

# Nucleación y crecimiento unidimensional

## Parte II. Análisis de la ecuación de Avrami

Virgilio A. González G.\*

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

### ABSTRACT

*The application of the Avrami-Johnson-Mehl model to the unidimensional simulations for nucleation and growth phenomena indicate that this model is imprecise, user dependent, and insensible to heterogeneity. These observations imply that the model is useful only as fitting model an not as analytical method for morphological analysis.*

**Palabras clave:** Nucleación, crecimiento, modelo, Avrami, simulación.

### ANTECEDENTES

La importancia del modelado de los fenómenos de nucleación y crecimiento tales como cristalización y corrosión quedó establecida en la primera parte de este artículo<sup>1</sup>. En ella además se presentó el desarrollo de un modelo unidimensional basado en el conocido cono de tiempo<sup>2</sup> y su validación. En esta segunda parte se utiliza el modelo para analizar los resultados de simulación de “cristalizaciones” con diferente grados de heterogeneidad y homogeneidad en la nucleación, poniendo a prueba el modelo de Avrami<sup>1,3-5</sup> que relaciona a través de la ecuación de Avrami-Johnson-Mehl (Ecuación 1) la rapidez de crecimiento lineal con la de “cristalización”.

$$\ln(1 - \phi_{(t)}) = -kt^n \quad (1)$$

donde  $\phi_{(t)}$  es la fracción volumen de material transformado al tiempo “t” (Ejemplo cristalizado), k la constante de velocidad y “n” el llamado exponente de Avrami que puede tomar valores entre 1 y 4 de acuerdo a la dimensionalidad del crecimiento y el carácter homogéneo o heterogéneo de la nucleación.

En ese primer artículo se describió el significado de las variables involucradas en la ecuación 1 y se propone que puede escribirse de la siguiente manera:

$$\ln(1 - \phi_{(t)}) = -K_g \rho_n^{1-\varphi} G_n^\varphi G_l^n t^{n+\varphi} \quad (2)$$



Nucleación y crecimiento bidimensional de cristales de isopolipropileno durante la cristalización isotérmica a 179°C.

donde:  $K_g$  es una constante geométrica,  $\rho_n$  es la densidad de nucleación de carácter heterogéneo,  $G_n$  la rapidez de nucleación homogénea,  $G_l$  la rapidez de crecimiento lineal de los “cristales”, el exponente  $\varphi$  que puede tomar valores entre 0 y 1, determina el carácter homogéneo ( $\varphi = 0$ ) o heterogéneo ( $\varphi = 1$ ) de la nucleación y n es el exponente que toma valores enteros entre 1 y 3 indicando la dimensionalidad del crecimiento.

Ya que en nuestro caso la muestra es unidimensional, la variable  $\phi_{(t)}$  representa la fracción de línea cubierta por los núcleos en crecimiento y los valores que puede tomar “n” en la ecuación 1 o “n+ $\varphi$ ” en la ecuación 2 son entre 1 y 2.

### SIMULACIÓN

Las simulaciones se hicieron con 250 repeticiones con la finalidad de hacer un análisis estadístico de los resultados. Se mantubieron las rapidezces  $G_l$  y  $G_n$  constantes analizando los resultados de hacer variar el ca-

\* Doctorado en Ingeniería de Materiales, FIME-UANL.

rácter de heterogeneidad de la nucleación ( $\rho_n$ ), así como la consideración de tener una muestra acotada o de tamaño infinito.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1, muestra las curvas de las cinéticas de 250 repeticiones considerando unas muestras acotadas de carácter heterogéneo (a) y homogéneo (b).

Además de observar que la rapidez de cristalización es mucho mayor cuando la nucleación es heterogénea, se aprecia también que para unas mismas condiciones de cristalización, las curvas pueden variar considerablemente en distintos experimentos. Esta última observación se explica fácilmente: el tiempo al que se alcanza el final de la cristalización ( $\phi_t = 1$ ), es proporcional a la distancia mayor entre dos núcleos en crecimiento y en las etapas iniciales, el inicio del abatimiento de la pendiente de la curva depende de la distancia más corta entre núcleos en crecimiento y, como la distribución de los núcleos en la muestra es al azar, la forma de las curvas dependerá enteramente de las condiciones iniciales.

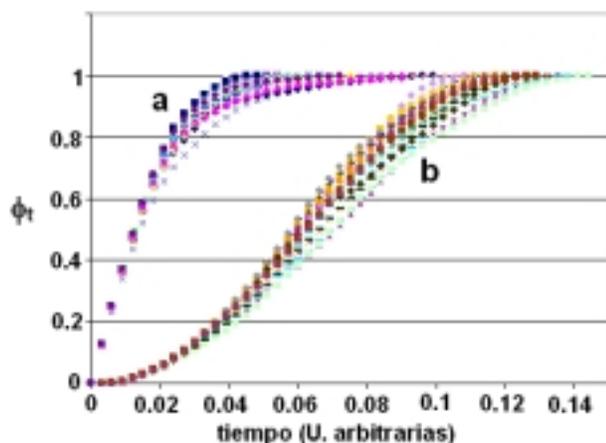


Fig. 1. Curvas de nucleación y crecimiento ("isotermas"). Simulación con 30 repeticiones de simulación con  $G_1 = 0.003$ , a) Nucleación heterogénea con  $r_n = 42$  y b) Nucleación homogénea con  $G_n = 0.003$  todas con muestra acotada.

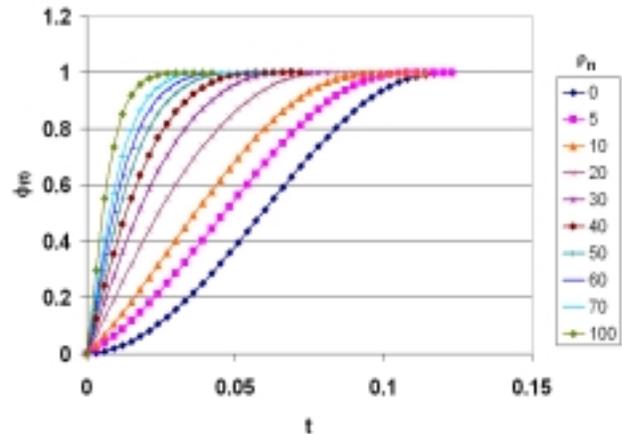


Fig. 2. Curvas promedio de nucleación y crecimiento ("isotermas"). Simulaciones con 250 repeticiones de simulación con  $G_1 = 0.003$ , Nucleación homogénea con  $G_2 = 0.003$  combinada con heterogénea, indicando a la derecha el número de núcleos iniciales.

Esta simple observación es muy importante en experimentos de laboratorio, ya que indica el carácter estadístico de fenómenos como la cristalización, obligando a reportar junto con las variables cinéticas, sus desviaciones estándar.

Ya que no se encontraron diferencias significativas entre simulaciones con muestra acotada o infinita, en seguida se reportará sólo los resultados con muestra acotada.

La figura 2 muestra las curvas promedio 250 simulaciones de nucleación combinada homogénea y heterogénea, donde se hizo variar el número de núcleos iniciales, es decir el carácter heterogéneo de la nucleación, el comportamiento es el esperado, la curva de nucleación enteramente homogénea corresponde a la gráfica b) de la figura 1 teniendo una forma de "S" y, conforme aumenta el número de núcleos iniciales la cristalización es más rápida perdiendo la forma de "S".

De acuerdo a la ecuación 1, graficando  $\ln[-\ln(1-\phi_t)]$  se calcula el exponente "n" de la pendiente de la cur-

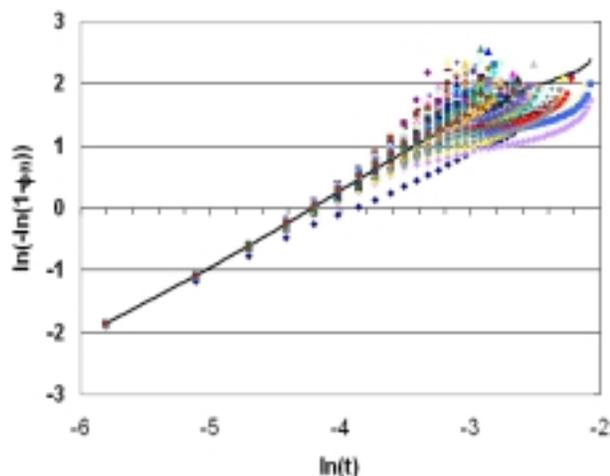


Fig. 3. Gráficas de Avrami para 250 repeticiones de simulación con  $G_i = 0.003$ , Nucleación heterogénea con  $\rho_n = 48$ . La línea continua es para la gráfica promedio.

va, que para el caso unidimensional con nucleación heterogénea debiera ser de 1. La figura 3 muestra las gráficas de Avrami para 250 repeticiones de la simulación de cristalización heterogénea.

Esta gráfica, muestra mucha dispersión de los resultados, la cual se puede cuantificar obteniendo la media y la desviación estándar de los exponentes de Avrami, los resultados muestran una media de  $n = 1.11$  y una desviación estándar de 0.03

Para determinar el mínimo número de simulaciones necesarias para obtener una buena precisión se construyeron para todas las simulaciones con diferente grado de heterogeneidad (Gráficas de la figura 1), las gráficas de  $\Delta n = n_f - n_i$  contra el número de repeticiones “i”, donde “ $n_f$ ” es la media de 250 repeticiones y “ $n_i$ ” son las medias para “i” repeticiones desde  $i=1$  hasta 250. La gráfica se muestra en la figura 4, donde se aprecia que en general con menos de 10 repeticiones la precisión es del orden de  $\pm 0.05$  y que para obtener precisiones superiores a  $\pm 0.01$  es necesario más

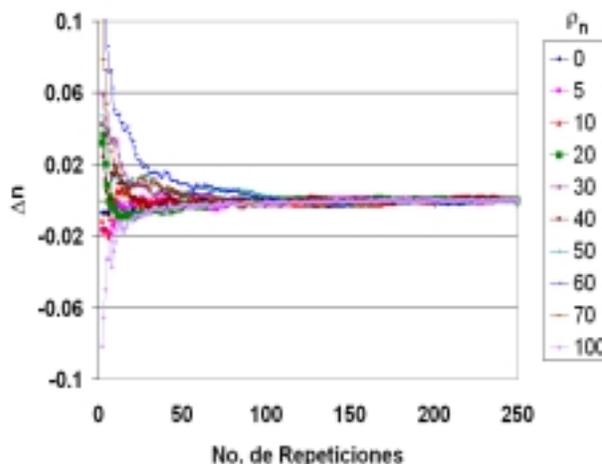


Fig. 4. Precisión en el cálculo del exponente de Avrami en función del número de experimentos. Simulaciones con 250 repeticiones con  $G_i = 0.003$ , Nucleación homogénea con  $G_n = 0.003$  combinada con heterogénea, indicando a la derecha el número de núcleos iniciales.

de 30 repeticiones, en otras palabras estos resultados sugieren que en la determinación en el laboratorio, cuando se siguen las prácticas comúnmente establecidas de 3 repeticiones y utilizando sólo la gráfica a bajos grados de cristalización (v.g.  $\phi_{(t)} < 0.3$ ), solamente la primera cifra significativa, después del punto decimal, puede ser utilizada

La figura 5 muestra las gráficas de Avrami correspondientes a las curvas de la figura 2. aquí se aprecia como la linealidad de las gráficas de Avrami, analizada a simple vista, sólo se mantienen en las primeras etapas de la cristalización y además la pendiente parece aumentar entre menor sea el número de núcleos iniciales, lo cual es coincidente con lo esperado.

Calculando el grado de heterogeneidad como la fracción de núcleos iniciales ( $\phi_h$ ), (Ecuación 3)

$$\phi_h = \frac{\rho_n}{\rho_T} \quad (3)$$

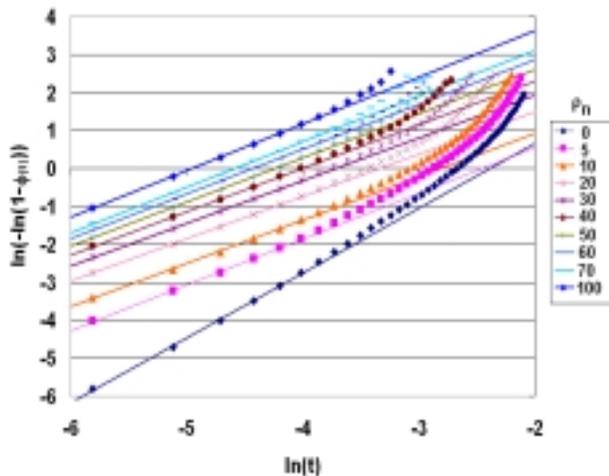


Fig. 5. Curvas de Avrami promedio. Simulaciones con 250 repeticiones de simulación con  $G_i = 0.003$ , Nucleación homogénea con  $G_n = 0.003$  combinada con heterogénea, indicando a la derecha el número de núcleos iniciales.

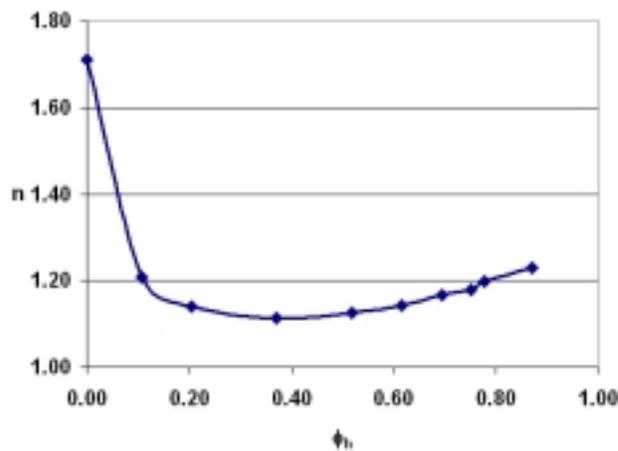


Fig. 6. Exponente de Avrami calculado en función del grado de heterogeneidad.

donde  $\rho_T$  es el número total de núcleos al final de la cristalización, y graficando el exponente de Avrami vs.  $\phi_h$  resulta la figura 6.

Esta gráfica tiene un comportamiento inesperado y lo podríamos calificar de decepcionante, primero porque aún para la simulación en condiciones de nucleación puramente homogénea (primer punto),  $n$  no alcanza el valor de 2 predicho por la teoría y principalmente porque el exponente de Avrami no parece ser sensible al grado de heterogeneidad, lo que significa que la Ec. de Avrami solo puede distinguir si el fenómeno de nucleación y crecimiento es puramente homogéneo o no, pero no así entre una nucleación puramente heterogénea y otra en la que también hay formación de núcleos durante la cristalización.

Esta observación tiene al menos dos implicaciones, primero que en el análisis de una cristalización el material debe estar muy puro para lograr una

nucleación homogénea y segundo si la cristalización es heterogénea será imposible saber si hubo formación de nuevos núcleos durante la cristalización o no.

La figura 7 describe el exponente de Avrami calculado con diferentes números de puntos de las gráficas de la figura 4, de nuevo tenemos resultados que restringen la aplicabilidad de la Ec. de Avrami,  $n$  depende del número de puntos escogidos para hacer la regresión lineal, siendo esta variación muy grande, por lo tanto la apreciación de quien hace los cálculos es determinante de “ $n$ ”, y no existe ningún segmento de las curvas de la figura 6 que nos sirva de referencia para salvar este problema.

Así podemos decir que para los experimentos realizados con el simulador unidimensional de nucleación y crecimiento, la ecuación de Avrami sólo es útil como un método de ajuste que es difícil de interpretar en términos de dimensionalidad de crecimiento y del carácter homogéneo o heterogéneo del fenómeno.

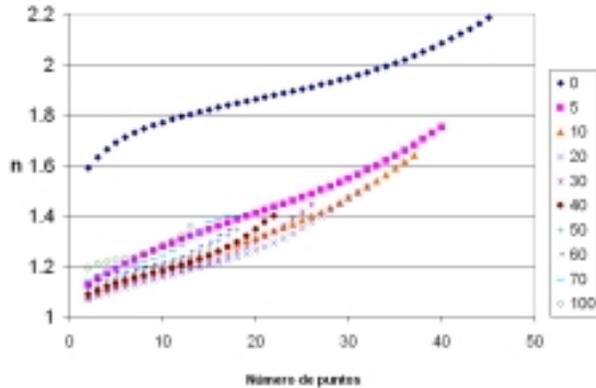


Fig. 7. Exponente de Avrami calculado en función del número de puntos utilizados en la regresión. Se indica el número de núcleos iniciales.

## CONCLUSIONES

El modelo unidimensional de nucleación y crecimiento predice correctamente el efecto del carácter heterogéneo u homogéneo en la rapidez de cristalización. Muestra que una alta precisión en el cálculo del exponente de Avrami, requiere de un número grande de experimentos.

Se infiere también que el método no es capaz de distinguir diferentes grados de heterogeneidad de la nucleación y que los resultados numéricos dependen fuertemente de la apreciación de quien hace los cálculos. Lo anterior permite concluir que la ecuación de Avrami solo sirve como método de ajuste aproximado de los fenómenos de nucleación y crecimiento.

## BIBLIOGRAFÍA

1. V. A. González, C.A. Guerrero y J. Aguilar., *Ingenierías* V15, 38, (2002).
2. Carter W. C., *Lecture notes on Nucleation and Grow*, Department of Materials Sciences and Technology, MIT, 19 August 2001.
3. Johnson W.A and Mehl R.F., *Trans. Amer. Inst. Minning Met. Eng.*, V135, 426, (1939).
4. Avrami M., *J. Phys. Chem.* V7, 1103, (1939).
5. Avrami M., *J. Phys. Chem.* V8, 212, (1940).
6. Elías. H., *Macromolecules* Vol. 1, Ed. Plenum Press. New York 1977.