

Geometría de fronteras inter-cristalinas:

Un modelo alternativo

Francisco Javier Garza Méndez

División de Ingeniería Mecánica, FIME-UANL.

fjgarza@gama.fime.uanl.mx

Miguel Ángel Pinales Reyes

Facultad Ciencias Químicas-UANL

fcq_pinales@hotmail.com

Virgilio González González, Moisés Hinojosa Rivera

Doctorado en Ingeniería de Materiales de la FIME-UANL

vigonzal@ccr.dsi.uanl.mx hinojosa@gama.fime.uanl.mx

RESUMEN

Se propone un modelo de nucleación y crecimiento de granos y esferulitas durante la solidificación. El modelo fundamentado en consideraciones puramente geométricas y cinéticas, (no energéticas), ofrece una explicación alternativa a la curvatura de las fronteras inter-cristalinas, la cual permite además el cálculo de la razón entre la rapidez de nucleación y la de crecimiento. El modelo se aplica exitosamente a la cristalización isotérmica del polipropileno a 135 °C.



PALABRAS CLAVE

Cinética de Cristalización, Nucleación, Geometría, Avrami.

ABSTRACT

A model of nucleation and growth of grains and spherulites during solidification is proposed. The model, based on purely geometric and kinetic considerations, (not energetic ones), offers an alternative explanation to the curvature of the inter-crystalline boundaries, which in addition allows to calculate the ratio between the nucleation and growth rates. The model was successfully applied to the isothermal crystallization of polypropylene at 135 °C.

KEYWORDS

Crystallization kinetics, nucleation, geometry, avrami.

INTRODUCCIÓN

Indiscutiblemente las propiedades de los materiales están fuertemente influenciadas por la morfología microestructural. En los materiales cerámicos y metálicos son de particular relevancia la forma y tamaño de las dendritas y granos, mientras que en los materiales poliméricos están entre las principales características de la microestructura. Estas características morfológicas son determinadas por las condiciones de solidificación o cristalización y las variables cinéticas y termodinámicas involucradas en su formación.

En un esfuerzo por comprender mejor el efecto de las condiciones de cristalización sobre la morfología cristalina de los materiales, se han desarrollado modelos de nucleación y crecimiento^{1,2} unidimensional y se han iniciado los bidimensionales correspondientes, donde encontramos la imposibilidad de simular la geometría interesferulítica (o intergranular), en condiciones de nucleación homogénea, este hecho nos movió a hacer un análisis geométrico-dinámico concienzudo, que nos llevó a identificar el carácter hiperbólico de las fronteras interesferulíticas (o intergranulares) y su relación con los parámetros cinéticos de rapidez de crecimiento y rapidez de nucleación. Este descubrimiento se reporta por primera vez en este artículo.

ANTECEDENTES

El estudio de la cinética de solidificación de materiales se fundamenta en la ecuación de Avrami-Jonson-Mehl,³⁻⁵ (ecuación 1), donde $\phi_{(t)}$ es la fracción volumen de material cristalizado al tiempo “ t ”, “ k ” es la constante de velocidad y “ n ” el llamado exponente de Avrami que puede tomar valores enteros entre 1 y 4 de acuerdo a la dimensionalidad del crecimiento y el carácter homogéneo o heterogéneo de la nucleación.

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

Esta es una ecuación semiempírica basada en un tratamiento geométrico-estadístico y cuya aplicación a resultados experimentales, solamente mediante dudosos redondeos resulta en valores de “ n ” realmente enteros y con variaciones muchas veces no explicados para un mismo material (para el polipropileno se han determinado valores⁶ de “ n ” desde 2 hasta 4).

Por otra parte, desde el punto de vista geométrico, considerando restricciones de geometría resueltas en 1887 por Lord Kelvin,⁷ así como energéticas, C. S. Smith ha propuesto^{8,9} el tetracaidecaedro (figura 1) como grano tridimensional promedio. Sin embargo, él mismo reconoce que experimentalmente no se ha observado, por lo que la propuesta es reducida a indicar que el grano promedio debe de tener 5.143 bordes por cara.⁸ Además se ha postulado¹⁰ que la curvatura observada en los límites de grano se debe a que el ángulo diedro (formado por las aristas

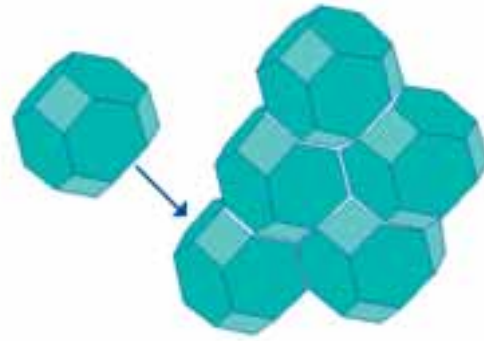


Fig. 1. El tetracaidecaedro y su agrupamiento para cubrir todo el espacio.

de tres granos en el punto triple), debe ser, bajo consideraciones energéticas, de 120° .

NUESTRO MODELO

El modelo que aquí se plantea es geométrico con consideraciones cinéticas del fenómeno de nucleación y crecimiento, que para su más fácil manejo matemático, se restringe inicialmente a dos dimensiones.

Partimos de las siguientes suposiciones:

- Bajo condiciones de cristalización, la formación de los núcleos iniciales (embriones), obedece en tiempo y espacio a fluctuaciones termodinámicas en la muestra, por lo que estos se forman en posiciones al azar.
- Los núcleos termodinámicamente estables a una temperatura dada (T_c), crecen con rapidez constante.
- El crecimiento de los cristales es isotrópico, formando círculos cuyo radio (r), crece uniformemente.
- La rapidez de difusión de los núcleos en el medio es despreciable en relación al tiempo total de cristalización y
- La frontera intergranular o interesferulítica, en el caso de los polímeros, se forma por el impedimento de crecimiento al encontrarse dos cristales en crecimiento.

Con estas suposiciones, reducimos el problema a encontrar la geometría del frente de choque de dos círculos (N_1 y N_2) situados equidistantes al origen de los ejes cartesianos y que crecen uniformemente

(figura 2) y que se formaron en diferentes tiempos (t_1 y t_2).

Con este esquema, se plantean las dos ecuaciones para los círculos (ecuación 2 y 3) y las dos ecuaciones de crecimiento de los radios (ecuación 4 y 5).

$$(x + x_1)^2 + y^2 - r_1^2 = 0 \quad (2)$$

$$(x - x_1)^2 + y^2 - r_2^2 = 0 \quad (3)$$

$$r_1 = G_r(t - t_1) \quad (4)$$

$$r_2 = G_r(t - t_2) \quad (5)$$

Donde G_r es la rapidez de crecimiento, común a ambos núcleos.

Haciendo simultáneas con las ecuaciones 1 y 2, resulta:

$$4x_1x - (r_1^2 - r_2^2) = 0 \quad (6)$$

Substituyendo las ecuaciones 4 y 5 en 6, éstas a su vez en la ecuación 2, haciendo operaciones y reordenándolas queda:

$$\frac{x^2}{V^2} - \frac{y^2}{x_1^2 - V^2} = 1 \quad (7)$$

Donde V está definida por:

$$V = \frac{G_r(t_2 - t_1)}{2} \quad (8)$$

Es decir, la ecuación 6 corresponde a una cónica de excentricidad "ε" definida por la ecuación 9:

$$\epsilon = \frac{x_1}{V} \quad (9)$$

Y ya que V representa el vértice de la cónica y éste, desde el punto de vista físico, tiene que

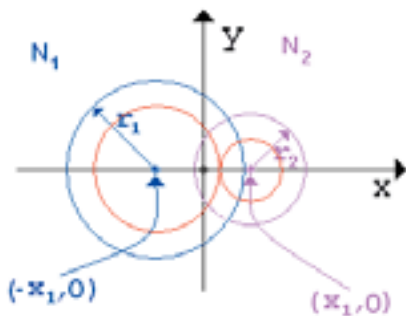


Fig. 2. Dos círculos (N_1 , N_2), equidistantes al origen con crecimiento uniforme (x_1 , distancia al origen, r_i los radios respectivos).

ser de magnitud $0 < V < x_1$, entonces ϵ tiene que ser forzosamente mayor que cero, por lo que la ecuación 7, la cual representa la frontera formada, es necesariamente una hipérbola.

La figura 3, muestra gráficamente la hipérbola resultante de suponer: $x_1 = 1$, $t_1 = 1$, $t_2 = 0.5$ y $G_r = 1$.

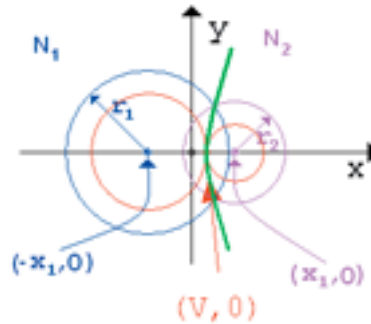


Fig. 3. Frontera hipérbólica resultante de suponer $x_1=1$, $t_1=1$, $t_2=0.5$ y $G_r=1$. ($V,0$) son las coordenadas del vértice de la hipérbola.

En el caso particular de que los tiempos de formación de los núcleos estables sean iguales ($t_1 = t_2$), de la ecuación 6, se llega a la conclusión de que la frontera es una línea recta perpendicular al eje x y que pasa por el origen, ($x = 0$).

De aquí que podemos decir que bajo las suposiciones aquí planeadas, las fronteras intergranulares (o interesferulíticas) son hipérbolas cuya excentricidad aumenta al incrementarse la diferencia en tiempo de formación de los núcleos y tiende a ser una recta cuando la diferencia de tiempos de formación tiende a cero.

EXPERIMENTO

Materiales: Se utilizó polipropileno (*i*-PP), grado extrusión de Indelpro S.A. de pesos moleculares $M_n = 45,120$, $M_w = 232,000$ y $MWD = 5.1$.

Instrumentación: Se utilizó un calorímetro Perkin Elmer DSC D7 y un microscopio óptico con luz polarizada Olympus BX 60 equipado con una platina con control de temperatura Linkam y un analizador de imágenes.

Preparación de muestras: Las muestras de *i*-PP, se prepararon en forma de películas circulares de

aproximadamente 5 mm de diámetro y entre 5 y 9 μm de espesor.

Procedimiento Experimental: En el calorímetro, previamente calibrado con estándares de In y Sn, se determinó la isoterma de cristalización del *i*-PP a una temperatura de cristalización de $T_c = 135^\circ\text{C}$, a la cual se le borraba previamente la historia térmica y mecánica al mantenerla a 200°C durante 3 min.

Con el mismo procedimiento de borrado de historia térmica y cristalización isotérmica se analizó mediante microscopía óptica MO y análisis de imágenes para la cristalización a 135°C , capturando a intervalos de tiempo regulares las imágenes correspondientes al proceso de formación y crecimiento de núcleos en *i*-PP.

Además se desarrollaron 2 programas de computadora, uno para la determinación de la rapidez de crecimiento esferulítico y del tiempo de formación de núcleos a partir de las imágenes de MO capturadas, y otro para la simulación de las fronteras interesferulíticas y su sobreposición a la imagen final de cristalización.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 4 muestra la isoterma de cristalización del *i*-PP a 135°C , así como la línea base construida mediante el método de iteraciones reportado previamente¹¹, observándose que la cristalización llegó a su término después de 15 minutos de cristalización.

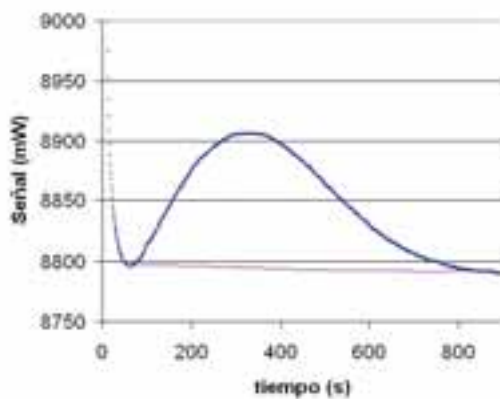


Fig. 4. Isoterma de cristalización del *i*-PP a 135°C , que muestra la construcción de línea base. (línea llena inferior).

De la integración de la isoterma de la figura 4, se construyó la gráfica de Avrami (figura 5), donde se observa una buena linealidad en prácticamente todo el intervalo de tiempo.

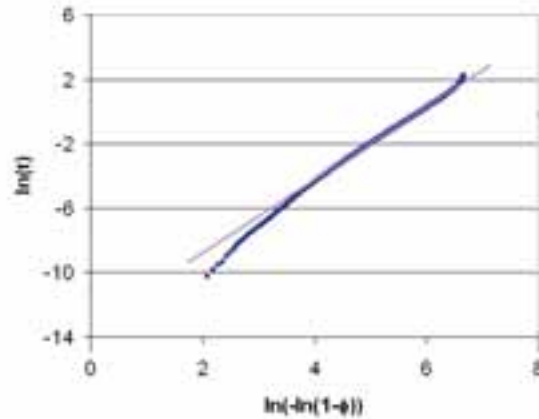


Fig. 5. Gráfica de Avrami y recta de regresión de la cristalización del *i*-PP a 135°C .

El exponente de Avrami, calculado para seis repeticiones es de $n = 2.42$, mostrando que tiene una parte fraccionaria importante, observación prevista de acuerdo a los resultados reportados para una simulación unidimensional².

La figura 6, corresponde a la imagen final de cristalización del *i*-PP a 135°C , observada mediante MO a 200X, en la que se puede apreciar desde fronteras rectas o casi rectas hasta otras muy curvadas.

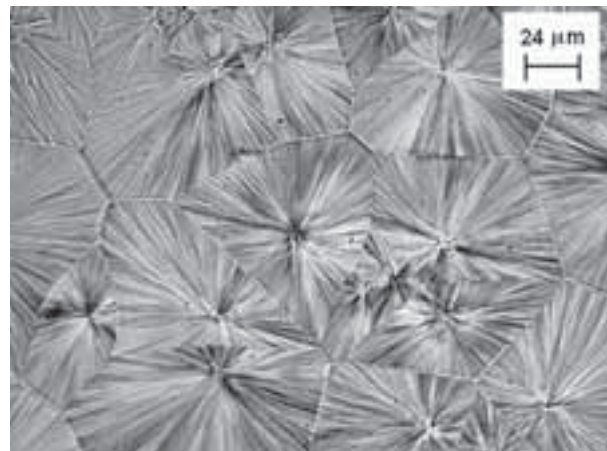


Fig. 6. Imagen de microscopía óptica a 200X, del *i*-PP cristalizado a 135°C .

A partir de 34 imágenes que muestran la formación y crecimiento de los núcleos, se determinó la rapidez de crecimiento promedio. En la figura 7 se reporta en forma de gráfica el cambio del radio en función del tiempo de cada núcleo observado.

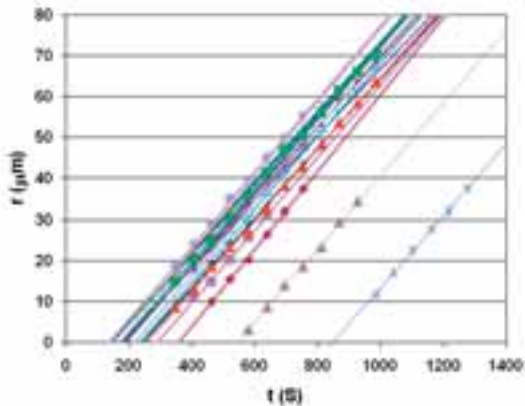


Fig. 7. Determinación de la rapidez de crecimiento de los núcleos en *i*-PP cristalizado a 135°C.

Como era de esperarse, los radios crecen linealmente con el tiempo, la rapidez promedio calculada (G_r) resultó ser: $0.0874 \pm 0.003 \mu\text{m/s}$. De la intersección con el eje X de cada recta de la figura 7, se calcularon los tiempos de formación de los núcleos (t_i), y utilizando las ecuaciones 8 y 7, se construyeron las fronteras interesferulíticas, las cuales se graficaron después de efectuar la traslación y rotación correspondiente, quedando la figura 8.

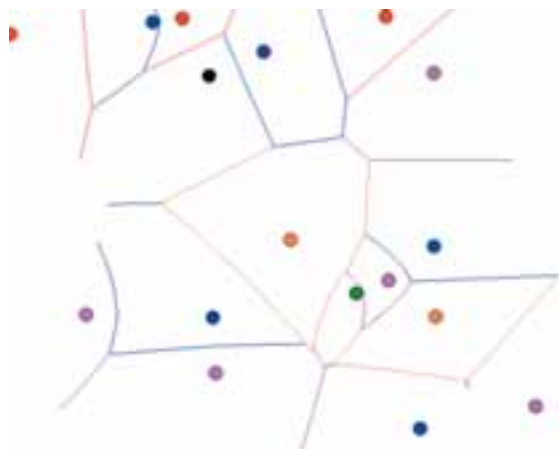


Fig. 8. Modelado de las fronteras interesferulíticas en la cristalización del *i*-PP a 135°C.

Al sobreponer la imagen de la figura 8 al de la figura 6, se puede apreciar que el modelo predice la geometría de las fronteras interesferulíticas con poco error (figura 9).

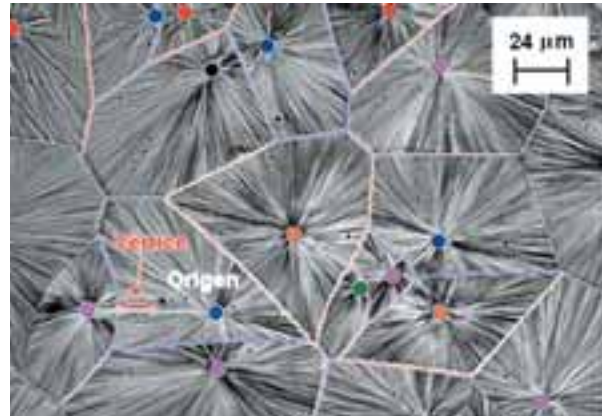


Fig. 9. Sobreposición de imagen final de la cristalización del *i*-PP a 135°C, con la geometría de frontera predicha por el modelo. En la parte inferior izquierda se muestra una forma de determinación gráfica del vértice.

Es importante destacar la relación de la posición de los vértices con la rapidez de crecimiento y la diferencia de tiempos de formación de los núcleos, (ecuación 8), de esta forma, si solo tuviésemos la imagen final de cristalización, entonces la magnitud del vértice (V) se puede calcular al medir la distancia entre la intersección de la frontera interesferulítica con la recta que une a los núcleos bajo análisis y el "origen", concebido este como la mitad de la distancia entre los núcleos (Ver figura 9).

Al conocer todos los valores de los vértices, usando la ecuación 8 y tomando cualquier núcleo como de referencia, asignándole su tiempo de formación como ($t_i = 0$), es posible calcular los productos $G_r t_i$ para todos los núcleos. Considerando que los productos $G_r t_i$ son el múltiplo G_r de los tiempos de formación, es entonces posible construir una gráfica del número de núcleos existentes ($N(G_r)$) en función de este tiempo modificado (figura 10):

La pendiente de la gráfica 10 (Q), tiene la forma de la ecuación 10

$$Q = \frac{N_{(G_r t_i)}}{G_r t_i} = \left(\frac{N_{(G_r t_i)}}{t_i} \right) \left(\frac{1}{G_r} \right) = \frac{G_n}{G_r} \quad (10)$$

Donde al definir la rapidez de nucleación (G_n), como el número de núcleos que se forman por unidad

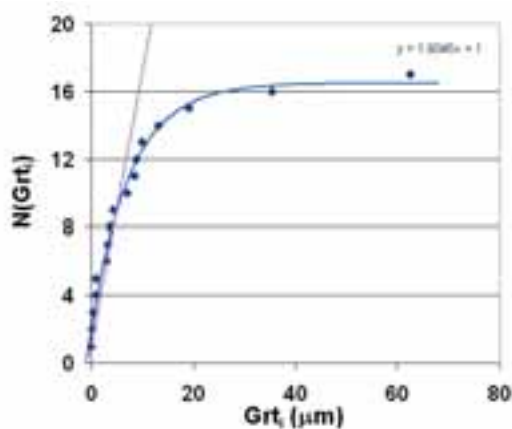


Fig.10. Gráfica del número de núcleos $N(\text{Grt})$ contra el tiempo de aparición de núcleos (t_i), escalado por la rapidez de crecimiento (Grt).

de tiempo, podemos afirmar que Q es igual a la razón de las rapidezces de nucleación y crecimiento, variable que en el caso de que este modelo sea aplicable a materiales metálicos y cerámicos resultaría de determinación de variables cinéticas de solidificación, que actualmente se hacen mediante técnicas indirectas como difracción de rayos-X y análisis térmico diferencial aplicando la ecuación de Avrami.

Si bien, el modelo ha mostrado su validez tanto en experimentos exploratorios, como en el caso del *i*-PP cristalizado isotérmicamente, aún queda mucho trabajo experimental, en polímeros, metales y cerámicos, así como trabajo de modelado matemático en la determinación de los errores involucrados (Ejemplo debido al espesor de la muestra), así como de la simulación de nucleación y crecimiento bidimensional.

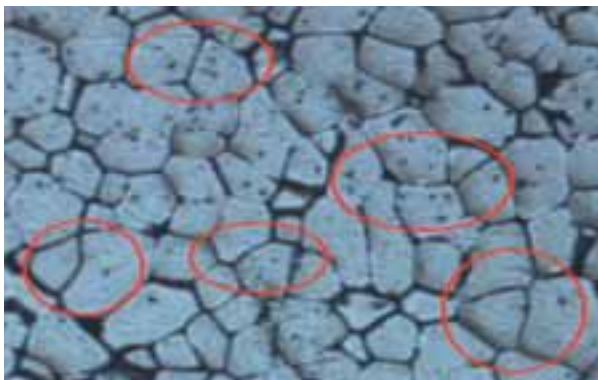


Fig. 11. Metalografía de aluminio enfriado muy lentamente desde el estado fundido, si indican zonas donde se observan fronteras hiperbólicas.

En la figura 11, que muestra una imagen de una muestra de aluminio, se observan innumerables fronteras hiperbólicas, aunque otros autores las han explicado a través de la restricción energética para formar ángulos diédricos de 120° , este modelo ofrece otra explicación cuya comprobación en metales policristalinos se encuentra en desarrollo experimental.

CONCLUSIONES

Se presenta un modelo de geometrías de fronteras intercristalinas (esferulitas o granos), basado exclusivamente en parámetros geométricos y cinéticos (no energéticos), que permite dar una explicación alternativa a la curvatura de dichas fronteras, que experimentalmente se cumple para la cristalización del *i*-PP cristalizado a 135°C y que una vez cabalmente demostrado podría servir para la determinación de la razón de rapidezces de crecimiento y nucleación en materiales poliméricos, metálicos y cerámicos.

BIBLIOGRAFÍA

1. V. A. González, C. A. Guerrero y J. Aguilar., Revista Ingenierías, Vol. V: 15, p. 38, 2002.
2. V. A. González, C. A. Guerrero, J. Aguilar., Revista Ingenierías, Vol. V: 17, p. 46, 2002.
3. Johnson W.A and Mehl R.F., Trans. Amer. Inst. Minning Met. Eng., V: 135, 426, (1939).
4. Avrami M., J. Phys. Chem. V:7, 1103, (1939).
5. Avrami M., J. Phys. Chem. V:8, 212, (1940).
6. J. Brandrup, E.H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer Handbook" 4a Ed. John Wiley & Sons, New York (1999).
7. Lord Kelvin, Philosophical Magazine, Vol. 24, No. 151, p. 503 (1887).
8. C. S. Smith, "Metal Interfaces", Ed. American Chemical Society, New York (1952).
9. C. S. Smith, Metallurgical Rev. V9(33), 1, (1964).
10. J. D. Verhoeven, "Fundamentos de Metalurgia Física", Ed. Limusa, México (1987).
11. V.A. González, U. Ortiz Méndez, Ciencia UANL V1(4), 339,(1998).