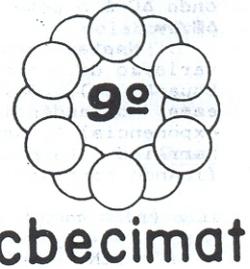




NUCLEAÇÃO CLÁSSICA INCLUINDO A VARIÇÃO DA ENERGIA SUPERFICIAL COM O TAMANHO DO NÚCLEO



Sati Manrich e Egdar Dutra Zanotto
Departamento de Engenharia de Materiais - DEMA/UFSCar

SUMÁRIO

Neste artigo, apresenta-se uma comparação entre os dados experimentais de nucleação em um vidro $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ e os resultados teóricos obtidos com a Teoria Clássica de Nucleação (CNT), com a correção proposta por Meyer (CT-CNT) e com a dedução efetuada neste trabalho (CD-CNT). Dentre as estimativas teóricas, a de Meyer é a mais precisa em relação à magnitude dos dados experimentais. Entretanto, a dependência com a temperatura não é bem descrita por nenhuma das estimativas.

INTRODUÇÃO

A Teoria Clássica de Nucleação (CNT) considera que a taxa de nucleação para a transformação líquido-sólido é dependente da barreira termodinâmica para a formação de núcleos críticos e da energia livre de ativação para difusão e/ou transporte na interface núcleo-matriz. A barreira termodinâmica, por sua vez, é função do potencial termodinâmico e da energia livre interfacial, σ . A CNT assume que a energia livre interfacial é independente do tamanho do núcleo e da temperatura, isto é, $\sigma = f(r, T)$. Desta forma, σ é constante e igual à energia livre interfacial de um cristal de tamanho "infinito", $\sigma = \infty$ [1,2].

Recentemente, Meyer [3] introduziu a dependência da energia livre superficial com a temperatura e com o tamanho do núcleo, $\sigma = \sigma(r, T)$. Com base nisso, o autor deduziu, com aproximações, uma equação "modificada" da CNT, conforme apresentado em seu artigo como "Curvature and Temperature Dependent Classical Nucleation Theory" (CT-CNT).

Concomitantemente, Zanotto [4] testou experimentalmente essa nova equação, CT-CNT, para a nucleação em dois vidros, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, comparando os dados previstos pela CNT e pela CT-CNT com resultados experimentais obtidos pelo próprio autor e também com aqueles determinados por outros pesquisadores. Zanotto concluiu que a CT-CNT permite um acordo muito melhor que a CNT com os resultados experimentais. Entretanto, a dependência da taxa de nucleação com a temperatura não é perfeitamente descrita pela teoria modificada.

Neste trabalho, efetua-se uma dedução matemática, sem aproximações, introduzindo-se na CNT a variação da energia livre superficial apenas com o tamanho do núcleo, $\sigma = \sigma(r)$ (CD-CNT). Além disso, é feita uma comparação entre as estimativas teóricas da presente dedução com aquelas apresentadas por Zanotto [4].

TEORIA

De acordo com a Teoria Clássica de Nucleação (CNT), com a suposição adicional que a energia de ativação para difusão é similar a de fluxo viscoso [5], a taxa de nucleação é dada por:

$$I = (A/\eta) \exp(-W^*/kT) \quad (1)$$

$$A = [2Nv^{1/3}(kT\sigma)^{1/2}]/(3\pi\lambda^3), \quad (2)$$

onde η é a viscosidade, W^* a barreira termodinâmica para nucleação, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, N o número de núcleos por volume, v o volume molecular, σ a energia livre interfacial, e λ a distância do salto na difusão, da ordem de dimensões atômicas.

A CNT considera que para a formação de um agregado de n moléculas na cristalização deve ocorrer um rearranjo estrutural, com consequente diminuição do potencial termodinâmico e formação de uma interface. Assim, para transições onde a composição química não varia e para agregados esféricos de raio r , a barreira termodinâmica $W(r)$ é dada por:

$$W(r) = (4/3)\pi\Delta G_v r^3 + 4\pi\sigma r^2 \quad (3)$$

onde ΔG_v é o potencial termodinâmico/unidade de volume e σ a energia livre interfacial.

Como na cristalização ΔG_v assume valor negativo e a energia livre superficial da interface é positiva, $W(r)$ aumenta inicialmente, alcança um valor máximo em r^* (raio crítico) e depois diminui com o aumento do tamanho do núcleo.

O raio crítico é obtido considerando-se o seu valor para $W(r)$ máximo, isto é, quando a derivada primeira de $W(r)$ é nula, portanto, $[dW(r)/dr] = 0$. O valor da barreira termodinâmica W^* para a nucleação é obtido substituindo-se r por r^* , na Equação (3). Nesta equação, a energia livre interfacial é considerada independente da temperatura e do tamanho do núcleo, $\sigma = \infty$. A Equação (4) é utilizada para a determinação do valor de ∞ e a Equação (5), de JANAF[6], para a determinação de ΔG_v .

$$\infty = (\alpha\Delta H_f)/(N_{Av}^{1/3}V_M^{2/3}) \quad (4)$$

onde α é o coeficiente de proporcionalidade a ser determinado empiricamente, ΔH_f a entalpia de fusão, N_{Av} é o Número de Avogadro, e V_M o volume molar.

$$\Delta G = 47800(1377,5-T)/1355,5 \quad [\text{J/mol}], \quad (5)$$

onde ΔG é o potencial termodinâmico e ΔG_v é $\Delta G/V_m$.

Neste trabalho, considerou-se a variação de σ com r . A relação de Tolmann, Equação (6), foi utilizada para descrever essa dependência e inserida na pré-exponencial A, assim como na determinação da barreira termodinâmica para nucleação, ficando portanto:

$$\sigma(r) = \sigma\omega(1 + \lambda/r)^{-1} = \sigma\omega r/(r + \lambda) \quad (6)$$

$$A' = \{2Nv^{1/3} [kT\sigma\omega r/(r + \lambda)]^{1/2}\} / (3\pi\lambda^3) \quad (7)$$

$$W'(r) = (4/3)\pi\Delta G_v r^3 + 4\pi\sigma\omega r^3/(r + \lambda) \quad (8)$$

cujos termos foram anteriormente definidos.

Da mesma forma que na CNT, considerou-se que o raio crítico é determinado no ponto de máximo valor dessa barreira. Portanto, r^* corresponde ao valor do raio em que a derivada $[dW'(r)/dr] = 0$

$$\frac{dW'(r)}{dr} = 4\pi\Delta G_v r^2 + 4\pi\sigma\omega \left[\frac{3r^2}{(r + \lambda)} - \frac{r^3}{(r + \lambda)^2} \right] =$$

$$= [4\pi\Delta G_v r^2 (r + \lambda)^2 + 4\pi\sigma\omega (2r^3 + 3\lambda r^2)] / (r + \lambda)^2 \quad (9)$$

Para $dW'(r)/dr = 0$

$$4\pi\Delta G_v r^4 + r^3(8\pi\Delta G_v + 8\pi\sigma\omega) + r^2(4\pi\lambda^2\Delta G_v + 12\pi\lambda\sigma\omega) = 0 \quad (10)$$

$$r^2[4\pi\Delta G_v r^2 + (8\pi\lambda\Delta G_v + 8\pi\sigma\omega)r + (4\pi\lambda^2\Delta G_v + 12\pi\lambda\sigma\omega)] = 0 \quad (11)$$

Resolvendo a equação binomial, e considerando-se que o raio do núcleo é sempre positivo, $r^* > 0$, temos:

$$r^* = \frac{(-\lambda\Delta G_v - \sigma\omega) - (\sigma\omega^2 - \lambda\Delta G_v \sigma\omega)^{1/2}}{\Delta G_v} \quad (12)$$

Substituindo-se r^* na Equação (7), o valor da pré-exponencial A' torna-se:

$$A' = [2Nv^{1/3} (kTb)^{1/2} (a + b + c)^{1/2}] / 3\pi\lambda^3 (b + c)^{1/2} \quad (13)$$

onde $a = \lambda\Delta G_v$, $b = \sigma\omega$, e $c = (\sigma\omega^2 - \lambda\Delta G_v \sigma\omega)^{1/2} = (b^2 - ab)^{1/2}$

Substituindo r^* na Equação (8), a barreira termodinâmica para nucleação W^* será dada por:

$$W^* = H(4b^4 + 5ab^3 + 2a^2b^2 + 5a^3b + c[-a^3 + 4b^3 + 7ab^2 + 6a^2b]) \quad (14)$$

onde:

$$H = 4\pi/[3\Delta G_v^2 (b + c)] \quad (15)$$

A taxa de nucleação, neste caso, portanto, é dada pela relação abaixo.

$$I = (A'/\eta) \exp(-W^*/kT) \quad (16)$$

CD-CNT
cujos valores de A' e W^* são obtidos através das Equações (12) e (13), respectivamente. (13) (14)

RESULTADOS

A Tabela I mostra os dados termodinâmicos obtidos da literatura [4] e utilizados na determinação da taxa de nucleação prevista pela CD-CNT, para o vidro $Li_2O.2SiO_2$.

Tabela I - Dados termodinâmicos para o vidro $Li_2O.2SiO_2$

| | |
|---|---|
| Entalpia de fusão | 57300 J/mol |
| Temperatura de fusão | 1307 K |
| Volume molar | $61,38 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ |
| Número de núcleos/volume | $\approx 10^{28,5} \text{ m}^{-3}$ |
| $\log_{10} \eta = 1,81 + 1346,6/(T - 594,82)$ | η Pa.s |
| | T K |

Os resultados obtidos, utilizando as equações (13) a (16), estão na Tabela II. Já o gráfico da Figura 1 apresenta estes mesmos dados de forma comparativa com os previstos pela Teoria Clássica e pela relação de Meyer.

Tabela II - Resultados obtidos com a presente dedução, (CD-CNT), para o vidro $Li_2O.2SiO_2$. $\alpha = 0,537$ e $\sigma\omega = 0,24636 \text{ J.m}$

| T (K) | $\Delta G_v \times 10^{-8} \text{ (J.m}^{-3}\text{)}$ | $W^* \text{ (J)}$ | $A' \times 10^{-35} \text{ (J.m}^{-3}\text{)}$ | $\log_{10} \eta$ Pa.s | $\log I \text{ (m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}$ |
|-------|---|-------------------|--|-----------------------|---|
| 600 | -4,40 | 29,7 | 3,36 | 262 | -239 |
| 610 | -4,34 | 30,7 | 3,40 | 90,5 | -68,3 |
| 620 | -4,28 | 31,7 | 3,44 | 55,3 | -33,5 |
| 630 | -4,22 | 32,8 | 3,48 | 40,1 | -18,8 |
| 640 | -4,17 | 33,9 | 3,52 | 31,6 | -10,8 |
| 650 | -4,11 | 35,1 | 3,56 | 26,2 | -5,89 |
| 660 | -4,06 | 36,3 | 3,60 | 22,5 | -2,68 |
| 670 | -4,00 | 37,6 | 3,64 | 19,7 | -0,48 |
| 680 | -3,94 | 39,0 | 3,69 | 17,6 | 1,03 |
| 690 | -3,89 | 40,4 | 3,73 | 16,0 | 2,08 |
| 700 | -3,83 | 41,9 | 3,77 | 14,6 | 2,77 |
| 710 | -3,77 | 43,5 | 3,81 | 13,5 | 3,20 |
| 720 | -3,72 | 45,1 | 3,85 | 12,6 | 3,41 |
| 730 | -3,66 | 46,9 | 3,89 | 11,8 | 3,45 |
| 740 | -3,60 | 48,8 | 3,93 | 11,1 | 3,33 |
| 750 | -3,55 | 50,7 | 3,97 | 10,5 | 3,08 |
| 760 | -3,49 | 52,8 | 4,01 | 9,96 | 2,72 |
| 770 | -3,43 | 55,0 | 4,06 | 9,50 | 2,24 |
| 780 | -3,38 | 57,3 | 4,10 | 9,08 | 1,65 |
| 790 | -3,32 | 59,7 | 4,14 | 8,71 | 0,96 |
| 800 | -3,26 | 62,3 | 4,18 | 8,38 | 0,18 |

É importante observar que o formato e a posição da curva podem ser manipulados, variando-se o valor de α . O valor específico para cada curva foi determinado de forma que a temperatura correspondente à máxima taxa de nucleação coincidissem exatamente com aquela determinada experimentalmente.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à colaboração do Dr. E. Meyer pela revisão no manuscrito.

REFERÊNCIAS

- [1] Turnbull, D. & Fisher, J.C., J. Chem. Phys., V.17, 1949, pp.71.
- [2] Wunderlich, B., "Macromolecular Physics". Academic Press, New York, v.2(1976).
- [3] Meyer, E., "Curvature and Temperature Dependent Interfacial Tension in Classical Nucleation Theory". Artigo submetido ao J. Non-Cryst. Solids, 1990.
- [4] Zanotto, E.D., "Nucleação em Vidros: Modificação e Teste da Teoria Clássica". Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, maio 1990.
- [5] Zanotto, E. D. & Jones, P. F., "Experimental Tests of the Classical Nucleation Theory for Glasses". J. Non-Cryst. Solids, v.74, 1985, pp.373
- [6] "Janaf Thermochemical Tables". 2nd. ed. NBS, USA, 1971.

SUMMARY

The Classical Nucleation Theory (CNT) considers the liquid-solid interfacial energy, σ , as a constant independent on nucleus size and temperature, $\sigma = \sigma_0$. Recently, Erich Meyer proposed a correction for CNT, with approximations, based upon the dependence of the interfacial energy on temperature and nucleus size, $\sigma = \sigma(r, T)$ (CT-CNT). In the present article, a rigorous mathematical expression, without approximations, which considers the variations of σ only with nucleus size $\sigma = \sigma(r)$, is derived (CD-CNT). Additionally, experimental results of crystal nucleation in a $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass are compared with the theoretical CT-CNT and CD-CNT estimates. Both equations show better agreement with the experimental nucleation rates than CNT, Meyer's correction being by far the best. However, the temperature dependence of the nucleation rate is not well described either by CT-CNT or CD-CNT.

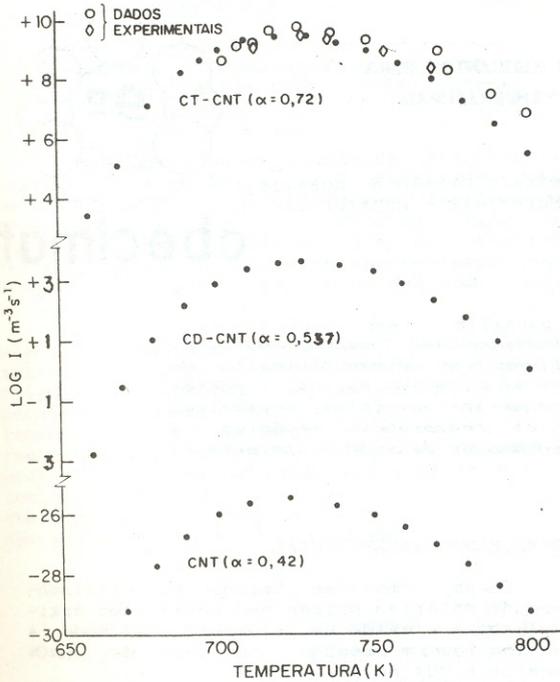


Figura 1 - Resultados previstos pela CNT*, CT-CNT* e CD-CNT, comparados aos resultados experimentais* de taxa de nucleação versus temperatura.

* - Dados compilados da Referência [4]

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Comparando-se os resultados previstos pela CNT e pela presente dedução (CD-CNT) com os resultados experimentais, verifica-se uma concordância bastante melhorada para a CD-CNT. Entretanto, o mesmo não pode ser dito ao se comparar esta com a modificação de Meyer, CT-CNT. Os resultados previstos pela CT-CNT levam a um acordo muito melhor. Isto vem confirmar o que se esperava, isto é, a modificação da CNT para CD-CNT, apesar de ter sido efetuada sem aproximações, não considerou a variação da energia livre interfacial σ com a temperatura. Provavelmente, a inclusão de mais este fator na CD-CNT possa levar a um aperfeiçoamento nos dados previstos.

Verifica-se, também, que a dependência da taxa de nucleação com a temperatura, para o vidro $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, é melhor descrita pela CD-CNT do que pela CT-CNT, especialmente acima da temperatura de máxima nucleação.

Concluindo, é importante observar que a CD-CNT, mesmo não sendo uma estimativa perfeitamente satisfatória para a previsão da taxa de nucleação, leva a uma melhoria razoável em relação a CNT e pode ser considerada como uma tentativa original, inclusive em termos internacionais, de aperfeiçoamento da Teoria Clássica de Nucleação.