

Nucleación y crecimiento unidimensional

Parte I: El modelo y su validación

Virgilio A. González G.*

Carlos A. Guerrero S., Juan A. Aguilar G.*

Abstract

The development of a one dimension simulation model of nucleation and growth phenomena was done. The model is validated under the scope of the shape of growing curves, the effect of heterogeneous nucleation and the Avrami-Jonson-Mehl equation. The results of the simulation show deviations from de Avrami model that could be taken as imprecision of the model.

Keywords: Nucleation, growing, model, Avrami, simulation.

INTRODUCCIÓN

Innumerables fenómenos físicos, químicos y biológicos se desarrollan mediante un proceso de generación de puntos aislados que crecen paulatinamente, adoptando formas bien definidas hasta cubrir parcial o totalmente el volumen o la superficie donde se desarrollan; algunos ejemplos importantes son: la corrosión de metales, las infecciones en organismos, y la solidificación o cristalización de algunos materiales. Es obvio que la comprensión de dichos fenómenos es de vital importancia en el desarrollo tecnológico de las diversas áreas del conocimiento, ya que implica prever tiempos de fallas en materiales debido a la corrosión, conocer con precisión los tiempos de desarrollo de algunas enfermedades infecciosas o controlar, durante el procesado o transformación las propiedades de los materiales mediante el manejo de su morfología de cristalización.

Este trabajo está enfocado al fenómeno de nucleación y crecimiento de cristales para formar granos (metales y cerámicos) o esferulitas (principalmente en polímeros), morfologías que son un factor importante en las propiedades mecánicas que adquieren los materiales. Nuestro interés es esclarecer conceptualmente el fenómeno hasta llegar a modelar la formación de granos o esferulitas en tamaño, número, forma y tiempo de cristalización.



Los resultados de este modelo fenomenológico permitirían mejorar los modelos de crecimiento fractal.

En esta primera parte se describe el modelo utilizado y el desarrollo del simulador. En una segunda parte se analizarán los resultados de las simulaciones realizadas.

ANTECEDENTES

Cinética de nucleación y crecimiento

Las isotermas de cristalización de cualquier material, expresadas como la fracción volumen de material cristalino " $\phi(t)$ " en función del tiempo " t " tienen forma de "S" y el modelo más aceptado para describirlas es el de Jonson-Mehl-Avrami,^{1,3} conocido simplemente como el modelo o la ecuación de Avrami, el cual se expresa mediante la ecuación 1:

$$\ln(1-\phi(t)) = -kt^n \quad (1)$$

* Doctorado en Ingeniería de Materiales. F.I.M.E.

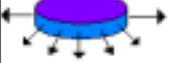
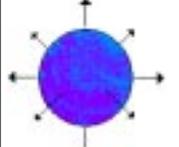
Dimensionalidad del crecimiento	Modo de Nuc.	Cte. de velocidad «k»	«n»
Unidimensional 	Hetero	$(A)\rho_n G_l$	1
	Homo	$(A/2)G_n G_l$	2
Bidimensional 	Hetero	$(\pi E)\rho_n G_l^2$	2
	Homo	$(\pi E/3)G_n G_l^2$	3
Tridimensional 	Hetero	$(4\pi/3)\rho_n G_l^3$	3
	Homo	$(\pi/3)G_n G_l^3$	4

Tabla I. Valores teóricos o ideales de las constantes de la función de Avrami.⁴

Donde: A es el área transversal de la barra en crecimiento, E el espesor del disco, ρ_n la densidad de nucleación, G_n la rapidez de nucleación y G_l la rapidez de crecimiento lineal de la morfología.

En esta expresión, “k” se conoce como la constante de velocidad (aunque debería ser de rapidez) y “n” como el exponente de Avrami, el cual se relaciona con la geometría de crecimiento según se reporta en la tabla I. En esta tabla podemos hacer varias observaciones y precisiones,

Primero, el carácter homogéneo o heterogéneo de la nucleación se refiere a que si los núcleos se formaron todos al mismo tiempo al inicio de la cristalización debido a alguna perturbación energética, v.g. ondas de transcurso de la cristalización por efecto exclusivamente de las variables termodinámicas (cristalización homogénea), en este último caso se asume que la rapidez de formación de núcleos “ G_n ” es constante.

Segundo, la dimensionalidad del crecimiento se ejemplifica en la tabla I mediante una barra de sección transversal circular, un disco y una esfera, sin embargo éstas pudieran tener otras geometrías como barras de sección transversal cuadrada,

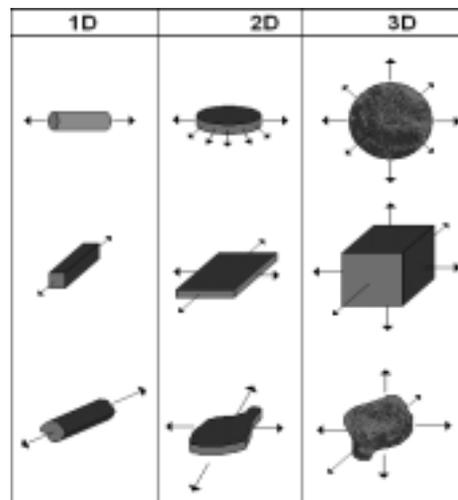


Fig. 1. Ejemplos de diferentes geometrías creciendo en una, dos o tres dimensiones.

paralelepípedos, cubos o bien figuras de geometría compleja. En la figura 1 se ejemplifica lo antes dicho.

Como se puede apreciar en la figura 1, la geometría del cristal en crecimiento no es determinante de su dimensionalidad, y además las ecuaciones que determinan la constante de rapidez (tabla I), pueden ser generalizadas según las ecuaciones 2 y 3

$$k = K_g \rho_n G_l^n \quad \text{Nuc. Heterogénea} \quad (2)$$

$$k = K_g G_n G_l^{n+1} \quad \text{Nuc. Homogénea} \quad (3)$$

donde K_g es una constante geométrica que depende de la forma de los cristales y n es la dimensionalidad del crecimiento y que toma valores de 1 para crecimiento unidimensional, 2 bidimensional y 3 tridimensional. Esta dos ecuaciones cubren todas las posibilidades mostradas en la tabla I.

Si además definimos “ ϕ ” como una variable relacionada al tipo de nucleación y que toma el valor de 0 para nucleación heterogénea y 1 para nucleación homogénea, entonces las ecuaciones 2 y 3 las podemos

escribir como una sola expresión según la ecuación 4:

$$k = K_g \rho_n^{1-\varphi} G_n^\varphi G_l^n \quad (4)$$

por lo que la ecuación 1 la podemos escribir como:

$$\ln(1-\phi(t)) = -K_g \rho_n^{1-\varphi} G_n^\varphi G_l^n t^{n+\varphi} \quad (5)$$

Esta última expresión, tiene la ventaja de hacer una nueva consideración en vías de generalización. Nos referimos a la existencia o ausencia de homogeneidad de la nucleación. De acuerdo a lo que se ha tratado hasta ahora, el valor de φ sólo puede tomar valores de 0 y 1; 0 cuando hay una gran perturbación que provoca la formación de una cantidad determinada de núcleos primarios (r_n), aunado a una rapidez de nucleación homogénea suficientemente lenta (G_n pequeña) como para que no se formen nuevos núcleos en el transcurso de la cristalización. El valor de φ es 1 en otro caso extremo, cuando no hay formación de núcleos sobre impurezas, agentes de nucleación u otras perturbaciones y por lo tanto todos los núcleos se forman en el transcurso de la cristalización, teniendo como fuerza directora las variables termodinámicas.

Ahora podemos plantear la existencia de casos intermedios, es decir situaciones en las que además de formarse núcleos primarios sobre heterogeneidades, todos ellos al inicio de la cristalización, también se forman nuevos núcleos de carácter homogéneo en el transcurso de la cristalización. En este caso es de esperarse que la variable φ definida anteriormente tome valores fraccionarios, esto es: $0 < \varphi < 1$.

Para demostrar esta hipótesis se puede plantear un modelo computacional de los fenómenos de nucleación y crecimiento. Para simplificar el problema se limita el crecimiento a una sola dimensión, así tenemos núcleos que se forman como puntos que crecen como segmentos de rectas sobre una muestra también unidimensional, es decir sobre una recta (figura 2).

En esta figura se grafica sobre un segmento de recta (recta a) los núcleos que para el caso de nucleación heterogénea se forman al mismo tiempo en la primera

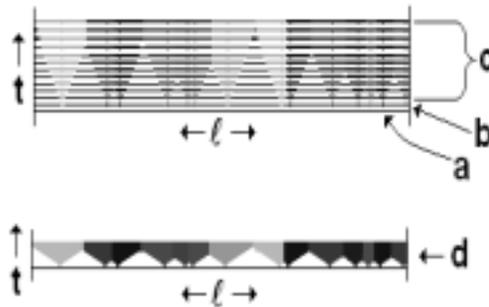


Fig. 2. Modelo de nucleación heterogénea y crecimiento unidimensional. a) muestra sin núcleos, b) formación de núcleos, c) crecimiento de núcleos, d) representación en "conos de tiempo"

etapa de la cristalización (b en la figura 2) y su crecimiento se aprecia en los diferentes tiempos, variable que está representada en las ordenadas (c en la figura 2), este desarrollo de la cristalización se puede representar con lo que se conoce como "conos de tiempo"⁵ (figura 2d), simplificando así considerablemente el análisis.

EL MODELO

En una muestra unidimensional de longitud "1", se formarán "N" núcleos a un tiempo inicial " t_0 "; en todas las posiciones de la muestra hay la misma posibilidad de que se forme un núcleo. La rapidez lineal de crecimiento " G_1 " de los núcleos en la dirección "1" está dada por la ecuación 6:

$$G_l = d(l)/d(t) = \Delta l / \Delta t \quad (6)$$

En esta ecuación, ya que todos los núcleos crecen a la misma velocidad, se elimina el subíndice "i" que representa a cada núcleo en particular. De esta forma, la longitud de cada núcleo a un tiempo $t > t_0$ está definido por la ecuación 7:

$$l_i = G_l(t - t_0) = 1/2 G_l t + 1/2 G_l t \quad (7)$$

En esta última expresión el tiempo inicial es cero ($t_0 = 0$) y se ha dividido en la suma de los dos

segmentos de líneas a partir del centro de crecimiento (figura 3).

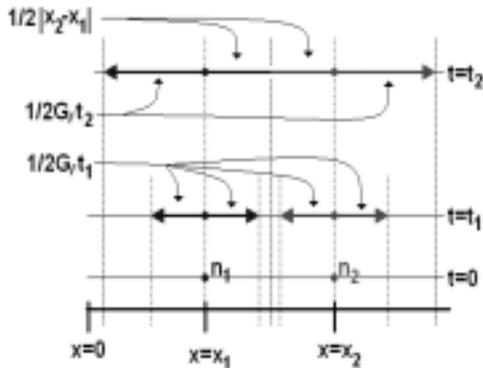


Fig. 3. Esquema de formación y crecimiento de dos núcleos.

En la figura podemos apreciar como a $t_0=0$ se forman dos núcleos (n_1 y n_2) que crecen a una velocidad constante de tal suerte que al tiempo t_1 su tamaño se puede calcular mediante la expresión de la ecuación 7, pero que una vez que chocan entre sí el cálculo se tiene que hacer mediante la expresión de la ecuación 8:

$$l_1 = l_2 = 1/2 G_1 t + 1/2 |x_2 - x_1| \quad (8)$$

Así mismo, si un núcleo n_2 ya no crece debido a que ya ha chocado por ambos lados con los núcleos n_1 y n_3 , su tamaño se calcula mediante la ecuación 9:

$$l_2 = 1/2 |x_2 - x_1| + 1/2 |x_3 - x_2| \quad (9)$$

Ahora podemos plantear el modelo de simulación de la siguiente manera: una muestra unidimensional de longitud "l" en la cual a tiempo $t_0=0$ se forman N núcleos en posiciones al azar, teniendo todas ellas la misma probabilidad de que se forme un núcleo; en seguida cada núcleo crece con el tiempo en forma unidimensional un tamaño l_i , definido por las ecuaciones 7, 8 o 9 según: a) no choque con otro núcleo o con los límites de la muestra, b) choque solo por uno de sus extremos o c) choque por ambos extre-

mos, respectivamente. La fracción de longitud de la muestra cubierta al tiempo "t" por los cristales en crecimiento " $\phi(t)$ ", está definida por la ecuación 10:

$$\phi_t = \frac{\sum_{i=1}^N l_i}{l} \quad (10)$$

La simulación concluye al momento en que se cubre toda la muestra con los cristales en crecimiento, es decir cuando $\phi(t)=1$. La figura 4 muestra el diagrama de flujo de la simulación.

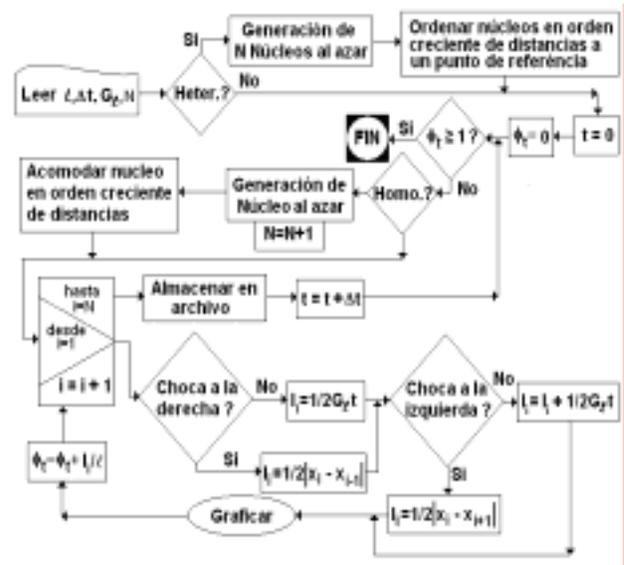


Fig. 4. Diagrama de flujo del simulador unidimensional de nucleación y crecimiento.

Del esquema sólo es necesario mencionar que para la generación de núcleos al azar se utilizó una función que genera los números en base al reloj de la computadora, para la ordenación se tomó como referencia las distancias de los núcleos a uno de los extremos de la recta representando la muestra y para el graficado se escaló la posición y tamaño para una resolución de 640 pixels (unidad de longitud) y 700 pixels (unidad de tiempo).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 5 se presentan los resultados de simular la nucleación y el crecimiento con las diferentes variantes posibles en cuanto a tipo de nucleación (homogénea, heterogénea o ambas), y delimitando las fronteras de la muestra en las posiciones 0 y 1 o bien muestras de longitud infinita, en donde el extremo de la derecha se supone como conectado al extremo de la izquierda, es decir, podemos imaginar estas muestras como un alambre en forma de anillo, en el cual está sucediendo el fenómeno estudiado, por ejemplo corrosión o bien cristalización.

La geometría y las condiciones de operación usadas en la simulación fueron: a) longitud de la muestra $l=1$, velocidad de crecimiento $G_1 = 0.003$, rapidez de nucleación $G_n = 0.003$, densidad de nucleación $r_n = 42$ en nucleación heterogénea y $r_n = 10$ cuando coexisten ambos tipos de nucleación.

La figura 5 muestra que nuestro simulador está funcionando correctamente, observando que en las simulaciones de nucleación heterogénea (figuras 5a y 5b), todos los núcleos se forman al inicio de la simulación inician a ($t = 0$). En nucleación homogénea (figuras 5c y 5d) se inicia con un núcleo y el resto se va for-

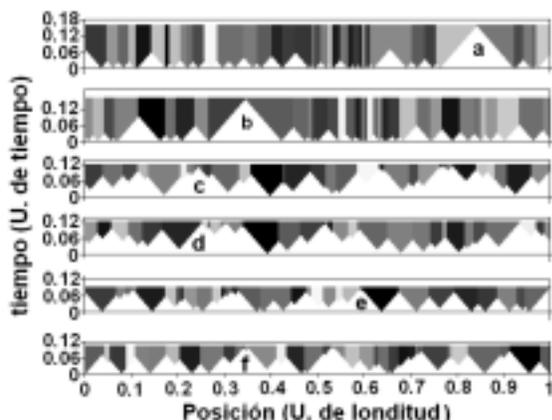


Fig. 5. Simulación de nucleación y crecimiento considerando nucleación heterogénea con $r_n=10$. a) para una muestra acotada, b) para una muestra infinita.

mando conforme transcurre el tiempo (los conos inician a diferentes tiempos). Y en las simulaciones donde coexisten ambas formas de nucleación (figuras 5e y 5f) a tiempo cero se forman los 10 núcleos esperados ($r_n=10$) y paulatinamente se forman los demás.

Además observamos cómo en las muestras acotadas (figuras 5a, 5c y 5e), los núcleos de los extremos se ven impedidos de crecer por los límites de la muestra, mientras que en las simulaciones donde se consideran muestras infinitas (figuras 5b, 5d y 5f), los núcleos de cada extremo siguen creciendo después de alcanzar el “límite” de la muestra, apareciendo en el extremo contrario hasta chocar con el núcleo en crecimiento más próximo.

Otra observación interesante en la figura 5 es que en la nucleación heterogénea (figuras 5a y 5b), la “cristalización” tarda más en completarse (llegar a $f_1=1$), que en las simulaciones donde interviene la nucleación homogénea, fenómeno observable en experimentos de cristalización.

Las curvas de las gráficas de fracción de llenado de la muestra por los núcleos ($\phi(t)$) vs. tiempo (t) corresponden a isothermas en la mayoría de los fenómenos de nucleación y crecimiento, y la forma típica de estas isothermas es de una “S”. Como se puede apreciar en la figura 6, los resultados de este modelo tanto

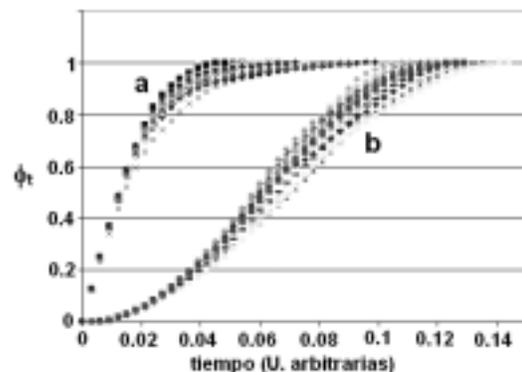


Fig. 6. Curvas de nucleación y crecimiento (“isothermas”). Simulación con 30 repeticiones de simulación con $G_1 = 0.003$, a) Nucleación heterogénea con $r_n=42$ y b) Nucleación homogénea con $G_n = 0.003$ todas con muestra acotada.

para nucleación homogénea (figura 6b) como heterogénea (figura 6a) tienen forma de "S" y además se aprecia cómo es que la nucleación heterogénea resulta en tiempos menores necesarios para completar el fenómeno, (para alcanzar $\phi(t) = 1$).

Para validar mejor el modelo, ajustamos nuestros datos a la Ecuación 1, graficando $\ln(-\ln(1-\phi(t)))$ v.s. $\ln(t)$, esta gráfica se muestra en la figura 7, donde se puede apreciar que la linealidad sólo se mantiene a tiempos cortos, y además la pendiente de las rectas ajustadas por mínimos cuadrados tienen una desviación positiva de los valores esperados (Los resultados se muestran en la misma figura 7), el exponente de Avrami calculado es $n=1.2$ para las simulaciones de nucleación heterogénea donde de acuerdo a la tabla I debería ser $n = 1$ mientras que para la nucleación homogénea el resultado es $n = 2.29$ cuando según la tabla I debería ser 2.

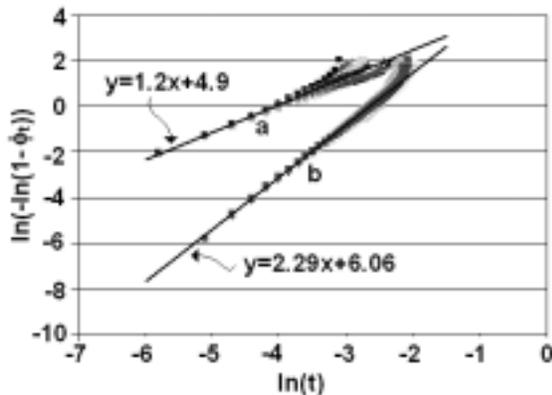


Fig. 7. Curvas de Avrami. Simulación con 30 repeticiones y $G_n = 0.003$, a) Nucleación heterogénea con $r_n=42$ y b) Nucleación homogénea con $G_n = 0.003$ todas con muestra acotada. Se indican las ecuaciones de ajuste por regresión lineal.

Estas desviaciones son generalmente aceptadas en experimentos de caracterización de la cristalización de materiales y suelen redondearse a 1 y 2 respectivamente.

Como se verá en la segunda parte de este artículo, estas desviaciones son reales y no debieran ser despreciadas al redondear al entero más cercano. En la segunda entrega se utilizará este modelo de simulación para analizar estas desviaciones haciendo un análisis más detallado y proponiendo un modelo alternativo donde el ajuste a los resultados sea más exacto.

CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo de nucleación y crecimiento unidimensional confiable, el cual tiene como parámetros el tipo de nucleación (homogénea o heterogénea), el tipo de muestra (acotada o infinita), la densidad de nucleación y la velocidad de crecimiento lineal. El modelo puede ser útil en el análisis de los fenómenos de nucleación y crecimiento y sus desviaciones de la función de Avrami.

BIBLIOGRAFÍA

1. Jonson W.A and Mehl R.F., Trans. Amer. Inst. Minning Met. Eng., V135, 426, (1939).
2. Avrami M., J. Phys. Chem. V7, 1103, (1939).
3. Avrami M., J. Phys. Chem. V8, 212, (1940).
4. Elías. H., Macromolecules Vol. 1, Ed. Plenum Press. New York 1977.
5. Carter W. C., Lecture notes on Nucleation and Grow, Department of Materials Sciences and Technology, MIT.