trabalho teórico antes da publicação. Ao CNPq, proc. 301549/85-0, pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. E.D. Zanotto and E.D. Craievich, J. Mat. Science 16 (1981) 973.
2. E.D. Zanotto, A.H. Ramsdem, A.F. Craievich and P.F. James, Proc. Symposium on Phase Transformations in Vitreous Systems, Warwick (1981).
3. E.D. Zanotto, A.F. Craievich and P.F. James - Journal de Physique 43, (1982) 107.
4. S. Bras, A.F. Craievich, J.M. Sanches, C. Williams and E.D. Zanotto, Nuclear Instruments and Methods, 208 (1983) 489.
5. E.D. Zanotto, J. Amer. Ceram. Soc., 66 (1983) C-37.
6. A.F. Craievich, E.D. Zanotto and P.F. James, Bull. Soc. Min. et. Cryst. 106 (1983) 169.
7. E.D. Zanotto and P.F. James, Glastech. Ber. 56K (1983) 794.
8. E.D. Zanotto, P.F. James and A.F. Craievich, J. Mat. Science 21 (1986) 3050.
9. E.D. Zanotto and A.C. Galhardi, Proc. 6 CBECIMAT, Rio de Janeiro-RJ (1984) 30.
10. E.D. Zanotto and A.C. Galhardi, J. Non-Cryst. Solids 104 (1988) 73.
11. E.D. Zanotto and P.F. James, J. Non-Cryst. Solids 104 (1988) 70.
12. E.D. Zanotto and R. Basso, Cerâmica 32 (1986) 117.
13. E.D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids 89 (1987) 361.
14. A.V. Cardoso, W.K. Schwabe e E.D. Zanotto - Proc. CBECIMAT, Campinas-SP (1988) 414.
15. E.D. Zanotto e M.C. Weinberg - Phys. Chem. Glasses 30 (1989) 186.
16. E.D. Zanotto, M.C. Weinberg e D.R. Uhlmann - Proc. XV ICG, Leningrad (1989) 168.
17. E.D. Zanotto, M.C. Weinberg - J. Non-Cryst. Solids 105 (1988) 53.

18. D.R. Uhlmann, B.J.J. Zelinski, E.D. Zanotto e M.C. Weinberg - Proc. XV ICG, Leningrad (1989) 156.
19. M.C. Weinberg e E.D. Zanotto - Phys. Chem. Glasses, 30 (1989) 110.
20. E.D. Zanotto e P.F. James - J.Non-Cryst. Solids (1990) submetido.
21. E. Meyer, E.D. Zanotto e M.A. Aegerter - J.Non-Cryst. Solids (1990) aceito.
22. E.D. Zanotto e P.F. James - J.Non-Cryst. Solids 74 (1985) 373.
23. M.C. Weinberg e E.D. Zanotto - J.Non-Cryst. Solids 108 (1989) 99.
24. E. Meyer - J. Crystal Growth (1990) submetido.
25. D.Turnbull e J.C. Fisher - J. Chem. Phys. 17 (1949) 71.
26. P.F. James - J.Non-Cryst. Solids 73 (1985) 517.
27. JANAF Thermochemical Tables, 2nd. ed. NBS, USA (1971).
28. V.I. Babushkin et al. - Thermodynamics of Silicates, Springer - Verlag, Berlin (1985).
29. J.R. Gonzalez-Oliver e P.F. James - J.Non-Cryst. Solids, 38-39 (1980) 699.