

PAPEL DA ENERGIA LIVRE INTERFACIAL SÓLIDO-LÍQUIDO NA NUCLEAÇÃO
CRISTALINA E SUA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL

Arahy Baddini Tavares

Miriam Rocchi Tavares

SUMÁRIO

Este artigo destaca o papel da energia livre interfacial sólido-líquido na separação da fase cristalina, relacionando-a com o estado de superfusão junto a interface, com a morfologia desta e com a entropia da fusão por unidade de volume, da substância estudada. Ao final, apresenta o suporte teórico de um método para a determinação experimental desse parâmetro.

ABSTRACT

This paper shows the importance of the solid-liquid interfacial free energy for the formation of a crystalline phase from its molten form. A single mathematical analysis is made to obtain a functional relationship between that free energy and the freezing velocity, the supercooling at the interface, the equilibrium freezing temperature and the entropy of fusion per unit volume. At the end, the authors suggest an approximation experimental method for determination of the solid-liquid interfacial energy.

Os cristais são normalmente obtidos por precipitação em soluções gasosas ou líquidas, por solidificação ou por recristalização de dissoluções sólidas.

Vamos tratar especialmente do segundo caso, isto é, quando a fase sólida se separa na massa fundida, por extração de calor.

Neste caso, convém consideramos duas etapas distintas, no processo de cristalização:

- (1) - aparecimento espontâneo de embriões cristalinos e,
- (2) - posterior desenvolvimento desses núcleos, por adição de átomos provenientes da massa fundida (1).

Um tratamento termodinâmico-estatístico da teoria geral da nucleação evidencia a necessidade de flutuações para o aparecimento espontâneo de germes cristalinos bem como seu posterior crescimento até atingirem um tamanho crítico. Com esse tratamento, admitindo-se a forma esférica para os embriões, podemos associar a cada espécie um raio R_c crítico que se exprime por:

$$R_c = \frac{2\gamma}{\Delta G} \quad (1)$$

onde γ é a energia específica interfacial sólido-líquido e ΔG a variação da energia livre de GIBBS, por unidade de volume ocorrida na mudança de fase (1,2).

O conhecimento do raio crítico, além de importante no contexto da teoria geral da nucleação, exerce um papel rele-

vante no controle da eficiência dos processos industriais de cristalização, por permitir o seu apressamento mediante a adição de germes indutores da espécie trabalhada (2a).

Pelo menos qualitativamente, este aspecto da cristalização tem sido confirmado pela experiência.

O parâmetro γ introduzido na expressão (1) fisicamente representa a tensão superficial existente na superfície exterior do sólido. TILLER (1) demonstrou que a energia livre de GIBBS ΔG_c , associada com a produção de núcleos de tamanho crítico, pode se exprimir por :

$$\Delta G_c = \frac{\gamma^2}{\Delta G} \phi(\theta) \quad (2)$$

onde $\phi(\theta)$ é uma função característica do ângulo de contato (3) θ entre o sólido e o líquido. Quando $\theta = 180^\circ$, isto é, o líquido não molha o sólido, $\phi(\theta) = \frac{16\pi}{3}$.

A energia livre crítica definida em (2) tem sido utilizada para a avaliação dos fatores determinantes da velocidade de nucleação, isto é, do número de novos cristais que surgem, por unidade de volume (as vezes por unidade de superfície do substrato), na unidade de tempo.

A definição de ΔG_c conduz a um conceito de superfície crítica, isto é, uma temperatura característica T_c tal que, resfriado o "melt" abaixo dessa temperatura, é muito pouco provável que não surjam embriões cristalinos da espécie. O leitor

que tiver interesse pelo assunto poderá ler o artigo de MILLER que inicia a relação bibliográfica ao final deste trabalho.

A tensão superficial líquido-vapor pode ser determinada facilmente por métodos elementares conhecidos como de ascensão capilar, balança de torção, estalagmômetros e outros (3,4).

O mesmo não ocorre com a tensão superficial sólido-líquido (5).

O presente artigo sugere um método baseado no fenômeno de segregação de impureza, observado durante a nucleação cristalina, para a medida desse parâmetro. Concomitantemente mostra o inter-relacionamento entre essa tensão superficial, a superfusão e a velocidade de crescimento de monocristais na segunda etapa de seu desenvolvimento, isto é, depois de atingido o tamanho crítico.

Vamos nos deter em dissoluções binárias, embora o raciocínio se estenda também para soluções com mais de dois componentes.

Os pesquisadores no campo da nucleação cristalina (2a, 6, 7, 8), admitem a necessidade de certa soma de superfusão δT para o cristal continuar crescendo.

Para eles a velocidade de crescimento "u" de um cristal, na ausência de deslocamentos helicoidais (screw dislocation), pode exprimir-se pela relação

$$u = \lambda \sigma^m \quad (3)$$

na qual o fator λ é uma função, além de fatores estruturais, da entropia de fusão por unidade de volume, da energia de ativação

ção do processo e da temperatura de equilíbrio. Esta última, que indicaremos simplesmente por T_E , depende da concentração (ou concentrações) do soluto na interface e de sua morfologia no ponto em que está sendo estudada (6,7,8).

Para processos que ocorrem em intervalo de temperatura não muito amplos (casos de interesse prático) pode ser considerado aproximadamente constante.

Na região contígua à interface, nos processos estequiométricos, o calor latente liberado em cada instante durante o crescimento do cristal, deve ser suficiente para elevar a temperatura do elemento solidificado até a temperatura de equilíbrio correspondente, além de prover o acréscimo na energia interfacial decorrente do aumento verificado na superfície exterior do sólido.

Para aclarar as idéias vamos partir de um único embrião colocado no centro de um recipiente esférico contendo o "melt" matriz e, encerrado num banho termostático. Com este dispositivo impõe-se ao campo térmico em torno do germe, uma configuração de simetria esférica, permitindo um fluxo térmico radial do interior para o exterior, mediante uma programação conveniente do resfriamento da semente, através do suporte.

A fig. 1 representa o momento em que o cristal de raio $R \geq R_C$, incora, por solidificação, a "casca" de espessura dR , que se encontra δT graus da temperatura de equilíbrio T_E , função da concentração do soluto $C(R)$ nessa região, admitida uniforme por agitação.

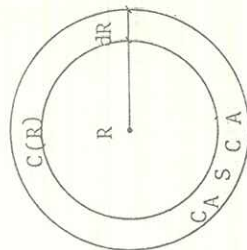


FIGURA - 1

O balanço energético acima descrito pode se escre-

$$\text{ver: } T_E \Delta S dV = C_p \delta T \cdot dV + \gamma dA \quad (4)$$

Na equação (4) ΔS e C_p representam respectivamente o valor ah soluto da entropia da fusão e a capacidade calorífica específica da substância, referidas a unidade de volume, enquanto

$$dV = 4\pi R^2 dR \quad \text{e} \quad dA = 8\pi R dR \quad (5)$$

são, respectivamente, o volume da "casca" e o aumento verificada na superfície exterior do cristal com sua incorporação.

Substituindo-se os valores (5) em (4) resulta para a temperatura de equilíbrio a seguinte expressão

$$T_E = \frac{C_p}{\Delta S} T + \frac{2\gamma}{\Delta S} \frac{1}{R} \quad (6)$$

válida durante todo o processo.

Para estudarmos o caso limite de cristais de cres-

cimento unidimensional, isto é, aqueles obtidos com campo térmico cujas isotérmicas são planos perpendiculares à velocidade de crescimento, basta, na expressão (6) fazermos $R = \infty$, resultando

$$\bar{T}_E = \frac{C_p}{\Delta S} \delta T.$$

\bar{T}_E representa a temperatura de fusão, de equilíbrio, de uma superfície plana, em crescimento num cristal da espécie estudada. Esse valor característico da temperatura de equilíbrio, função da concentração do soluto, é aquele que aparece nos diagramas de fase das soluções.

Introduzindo-se \bar{T}_E no segundo membro de (6), teremos:

$$T_E = \bar{T}_E + \frac{2\gamma}{\Delta S} \frac{1}{R} \quad (7)$$

Chamando-se T a temperatura da casca, imediatamente antes de se solidificar, podemos obter, a partir de (7), uma expressão mais conveniente ao estudo da cinética da cristalização, qual seja:

$$\delta T = \bar{T}_E - T + \frac{2\gamma}{\Delta S} \frac{1}{R} \quad (8)$$

A equação acima combinada com a expressão (3)

resulta

$$u = \lambda (\bar{T}_E - T) + \frac{2\gamma}{\Delta S} \frac{1}{R}$$

que relaciona com outros parâmetros as três grandezas características do processo de nucleação cristalina: velocidade de crescimento, superfusão e energia específica interfacial.

Descobriremos agora um arranjo experimental, baseado na relação anterior, que permite a determinação da tensão superficial γ , e que foi objeto de nosso comunicado por ocasião da XXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (2b).

Dispõe-se a semente cristalina, presa à extremidade de um suporte, no centro de um balão esférico, como está indicado na Fig. 2, que fica completamente mergulhado em um banho à temperatura controlada ao mesmo tempo em que se efetua a agitação do "melt" de modo a conservar-se uniforme a sua concentração e eliminar-se distorções na configuração do campo térmico.

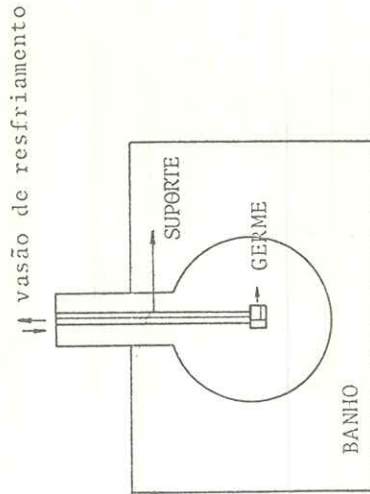


FIGURA - 2

Durante o processo, a temperatura nas imediações da semente deve conservar-se constante, controlando-se a vasão de resfriamento através do suporte e, o crescimento estacionário - velocidade de crescimento constante - obtém-se regulando o fluxo térmico radial, programando a temperatura do banho.

Durante o crescimento verifica-se o fenômeno de segregação de impurezas (presentes, ou adicionais racionalmente) fazendo variar suas concentrações nas duas fases (9,10,11).

Em dois instantes arbitrários 0_1 e 0_2 , colhem-se amostras da fase líquida (uniformizada com a agitação) e a partir das respectivas concentrações de impureza obtém-se, no diagrama de fase, as temperaturas de equilíbrio \bar{T}_{E_1} e \bar{T}_{E_2} correspondentes.

Calculando-se a relação (9) para esses dois instantes e igualando-as como consequência do crescimento estacionário ($u = \text{constante}$), resulta

$$\bar{T}_{E_1} - T + \frac{2\gamma}{\Delta S} \frac{1}{R_1} = \bar{T}_{E_2} - T + \frac{2\gamma}{\Delta S} \frac{1}{R_2} \quad (10)$$

onde os raios R_1 e R_2 referem-se aos instantes 0_1 e 0_2 , logo poderão ser escritos:

$$R_1 = u\theta_1 \quad \text{e} \quad R_2 = u\theta_2$$

Feitas as devidas substituições, teremos para a tensão γ a seguinte expressão:

$$\gamma = \frac{\Delta T \Delta S R_2 \theta_1}{2(\theta_2 - \theta_1)}$$

onde $\Delta T = \bar{T}_{E_1} - \bar{T}_{E_2}$.

Das grandezas acima, as temperaturas e a entropia da fusão são obtidas de dados tabelados e R_2 pode ser diretamente medido com um paquímetro e refere-se ao valor médio do raio final.

BIBLIOGRAFIA

01. W. A. Tiller, "Principles of Solidification", in The Art and Science of Growing Crystals, Editor J.J. Gilman, p. 276, John Wiley & Sons, London (1963).
02. A. B. Tavares - a) Bol. Mat. Est. e Fis. 3, (1966)
b) Ciência e Cultura 24(6), 65 (1972).
03. S. Glasstone, "Tratado de Química Física", 2a. Edição Española, p. 435 a 447, Aguilar, Madrid (1960).
04. A. Drigo e G. Alocco, "Física Prática", 4a., p. 443 a 453, Riccardo Zannoni, Padova.
05. T.B. Brown - Editor, "The Taylor Manual", p. 78, 2a. ed. Addison-Wesley, London (1961).
06. D. Turnbull, "Solid State Physics" vol. III, Academic Press, New York, (1956).
07. K.A. Jackson e B. Chalmers, Can. J. Phys. 34, 473 (1956).
08. W. Hilig e D. Turnbull, J. Chem. Phys., 24, 219 (1956).
09. A.B. Tavares e M.R. Tavares, Eclética Química, 1, 71 (1976).

10. R. Ghez e J.S. Lew., J. of Crystal Growth, 20, 273- 282 (1973).
11. H. Muller-Krumbhaar, J. Chem. Phys., 63, (12) 5131- 5137 (1975).