REVISTA CUBANA DE FÍSICA Vol. IX, No. 1, 1989

Expresiones analíticas para los modelos cinéticos de crecimiento por nucleación y nucleación-cristalización

Ma Magdalena Romero R., Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, Holguín
Julio César Llópiz Y., Facultad de Química, Universidad de La Habana

RESUMEN

Se propone la forma que debe tomar la función $g(\alpha)$ para los modelos cinéticos de crecimiento por nucleación y nucleación-cristalización. Esta se confirma por la compatibilidad de los resultados al generalizar la ecuación de Kissinger por dos métodos diferentes.

ABSTRACT

The possible form of the $g(\alpha)$ function for nucleation and nucleation-cristallization growth kinetical models is proposed. This is confirmed from the agreement with the results obtained by the generallization of Kissinger's ecuation from two different methods.

INTRODUCCIÓN

Para la descripción de las reacciones, en las cuales interviene al menos una fase sólida, se utilizan diferentes modelos cinéticos caracterizados por las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$.

Los mecanismos que responden a la ecuación de Avrami, y que describen el crecimiento de los núcleos, se reportan [4,5] por lo general con la función

$$g(\alpha) = [-\ln (1-\alpha)]^{1/n} \tag{1}$$

donde n es el coeficiente de Avrami y puede ser igual a 1, 4/3, 3/2, 2, 3, etcétera según la nucleación.

Šesták [1] propone la forma:

$$g(\alpha) = \frac{1}{n}[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} \tag{2}$$

Para los crecimientos bidimensional y tridimensional en los casos de velocidad de nucleación constante con incremento lineal de los núcleos: n = 2, 5/2, para los modelos (G2,G7) y de velocidad de nucleación cero sin incremento del número de núcleos n=1, 3/2, para los modelos (G1, G6) y n=5 (G5) para el caso de nucleación-cristalización. Además cuando es decisiva la velocidad de incorporación química de los productos reaccionantes dentro de la fase que se está formando n=3, (G3) y n=4, (G4). Ello es válido para velocidad de nucleación constante que produce un incremento lineal de los núcleos.

Para estos modelos (G2 - G7) las $f(\alpha)$ propuestas por Sesták [1] no se corresponden con la ec. (1); pues no se cumple que [1, 3, 5, 6]:

$$\int_0 \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) \tag{3}$$

Es necesario entonces hallar las expresiones de $g(\alpha)$ para los modelos citados, de acuerdo con la definición (3) partiendo de las $f(\alpha)$ propuestas por [1] y comprobar su validez, para lo cual se compara la ecuación generalizada de Kissinger por dos métodos diferentes.

DESARROLLO

Para $f(\alpha) = (1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$ (4) dadas en su forma general [1] tenemos -

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{[-\ln(1-\alpha)]^{(1/n)-1}}{1-\alpha}\, d\alpha$$

$$g(\alpha) = n[(-\ln(1-\alpha)]^{1/n} \tag{5}$$

Para el modelo G2 por ejemplo

$$f(\alpha) = (1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$$

e integrando se obtiene

$$g(\alpha) = 2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} \tag{6}$$

lo que se puede obtener también aplicando la forma general (5).

De la misma forma se comprobó que para las $f(\alpha)$ propuestas por Šesták deben corresponder las $g(\alpha)$ que se indican a continuación:

$$\text{G3} \quad g(\alpha) = 3[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} \tag{7}$$

$$\text{G4} \quad g(\alpha) = 4[-\ln(1-\alpha)]^{1/4} \tag{8}$$

$$\text{G5} \quad g(\alpha) = 5[-\ln(1-\alpha)]^{1/5} \tag{9}$$

$$\text{G6} \quad g(\alpha) = 3/2[-\ln(1-\alpha)]^{2/3} \tag{10}$$

$$\text{G7} \quad g(\alpha) = 5/2[-\ln(1-\alpha)]^{2/5} \tag{11}$$

Desde otro punto de vista si consideramos correctas las $g(\alpha)$ dadas en la forma (2) entonces las $f(\alpha)$ [1] no se corresponderán con estas, y teniendo en cuenta que $f(\alpha)=1/g'(\alpha)$ deberían expresarse como:

$$f(\alpha) = n^2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n} \tag{12}$$

Ejemplos

$$\text{G2:} \quad f(\alpha) = 4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$$

$$\text{G3:} \quad f(\alpha) = 9(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$$

Al generalizar la ecuación de Kissinger por los métodos reportados por Wimmers [2] y Elder [3] se obtiene una divergencia si se utilizan las $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ [1] correspondientes para estos modelos cinéticos, mientras que la generalización es coincidente si se utiliza $f(\alpha)$ en la forma (4) para el método de Elder y $g(\alpha)$ en la forma (5) propuesta en este trabajo para el método de Wimmers, lo que confirma la impresición en el planteamiento de $g(\alpha)$ por Sesták, si no hay errores de impresión en el material [1] consultado para los modelos citados.

Elder en [3] obtiene la ecuación generalizada de Kissinger en la forma:

$$\ln\left(\beta/T_{max}^{m+2}\right) = \ln\frac{A\,R}{E} - \frac{E}{RTmax} + \ln\phi_m(\alpha max) \tag{13}$$

donde $$\phi_m(\alpha max) = -\frac{f'(\alpha max)}{(1 + mRTmax/E)} .$$

Tomemos $m=0$ de acuerdo con la consideración de Arrhenius, utilicemos $f(\alpha)$ de acuerdo con (4) y apliquemos el método a un caso concreto: velocidad de nucleación constante que produce un incremento lineal del número de núcleos para el modelo G3 (crecimiento bidimensional del núcleo).

$$f(\alpha) = (1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$$

$$\phi_0 = [-\ln(1-\alpha max)]^{2/3} - \frac{2}{3}[-\ln(1-\alpha max)]^{-1/3}$$

Luego, la ecuación generalizada será,

$$\ln\left(\beta/T_{max}^{2}\right) = \ln\frac{A\,R}{E} - \frac{E}{RTmax} + \ln\left\{[-\ln(1-\alpha max)]^{2/3} - \frac{2}{3}[-\ln(1-\alpha max)]^{-1/3}\right\} \tag{14}$$

Apliquemos ahora para comparar el método de Wimmers, utilizando la función $g(\alpha)$ se propone para este modelo,

$$g(\alpha) = 3[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$$
$$S(T) = 3[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} \qquad (15)$$

de aquí que

$$\alpha = 1 - \exp(-(S(T)/3)^3) \qquad (15\text{-a})$$

$$d\alpha/dt = \frac{A}{\beta}\exp(-E/RT)\exp(-(S(T)/3)^3)(S(T)/3)^2 \qquad (16)$$

$$\frac{d}{dT}\left[\frac{d\alpha}{dT}\right] = \frac{A}{\beta}\exp(-E/RT)\exp(-(S(T)/3)^3)\left\{(E/RT^2)(S(T)/3)^2 - \frac{dS}{dT}\left[(S(T)/3)^4 - \frac{2}{3}(S(T)/3)\right]\right\} \qquad (17)$$

$$\frac{d}{dT}\left[\frac{d\alpha}{dT}\right]_{T=T\max} = 0 \qquad (18)$$

$$\frac{E}{RT^2\max}(S(T\max)/3)^2 = \frac{A}{\beta}\exp(-E/RT)\left[(S(T\max)/3)^4 - \frac{2}{3}(S(T\max)/3)\right] \qquad (19)$$

y de aquí, operando, se obtiene

$$\ln(\beta/T^2\max) = \ln(AR/E) - \frac{E}{RT\max} + \ln\left[(S(T\max)/3)^2 - \frac{2}{3}(S(T\max)/3)^{-1}\right] \qquad (20)$$

Si tenemos en cuenta que para Tmax; $\alpha=\alpha\max$, sustituyendo en (20) S evaluada en Tmax según (15) obtenemos:

$$\ln(\beta/T^2\max) = \ln(AR/E) - \frac{E}{RT\max} + \ln\left\{[-\ln(1-\alpha\max)]^{2/3} - \frac{2}{3}[-\ln(1-\alpha\max)]^{-1/3}\right\} \qquad (21)$$

ecuación coincidente con la (14) obtenida anteriormente.

Si tomamos el modelo G4: velocidad de nucleación constante que produce un incremento lineal del número de núcleos (crecimiento tridimensional del núcleo) con

$$f(\alpha) = (1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4} \qquad (22)$$

se obtiene por el método de Elder la siguiente ecuación generalizada de Kissinger:

$$\ln(\beta/T^2\max) = \ln(AR/E) - \frac{E}{RT\max} + \ln\left\{[-\ln(1-\alpha\max)]^{3/4} - \right.$$

$$- \frac{3}{4}[-\ln(1-\alpha max)]^{-1/4}\Big\} \quad (23)$$

y con $g(\alpha)$ según (8) propuesta en este trabajo, se obtiene por el método de Wimmers.

$$\ln(\beta/T^2max) = \ln(AR/E) - \frac{E}{RTmax} + \ln[(S(Tmax)/4)^3 -$$

$$- (3/S(Tmax)] \quad (24)$$

y sustituyendo $S(Tmax) = 4[-\ln(1-\alpha max)]^{1/4}$ en esta última, obtenemos,

$$\ln(\beta/T^2max) = \ln(AR/E) - \frac{E}{RTmax} + \ln\Big\{[-\ln(1-\alpha max)]^{3/4} -$$

$$- \frac{3}{4}[-\ln(1-\alpha max)]^{-1/4}\Big\}$$

que coincide con la ec. (23).

De esta forma vemos que la generalización de la ecuación de Kissinger es compatible por dos métodos diferentes si a $f(\alpha)$ en la forma [1] le corresponde la expresión de $g(\alpha)$ en la forma (5) propuesta.

También se puede demostrar por medio de los métodos [2,3] que para las $g(\alpha)$ [1] es compatible la generalización si $f(\alpha)$, en el caso de los modelos de crecimiento, se expresa de la forma (12).

CONCLUSIONES

Se demuestra que para las $f(\alpha)$ propuestas por [1], en el caso de los modelos cinéticos de crecimiento del núcleo por nucleación y nucleación-cristalización deben corresponderse expresiones de la forma

$$g(\alpha) = n[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$$

Ejemplos

Modelo G2

$$f(\alpha) = (1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$$

$$g(\alpha) = 2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$$

Modelo G3

$$f(\alpha) = (1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$$

$$g(\alpha) = 3[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$$

GLOSARIO DE SÍMBOLOS

α - grado de transformación (adimensional)
$f(\alpha)$ - expresión general del modelo cinético

$g(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha/f(\alpha)$

$S(T) = \frac{A}{\beta} \int_0^\alpha \exp(-E/RT)\,dT$

T = temperatura absoluta (K)

E - Energía de Activación (kJ/mol)

A - Factor pre-exponencial (s^{-1})

m - Exponente de la temperatura en la ecuación [3]

$$d\alpha/dt = A\, T^m \exp(-E/RT)\, f(\alpha)$$

tomado igual a cero de acuerdo a la consideración de Arrhenius

β - Velocidad de calentamiento (grados/s)

R - Constante universal de los gases

BIBLIOGRAFÍA

1. Šesták, J.
Thermophysical properties of solids. 418 *Academia* Praga (1984).

2. Wimmers, O.J.
Thermochim Acta. 95, 67 (1985).

3. Elder, J.P.
Analytical Calorimetry, Plenum Publishing Corporation, 255 (1984).

4. Elder, J.P.
Thermochim Acta, 95, 41 (1985).

5. Guler, C. y otros
Thermochim Acta, 54, 187 (1982).

6. Jérez, Antonio y otros
Thermochim. Acta Pre-print (1987).