

## ESTUDIO CINÉTICO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE

Queremos ocuparnos ahora del estudio del ritmo de transformación y de los factores que influyen sobre él. La mayor parte de las transformaciones ocurren muy lentamente a la temperatura de equilibrio, hasta el punto de que para que puedan verificarse en un tiempo medible hace falta un cierto grado de subenfriamiento. Un gran número de transformaciones pueden describirse mediante un proceso de nucleación y posterior crecimiento de los núcleos estables formados.

### ¿qué es la nucleación? ¿qué es un núcleo estable?

La temperatura a la cual la energía libre de las dos fases se iguala es  $T_t$ , podríamos llamarla temperatura verdadera de transición. En el entorno de esa temperatura pero inmediatamente antes de que empiece a aparecer la nueva fase, las posiciones atómicas corresponden a las de la fase inicial.

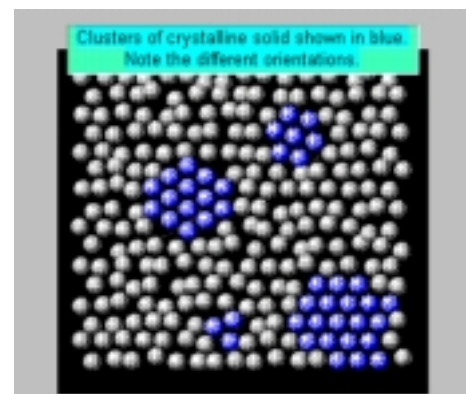
### ¿cómo se forma la nueva fase?

A partir de fluctuaciones térmicas que pueden llevar a los átomos correspondientes a la fase final. Muchas de estas fluctuaciones son inestables en el sentido de que si el volumen de material “transformado” está por debajo de un tamaño crítico se producirá un aumento de energía libre y ese “núcleo” desaparecerá. Sólo si el núcleo supera un cierto valor crítico llevará asociada una disminución de energía libre y por lo tanto será estable.

Pensemos en un caso fácil de ver: un líquido cerca de  $T_{\text{solidificación}}$

*Las partículas en el líquido ocupan posiciones aleatorias, pero si fuéramos capaces de congelar la estructura del líquido en un instante determinado veríamos.....*

*Cuando uno de estos aglomerados supera el tamaño crítico, se forma un NÚCLEO ESTABLE, que podría considerarse el inicio de la nucleación.*



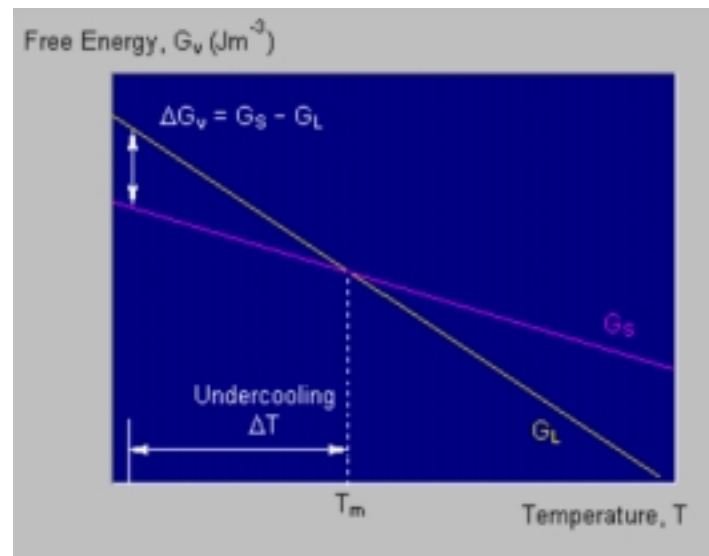
Dependiendo de la naturaleza tanto del material como de la transformación podremos distinguir dos tipos de nucleación.

HOMOGÉNEA  
HETEROGÉNEA

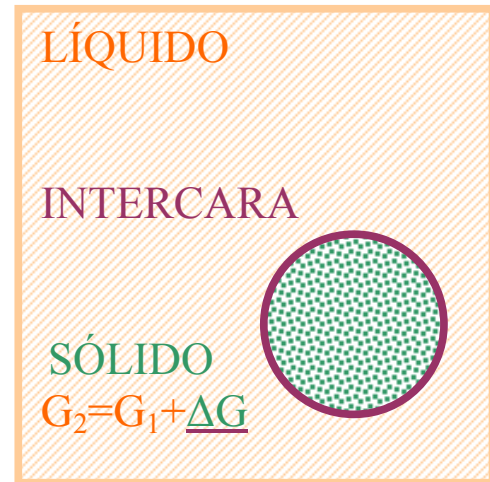
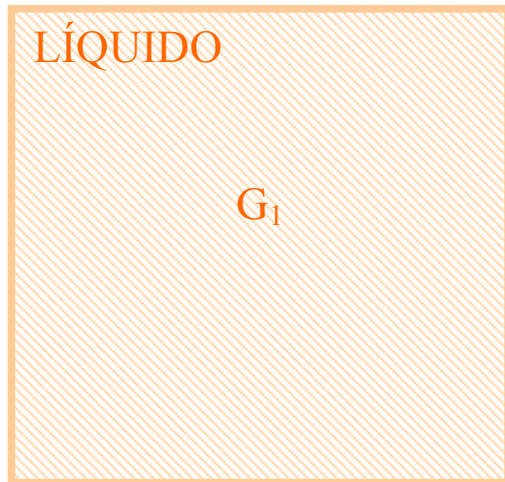
La nucleación homogénea ocurre si todos los elementos de volumen de la fase inicial son idénticos desde el punto de vista químico, energético y estructural. Es por tanto un proceso aleatorio. Es obvio que no es el proceso más común (aunque es el que ilustrábamos en el ejemplo anterior) ya que los materiales contienen inevitablemente defectos o inhomogeneidades que provocan diferencias locales de algunas propiedades. En este caso la nucleación ocurrirá preferentemente en esos sitios donde se han producido las inhomogeneidades. El proceso deja de ser aleatorio puesto que hay sitios de nucleación preferente y se habla de nucleación heterogénea.

Empecemos por el caso más fácil.....

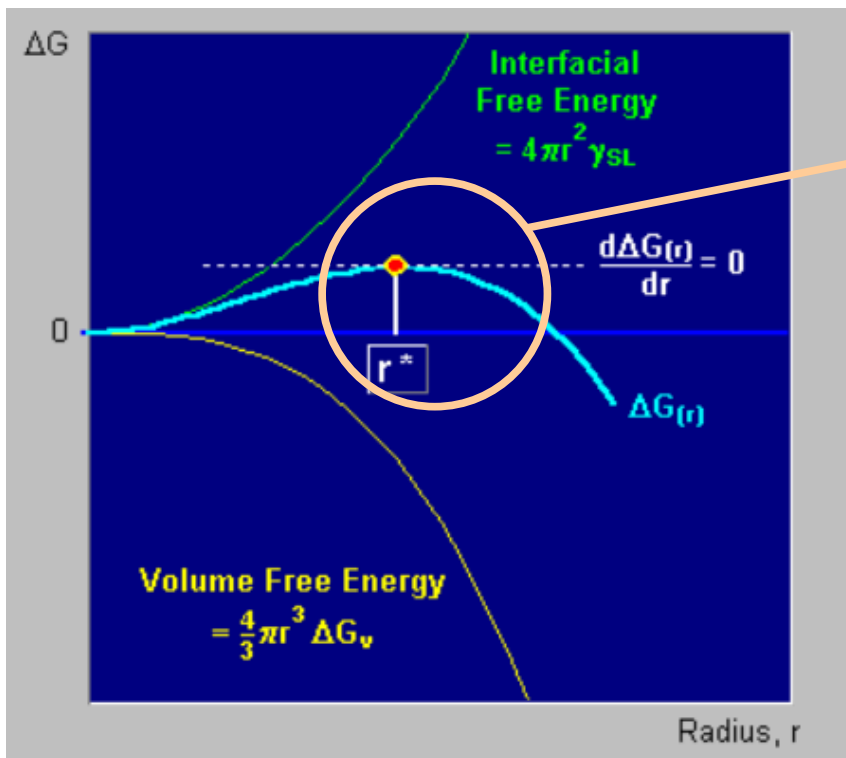
### SOLIDIFICACIÓN DE SUSTANCIAS PURAS



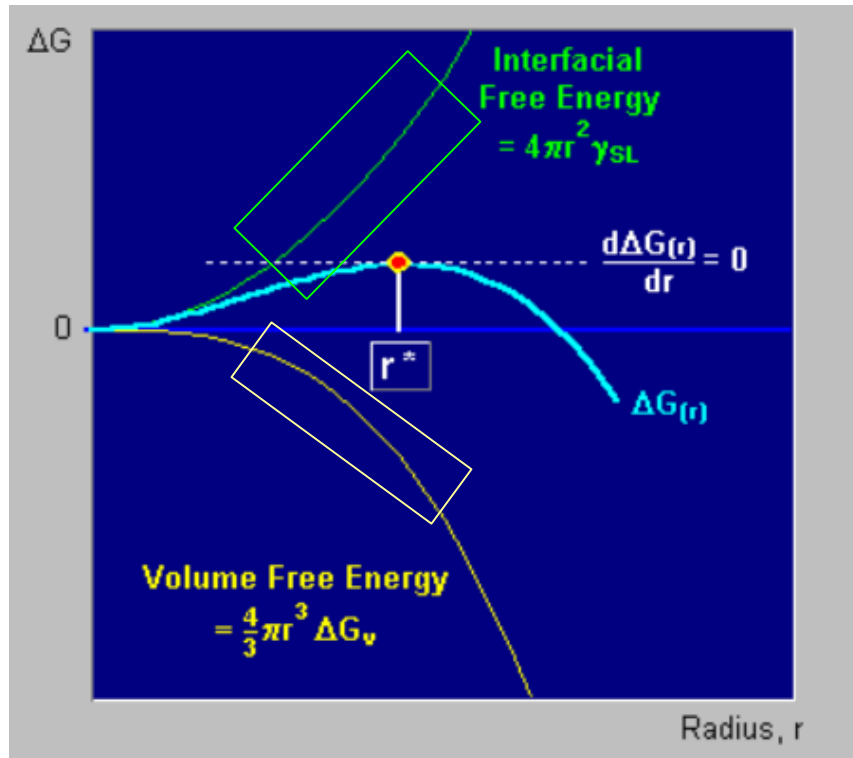
## NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA



$$G_2 = V_S G_V^S + V_L G_V^L + \Delta S_L \gamma_{SL}$$



Podemos calcular el valor del radio a partir del cual un núcleo es estable



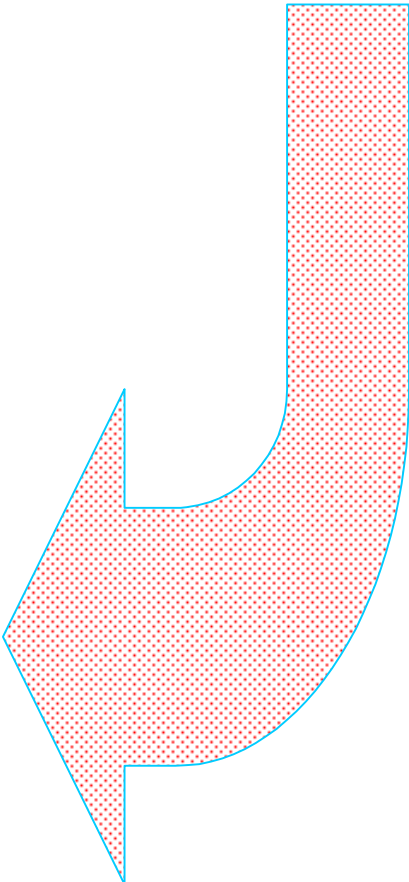
Aumento de energía  $\propto r^2$

Disminución de energía  $\propto r^3$

$r \ll r^*$ ;  $r^2 > r^3$  y aumentaría la energía al crecer el aglomerado, por tanto no crece

¿y si los términos en  $r^2$  y  $r^3$  se igualan?  
RADIO CRÍTICO

$r \gg r^*$ ;  $r^2 < r^3$   
Disminución de energía al crecer el aglomerado



Para obtener el valor de radio crítico habrá que buscar la condición de extremo de la energía libre

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{SL}$$

la condición de extremo

$$\left( \frac{d\Delta G_r}{dr} \right)_{r=r^*} = 0$$

por lo tanto

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V}$$

como  $\Delta G_V = \frac{L_V \Delta T}{T_m}$  siendo  $T_m$  la temperatura de transición,  $\Delta T$  el grado de subenfriamiento y  $L_V = \Delta H_V$  el calor latente de la transformación.

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL} T_m}{L_V \Delta T}$$

La variación mínima de energía libre necesaria para que pueda haber nucleación

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_m^2}{3(L_V)^2} \frac{1}{(\Delta T)^2}$$

La siguiente pregunta que nos planteamos es ¿cuál es el número promedio de núcleos de radio  $r$  presentes en el sistema en un instante de tiempo determinado?

$n_r = n_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_r}{kT}\right)$  donde  $n_0$  es el número total de átomos y el exponente expresa la comparación entre la energía térmica y la variación de energía asociada a la formación del núcleo.

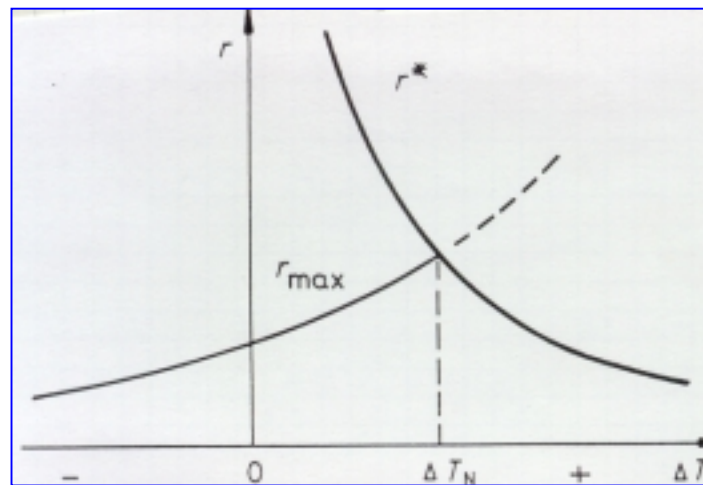
Veamos algunos órdenes de magnitud

$1\text{mm}^3$  de Cu ( $n_0 \sim 10^{20}$  átomos) a la temperatura de fusión contiene en promedio  $\sim 10^{14}$  aglomerados de  $r \sim 0.3\text{nm}$  ( $\sim 10$  átomos)

10 aglomerados de  $r \sim 0.6\text{nm}$  ( $\sim 60$  átomos)

El aglomerado más grande con una probabilidad razonable contendría 100 átomos.

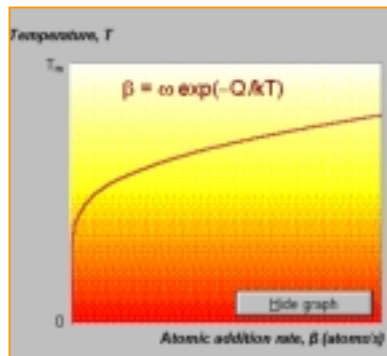
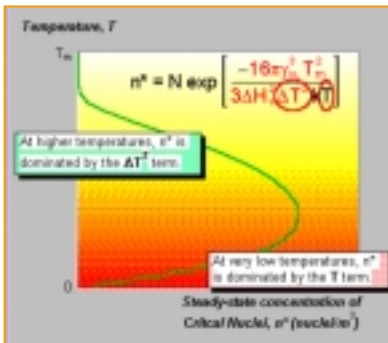
¿ Y que ocurriría a diferentes temperaturas (diferentes grados de subenfriamiento)?



## EL RITMO DE NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA

Este es un factor muy importante en el estudio de la cinética de una transformación, es función de la probabilidad de que se forme un núcleo estable y evidentemente es una indicación de la velocidad del proceso. Si partimos de un “líquido” con  $c_0$  átomos por unidad de volumen que contiene  $c^*$  aglomerados que han alcanzado el radio crítico

$$c^* = c_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}\right) m^{-3} \quad N_{\text{hom}} = f_0 c^* \text{ núcleos} / m^3 s$$



$f_0 = \beta$ ;  $n^* = c^*$   
 $\omega$  frecuencia de vibración  
 $Q$  energía de activación para la difusión

