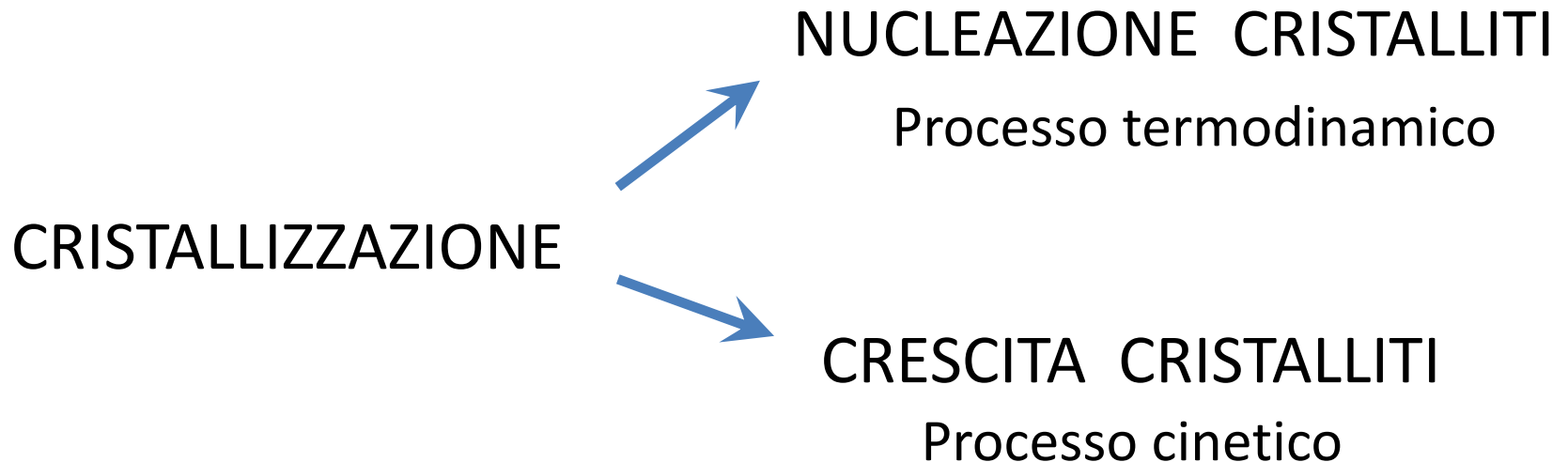


Cristallizzazione e formazione di vetri

Un vetro si forma quando il raffreddamento è effettuato in modo da prevenire il fenomeno della cristallizzazione

Occorre pertanto stabilire le condizioni cinetiche e termodinamiche che regolano la cristallizzazione



Cristallizzazione e formazione di vetri

Quando la cristallizzazione è rilevabile?

V → Volume totale di campione

V_c → Volume di campione cristallizzato

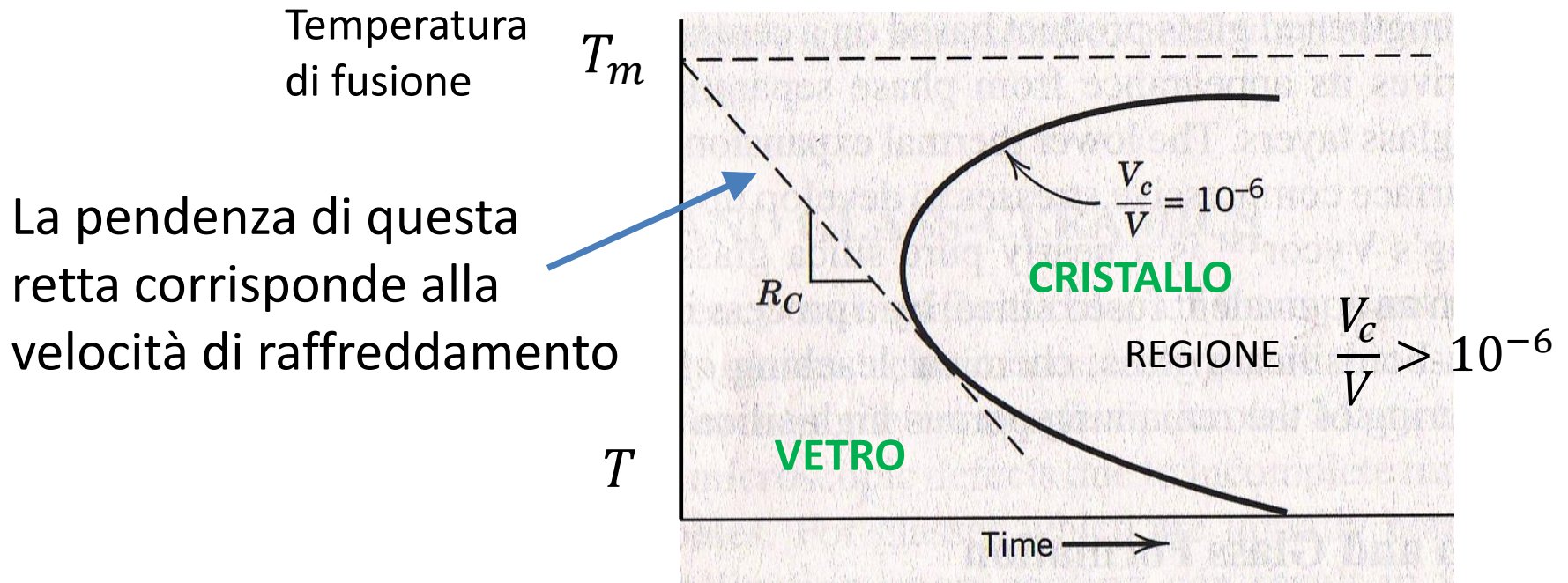
$V - V_c$ → Volume di campione liquido

$V_c/V > 10^{-6}$ Cristallizzazione avvenuta

$V_c/V \leq 10^{-6}$ Cristallizzazione non avvenuta

Cristallizzazione e formazione di vetri

Diagramma T T T (Tempo-Temperatura-Trasformazione)



Schematic time-temperature-transformation (TTT) diagram showing the time necessary to crystallize a certain volume fraction of the material (V_c/V) upon cooling to a temperature below the melting point T_m .

Cristallizzazione e formazione di vetri : Nucleazione

Nucleazione omogenea di cristalliti sferici

Energia libera di Gibbs per la formazione di un nucleo di raggio r

$$G_n(r) = 4\pi r^2 \Delta G_s + 4/3 \pi r^3 \Delta G_v$$

$\Delta G_s > 0$ **Energia libera di formazione superficie liquido-cristallo per unità di area** (sfavorisce la nucleazione; unità = J/m^2)

$\Delta G_v = G(\text{crist}) - G(\text{liq}) \leq 0$ **Energia libera di formazione del cristallo per unità di volume** (dipende dalla temperatura; favorisce la nucleazione; unità = J/m^3)

$$\Delta G_v = \Delta G_m / V_m$$

$\Delta G_m =$ **energia libera molare di formazione del cristallo**
(negativa al di sotto della temperatura di fusione)

$V_m =$ volume molare del cristallo

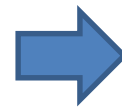
Cristallizzazione e formazione di vetri : Nucleazione

Energia libera dei
cristalliti in funzione
del raggio

$$G_n(r) = 4\pi r^2 \Delta G_s + 4/3 \pi r^3 \Delta G_m / V_m$$

La funzione $G_n(r)$ è naturalmente definita per $r \geq 0$ ed ha un massimo. Il raggio corrispondente a tale massimo, r^* , è il raggio del cristallite «spartiacque» fra quelli instabili ($r < r^*$) e quelli metastabili o stabili $r > r^*$

Massimo di $G_n(r)$: $\frac{dG_n(r)}{dr} = 0$

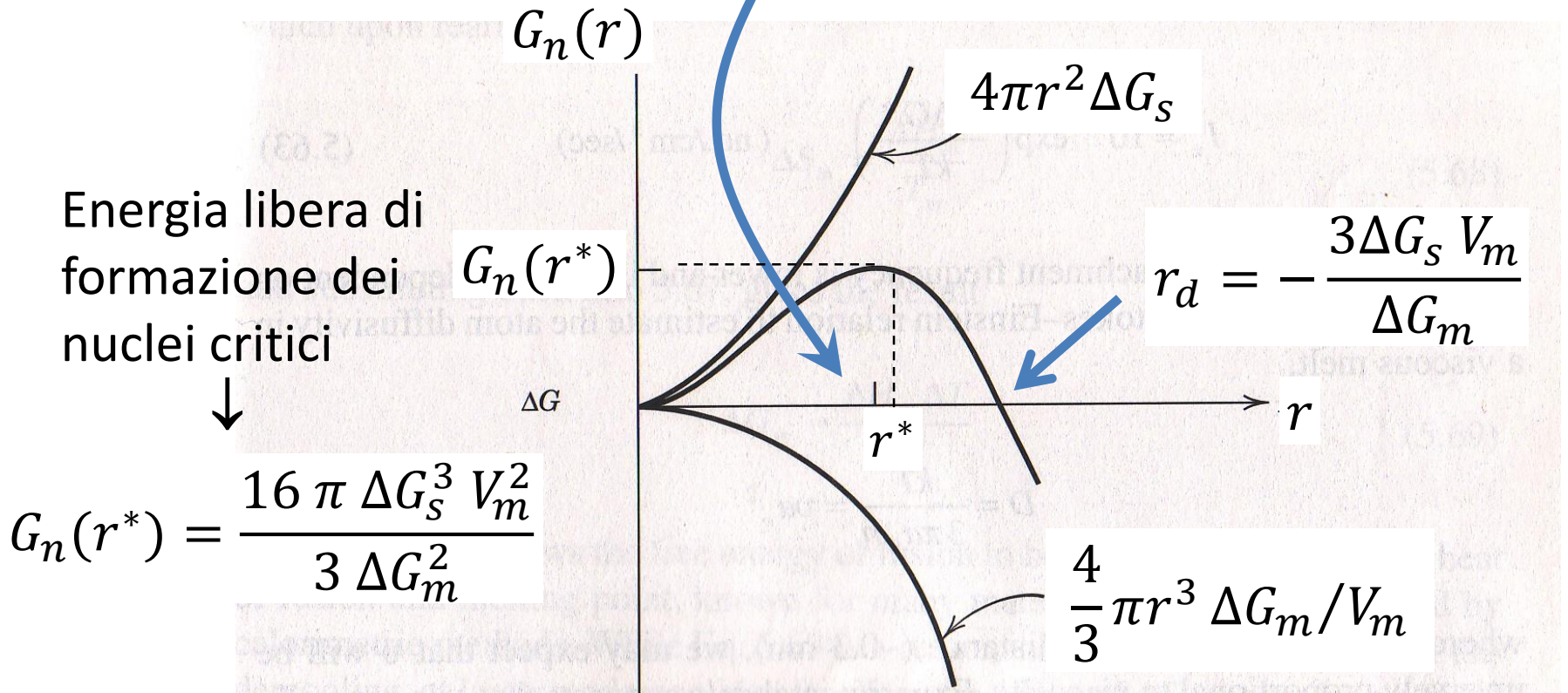


$$r^* = - \frac{2\Delta G_s V_m}{\Delta G_m}$$

Verifica del massimo: $\frac{d^2 G_n(r)}{dr^2} = -8\pi \Delta G_s < 0$

Cristallizzazione e formazione di vetri : Nucleazione

Raggio dei nuclei critici $r^* = -\frac{2\Delta G_s V_m}{\Delta G_m}$



The free energy change for growth of a crystal of radius r at temperatures below the melting point includes a positive surface energy and a negative volume free energy contribution.

Cristallizzazione e formazione di vetri : Nucleazione

Definizione di energia libera
in termini di probabilità

$$G_n(r) = -RT \ln p(r)$$

dove $p(r)$ è la probabilità di formazione di un nucleo di raggio r .
La probabilità di un nucleo critico è quindi $p(r^*)$

La probabilità di formazione di un nucleo con
raggio r è proporzionale al numero di nuclei
con quel raggio

$$p(r) \propto n(r)$$

$$\frac{p(r^*)}{p(0)} = \frac{n(r^*)}{n(0)} = \exp\left(\frac{G_n(0) - G_n(r^*)}{RT}\right)$$

$n(0) \simeq N_v$ ← Numero di molecole nel campione
per unità di volume

$G_n(0) = 0$ ← Già dimostrato (vedi espressione $G_n(r)$)

Cristallizzazione e formazione di vetri : Nucleazione

Dall'eq nella diapositiva precedente si ottiene

$$n(r^*) = N_v \exp\left(-\frac{G_n(r^*)}{RT}\right)$$



Sapendo che ...

$$G_n(r^*) = \frac{16 \pi \Delta G_s^3 V_m^2}{3 \Delta G_m^2}$$

**Numero di nuclei
critici per unità di
volume**

$$n(r^*) = N_v \exp\left(-\frac{16 \pi \Delta G_s^3 V_m^2}{3RT \Delta G_m^2}\right)$$

Cristallizzazione e formazione di vetri : Nucleazione

Approssimazione di Turnbull per ΔG_m
(energia libera molare di cristallizzazione)

Dipendenza dalla temperatura
(ΔH_m e ΔS_m non dipendono
dalla temperatura)

$$\Delta G_m(T) = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Alla temperatura di fusione
 T_f (liquido e cristallo sono
in equilibrio)

$$\Delta G_m(T_f) = \Delta H_m - T_f\Delta S_m = 0$$

da cui $\Delta S_m = \Delta H_m/T_f$

Siccome l'entropia
di cristallizzazione  $\Delta H_m < 0$
è negativa

Usando l'espressione
di ΔS_m in $\Delta G_m(T)$ si
ottiene

$$\Delta G_m(T) = \Delta H_m \left(1 - T/T_f\right)$$

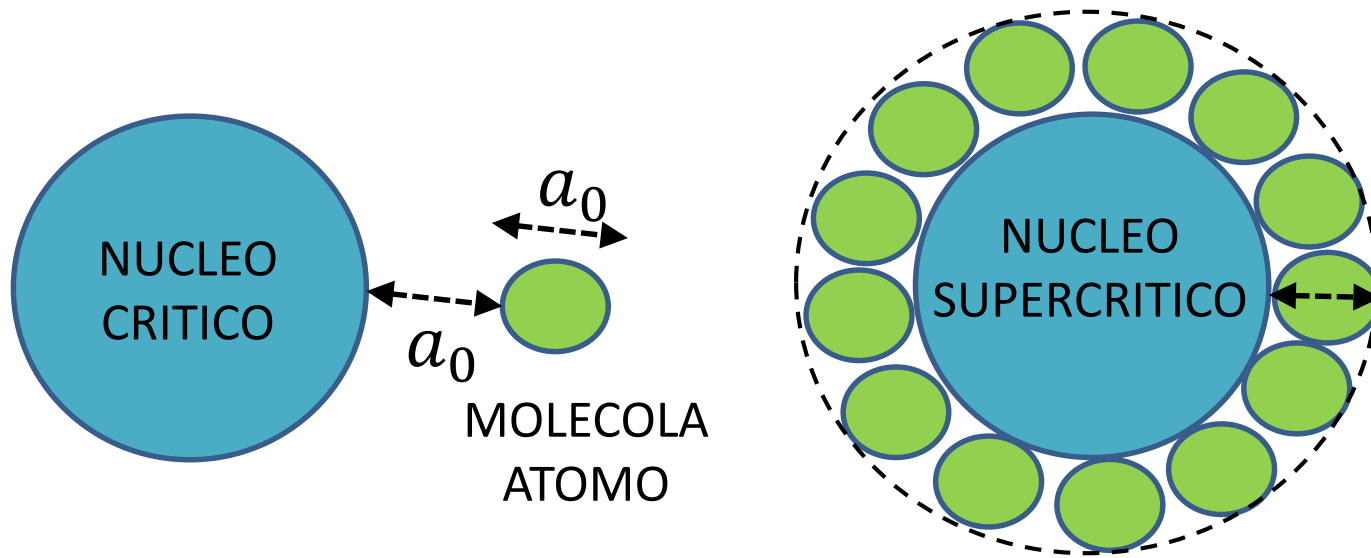
Cristallizzazione e formazione di vetri : Nuclei supercritici

I nuclei supercritici sono quei nuclei predisposti all'accrescimento perché si trovano nella regione di metastabilità ($r > r^*$). Dal momento che l'aggiunta di uno strato di atomi ad un nucleo critico rende quest'ultimo supercritico, la velocità di formazione dei nuclei supercritici per unità di volume e di tempo è

$$I_v = n(r^*) / \mathcal{T}_{ads}$$

Dove \mathcal{T}_{ads} è il tempo medio necessario per l'adsorbimento di uno strato di atomi/molecole sulla superficie di un nucleo critico (e in generale di un cristallite). \mathcal{T}_{ads} può essere espresso in funzione della temperatura e della viscosità

Cristallizzazione e formazione di vetri : Nuclei supercritici



Coefficiente di
diffusione

$$D = \frac{a_0^2}{\mathcal{J}_{ads}}$$

a_0 = Distanza di salto atomico
(approssimabile al diametro atomico)

Equazione
Stokes-Einstein

$$D = \frac{kT}{3\pi a_0 \eta}$$

$$I_v = \frac{kT}{3\pi a_0^3 \eta} n(r^*)$$

Cristallizzazione e formazione di vetri : Crescita dei cristalli

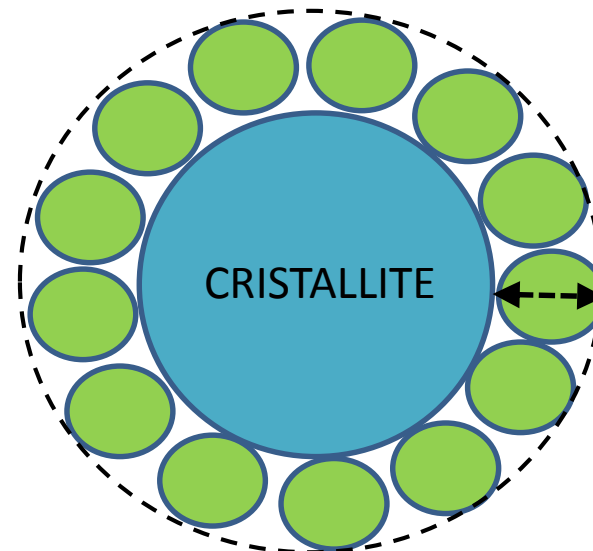
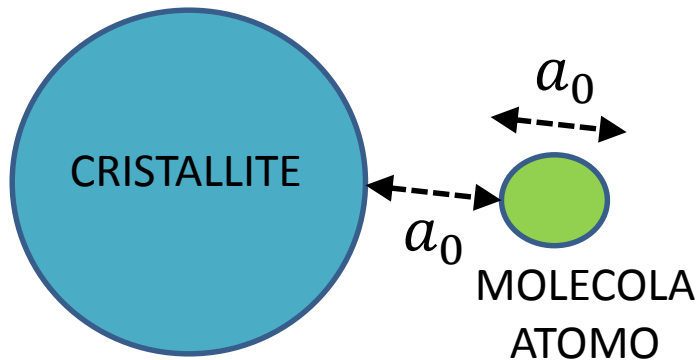
Spessore aggiunto nell'unità di tempo (velocità di incremento del raggio del cristallite)

$$u = a_0 \left(\frac{1}{\mathcal{T}_{ads}} - \frac{1}{\mathcal{T}_{deads}} \right)$$

Il tempo medio per l'adsorbimento (deadsorbimento) di uno strato molecolare è \mathcal{T}_{ads} (\mathcal{T}_{deads})

$$\frac{1}{\mathcal{T}_{ads}} = \text{Velocità di adsorbimento su cristallite}$$

$$\frac{1}{\mathcal{T}_{deads}} = \text{Velocità di deadsorbimento da cristallite}$$



Cristallizzazione e formazione di vetri : Crescita dei cristalli

Teoria del complesso attivato



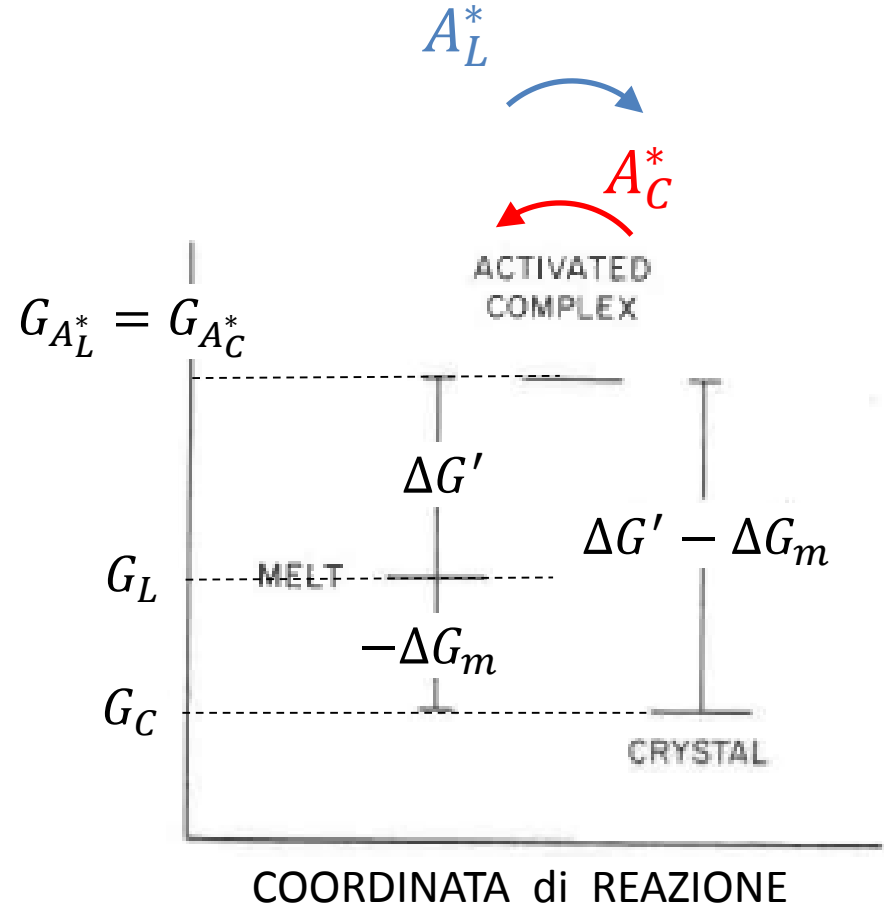
Il complesso attivato A_L^* si converte totalmente a CRISTALLO, ma è in equilibrio con il LIQUIDO

$$\frac{1}{\mathcal{J}_{ads}} = \nu [A_L^*]$$



Il complesso attivato A_C^* si converte totalmente a LIQUIDO, ma è in equilibrio con il CRISTALLO

$$\frac{1}{\mathcal{J}_{deads}} = \nu [A_C^*]$$



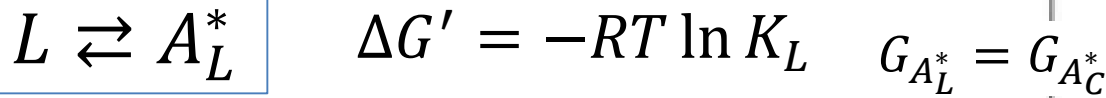
$$\Delta G_m = G_C - G_L$$

$$\Delta G' = G_{A^*} - G_L$$

Cristallizzazione e formazione di vetri : Crescita dei cristalli

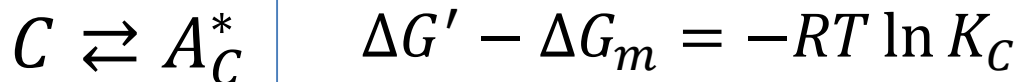
Dalla teoria del complesso attivato

Equilibrio LIQUIDO – COMP. ATT.

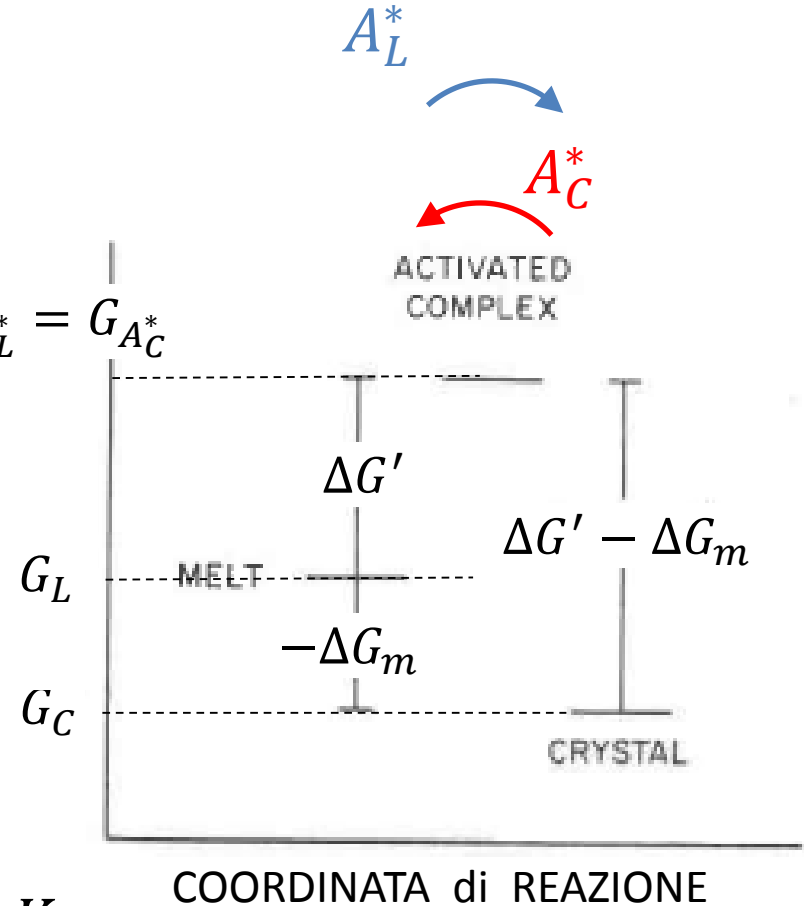


$$K_L = \frac{[A_L^*]}{[L]} = \exp\left(-\frac{\Delta G'}{RT}\right)$$

Equilibrio CRISTALLO - COMP. ATT.



$$K_C = \frac{[A_C^*]}{[C]} = \exp\left(-\frac{\Delta G' - \Delta G_m}{RT}\right)$$



$$\Delta G_m = G_C - G_L$$

$$\Delta G' = G_{A^*} - G_L$$

Cristallizzazione e formazione di vetri : Crescita dei cristalli

Dalla teoria del complesso attivato

Equilibrio LIQUIDO – COMP. ATT.

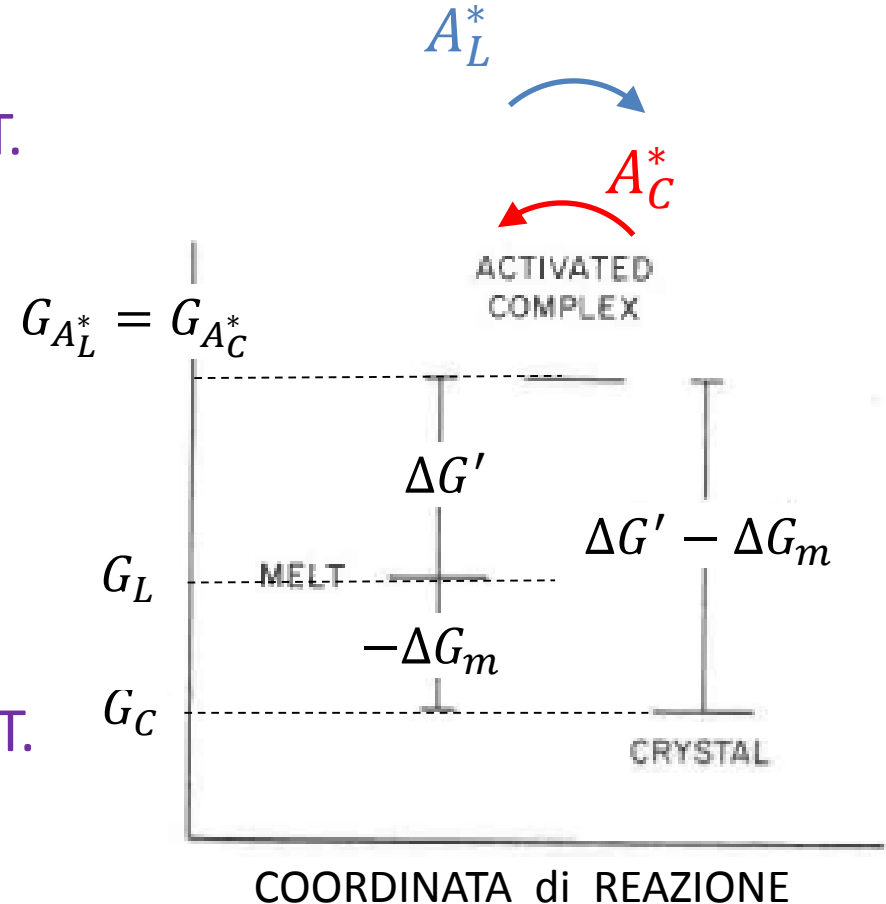
$$[A_L^*] = [L] \exp\left(-\frac{\Delta G'}{RT}\right)$$

$$\frac{1}{\mathcal{J}_{ads}} = \nu [L] \exp\left(-\frac{\Delta G'}{RT}\right)$$

Equilibrio CRISTALLO - COMP. ATT.

$$[A_C^*] = [C] \exp\left(-\frac{\Delta G' - \Delta G_m}{RT}\right)$$

$$\frac{1}{\mathcal{J}_{deads}} = \nu [C] \exp\left(-\frac{\Delta G' - \Delta G_m}{RT}\right)$$



$$\Delta G_m = G_C - G_L$$

$$\Delta G' = G_{A^*} - G_L$$

Cristallizzazione e formazione di vetri : Crescita dei cristalli

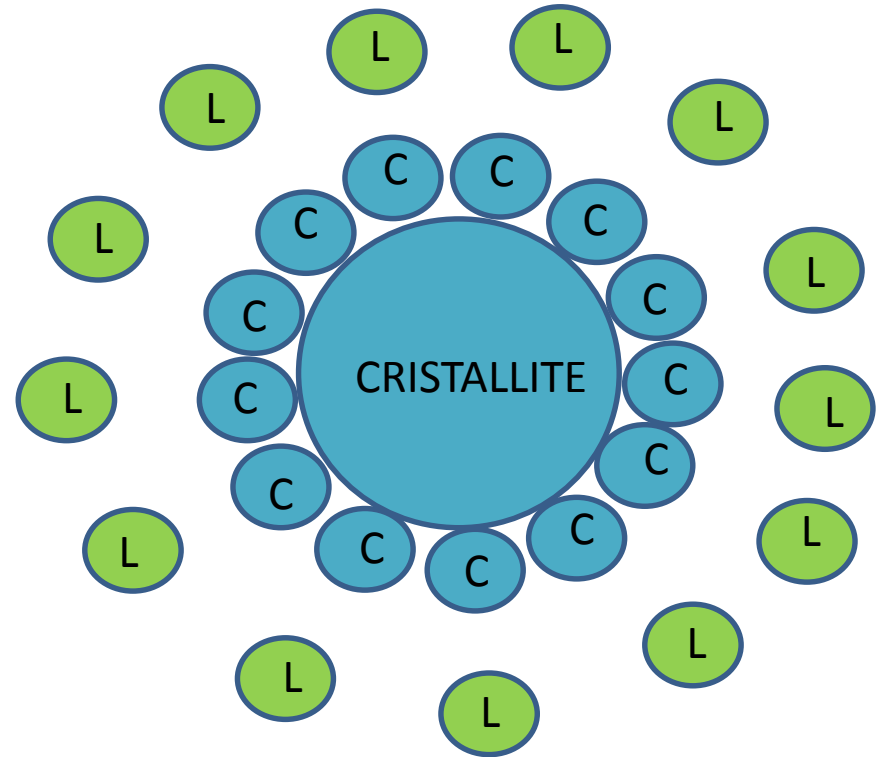
Dalla teoria del complesso attivato

Date le dimensioni del cristallite, all'interfaccia, la concentrazione delle molecole/atomi nello stato liquido è approssimativamente uguale a quella delle molecole/atomi nello stato cristallino

$$[L] = [C]$$

$$\frac{1}{\mathcal{J}_{ads}} = \nu' \exp\left(-\frac{\Delta G'}{RT}\right)$$

$$\frac{1}{\mathcal{J}_{deads}} = \nu' \exp\left(-\frac{\Delta G' - \Delta G_m}{RT}\right)$$



$$\frac{1}{\mathcal{J}_{deads}} = \frac{1}{\mathcal{J}_{ads}} \exp\left(\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$

Cristallizzazione e formazione di vetri : Crescita dei cristalli

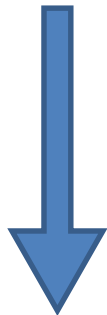
Dalle eq. precedenti si ottiene

$$u = \frac{a_0}{\mathcal{J}_{ads}} \left[1 - \exp \left(\frac{\Delta G_m}{RT} \right) \right]$$

Sapendo che ...

$$\Delta G_m = \Delta H_m (1 - T/T_f)$$

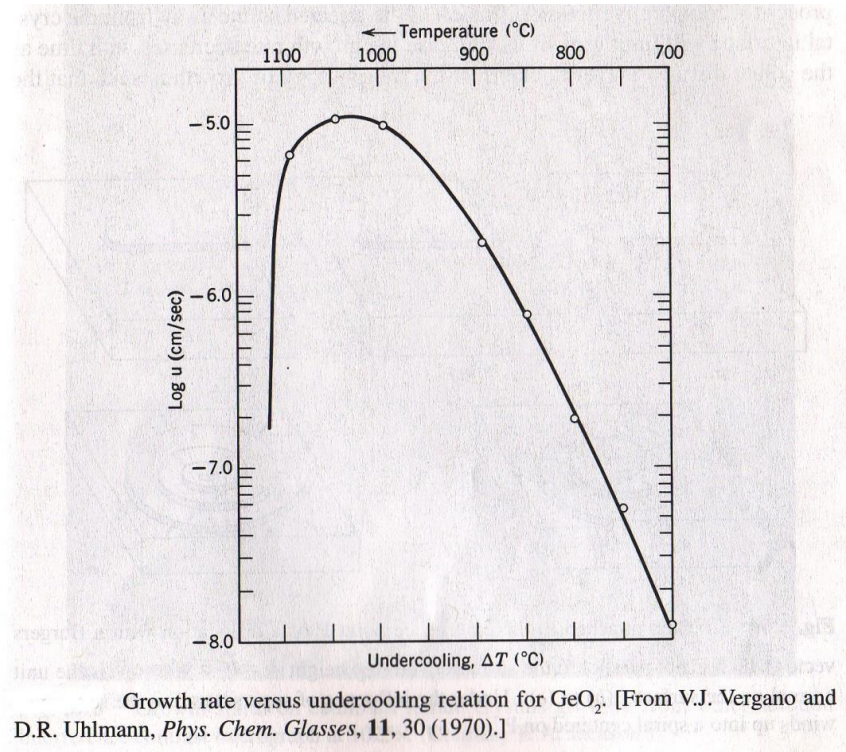
$$\frac{1}{\mathcal{J}_{ads}} = \frac{kT}{3\pi a_0^3 \eta}$$



$$u = \frac{kT}{3\pi a_0^2 \eta} \left[1 - \exp \left(\frac{\Delta H_m (T_f - T)}{RTT_f} \right) \right]$$

Viscosità
(equazione di Arrhenius)

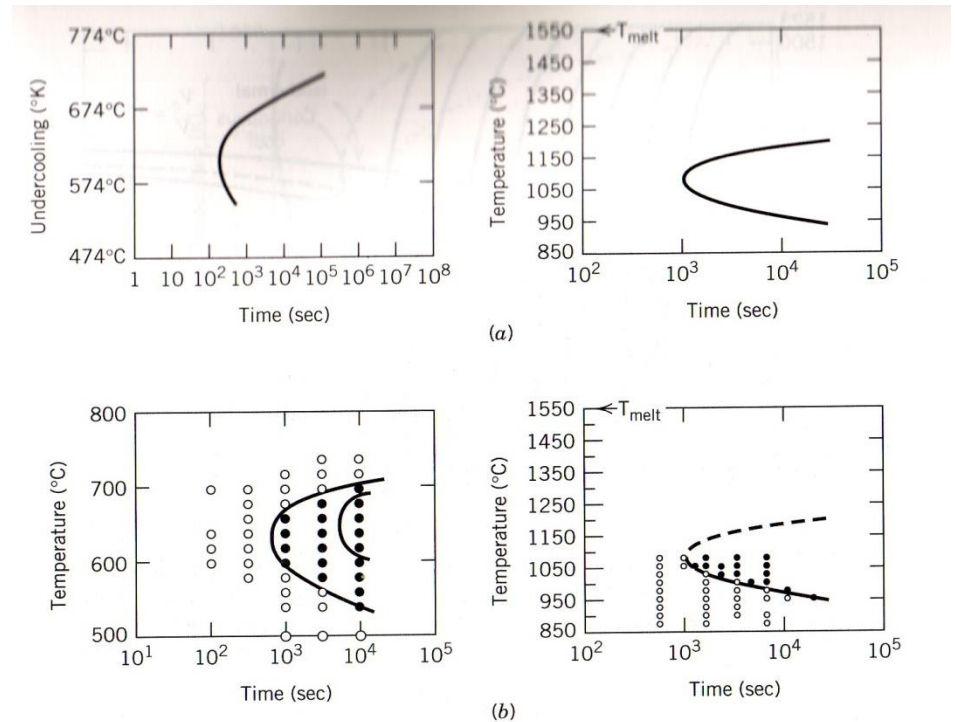
$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{E_\eta}{RT} \right)$$



Cristallizzazione e formazione di vetri

Equazione di Avrami
(diagramma T T T)

$$\frac{V_c}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} u^3 I_v t^4\right)$$



(a) Calculated TTT curves for $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ at $V_c/V = 10^{-6}$ and $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (anorthite) at $V_c/V = 10^{-3}$. (b) Experimental observations of crystallized (closed symbols) and glassy (open symbols) samples. (From G.S. Meiling and D.R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses*, **8**, 62 (1967), D. Cranmer, R. Salomaa, H. Yinnon, and D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, **45**, 127, 1981, and H. Yinnon and D.R. Uhlmann, in *Glass: Science and Technology*, Vol. 1, D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl, Editors, Academic Press, 1983.)