



Aula 3.2

Princípios da Formação de Vidros ***Teoria cinética de formação de vidros***

Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira

Departamento de Engenharia de Materiais

EESC/USP – São Carlos, SP

Teoria cinética de formação de vidros

- Qualquer líquido (incluindo água e metais fundidos) podem ser vitrificados desde que a taxa de resfriamento seja rápida o suficiente para evitar a cristalização (também chamada de devitrificação) abaixo do ponto de congelamento.
- A cristalização requer (nessa ordem):
 1. formação de um número mensurável de núcleos, e
 2. crescimentos dos cristais

Cristalização superficial

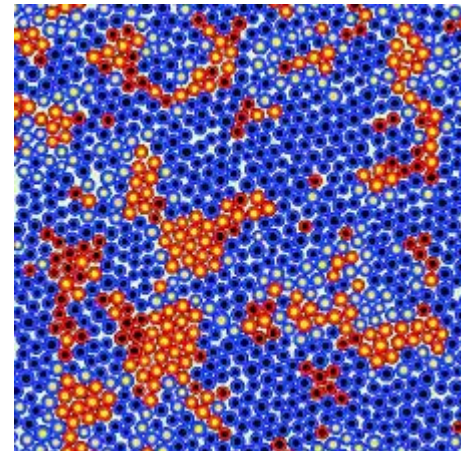
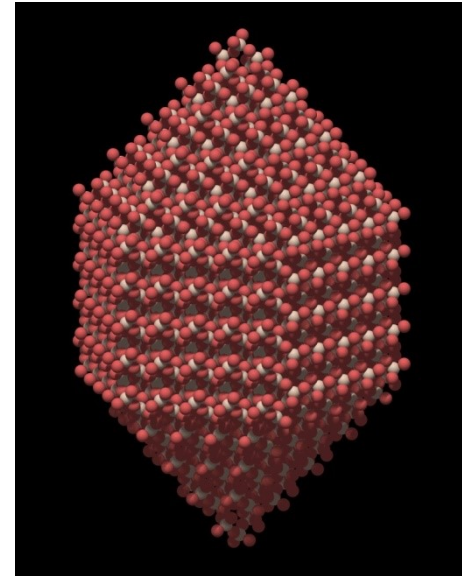
- Quase sempre existem núcleos na superfície, então uma pequena taxa de crescimento já é suficiente para produzir uma cristalização detectável.

Nucleação & Crescimento

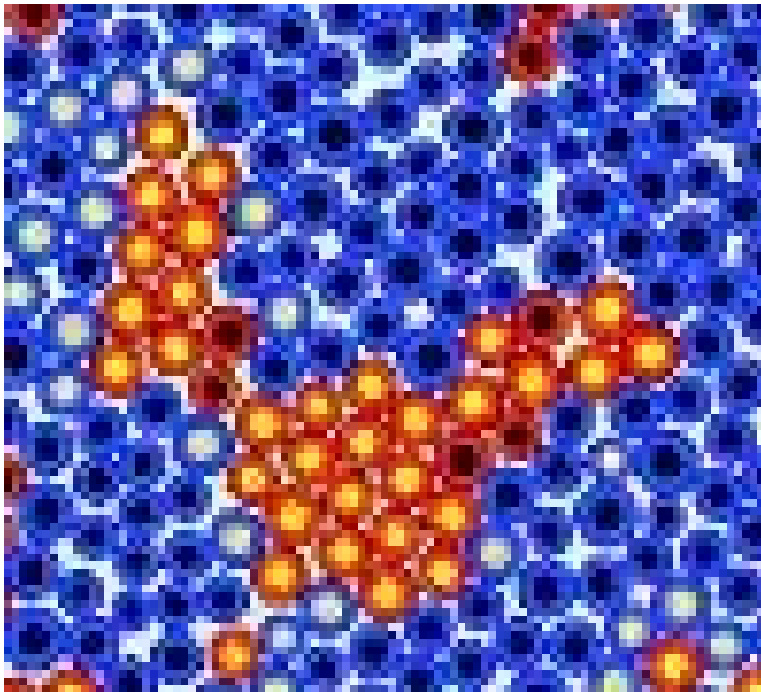
- Para evitar a cristalização, é necessário evitar ambas (nucleação ou crescimento) ou pelo menos um deles.
 - I. Calcular a taxa de nucleação, I , em função da temperatura
 - II. Calcular a taxa de crescimento de cristais, u , em função da temperatura
 - III. Combinar as taxas de nucleação e crescimento para determinar a fração volumétrica cristalizada após um dado tempo em altas temperaturas

Taxa de nucleação

- **Cristais** são arranjos de átomos em uma **disposição regular e periódica** onde se pode reconhecer os **planos** resultantes dos **hábitos de crescimento**.
- **Núcleos** são **pequenos (com poucos átomos) agrupamentos organizados de átomos**, precursores dos cristais, onde ainda não se pode reconhecer os planos dos hábitos de crescimento.



Nucleação sem barreiras



Se não houvesse empecilho para a nucleação, ou seja, se qualquer movimento de vibração atômica colocasse um átomo em uma posição cristalina, a taxa de nucleação seria:

$$I = nv$$

onde

I = taxa de nucleação ($1/m^3 \cdot s$ ou $m^{-3} \cdot s^{-1}$)

n = número de átomos por volume (m^{-3})

v = frequência de vibração atômica (s^{-1})

Existem duas barreiras para a nucleação

- **Barreira cinética (ΔE_D)**

- Energia de ativação para um átomo atravessar a interface entre o líquido super-resfriado e o núcleo cristalino
- Envolve quebra de ligações, passagem por estágios ativados, realinhamentos, e possivelmente outras etapas de gastos energéticos.

- **Barreira termodinâmica (W^*)**

- Mudança líquida de energia do sistema quando um núcleo se forma.

Cada uma dessas barreiras introduz um fator de probabilidade de Boltzmann na taxa de nucleação $n\nu$:

$$I = n\nu e^{\left(-\frac{NW^*}{RT}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta E_D}{RT}\right)}$$

onde

N = número de Avogadro

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

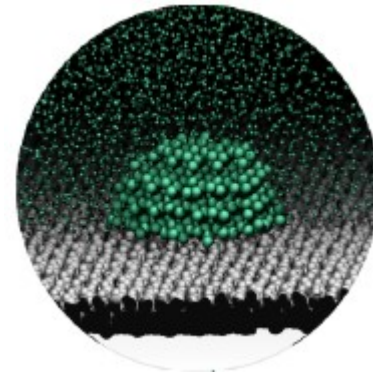
Dois tipos de nucleação

Nucleação HOMOGÊNEA

- Arranjo casual de um número de átomos formando um grupo que diminui a energia do sistema
- E a probabilidade desses arranjos se formar é igual em qualquer parte do material

Nucleação HETEROGÊNEA

- A probabilidade de arranjos de átomos se formarem diminuindo a energia do sistema é maior em interfaces pré-existentes ou partículas de impurezas



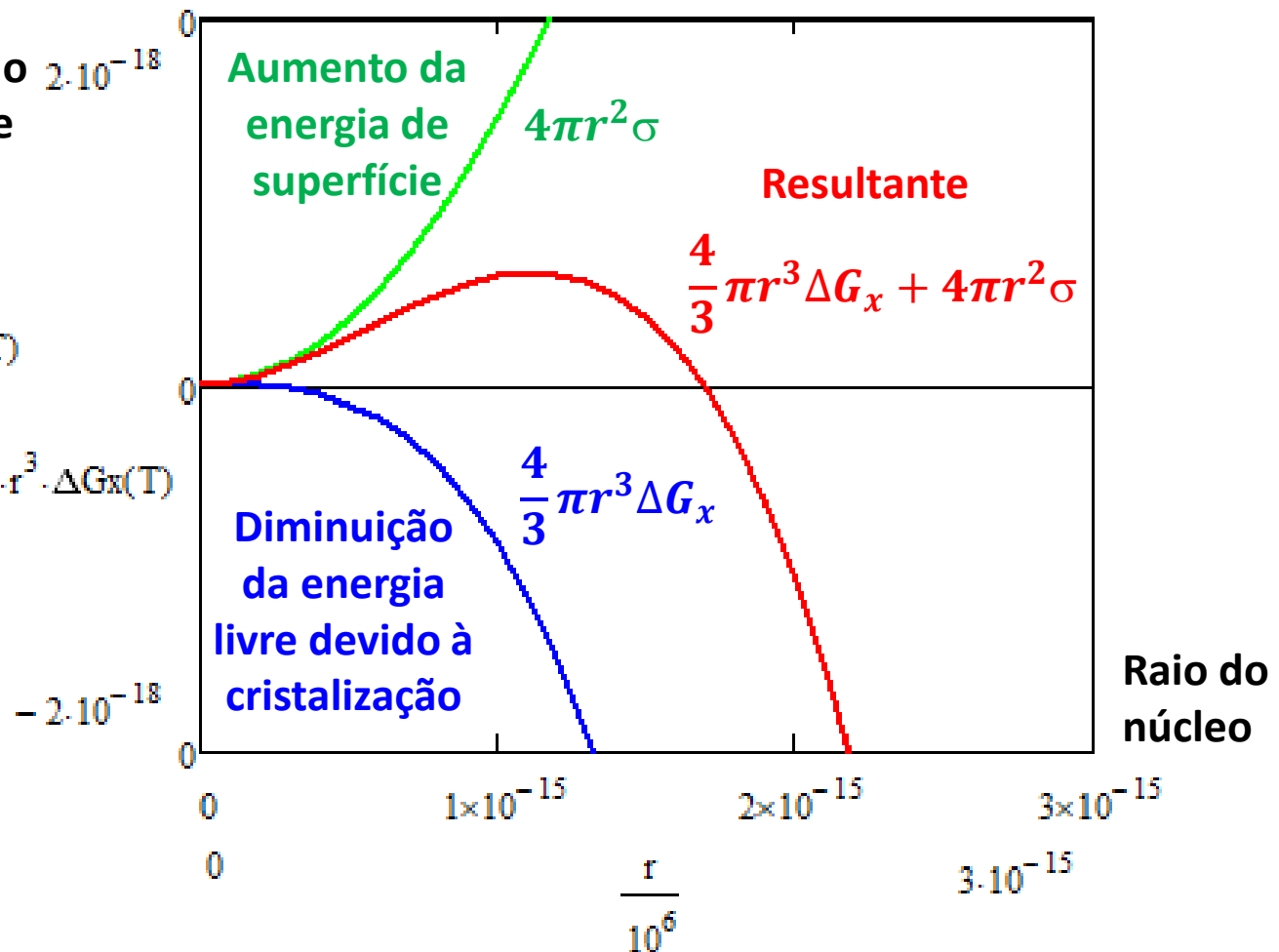
Nucleação Homogênea – núcleos esféricos

Energia do
sistema devido
à formação de
um núcleo

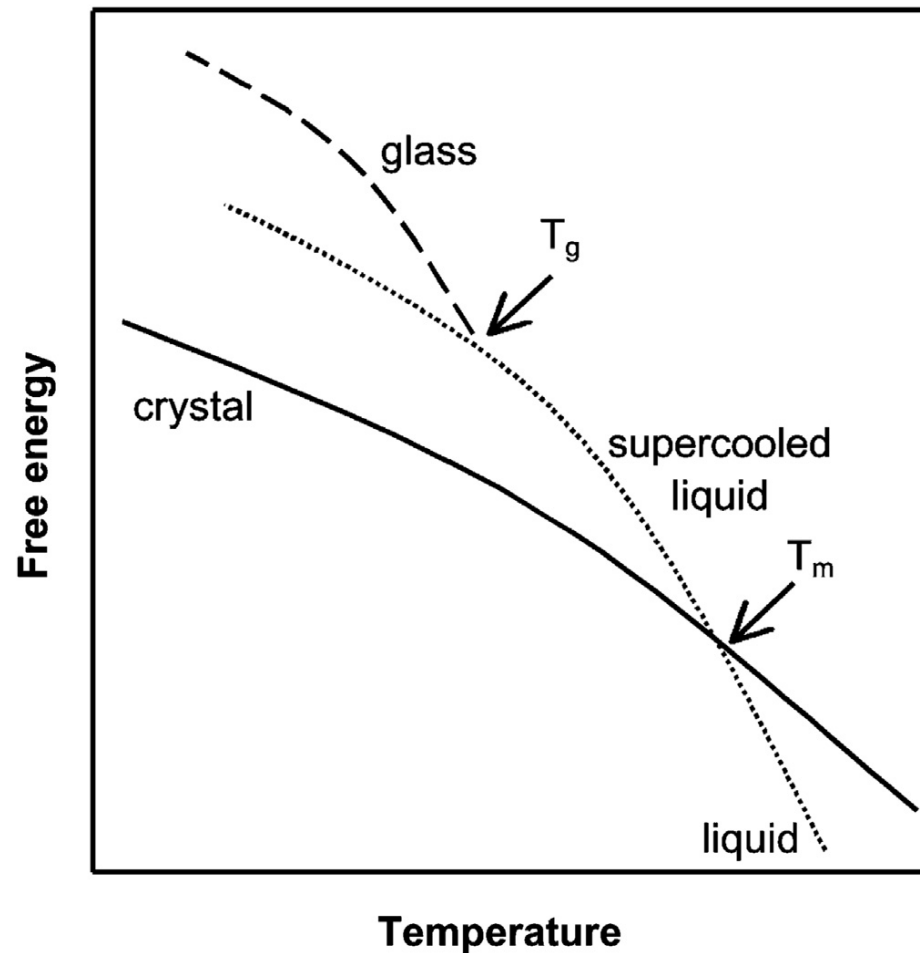
$$4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma$$

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_x(T)$$

$$4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_x(T)$$

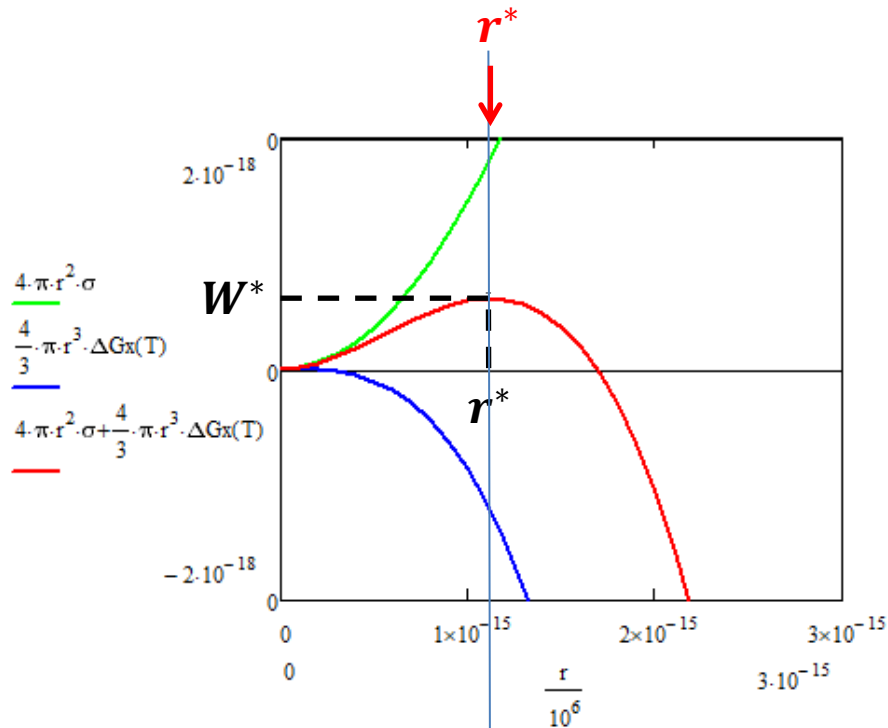


Com a cristalização do vidro, a energia livre do sistema diminui abaixo de T_m



Nucleação Homogênea – núcleos esféricos

tamanho crítico de núcleo



$r < r^*$
embriões não são
estáveis e podem se
dissolver

$r > r^*$
núcleos crescem
espontaneamente

$$W = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_x + 4 \pi r^2 \sigma$$

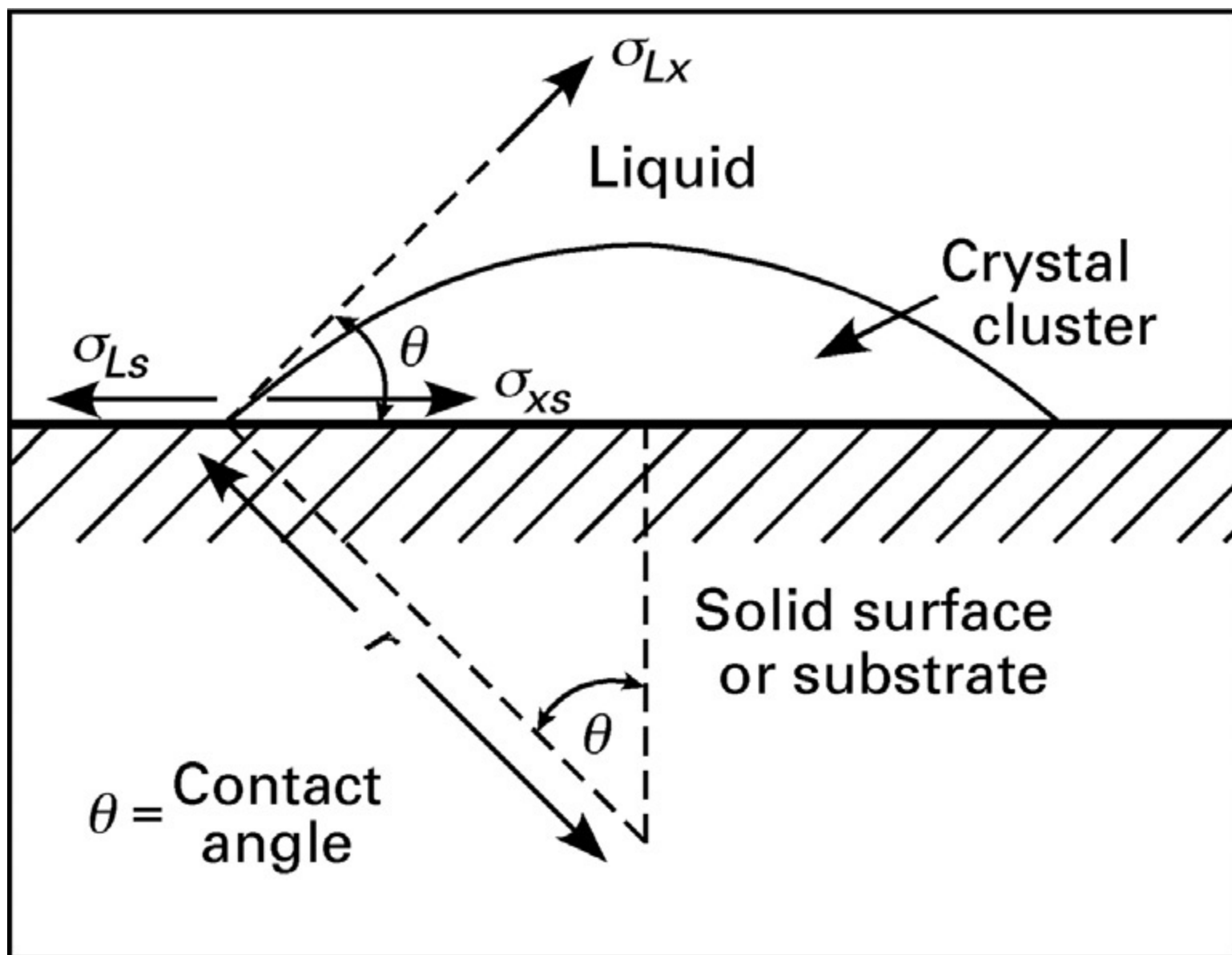
$$\frac{dW}{dr} = 4 \pi r^2 \Delta G_x + 8 \pi r \sigma$$

$$= 0$$

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_x}$$

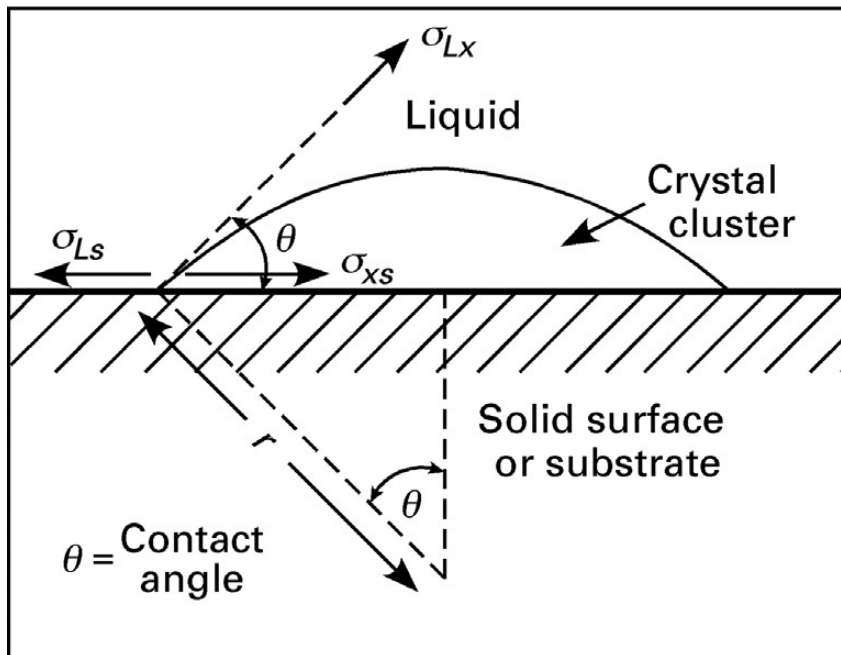
e o trabalho para formação
de um núcleo crítico é:

$$W^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_x^2}$$



Nucleação Heterogênea

$$W = V_x \Delta G_x + A_{Lx} \sigma_{Lx} + [\pi r^2 \sin^2 \theta] (\sigma_{xs} - \sigma_{Ls})$$



Presença de superfícies estranhas ao sistema que diminuem a barreira de energia para nucleação

Se $\sigma_{Ls} < \sigma_{xs}$, a energia de superfície resultante entre líquido-cristal-substrato será sempre menor que $A_{Lx} \sigma_{Lx}$ (energia de superfície da nucleação homogênea).

$$A_{Lx} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

$$V_x = \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)$$

Por balanço de forças:

$$\sigma_{Ls} = \sigma_{xs} + \sigma_{Lx} \cos \theta$$

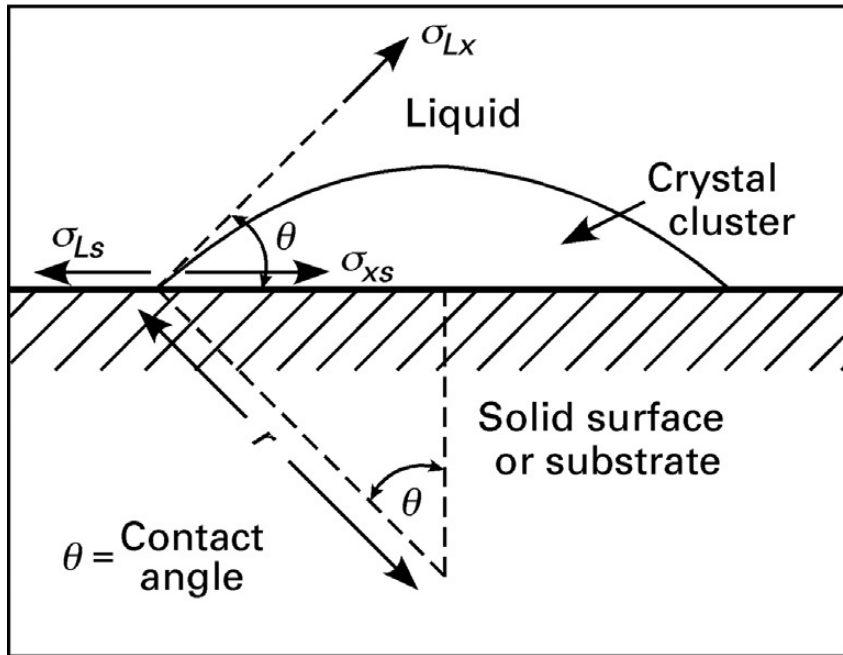
$$r^* = -\frac{2\sigma_{Lx}}{\Delta G_x}$$

e o trabalho para formação de um núcleo crítico é:

$$W^*_{het} = \frac{16\pi\sigma_{Lx}^3}{3\Delta G_x^2} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4}$$

$$W^*_{het} = W^*_{hom} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4}$$

Nucleação Heterogênea



Presença de superfícies estranhas ao sistema que diminuem a barreira de energia para nucleação

$$W^*_{het} = W^*_{hom} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4}$$

Assim:

$$\theta = 0^\circ \rightarrow W^*_{het} = 0$$

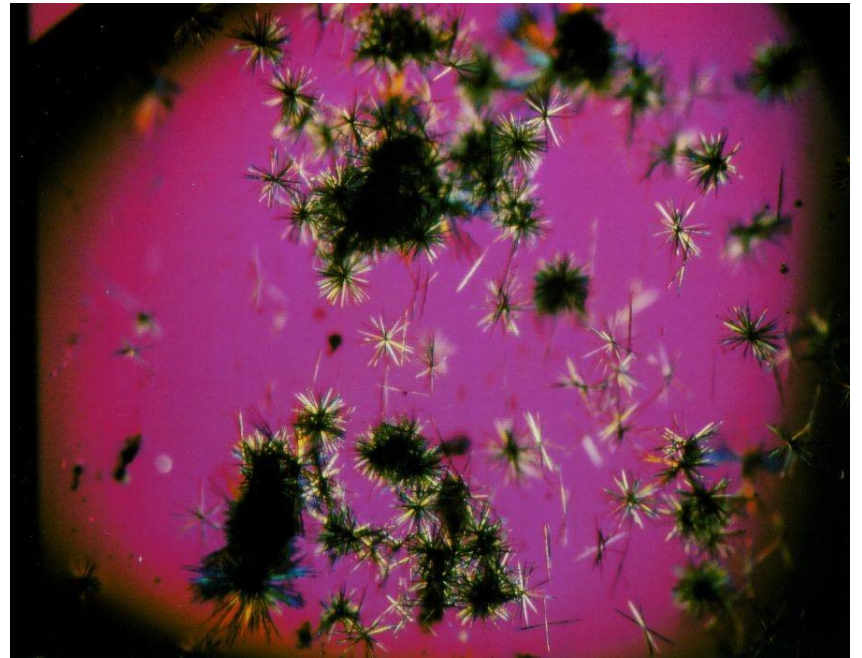
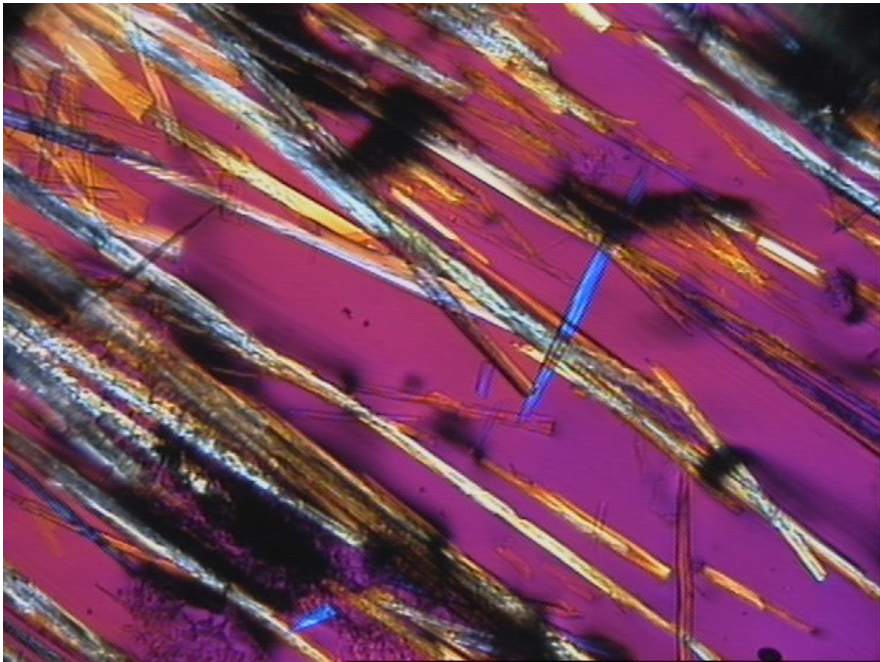
- molhamento total
- qualquer tamanho de embrião cresce,
- só existe barreira cinética
- crescimento epitaxial ou orientado (mesma direção cristalográfica)

$$\theta = 90^\circ \rightarrow W^*_{het} = \frac{1}{2} W^*_{hom}$$

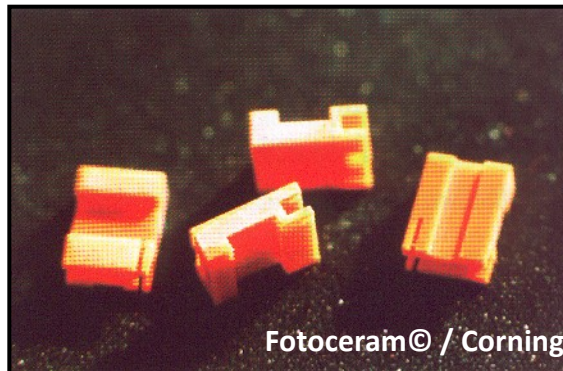
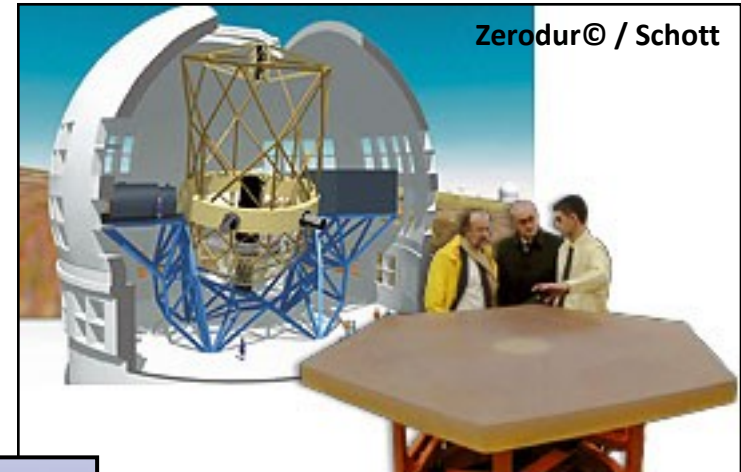
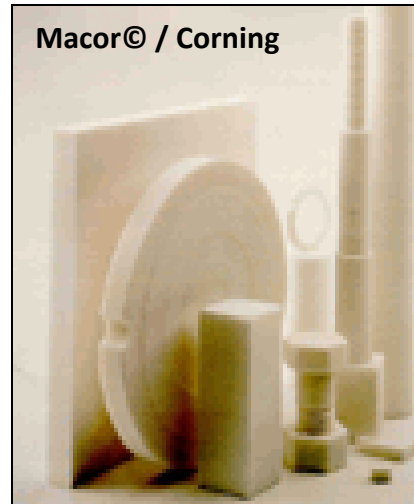
$$\theta = 180^\circ \rightarrow W^*_{het} = W^*_{hom}$$

- não molha
- não ocorre nucleação heterogênea

Devitrificação (cristalização descontrolada)



Exemplos de Vitrocerâmicas



Uma aproximação popular

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Considerando ΔH e ΔS independentes de T:

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S$$

Integrando:

$$\Delta G_T - \Delta G_{T_m} = -\Delta S(T - T_m)$$

$\Delta G_{T_m} = 0$ (variação de energia livre na temperatura de fusão)

$$\Delta G_T = \Delta G_x$$

$\Delta S = -\Delta S_f$ (do líquido para o cristal, entropia de fusão)

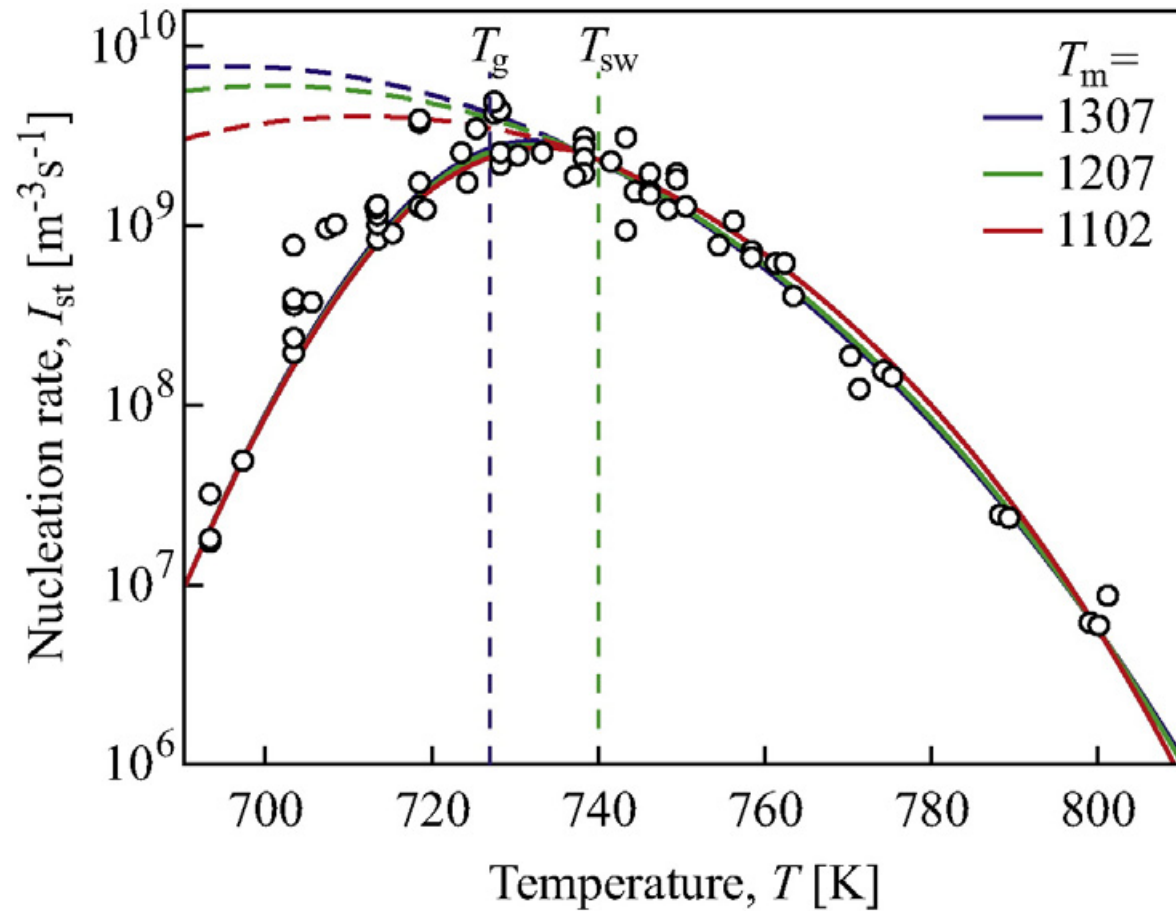
$$\Delta G_x = \Delta T \Delta S_f$$

$$\Delta G_x(T_m) = \Delta H_f - T_m \Delta S_f = 0 \rightarrow \Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_m}$$

Portanto:

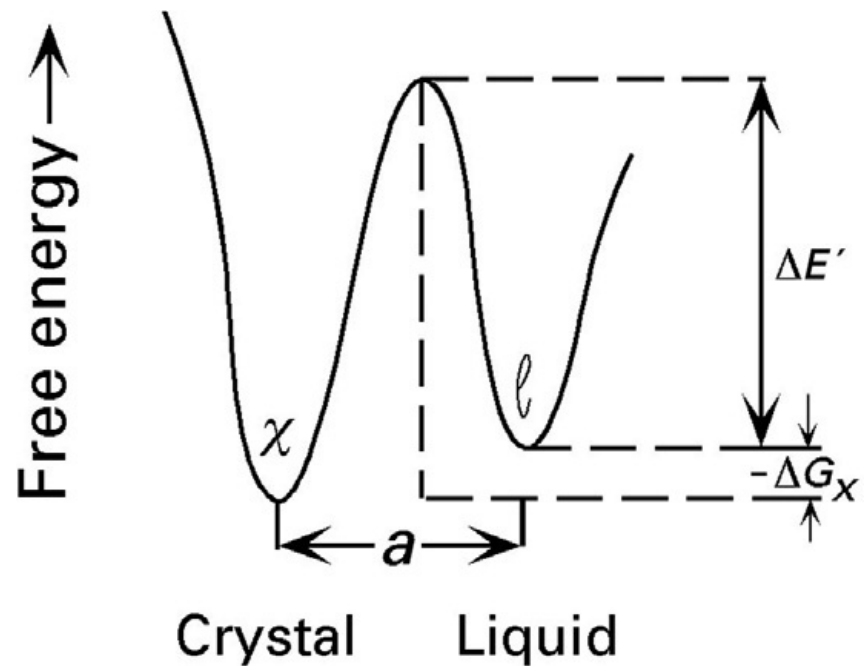
$$\Delta G_x = \Delta T \frac{\Delta H_f}{T_m}$$

Curva $I \times T$



Taxa de Crescimento de Cristais

- Desde que núcleos de tamanho crítico se formam, cristais podem crescer pela adição de novas camadas atômicas na interface cristal-líquido



Taxa de Crescimento de Cristais

Frequência de saltos através da interface, do líquido para o cristal:

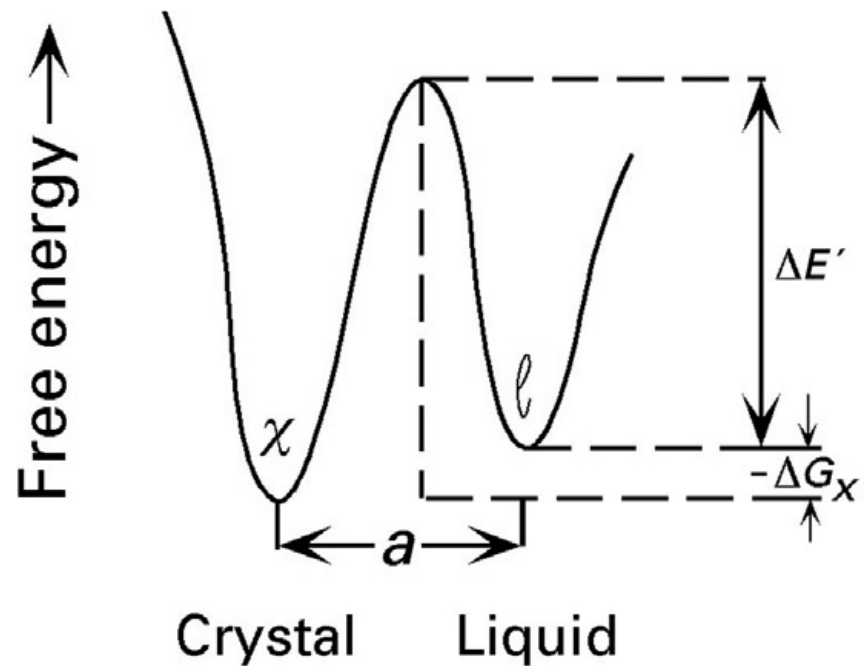
$$v_{lx} = v e^{\left(-\frac{\Delta E'}{RT}\right)}$$

Frequência de saltos através da interface, do cristal para o líquido:

$$v_{xl} = v e^{\left(-\frac{(\Delta E' - \Delta G_x)}{RT}\right)}$$

Velocidade de crescimento de cristal $u = a(v_{lx} - v_{xl})$ será, portanto:

$$u = a v e^{\left(-\frac{\Delta E'}{RT}\right)} \left(1 - e^{\left(-\frac{\Delta G_x}{RT}\right)}\right)$$



Taxa de Crescimento de Cristais

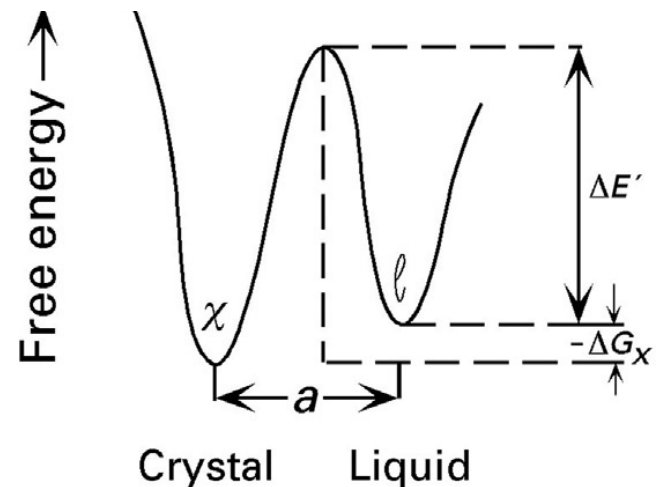
$$u = a\nu \exp\left(-\frac{\Delta E'}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_x}{RT}\right)\right]. \quad (3.25)$$

$$D = a^2\nu \exp\left(-\frac{\Delta E'}{RT}\right)$$

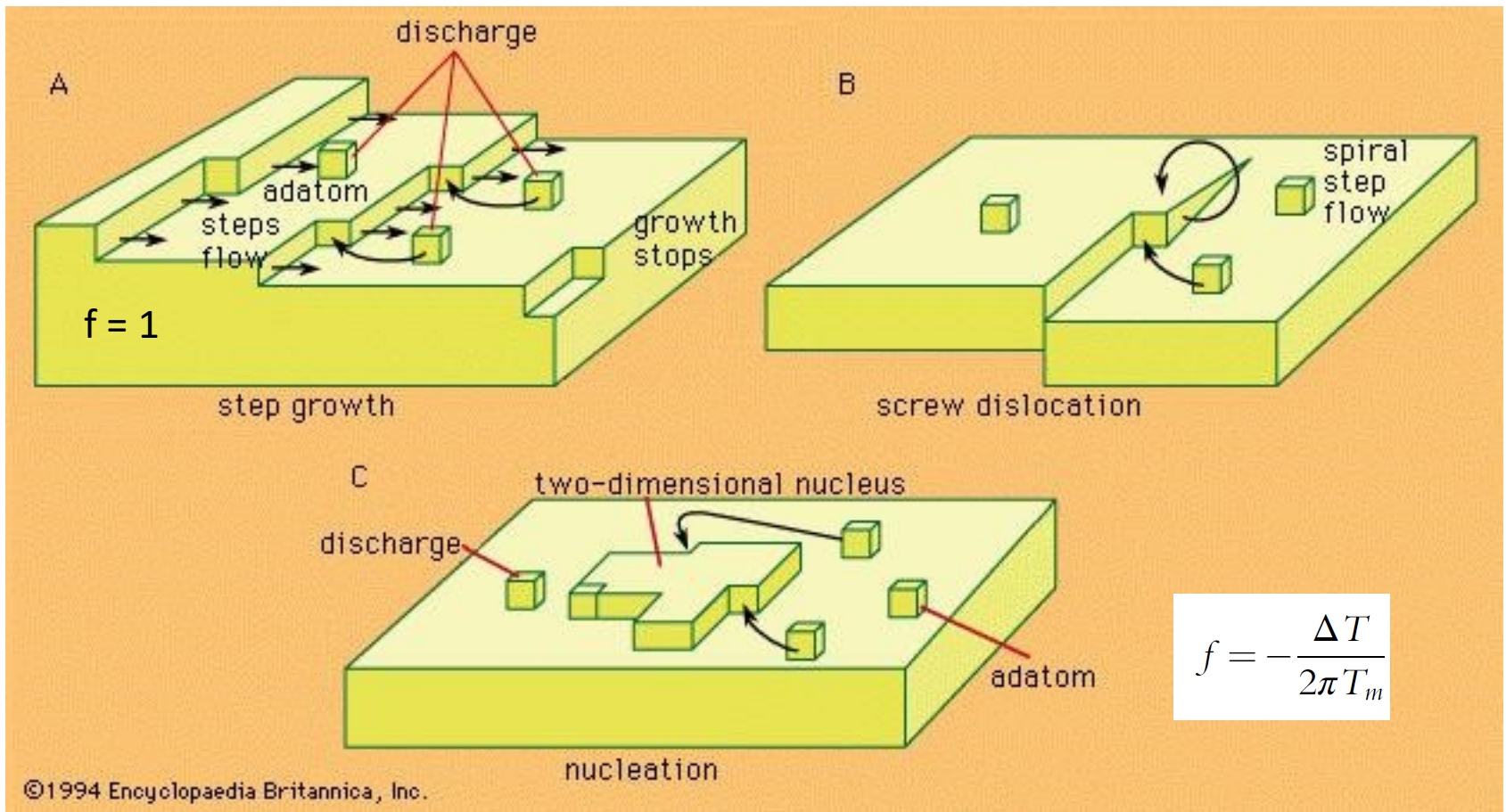
$$u = \frac{D}{a} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_x}{RT}\right)\right].$$

$$D = RT/3N\pi a\eta$$

$$u = \frac{fRT}{3N\pi a^2\eta} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_x}{RT}\right)\right]$$

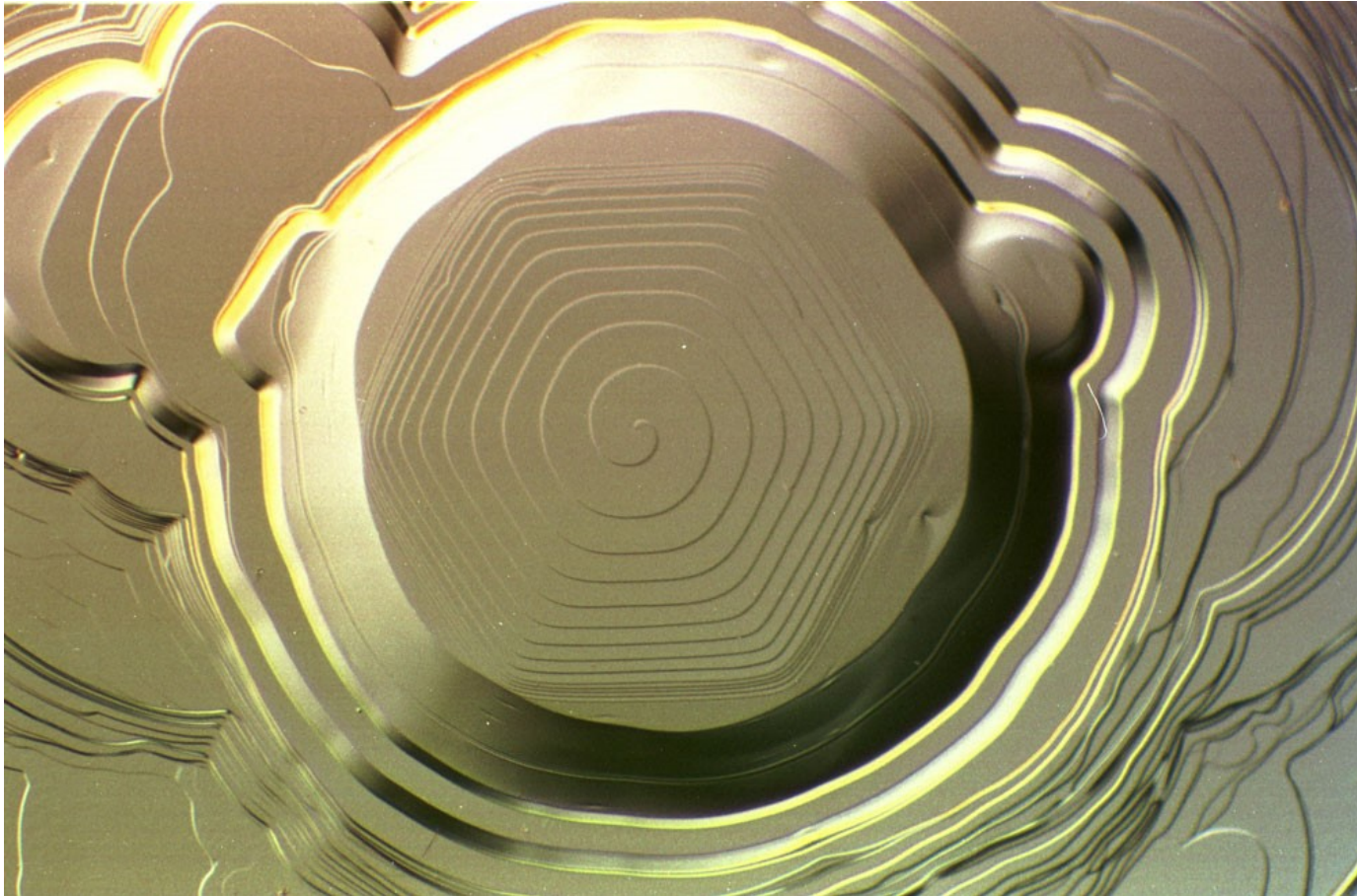


Crescimento de cristais



$$f = -\frac{\Delta T}{2\pi T_m}$$

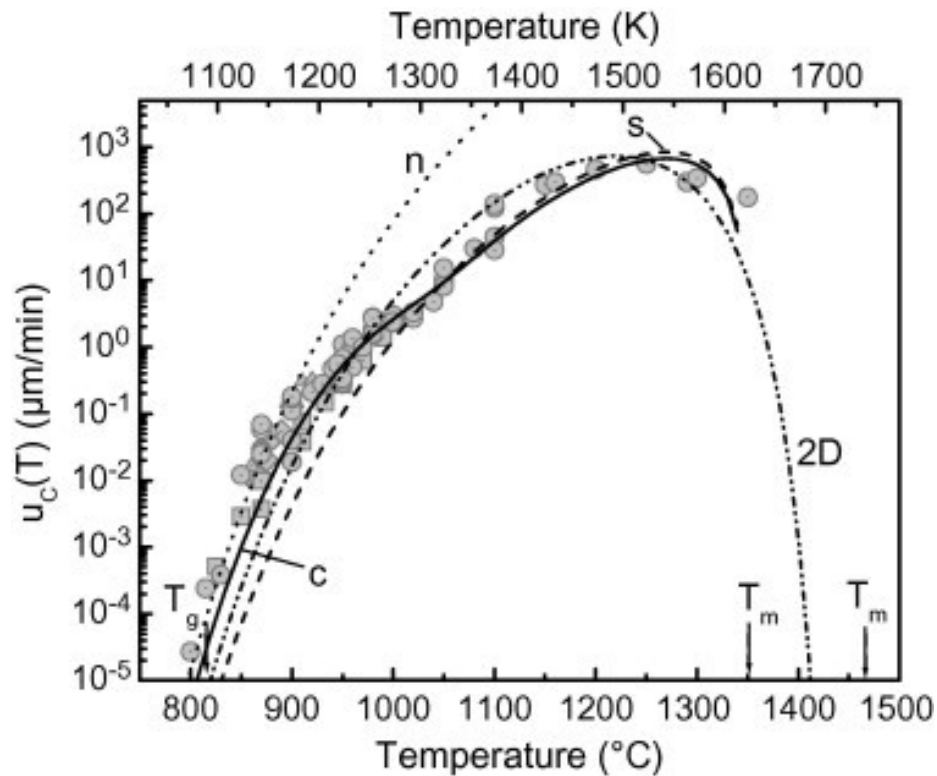
Crescimento de cristais



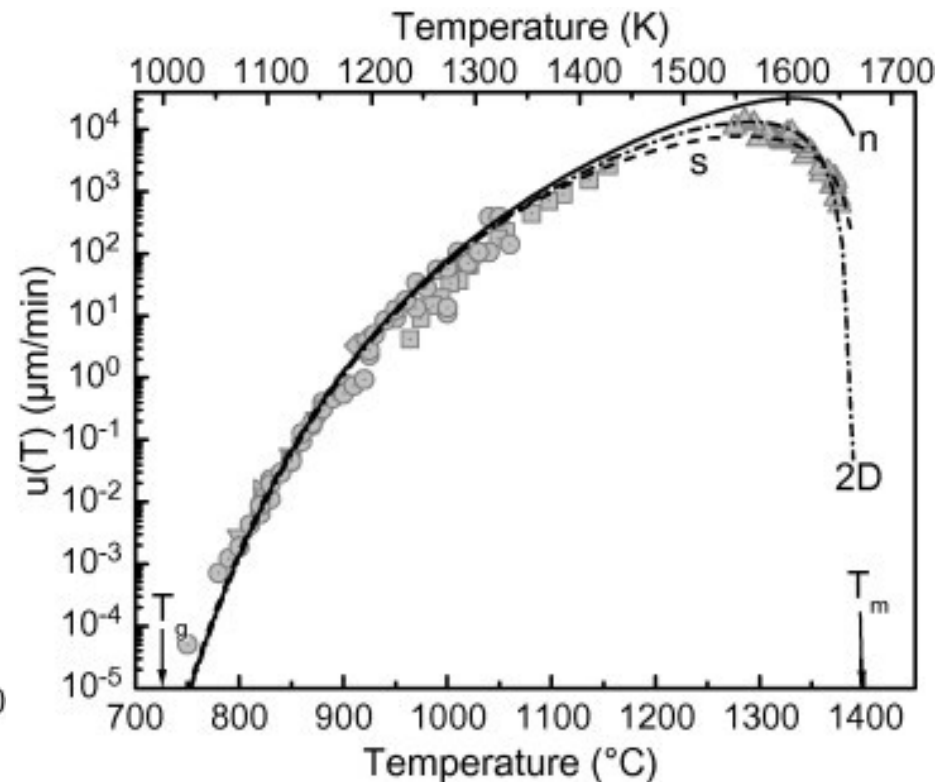
Crystal growth by screw dislocation of silicon carbide

Crescimento de cristais

Best fits of crystal growth rate data for μ -cordierite: Normal growth: n, dotted line; screw dislocation: s, dashed line; 2D surface nucleated growth: 2D, dashed-dotted line, combined mechanism: c, solid line.



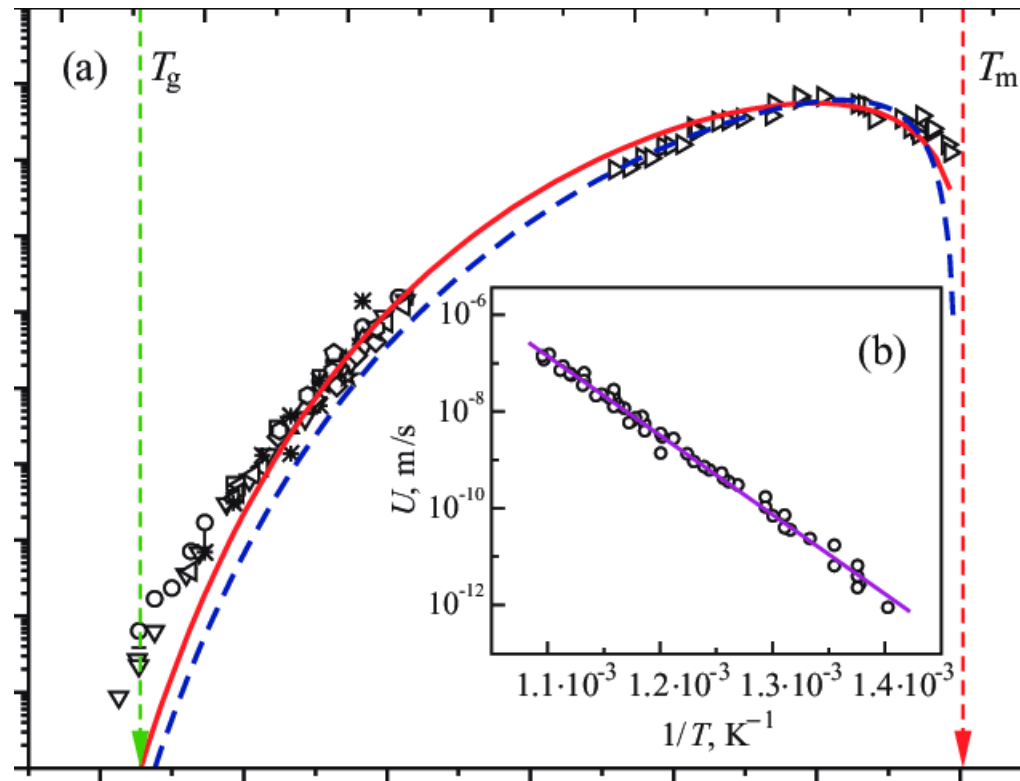
Best fits of crystal growth rate data for diopside. Normal growth: n, dotted line, screw dislocation: s, dashed line, 2D surface nucleated growth: 2D, dashed and dotted line.



Crystal growth kinetics in cordierite and diopside glasses in wide temperature ranges

Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 5386–5394

Taxa de crescimento de cristais



Taxa de crescimento de cristais

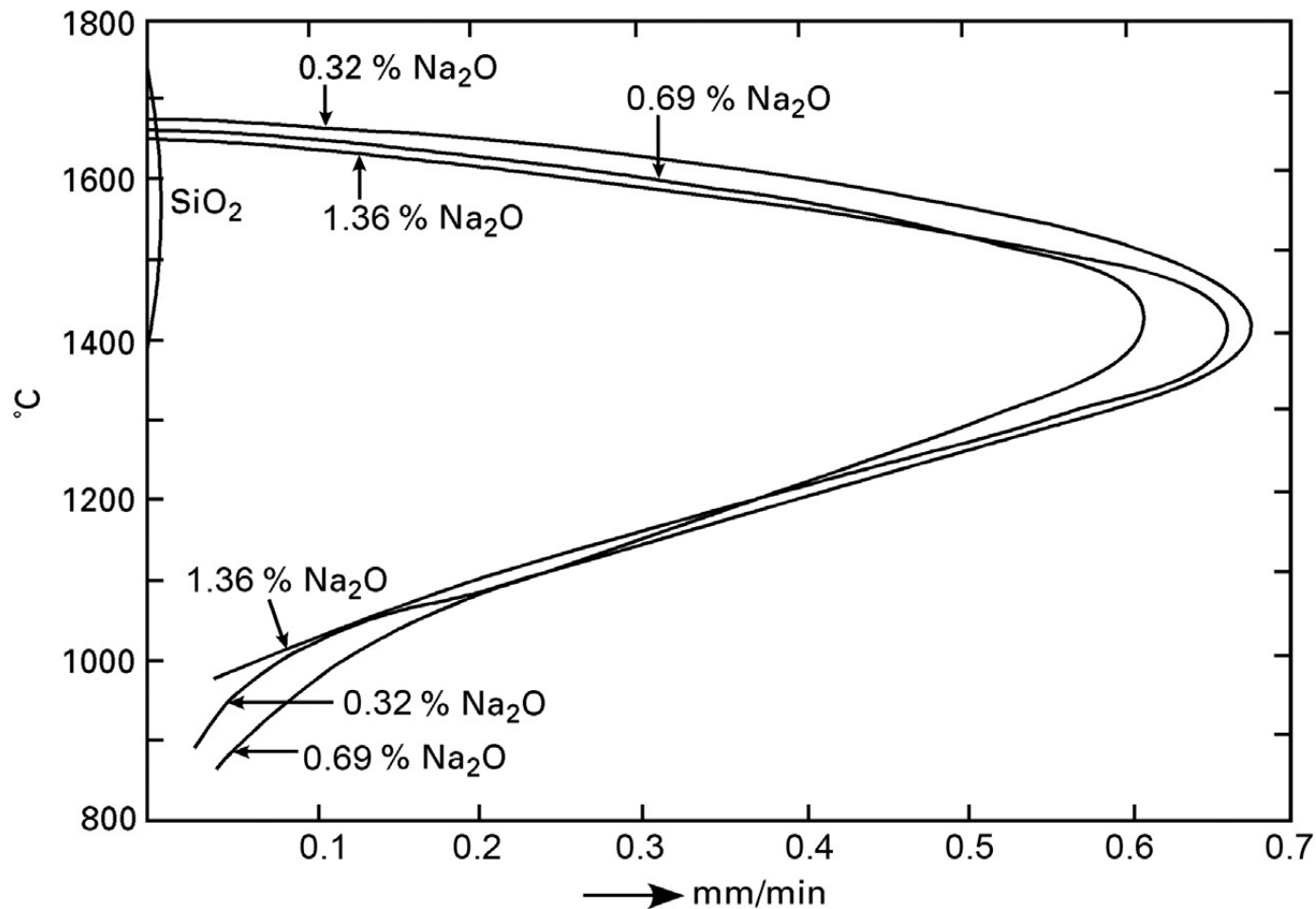


Fig. 3.12 Crystal growth rate of cristobalite in vitreous silica and three soda silica glasses containing low Na₂O. (After A. Dietzel, H. Wickert, *Glastech. Ber.* 29 (1956) 1. Reproduced with permission of Deutsche Glastechnische Gesellschaft.)

Taxa de crescimento de cristais

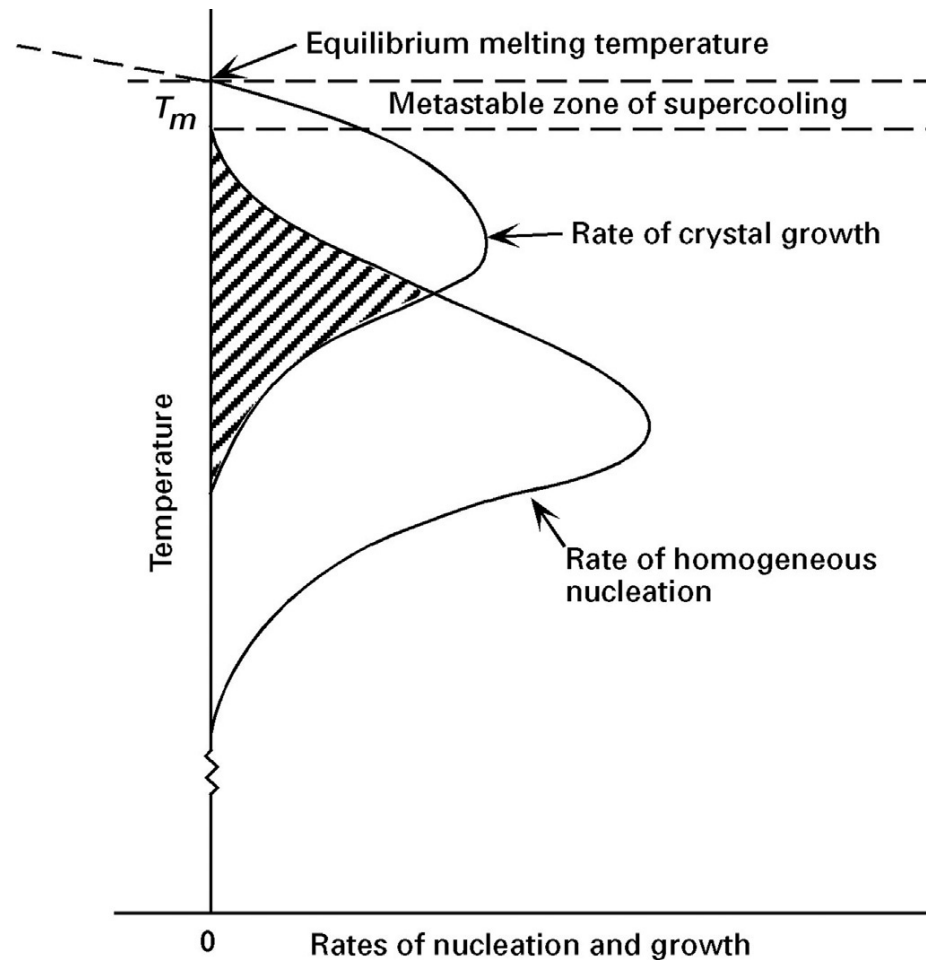


Fig. 3.13 Variation of the crystal growth rate, u , and nucleation rate, I , with temperature, T .