

NUCLEAÇÃO ISOTÉRMICA E ADIABÁTICA  
CRISTALIZAÇÃO INTERNA E SUPERFICIAL EM VIDROS

EDGAR DUTRA ZANOTTO

Departamento de Engenharia de Materiais

Universidade Federal de São Carlos

13.560 - São Carlos - SP

RESUMO

Apresenta-se um resumo das teorias de nucleação clássica (isotérmica) e adiabática. Usando-se parâmetros determinados experimentalmente, tais como viscosidade, calor específico, temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , temperatura de fusão,  $T_f$  e entalpia de fusão, as temperaturas de máximas taxas de nucleação de cristais,  $T_{max}$ , foram calculadas para vários sistemas formadores de vidro e comparados com dados experimentais. Mostra-se que ambas as teorias podem fornecer uma boa estimativa para  $T_{max}$ . Para os sistemas que não mostram nucleação volumétrica (interna)  $T_{max} < T_g$ . Para sistemas que apresentam nucleação interna  $T_{max} > T_g$  isto nos permite concluir, que ambas teorias podem ser usadas para prever a ocorrência de nucleação interna em vidros, e que um alto valor de  $T_g$  ( $T_g/T_f > 0,58$ ) indica ausência de nucleação interna.

1. INTRODUÇÃO

A nucleação de cristais em vidros apresenta considerável importância científica e tecnológica. De especial interesse é a formação de vidros, que depende da ausência de nucleação cristalina durante o resfriamento de líquidos fundidos. Para a maioria dos sistemas, a presença de catalizadores, paredes de recipientes e superfícies livres, frequentemente conduzem à nucleação heterogênea e impedem a formação de vidros. Para alguns poucos sistemas ( $Li_2O-SiO_2$ ,  $BaO-SiO_2$ ,  $CaO-SiO_2$  e  $Na_2O-CaO-SiO_2$ ), a nucleação volumétrica tem sido relatada ocorrer sem auxílio de catalizadores. Há fortes evidências que, nestes casos, a nucleação é homogênea [1]. Uma questão agora surge: Por que a nucleação homogênea ocorre em tão poucos sistemas?

Os objetivos deste artigo são três: (i) Responder a questão acima;

(ii) testar quão bem pode a teoria clássica de Turnbull & Fischer [2] predizer a temperatura de nucleação máxima  $T_{\max}$ ; (iii) testar quão bem pode a teoria adiabática de Meyer [3] predizer  $T_{\max}$ .

## 2. RESUMO DAS TEORIAS

### 2.1 - Teoria Clássica

Turnbull e Fischer [2] aplicaram a teoria de Becker e Doring para a transição líquido-sólido, usando a teoria de taxas absolutas de reação, e chegaram à seguinte expressão para a frequência de nucleação I:

$$I = A \exp [-(\Delta G_D + W^*)/kT] \quad (1)$$

onde  $\Delta G_D$  e  $W^*$  são as barreiras cinética e termodinâmica para nucleação,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. O fator pré-exponencial  $A$ , poder ser expresso como:

$$A = 2NV^{1/3} (kT/h) (\sigma/kT)^{1/2} \quad (2)$$

onde  $N$  é o número total de moléculas de fase que se nucleia por unidade de volume do líquido,  $V$  o volume molecular,  $\sigma$  a energia livre interfacial por unidade de área e  $h$  a constante de Plank.

Na dedução da equação (1) várias suposições foram feitas, por exemplo: os núcleos formam-se isotermicamente por flutuações heterofásicas, a concentração de equilíbrio dos embriões é dada pela expressão de Boltzmann e  $\sigma$  não depende do tamanho dos núcleos nem da temperatura ( $\sigma = \sigma_\infty$ ). Outras simplificações foram necessárias para resolver algumas expressões matemáticas, e a maioria delas foram boas para a maioria dos núcleos com exceção dos menores.

Para comparar com dados experimentais de líquidos superesfriados, outra suposição usualmente feita é que a barreira cinética,  $\Delta G_D$ , é similar à energia de ativação para fluxo viscoso  $\Delta G_\eta$ . Por essa razão, o rearranjo molecular para a nucleação é relacionado com a viscosidade através da Equação de Stokes-Einstein para dar

$$I = \frac{NkT}{3\pi a \lambda^2 \eta} \exp (-W^*/kT) \quad (3)$$

onde  $\lambda$  é a distância de salto para um átomo ou molécula,  $a$  é o diâmetro molecular e  $\eta$  o coeficiente de viscosidade. Na Eq. (3), o valor de  $(\sigma/kT)^{1/2}$  é tomado como unidade para a maioria dos problemas de nucleação.

## 2.2 - Nucleação Adiabática

Recentemente, uma nova teoria foi desenvolvida por Meyer [3] supondo que a nucleação é um fenômeno adiabático. Outras suposições são: (i)  $c_p = (c_p^l + c_p^s)/2 = \text{constante}$ , onde  $c_p^l$  e  $c_p^s$  são os calores molares específicos das fases líquidas e sólidas no ponto de fusão e, portanto,  $c_p$  é o calor específico médio; (ii) a tensão interfacial sólido/líquido é dependente do tamanho do núcleo e é dada pela equação de Tolman [4]:  $\sigma r/\sigma_\infty = (1+2\delta/r)^{-1}$ ; onde  $\delta$  é a distância da superfície de tensão até a superfície equimolecular, que é aproximadamente igual a metade da distância intermolecular, e  $r$  é o raio do núcleo; (iii) a entalpia de fusão é também, dependente do tamanho do núcleo; (iv) o tamanho mínimo para um núcleo crítico  $N_w$  corresponde a unidade primitiva de Wigner - Seitz, i.e., 13 moléculas para uma estrutura fcc ou hcp e 15 moléculas para uma estrutura bcc.

Esta teoria fornece a temperatura máxima de superesfriamento  $T'_{N_w}$ , e o limite de estabilidade para a fase líquida,  $T'_{\mu N_w}$ , em função do número de moléculas que formam o núcleo. É ainda assumido que  $T'_{\mu N_w}$  é alcançada por  $N_w$  moléculas através de flutuações estatísticas ordinárias (de temperatura), e não por flutuação heterofásicas, da temperatura mais alta  $T'_{N_w} > T'_{\mu N_w}$ . Para  $N_w$  igual a 14 moléculas:

$$\frac{T'_{N_w}}{T_f} = (1 + 2\delta/r)^{-1} \frac{\Delta S_f}{c_p} \left(1 - \left(\frac{R}{N_w \cdot c_p}\right)^{1/2}\right)^{-1} \left(\exp\left(\frac{\Delta S_f}{c_p}\right) - 1\right)^{-1} \quad (4)$$

onde  $r$  é a constante universal dos gases,  $c_p^l$  é calor específico de fase líquida em  $T'_{N_w}$  e  $\Delta S_f$  a entropia de fusão. Assumindo que  $N_w = 14$ ,  $r = 3\delta$ ,  $c_p^l \sim c_p$ , a Eq. (4) se reduz a (unidades SI):

$$\frac{T'_{14}}{T_f} = \frac{\Delta S_f}{c_p} (1,67 - 1,28 (c_p)^{-1/2})^{-1} \left(\exp\left(\frac{\Delta S_f}{c_p}\right) - 1\right)^{-1} \quad (5)$$

### 3. ANÁLISES DOS DADOS DE LITERATURA

#### 3.1 - Teoria Clássica

Para núcleos esféricos, a barreira termodinâmica pode ser escrita:

$$W^* = \frac{16\pi \sigma^3 V_m^2}{3\Delta G^2} \quad (6)$$

onde o  $V_m$  é o volume molar da fase que se nucleia e  $\Delta G$  a diferença de energia livre molar entre o líquido e a fase cristalina.

Dois aproximações podem ser usadas para estimar  $\Delta G$ :

$$\Delta G = -\Delta H_f (T_f - T)/T_f \quad (7)$$

e

$$\Delta G = -\Delta H_f 2T (T_f - T)/T_f (T_f + T) \quad (8)$$

onde  $\Delta H_f$  e  $T_f$  são os calores latentes e a temperatura de fusão respectivamente. A Eq. (8) foi deduzida por Tompson e Spaepen [6] e fornece um limite inferior para  $\Delta G$ , enquanto a Eq. (7) fornece uma estimativa superior. Isto foi verificado para dissilicatos alcalinos, para os quais existem dados experimentais para  $\Delta G$  [7].

A energia interfacial entre núcleos e matriz,  $\sigma$ , não pode ser medida independentemente dos experimentos de nucleação e temos que utilizar a equação empírica de Turnbull [8]:

$$\sigma = \alpha \Delta H_f \left(\frac{\rho}{M}\right)^{2/3} N_0^{-1/3} \quad (9)$$

onde  $0,42 < \alpha < 0,55$  para vidros [1],  $\rho$  a densidade de fase cristalina,  $M$  o peso molecular e  $N_0$  número de Avogadro. A equação 9 também foi deduzida teoricamente por Skapski [9] com  $\alpha = 0,33$  para não-metals.

A combinação das Eq. (3), (6), (7), (8) e (9) nos dá:

$$I = \frac{NkT}{3\pi a \lambda^2 n} \exp\left(-\frac{16\Delta H_f T_f^2 \alpha^3}{3RT (T_f - T)^2}\right) \quad (10)$$

e

$$I = \frac{NkT}{3\pi a \lambda^2 n} \exp\left(-\frac{4\pi\Delta H_f T_f^2 (T_f + T)^2 \alpha^3}{3RT^3 (T_f - T)^2}\right) \quad (11)$$

Usando  $\alpha = 0,42$  na Eq.(11) e  $\alpha = 0,55$  na Eq. (10) obtemos limites superiores e inferiores para a temperatura de máxima frequência de nucleação  $T_{\max}$ . No entanto, para calcular a curva I versus T para obter  $T_{\max}$ , os seguintes parâmetros são necessários: viscosidade, entalpia e temperatura de fusão de fase cristalina.

### 3.2 - Teoria Adiabática

$T'_{14}$  na Eq. (5) indica a formação de núcleos com 14 moléculas, e deve estar próxima do limite de estabilidade para a fase líquida. Se existe este limite, é razoável assumir que o mesmo é próximo à temperatura onde a probabilidade de nucleação é máxima,  $T_{\max}$ . O cálculo de  $T'_{14}$  é mais fácil que o de  $T_{\max}$  e leva a um número menor de erros, pois não é necessário o conhecimento de  $\eta$ ,  $\Delta G$  e  $\alpha$ .

## 4. RESULTADOS

Fig. 1 mostra que  $T'_{14}/T_f$  decresce, i.e., o máximo superesfriamento, aumenta para valores altos de entropia de fusão e valores baixos de capacidade calorífica.

Fig. 2 mostra o cálculo da curva de nucleação (clássica) para os sistemas  $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$  e  $\text{BaO}.2\text{SiO}_2$  usando-se as Eq. (10) e (11) com  $\alpha = 0,55$  e  $0,42$ , respectivamente. Os dados experimentais de James [10] também são mostrados. Os valores absolutos de I preditos pela teoria clássica estão várias ordens de magnitude abaixo das taxas de nucleação experimental em concordância com [11, 12, 13 e 14]. No entanto se valores corretos do  $\Delta G$  e  $\alpha$  são usados a dependência de I com a temperatura é bem descrita pela teoria clássica [14].

A tabela I mostra vários parâmetros obtidos de literatura, veja por exemplo [1, 13, 14 e 15], para sistemas formadores de vidro. Deve-se enfatizar que alguns parâmetros como  $T_g$  e viscosidade, de onde os parâmetros de Fulcher são calculados, são fortemente dependentes da história térmica, da presença de impurezas e dos métodos de determinação. Outros parâmetros como a temperatura de fusão e entalpia de fusão dependem mais da precisão das técnicas experimentais empregadas. O fato é que a maioria desses parâmetros

foram obtidos por diferentes pesquisadores, para vidros e cristais diferentes, sintetizados em condições distintas. Portanto devemos analisar esses dados com cautela.

A Tabela II mostra os resultados para  $T_{\max}/T_f$  (ou  $T'_{14}/T_f$ ) calculados com base na Eq. (5) (teoria adiabática) e Eqs. (10) e (11) (teoria clássica), para 15 sistemas formadores de vidro. Deve-se enfatizar que a nucleação interna (homogênea) foi observada nos primeiros 5 sistemas:  $\text{NaO} \cdot \text{SiO}_2$  [16],  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  e  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  [13],  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  [12],  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  [13]; e somente nucleação superficial (heterogênea) tem sido relatada ocorrer nos outros sistemas da tabela II.

Os valores de  $T_{\max}/T_f$  (ou  $T'_{14}/T_f$ ), calculados pelas teorias clássica e adiabática, são mostrados em função das temperaturas de transição vítrea reduzida na fig. 3. Esta figura também nos mostra uma linha para  $T_{\max} = T_g$ .

Levando-se em conta as várias aproximações de ambas as teorias e as incertezas nos parâmetros experimentais da tabela I, pode-se concluir que os valores preditos pelas teorias apresentam, acôrdo muito bom. Para vidros que cristalizam internamente,  $T'_{14}$  e  $T_{\max} \geq T_g$  e  $0,54 < T_g/T_f < 0,58$ . Para vidros que cristalizam somente superficialmente,  $T'_{14}$  e  $T_{\max} < T_g$ , e  $T_g/T_f \geq 0,58$ .

## 5. DISCUSSÃO

Vamos agora tentar responder as questões que foram colocadas na INTRODUÇÃO:

(i) Por que somente alguns sistemas apresentam nucleação interna?

Porque somente para alguns sistemas a razão  $T_g/T_f$  é baixa ( $< 0,58$ ) e as temperaturas de máxima frequência de nucleação  $T_{\max}$  (ou  $T'_{14}$ ), preditas pelas teorias, são iguais ou mais altas que  $T_g$ . Portanto, a nucleação pode ocorrer em tempos razoáveis. A razão porque  $T_g/T_f$  é baixa para esses sistemas, é provavelmente relacionada a estrutura e a cinética de relaxação dos líquidos. Para sistemas que cristalizam só superficialmente,  $T_g > T_{\max}$  (ou  $T'_{14}$ ) e, portanto, a nucleação não pode ocorrer em tempos razoáveis devido ao lento reajustamento molecular e longos períodos de indução [10].

(ii) Quão corretamente pode a teoria clássica prever  $T_{\max}$ ?

A tabela II e a figura 3 mostram que para vidros que cristalizam internamente, o valor predito para  $T_{\max}$  concorda muito bem com  $T'_{14}$  e também com a temperatura de taxa máxima de nucleação determinada experimentalmente

TABELA I - Parâmetros físicos para vários sistemas formadores de vidro

SISTEMAS	T <sub>f</sub> (K)	DTA T <sub>g</sub> (K)	ΔH <sub>f</sub> (J/mol)	c <sub>p</sub> (J/mol.K)	PARÂMETROS DE FULCHER		T <sub>0</sub> (K)
					A	B	
Na <sub>2</sub> O.SiO <sub>2</sub>	1362	733	26.100	190	-	-	-
Li <sub>2</sub> O.SiO <sub>2</sub>	1307	725	57.300	243	1,81	1.347	595
Na <sub>2</sub> O.2CaO.3SiO <sub>2</sub>	1564	852	87.900	400	-4,86	4.893	547
CaO.SiO <sub>2</sub>	1817	1030	56.000	136	-	-	-
BaO.2SiO <sub>2</sub>	1693	936	37.000	240	1,83	1.702	795
GeO <sub>2</sub>	1387	819 (n)	15.100	-	-9,94	17.962	0
K <sub>2</sub> O.2SiO <sub>2</sub>	1309	770	31.800	84	-	-	-
CaO.MgO.2SiO <sub>2</sub>	1664	1003	127.500	364	-	-	-
CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	1826	1116 (n)	135.500	376	-5,85	6.750	738
Li <sub>2</sub> O.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	926	586 (n)	61.700	-	-4,10	2.000	462
Na <sub>2</sub> O.2SiO <sub>2</sub>	1147	740	35.500	251	-0,64	2.315	541
PbO.SiO <sub>2</sub>	1037	725	34.000	171	*	*	*
Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub>	1380	966	55.000	347	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	1996	1493	9.600	79	-13,51	37.157	0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	723	553	22.600	119	-5,02	3.665	333

(n) T<sub>g</sub> obtido das curvas de viscosidade ( $\eta = 10^{12}$  Pa.s), DTA: Análise Térmica Diferencial  
 \*  $\text{Log} \eta = 10.0 - 2.8 \times 10^4 T^{-1} + 2.0 \times 10^7 T^{-2}$  (Pa.s)

TABELA II - Temperatura reduzida de máxima taxa de nucleação para vários sistemas formadores de vidro.

Sistema	$T_g/T_f$	$T_{max}/T_f$		Experimental
		Teoria Adiabática	Teoria Clássica*	
----- Nucleação Interna -----				
$Na_2O.SiO_2$	0,54	0,59	-	0,54
$Li_2O.2SiO_2$	0,55	0,58	0,54/0,59	0,55
$Na_2O.2CaO.3SiO_2$	0,55	0,58	0,50/0,58	0,55
$CaO.SiO_2$	0,57	0,57	-	0,58
$BaO.2SiO_2$	0,57	0,60	0,58/0,62	0,58
----- Nucleação Superficial -----				
$GeO_2$	0,59	-	0,56/0,65	n.o
$K_2O.2SiO_2$	0,59	0,56	-	n.o
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$	0,60	0,56	-	n.o
$Li_2O.P_2O_5$	0,63	-	0,58/0,62	n.o
$Na_2O.2SiO_2$	0,65	0,59	0,59/0,63	n.o
$PbO.SiO_2$	0,67	0,58	0,58/0,59	n.o
$Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$	0,70	0,59	-	n.o
$SiO_2$	0,74	0,64	0,67/0,73	n.o
$B_2O_3$	0,75	0,56	0,62/0,67	n.o

n.o - nucleação interna que não foi observada experimentalmente

\* - limites inferior e superior



Para vidros que cristalizam superficialmente, o mesmo comportamento é verificado, i.e.,  $T_{\max}$  coincide com  $T'_{14}$ . Estas observações confirmam as conclusões de Zanotto e James [14] que encontraram uma boa dependência de  $I$  com a temperatura predita pela teoria clássica.

(iii) Quão bem pode a teoria adiabática predizer  $T_{\max}$ ?

Se assumirmos que  $T'_{14}$  é próxima de  $T_{\max}$ , a concordância com valores experimentais para  $T_{\max}$  é excelente para os primeiros sistemas da tabela II. A teoria adiabática também prediz corretamente que  $T'_{14}$  é mais baixo que  $T_g$  para sistemas que não cristalizam internamente.

Meyer [18, 19] demonstrou, em concordância com os resultados deste trabalho, que sua teoria também prediz muito bem o máximo superesfriamento observado para pequenas gotas de metais líquidos como Ga, P, H<sub>g</sub>, Pb e Sn. Vários polímeros estão sendo estudados no momento [19].

Uma discussão mais detalhada deste trabalho será publicada em J. Non-Cryst. Solids em 1986.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Eric Meyer do IF-UFRJ pelo interesse e estimulantes discussões mantidas desde 1984, quando tomei conhecimento de sua teoria. A FAPESP pelo apoio financeiro, processo nº 85/0725-3.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] JAMES, P.F. - Symposium on Glass Science and Technology. University of Vienna, July (1984). J. Non-Cryst. Solids (1985) in press.
- [2] TURNBULL, D. and FISCHER, J.C. - J. Chem. Phys. 17 (1949) 71
- [3] MEYER, E. - Proc. Brazilian Congress of Materials Science and Engineering, Porto Alegre, Dec. (1982).
- [4] TOLMAN, R.C. - J. Chem. Phys. 17 (1949) 333
- [5] LANDAU, L.D. and LIFSHITZ, E.M. - "Statistical Physics". Pergamon Press (1958) 358.
- [6] TOMPSON, C. and SPAEPEN, F. - Acta Met. 27 (1979) 1855.
- [7] JANAF Thermochemical Tables, 2<sup>nd</sup> ed. - U.S. Dept. Commerce NBS. Washington (1971).

- [8] TURNBULL, D. - J. App. Phys. 21 (1950) 1022
- [9] SKAPSKI, A.S. - Acta Met. 4 (1956) 95
- [10] JAMES, P.F. - Phys. Chem. Glasses 15 (1974) 95
- [11] ROWLANDS, E.G. and JAMES, P.F. - Phys. Chem. Glasses, 20 (1979) 1
- [12] NEILSON, G.F. and WEINBERG, M.C. - J. Non-Cryst. Solids 34 (1979) 137.
- [13] GONZALES-OLIVER, C.J. and JAMES, P.F. - J. Non-Cryst. Solids 38/39 (1980) 699.
- [14] ZANOTTO, E.D. and JAMES, P.F. - J. Non-Cryst. Solids (1985) in press
- [15] UHLMANN, D.R. in "Advances in Nucleation and Crystalization in Glasses" ed. L.L. Hench and S.W. Freiman, Am. Ceram. Soc., Columbus (1971) 1.
- [16] FILIPOVICH, V.N.; KALININA, A.M. and SYCHEVA, G.A. - Neog. Mater. (Transl.) 11 (7) (1975) 1305.
- [17] WANG TIAN HE, Unpublished Work, University of Sheffield (1983)
- [18] MEYER, E. - Helv. Phys. Acta, vol. 55 (1982) 161
- [19] MEYER, E. - J. Cryst. Growth (1985) in press

LEGENDAS

- Fig. 1 : Temperatura máxima de superesfriamento em função da entropia de fusão dividido pelo calor específico. Um valor de  $c_p = 50 \text{ J/mol}$  foi assumido.
  
- Fig. 2 : Taxa de nucleação cristalina versus temperatura de fusão reduzida para vidros de  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{LS}_2$ ) e  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{BS}_2$ ):
  - (-----) calculada pela equação (10)
  - (————) calculada pela equação (11)
  
- Fig. 3 : Temperatura reduzida de máxima frequência de nucleação versus temperatura de transição vítrea reduzida.
  - (□) nucleação volumétrica - teoria adiabática
  - (■) nucleação superficial - teoria adiabática
  - (○) nucleação volumétrica - teoria clássica
  - (●) nucleação superficial - teoria clássica
  - (X) resultados experimentais para nucleação volumétrica

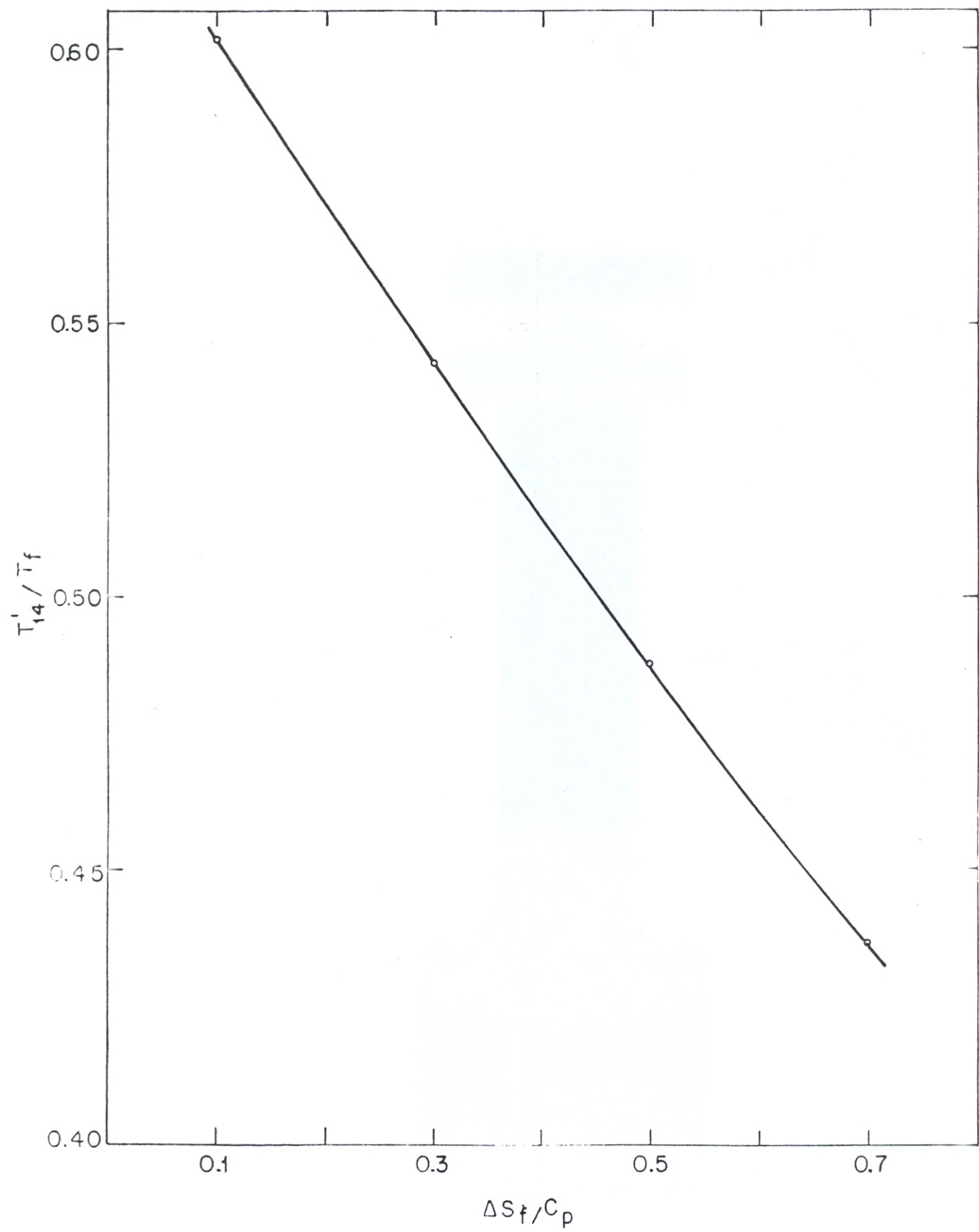


fig. 1

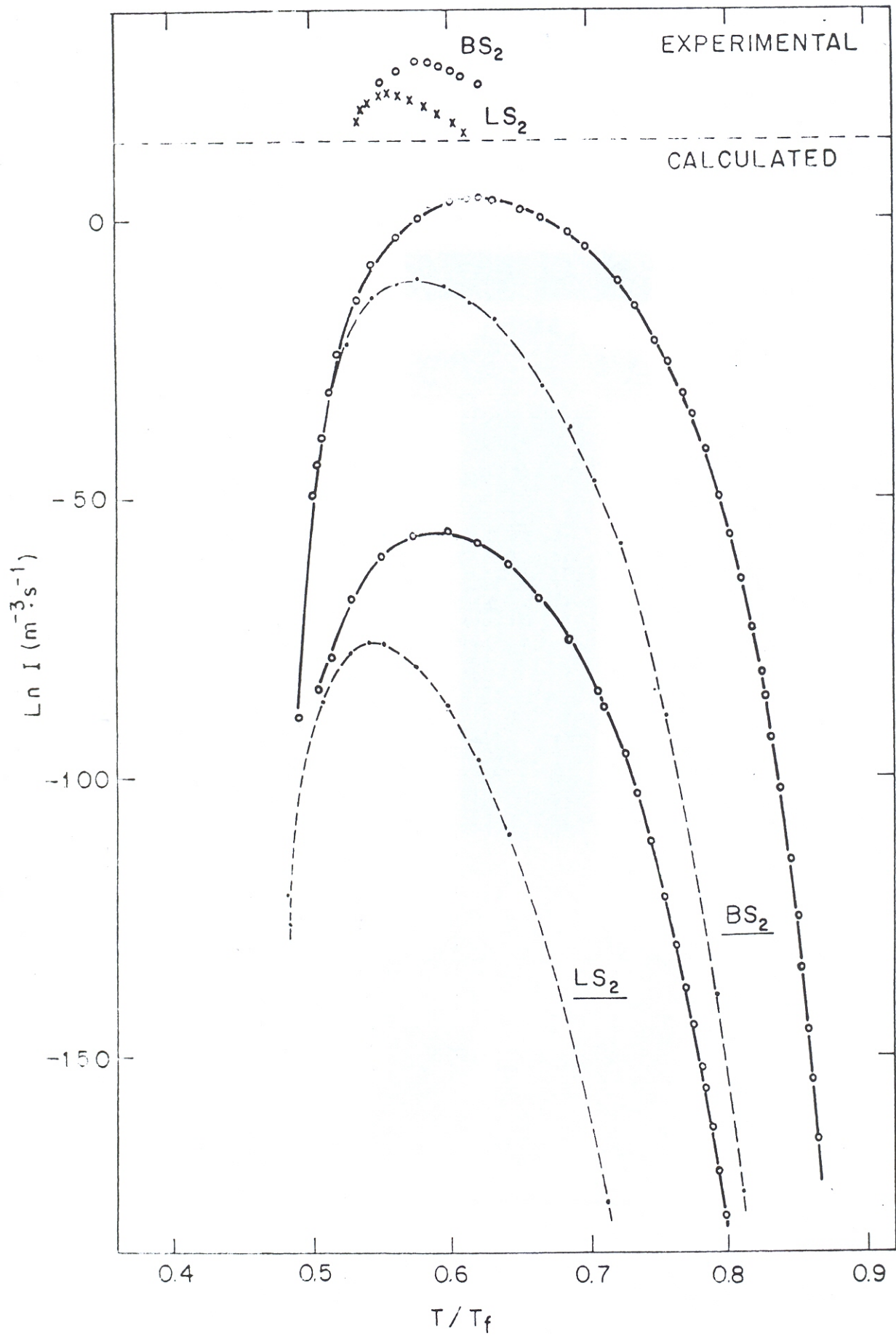


fig. 2

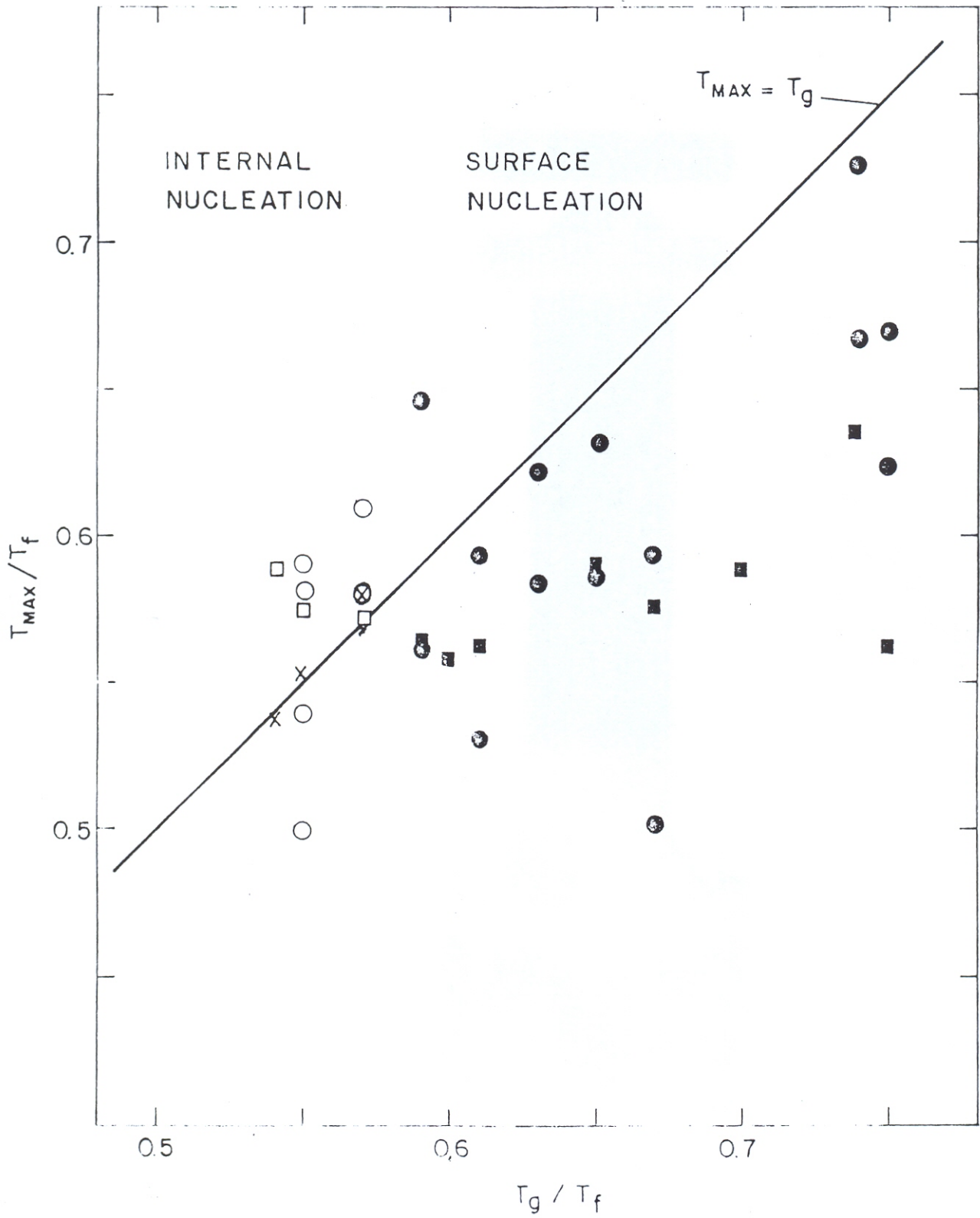


fig. 3