

Nucleação de cristais em silicatos vítreos analisada através de diferentes formas da teoria clássica

SATI MANRICH

EDGAR DUTRA ZANOTTO

Universidade Federal de São Carlos

Departamento de Engenharia de Materiais

Caixa Postal 676 - 13565-905 - São Carlos, SP

ABSTRACT

CRYSTAL NUCLEATION IN SILICATE GLASSES ANALYZED BY DIFFERENT FORMS OF THE CLASSICAL THEORY

In this paper the homogeneous nucleation rates in six silicate glasses are calculated using both the Classical Nucleation Theory (CNT) and a modified equation CD-CNT (Curvature Dependent Classical Nucleation Theory) recently derived by Manrich and Zanotto. The theoretical predictions are compared to published experimental data. Much better fittings for the magnitude of the homogeneous nucleation rates are obtained with CD-CNT than the classical equation, however, the temperature dependence of nucleation rates is best described by CNT.

INTRODUÇÃO

Intensas pesquisas sobre a nucleação homogênea de cristais em vidros inorgânicos têm sido desenvolvidas nos últimos anos⁽¹⁻⁷⁾, com o objetivo de testar experimentalmente a eficiência da Teoria Clássica de Nucleação (CNT). Em todos os sistemas estudados foram detectadas discrepâncias entre os dados previstos pela CNT, isto é, os valores experimentais são de 20 a 50 ordens de grandeza maiores que os previstos teoricamente.

Recentemente, Manrich e Zanotto⁽⁸⁻¹⁰⁾ modificaram a CNT, numa tentativa de melhorar a estimativa teórica. A equação modificada aplicada à análise da cinética de nucleação homogênea em um vidro de dissilicato de lítio mostrou melhora substancial comparada à equação clássica⁽⁸⁾. No presente artigo, essa comparação foi ampliada, com a possibilidade adicional de um segundo parâmetro de ajuste, além da aplicação do teste em mais cinco vidros de silicato, usando dados publicados na literatura. Os valores das taxas de nucleação obtidas experimentalmente, dos parâmetros termodinâmicos e das viscosidades, foram utilizados nas diferentes formas da CNT, as quais são descritas a seguir.

a) Teoria Clássica de Nucleação (CNT)

De acordo com a CNT, supondo que a energia de ativação para difusão seja similar à de fluxo viscoso, a taxa de nucleação homogênea em estado estacionário é dada por⁽¹⁾:

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

com

$$A = 2Nv^{1/3} (kT\sigma_{\infty})^{1/2} / 3\pi\lambda^3 \quad (B)$$

e

$$W^* = 16\pi\sigma_{\infty}^3 / 3\Delta G_v \quad (C)$$

onde A é a constante pré-exponencial, W^* a barreira termodinâmica para a formação de um núcleo de tamanho crítico, η a viscosidade, k a constante de Boltzmann, N o número de moléculas por unidade de volume molecular, σ_{∞} a energia interfacial de um cristal macroscópico, $\lambda = v^{1/3}$ a distância do salto, da ordem de dimensões atômicas, e ΔG_v a energia livre por unidade de volume.

Nas equações (B) e (C), a energia livre superficial é considerada constante e independente tanto da temperatura quanto do tamanho do núcleo. A CNT assume que σ_{∞} é igual àquela apresentada por um cristal de tamanho infinito, sendo dada pela equação empírica:

$$\sigma_{\infty} = \alpha \Delta H_f / N^{1/3} (V_m^{2/3}) = \alpha \Delta H_f / N_{Av} \sqrt{V_m} \quad (D)$$

onde α é um coeficiente de proporcionalidade determinado experimentalmente ($0,4 < \alpha < 0,6$), ΔH_f é o calor de fusão molar, N_{Av} o número de Avogadro e V_m o volume molar.

A curva teórica da taxa de nucleação apresenta, da mesma forma que os resultados experimentais, um aumento inicial até atingir uma taxa máxima I_{max} a uma determinada temperatura T_{max} , e depois uma queda com o aumento da temperatura. Essa curva pode ser deslocada para a direita e para a esquerda, simplesmente variando-se o fator de proporcionalidade α , da equação (D). É nesse momento que é determinado. O seu valor é tomado como aquele que ajusta a curva teórica de forma que a temperatura de máxima taxa de nucleação (T_{max}) coincida com aquela da curva determinada experimentalmente⁽⁸⁻¹⁰⁾.

Nesse caso, α é o único parâmetro de ajuste entre as curvas teórica e experimental, e seu valor é usado para se determinar a tensão superficial σ_{∞} ⁽⁸⁻¹⁰⁾, através da equação (D). Portanto, a determinação da tensão superficial só é possível após a determinação de α , o que por sua vez só é factível quando se tem a temperatura de máxima taxa de nucleação no volume, obtida experimentalmente.

b) Teoria Clássica de Nucleação Modificada

“Curvature Dependent Classical Nucleation Theory (CN/CNT)”
CD-CNT₁ (com um parâmetro ajustável)

Nessa modificação, considerou-se que a energia livre interfacial não é uma constante, mas sim uma variável dependente do tamanho do núcleo, $\sigma + \sigma = (r)$. Assumiu-se que a variação de σ poderia ser descrita pela equação de Tolman⁽¹¹⁾:

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} (1 + 2\delta/r)^{-1} = (\alpha \Delta H_f / N_{Av}^{1/3} V_m^{2/3}) (1 + 2\delta/r)^{-1} \quad (E)$$

onde 2δ é a distância do salto através da interface núcleo matriz, da ordem de $v^{1/3}$.

Substituindo σ_{∞} por $\sigma(r)$ na determinação da barreira termodinâmica para a formação do núcleo de tamanho crítico, chega-se à equação da Teoria Modificada CD-CNT, cuja taxa de nucleação homogênea é dada por⁽⁸⁾:

$$I_{CD-CNT} = (A^1 / \eta) \exp (-W^{**} / kT) \quad (F)$$

com os valores de A^1 e W^{**} obtidos através das equações (G) e (H), respectivamente:

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

onde: $a = 2\delta\Delta G_v$, $b = \sigma_\infty$ e $c = (\sigma_\infty^2 - 2\delta\Delta G_v\sigma_\infty)^{1/2}$ ou $c = (b^2 - ab)^{1/2}$.

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

com:

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

assumindo $2\delta = v^{1/3}$, o valor de λ na CD-CNT₁, como na CNT, é o único parâmetro utilizado no ajuste da temperatura de máxima taxa teórica e para o cálculo de (r) .

c) Teoria Clássica de Nucleação Modificada
CD-CNT₂ (com dois parâmetros ajustáveis)

Nesse caso, as equações (F), (G) e (H) são também usadas. Porém, dois diferentes parâmetros, δ e α , podem ser variados para o ajuste matemático entre as curvas teórica e experimental. Esse procedimento permite o ajuste simultâneo da magnitude e da temperatura de máxima de nucleação.

TESTES EXPERIMENTAIS DAS TEORIAS

Para se testar as estimativas teóricas são necessários dados experimentais das taxas de nucleação homogênea a várias temperaturas, e dados físicos e termodinâmicos do material a ser analisado, que deverão ser conhecidos ou determinados com precisão. São eles: a viscosidade η e sua variação com a temperatura, a entalpia de fusão ΔH_f , o volume molecular, a temperatura de fusão e a de transição vítrea, a diferença de energia livre volumétrica entre o cristal e o líquido superesfriado (ΔG_v) e a sua variação com a temperatura (8-10).

Os dados físicos e termodinâmicos e os valores experimentais da taxa de nucleação dos materiais analisados foram obtidos em diversas referências, as quais estão listadas em posições correspondentes, na Tabela I. Seis diferentes sistemas formadores de vidro foram analisados: Li₂O.SiO₂ (LS); Li₂O.2SiO₂ (LS₂); CaO.SiO₂ (CS); BaO.2SiO₂ (BS₂); Na₂O.2CaO.3SiO₂ (N₁C₂S₃) e 2Na₂O.CaO.3SiO₂ (N₂C₁S₃).

Tabela I — Referências de onde foram tirados os dados para as taxas de nucleação homogênea (I), viscosidade (η) e energia livre (ΔG) para diferentes vidros de silicato.

I	η	ΔG
LS [11]	[12]	[13]
LS ₂ [2] [3] [8] [14]	[8] [2] [15]	[8] [2] [16]
CS [4] [17]	[17]	[13] [17]
BS ₂ [3] [4] [2]	[2]	[2]
N ₁ C ₂ S ₃ [3] [4] [18] [19]	[18] [19]	[13] [18] [19]
N ₂ C ₁ S ₃ [3] [11] [6]	[20]	[13] [6]

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros de nucleação α , λ ou 2δ e σ_∞ , assim como as diferenças entre as taxas de nucleação máxima experimental (I_{ex}) e teórica (I_{th}), obtidos pelos ajustes matemáticos, estão listados nas Tabelas II, III e IV.

Tabela II — Parâmetros e taxas de nucleação calculados neste trabalho, usando a CNT.

	α	λ (Å)	σ_∞ (Jm ⁻²)	log(I _{ex}) (m ³ s ⁻¹)	log(I _{th}) (m ³ s ⁻¹)
LS	0,64	3,90	0,21	11,4	-36,7
LS ₂	0,48	4,67	0,21	9,6	-25,5
CS	0,55	4,26	0,28	6,2	-14,4
BS ₂	0,56	4,96	0,14	12,3	-19,8
N ₁ C ₂ S ₃	0,41	5,94	0,18	11,8	-43,4
N ₂ C ₁ S ₃	0,43	4,60	0,31	13,6	-41,8

Tabela III — Parâmetros e taxas de nucleação calculados por meio da CD-CNT (CD-CNT₁).

	α	λ (Å)	σ_∞ (Jm ⁻²)	log(I _{ex}) (m ³ s ⁻¹)	log(I _{th}) (m ³ s ⁻¹)
LS	0,68	3,90	0,22	11,4	-1,4
LS ₂	0,54	4,67	0,23	9,6	3,4
CS	0,64	4,26	0,33	6,2	6,2
BS ₂	0,62	4,96	0,16	12,3	1,8
N ₁ C ₂ S ₃	0,44	5,94	0,19	11,8	-0,2
N ₂ C ₁ S ₃	0,47	4,60	0,34	13,6	0,6

Tabela IV — Parâmetros e taxas de nucleação calculados por meio da CD-CNT, variando-se os parâmetros α e $2\delta \neq \lambda$ (CD-CNT₂).

	α	λ (Å)	σ_∞ (Jm ⁻²)	log(I _{ex}) (m ³ s ⁻¹)	log(I _{th}) (m ³ s ⁻¹)
LS	0,80	9,09	0,26	11,4	11,4
LS ₂	0,62	8,24	0,27	9,6	9,6
CS	0,64	4,26	0,33	6,2	6,2
BS ₂	0,78	13,99	0,20	12,3	12,3
N ₁ C ₂ S ₃	0,54	13,71	0,23	11,8	11,8
N ₂ C ₁ S ₃	0,61	11,55	0,44	13,6	13,6

A tabela V mostra a faixa de valores de α , σ_∞ e log(I_{ex}/I_{th})

obtidos para os seis vidros de silicato, onde CD-CNT₁ e CD-CNT₂ referem-se, respectivamente, à variação de apenas um parâmetro de ajuste α e de dois parâmetros de ajuste, α e 2δ . O parâmetro de ajuste α e, conseqüentemente σ_{∞} , varia significativamente de um sistema para o outro, tornando as estimativas das taxas de nucleação muito difíceis, uma vez que I_{th} é proporcional a $\exp(-\sigma_{\infty}^3)$ para todas as equações testadas.

Pela Tabela V observa-se que a equação modificada, CD-CNT₁, leva à obtenção de valores de α um pouco maiores do que aqueles obtidos pela equação clássica. Observa-se também que esses valores são próximos de 1/2, similar aos normalmente obtidos com a Teoria Clássica de Nucleação. Apesar desses valores de α serem somente de 6,2 a 16,3% maiores para a CD-CNT do que da CNT, as taxas de nucleação homogênea previstas pela teoria modificada aproximam-se bastante dos valores experimentais, em comparação com aquelas previstas pela teoria clássica. Isso pode ser constatado através dos dados de $\log(I_{ex})$ e de $\log(I_{th})$ constantes nas Tabelas II e III e pelos gráficos das Figuras 1 e 3.

Tabela V — Faixa de valores de α , σ_{∞} e $\log(I_{ex}/I_{th})$.

	α	σ_{∞} (Jm ⁻²)	$\log(I_{ex}/I_{th})$
CNT	0,41/0,64	0,14/0,31	20/55
CD-CNT1	0,44/0,68	0,16/0,34	0/13
CD-CNT2	0,54/0,80	0,200,44	0

A forma alternativa de tratamento dos dados, CD-CNT₂, não permite esse tipo de comparação, já que uma das condições impostas para o ajuste das curvas teórica e experimental é justamente $I_{th} = I_{ex}$. Nesse caso, o procedimento de ajuste forçado foi usado para verificar uma possível relação entre parâmetros de rede cristalina e a distância de salto 2δ e/ou a tensão superficial σ_{∞} . Porém, nenhuma correlação foi observada.

A comparação entre as três curvas teóricas e os dados experimentais, para cada um dos vidros analisados, fica mais clara nas Figuras 1 a 3. Observa-se em todos os casos que, apesar da sensível melhora nas estimativas teóricas obtida com a modificação da equação clássica, a CD-CNT não prevê com precisão a variação de taxa de nucleação com a temperatura.

Pelos resultados obtidos, pode-se verificar que se conseguiu melhoras consideráveis nas estimativas teóricas de cinética de nucleação homogênea, em termos de magnitude, para os seis vidros de silicato estudados, através da modificação da Teoria Clássica de Nucleação. Este melhoramento é possivelmente extensivo a outros materiais como metais, polímeros e outros vidros inorgânicos, onde semelhantes discrepâncias entre a CNT e os resultados experimentais foram observados. Entretanto, como a teoria modificada CD-CNT foi deduzida a partir da CNT, as considerações básicas assumidas nessa última são válidas para a primeira. Dessa forma, para qualquer material, a CD-CNT não pode ser aplicada diretamente a sistemas binários ou multi-componentes, sendo válida somente para sistemas estequiométricos. Além disso, a composição do material não pode variar no decorrer do processo de cristalização⁽⁸⁻¹⁰⁾.

Outra observação a ser feita para se aplicar a equação deduzida por Manrich e Zanotto⁽⁸⁾, principalmente no caso de materiais poliméricos, é o fato de que a mesma assume que o desenvolvimento da cristalização ocorre a partir de núcleos esféricos. Normalmente, os cristais são lamelares em polímeros⁽¹⁰⁾, de forma que se pode estar incorrendo em erros significativos ao assumir que

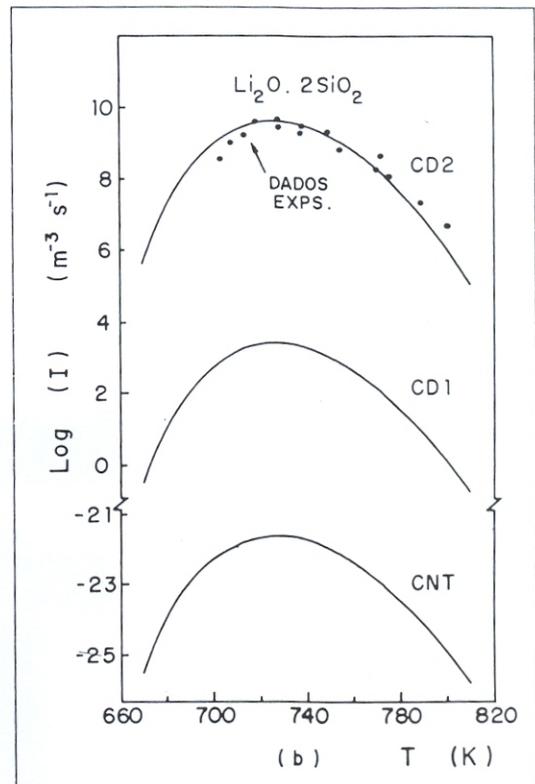


Fig. 1(a)

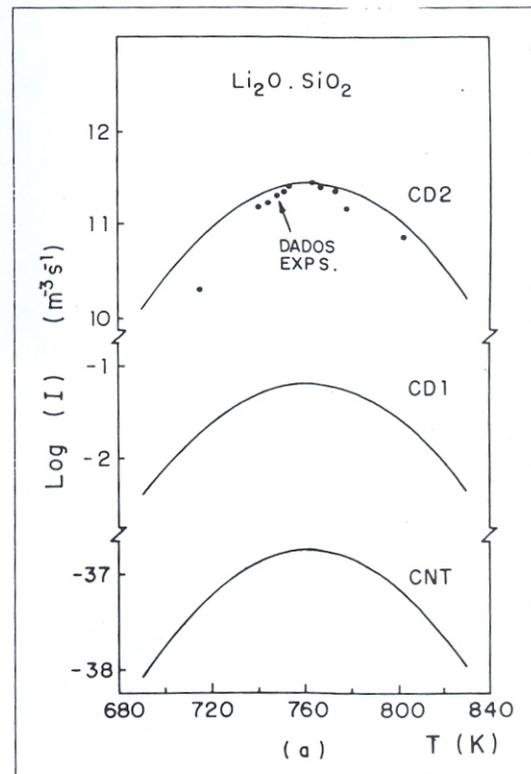


Fig. 2(b)

Figura 1 — Taxas de nucleação calculadas pela teoria clássica (CNT) e pela teoria modificada com um (CD₁) e dois (CD₂) parâmetros ajustáveis. Dados experimentais para Li₂O.SiO₂ obtidos de ⁽¹⁾, e para Li₂O.2SiO₂ obtidos de ⁽¹⁾ e ⁽²⁾.

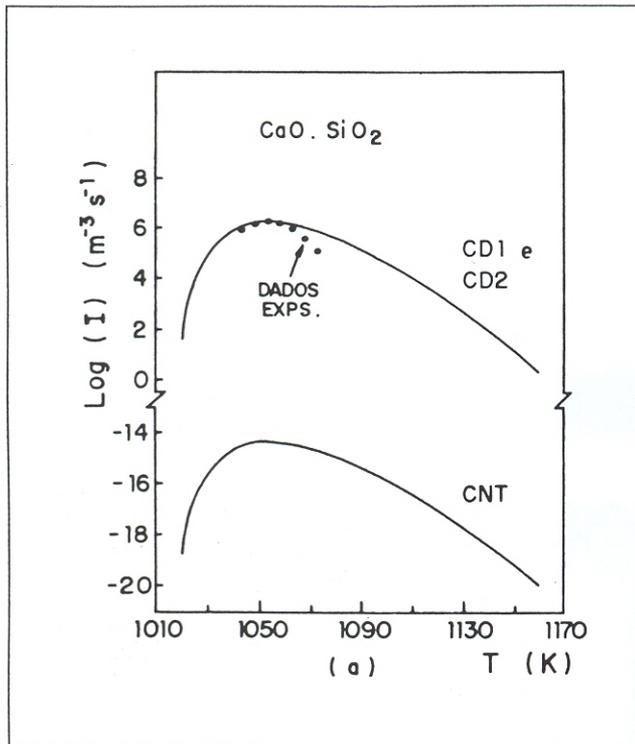


Fig.2(a)

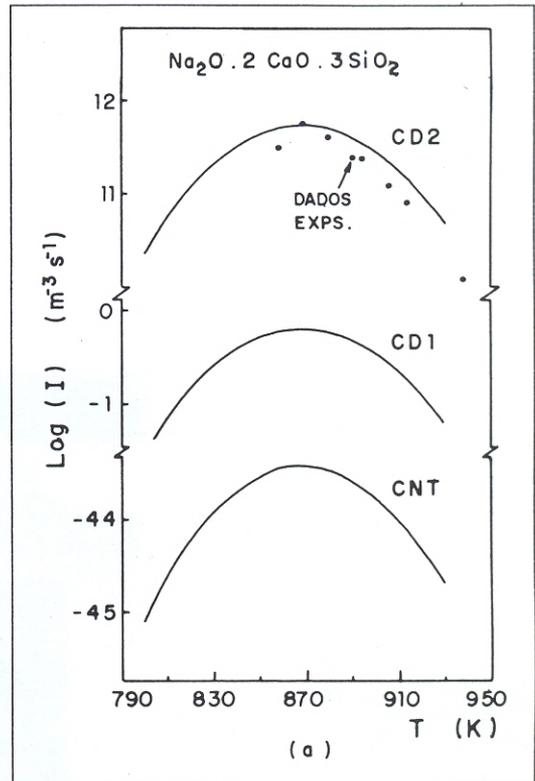


Fig. 3(a)

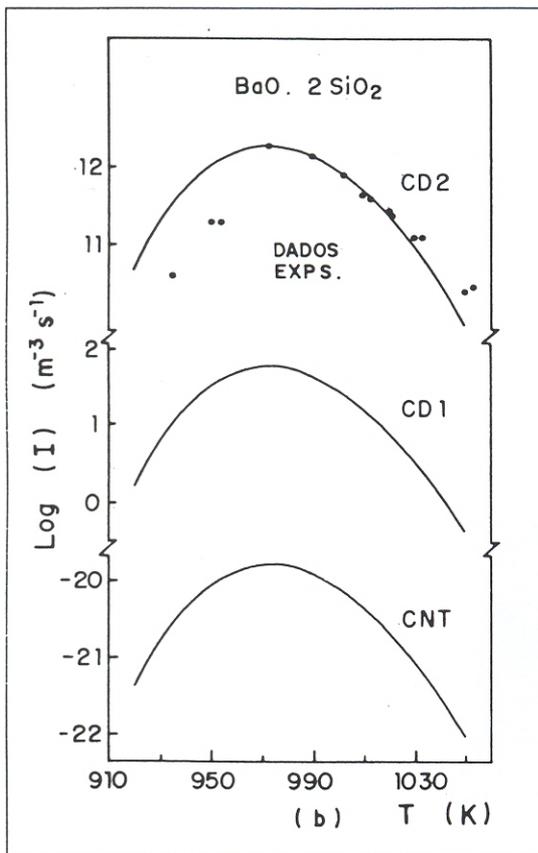


Fig.2(b)

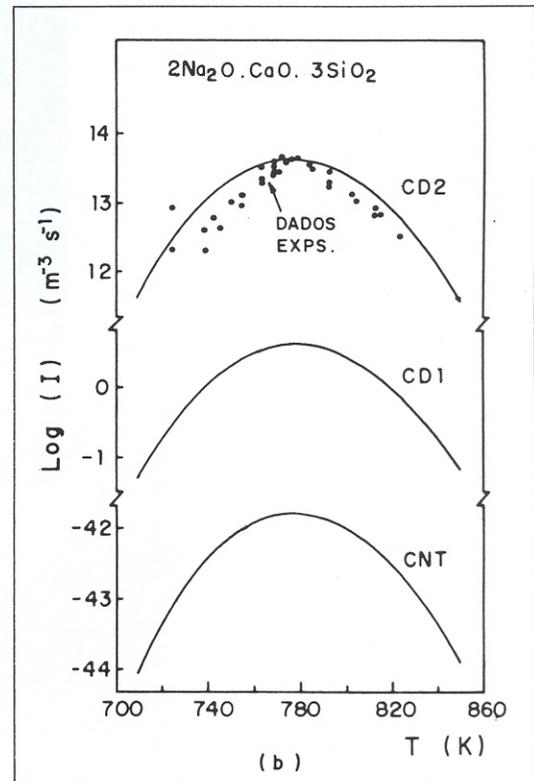


Fig.3(b)

Figura 2 — Taxas de nucleação calculadas pela teoria clássica (CNT) e pela teoria modificada com um (CD_1) e dois (CD_2) parâmetros ajustáveis. Dados experimentais para $CaO.SiO_2$ obtidos de ⁽¹⁷⁾ e para $BaO.2SiO_2$ obtidos de ⁽²⁾ e ⁽³⁾.

Figura 3 — Taxas de nucleação calculadas pela teoria clássica (CNT) e pela teoria modificada com um (CD_1) e dois (CD_2) parâmetros ajustáveis. Dados experimentais para $Na_2O.2CaO.3SiO_2$ obtidos de ⁽¹⁸⁾ e ⁽¹⁹⁾ e para $2Na_2O.CaO.3SiO_2$ obtidos de ⁽⁶⁾.

os embriões, até se tornarem núcleos, sejam de formato esférico. No entanto, através dos vários cálculos efetuados na presente pesquisa com os vidros inorgânicos⁽⁸⁾, além da referência⁽²¹⁾, pôde-se observar que erros maiores na taxa de nucleação, certamente são decorrentes de variações na determinação da energia livre interfacial líquido-cristal α . Essas variações, por mínimas que sejam, são primeiramente elevadas ao cubo depois são aumentadas exponencialmente. Isso pode ser verificado pelas equações (F), (G) e (H), e é exatamente a determinação desse parâmetro, a tensão superficial σ , que apresenta as maiores dificuldades, qualquer que seja o material estudado⁽²¹⁾.

Os métodos utilizados para a determinação σ de são indiretos, tanto para os núcleos esféricos como para os lamelares. Isso se deve ao fato de que, até o momento, não se dispõem de técnicas suficientemente sensíveis^(10, 21) para detectar energias da ordem de 10^{-1} J/m², correspondentes à tensão na interface líquido-cristal em vidros inorgânicos⁽⁴⁻⁸⁾, é da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} J/m² e de 10^{-2} a 10^{-1} J/m², correspondentes respectivamente à tensão superficial lateral e tensão superficial nas extremidades, em polímeros⁽¹⁰⁾.

CONCLUSÕES

Para os seis vidros de silicato analisados ($\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$; $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$; $\text{CaO}.\text{SiO}_2$; $\text{BaO}.2\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ e $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ as estimativas teóricas das taxas de nucleação homogênea previstas pela CNT são sensivelmente melhoradas com a sua modificação. Na Teoria Modificada, em cujo teste se utilizou apenas um parâmetro de ajuste α (CD-CNT₁), esse melhor acordo entre as taxas teóricas e experimentais foi obtido utilizando-se praticamente os mesmos valores de α usados na CNT. Entretanto as estimativas teóricas da dependência das taxas de nucleação com a temperatura não são melhoradas com a modificação da equação clássica.

O teste experimental da Teoria Modificada (CD-CNT₂) usando dois parâmetros de ajuste, α e 2δ , permitiu verificar se havia ou não uma correlação entre os parâmetros de rede cristalina e a tensão superficial σ_{∞} e/ou a distância do salto. Pelos resultados obtidos foi possível concluir que não existe tal correlação.

REFERÊNCIAS

- (01) JAMES, P.F. Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses - *J. Non-Cryst. Solids* **73**; 517 (1985).
- (02) ZANOTTO, E. D. e JAMES, P.F. - Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses - *J. Non-Cryst. Solids* **74**; 373 (1985).
- (03) WEINBERG, M.C. e ZANOTTO, E.D. - Re-examination of the temperature dependence of the classical nucleation rate: homogeneous crystal nucleation in glass - *J. Non-Cryst. Solids* **108**; 99 (1989).
- (04) JAMES, P.F. - Volume nucleation in silicate glasses. In: Lewis, M.H. - *Glasses and Glass-Ceramics*, p. 59, Chapman & Hall, London, 1989.
- (05) ZANOTTO, E.D. e JAMES, P.F. - Experimental tests of the general theory of transformation kinetics: homogeneous nucleation in a $\text{BaO}_2.\text{SiO}_2$ glass. *J. Non-Cryst. Solids* **104**; 70 (1988).
- (06) FOKIN, V.M.; KALININA, A.M. e FILIPOVICH, V.N. - Nucleation in silicate glasses and effect of preliminary heat treatment on it - *J. Crystal Growth* **52**; 115 (1981).
- (07) KIMINAMI, C.S. e SHAM, P.R. - Kinetics of crystal nucleation and growth in $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ Glass-Acta Metall **34** (11); 2129 (1986).

(08) MANRICH, S. e ZANOTTO, E.D. - Nucleação clássica Incluindo a variação da energia superficial com o tamanho do núcleo - Anais do 9º CBECIMAT; p. 504; Águas de São Pedro, dezembro de 1990.

(09) MANRICH, S.; ZANOTTO, E.D. e HAGE JR., E. - Aplicabilidade da teoria clássica de nucleação modificada (CD-CNT) à cristalização de polímeros - *Polímeros-Ciência e Tecnologia*; ABPol - Vogal Comunicações, ano II (1); 15 (1992).

(10) MANRICH, S. - Cristalização e fusão de blendas poliméricas constituídas por poliuretano acrilado (PUA) e Resina Epoxi (RE). Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, SP, Brasil, 1993.

(11) KALININA, A.M.; SYCHEVA, G.A. e FILIPOVICH, V.N. - Comunicação Pessoal.

(12) JOSEPH, I. e PYE, D. - Proc. 14 International Congress on Glass, p. 358, New Delhi, (1986).

(13) BABUSHKIN, V.I.; MATVEYEV, G.M. e MCHEDLOV-PETROSSYAN, O.P. - *Thermodynamics of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin, (1985). Tradução de "Termodinamika Silikatov", por B.N. Frenkel e V.A. Terentyev.

(14) ROWLANDS, E.G. e JAMES, P.F. - Analysis of steady state nucleation rates in glass. Parts 1 and 2 - *Phys. Chem. Glasses* **20**, 1e9, (1979).

(15) MATUSITA, K. e TASHIRO, M. - Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses - *J. Non-Cryst. Solids* **11**; 471, (1973).

(16) Janaf Thermochemical Tables, 2nd Ed., U.S. Dept. of Commerce, Nat. Bur. Stand., Washington D.C., 1971.

(17) Wang, T. H. - Crystal nucleation in $\text{CaO}.\text{SiO}_2$ Glass - PhD Thesis, Sheffield University, U.K., 1987

(18) GONZALEZ-OLIVIER, C.J.R. - Crystal nucleation and growth in soda-lime-silica glasses. PhD Thesis, Sheffield University, U.K., 1979.

(19) GONZALEZ-OLIVIER, C.J.R. e JAMES, P.F. - Homogeneous nucleation in a $\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ glasses - *J. Non-Cryst. Solids* **38/39**; 699, (1980).

(20) FILIPOVICH, V.N. Comunicação Pessoal, 1990.

(21) WEINBERG, M.C.; ZANOTTO, E.D. e MANRICH, S. - Classical nucleation theory with a size dependent interfacial tension: $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$ crystal nucleation - *Phys. Chem. Glasses* **33** (3); 99, (1992).

REGISTRO NA ABC: TRABALHO 651