

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DO MARANHÃO**  
**COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITOS DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE DEPENDENTE DA  
TEMPERATURA E DO TAMANHO DOS CRISTAIS NA CINÉTICA DE  
NUCLEAÇÃO DE VIDROS DE SILICATO**

Mara Cristina Freitas

SÃO LUÍS - MA

2008

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DO MARANHÃO**  
**COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITOS DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE DEPENDENTE DA  
TEMPERATURA E DO TAMANHO DOS CRISTAIS NA CINÉTICA DE  
NUCLEAÇÃO DE VIDROS DE SILICATO**

Mara Cristina Freitas

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE EM  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Aluísio Alves Cabral Júnior

SÃO LUÍS

2008

Freitas, Mara Cristina

Efeitos da energia de superfície dependente da temperatura e do tamanho dos cristais na cinética de nucleação de vidros de silicato / Mara Cristina Freitas. – São Luís, 2008.

114f.:il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Curso em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica, 2008.

1. Vidro - Silicatos. 2. Vidro – Nucleação homogênea. 3. Vidro - Energia de superfície. I. Título.

CDU 666.03

À minha mãe Raimunda, ao meu  
pai Aroldo (in memoriam), e aos meus  
irmãos Robert, William e Carlos.

## **CURRICULUM VITAE**

Especialista em Ensino da Física pela UEMA (2005), Licenciada em Física pela UFMA (2002), Especialista em Metodologia do Ensino Superior pela UFMA (2001), Química Industrial pela UFMA (1996)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
MARA CRISTINA FREITAS  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
DE MATERIAIS, DO CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA  
DO MARANHÃO, EM: 25/02/2008.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Aluísio Alves Cabral Júnior  
Orientador  
PPGEM/CEFET - MA

---

Prof. Dr. Flávio Salgado Politi  
PPGEM/CEFET - MA

---

Prof. Dr. Carlos Alberto Carneiro Feitosa  
PPGF/UFMA



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos àqueles que de forma direta, ou mesmo indiretamente, contribuíram para a efetivação deste trabalho, mas, de modo especial, aos colegas da 1ª turma de Mestrado em Engenharia de Materiais, pioneiros nesta jornada e sem dúvida, valorosos e inesquecíveis companheiros;

- Aos companheiros de mestrado Sebastião e Valdívio, pela acolhida em São Carlos;
- Ao corpo docente do PPGEM, pela grande conquista na implementação do Mestrado em Engenharia de Materiais em São Luís;
- À Instituição CEFET-MA, pela validação de tal empreendimento;
- Ao professor Dr. Antonio Ernandes Macedo Paiva, coordenador da PPGEM, pela sensibilidade e amizade demonstradas no convívio diário;
- À grande companheira e amiga conquistada durante esta jornada Minéia Sampaio. Sua alegria e companheirismo foram fundamentais nos momentos mais difíceis;
- Finalmente ao meu grande incentivador, cuja confiança e credibilidade demonstradas durante a execução deste trabalho, tornaram-se primordiais para a finalização do mesmo, Prof. Dr. Aluísio Alves Cabral Júnior.

Muito obrigada a todos.



## RESUMO

É bem conhecido que a Teoria Clássica de Nucleação (TCN) descreve satisfatoriamente a dependência qualitativa da taxa de nucleação homogênea em função da temperatura,  $I(T)$ . No entanto, estudos experimentais têm demonstrado que os valores de  $I(T)$  são várias ordens de magnitude maiores que aqueles obtidos teoricamente. Dentre os vários fatores responsáveis por esta discrepância, encontra-se o fato de que a TCN desconsidera a dependência da energia de superfície líquido/cristal,  $\sigma$ , com a temperatura e o tamanho dos cristais. Neste caso, costuma-se obter a energia de superfície dos núcleos críticos como uma função crescente da temperatura. Contudo, a dependência de  $\sigma(T)$  surge de dois fatores diferentes: a dependência de  $\sigma$  com a temperatura para uma interface plana e sua dependência com o tamanho,  $\sigma(R, T)$ . No presente trabalho, dados experimentais de taxas de nucleação, viscosidade, períodos de indução e de diferenças de energia livre entre líquido e cristal foram selecionados da literatura para os seguintes silicatos vítreos  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{LS}_2$ ),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{NC}_2\text{S}_3$ ),  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{N}_2\text{CS}_3$ ) e  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{CS}$ ). Em seguida, as equações de desacoplamento deduzidas por Tolman e Rasmussen foram aplicadas para o estudo da cinética de nucleação destes vidros, a fim de restaurar o acordo com a TCN e obter  $\sigma(T)$  decrescente. Os resultados obtidos indicaram que, dependendo da escolha do parâmetro de Tolman,  $\delta$ , a energia de superfície pode apresentar um comportamento decrescente com a temperatura para as duas equações, em conformidade com a TCN. Para todos os valores de  $\delta$  considerados, verificou-se que os valores da energia de superfície obtidos pela equação de Rasmussen são mais elevados do que aqueles obtidos quando se usa a equação de Tolman.



**EFFECTS OF THE DEPENDENT SURFACE ENERGY WITH  
TEMPERATURE AND CRYSTALS SIZE ON THE NUCLEATION KINETICS  
OF SILICATE GLASSES**

**ABSTRACT**

It is well known that the Classical Nucleation Theory (CNT) describes very well the qualitative dependence of the homogeneous nucleation rate as a function of the temperature,  $I(T)$ . However, previous studies have been demonstrated that the experimental values of  $I(T)$  are several orders of magnitude larger than those theoretical ones. Among the main factors responsible for this discrepancy, there is the fact that the CNT neglects the temperature and size dependence of the surface energy melt/crystal,  $\sigma$ . In this case, the surface energy of the critical nuclei is commonly obtained as an increasing temperature function. However, the dependence of  $\sigma(T)$  arises from two different factors: the temperature and size dependence,  $\sigma(R, T)$ . In the present work, experimental data of crystal nucleation rates, viscosity, induction time, and volumetric free energy differences between the liquid and crystal were selected from the literature for the following silicate vitreous:  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{LS}_2$ ),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{NC}_2\text{S}_3$ ),  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{N}_2\text{CS}_3$ ) and  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{CS}$ ). Then, the decoupling equations derived by Tolman and Rasmussen were applied to study the nucleation kinetics of these systems, in order to promote the agreement with CNT and to obtain a decreasing  $\sigma(T)$ . The obtained results indicated that, depending on the choice of the parameter of Tolman,  $\delta$ , the surface energy can present a decreasing behavior with the temperature for both surface energy equations, in conformity with CNT. For all values of  $\delta$ , it was verified that the  $\sigma(T)$  values obtained by the Rasmussen equation were higher than those obtained with the Tolman's one.



## PUBLICAÇÕES

FREITAS, M. C.; CABRAL, A. A.; SANTOS, A. R. G. Efeitos da energia de superfície dependente da temperatura e do tamanho dos cristais na cinética de nucleação de vidros de silicatos. In: ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 25, 2007, Natal. **Resumos...** Natal, outubro 2007, p. 80.



## ÍNDICE DE ASSUNTO

	p.
<b>BANCA EXAMINADORA</b>	i
<b>AGRADECIMENTOS</b>	iii
<b>RESUMO</b>	v
<b>ABSTRACT</b>	vii
<b>PUBLICAÇÕES</b>	ix
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	xiii
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>	xix
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b>	3
<b>3 TEORIA</b>	15
<b>3.1 Definição de vidro</b>	15
<b>3.2 Fenômeno da transição vítrea</b>	16
<b>3.3 Nucleação em vidros</b>	19
3.3.1 Taxa de nucleação	24
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	31
<b>4.1 Seleção de dados experimentais</b>	31
4.1.1 Vidro LS <sub>2</sub>	31
4.1.2 Vidro NC <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	32
4.1.3 Vidro N <sub>2</sub> CS <sub>3</sub>	33
4.1.4 Vidro CS	33
<b>4.2 Cálculo de <math>\sigma(T)</math></b>	34
4.2.1. Barreira cinética para a nucleação descrita pela viscosidade	34
4.2.2. Barreira cinética para a nucleação descrita pelo período de indução	36

<b>4.3. Obtenção de <math>d\sigma/dT</math> versus <math>\delta</math></b>	<b>37</b>
<b>4.4. Trabalho de formação do núcleo, <math>W</math></b>	<b>38</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>41</b>
<b>6 CONCLUSÕES</b>	<b>77</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS</b>	<b>79</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>81</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

p.

Figura 2.1.	Comparação entre as taxas de nucleação homogêneas determinadas experimentalmente nos vidros $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ (◆) e as correspondentes taxas previstas pela Teoria Clássica de Nucleação (linhas tracejadas), mostrando a discrepância entre a teoria e os experimentos. Os dados experimentais foram obtidos por [1, 11, 12, 13, 14].....	3
Figura 2.2.	$\sigma(T)/\sigma_f$ versus $T/T_f$ , para o sistema vítreo $\text{LS}_2$ .....	8
Figura 2.3.	Taxas de nucleação calculadas pela TCN e pela Teoria Modificada com um parâmetro (CD1) e dois parâmetros (CD2) ajustáveis [2].....	11
Figura 3.1.	Gráfico da variação do volume específico com a temperatura durante o resfriamento de um líquido [15].....	18
Figura 3.2.	Variação da energia livre em função do raio do embrião ou núcleo [41].....	21
Figura 3.3.	Representação gráfica das curvas da energia livre das fases líquida e sólida em função da temperatura [48].....	22
Figura 4.1.	Fluxograma de seqüenciamento metodológico dos cálculos..	31
Figura 5.1.	Energia superficial em função do raio R, considerando $\delta=3 \times 10^{-10}$ m.....	39
Figura 5.2.	Trabalho de formação do aglomerado, W, em função do tamanho, R.....	40
Figura 5.3.	Energia de superfície versus temperatura para o vidro $\text{LS}_2$ calculada a partir das equações (2.9) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman $\delta$ : 0 (a); $2,33 \times 10^{-10}$ m (b); $3 \times 10^{-10}$ m (c) e $3,5 \times 10^{-10}$ m (d).....	42
Figura 5.4.	Energia de superfície versus temperatura para o vidro $\text{LS}_2$ calculada a partir das equações (3.27) e (3.31) para	

- diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,33 \times 10^{-10}$  m (b);  $3 \times 10^{-10}$  m (c) e  $3,5 \times 10^{-10}$  m (d)..... 43
- Figura 5.5. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $LS_2$  calculada a partir das equações (2.9) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,33 \times 10^{-10}$  m (b);  $3 \times 10^{-10}$  m (c) e  $3,5 \times 10^{-10}$  m (d)..... 44
- Figura 5.6. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $LS_2$  calculada a partir das equações (3.27) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,33 \times 10^{-10}$  m (b);  $3 \times 10^{-10}$  m (c) e  $3,5 \times 10^{-10}$  m (d)..... 45
- Figura 5.7. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $NC_2S_3$  calculada a partir das equações (2.9) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,95 \times 10^{-10}$  m (b);  $4,5 \times 10^{-10}$  m (c);  $7,5 \times 10^{-10}$  m (d);  $8,65 \times 10^{-10}$  m (e);  $10 \times 10^{-10}$  m (f)..... 46
- Figura 5.8. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $NC_2S_3$  calculada a partir das equações (3.27) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,95 \times 10^{-10}$  m (b);  $4,5 \times 10^{-10}$  m (c);  $7,5 \times 10^{-10}$  m (d); (d);  $8,65 \times 10^{-10}$  m (e);  $10 \times 10^{-10}$  m (f)..... 47
- Figura 5.9. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $NC_2S_3$  calculada a partir das equações (2.9) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,95 \times 10^{-10}$  m (b);  $4,5 \times 10^{-10}$  m (c);  $7,5 \times 10^{-10}$  m (d); 8,65 e  $10 \times 10^{-10}$  m (f)..... 48
- Figura 5.10. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $NC_2S_3$  calculada a partir das equações (3.27) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,95 \times 10^{-10}$  m (b);  $4,5 \times 10^{-10}$  m (c);  $7,5 \times 10^{-10}$  m (d); 8,65 e  $10 \times 10^{-10}$  m (f)..... 49
- Figura 5.11. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $N_2CS_3$  calculada a partir das equações (2.9) e (3.31) para

- diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $3 \times 10^{-10}$  m (b);  $6 \times 10^{-10}$  m (c);  $9 \times 10^{-10}$  m (d);  $12 \times 10^{-10}$  m (e);  $15 \times 10^{-10}$  m (f);  $18 \times 10^{-10}$  m (g) e  $21 \times 10^{-10}$  m (h)..... 50
- Figura 5.12. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $N_2CS_3$  calculada a partir das equações (3.27) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $3 \times 10^{-10}$  m (b);  $6 \times 10^{-10}$  m (c);  $9 \times 10^{-10}$  m (d);  $12 \times 10^{-10}$  m (e);  $15 \times 10^{-10}$  m (f);  $18 \times 10^{-10}$  m (g) e  $21 \times 10^{-10}$  m (h)..... 51
- Figura 5.13. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $N_2CS_3$  calculada a partir das equações (2.9) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $3 \times 10^{-10}$  m (b);  $6 \times 10^{-10}$  m (c)..... 52
- Figura 5.14. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $N_2CS_3$  calculada a partir das equações (3.27) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $3 \times 10^{-10}$  m (b);  $6 \times 10^{-10}$  m (c)..... 53
- Figura 5.15. Energia de superfície versus temperatura para o vidro CS calculada a partir das equações (2.9) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2 \times 10^{-10}$  m (b);  $4 \times 10^{-10}$  m (c);  $6 \times 10^{-10}$  m (d);  $8 \times 10^{-10}$  m (e);  $10 \times 10^{-10}$  m (f);  $12 \times 10^{-10}$  m (g)..... 54
- Figura 5.16. Energia de superfície versus temperatura para o vidro CS calculada a partir das equações (3.27) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2 \times 10^{-10}$  m (b);  $4 \times 10^{-10}$  m (c);  $6 \times 10^{-10}$  m (d);  $8 \times 10^{-10}$  m (e);  $10 \times 10^{-10}$  m (f);  $12 \times 10^{-10}$  m (g)..... 55
- Figura 5.17. Energia de superfície versus temperatura para o vidro CS calculada a partir das equações (2.9) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2 \times 10^{-10}$  m (b);  $4 \times 10^{-10}$  m (c);  $6 \times 10^{-10}$  m (d) e  $8 \times 10^{-10}$  m (e)..... 56
- Figura 5.18. Energia de superfície versus temperatura para o vidro CS calculada a partir das equações (3.27) e (3.33) para

	diferentes parâmetros de Tolman $\delta$ : 0 (a); $2 \times 10^{-10}$ m (b); $4 \times 10^{-10}$ m (c); $6 \times 10^{-10}$ m (d) e $8 \times 10^{-10}$ m (e).....	57
Figura 5.19.	Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro $LS_2$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\Delta$ ); (2.9) e (3.33) ( $\circ$ ); (3.27) e (3.31) ( $\square$ ); (3.27) e (3.33) ( $\nabla$ ), para $\delta=0$ .....	58
Figura 5.20.	Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro $NC_2S_3$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\square$ ); (2.9) e (3.33) ( $\circ$ ); (3.27) e (3.31) ( $\Delta$ ); (3.27) e (3.33) ( $\triangleright$ ), para $\delta=0$ .....	59
Figura 5.21.	Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro $N_2CS_3$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\square$ ); (2.9) e (3.33) ( $\Delta$ ); (3.27) e (3.31) ( $\circ$ ) e (3.27) e (3.33) ( $\nabla$ ), para $\delta=0$ .....	59
Figura 5.22.	Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro $CaO.SiO_2$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\nabla$ ); (2.9) e (3.33) ( $\square$ ); (3.27) e (3.31) ( $\Delta$ ) e (3.27) e (3.33) ( $\circ$ ), para $\delta=0$ .....	60
Figura 5.23.	Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro $LS_2$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\Delta$ ); (2.9) e (3.33) ( $\circ$ ); (3.27) e (3.31) ( $\nabla$ ) e (3.27) e (3.33) ( $\square$ ), para $\delta=3 \times 10^{-10}$ m.....	61
Figura 5.24.	Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro $NC_2S_3$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\square$ ); (2.9) e (3.33) ( $\Delta$ ); (3.27) e (3.31) ( $\circ$ ); (3.27) e (3.33) ( $\nabla$ ), para $\delta=4,5 \times 10^{-10}$ m.....	62
Figura 5.25.	Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro $N_2CS_3$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\square$ ); (2.9) e (3.33) ( $\Delta$ ); (3.27) e (3.31) ( $\circ$ ); (3.27) e (3.33) ( $\nabla$ ), para $\delta=3 \times 10^{-10}$ m.....	62

- Figura 5.26. Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro  $\text{CaO.SiO}_2$ , usando as equações (2.9) e (3.31) (●); (2.9) e (3.33) (▲); (3.27) e (3.31) (□); (3.27) e (3.33) (▽), para  $\delta=4 \times 10^{-10}$  m..... 63
- Figura 5.27.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.31) para o vidro  $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ ..... 64
- Figura 5.28.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (3.27) e (3.31) para o vidro  $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ ..... 64
- Figura 5.29.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.33) para o vidro  $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ ..... 65
- Figura 5.30.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (3.27) e (3.33) para o vidro  $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ ..... 65
- Figura 5.31.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.31) para o vidro  $\text{Na}_2\text{O.2CaO.3SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ ..... 66
- Figura 5.32.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (3.27) e (3.31) para o vidro  $\text{Na}_2\text{O.2CaO.3SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ ..... 66
- Figura 5.33.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.33) para o vidro  $\text{Na}_2\text{O.2CaO.3SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ ..... 67
- Figura 5.34.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (3.27) e (3.33) para o vidro  $\text{Na}_2\text{O.2CaO.3SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ ..... 67
- Figura 5.35.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.31) para o vidro  $2\text{Na}_2\text{O.CaO.3SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ ..... 68

Figura 5.36.	$d\sigma/dT$ em função de $\delta$ usando as equações (3.27) e (3.31) para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de $d\sigma/dT$ .....	68
Figura 5.37.	$d\sigma/dT$ em função de $\delta$ usando as equações (2.9) e (3.33) para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de $d\sigma/dT$ .....	69
Figura 5.38.	$d\sigma/dT$ em função de $\delta$ usando as equações (3.27) e (3.33) para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de $d\sigma/dT$ .....	69
Figura 5.39.	$d\sigma/dT$ em função de $\delta$ usando as equações (2.9) e (3.31) para o vidro $\text{CaO}.\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de $d\sigma/dT$ .....	70
Figura 5.40.	$d\sigma/dT$ em função de $\delta$ usando as equações (3.27) e (3.31) para o vidro $\text{CaO}.\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de $d\sigma/dT$ .....	70
Figura 5.41.	$d\sigma/dT$ em função de $\delta$ usando as equações (2.9) e (3.33) para o vidro $\text{CaO}.\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de $d\sigma/dT$ .....	71
Figura 5.42.	$d\sigma/dT$ em função de $\delta$ usando as equações (3.27) e (3.33) para o vidro $\text{CaO}.\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de $d\sigma/dT$ .....	71
Figura 5.43.	Comparação de $\sigma_{cl}/\sigma_{lv}$ para vidro $\text{LS}_2$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\square$ ); (3.27) e (3.31) (O).....	72
Figura 5.44.	Comparação de $\sigma_{cl}/\sigma_{lv}$ para vidro $\text{LS}_2$ , usando as equações (2.9) e (3.33) ( $\square$ ); (3.27) e (3.33) (O).....	73

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$A$	- fator pré-exponencial da equação de nucleação
$A'$	- área de superfície
$D$	- coeficiente de difusão efetivo
$D_o$	- coeficiente de autodifusão
$g$	- parâmetro da equação (2.1)
$G_l$	- energia livre de Gibbs da fase líquida
$G_s$	- energia livre de Gibbs da fase sólida
$h$	- constante de Planck
$I$	- taxa de nucleação
$I_{exp}$	- taxa de nucleação experimental
$I_{max}$	- taxa de nucleação máxima
$I_{st}$	- taxa de nucleação em termos da viscosidade
$I_{teo}$	- taxa de nucleação teórica
$k$	- constante de Boltzmann
$M$	- massa molar da substância
$N_1$	- número de unidades estruturais do fundido
$N_A$	- número de Avogrado
$n_i$	- número de monocamadas da fase interfacial
$n_o$	- número de partículas superficiais
$n_v$	- número de átomos por unidade de volume
$P_\alpha$	- pressão na fase ambiente
$P_o$	- pressão do aglomerado crítico
$R$	- tamanho do aglomerado

xx

$R^*$	- raio crítico
$T$	- temperatura
$T_c$	- temperatura de cristalização
$T_D$	- temperatura de desacoplamento do fluxo viscoso e da difusão
$T_f$	- temperatura de fusão
$T_g$	- temperatura de transição vítrea
$T_{max}$	- temperatura máxima de nucleação
$T_n$	- temperatura de nucleação
$T_{st}$	- taxa de nucleação em função do tempo de indução
$v_c$	- volume molar do cristal
$v_l$	- volume molar do líquido
$V_m$	- volume molar
$W$	- trabalho de formação do aglomerado
$W^*$	- barreira termodinâmica para nucleação
$Z$	- número de coordenação para moléculas do líquido
$Z_s$	- número de coordenação para moléculas de superfície
$\alpha$	- parâmetro de proporcionalidade da equação (2.6)
$\gamma$	- parâmetro empírico da equação (2.1)
$\delta$	- parâmetro de Tolman
$\lambda$	- distância de salto
$\eta$	- viscosidade
$\tau$	- tempo de indução
$\rho_\alpha$	- densidade da fase líquida
$\rho_\beta$	- densidade da fase vapor

$\rho(R)$	- densidade do cristal dependente do tamanho
$\sigma(T)$	- energia de superfície dependente da temperatura
$\sigma(R, T)$	- energia de superfície dependente da temperatura e do tamanho do núcleo
$\sigma_{cl}$	- energia de superfície da interface cristal/líquido
$\sigma_f$	- energia de superfície na temperatura de fusão
$\sigma_{lv}$	- energia de superfície da interface líquido/vapor
$\sigma_{\infty}$	- energia de superfície para uma interface plana
$\Delta C_p$	- diferença de calor específico entre as fases sólida e líquida
$\Delta H_{vap}^{\circ}$	- entalpia de vaporização
$\Delta G$	- força motriz do cristal/líquido
$\Delta G_D$	- barreira cinética para nucleação
$\Delta G_v$	- energia de ativação
$\Delta H$	- diferença de entalpia molar entre as fases sólida e líquida
$\Delta H_{cl}$	- entalpia de fusão da fase cristalina
$\Delta H_f$	- calor de fusão
$\Delta H_{lv}$	- entalpia de vaporização
$\Gamma_o$	- distância entre a superfície de tensão e a superfície divisora equimolar
$\Delta S$	- diferença de entropia molar entre as fases sólida e líquida
$\Delta S_f$	- entropia molar de fusão



## 1 INTRODUÇÃO

A cinética de nucleação homogênea tem sido alvo de várias pesquisas no decorrer das últimas décadas. Embora a Teoria Clássica de Nucleação (TCN) forneça uma boa descrição qualitativa acerca da dependência da taxa de nucleação com a temperatura,  $I(T)$ , ainda persistem dúvidas quanto ao seu total entendimento. Dentre estas, encontra-se a relacionada com as diferenças entre os valores experimentais e teóricos das taxas de nucleação [1, 2, 3, 4]. Uma das suposições existentes para tal discrepância está na desconsideração da dependência da energia de superfície,  $\sigma$ , com a temperatura, e do tamanho dos núcleos,  $\sigma(R,T)$  [1, 3, 5, 6].

As considerações acima são contempladas no presente trabalho. Neste sentido, vários estudos sobre a energia de superfície foram analisados, mais precisamente àquela relacionada à interface cristal/líquido, visto ser a energia de superfície fundamental para o entendimento do fenômeno da cristalização, o qual abrange os processos de nucleação e crescimento.

No entanto, estudar os efeitos que a energia de superfície poderá causar na cinética de nucleação em vidros significa considerar questões como, por exemplo, a dependência de  $\sigma$  com a temperatura e com o tamanho, ou de como ocorre tal dependência de  $\sigma(T)$ , se crescente ou decrescente com a temperatura, ou ainda quais equações de desacoplamento deverão ser utilizadas.

Estes questionamentos apontam para uma pesquisa recente realizada por Fokin e Zanotto [5]; os quais aplicaram a equação de Tolman aos dados de nucleação dos vidros de  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ , visando desacoplar a energia interfacial dependente da temperatura do tamanho dos núcleos. Os resultados mostraram valores decrescentes da energia de superfície em função da temperatura.

No presente trabalho, no entanto, foram utilizadas as equações de desacoplamento propostas por Tolman [7] e Rasmussen [8] à cinética de nucleação homogênea para os seguintes silicatos vítreos:  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (CS),

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{LS}_2$ ),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{NC}_2\text{S}_3$ ) e  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{N}_2\text{CS}_3$ ), utilizando dados experimentais de taxa de nucleação, períodos de indução, viscosidade e diferenças de energias livres volumétricas entre líquido e cristal correspondente, selecionados da literatura. Assim sendo, objetiva-se verificar o efeito destas equações de modo a desacoplar a energia de superfície cristal/líquido,  $\sigma$ , do tamanho da partícula e assim obter  $\sigma(T)$  decrescente. Contudo, cabe ressaltar a inexistência de trabalhos com o uso da equação de Rasmussen para desacoplar a energia de superfície, o que enaltece o caráter desta pesquisa. Além disso, utilizou-se um número maior de sistemas vítreos. Sendo assim, as contribuições futuras que este trabalho pode oferecer à TCN não podem ser desconsideradas, visto que a cada questão analisada e discutida, referentes aos efeitos de  $\sigma(R,T)$  no processo de nucleação em vidros que nucleiam homoganeamente, novos esclarecimentos poderão ser propostos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

É bem conhecido que a Teoria Clássica de Nucleação (TCN) descreve excepcionalmente bem a dependência da taxa de nucleação com a temperatura,  $I(T)$ . Contudo, testes da TCN realizados em vários vidros têm demonstrado grandes discrepâncias entre os valores experimentais e teóricos das taxas de nucleação [9], cuja diferença pode chegar a 70 ordens de magnitude, conforme pode ser observado na Figura 2.1 para os seguintes silicatos vítreos que nucleiam homogêneoamente:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  e  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  [10]. Estes testes consistem em plotar um gráfico de  $\ln(I\eta/T)$  versus  $(1/T\Delta G_v^2)$ , obtendo-se uma reta de inclinação negativa, cujo intercepto e inclinação são proporcionais ao fator pré-exponencial experimental e à energia de superfície de uma interface plana, respectivamente.

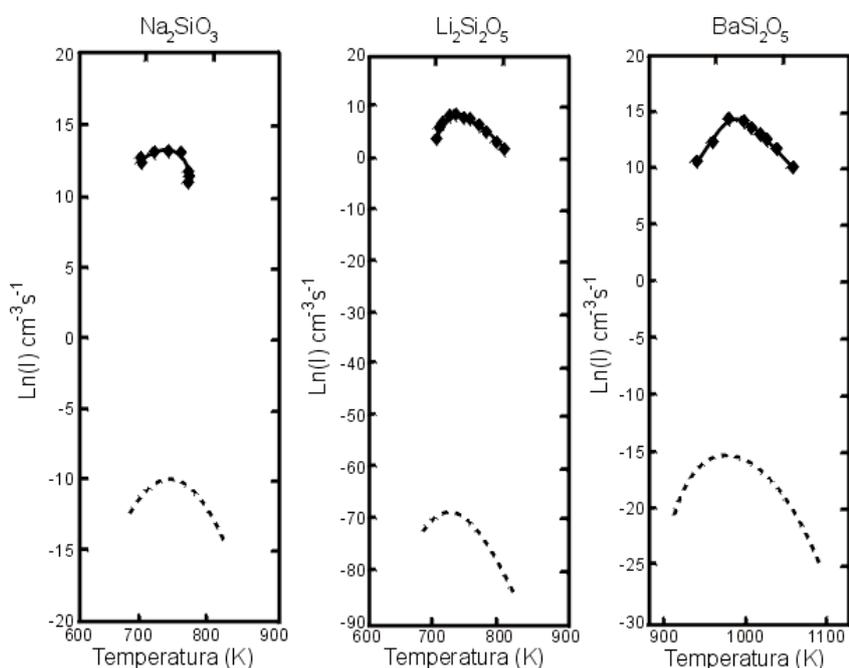


Figura 2.1. Comparação entre as taxas de nucleação homogêneas determinadas experimentalmente nos vidros  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  e  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  (◆) e as correspondentes taxas previstas pela Teoria Clássica de Nucleação (linhas tracejadas), mostrando a discrepância entre a teoria e os experimentos. Os dados experimentais foram obtidos por [1, 11, 12, 13, 14].

Estas discrepâncias foram recentemente comprovadas por Cabral Júnior [15], que utilizou cinco sistemas vítreos:  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{LS}_2$ );  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{NC}_2\text{S}_3$ );  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{BS}_2$ );  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{N}_2\text{CS}_3$ ) e  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{CS}$ ), usando dados experimentais extraídos da literatura. Cabral Júnior também verificou que a discrepância persiste, mesmo que diferentes equações de energia livre sejam adotadas para cada sistema estudado.

Para explicar estas discrepâncias, várias suposições têm sido investigadas, como, por exemplo, aquelas apresentadas por James [1], Zanotto e Fokin [9], Fokin e Zanotto [5] e Weinberg et al [16]; a saber:

1) O aparecimento de fases metaestáveis durante a nucleação.

De acordo com esta suposição, fases cristalinas metaestáveis se precipitariam prematuramente com uma energia de superfície mais baixa, o que poderia induzir a formação de nucleação heterogênea da fase estável [9, 17]. O aparecimento destas fases metaestáveis durante os estágios iniciais tem sido investigado no vidro  $\text{LS}_2$  [3, 17, 18, 19, 20, 21, 22]. Porém, não foram encontradas evidências de nucleação heterogênea da fase estável provocadas pela formação de fases metaestáveis [18] e é pouco provável que tais fases no sistema  $\text{LS}_2$  sejam encontradas após longos períodos de tratamento térmico [17, 23]. Entretanto, é possível que a formação de cristalitos de uma fase metaestável favoreça a nucleação de cristalitos de uma fase estável, desde que sua formação seja seguida pela transformação em agregados da fase mais estável. Desta forma, cristais metaestáveis poderiam a princípio catalisar os processos de nucleação da fase estável [23].

2) A taxa de nucleação é influenciada pelo teor de água presente nos vidros.

Pesquisas em sistemas vítreos indicam que o aumento do teor de água resulta na diminuição da viscosidade, diminuindo conseqüentemente a barreira cinética para nucleação e assim aumentando a taxa de nucleação do estado estacionário [17, 23, 24]. Também existem evidências de que este aumento de água no fundido possa provocar a diminuição da energia livre de superfície ou no volume molar do fundido, ou ainda, um aumento na energia

livre volumétrica para a cristalização [25]. É provável que a combinação de todos estes fatores também ocorra. Além disso, verificou-se no sistema LS<sub>2</sub>, uma dependência exponencial das taxas de nucleação homogênea e dos tempos de indução com o teor de água [25]. Tais evidências só demonstram que o teor de água deva ser mais bem analisado, não podendo ficar restrito somente ao seu efeito na viscosidade.

### 3) Uso da expressão de Stokes-Einstein.

A equação de Stokes-Einstein relaciona a viscosidade (que governa o processo de relaxação) e o coeficiente de autodifusão (que determina a taxa de agregação). Assim, é esperada uma diminuição dos efeitos das deformações elásticas na nucleação devido ao rápido relaxamento das tensões [26, 27]. Estes efeitos podem ser grandes se o tempo de desenvolvimento das tensões, calculado como o tempo de retardo da nucleação,  $\tau$ , for menor do que o tempo de relaxação das tensões, o qual é governado pelo fluxo viscoso [23]. Tal fenômeno é perceptível em temperaturas abaixo de uma determinada temperatura  $T_D$  (temperatura de desacoplamento do fluxo viscoso e da difusão), onde  $T_D = 1,2T_g$ , abaixo da qual, a equação de Stokes-Einstein parece não ser mais válida e onde a cinética de nucleação deixa de ser governada pelo processo do fluxo viscoso [23, 26, 27]. Adicionalmente, de acordo com vários estudos [por exemplo, 1, 9, 15], a taxa máxima de nucleação homogênea em vidros de silicatos ocorre em temperaturas próximas a  $T_g$  e menores que  $T_D$ . Portanto, desconsiderando-se o regime de nucleação transiente, espera-se que a TCN seja fortemente influenciada por este fato.

4) A dificuldade de determinar experimentalmente a energia livre de modo independente dos experimentos de nucleação.

Os métodos de determinação experimental de energia de superfície cristal/líquido ainda não são suficientemente precisos. Dentre as dificuldades encontradas estão a difícil obtenção de superfícies realmente limpas e a manutenção do equilíbrio térmico entre as fases sólida e líquida [28]. Neste contexto, vários esforços têm sido desenvolvidos na tentativa de calcular a energia de superfície, conhecendo-se alguns dados experimentais, tais como:

taxas de nucleação, barreira cinética para nucleação (ou viscosidade), diferença de energia livre entre núcleo e vidro.

Um dos primeiros autores a realizar trabalhos nesta direção foi Turnbull e colaboradores [29, 30, 31], ao estudarem a cinética de solidificação em vários líquidos metálicos. Diante de considerações como núcleos cristalinos esféricos, termo exponencial da barreira cinética da equação de taxa de nucleação (I), igual a  $10^{-2}$  (o que resulta em um fator pré-exponencial teórico de aproximadamente  $10^{33} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) e da entropia de fusão independente da temperatura, estes autores calcularam a energia de superfície cristal/líquido para vários metais em uma determinada temperatura, de modo que o acordo entre as taxas de nucleação experimentais e teóricas fosse obtido.

Em seu trabalho, Turnbull [30] sugeriu que a energia de superfície seria diretamente proporcional à entalpia de fusão. Esta idéia remonta a trabalhos anteriores, como o de Stefan [32], o qual conduz à existência de uma relação entre as teorias de capilaridade e de vaporização. Tal concepção o levou a estabelecer uma dependência entre a energia de superfície,  $\sigma$ , a entalpia de vaporização  $\Delta H_{vap}^{\circ}$ , a massa molar da substância M e a densidade  $\rho$ , sendo dada por [33]:

$$\sigma = \frac{\Delta H_{vap}^{\circ} \rho^{\frac{2}{3}} Z_s}{M^{\frac{2}{3}} N_A^{\frac{1}{3}} Z} \quad (2.1)$$

onde  $Z_s$  e  $Z$  são os números de coordenação para moléculas da superfície e do líquido, respectivamente e  $N_A$ , o número de Avogadro.

Por outro lado, esta limitação experimental na obtenção da energia de superfície impulsionou outros autores a se dedicarem a este tema, conforme será descrito nos parágrafos seguintes.

Estudos realizados por James [1] em três silicatos vítreos que nucleiam homoganeamente –  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{LS}_2$ ),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{NC}_2\text{S}_3$ ) e  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{BS}_2$ ) – demonstraram que a TCN fornece uma descrição satisfatória tanto da dependência da temperatura (qualitativa) quanto da magnitude das taxas de nucleação (quantitativa) se for assumido que a energia interfacial tem uma

dependência linear e crescente com a temperatura. É importante ressaltar que os parâmetros desta equação foram obtidos por ajustes sucessivos, de modo a obter um ajuste perfeito dos valores experimentais e teóricos de  $I$ . De acordo com o autor, esta dependência de  $\sigma(T)$  pode estar associada à variação do tamanho do núcleo crítico com a temperatura [1].

Conclusão similar, isto é, uma relação linear e crescente de  $\sigma(T)$ , foi obtida por Spaepen [34], cujo trabalho mostrou a existência de uma energia de superfície crescente com a temperatura.

Em 1985, Gutzow et al [35], considerando que o volume molar do líquido é maior que o do sólido, deduziram a seguinte expressão para descrever a dependência da energia de superfície com a temperatura:

$$\frac{\sigma(T)}{\sigma_f} = 1 + \left( \frac{g}{\gamma} \right) (\varepsilon - 1) n_i \Delta G(T) / T_f \Delta S_f \quad (2.2)$$

onde  $\sigma(T)$  é a energia de superfície a uma temperatura  $T$ ,  $\sigma_f$  a é energia de superfície na temperatura de fusão,  $g$  é um fator numérico entre 0 e 1,  $\gamma$  um parâmetro empírico da equação de Turnbull-Scapski, que assume valores entre 0,3 e 0,6,  $n_i$  é o número de monocamadas da fase interfacial (de 2 a 4),  $\Delta G$  é a força motriz do cristal/líquido,  $T_f$  a temperatura de fusão,  $\Delta S_f$  a entropia molar de fusão e  $\varepsilon$  é dado pela seguinte expressão:

$$\varepsilon = \frac{v_l}{v_v} \left( 1 - g + g \frac{v_l}{v_c} \right) \quad (2.3)$$

onde  $v_c$  e  $v_l$  são os volumes molares do cristal e do líquido, respectivamente.

No entanto, segundo os próprios autores, considerando  $T \geq T_g$ , a força motriz para cristalização, é dada por:

$$\frac{\Delta G(T)}{\Delta S_f T_f} = (1 - c)(1 - x) - cx \ln x \quad (2.4)$$

onde  $x = T/T_f$  e  $c$  assume valores entre 1,5 e 2 para sistemas típicos formadores de vidros.

Portanto, substituindo as equações (2.3) e (2.4) em (2.2), e adotando-se conforme Gutzow et al [35],  $g = 0,5$ ,  $n_i = 2$ ,  $\frac{v_l}{v_c} = 1,1$ ,  $\gamma = 0,4$ , e diversos valores de  $c = 1,5; 1,6; 1,8; 2$ , tem-se com base na equação proposta por Gutzow et al [35], o seguinte gráfico, conforme pode ser observado na Figura 2.2.

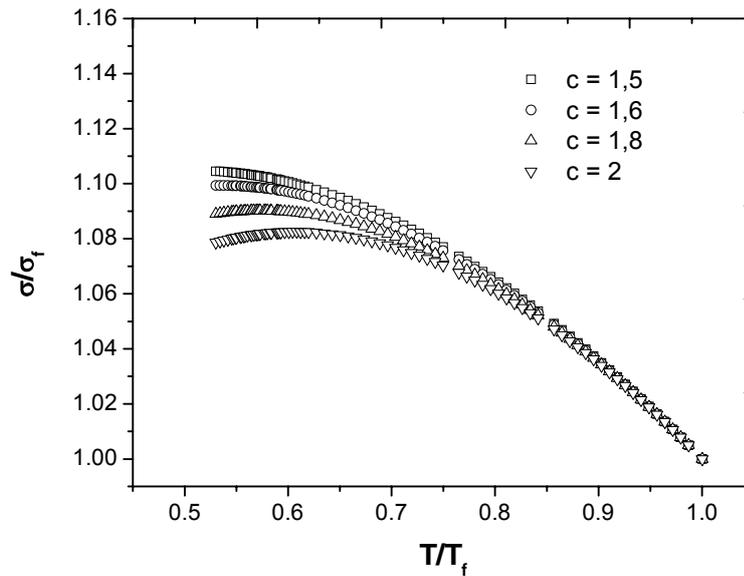


Figura 2.2.  $\sigma(T)/\sigma_f$  versus  $T/T_f$ , para o sistema vítreo  $LS_2$ .

Da Figura 2.2, observa-se que, independentemente dos valores de  $c$ , existe uma dependência decrescente da energia de superfície com a temperatura, conforme previsto pela TCN.

Contudo, o efeito da curvatura sobre a tensão de superfície também foi estudado por vários outros autores. Dentre eles, podem-se citar os trabalhos realizados por Tolman [7] e Rasmussen [8].

A equação obtida por Tolman é expressa da seguinte forma:

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{2\delta}{R}} \quad (2.5)$$

Tal expressão foi inicialmente deduzida para gotas pequenas e indica uma dependência da energia de superfície,  $\sigma$ , com o tamanho da partícula,  $R$ ; sendo que  $\sigma_\infty$  se refere a uma energia de superfície para uma interface plana, onde o parâmetro de Tolman,  $\delta$ , é assumido como independente do tamanho e denota a distância entre a superfície equimolar e a tensão de superfície.

Por outro lado, Rasmussen [8] deduziu a seguinte expressão:

$$\sigma(R) = \sigma_\infty \left(1 - \frac{\delta}{R}\right)^2 \quad (2.6)$$

onde  $\delta$  foi considerado constante e menor que o raio  $R$ . Porém, diferentemente de Tolman [7], Rasmussen [8] partiu da expressão do trabalho reversível, evitando a utilização da aproximação clássica de capilaridade.

Desta forma, uma tentativa de restaurar o acordo entre os valores teóricos e experimentais de taxas de nucleação usando a equação de desacoplamento deduzida por Tolman, foi realizada por Manrich e Zanotto [2], na qual foram estudados seis sistemas formadores de vidro:  $\text{LiO.SiO}_2$  (LS);  $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$  (LS<sub>2</sub>);  $\text{CaO.SiO}_2$  (CS);  $\text{BaO}.2\text{SiO}_2$  (BS<sub>2</sub>);  $\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2$  (NC<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) e  $2\text{Na}_2\text{O}.CaO.3\text{SiO}_2$  (N<sub>2</sub>CS<sub>3</sub>). Neste trabalho, os autores usaram a seguinte expressão empírica desenvolvida por Turnbull-Skapski:

$$\sigma_\infty = \alpha \Delta H_f N_A^{-1/3} V_m^{-2/3} \quad (2.7)$$

onde  $\alpha$  é um parâmetro de proporcionalidade ( $0,4 < \alpha < 0,6$ ),  $\Delta H_f$ , o calor de fusão e  $N_A$  é o número de Avogadro e  $V_m$  o volume molar.

Ao se analisar as curvas de taxas de nucleação experimental e teórica, observa-se que elas apresentam um comportamento crescente com a temperatura até que atinjam um valor máximo,  $I_{\max}$ , em uma temperatura correspondente  $T_{\max}$ . Para temperaturas mais elevadas, as taxas tendem a cair progressivamente até a temperatura de fusão,  $T_f$  [15].

Deste modo, substituindo-se a expressão (2.7) na equação de taxa de nucleação homogênea:

$$I_{st} = A \exp(-[W^* + \Delta G_D]/kT) \quad (2.8)$$

Os autores acima [2], demonstraram através de cálculos que variando o valor de  $\alpha$ , a curva  $I(T)$  se desloca tanto para a direita quanto para a esquerda. Assim,  $\alpha$  pode ser determinado de modo que as curvas teóricas e experimentais de  $I(T)$  tenham a mesma  $T_{max}$ .

Adicionalmente, por levar em conta o efeito do tamanho sobre a energia de superfície, ao se substituir a equação (2.5) na equação teórica de  $I(T)$ , ter-se-ão dois parâmetros ajustáveis:  $\delta$  e  $\alpha$ .

Assim, Manrich e Zanotto [2] modificaram a TCN usando os parâmetros  $\delta$  e  $\alpha$ . No primeiro método (CD1), fixando-se  $\delta (\approx \lambda/2)$ , foi utilizado um único parâmetro de ajuste,  $\alpha$ , cujos resultados mostraram uma maior aproximação entre as curvas teóricas e experimentais. No segundo método (CD2), os dois parâmetros,  $\delta$  e  $\alpha$ , foram utilizados, obtendo-se um acordo bastante significativo, pois tal procedimento permitiu aos autores um ajuste simultâneo da magnitude e da temperatura de  $I_{max}$ . Os resultados podem ser vistos na Figura 2.3

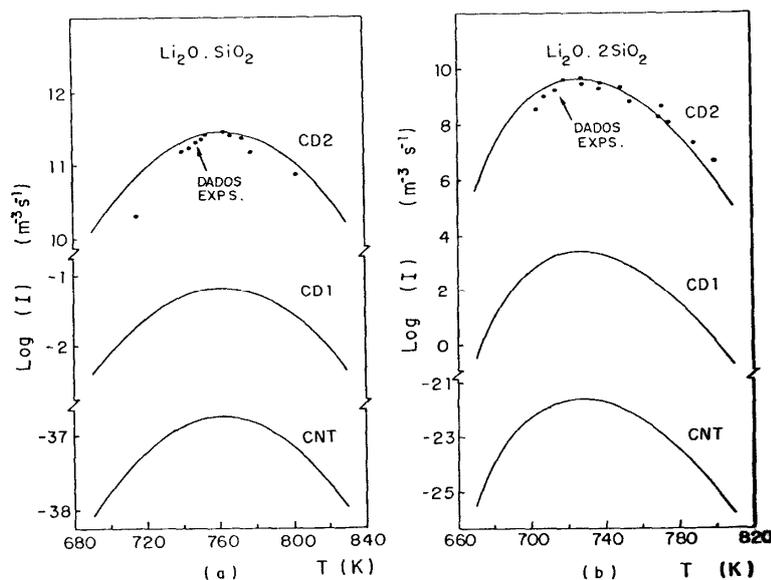


Figura 2.3. Taxas de nucleação calculadas pela TCN e pela Teoria Modificada com um parâmetro (CD1) e dois parâmetros (CD2) ajustáveis [2].

Todavia, os próprios autores ressaltaram que, apesar das melhoras significativas na magnitude dos valores calculados, o procedimento utilizado pela CD – TCN para ajustar as curvas das taxas de nucleação teórica,  $I_{teo}$  e experimental,  $I_{exp}$  não prevê com precisão a dependência de  $I(T)$  [2], requerendo, portanto, outros estudos.

Recentemente, a equação de Tolman foi usada com o objetivo de desacoplar a dependência da energia de superfície com o tamanho para dois sistemas vítreos que nucleiam homoganeamente:  $Li_2O.2SiO_2$  ( $LS_2$ ),  $Na_2O.2CaO.3SiO_2$  ( $NC_2S_3$ ) [5]. Expressando-se a barreira cinética em termos da viscosidade ou do período de indução, tem-se que as taxas de nucleação são dadas por:

$$I_{st} = 2N_1 \left( \frac{\sigma a^2}{kT} \right) \frac{kT}{l^3 \eta} \exp(-W^*/kT) \quad (2.9)$$

$$T_{st} = \frac{16}{3} \pi N_1^2 \frac{(kT)^{1/2} \sigma^{3/2}}{\tau \Delta G_v^2} \exp(-W^*/kT) \quad (2.10)$$

onde  $I_{st}$  é a taxa de nucleação em termos da viscosidade,  $\eta$ ,  $N_1=1/a^3=1/\lambda^3$  é o número de unidades estruturais do fundido com tamanho  $a$  por unidade de volume,  $l$  a distância entre Si-O ( $\lambda$ ),  $k$ , a constante de Boltzmann,  $W^*$ , a barreira termodinâmica para nucleação,  $T$ , a temperatura em Kelvin,  $\sigma$ , a energia de superfície,  $T_{st}$ , a taxa de nucleação em função do tempo de indução,  $\tau$ , e  $\Delta G_v$ , a variação de energia livre entre o vidro e o cristal por unidade de volume do cristal. Considerando-se  $a=l=\lambda$ , a equação (2.9) se torna:

$$I_{st} = 2 \frac{1}{\lambda^5} \left( \frac{\sigma}{kT} \right)^{1/2} \frac{kT}{\eta} \exp(-W^*/kT) \quad (2.11)$$

Substituindo-se os dados experimentais de taxas de nucleação, tempos de indução, viscosidades e  $\Delta G_v$  para os dois vidros nas equações (2.10) e (2.11), os autores calcularam a dependência da energia de superfície com a temperatura. Como resultado, eles encontraram que, dependendo da escolha

do parâmetro de Tolman,  $\sigma$  tende a decrescer com a temperatura, usando tanto a equação (2.10) quanto a (2.11). Tal comportamento reflete a dependência da energia de superfície com o tamanho,  $\sigma(R)$ . Os autores também sugeriram que é possível chegar a um acordo entre os dados teóricos e experimentais quando a dependência da curvatura é considerada. Em ambos os estudos, os autores coletaram dados experimentais da literatura. Contudo, o grande diferencial entre os cálculos realizados por [2, 5] foi que, enquanto os primeiros objetivaram melhorar o acordo entre  $I_{teo}$  e  $I_{exp}$  usando  $\sigma$  constante, os últimos analisaram a dependência de  $\sigma(T)$ .

Recentemente, Fokin et al [23] revisaram os avanços obtidos nos estudos de nucleação nos últimos 40 anos. Dentre os vários aspectos abordados pelos autores, encontra-se a dependência da energia de superfície com o tamanho dos núcleos. Considerando a regra de Stefan, que propõe que  $\sigma_{cl}/\sigma_{lv} \cong \Delta H_{cl}/\Delta H_{lv} \ll 1$ , onde  $\Delta H_{cl} \equiv \Delta H_l$ , e  $\Delta H_{lv}$  são a entalpia de fusão da fase cristalina e a entalpia de vaporização, respectivamente, e onde  $\sigma_{cl}$  é a energia de superfície da interface cristal/líquido e  $\sigma_{lv}$ , a energia de superfície do líquido/vapor. Assim, desprezando o efeito da curvatura e usando dados experimentais de  $\sigma_{lv}$  obtidos por Appen para uma composição próxima ao LS<sub>2</sub>, estes autores obtiveram  $0,5 < \sigma_{cl}/\sigma_{lv} > 0,6$ . Todavia, ao serem introduzidas correções na energia de superfície, através da equação de Tolman, eles obtiveram 0,8.

Além disso, para estes autores [23], a discrepância entre os valores teóricos e experimentais do fator pré-exponencial da equação da taxa de nucleação pode ser evitada se  $\sigma_{cl}$  for calculado a partir de dados de nucleação (tempo de indução ou viscosidade), empregando a expressão teórica do fator pré-exponencial. De acordo com os mesmos, tal procedimento provoca um ligeiro decréscimo nos valores de  $\sigma_{cl}$ , levando a um fraco aumento de  $\sigma_{cl}$  com a temperatura.

Os trabalhos citados acima confirmam a dependência da energia de superfície com a temperatura e dão evidências para uma dependência implícita com o tamanho da partícula. Essas considerações permitem conceber este

trabalho como relevante nesta área de pesquisa, cujo foco baseia-se na aplicação das equações de Tolman e Rasmussen, de forma a testar a TCN e verificar o efeito do desacoplamento da dependência da energia superficial com o tamanho e sua dependência com a temperatura para quatro vidros de silicatos utilizando dados da literatura. A escolha destes sistemas ( $\text{CaO.SiO}_2$  (CS),  $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$  (LS<sub>2</sub>),  $\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2$  (NC<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) e  $2\text{Na}_2\text{O}.CaO}.3\text{SiO}_2$  (N<sub>2</sub>CS<sub>3</sub>)), deve-se a três fatores principais:

- ✓ todos nucleiam homoganeamente;
- ✓ disponibilidade de dados experimentais de taxas de nucleação, viscosidade, período de indução e diferença de energia livre entre as fases vítrea e cristalina em função da temperatura existente na literatura;
- ✓ os sistemas abrangem um extenso intervalo de taxas de nucleação experimentais que vai de  $10^6 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  (CS) a  $10^{14} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  (N<sub>2</sub>CS<sub>3</sub>).



### 3 TEORIA

#### 3.1 Definição de vidro

Uma definição final para o vidro ainda é motivo de várias discussões. No entanto, em 1830, Michael Faraday realizou um dos primeiros estudos sobre vidros, cujos resultados levaram-no a conceber o vidro como um material mais semelhante a uma solução com substâncias diferentes do que a um composto em si [36]. Contudo, as definições iniciais tinham como fundamento a viscosidade dos sólidos, isto é, a capacidade de um material rígido de não fluir quando submetido à aplicação de pequenas forças e o processo de obtenção tradicional através de fusão e resfriamento. Todavia, a existência de outras técnicas de preparo do vidro, tais como processo de deposição química de vapor, aplicação de pressão, entre outros [37], assim como o uso de expressões utilizadas como sinônimas (sólido amorfo, sólido não cristalino, material vítreo, vidro), ampliou ainda mais a discussão. Apesar das diversas interpretações existentes, é possível considerar a existência de apenas duas formas de definir um vidro: uma operacional relacionada ao processo de produção do vidro e outra estrutural, que leva em conta o ordenamento da estrutura do material [37, 38].

A primeira considera o vidro como um sólido obtido a partir do resfriamento de um líquido, sem cristalização. A segunda o coloca como um sólido não cristalino. Porém, nenhuma destas definições é satisfatória, pois, se por um lado a definição estrutural possui um caráter muito geral, apesar de simples, por outro lado, a definição operacional limita o termo vidro a materiais formados a partir de resfriamento de um líquido. Já a definição estrutural seria mais aceita caso fosse acrescentada à mesma uma condição de estabilidade interna do material. Por sua vez, a definição operacional necessitaria de algumas modificações com respeito à origem ou ao modo de preparo do material [37, 38]. Sendo assim, uma definição aceitável e que agrupasse todos estes critérios poderia ser aquela apresentada por Alves [36]: *‘um vidro é um sólido não cristalino, portanto, com ausência de simetria e de periodicidade translacional, que apresenta o fenômeno da transição vítrea, podendo ser*

*obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação’.*

### **3.2 Fenômeno da transição vítrea**

A transição vítrea seria a ausência de estabilidade interna de um material não-cristalino e que abrange aspectos fenomenológicos e termodinâmicos. Tal fenômeno tem sido estudado desde a década de 30 e, devido à sua complexidade, envolve modificações de diversas propriedades. Assim, ao se processar tradicionalmente o vidro (isto é, resfriando rapidamente o material ainda no estado líquido), este sofre uma transição a qual é refletida macroscopicamente por meio de variações ocorridas nas propriedades termodinâmicas, tais como: capacidade calorífica, expansão térmica, compressibilidade, assim como de suas propriedades mecânicas, dielétricas e viscoelásticas [39].

Todavia, quando o líquido resfriado atinge a temperatura de fusão, dois fenômenos podem ocorrer: 1) a cristalização do material com mudança brusca no volume ou 2) a passagem a um estado líquido super-resfriado sem, no entanto, sofrer descontinuidade volumétrica [38]. O gráfico da Figura 2.2.1 mostra a variação do volume específico com a temperatura para o vidro, cristal e líquido.

A partir do ponto A da Figura 2.2.1, onde o material está no estado líquido, verifica-se uma contração no volume à medida que a temperatura diminui ao longo da linha AB. Isto ocorre em função da diminuição da agitação das moléculas, as quais passam a ocupar um menor espaço, com conseqüente aumento da densidade do material. No entanto, para uma taxa de resfriamento lenta e na presença de núcleos, ocorre a cristalização na temperatura de fusão ( $T_f$ ), que neste caso pode ser considerada de solidificação, e há uma contração com redução brusca de volume (linha BC), devido ao ordenamento cristalino. O sólido assim formado continua a se contrair ao longo da linha CD à medida que

prossegue o resfriamento. Mas, para um resfriamento muito rápido, não haverá possibilidade para a cristalização em  $T_f$ . O líquido assim super-resfriado segue uma trajetória BE, cuja linha é uma extensão suave de AB, onde a redução do volume continua devido ao aumento da viscosidade, impossibilitando o movimento translacional das moléculas, pois diminui a intensidade de vibração das mesmas, tornando as relaxações estruturais mais restritas. O líquido chega ao ponto E com uma viscosidade bastante elevada e; a partir deste ponto, verifica-se uma mudança significativa na inclinação da reta, devido à variação do coeficiente de expansão térmica e do congelamento da estrutura, prosseguindo quase paralelamente ao longo da linha CD. A temperatura neste ponto E é denominada *temperatura de transição vítrea* ( $T_g$ ), abaixo da qual o material se comporta como vidro e adquire a rigidez de um sólido.

Porém, observou-se que  $T_g$  varia com a taxa de resfriamento, ou seja, quanto mais rápido for o resfriamento, menor será o tempo disponível para os rearranjos estruturais, deslocando  $T_g$  para altas temperaturas, enquanto um resfriamento mais lento força  $T_g$  para temperaturas mais baixas [40]. Assim,  $T_g$  poderá ocorrer tanto em E como em F. Desta forma,  $T_g$  não seria um ponto fixo, mas uma faixa de transição vítrea, assumindo valores diferentes para cada taxa de resfriamento.

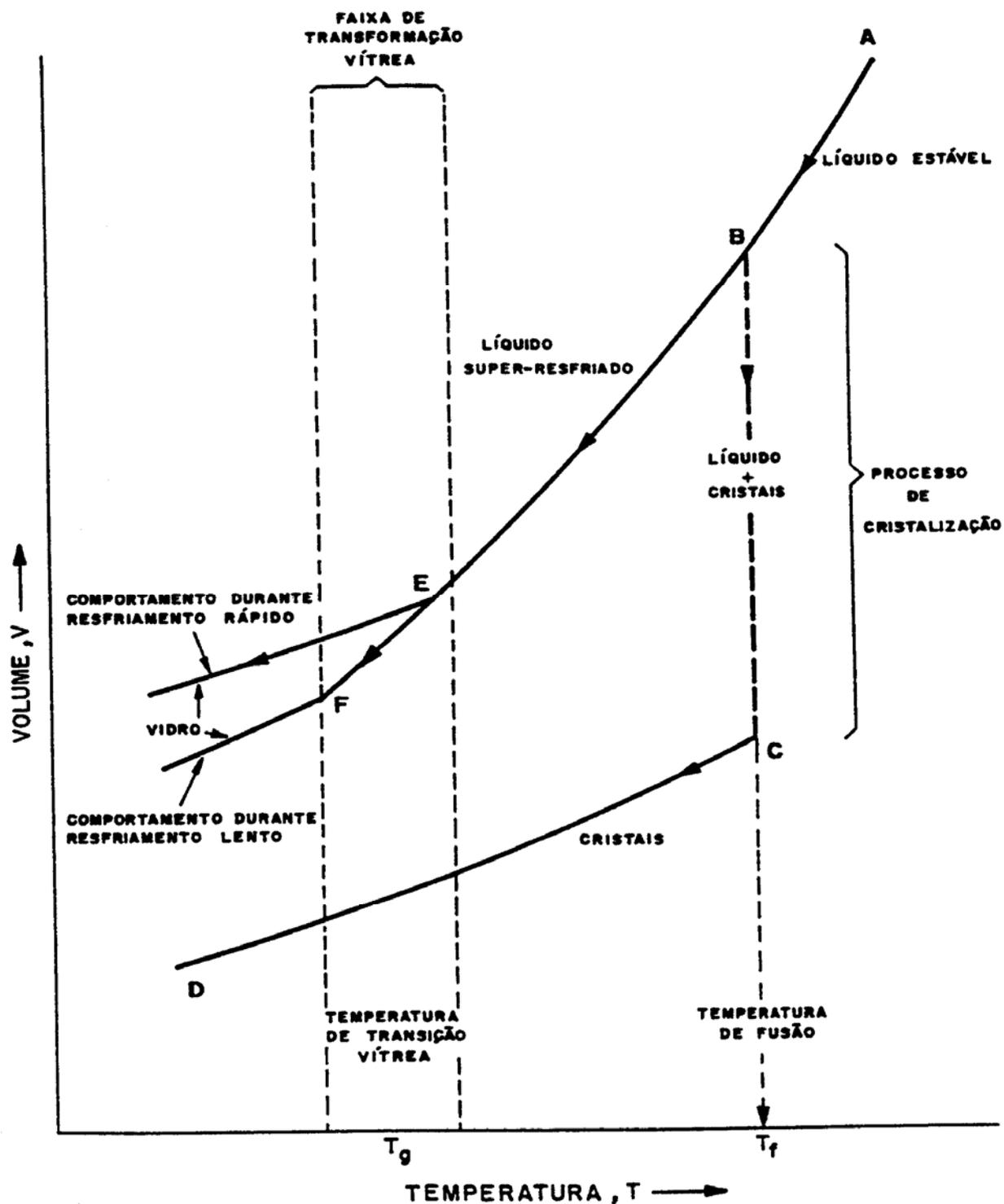


Figura 3.1. Gráfico da variação do volume específico com a temperatura durante o resfriamento de um líquido [15].

O fenômeno da transição vítrea é importante para a compreensão do controle da nucleação de cristais em compostos vítreos, cujos estudos são fundamentais para o entendimento da cinética de cristalização, visando à fabricação de novos materiais com propriedades diferenciadas, cognominados de vitro-cerâmicos.

### 3.3 Nucleação em vidros

O termo nucleação traduz o processo pelo qual uma pequena região de uma nova fase surge no interior de uma fase matriz, sendo que entre estas duas regiões forma-se uma região de contorno que separa as duas fases, cuja natureza é de difícil definição devido ao pequeno tamanho da fase recém-formada [41]. Estes agrupamentos iniciais possuem partículas de tamanhos extremamente reduzidos, denominados embriões, os quais são sujeitos às flutuações térmicas, o que caracteriza um estado de instabilidade. Assim, os embriões são continuamente formados e dissolvidos [42, 43]. No entanto, os mesmos podem crescer até atingir certo tamanho crítico,  $R^*$ , e tendem a aumentar com a temperatura [44], tornando-se estáveis e macroscopicamente visíveis, dando início assim a uma fase cristalina que constitui o núcleo. Este tamanho crítico representa, portanto, o tamanho mínimo de um núcleo estável [43].

Todavia, desde Turnbull e Fischer [45], o estudo da cinética de nucleação em vidros de óxidos, em que  $I$  é relativamente baixa, passa, em geral, por tratamentos térmicos duplos, nos quais:

1. o vidro é aquecido até uma temperatura maior que  $T_g$ . Nesta temperatura, denominada de temperatura de nucleação,  $T_n$ , ocorre a formação de novos núcleos e a taxa de crescimento dos mesmos é desprezível;

2. em seguida, o material é tratado termicamente em uma temperatura de crescimento,  $T_c$ , tal que  $T_c > T_n$ . Em  $T_c$ , a taxa de nucleação é desprezível e os núcleos alcançam tamanhos observáveis [3].

Sabe-se que a nucleação homogênea ocorre de forma aleatória no volume dos vidros, de modo que não há sítios preferenciais para a cristalização. Para que este fenômeno ocorra, é necessário que a matriz seja química, estruturalmente e energeticamente homogênea. Contudo, a inexistência de materiais totalmente isentos de defeitos faz com que a nucleação homogênea ocorra muito raramente.

Por outro lado, a estabilidade da partícula no processo de nucleação depende da ação de duas energias [46]:

- 1) a primeira é a energia livre de Gibbs associada ao volume,  $\Delta G_v$ , resultante da transformação de fase sólido/líquido e que atua como força motriz da solidificação, denotada por  $\Delta G_v = G_s - G_l$ , cuja condição termodinâmica para que haja nucleação é  $G_s < G_l$  [47].
- 2) a segunda é a energia livre de Gibbs associada à criação de uma superfície, atuando como barreira à solidificação.

Desta forma, a energia livre total associada à formação dos embriões e núcleos será composta pelos termos superficial e volumétrico [42, 43]. Assim, considerando-se núcleos esféricos, a energia livre total (ou o trabalho de formação,  $W$ ) será dada por:

$$W = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_v + 4\pi R^2 \sigma \quad (3.1)$$

onde  $R$  é o raio da partícula e  $\sigma$ , a energia superficial.

Sendo assim, considerando o raio crítico da partícula, verifica-se que para valores de  $R$  menores que  $R^*$ , a energia total será positiva, pois os valores da energia superficial serão mais elevados, em módulo, do que os valores de  $\Delta G_v$ . Todavia, para valores de  $R$  maiores que  $R^*$ , verifica-se o oposto e deste modo, obtém-se uma energia livre superficial menor em relação à energia livre de volume e a energia total será negativa [47].

A Figura 3.2 mostra graficamente as curvas da energia livre em função do raio da partícula.

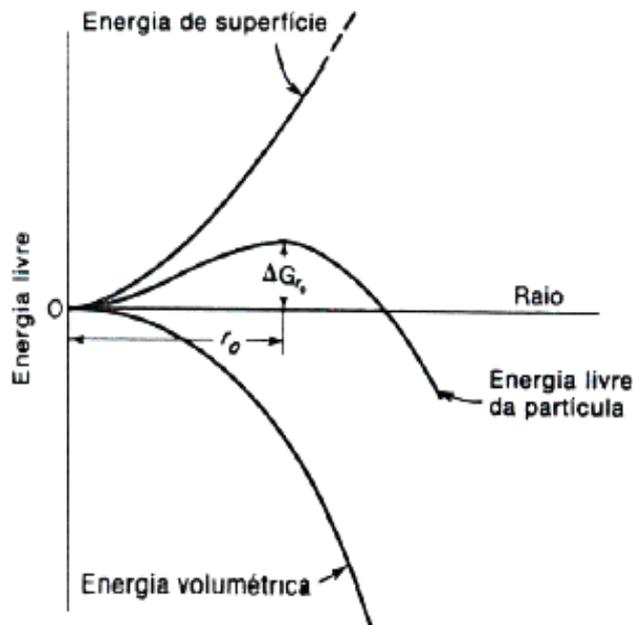


Figura 3.2. Variação da energia livre em função do raio do embrião ou núcleo [41].

Desta forma, tendo  $R^*$  como ponto de inflexão da curva é possível considerar  $\frac{\partial W}{\partial R} = 0$ , assim, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial R} &= -\Delta G_v 4\pi(R^*)^2 + \sigma 8\pi R^* = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow -\Delta G_v R^* + 2\sigma &= 0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$R^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (3.3)$$

Substituindo este valor de  $R^*$  na equação (3.1), obtém-se  $W^*$  (barreira termodinâmica) para um núcleo crítico:

$$W^* = \frac{16 \pi \sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (3.4)$$

onde  $\Delta G_v$  é expresso por  $\Delta G_v = \Delta G/V_m$ , onde  $V_m$  é o volume molar.

Por outro lado,  $\Delta G_v$  pode ser denotada através da seguinte expressão:

$$\Delta G_v = \Delta H - T\Delta S \quad (3.5)$$

onde  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são a entalpia e a entropia molares, respectivamente, entre as fases sólida e líquida. Portanto, pela Figura 3.3, tem-se que a temperatura de equilíbrio da transformação entre as fases,  $T_{eq}$ , é aproximadamente igual a:  $T_f \approx T_{eq}$ .

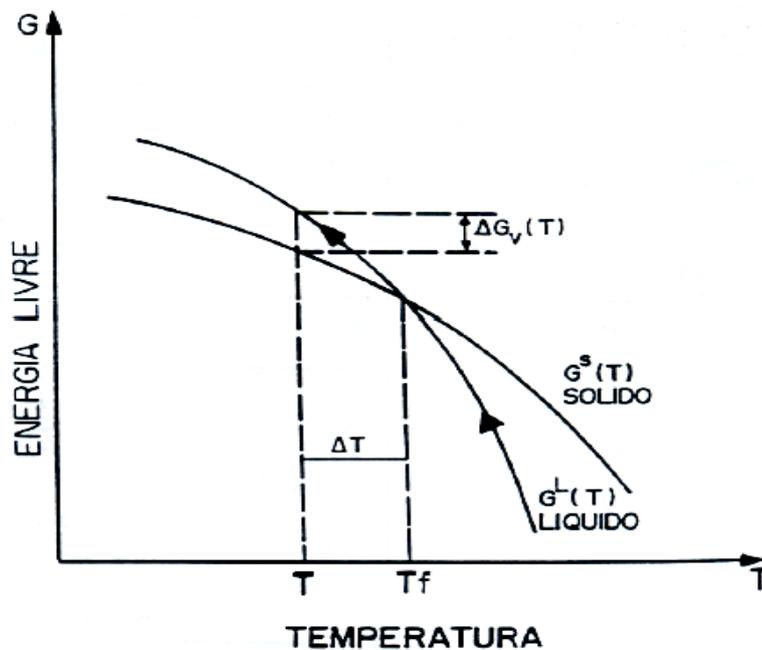


Figura 3.3. Representação gráfica das curvas da energia livre das fases líquida e sólida em função da temperatura [48].

Desta forma, tem-se  $\Delta G_v = 0$ . Por conseguinte, a equação (3.5) se torna:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_f} \quad (3.6)$$

Considerando-se  $\Delta H$  e  $\Delta S$  fracamente dependentes da temperatura quando  $T$  se aproxima de  $T_{eq}$ , e substituindo a equação (3.6) em (3.5) tem-se a

bem conhecida aproximação de Turnbull, que é muito utilizada em pequenos super-resfriamentos [48]:

$$\Delta G_v = \Delta H - T \left( \frac{\Delta H}{T_f} \right) = \frac{T_f \Delta H - T \Delta H}{T_f}$$

$$\Delta G_v \cong \Delta H \frac{(T_f - T)}{T_f} \quad (3.7)$$

Portanto, substituindo a equação (3.7) em (3.3), o raio crítico pode ser expresso em função da temperatura:

$$R^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} = 2\sigma \left[ \frac{1}{\Delta H \left( \frac{T_f - T}{T_f} \right)} \right] = 2\sigma \left( \frac{T_f}{\Delta H (T_f - T)} \right)$$

$$R^* = \frac{2\sigma T_f}{\Delta H \Delta T} \quad (3.8)$$

A equação (3.8) mostra que quando a diferença de temperatura aumenta, cresce a probabilidade de um núcleo tornar-se estável.

No entanto, para elevados super-resfriamentos é necessária uma expressão mais exata do que a aproximação de Turnbull. Tal expressão é dada por [1, 5]:

$$\Delta G = -\frac{\Delta H_f (T_f - T)}{T_f} - \int_T^{T_f} \Delta C_p dT + T \int_T^{T_f} \frac{1}{T} \Delta C_p dT \quad (3.9)$$

onde  $\Delta C_p$  é a diferença dos calores específicos das fases envolvidas e está em função da temperatura, T.

Considerando-se  $\Delta C_p$  constante e independente da temperatura, a equação acima se torna:

$$\Delta G = -\frac{\Delta H_f (T_f - T)}{T_f} - \Delta C_p \left[ (T_f - T) - T \ln \left( \frac{T_f}{T} \right) \right] \quad (3.10)$$

E para o caso de  $\Delta C_p = 0$ , tem-se a aproximação de Turnbull:

$$\Delta G = -\Delta H_f \frac{(T_f - T)}{T_f} \quad (3.11)$$

Em casos onde  $\Delta C_p$  é uma constante desconhecida, costuma-se também usar a expressão obtida por Hoffmann, que é expressa por:

$$\Delta G = \frac{-\Delta H_f (T_f - T)T}{T_f^2} \quad (3.12)$$

Assim, os valores experimentais de  $\Delta G_v$  podem ser estimados através das equações (3.10-3.12), as quais são comumente utilizadas para testar a Teoria Clássica de Nucleação.

### 3.3.1 Taxa de nucleação

O mecanismo da nucleação envolve a difusividade atômica. Deste modo, devido à movimentação dos átomos para se reorganizarem em uma nova estrutura, não se verifica um estado de equilíbrio na nucleação.

No regime estacionário, onde a taxa de produção de embriões subcríticos e de núcleos é a mesma, a taxa de nucleação é independente do tempo e é expressa pela equação (2.8) [1, 49], vista anteriormente:

$$I_{st} = A \exp(-[W^* + \Delta G_D]/kT) \quad (3.13)$$

onde  $I_{st}$  é a taxa de nucleação do estado estacionário,  $W^*$  a barreira termodinâmica para a nucleação (igual à energia livre por mol para a formação de um núcleo crítico),  $A$  o fator pré-exponencial (fracamente dependente da temperatura),  $\Delta G_D$  a barreira cinética para nucleação, podendo estar associada à energia de ativação livre para difusão efetiva através da equação:

$$D = D_o \exp(-\Delta G_D/kT) \quad (3.14)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura em Kelvin,  $D_0$  é o coeficiente de autodifusão e  $D$  o coeficiente de difusão efetivo. Este último pode ser expresso pela equação de Stokes-Einstein ou de Eyring, dadas respectivamente por:

$$D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta} \quad (\text{Stokes-Einstein}) \quad (3.15a)$$

$$D = \frac{kT}{\lambda\eta} \quad (\text{Eyring}) \quad (3.15b)$$

sendo  $\eta$  a viscosidade e  $\lambda$  a distância do salto e é igual a  $\lambda = V^{1/3}$ . Por outro lado, tem-se que o coeficiente de autodifusão é expresso por:

$$D_0 = \frac{kT \lambda^2}{h} \quad (3.16)$$

Sendo que a constante pré-exponencial é expressa como [1, 49]:

$$A = 2n_v V^{1/3} (kT/h) \left( \frac{\sigma}{kT} \right)^{1/2} \quad (3.17)$$

onde  $n_v$  é o número de átomos por unidade de volume e igual a  $n_v = \frac{1}{V} = \frac{1}{\lambda^3}$ ,  $V$ , o volume por fórmula unitária,  $\sigma$  a energia interfacial entre as fases por unidade de área e  $k$  a constante de Planck.

Combinando-se as equações (3.13) a (3.17), tem-se:

$$I_{st} = \frac{2(kT\sigma)^{1/2}}{3\pi\lambda^5\eta} \exp(-W^*/kT) \quad (3.18a)$$

$$I_{st} = \frac{2(kT\sigma)^{1/2}}{\lambda^5\eta} \exp(-W^*/kT) \quad (3.18b)$$

Deste modo, obtém-se a taxa de nucleação para o regime estacionário independente do tempo,  $I_{st}$ .

Contudo, o termo pré-exponencial A pode ser aproximado para a seguinte forma [1, 49, 50]:

$$A = \frac{n_v kT}{h} \quad (3.19)$$

Assim, combinando-se as equações (3.13) a (3.15a) tem-se:

$$\exp\left(\frac{-\Delta G_D}{kT}\right) = \frac{D}{D_o} = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta} \frac{h}{kT\lambda^2} = \frac{h}{3\pi\lambda^3\eta} \quad (3.20)$$

Substituindo em (3.13) e reorganizando, fica:

$$\frac{I\eta}{T} = \frac{n_v k}{3\pi\lambda^3} \exp\left(\frac{-W^*}{kT}\right) \quad (3.21)$$

Aplicando ln na equação acima, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{I\eta}{T}\right) = \ln\left(\frac{n_v k}{3\pi\lambda^3}\right) - \ln\left[\exp\left(\frac{16\pi\sigma^3}{3kT(\Delta G_v)^2}\right)\right] \quad (3.22)$$

$$\ln\left(\frac{I\eta}{T}\right) = \ln\left(\frac{n_v k}{3\pi\lambda^3}\right) - \frac{16\pi\sigma^3}{3kT(\Delta G_v)^2} \quad (3.23)$$

Deste modo, um gráfico de  $\ln(I_{st}\eta/T)$  versus  $1/T \cdot (\Delta G_v)^2$  deverá resultar em uma reta de inclinação negativa, sendo que o intercepto e a inclinação serão proporcionais ao fator pré-exponencial A e à energia de superfície  $\sigma$ , respectivamente. Além da obtenção destes dois parâmetros, a equação (3.23) é utilizada para testar se  $I(T)$  obedece ou não a Teoria Clássica de Nucleação (TCN) [51], de modo a assegurar a validade dos valores experimentais medidos.

No caso de regime não estacionário, a nucleação estacionária só acontece após certo período de tempo (*tempo de retardo*), o qual é definido como o tempo necessário para estabelecer o regime estacionário no sistema [23], t. Neste estágio, ocorre um desequilíbrio na distribuição de tamanhos dos embriões, pois a quantidade de embriões subcríticos se torna maior do que aqueles que atingiram o tamanho estável [15].

Por outro lado, o tempo de retardo é caracterizado pela duração do início da distribuição dos tamanhos dos embriões e, conseqüentemente, da evolução da taxa de nucleação,  $I$ , até um valor  $I_{st}$ . Assim, o tempo de retardo pode ser expresso como [23]:

$$t = \frac{16h\lambda^2\sigma}{\pi^2V^2\Delta G_v^2} \exp(\Delta G_D/kT) \quad e \quad t = \frac{6}{\pi^2}\tau \quad (3.24)$$

onde  $V$  é o volume ocupado por uma molécula ou átomo e  $\tau$  é o período de indução, o qual é explicado como um tempo dependente da temperatura [44].

Logo, igualando-se as equações (3.24), têm-se:

$$\exp(\Delta G_D/kT) = \frac{6\tau\pi^2V^2\Delta G_v^2}{16h\lambda^2\sigma\pi^2} = \frac{3\tau V^2\Delta G_v^2}{8h\lambda^2\sigma}$$

$$\frac{1}{\exp(\Delta G_D/kT)} = \frac{8h\lambda^2\sigma}{3\tau V^2\Delta G_v^2} \quad (3.25)$$

Substituindo na equação (3.13) tem-se:

$$I_{nst} = 2n_v V^{1/3} \frac{(kT\sigma)^{1/2}}{h} \frac{8h\lambda^2\sigma}{3\tau V^2\Delta G_v^2} \exp(-W^*/kT) \quad (3.26)$$

Assim se obtém:

$$I_{nst} = \frac{16}{3} \frac{(kT)^{1/2} \sigma^{3/2}}{\tau \lambda^6 \Delta G_v^2} \exp(-W^*/kT) \quad (3.27)$$

Desta forma, pode-se determinar a taxa de nucleação em um regime não estacionário.

Todavia, a equação (3.1) tem sido modificada de modo a se considerar a dependência da tensão superficial com a curvatura da superfície [43]. No modelo de Gibbs, o trabalho de formação de aglomerados críticos é dado pela aproximação de capilaridade, em que a energia livre de uma gota é caracterizada pela soma das contribuições do volume e da superfície [52]. Neste modelo, a dependência da tensão de superfície com a curvatura, para

uma gota em equilíbrio termodinâmico com seu vapor é levada em conta [53], com efeitos bastante significativos para aglomerados com um pequeno raio de curvatura [42]. Desta forma, parâmetros como a tensão de superfície, curvatura e a diferença de pressão podem ser relacionados pela equação de Laplace [7, 53, 54]; ou seja:

$$P_{\alpha} - P_0 = \frac{2\sigma}{R^*} \quad (3.28)$$

onde  $R^*$  é o raio crítico do aglomerado e  $P_{\alpha}$  e  $P_0$  são as pressões na fase ambiente e do aglomerado crítico, respectivamente. Assim, para um sistema de um único componente, Tolman [7] mostrou que para superfícies de separação plana a seguinte relação é válida [53, 54, 55]:

$$\delta = \frac{\Gamma_o}{\rho_{\alpha} - \rho_{\beta}}, \quad \Gamma_o = \frac{n_o}{A'} \quad (3.29)$$

sendo que  $n_o$  é o número de partículas superficiais,  $A'$  a área da superfície,  $\rho_{\alpha}$  e  $\rho_{\beta}$  são as densidades das fases líquida e vapor, respectivamente e  $\Gamma_o$  representa a distância entre a superfície de tensão e a superfície divisora equimolar.

No entanto, uma expressão relacionando  $\sigma$  com  $\sigma_{\infty}$  (superfícies planas) é dada como [7, 42]:

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \int_{\infty}^r \frac{2\delta/r^2 \left(1 + \delta/r + \delta^2/3r^2\right)}{1 + 2\delta/r \left(1 + \delta/r + \delta^2/3r^2\right)} dr \quad (3.30)$$

Ao desprezar os termos  $\frac{\delta}{R}$  e  $\frac{\delta^2}{3R^2}$  em relação à unidade e considerando  $\delta$  como uma constante, Tolman encontrou a seguinte equação [42]:

$$\sigma(R) = \frac{\sigma_{\infty}}{1 + \frac{2\delta}{R}} \quad (\text{Tolman}) \quad (3.31)$$

onde  $\sigma_\infty$  é tensão de superfície para uma interface plana entre duas fases de um sistema de um componente e  $\sigma$  é a tensão de superfície para uma superfície de raio  $r$  e  $\delta$  é o assim chamado parâmetro de Tolman.

Nos casos em que  $\frac{\delta}{r}$  é bem menor do que a unidade, a equação (3.30)

se torna [42, 53]:

$$\sigma(R) = \sigma_\infty \exp(-2\delta/R) \quad (\text{Gibbs}) \quad (3.32)$$

Entretanto, Rasmussen [8] verificou que para uma gota líquida e seu vapor, o efeito do raio do núcleo sobre a energia superficial também deve ser considerado [42]. Assim, tem-se [8, 53]:

$$\sigma(R) = \sigma_\infty \left(1 - \frac{\delta}{R}\right)^2 \quad (\text{Rasmussen}) \quad (3.33)$$

sendo que o parâmetro de Tolman,  $\delta$ , define a largura da região interfacial entre duas fases coexistentes [9], cujo valor pode ser escolhido de modo a se obter um decréscimo de  $\sigma$  com a temperatura, conforme previsões teóricas [5, 9].

Diferentes autores enumeraram outras expressões relacionando a dependência da curvatura com a tensão de superfície, tais como [5, 6, 53]:

$$\sigma(R) = \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta_\infty}{R}\right), \quad (\text{Vogelsberger}) \quad (3.34)$$

$$\sigma(R) = \sigma_\infty \left(1 - \frac{\delta_\infty}{R}\right), \quad (\text{Jayaraman et al}) \quad (3.35)$$

Todavia, estima-se que correções quantitativas da taxa de nucleação resultem de expressões em que a dependência da tensão de superfície com a curvatura é considerada [53]. No entanto, há sugestões de que esta dependência possa influenciar qualitativamente na forma da barreira termodinâmica para nucleação [5].



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Seleção de dados experimentais

Conforme descrito anteriormente, os seguintes silicatos vítreos que nucleiam homogeneamente foram estudados no presente trabalho:  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{LS}_2$ ),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{NC}_2\text{S}_3$ ),  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{N}_2\text{CS}_3$ ) e  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{CS}$ ). Para isso, os dados experimentais de taxas de nucleação, tempos de indução, viscosidade, energia livre e temperatura correspondentes foram extraídos da literatura. Desta forma, a seqüência do presente trabalho pode ser resumida da seguinte forma:

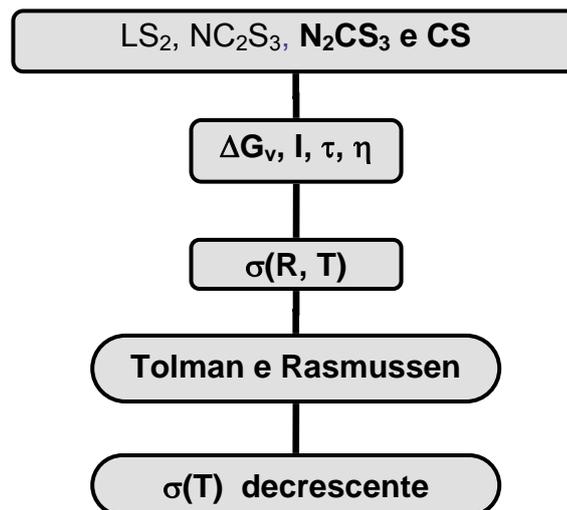


Figura 4.1 Fluxograma do seqüenciamento metodológico dos cálculos.

#### 4.1.1 Vidro $\text{LS}_2$

As expressões de  $\Delta G_v$  e de viscosidade utilizadas para os cálculos no sistema  $\text{LS}_2$  foram aquelas dadas por Fokin e Zanotto [5]:

$$\Delta G_v = 8,431 \times 10^8 - 548258,655T - 73,00247T^2 \quad [\text{J/m}^3] \text{ e } T[\text{K}] \quad (4.1)$$

$$\log \eta = -7,52 + \frac{6259}{T - 406} \quad \eta[\text{Pa.s}] \text{ e } T[\text{K}] \quad (4.2)$$

Os dados de taxa de nucleação experimental e da dependência do período de indução com a temperatura foram fornecidos por Fokin [56]; sendo  $\tau(T)$  expressos por:

$$\tau = \exp\left(-71,12240 + \frac{61369,80352}{T}\right) \quad \tau \text{ [s] e } T[\text{K}] \quad (4.3)$$

#### 4.1.2 Vidro $\text{NC}_2\text{S}_3$

A diferença de energia livre entre as fases vítrea e cristalina deste vidro foi calculada com base na equação (3.9), conhecendo-se a diferença entre os calores específicos,  $\Delta C_p$  (calculados experimentalmente), entre estas duas fases. Posteriormente, um gráfico de  $\Delta G$  versus  $T$  foi plotado. Em seguida, ajustou-se um polinômio de 2º grau aos pontos experimentais, o qual é expresso por:

$$\Delta G = 30548,71568 + 17,41446T - 0,02363T^2 \quad (4.4)$$

Para calcular a viscosidade usou-se a expressão abaixo [15]:

$$\log \eta = -4,86 + \frac{4893}{T - 547,4} \quad \eta[\text{Pa.s}] \text{ e } T[\text{K}] \quad (4.5)$$

As taxas de nucleação experimental e a dependência do período de indução com a temperatura foram fornecidas por Fokin [56]; onde  $\tau(T)$  foi expresso por:

$$\tau = \exp\left(-87,59689 + \frac{82372,46931}{T}\right) \quad \tau \text{ [s] e } T[\text{K}] \quad (4.6)$$

#### 4.1.3 Vidro N<sub>2</sub>CS<sub>3</sub>

No caso deste vidro, as taxas de nucleação experimentais e as funções  $\Delta G_v(T)$  e  $\tau(T)$  foram fornecidas por Fokin [56]; sendo estas duas últimas dadas, respectivamente, por:

$$\Delta G_v = 0,41388090 \times 10^9 - 230219,1981T - 38,31919815T^2 \quad [\text{J/m}^3] \quad (4.7)$$

$$\tau = \exp\left(-82,12676 + \frac{67627,4112}{T}\right) \quad \tau [\text{s}] \text{ e } T[\text{K}] \quad (4.8)$$

A função  $\eta(T)$  foi extraída de [15]:

$$\log \eta = -7,94 + \frac{5376,46}{T - 485,64} \quad \eta[\text{Pa.s}] \text{ e } T[\text{K}] \quad (4.9)$$

#### 4.1.4 Vidro CS

As taxas de nucleação experimentais e as equações de  $\eta(T)$  e  $\tau(T)$  do vidro CS foram extraídas de Gránasy et al [57], cujas equações são dadas respectivamente por:

$$\eta = 2,79 \times 10^{-4} \exp\left[\frac{7085,3}{(T - 819,9)}\right] \quad \eta[\text{Pa.s}] \text{ e } T[\text{K}] \quad (4.10)$$

$$\tau = \exp\left(-34,5951 + \frac{48587,04567}{T}\right) \quad \tau [\text{s}] \text{ e } T[\text{K}] \quad (4.11)$$

Com base nos valores específicos das fases vítrea e cristalina calculados experimentalmente, e citados por Cabral Júnior [15], a diferença de energia livre correspondente foi calculada através da equação (3.9). Posteriormente, plotando-se um gráfico de  $\Delta G_v$  versus  $T$ , ajustou-se um

polinômio de 2º grau aos pontos experimentais, o que forneceu a seguinte expressão:

$$\Delta G_v = 0,8944134688 \times 10^9 - 153489,2877T - 187,298961T^2 \quad [\text{J/m}^3] \quad (4.12)$$

## 4.2 Cálculo de $\sigma(T)$

### 4.2.1. Barreira cinética para a nucleação descrita pela viscosidade

- Equação de Tolman

Substituindo-se a equação (3.31) em (3.18), obteve-se a seguinte expressão:

$$I_{st} = 2 \frac{kT \sqrt{\frac{\sigma_\infty}{\left(1 + \frac{2\delta}{R}\right)} kT}}{\lambda^5 \eta} \exp(-W^*/kT) \quad (4.13)$$

Nesta nova equação verifica-se a necessidade de se determinar o raio, R, o trabalho de formação para um núcleo crítico,  $W^*$ , e a viscosidade,  $\eta$ . É importante ressaltar que a nucleação ocorre a partir de núcleos estáveis ( $R \geq R^*$ ). Portanto, R assume valores de  $R^*$ .

Para determinar  $W^*$ , substituiu-se a equação (3.31) em (3.1), obtendo-se:

$$W = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_v + \frac{4\pi R^2 \sigma}{1 + \frac{2\delta}{R}} \quad (4.14)$$

Derivando-se a equação (4.14) em relação a R, tem-se:

$$\frac{\partial W}{\partial R} = -4\pi R^2 \Delta G_v + \frac{8\pi R \sigma_\infty}{1 + \frac{2\delta}{R}} + \frac{8\pi \sigma_\infty \delta}{\left(1 + \frac{2\delta}{R}\right)^2} \quad (4.15)$$

Considerando  $\frac{\partial W}{\partial R} = 0$  e tomando a raiz positiva, é possível determinar o raio crítico. Assim, tem-se:

$$R^* = \frac{1 - 4\Delta G_v \delta + 2\sigma_\infty + 2\sqrt{2\Delta G_v \delta \sigma_\infty + \sigma_\infty^2}}{2 \Delta G_v} \quad (4.16)$$

Substituindo a equação (4.16) em (4.14), tem-se a barreira termodinâmica,  $W^*$ :

$$W^* = -\frac{1}{6} \frac{\pi \left( -4\Delta G_v \delta + 2\sqrt{2\Delta G_v \delta \sigma_\infty + \sigma_\infty^2} \right)^3}{\Delta G_v^2} + \frac{\pi \left( -4\Delta G_v \delta + 2\sqrt{2\Delta G_v \delta \sigma_\infty + \sigma_\infty^2} \right)^2 \sigma_\infty}{\Delta G_v^2 \left( 1 + \frac{4\delta \Delta G_v}{-4\Delta G_v \delta + 2\sqrt{2\Delta G_v \delta \sigma_\infty + \sigma_\infty^2}} \right)} \quad (4.17)$$

Portanto, substituindo-se as equações (4.16) e (4.17) em (4.13), obtém-se  $I_{st}$  em função de  $\sigma$ ,  $\eta$ ,  $\Delta G_v$  e  $T$ . Em seguida, a dependência de  $\sigma(T)$  foi calculada.

- Equação de Rasmussen

Nesta etapa, procedimento análogo foi utilizado para obtenção de  $\sigma(T)$ , com a diferença de que a equação de desacoplamento utilizada foi aquela desenvolvida por Rasmussen, equação (3.33),

Dessa forma, o raio crítico (escolhendo-se a raiz positiva) e a barreira termodinâmica são expressos por:

$$R^* = \frac{1}{2} \frac{2\sigma_\infty + 2\sqrt{\sigma_\infty^2 - 2\Delta G_v \delta \sigma_\infty}}{\Delta G_v} \quad (4.18)$$

$$W^* = -\frac{1}{6} \frac{\pi \left( 2\sigma_\infty + 2\sqrt{\sigma_\infty^2 - 2\Delta G_v \delta \sigma_\infty} \right)^3}{\Delta G_v^2} + \frac{\pi \left( 2\sigma_\infty + 2\sqrt{\sigma_\infty^2 - 2\Delta G_v \delta \sigma_\infty} \right)^2 \sigma_\infty}{\Delta G_v^2 \left( 1 - \frac{2\delta \Delta G_v}{2\sigma_\infty + 2\sqrt{\sigma_\infty^2 - 2\Delta G_v \delta \sigma_\infty}} \right)}$$

$$(4.19)$$

Logo, substituindo-se as equações (4.18) e (4.19) em (3.18b), obteve-se  $I_{st}$  em função de  $\sigma$ ,  $\eta$ ,  $\Delta G_v$  e  $T$ . Posteriormente, estes dados experimentais foram utilizados para a obtenção de  $\sigma(T)$ .

#### 4.2.2. Barreira cinética para a nucleação descrita pelo período de indução

- Equação de Tolman

A equação (3.31) foi substituída em (3.27), resultando na seguinte expressão:

$$I_{nst} = \frac{16}{3} \frac{\sqrt{kT} \left( \frac{\sigma_\infty}{1 + \frac{2\delta}{R}} \right)^{\frac{3}{2}}}{\tau \lambda^6 \Delta G_v^2} \exp(-W^*/kT) \quad (4.20)$$

Assim, para se determinar  $W$ , seguiu-se o mesmo procedimento quando da obtenção da taxa de nucleação do item 4.2.1, resultando em expressões de  $R^*$  e  $W^*$  idênticas às equações (4.16) e (4.17), respectivamente. Logo, substituindo-as em (4.20), tem-se:

$$I_{nst} = \frac{16}{3} \frac{\sqrt{kT} \left( \frac{\sigma_\infty}{1 + \frac{2\delta}{\frac{1 - 4\Delta G_v \delta + 2\sigma_\infty + 2\sqrt{2\Delta G_v \delta \sigma_\infty + \sigma_\infty^2}}{\Delta G_v}}}} \right)^{\frac{3}{2}}}{\tau \lambda^6 \Delta G_v^2} \exp \left[ \frac{-\frac{1}{6} \pi \left( -4\Delta G_v \delta + 2\sqrt{2\Delta G_v \delta \sigma_\infty + \sigma_\infty^2} \right)^3}{\Delta G_v^2} + \frac{\pi \left( -4\Delta G_v \delta + 2\sigma_\infty + 2\sqrt{2\Delta G_v \delta \sigma_\infty + \sigma_\infty^2} \right)^2 \sigma_\infty}{\Delta G_v^2 \left( 1 + \frac{4\delta \Delta G_v}{-4\Delta G_v \delta + 2\sigma_\infty + 2\sqrt{2\Delta G_v \delta \sigma_\infty + \sigma_\infty^2}} \right)} \right] \frac{1}{kT} \quad (4.21)$$

Conhecendo-se os valores experimentais de taxa de nucleação, período de indução, energia livre e temperatura, obteve-se a dependência de  $\sigma(T)$  a partir destes dados experimentais.

- Equação de Rasmussen

Tendo-se substituído a equação (3.33) em (3.27), procedimento similar foi usado para obtenção de  $\sigma(T)$ . Assim sendo, as equações de  $R^*$  e  $W^*$  foram idênticas a (4.18) e (4.19), respectivamente.

Substituindo-se as equações (4.18) e (4.19) em (4.20), obtém-se:

$$I_{nst} = \frac{16}{3} \sqrt{kT} \left( \sigma_{\infty} \left( 1 - \frac{2\delta\Delta G_v}{2\sigma_{\infty} + 2\sqrt{\sigma_{\infty}^2 - 2\Delta G_v\sigma_{\infty}\delta}} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left( \frac{-\frac{1}{6} \pi (2\sigma_{\infty} + 2\sqrt{\sigma_{\infty}^2 - 2\Delta G_v\sigma_{\infty}\delta})^3}{\Delta G_v^2} + \frac{\pi (2\sigma_{\infty} + 2\sqrt{\sigma_{\infty}^2 - 2\Delta G_v\sigma_{\infty}\delta})^2}{\Delta G_v^2} \sigma_{\infty} \left( 1 - \frac{2\delta\Delta G_b}{2\sigma_{\infty} + 2\sqrt{\sigma_{\infty}^2 - 2\Delta G_v\sigma_{\infty}\delta}} \right)}{kT} \right) \Delta G_v^2 \lambda^6 \tau \quad (4.22)$$

Conhecendo-se os valores experimentais de taxa de nucleação, período de indução, energia livre e temperatura, a dependência de  $\sigma(T)$  foi calculada através das equações (4.21) e (4.22).

Vale ressaltar que, em todos os casos estudados, os valores de  $\sigma$  foram numericamente calculados através do software MAPLE.

### 4.3. Obtenção de $d\sigma/dT$ versus $\delta$

Para estimar os valores de  $\delta$  em que  $\sigma(T)$  é decrescente, gráficos de  $d\sigma/dT$  versus  $\delta$  para cada vidro foram plotados a partir das inclinações dos gráficos de  $\sigma$  versus  $T$ , para cada valor de  $\delta$ . Deve-se ressaltar que estas inclinações foram estimadas a partir de  $T \geq T_g$ ; pois, em temperaturas menores, a força motriz termodinâmica pode ser superestimada devido às tensões

elásticas resultantes da diferença entre as densidades do cristal e do vidro correspondentes.

#### 4.4. Trabalho de formação do núcleo, W

Para um estudo comparativo e análise da dependência do trabalho de formação de um núcleo com o tamanho R, as equações sugeridas por Tolman, Gibbs, Rasmussen, Vogelsberger e Jayaraman (equações 3.31 a 3.35) foram substituídas na equação (3.1), respectivamente, de forma a produzir as seguintes expressões para W:

$$W_{Tolman} = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_V + 4\pi R^2 \frac{\sigma_\infty}{1 + 2\delta/R} \quad (4.23)$$

$$W_{Gibbs} = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_V + 4\pi R^2 \sigma_\infty \exp\left(\frac{-2\delta}{R}\right) \quad (4.24)$$

$$W_{Rasmussen} = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_V + 4\pi R^2 \sigma_\infty \left(1 - \frac{\delta}{R}\right)^2 \quad (4.25)$$

$$W_{Vogelsberger} = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_V + 4\pi R^2 \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta}{R}\right) \quad (4.26)$$

$$W_{Jayaraman} = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_V + 4\pi R^2 \sigma_\infty \left(1 - \frac{\delta}{R}\right) \quad (4.27)$$

Assim, um gráfico destas novas equações foi formado, de modo a se analisar o comportamento das curvas para as várias equações dadas.

As equações (3.31) a (3.35) também foram utilizadas para formar um gráfico de  $\sigma$  versus  $R$ , de modo a permitir uma análise sobre a variação da energia de superfície em função do raio de curvatura  $R$ .



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Trabalhos anteriores mostram que a tensão de superfície decresce quando o raio de uma gotícula diminui [58, 59]. Este efeito pode ser verificado ao se analisarem as diferentes equações apresentadas por Tolman, Gibbs, Rasmussen, Vogelsberger e Jayaraman (equações 3.31 - 3.35), conforme mostra o gráfico da Figura 5.1, onde se observa um decréscimo da energia de superfície à medida que o raio diminui de tamanho. Tal dependência de  $\sigma(R)$  leva em consideração as idéias introduzidas por Gibbs para energia de superfície, as quais estabelecem a existência de duas fases em equilíbrio e uma superfície divisora [58, 60, 61] e de outras duas considerações:  $\delta$  muito menor que o raio da superfície divisora e  $\delta = \delta_\infty$  [57].

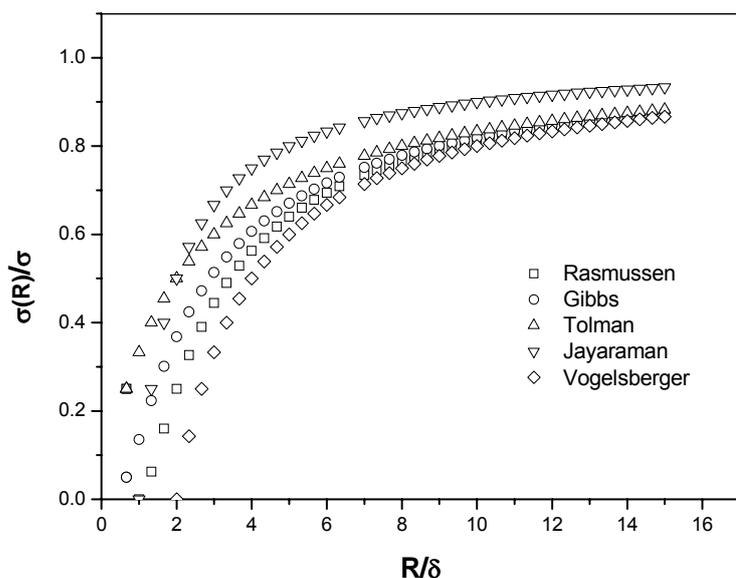


Figura 5.1. Energia superficial em função do raio  $R$ , considerando  $\delta = 3 \times 10^{-10}$  m.

Pela análise da Figura 5.1, constata-se que as diferenças entre as equações de desacoplamento citadas acima são pequenas, o que não invalida o fato desta dependência resultar em variações quantitativas no trabalho de formação do núcleo crítico [5, 53]. Desta forma, com o decréscimo da tensão de superfície com o raio, é possível prever uma diminuição em  $W^*$  [62] e um

conseqüente aumento na taxa de nucleação. Neste sentido, é importante verificar qual o comportamento de  $W$  com o raio do núcleo, usando as diferentes equações de dependência da curvatura, conforme apresentado na Figura 5.2. Assim, utilizando-se valores típicos para a energia de superfície,  $\sigma$ ,  $\Delta G_v$  e  $\delta$  ( $0,262 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  e  $4,07 \times 10^8 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$  e  $2,35 \times 10^{-10} \text{ m}$ , respectivamente [5]), foi possível obterem-se as curvas de  $W(R)$ , apresentadas na Figura 5.2.

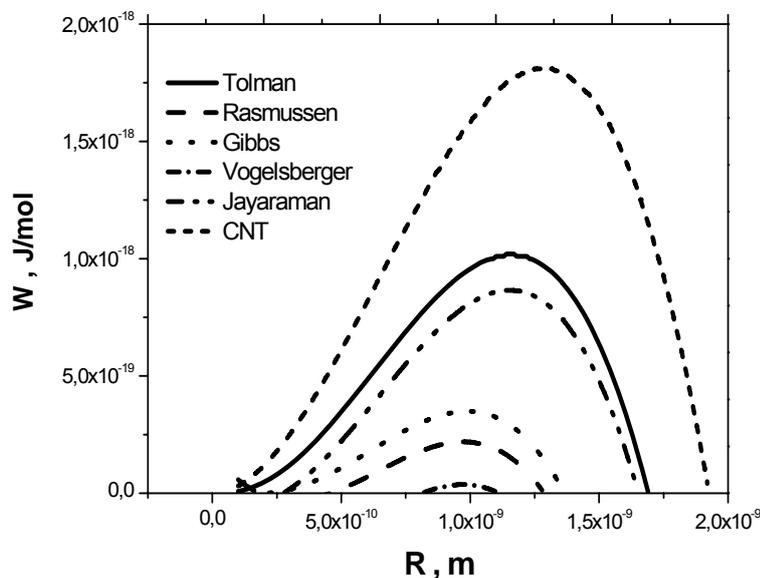


Figura 5.2. Trabalho de formação do aglomerado,  $W$ , em função do tamanho,  $R$ .

Examinando a Figura 5.2 verifica-se que as mudanças quantitativas no trabalho de formação dos aglomerados,  $W$ , com o tamanho são bastante expressivas para as diversas equações apresentadas: Tolman, Gibbs, Rasmussen, Vogelsberger, Jayaraman, indicando sua forte dependência com  $\sigma(R)$  [6].

Além da dependência com a curvatura, a dependência da densidade do cristal com o tamanho,  $\rho(R)$ , também deve ser levada em consideração para a determinação correta do trabalho de formação de núcleos críticos,  $W^*$  [53]. No entanto, no presente trabalho,  $\rho(R)$  será considerado como constante; uma vez

que cálculos realizados por Fokin e Zanotto [5] para um vidro modelo indicaram que  $W^*$  é fracamente afetado pela suposição de  $\rho(R)$ .

Outro aspecto a ser considerado é a provável variação da densidade do cristal com a temperatura. No entanto, cálculos também realizados por Fokin e Zanotto [5] para um vidro de  $LS_2$  indicaram que a dependência de  $\rho(T)$  é muito fraca e, portanto, não afeta os cálculos de  $\sigma(T)$ .

Levando-se em conta que  $\delta$  corresponde à largura da região interfacial entre duas fases coexistentes, pode-se estimar que  $\delta$  possua valores da mesma ordem da distância de salto,  $\lambda$ ; mas muito menores do que o diâmetro molecular [55]. Deste modo, diferentes valores do parâmetro de Tolman foram utilizados para os cálculos de  $\sigma(R, T)$ ; sendo tais valores múltiplos de  $\lambda$ . No entanto, de acordo com Fokin e Zanotto [5] os erros experimentais na nucleação ficaram em torno de 20%, desta forma, os resultados apresentados nas figuras a seguir foram estimados para valores com erros de 1 a 2%.

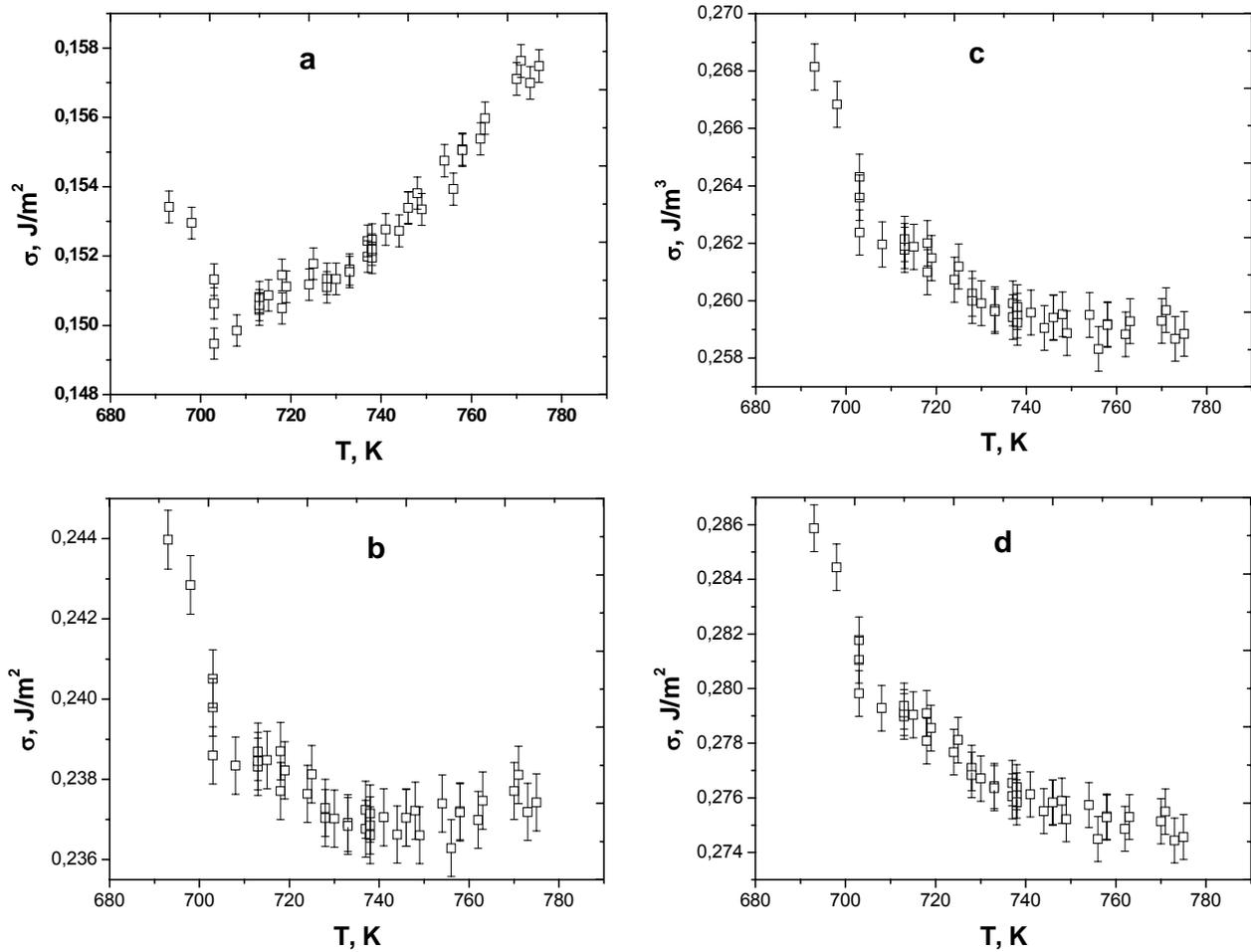


Figura 5.3. Energia de superfície versus temperatura para o vidro LS<sub>2</sub> calculada a partir das equações (2.9) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,33 \times 10^{-10}$  m (b);  $3 \times 10^{-10}$  m (c) e  $3,5 \times 10^{-10}$  m (d).

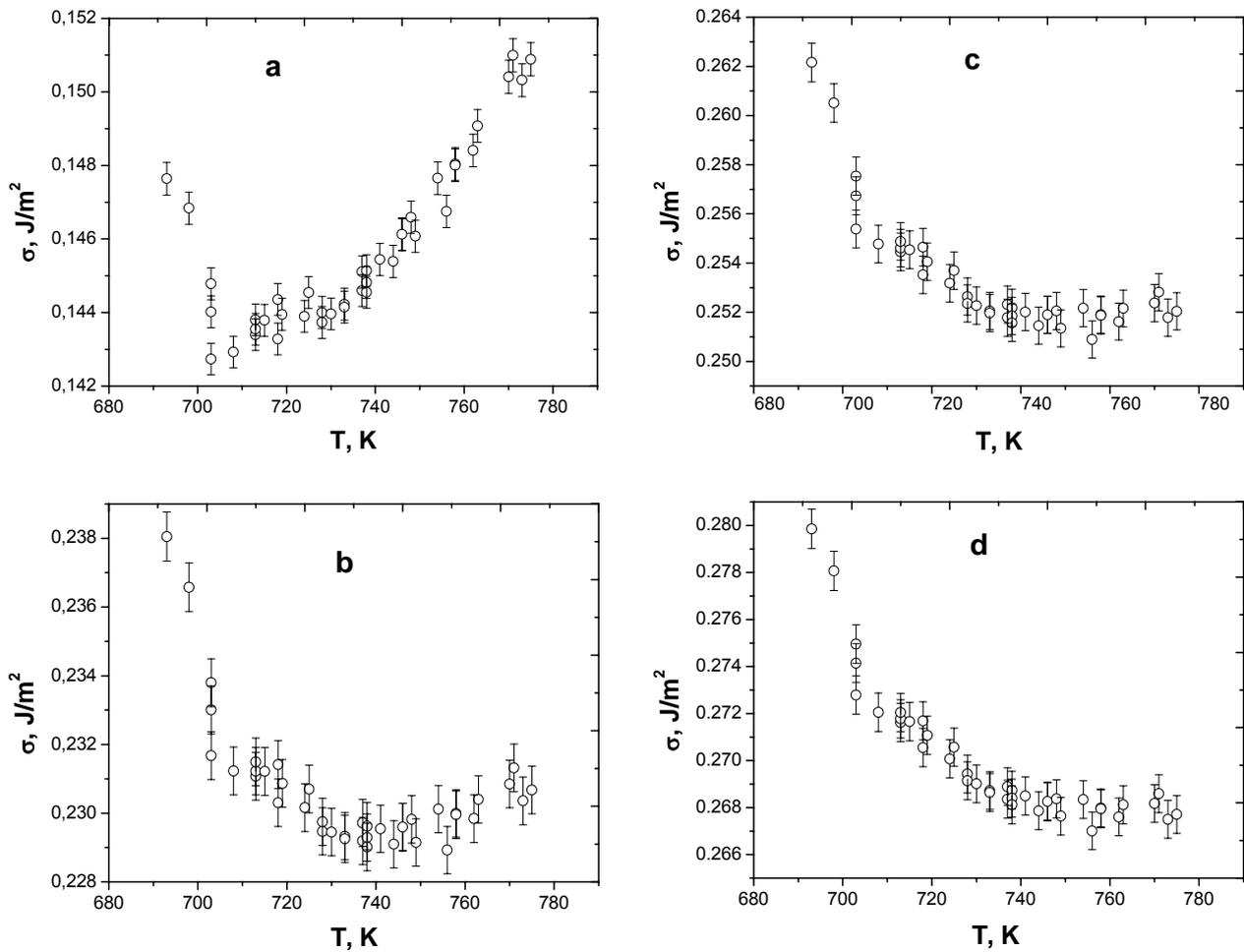


Figura 5.4. Energia de superfície versus temperatura para o vidro LS<sub>2</sub> calculada a partir das equações (3.27) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,33 \times 10^{-10}$  m (b);  $3 \times 10^{-10}$  m (c) e  $3,5 \times 10^{-10}$  m (d).

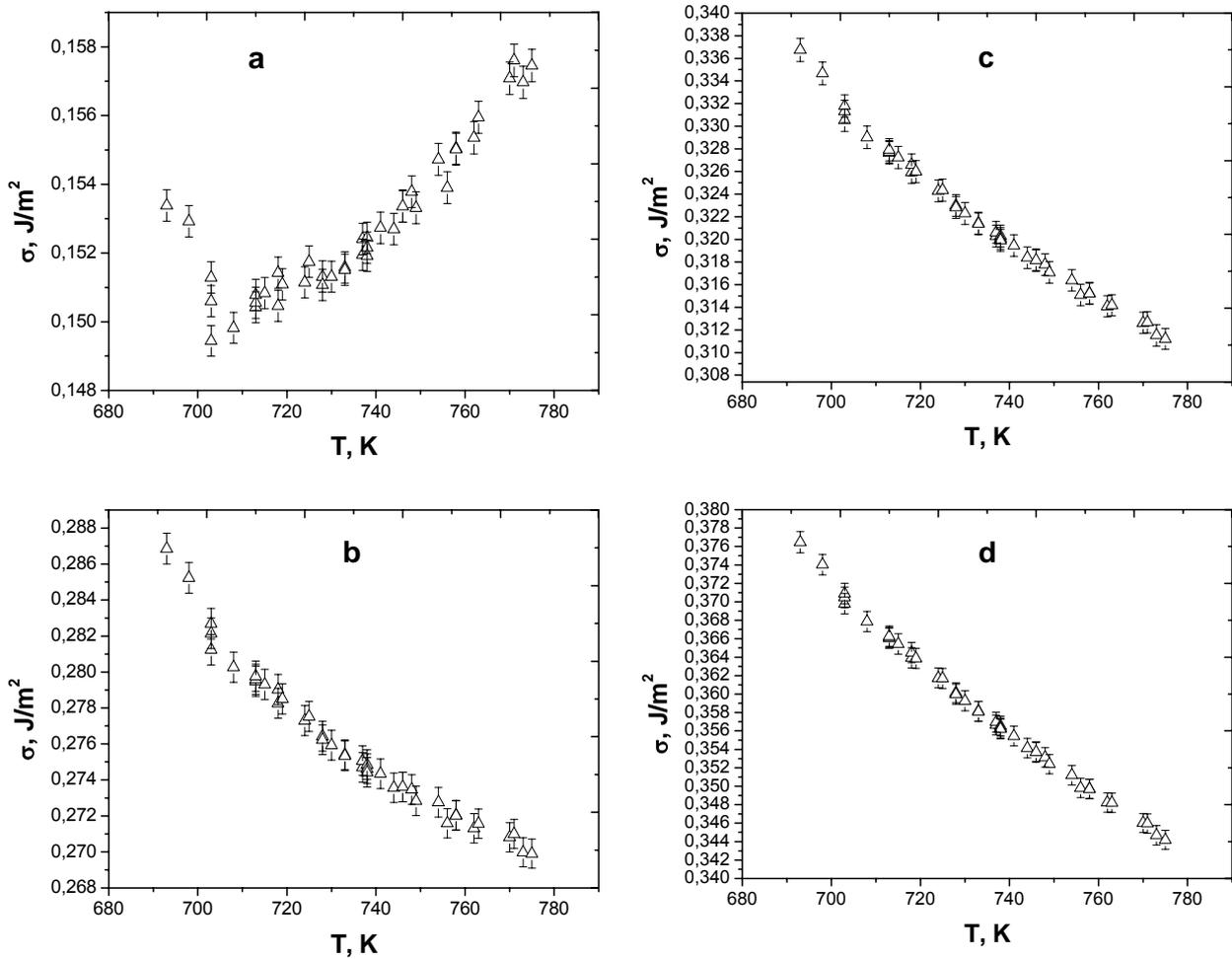


Figura 5.5. Energia de superfície versus temperatura para o vidro LS<sub>2</sub> calculada a partir das equações (2.9) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,33 \times 10^{-10}$  m (b);  $3 \times 10^{-10}$  m (c) e  $3,5 \times 10^{-10}$  m (d).

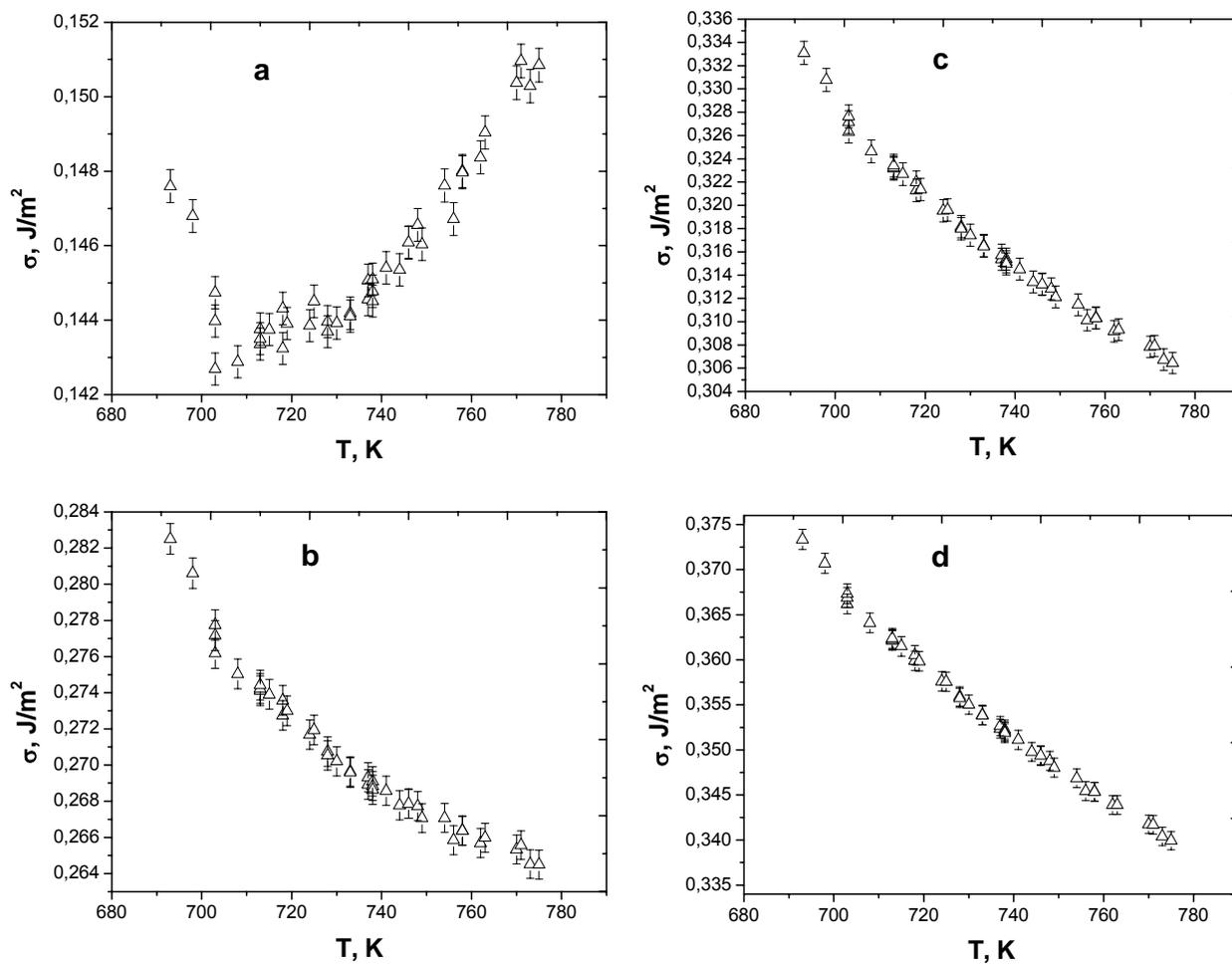


Figura 5.6. Energia de superfície versus temperatura para o vidro LS<sub>2</sub> calculada a partir das equações (3.27) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,33 \times 10^{-10}$  m (b);  $3 \times 10^{-10}$  m (c) e  $3,5 \times 10^{-10}$  m (d).

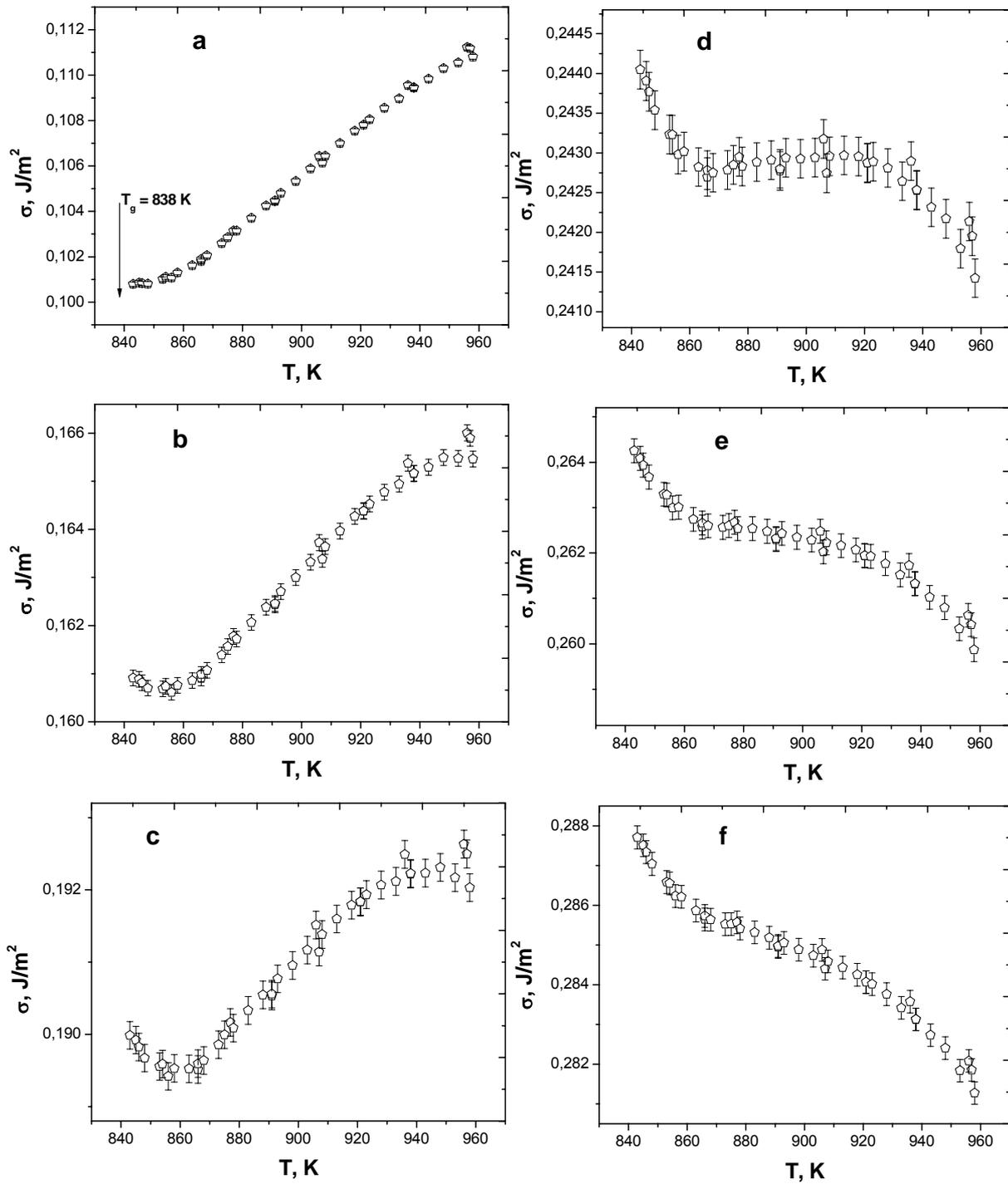


Figura 5.7. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $\text{NC}_2\text{S}_3$  calculada a partir das equações (2.9) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,95 \times 10^{-10} \text{ m}$  (b);  $4,5 \times 10^{-10} \text{ m}$  (c);  $7,5 \times 10^{-10} \text{ m}$  (d);  $8,65 \times 10^{-10} \text{ m}$  (e);  $10 \times 10^{-10} \text{ m}$  (f).

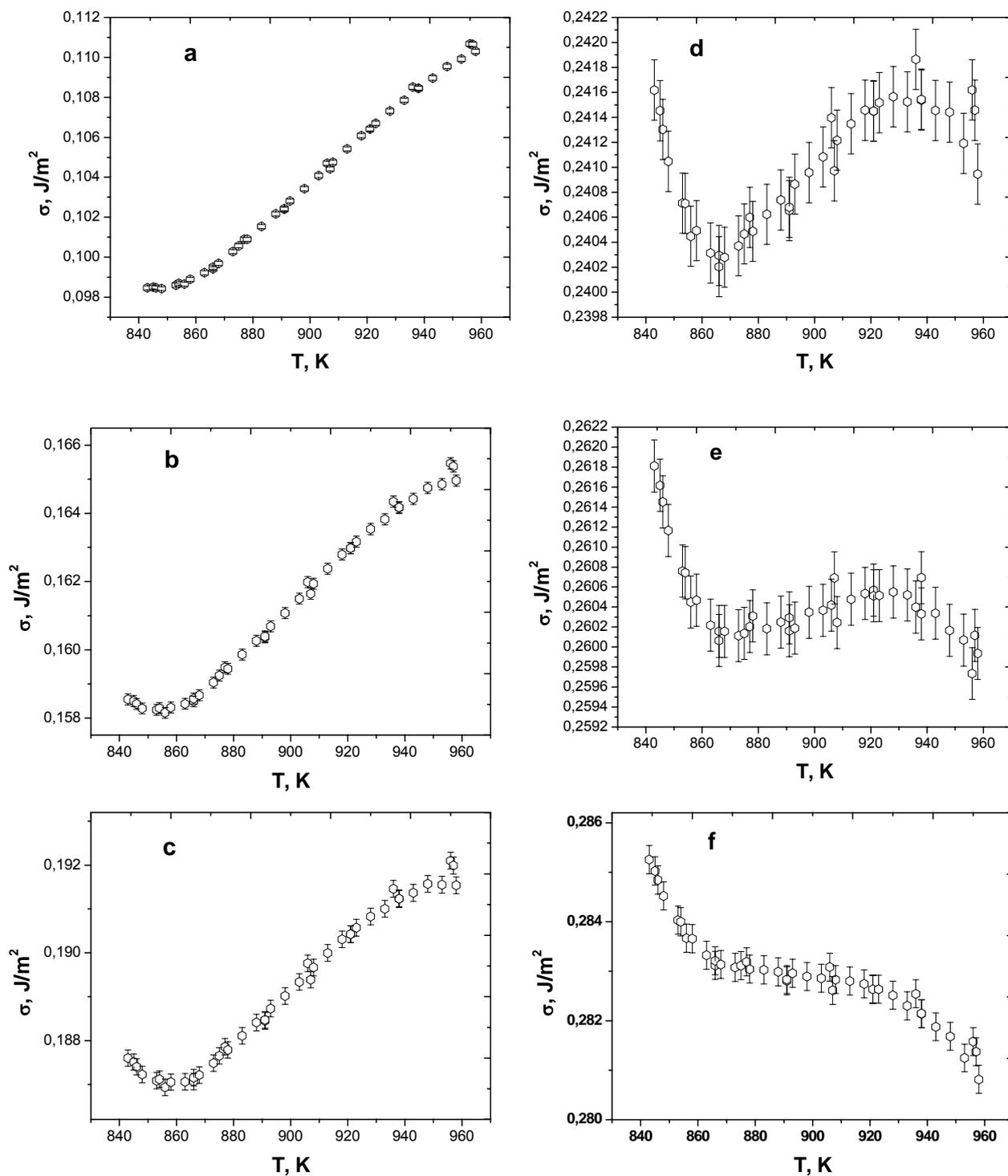


Figura 5.8. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $\text{NC}_2\text{S}_3$  calculada a partir das equações (3.27) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,95 \times 10^{-10}$  m (b);  $4,5 \times 10^{-10}$  m (c);  $7,5 \times 10^{-10}$  m (d);  $8,65 \times 10^{-10}$  m (e);  $10 \times 10^{-10}$  m (f).

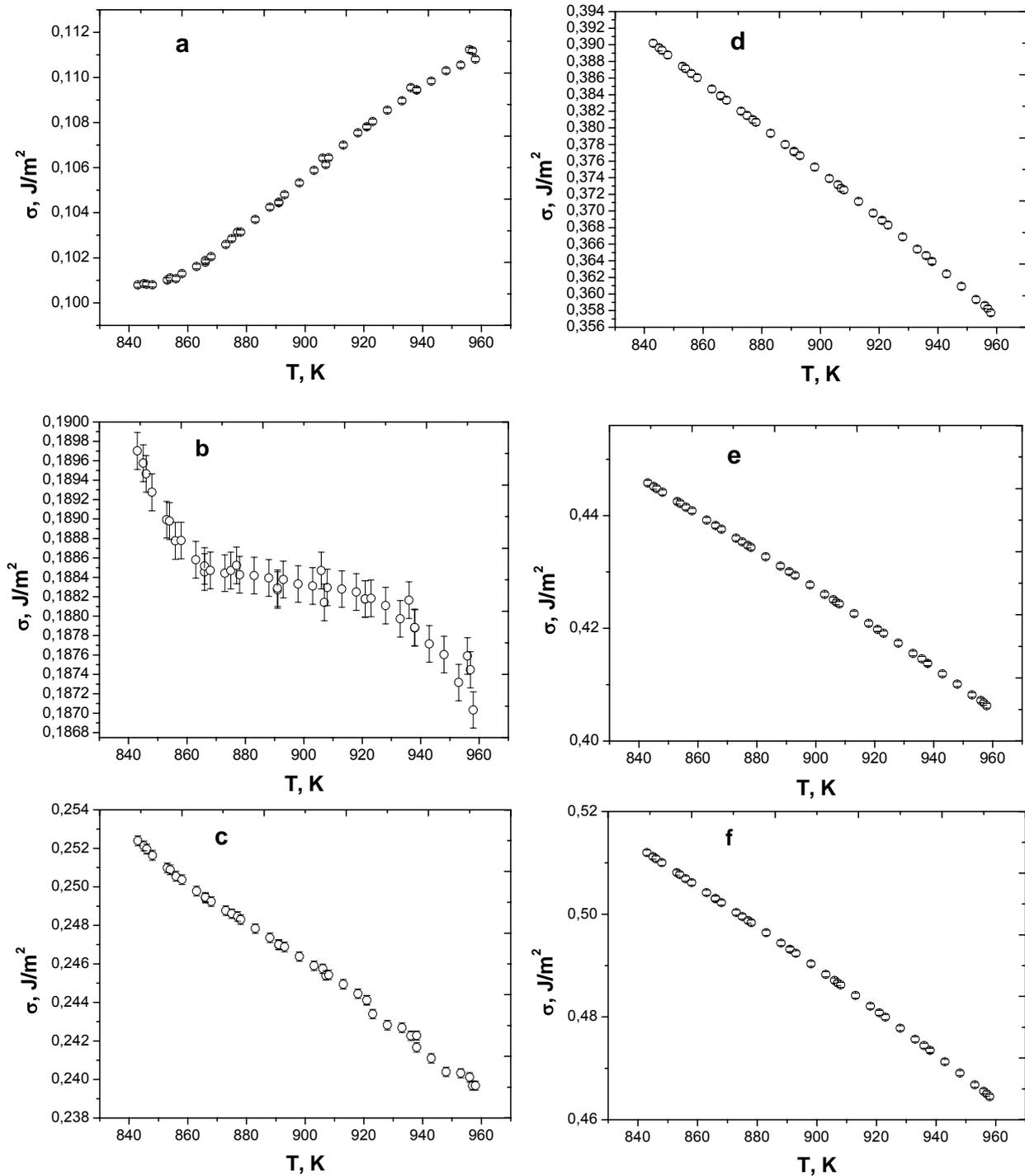


Figura 5.9. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $\text{NC}_2\text{S}_3$  calculada a partir das equações (2.9) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,95 \times 10^{-10} \text{ m}$  (b);  $4,5 \times 10^{-10} \text{ m}$  (c);  $7,5 \times 10^{-10} \text{ m}$  (d);  $8,65$  e  $10 \times 10^{-10} \text{ m}$  (f).

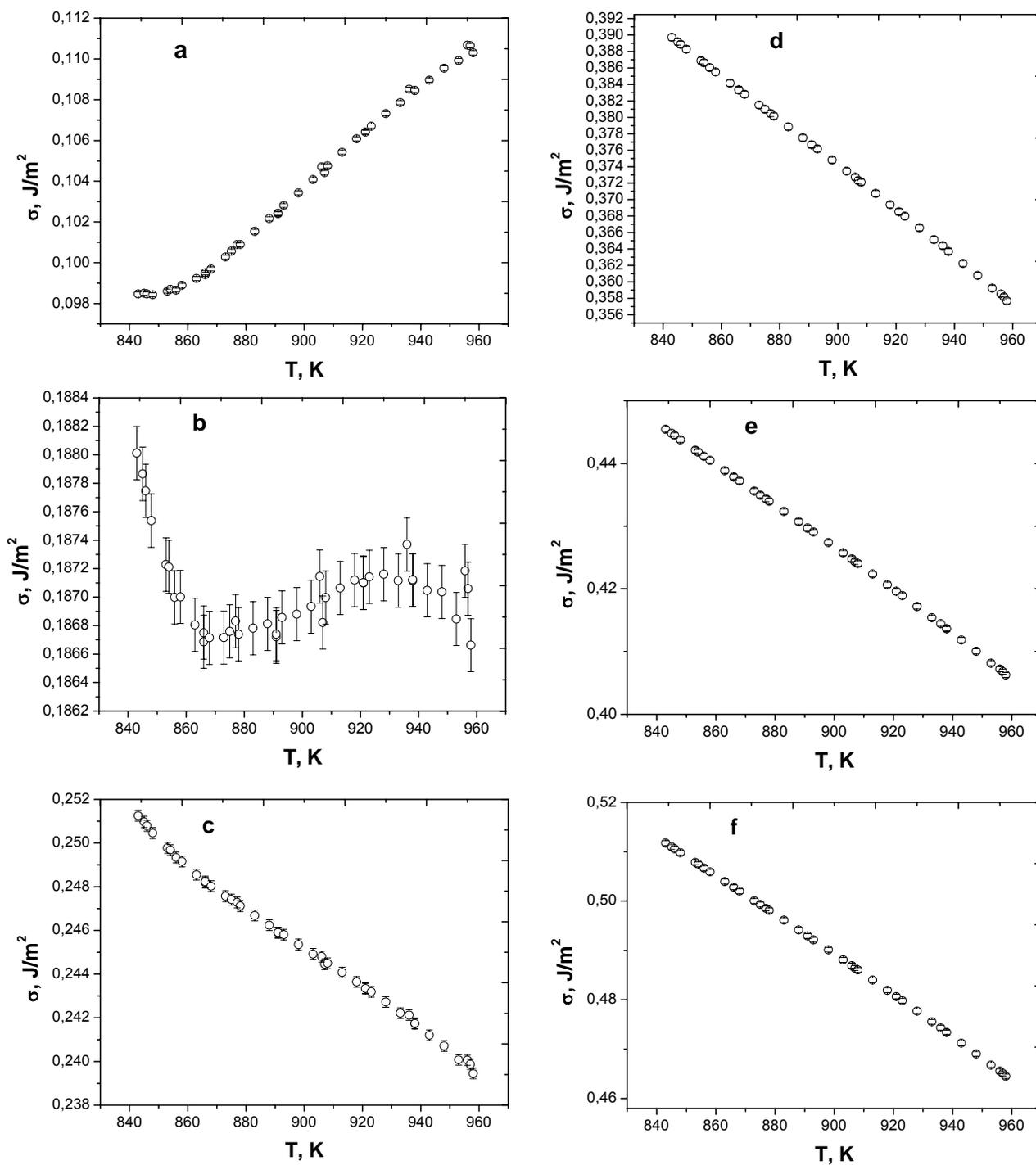


Figura 5.10. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $\text{NC}_2\text{S}_3$  calculada a partir das equações (3.27) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2,95 \times 10^{-10}$  m (b);  $4,5 \times 10^{-10}$  m (c);  $7,5 \times 10^{-10}$  m (d);  $8,65$  e  $10 \times 10^{-10}$  m (f).

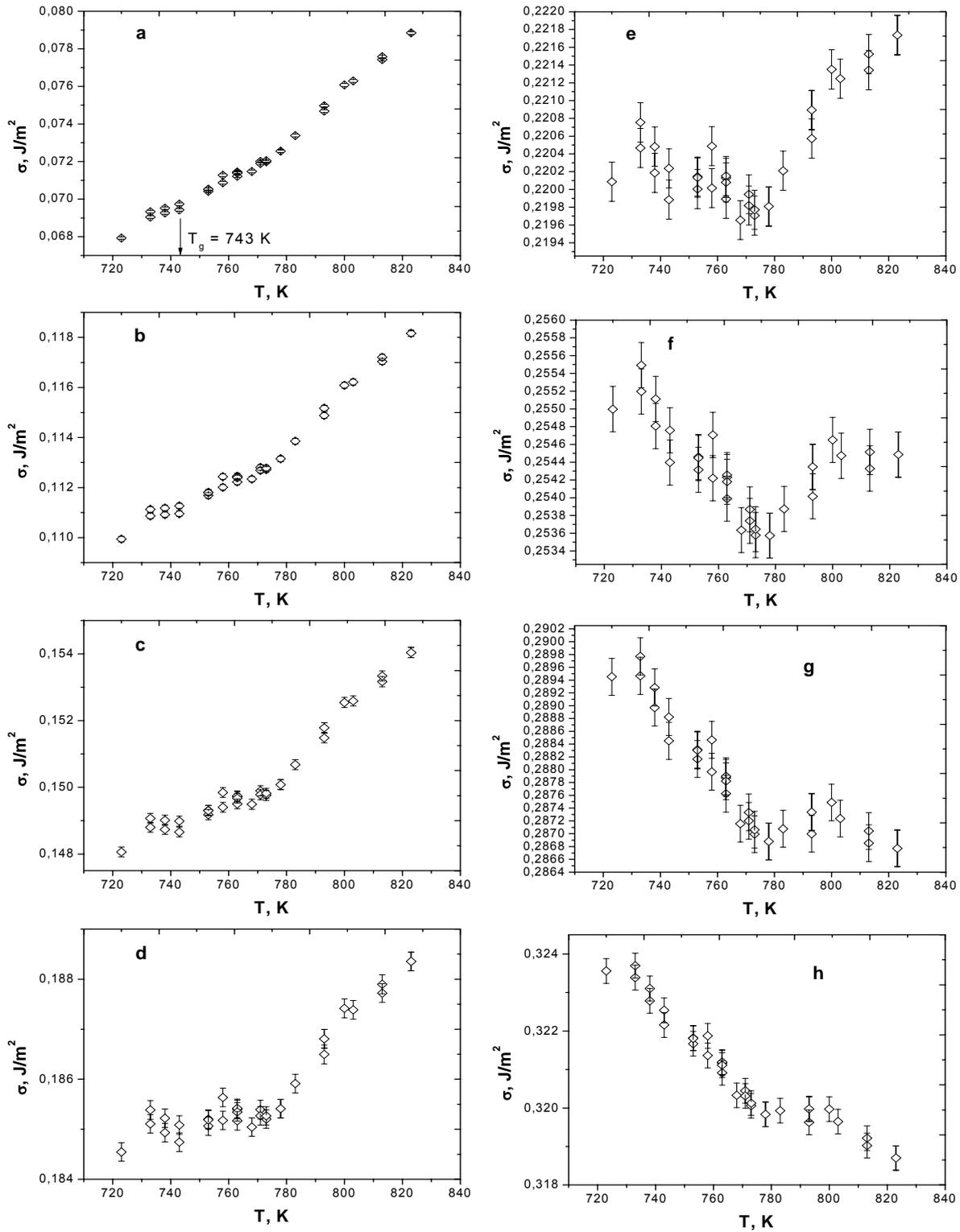


Figura 5.11. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $\text{N}_2\text{CS}_3$  calculada a partir das equações (2.9) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $3 \times 10^{-10} \text{ m}$  (b);  $6 \times 10^{-10} \text{ m}$  (c);  $9 \times 10^{-10} \text{ m}$  (d);  $12 \times 10^{-10} \text{ m}$  (e);  $15 \times 10^{-10} \text{ m}$  (f);  $18 \times 10^{-10} \text{ m}$  (g) e  $21 \times 10^{-10} \text{ m}$  (h).

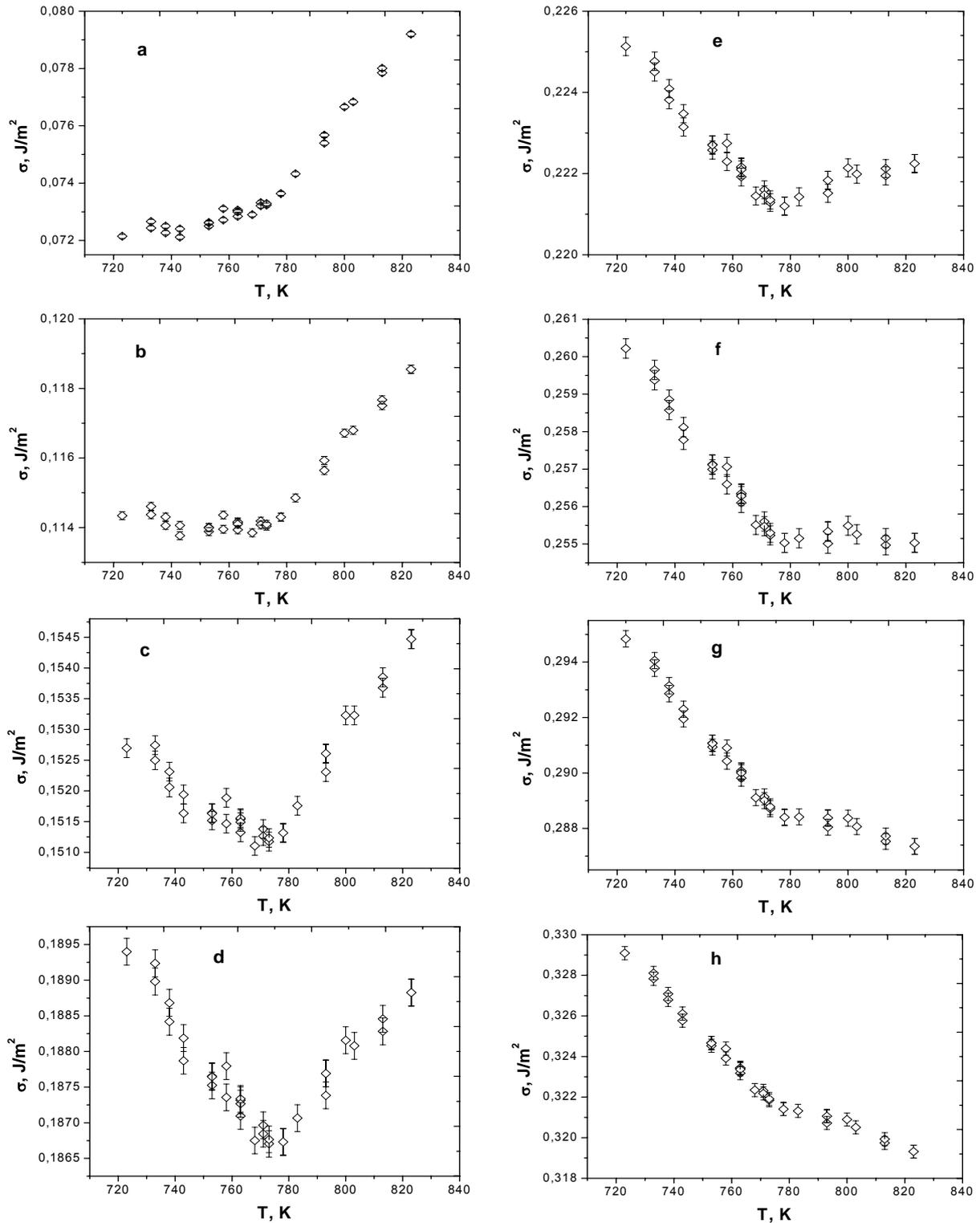


Figura 5.12. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $\text{N}_2\text{CS}_3$  calculada a partir das equações (3.27) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $3 \times 10^{-10}$  m (b);  $6 \times 10^{-10}$  m (c);  $9 \times 10^{-10}$  m (d);  $12 \times 10^{-10}$  m (e);  $15 \times 10^{-10}$  m (f);  $18 \times 10^{-10}$  m (g) e  $21 \times 10^{-10}$  m (h).

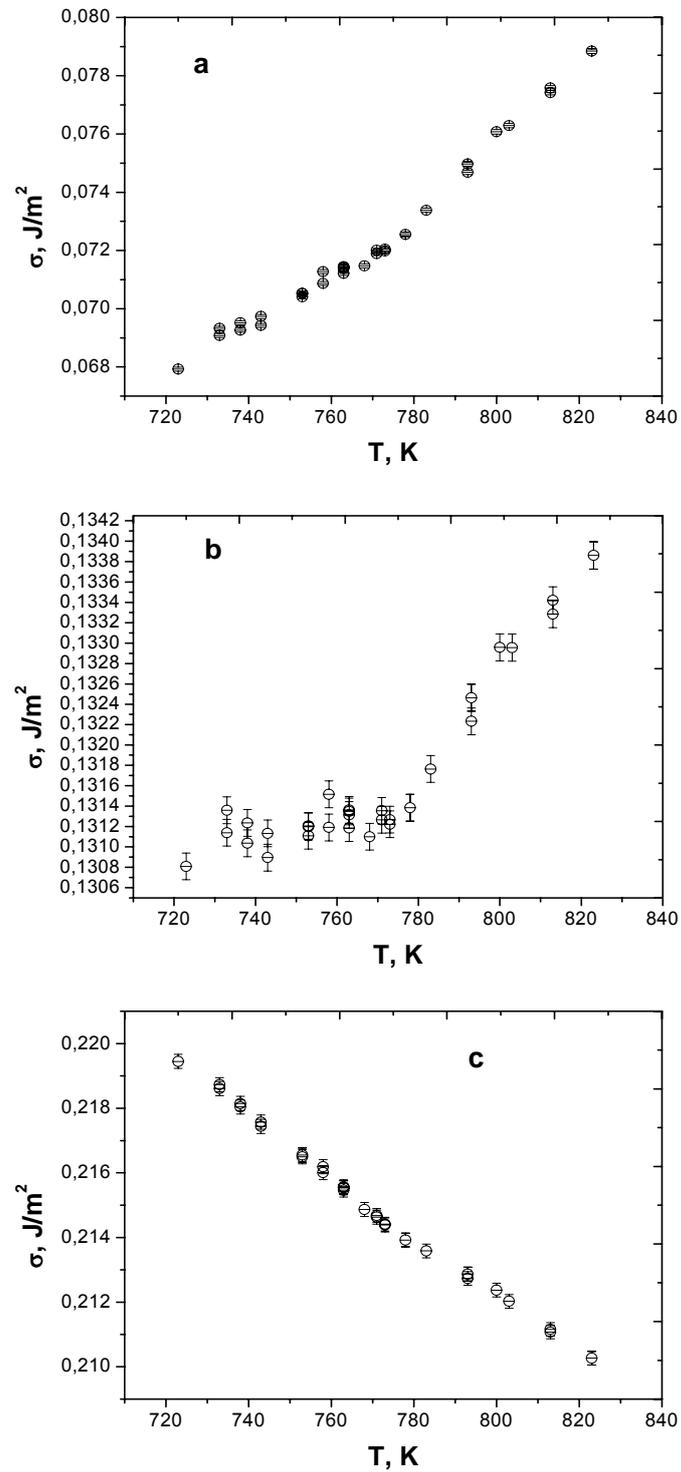


Figura 5.13. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $N_2CS_3$  calculada a partir das equações (2.9) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $3 \times 10^{-10}$  m (b);  $6 \times 10^{-10}$  m (c).

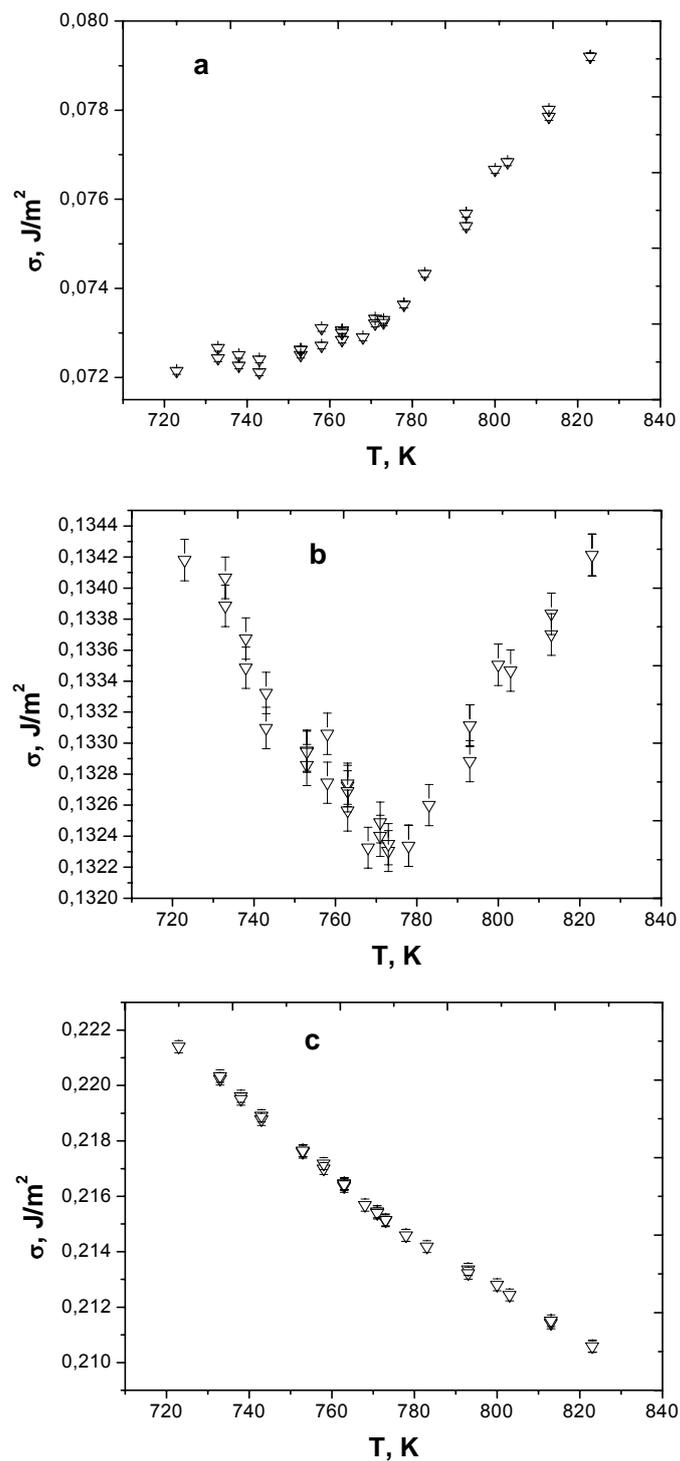


Figura 5.14. Energia de superfície versus temperatura para o vidro  $N_2CS_3$  calculada a partir das equações (3.27) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $3 \times 10^{-10}$  m (b);  $6 \times 10^{-10}$  m (c).

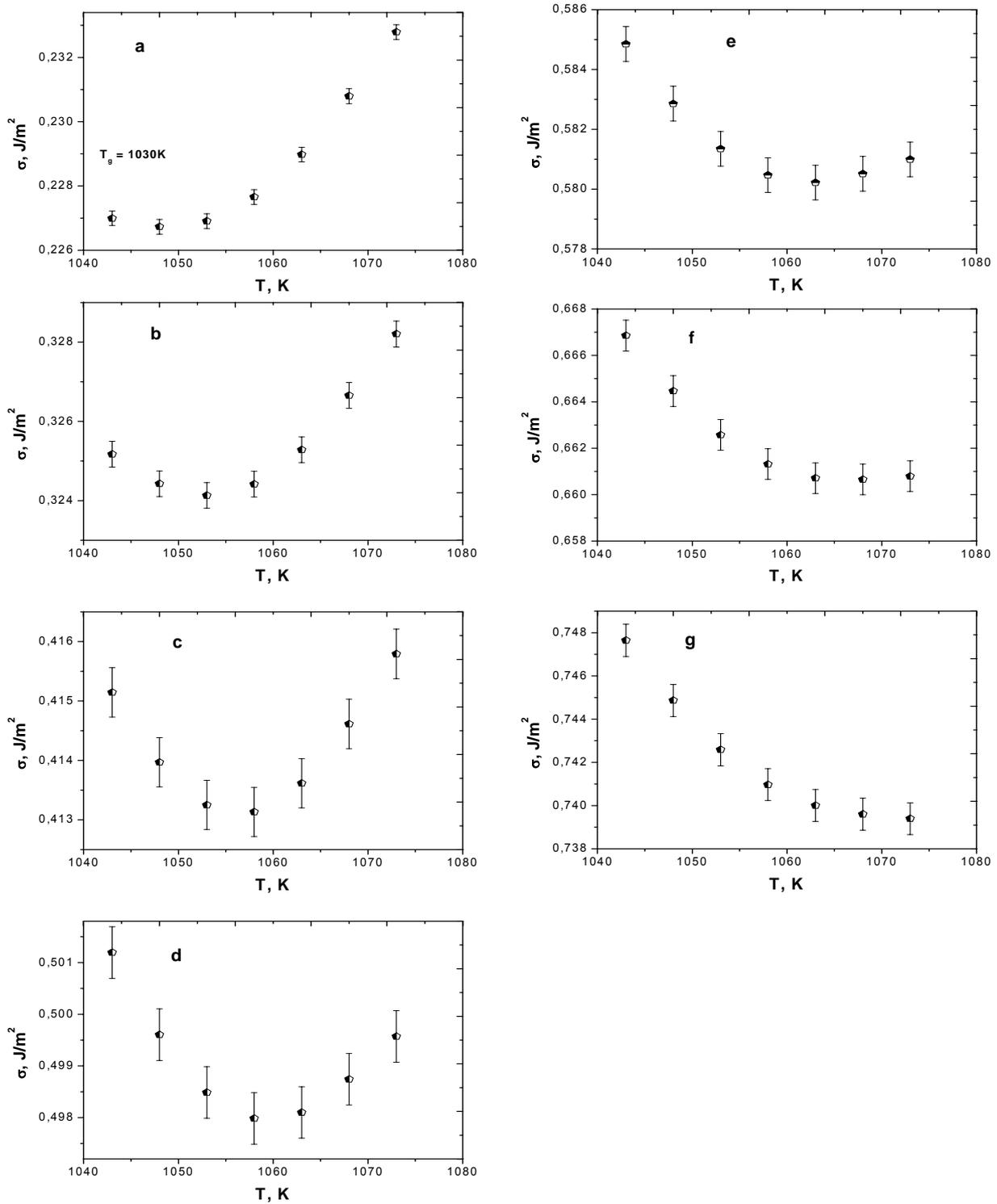


Figura 5.15. Energia de superfície versus temperatura para o vidro CS calculada a partir das equações (2.9) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2 \times 10^{-10}$  m (b);  $4 \times 10^{-10}$  m (c);  $6 \times 10^{-10}$  m (d);  $8 \times 10^{-10}$  m (e);  $10 \times 10^{-10}$  m (f);  $12 \times 10^{-10}$  m (g).

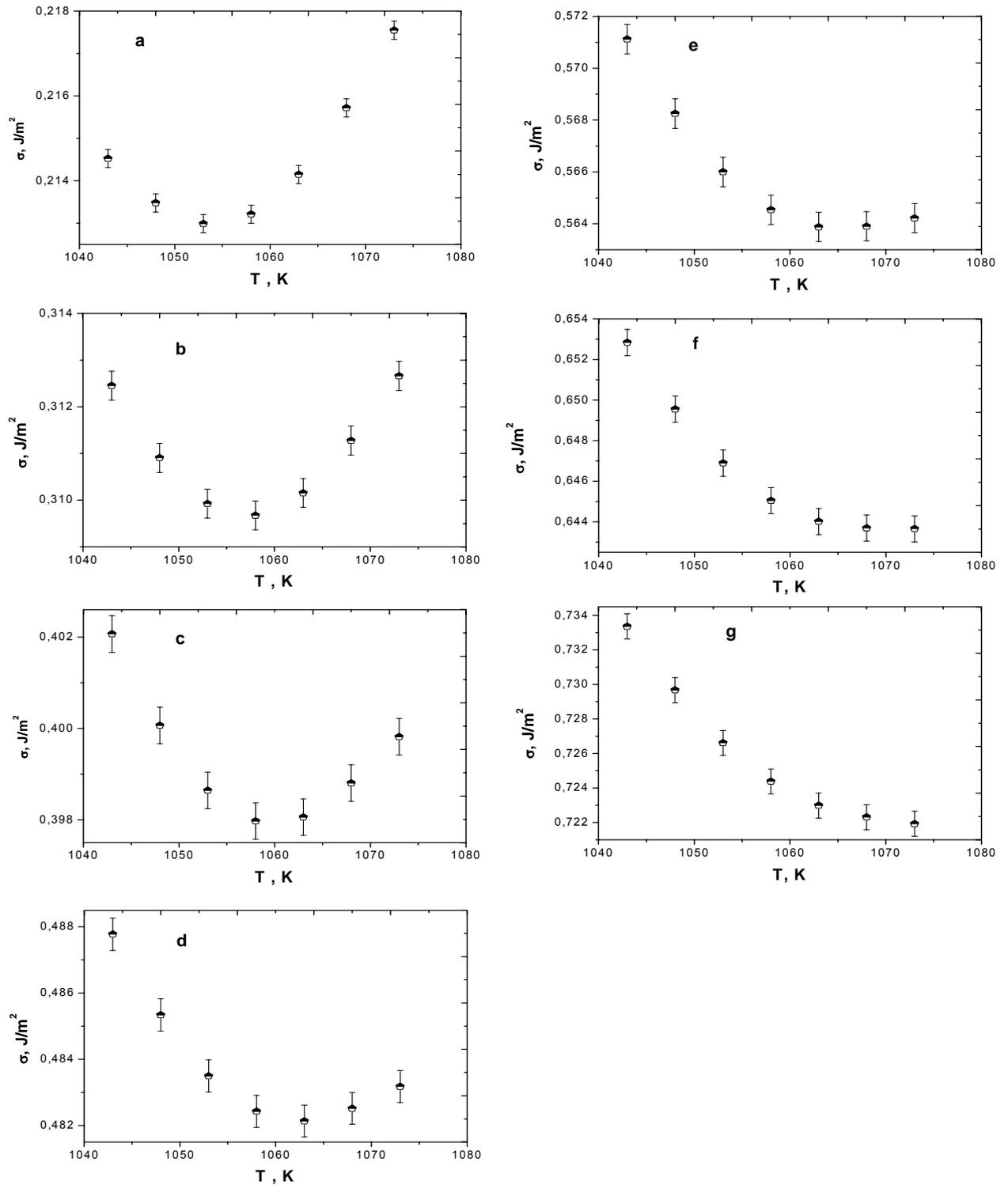


Figura 5.16. Energia de superfície versus temperatura para o vidro CS calculada a partir das equações (3.27) e (3.31) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2 \times 10^{-10}$  m (b);  $4 \times 10^{-10}$  m (c);  $6 \times 10^{-10}$  m (d);  $8 \times 10^{-10}$  m (e);  $10 \times 10^{-10}$  m (f);  $12 \times 10^{-10}$  m (g).

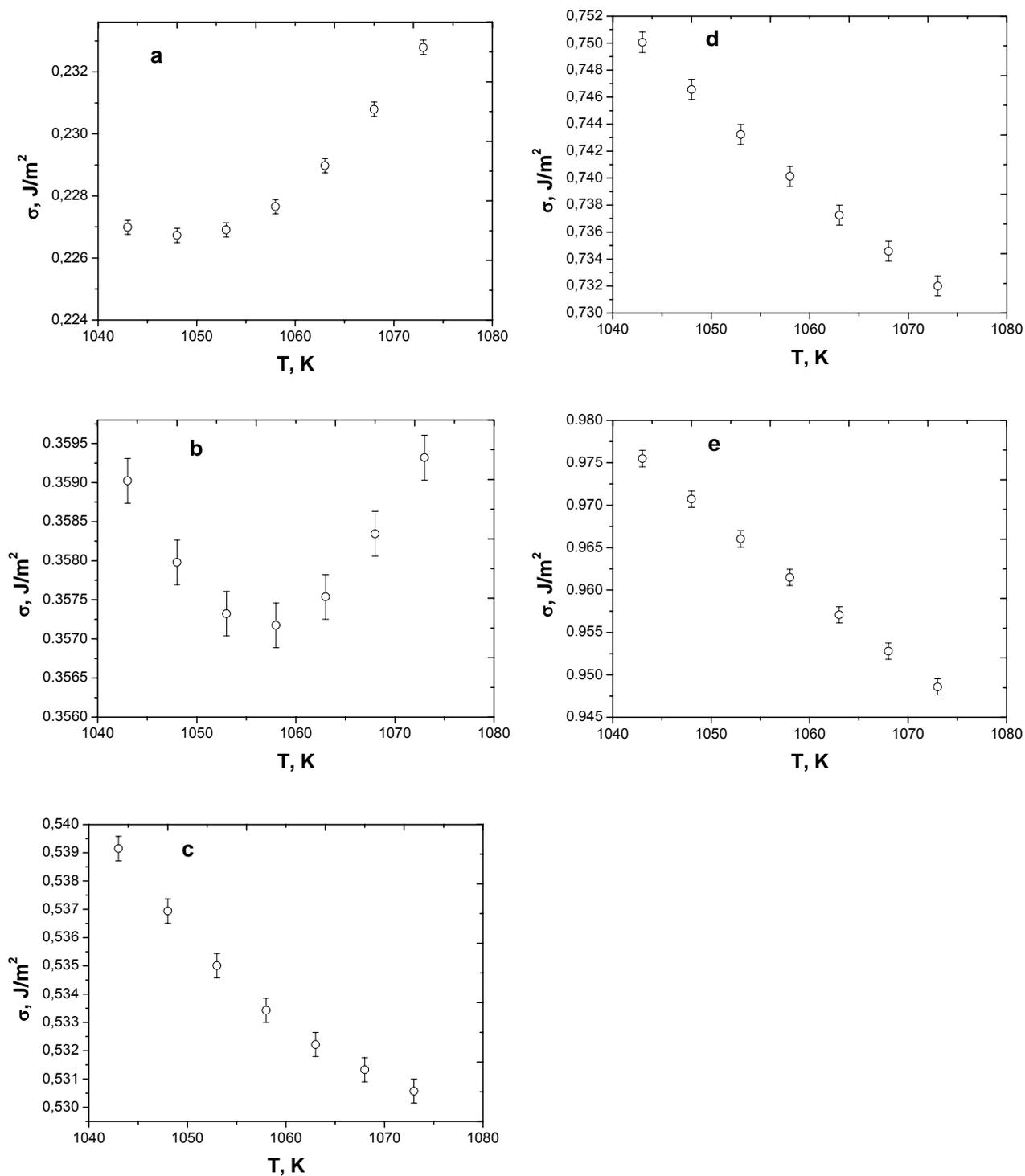


Figura 5.17. Energia de superfície versus temperatura para o vidro CS calculada a partir das equações (2.9) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2 \times 10^{-10}$  m (b);  $4 \times 10^{-10}$  m (c);  $6 \times 10^{-10}$  m (d) e  $8 \times 10^{-10}$  m (e).

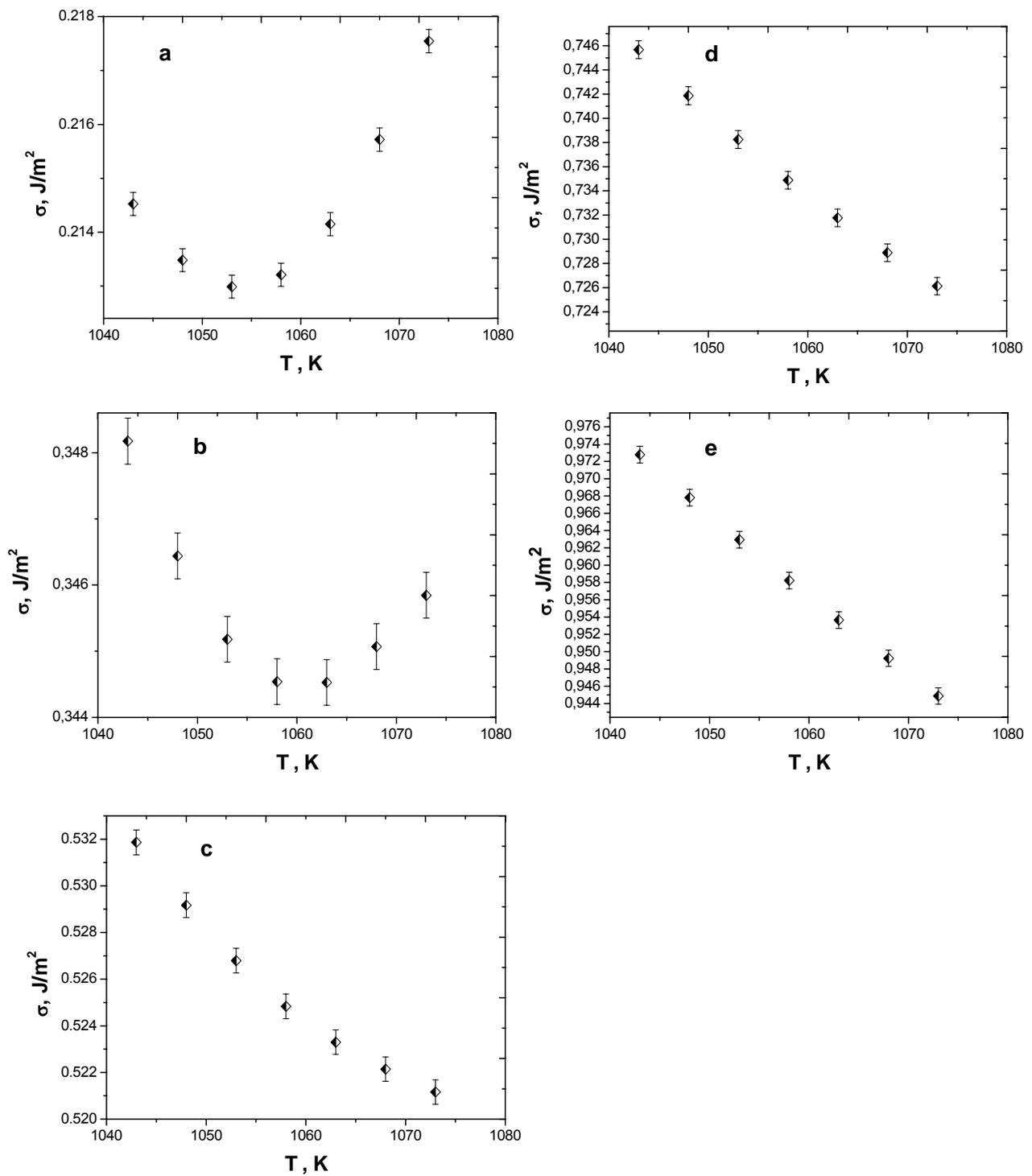


Figura 5.18. Energia de superfície versus temperatura para o vidro CS calculada a partir das equações (3.27) e (3.33) para diferentes parâmetros de Tolman  $\delta$ : 0 (a);  $2 \times 10^{-10}$  m (b);  $4 \times 10^{-10}$  m (c);  $6 \times 10^{-10}$  m (d) e  $8 \times 10^{-10}$  m (e).

Verifica-se pelas figuras 5.3 a 5.18 uma forte influência do parâmetro de Tolman,  $\delta$ , no comportamento dos gráficos da tensão de superfície,  $\sigma$ , em função da temperatura. Em todos os gráficos, percebe-se que para  $\delta=0$ , a curva de  $\sigma(T)$  é ascendente, indicando um aumento de  $\sigma$  com a temperatura a partir da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e uma energia de superfície independente da curvatura [5]. Neste caso, tem-se  $d\sigma/dT > 0$ . Percebe-se também que para a barreira termodinâmica expressa pela viscosidade (ou pelo tempo de indução), as equações de Tolman e Rasmussen produzem os mesmos resultados. De fato, para  $\delta=0$  tem-se  $W^*$  obtido de forma clássica, sem a dependência dos efeitos de curvatura das equações de Tolman e de Rasmussen. Para melhor visualizar o efeito das equações de desacoplamento, os gráficos das figuras 5.19 a 5.22 foram plotados e apresentam uma comparação das energias de superfície em função de  $T$  para todos os sistemas trabalhados onde  $\delta=0$ .

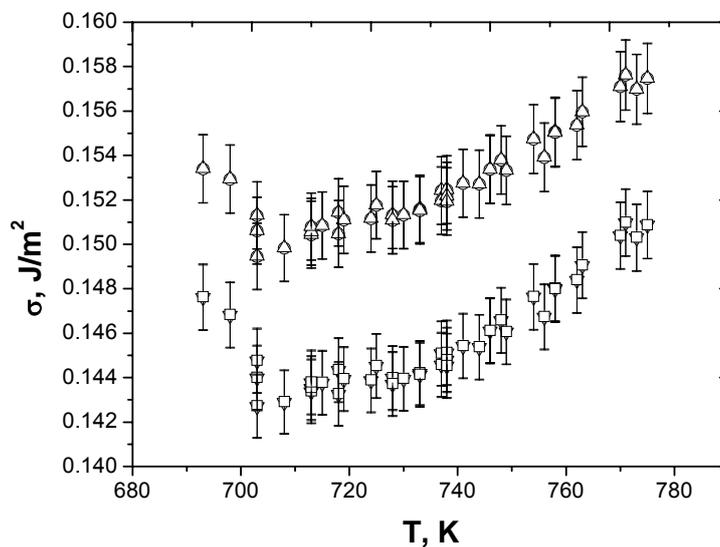


Figura 5.19. Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro  $LS_2$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\Delta$ ); (2.9) e (3.33) ( $\circ$ ); (3.27) e (3.31) ( $\square$ ); (3.27) e (3.33) ( $\nabla$ ), para  $\delta=0$ .

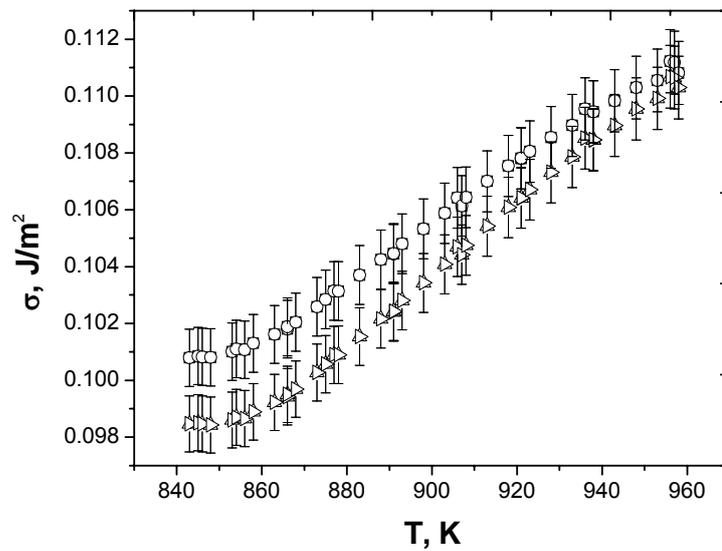


Figura 5.20. Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro  $\text{NC}_2\text{S}_3$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\square$ ); (2.9) e (3.33) ( $\circ$ ); (3.27) e (3.31) ( $\triangle$ ); (3.27) e (3.33) ( $\triangleright$ ), para  $\delta=0$ .

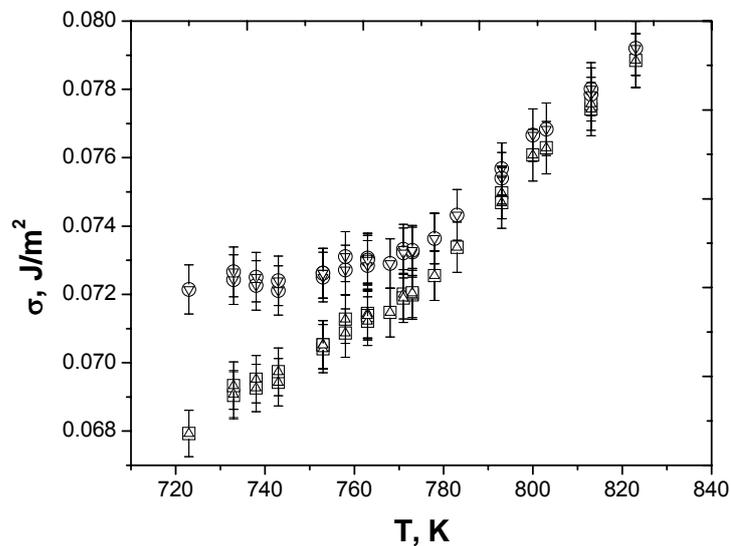


Figura 5.21. Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro  $\text{N}_2\text{CS}_3$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\square$ ); (2.9) e (3.33) ( $\triangle$ ); (3.27) e (3.31) ( $\circ$ ) e (3.27) e (3.33) ( $\nabla$ ), para  $\delta=0$ .

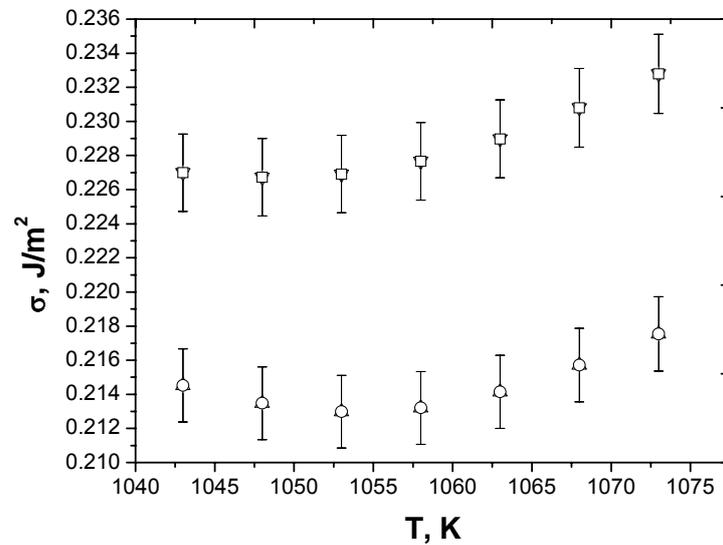


Figura 5.22. Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro  $\text{CaO.SiO}_2$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\nabla$ ); (2.9) e (3.33) ( $\square$ ); (3.27) e (3.31) ( $\Delta$ ) e (3.27) e (3.33) ( $\circ$ ), para  $\delta=0$ .

No entanto, à medida que os valores de  $\delta$  se tornam mais elevados,  $\sigma$  tende a decrescer com o aumento da temperatura, fazendo com que  $d\sigma/dT$  diminua progressivamente. Todavia, em temperaturas abaixo de  $T_g$  a energia de superfície varia levemente para o vidro  $\text{NC}_2\text{S}_3$  e se reduz a um valor mínimo para o vidro  $\text{LS}_2$  [5]. É provável que isto ocorra devido à existência de tensões elásticas [27], as quais podem levar a um decréscimo significativo da força motriz termodinâmica para a cristalização ( $\Delta G_v$ ) [63] e um conseqüente aumento da barreira termodinâmica, fazendo com que a taxa de nucleação diminua. Portanto, a concepção de que as equações de Stokes-Einstein e Eyring, usadas para fluxo viscoso, possam falhar em uma determinada temperatura  $T_d \cong 1,2T_g$  [64] deve ser considerada.

Este comportamento decrescente de  $\sigma$  com a temperatura na faixa de temperatura onde a cristalização ocorre está simultaneamente relacionado com a diminuição do raio do núcleo [23]. Desta forma, o decréscimo da energia de

superfície com a temperatura, mostrado nas figuras 5.3 a 5.18, confirmam as predições teóricas da TCN.

Os resultados também mostram que, para quaisquer valores não nulos de  $\delta$ , os valores da energia de superfície (tanto para período de indução quanto para viscosidade) obtidos pela equação de Rasmussen (equação (3.33)) são maiores que aqueles obtidos por Tolman (equação (3.31)) para todos os sistemas estudados. Este comportamento é mais evidente nas figuras 5.23 a 5.26, as quais mostram as comparações de  $\sigma(T)$  para alguns valores de  $\delta \neq 0$ .

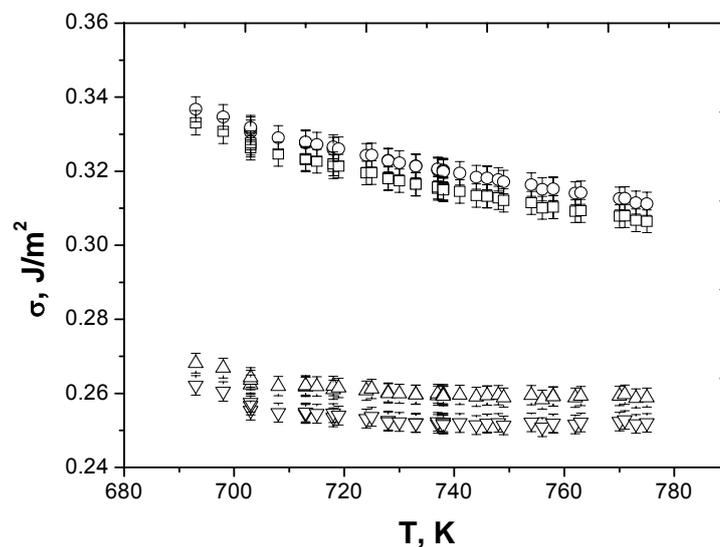


Figura 5.23. Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro  $LS_2$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\Delta$ ); (2.9) e (3.33) (O); (3.27) e (3.31) ( $\nabla$ ) e (3.27) e (3.33) ( $\square$ ), para  $\delta=3 \times 10^{-10}$  m.

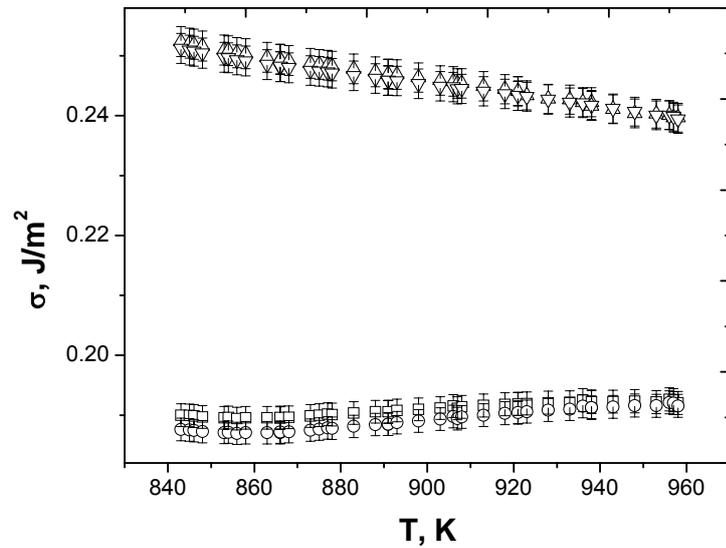


Figura 5.24. Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro  $\text{NC}_2\text{S}_3$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\square$ ); (2.9) e (3.33) ( $\triangle$ ); (3.27) e (3.31) (O); (3.27) e (3.33) ( $\nabla$ ), para  $\delta=4,5 \times 10^{-10}$  m.

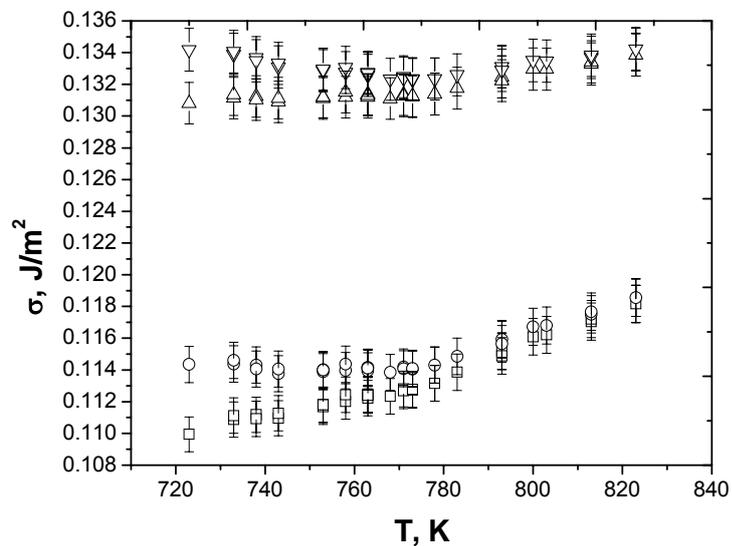


Figura 5.25. Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro  $\text{N}_2\text{CS}_3$ , usando as equações (2.9) e (3.31) ( $\square$ ); (2.9) e (3.33) ( $\triangle$ ); (3.27) e (3.31) (O); (3.27) e (3.33) ( $\nabla$ ), para  $\delta=3 \times 10^{-10}$  m.

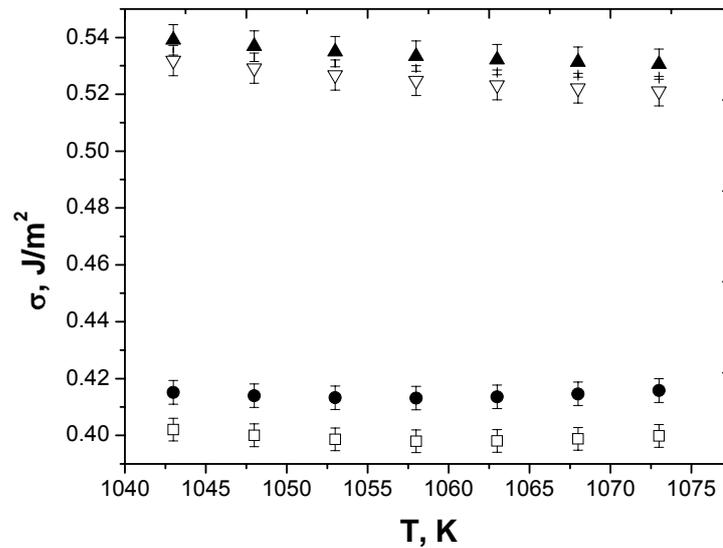


Figura 5.26. Comparação da energia livre de superfície em função da temperatura para vidro  $\text{CaO.SiO}_2$ , usando as equações (2.9) e (3.31) (●); (2.9) e (3.33) (▲); (3.27) e (3.31) (□); (3.27) e (3.33) (▽), para  $\delta=4 \times 10^{-10}$  m.

Retornando às figuras 5.3 a 5.18, é possível também plotar um gráfico de  $d\sigma/dT$  em função de  $\lambda$ , cujas inclinações foram obtidas a partir dos gráficos de  $\sigma(T)$ , considerando temperaturas maiores que  $T_g$ , devido a super-estimativa da barreira termodinâmica causada pelas tensões elásticas [5].

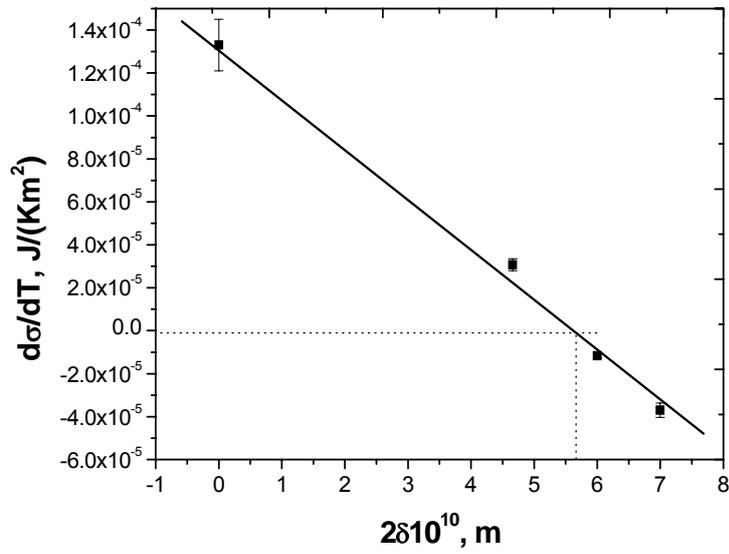


Figura 5.27.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.31) para o vidro  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

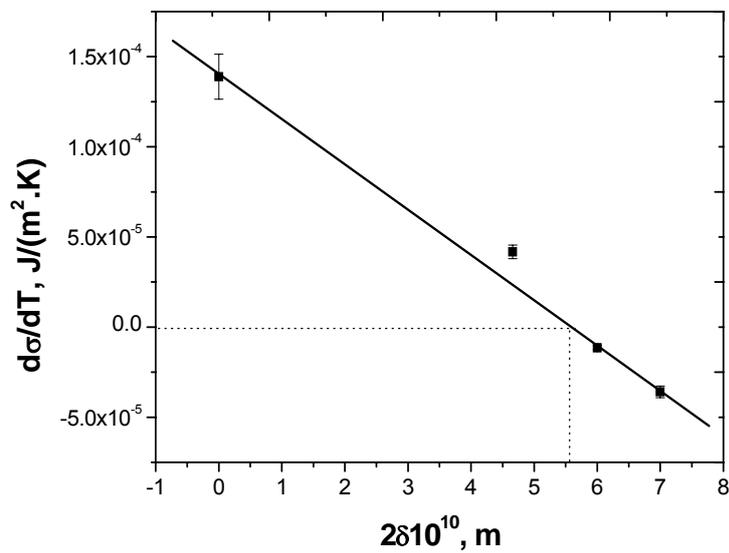


Figura 5.28.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (3.27) e (3.31) para o vidro  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

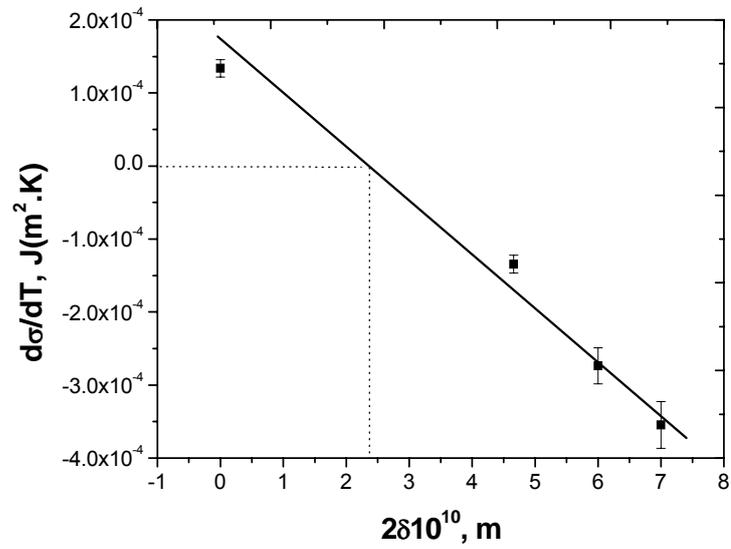


Figura 5.29.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.33) para o vidro  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

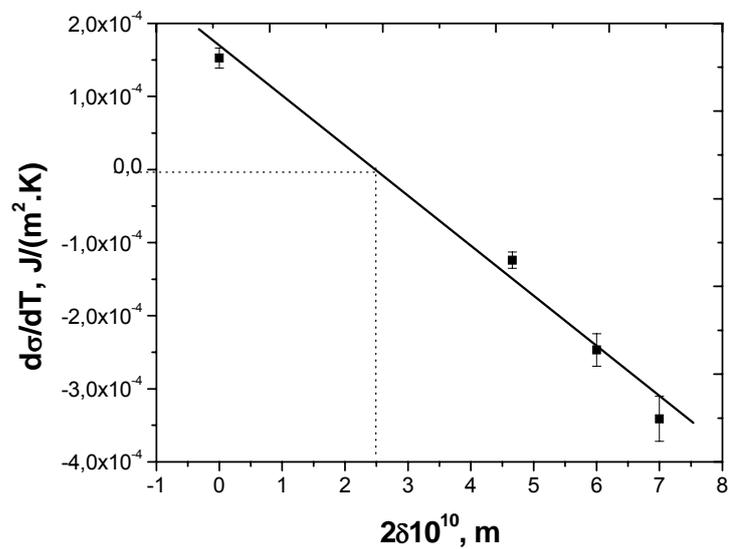


Figura 5.30.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (3.27) e (3.33) para o vidro  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

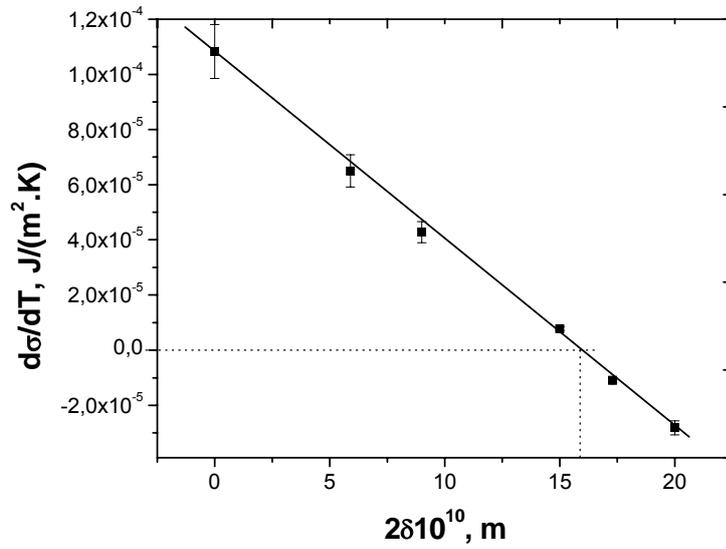


Figura 5.31.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.31) para o vidro  $Na_2O.2CaO.3SiO_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

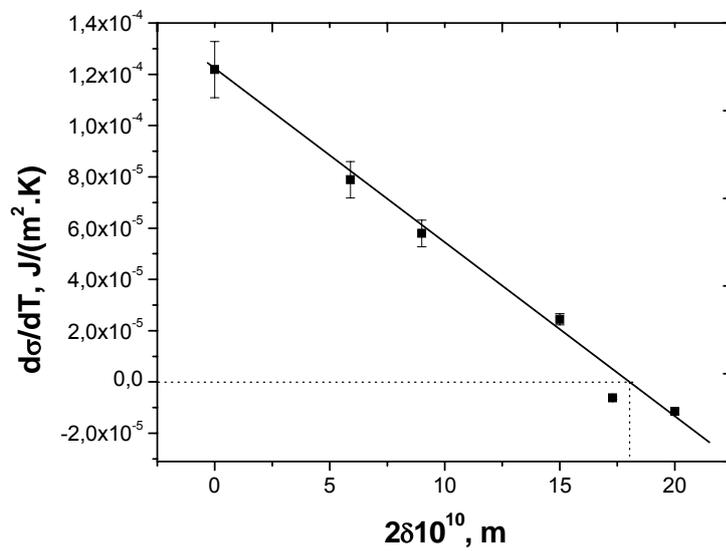


Figura 5.32.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (3.27) e (3.31) para o vidro  $Na_2O.2CaO.3SiO_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

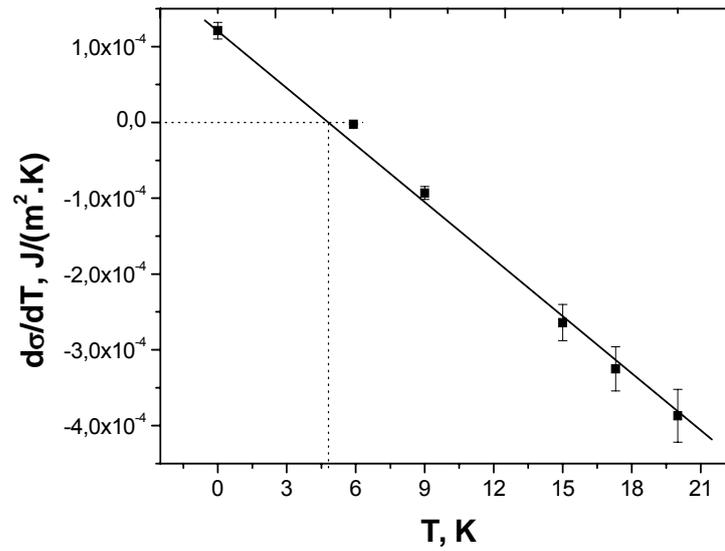


Figura 5.33.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.33) para o vidro  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

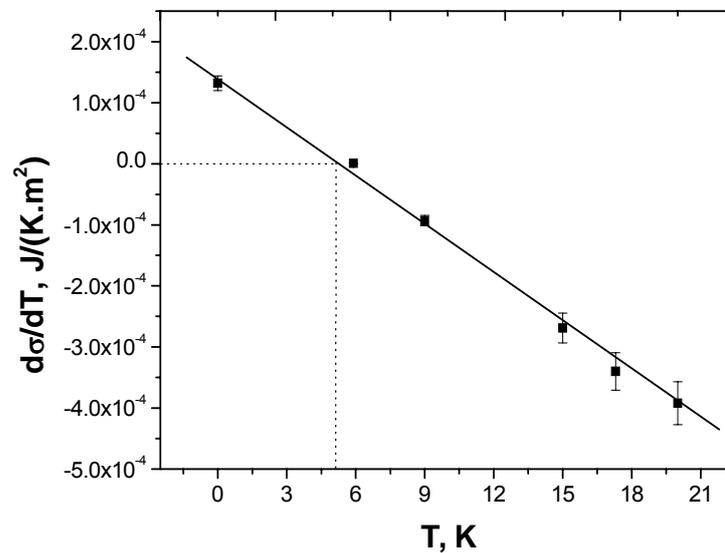


Figura 5.34.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (3.27) e (3.33) para o vidro  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

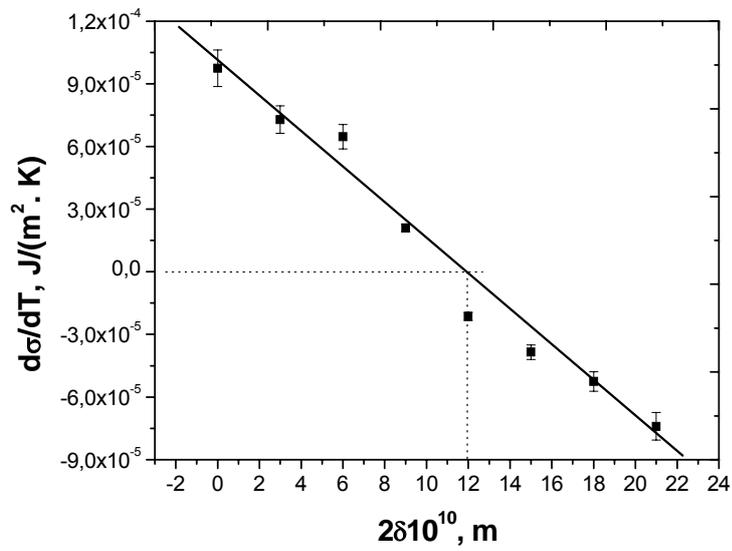


Figura 5.35.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.31) para o vidro  $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

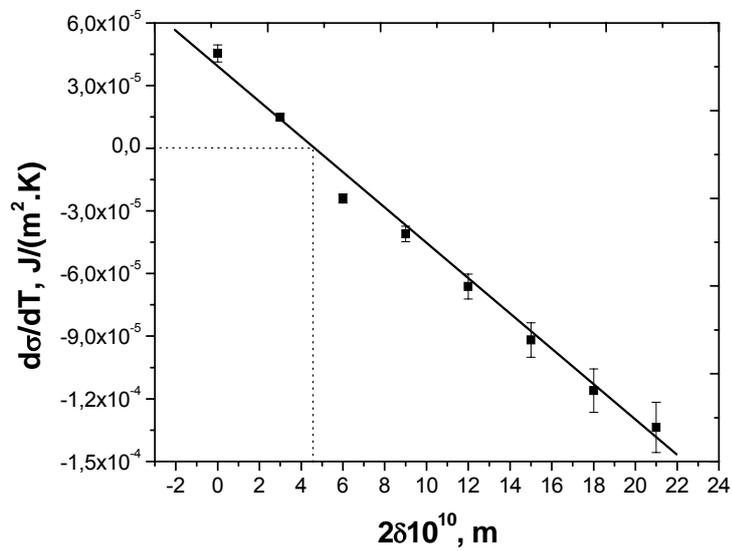


Figura 5.36.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (3.27) e (3.31) para o vidro  $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

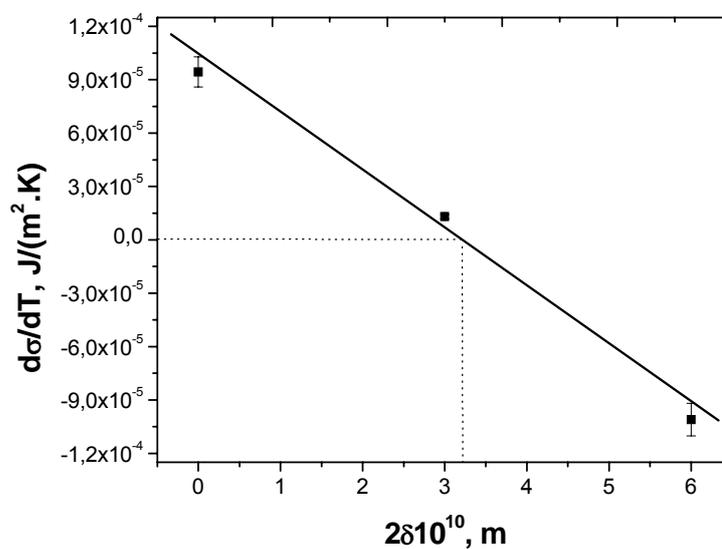


Figura 5.37.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.33) para o vidro  $2Na_2O.CaO.3SiO_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

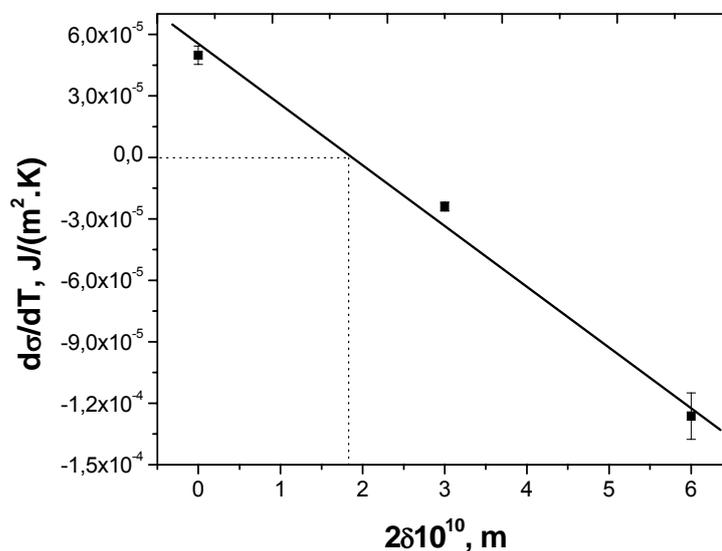


Figura 5.38.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (3.27) e (3.33) para o vidro  $2Na_2O.CaO.3SiO_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

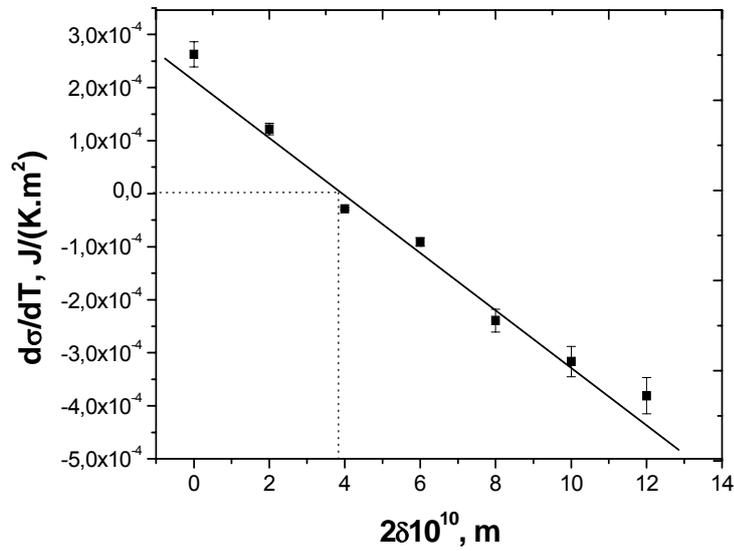


Figura 5.39.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.31) para o vidro  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

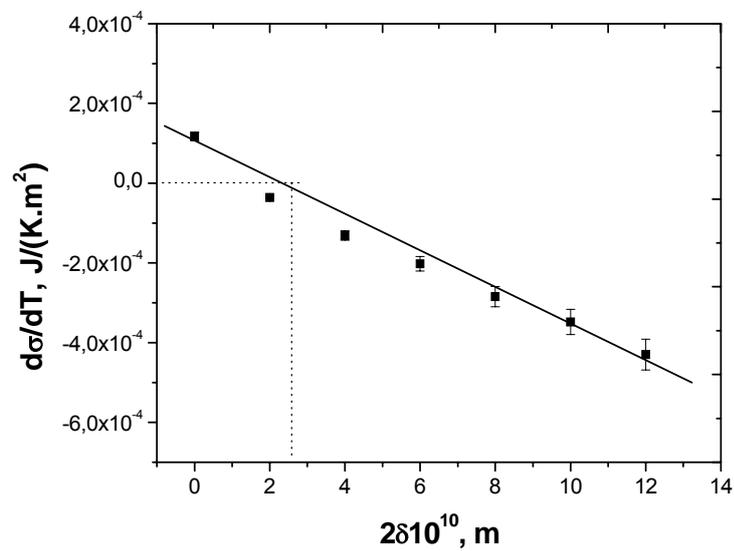


Figura 5.40.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (3.27) e (3.31) para o vidro  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

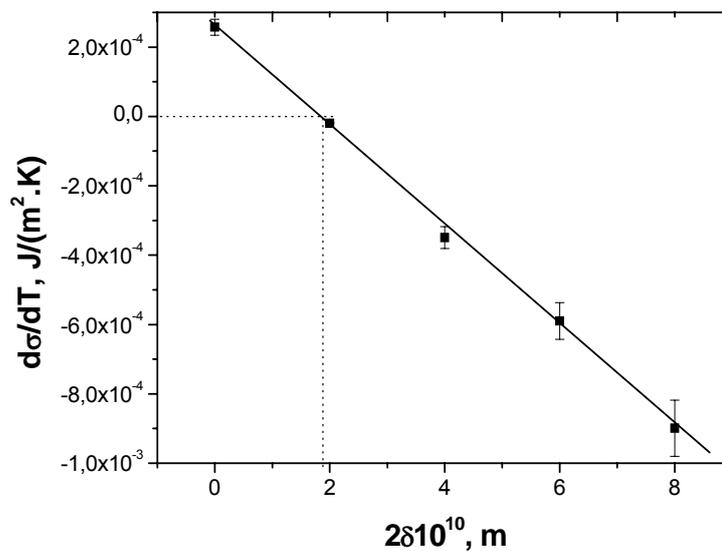


Figura 5.41.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (2.9) e (3.33) para o vidro  $\text{CaO.SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

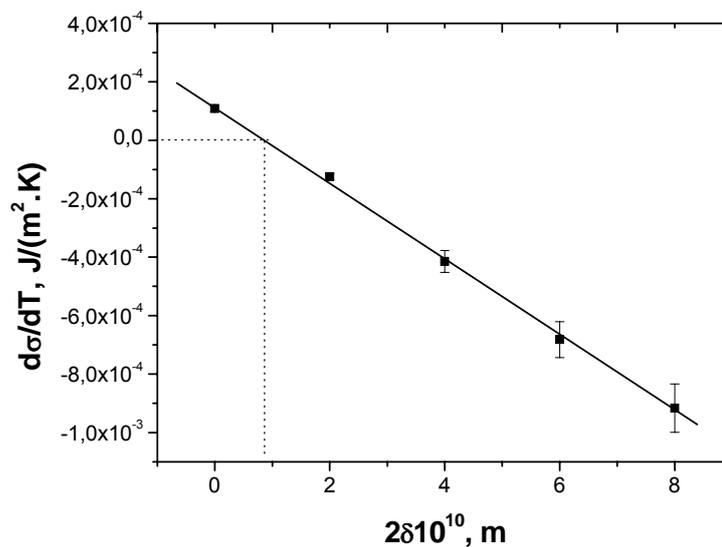


Figura 5.42.  $d\sigma/dT$  em função de  $\delta$  usando as equações (3.27) e (3.33) para o vidro  $\text{CaO.SiO}_2$ . A linha cheia demonstra a tendência decrescente de  $d\sigma/dT$ .

As figuras 5.27 a 5.42 mostram os valores de  $d\sigma/dT$  em função do parâmetro de Tolman para os quatro sistemas vítreos estudados, usando dados de viscosidade (equação 2.9) e tempo de indução (equação 3.27) e as equações de Tolman (3.31) e Rasmussen (3.33) para os diferentes valores de  $\delta$ . A linha pontilhada mostra a partir de quais valores do parâmetro de Tolman  $d\sigma/dT$  torna-se negativo, cujos valores assumem uma magnitude da ordem de  $10^{-10}$  m, conforme previsto por Tolman [7]. Tais valores são fisicamente razoáveis, visto serem da mesma magnitude da distância de salto,  $\lambda$  ( $10^{-10}$  m), conforme previsto por Tolman [7].

Por outro lado, sabe-se que pela regra de Stefan [23] tem-se a seguinte aproximação:  $\sigma_{cl}/\sigma_{lv} \cong \Delta H_{cl}/\Delta H_{lv} \ll 1$ , onde  $\Delta H_{cl} \equiv \Delta H_l$ , e  $\Delta H_{lv}$ , são a entalpia de fusão da fase cristalina e a entalpia de evaporação, respectivamente, e onde  $\sigma_{cl}$  é a energia de superfície da interface cristal/líquido e  $\sigma_{lv}$ , a energia de superfície do líquido/vapor. Assim, levando-se em conta os valores experimentais de energia de superfície líquido/vapor medidos por Appen [65] para os vidros de composições próximas ao  $LS_2$  e  $NC_2S_3$  e os valores de energia de superfície cristal/líquido calculados em uma temperatura acima de  $T_g$ , foi possível plotar  $\sigma_{cl}/\sigma_{lv}$  em função de  $2\delta$  e assim estimar a tendência da regra de Stefan para os dois sistemas vítreos citados:

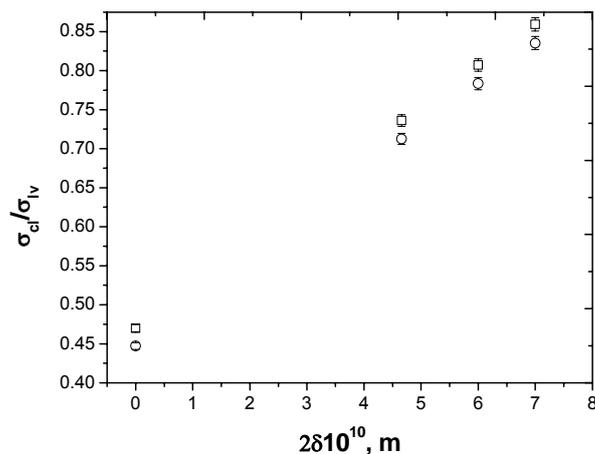


Figura 5.43. Comparação de  $\sigma_{cl}/\sigma_{lv}$  para vidro  $LS_2$ , usando as equações (2.9) e (3.31) (□); (3.27) e (3.31) (O).

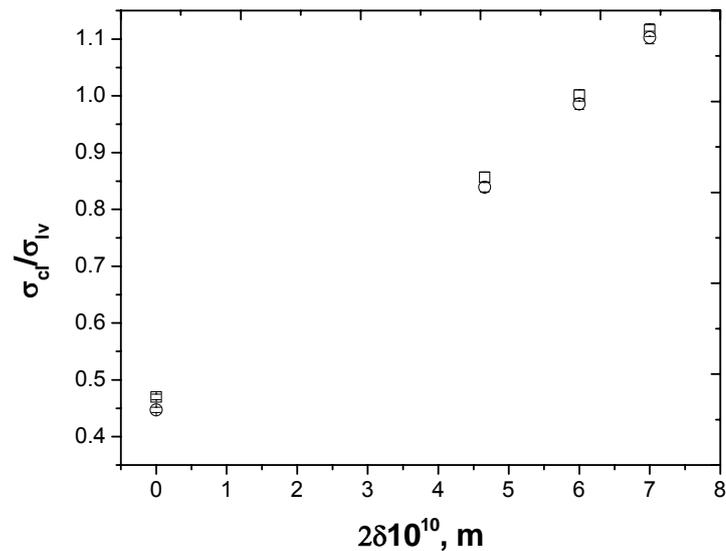


Figura 5.44. Comparação de  $\sigma_{cl}/\sigma_{IV}$  para vidro LS<sub>2</sub>, usando as equações (2.9) e (3.33) (□); (3.27) e (3.33) (O).

As análises das figuras 5.43 a 5.44 mostram um aumento significativo na razão  $\sigma_{cl}/\sigma_{IV}$  quando se usa a equação de Rasmussen, cujos valores de  $\sigma$  se apresentaram superiores aos valores calculados ao se usar a equação de Tolman (figuras 5.3 a 5.18). Isto significa que  $\sigma_{cl}$ , energia de superfície microscópica é maior que  $\sigma_{IV}$ , energia de superfície macroscópica. O que contradiz a regra de Stefan, que prevê  $\sigma_{cl}/\sigma_{IV} \ll 1$  [23]. Deste modo, a regra de Stefan não é obedecida.

Portanto, estes resultados, mesmo sendo uma aproximação, permitem considerar que o uso do parâmetro de Tolman e das equações de Tolman e Rasmussen não é suficiente para estabelecer um acordo na razão  $\sigma_{cl}/\sigma_{IV}$ , e que a equação de Rasmussen superestima a real magnitude da energia de superfície.



## 6 CONCLUSÕES

Diante do exposto, conclui-se que:

a) Para todos os valores de  $\delta$ , a equação de Tolman produz valores menores de energia de superfície;

b) Ao se compararem as dependências das energias de superfície com a temperatura,  $\sigma(T)$ , obtidas pelas equações de Tolman e Rasmussen, verifica-se a mesma tendência de decréscimo nas curvas de  $\sigma(T)$  quando  $\delta$  varia, tanto ao se usarem dados de viscosidade, quanto de tempo de indução, em todos os sistemas estudados, exceto para o vidro  $N_2CS_3$ ;

c) Através da comparação dos gráficos de  $\sigma(T)$  obtidos para os vidros de silicatos estudados, é possível observar que a equação de Rasmussen produz uma dependência decrescente com a temperatura em valores menores de  $\delta$ . Este efeito é mais evidente nos vidros  $N_2CS_3$  e  $CS$ ;

d) Levando-se em conta os valores de  $\sigma_{lv}$ , medidos por Appen para uma composição próxima ao vidro  $LS_2$ , e os de  $\sigma_{cl}$ , calculados pela equação de Tolman, verifica-se que a razão  $\sigma_{cl}/\sigma_{lv}$  tende a valores próximos à unidade, à medida que  $\delta$  aumenta;

e) Considerando-se os valores de  $\sigma_{cl}$ , calculados pela equação de Rasmussen, verifica-se que, para o mesmo vidro de  $LS_2$ , a razão  $\sigma_{cl}/\sigma_{lv}$  tende a produzir valores maiores que a unidade à medida que  $\delta$  aumenta;

f) Ainda considerando-se os valores de  $\sigma_{cl}$  e  $\sigma_{lv}$  obtidos, a equação de Tolman mostrou-se a mais adequada para promover o desacoplamento de  $\sigma(R,T)$  para os vidros de silicato estudados no presente trabalho, pois produz valores de  $\sigma_{cl} < \sigma_{lv}$ ;

g) A energia de superfície dependente da curvatura não é suficiente para explicar a discrepância entre os valores experimentais e teóricos das taxas de nucleação.



## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- a) Verificar o efeito de  $\sigma(T)$  usando as equações de Gibbs, Vogelsberger e Jayaraman; usando período de indução e viscosidade como barreiras cinéticas;
- b) Combinar os estudos dos efeitos das tensões elásticas com os de desacoplamento de energia de superfície para avaliar o efeito sobre a cinética de nucleação em vidros de silicatos que nucleiam homogeneamente.



## REFERÊNCIAS

- [1] JAMES, P. F. Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, v.15, n. 4, p. 95–540, 1985.
- [2] MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D. Crystal nucleation in silicate glasses analyzed by different forms of the classical theory. *Cerâmica*, n. 41, p. 105 – 115, 1995.
- [3] DEUBENER, J.; WEINBERG, M. C. Crystal-liquid surface energies from transient nucleation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 231, p.143-151, 1998.
- [4] WEINBERG, Michael C.; ZANOTTO, Edgar D. Re-examination of the temperature dependence of the classical nucleation rate: homogeneous crystal nucleation in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n.108, p. 99 – 108, 1989.
- [5] FOKIN, Vladimir M.; ZANOTTO, Edgar D. Crystal nucleation in silicate glasses: the temperature and size dependence of crystal/liquid surface energy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 265, p. 105–112, 2000.
- [6] KOŽÍŠEK, Z. Influence of the curvature dependence of interfacial energy on homogeneous nucleation kinetics. *Cryst. Res. Technol.*, n. 26, p. 3 – 10, 1991.
- [7] TOLMAN, Richard C. The effect of droplet size on surface tension. *The Journal of Chemical Physics*, v.17, n.3, p. 333–337, march 1949.
- [8] RASMUSSEN, Don H. Thermodynamics and nucleation phenomena – a set of experimental observations. *Journal of Crystal Growth*, n.56, p. 56-66, 1982.
- [9] ZANOTTO, Edgar D.; FOKIN, Vladimir. Recent studies of internal and surface nucleation in silicate glasses. *The Royal Society*, n.361, p. 591-613, 2003.

- [10] SEN, S.; MUKERJI, T. A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 246, p. 229–239, 1999.
- [11] ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 74, p. 373–394, 1985.
- [12] ROWLANDS, E. G.; JAMES, P. F. Analysis of steady state crystal nucleation rates in glasses. *Physics and Chemistry of Glass*, n. 20, p. 1-14, 1979.
- [13] GONZALEZ-OLIVER, C. J. R. *Crystal nucleation and growth in soda-lime-silica glasses*. 1979. 175f. Tese (Doutorado)–University of Sheffield, Sheffield, 1979.
- [14] FOKIN, V. M.; KALININA, A. M.; FILIPOVICH, V. N.. Steady-state and nonsteady state rates of nucleation of  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  crystals in a glass of the same composition. *Fizika i Kimika Stekla*, v. 6, n. 1, p. 148-152, 1979.
- [15] CABRAL JÚNIOR, Aluísio Alves. *Taxas críticas de resfriamento em silicatos vítreos que nucleiam homoganeamente*. 1995. 230f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)–Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.
- [16] WEINBERG, M. C.; ZANOTTO, E. D.; MANRICH, S. Classical nucleation theory with a size dependent interfacial tension:  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  crystal nucleation. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 33, n. 3, jun. 1992.

- [17] BURGNER, Lori L. et al. On the persistence of metastable crystal phases in lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 274, p. 188–194, 2000.
- [18] ZANOTTO, Edgar Dutra. Metastable phases in lithium disilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 219, p. 42–48, 1997.
- [19] ZANOTTO, Edgar Dutra; LEITE, Magda Lauri Gomes Leite. The nucleation mechanism of lithium disilicate glass revisited. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 202, p. 145–152, 1996.
- [20] JAMES, P. F. et al. Crystallization of silicate and phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 219, p. 17–29, 1997.
- [21] IGBAL, Yaseen et al. Metastable phase formation in the early stage crystallization of lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 224, p. 1–16, 1998.
- [22] BURGNER, Lori L. et al. XRD investigation of metastable phase formation in  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 255, p. 264–268, 1999.
- [23] FOKIN, Vladimir M. et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: a 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 352, p. 2681–2714, 2006.
- [24] BURGNER, Lori L.; WEINBERG, Michael C. Crystal nucleation rates in a  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 261, p. 163–168, 2000.

[25] DAVIS, Mark J.; IHINGER, Phillip D.; LASAGA, Antônio C. Influence of water on nucleation kinetics in silicate melt. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 219, p. 62–69, 1997.

[26] SCHEMELZER, Jörn W. P. et al. Stress development and relaxation during crystal growth in glass-forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 352, p. 434–443, 2006.

[27] FOKIN, Vladimir M. et al. New insights on the thermodynamic barrier for nucleation in glasses: the case of lithium disilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 351, p. 1491–1499, 2005.

[28] LANDERS, Richard. *Energia interfacial e interface de crescimento em sistemas cristal-melt*. 1989. 206f. Tese (Doutorado em Ciência)—Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

[29] TURNBULL, David. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets. *The Journal of Chemical Physics*. v. 20, n. 3, p. 411-424, 1952.

[30] TURNBULL, David. Formation of crystal nuclei in liquid metals. *Journal of Applied Physics*, v. 21, p.1022-1028, 1950.

[31] TURNBULL, David; CECH, R. E.. Microscopic observation of the solidification of small metal droplets. *Journal of Applied Physics*, v. 21, p. 804-810, 1950.

[32] STEFAN, J. Ueber die beziehung zwischen den theorien der capillarität und der verdampfung. *Annalen der Physik und Chemie*, v. 4, p. 655-665, Juni 1886.

[33] STRECHAN, Aliaksei A.; KABO, Gennady; PAULECHKA, Yauheni U. The correlations of the enthalpy of vaporization and the surface tension of molecular liquids. *Fluid Phase Equilibria*. v. 250, p. 125-130, 2006.

[34] SPAEPEN, Frans. Homogeneous nucleation and the temperature dependence of the crystal-melt interfacial tension. *Solid State Physics*, v. 47, p. 1-30, [1994].

[35] GUTZOW, I.; KASHCHIEV, D.; AVRAMOV, I. Nucleation and crystallization in glass-forming melts: old problems and new questions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 73, p. 477-499, 1985.

[36] ALVES, Oswaldo Luís; GIMENEZ, Iara de Fátima; MAZALI, Ítalo Odone. Vidros. *Química Nova na Escola*. p. 9-20, fev. 2001.

[37] NASCIMENTO, Marcio Luís Ferreira. *Condutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e sílico-sulfatos de íons alcalinos*. 2000. 196f. Dissertação (Mestrado em Ciência)–Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

[38] ARAÚJO, Eudes Borges de. Vidros: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v.19, n.3, p. 325-329, set. 1997.

[39] YAMAKI, Sahori B.; PEDROSO, Andréa G.; ATVARS, Teresa D. Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química). *Química Nova*, v. 25, n. 2, p. 330-334, abr./maio 2002.

[40] CASTILHA, R.; FAESARELLA, A. S.; VELAZQUEZ, N. D. M. Estudo preliminar do aumento da resistência mecânica de isoladores de vidro via cristalização superficial. In: ENCUENTRO REGIONAL LATINOAMERICANO

DE LA CIGRÉ, 10, 2003, Puerto Iguazú. *Resumos...* Puerto Iguazú, 2003, p. 1-4.

[41] REED–HILL, Robert E. *Princípios de metalurgia física*. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

[42] LARSON, M. A.; GARSIDE, John. Solute clustering and interfacial tension. *Journal of Crystal Growth*, n.76, p. 88-92, 1986.

[43] WU, Wenju; NACOLLAS, George H. Interfacial free energies and crystallization in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 182, p. 365-373, 1996.

[44] RUSSEL, Christian; KEDING, Ralf. A new explanation for the induction period observed during nucleation on lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 328, p. 174–182, 2003.

[45] TURNBULL, D.; FISHER, J. C. Rate of nucleation in condensed systems. *Journal of Chemical Physics*, n. 17, p. 71–73, 1949.

[46] PAUL, Amal. *Chemistry of glasses*. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1990.

[47] FERREIRA, Ricardo Artur Sanguinetti. *Transformação de fase: aspectos científicos e morfológicos*. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2002.

[48] POLITI, Flávio Salgado. *Capacidade de super-resfriamento da liga Pd<sub>77.7</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>*. 125f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)–Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1992.

- [49] JAMES, P. F. Nucleation in glass-forming systems - a review. *The Royal Society*, n.361, p. 591-613, 2003.
- [50] CABRAL, A. A.; FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D. Nanocrystallization of fresnoite glass. II. Analysis of homogeneous nucleation kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 343, p. 85–90, 2004.
- [51] WEINBERG, M. C. A few topics concerning nucleation and crystallization in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 255, p. 01–14, 1999.
- [52] McCLURG, Richard B.; FLAGAN, Richard C. Critical comparison of droplet models in homogeneous nucleation theory. *Journal of Colloid and Interface Science*. n. 201, p. 194-199, 1998.
- [53] SCHMELZER, Jörn W. P.; GUTZOW, Iwan; SCHMELZER JÚNIOR, Jörn. Curvature-dependent surface tension and nucleation theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, n.178, p. 657-665, 1996.
- [54] BAIDAKOV, V. G.; BOLTASHEV, G. Sh.; SCHMELZER, Jörn W. P. Comparison of different approaches to the determination of the work of critical cluster formation. *Journal of Colloid and Interface Science*, n.231, p. 312-321, 2000.
- [55] SCHMELZER, Jörn W. P. Comments on the nucleation theorem. *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 242, p. 354-372, 2001.
- [56] FOKIN, V. M. Comunicação pessoal, 2006.
- [57] GRÁNÁSY, László; WANG, Tianhe; JAMES, Peter F. Kinetics of wollastonite in CaO.SiO<sub>2</sub> glass. *Journal of Chemical Physics*, v. 108, n. 17, p. 7317-7326, May 1998.

[58] KASCHIEV, Dimo. Determining the curvature dependence of surface tension. *Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 20, p. 9081-9083, May 2003.

[59] BOGADAN, Anatoli. Thermodynamics of the curvature effect on ice surface tension and nucleation theory. *Journal of Chemical Physics*, v. 106, n. 5, p. 1921-1929, February 1997.

[60] ONISCHUK, A. A et al. Evaluation of surface tension and Tolman length as a function of droplet radius from experimental nucleation rate and supersaturation ratio: metal vapor homogeneous nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, p. 1-13, January 2006.

[61] KOGA, Kenichiro; ZENG, X. C.; SHCHEKIN, A. K. Validity of Tolman's equation: how large should a droplet be? *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 10, p. 4063-4069, June 1998.

[62] MOODY, Michael P.; ATTARD, Phil. Curvature-dependent surface tension of a growing droplet. *Physical Review Letters*, v. 91, n. 5, p. 1- 4, August 2003.

[63] MÖLLER, Jörg; SCHMELZER, Jörn; GUTZOW, Ivan. Elastic stress effects on critical cluster shapes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 240, p. 131-143, 1998.

[64] NASCIMENTO, Marcio Luis Ferreira; FERREIRA, Eduardo Bellini; ZANOTTO Edgar Dutra. Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming liquid. *The Journal of Chemical Physics*, v. 121, n. 18, p. 8924-8928, November 2004.

[65] APPEN, Nach A. A.; SCHISCHOW, K. A.; KAJALOWA, S. S. Die oberflächenspannung von silikatschmelzen. *Silikattechnik*, n. 4, p. 104-105, März 1953.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)