

Cinètica poblacional de processos de cristal·lització i recristal·lització

Eloi Pineda Soler Director: Daniel Crespo Artiaga

Programa de doctorat de Física Aplicada
i Simulació en Ciències
Universitat Politècnica de Catalunya
Barcelona, març del 2002

AGRAÏMENTS

Aquest treball no hauria pogut ser realitzat sense la financiació d'una beca FI/FIAP del programa 1998 concedida per la Generalitat de Catalunya, el projecte del CICYT MAT1998-0672-C02 i els projectes de la Generalitat de Catalunya 1999SGR0336 i 2001SGR00190.

Un cop acabat el treball hi ha un munt de gent a la qual he de restar agraït. Per la seva ajuda tècnica o moral, per les coses que n'he après i per fer més agradable el dia a dia els hi dedico aquest treball.

A les persones del grup de recerca: Víctor, Pere, Titat i particularment en Dani, director d'aquest treball.

A la gent del DFA: Cesca, Pilar, Iolanda, Sílvia, Angélica, Álex, Pablo, Otman, Abdel, José, Ricard, Enric, Josep, Amador i David.

Al personal vari de l'ESAB: Mònica, Eva, Anna, Gerard, Quim i Daniel.

Finalment, vull dedicar especialment aquest treball a les persones més properes, als meus pares Elisenda i Ramon, al meu germà Roger, a la família política Olga, Cruci i Paco, als tiets Paul i Marta, a la iaia grossa, la iaia Maria i l'avi Lluís, i molt, molt especialment a l'Eva i al petit.

MOTIVACIÓ

Els materials nanocristal·lins han esdevingut darrerament un dels camps de recerca més actius en l'àrea de la Ciència de Materials. Aquest tipus de materials, caracteritzats per la presència d'estructures organitzades de tamany característics entre el nm i el μm , són presents a la natura en multitud de sistemes biològics; la seva producció per la mà de l'home, però, presenta notables dificultats. Als darrers vint anys, l'interès en aquests materials ha augmentat exponencialment degut a diverses raons. D'una banda, els mètodes d'observació, anàlisi i caracterització de materials han millorat prou com per què l'investigador pugui observar estructures amb aquestes dimensions. D'altra, s'han desenvolupat mètodes de producció físics i químics, cada cop més sofisticats, que han permès un elevat grau de control en la producció de les nanoestructures. Finalment, i més important, aquests materials han mostrat en determinats casos noves propietats, a vegades sorprenents, diferents dels materials tradicionals de composicions similars. En altres paraules, es tracta de materials interessants *per se*, davant dels quals s'obren múltiples possibilitats de noves aplicacions tecnològiques.

La raó subjacent d'aquestes propietats rau precisament en la mida de les nanoestructures. El nombre d'àtoms necessari per crear un clúster de 2 nm de radi oscil·la entre 1000 i 10000, que és un nombre d'àtoms *realment petit* des del punt de vista de la ciència de materials, alhora que *extraordinàriament gran* en l'àmbit de la física atòmica i molecular. Aquests materials es troben en l'anomenada escala mesoscòpica, a la frontera amb el món atòmic regit per la Mecànica Quàntica però encara prou lluny del món macroscòpic on les propietats estadístiques regulen el comportament col·lectiu. El comportament sorprenent d'aquest tipus de materials és degut a què els nostres coneixements sobre les propietats atòmiques individuals no poden estendre's al comportament d'un nombre d'àtoms com aquest, i les simulacions realistes de les interaccions dins d'aquests col·lectius no són encara possibles.

Una característica comuna d'aquests materials és que les propietats que poden resultar d'interès són dependents, de vegades críticament, de la grandària de les nanoestructures. Així doncs, controlar la seva grandària és d'un interès crucial, de cara, fonamentalment, a les possibles aplicacions tecnològiques on la fiabilitat és essencial. El present treball es centra en aquesta temàtica, dins d'un subgrup de materials nanoestructurats molt concret com són els obtinguts mitjançant transformacions sòlid-sòlid activades tèrmicament. Un exemple d'aquests són els vidres metàl·lics nanocristal·litzats mitjançant un tractament tèrmic.

Aquestes transformacions segueixen majoritàriament cinètiques de nucleació i creixement, el comportament cinètic de les quals és raonablement ben conegut des de la dècada de 1940 (models de Kolmogorov, Johnson & Mehl i Avrami, KJMA). La seva evolució nanoestructural, però, i la relació de la mateixa amb la cinètica de la transformació no va ser estudiada teòricament fins a la segona meitat de la dècada de 1990. El primer model d'evolució microestructural d'aquest tipus de materials va ser formulat l'any 1996 en el si del grup de recerca on s'ha efectuat aquest treball. Aquest model, però, presentava greus limitacions en la seva aplicabilitat. L'objectiu fonamental d'aquest treball és generalitzar aquest model i oferir un esquema

robust d'àmplia aplicabilitat. Aquest objectiu s'ha assolit, donant lloc a un sistema d'equacions d'evolució microestructural de tipus Fokker-Planck aplicable als materials nanocristal·lins obtinguts en condicions de laboratori. La validesa d'aquestes equacions s'ha comprovat amb la comparació amb simulacions cinètiques de creixement en condicions controlades.

La realització del treball ha portat a un aprofundiment en la comprensió de la cinètica de nucleació i creixement, així com de les limitacions dels models usats habitualment per descriure el seu comportament. Una d'aquestes limitacions, posada de manifest a bastament a la bibliografia, rau en què, sovint, els centres de nucleació no apareixen de forma completament aleatòria, la qual cosa invalida el modelat KJMA. El fet que aquest fenomen sol considerar-se present a la cristallització primària de vidres metàl·lics va augmentar l'interès sobre el tema, i conduí, primer, a simular cinèticament aquest fenomen i, després, a buscar un model adequat per descriure les desviacions observades respecte la cinètica KJMA. L'anàlisi dels efectes de la nucleació no aleatòria ha estat l'altre resultat essencial del treball que es presenta.

Índex

1	Introducció	9
1.1	Canvis de fase sòlid-sòlid amb cinètiques de nucleació i creixement	10
1.1.1	Nucleació	11
1.1.2	Creixement	15
1.2	Model KJMA per transformacions amb cinètiques de nucleació i creixement	18
1.3	Limitacions del model KJMA	22
1.3.1	Extensions del model KJMA	22
1.3.2	Tractament del <i>soft impingement</i>	24
1.4	Models d'evolució microestructural per transformacions de nucleació i creixement	25
1.5	Objectius	28
2	Simulacions cinètiques de nucleació i creixement	31
2.1	Característiques de les simulacions	32
2.2	Resultats adimensionals	34
3	Cinètica poblacional per a transformacions KJMA	43
3.1	Model PKJMA discret. Evolució de poblacions de grandària de gra en una transformació KJMA.	43
3.1.1	Bases del model PKJMA	44
3.1.2	PKJMA-CM. Hipòtesi de camp mitjà	46
3.1.3	PKJMA-DR. Probabilitat de transició dependent del radi: Extensió del model a una transformació amb creixement de nuclis preexistents	53
3.1.4	Extensió del PKJMA-DR a protocols de nucleació arbitraris.	60
3.1.5	PKJMA-G. Formulació general: Protocols de creixement arbitraris	70
3.2	Model continu: Fokker-Plank KJMA	84
3.2.1	Construcció d'una equació de transport Fokker-Plank en una transformació KJMA	86
3.2.2	Integració del model. Algoritme de Transport de Flux Corregit (FCT)	95
3.2.3	Resultats	97
4	Processos amb nucleació no aleatòria	105

4.1	Sistemes simples amb nucleació no aleatòria	106
4.1.1	Característiques de les simulacions	106
4.1.2	Sistemes amb creixement constant: Desviacions de la cinètica KJMA	107
4.1.3	Sistemes amb creixement constant: Microestructura	117
4.1.4	Sistemes amb creixement parabòlic: Desviació de la cinètica KJMA	129
4.1.5	Sistemes amb creixement parabòlic: Microestructura	136
4.2	Aproximació a una cristal·lització primària real	144
4.2.1	Nucleació i creixement controlats per difusió	147
4.2.2	Resultats	153
4.3	Adaptació del model KJMA	158
4.3.1	Nucleació	158
4.3.2	Creixement	160
5	Conclusions	169
	Bibliografia	173

1

Introducció

La precipitació de partícules d'una fase estable en el si d'una matriu metaestable és un important mètode d'obtenció de nous materials. El control de les condicions ambientals en aquest tipus de transformacions sòlid-sòlid és moltes vegades crític per a l'obtenció de determinades propietats del producte, ja que la microestructura emergent no és només dependent de la composició química o les condicions finals del material; en un sistema fora de l'equilibri, el mecanisme de transformació (la cinètica) és determinant pel què fa a l'evolució temporal i a la configuració final del sistema (la microestructura) que, en molts casos, és fonamental per determinar les propietats macroscòpiques del material. Dins el conjunt de materials nanoestructurats, ocupen un lloc important els produïts a partir de la nanocrystal·lització de fases amorfes, on es solen obtenir precipitats cristal·lins amb grandàries d'entre 5 i 50 nm envoltats de fase amorfa, amb fraccions de volum cristal·litzades del 30%-80%. En aquest tipus de materials la duresa i la resistència mecàniques, així com també propietats magnètiques o superconductores, es relacionen amb la presència de les partícules de precipitat [1] [2]. Exemples de nous materials amb bones propietats derivades de la nanoestructura inclouen aliatges lleugers d'alta duresa o imans durs i tous [3] [4] [5] [6]. Les nanoestructures obtingudes en aquests materials són altament sensibles a la cinètica de la transformació i, per tant, un bon coneixement de la relació cinètica-microestructura permet el disseny dels tractaments necessaris per a l'obtenció de les propietats desitjades.

En les cristal·litzacions de sòlids amorfs, com en una gran quantitat d'altres transformacions sòlid-sòlid, el procés de transformació es desenvolupa mitjançant l'aparició de dominis estables de la nova o noves fases (nucleació) i el seu successiu creixement. Les causes i el comportament d'aquests processos de nucleació i creixement esdevenen les característiques definidores de les diferents transformacions. Una classificació general de les transformacions sòlid-sòlid és descrita per Christian[7], establint diferents tipus de transformació en funció, bàsicament, del mecanisme de creixement. L'origen del present treball fou l'estudi de la cristal·lització primària de sòlids amorfs, però la majoria dels seus resultats poden ésser estesos a molts processos del què s'anomenen transformacions amb creixement activat tèrmicament, on el creixement i la nucleació poden considerar-se generats pel moviment atòmic individual. Així s'exclouen altres tipus de transformacions com les de caràcter martensític o les controlades per transport de calor, aquestes últimes molt importants en processos de solidificació o fusió.

Una eina molt utilitzada en l'anàlisi de transformacions de nucleació i

creixement és el model KJMA [8] [9] [10] [11] [12], el qual permet relacionar la cinètica global del sistema, obtinguda, per exemple, a partir de dades calorimètriques, amb els paràmetres que controlen el mecanisme de transformació. A partir d'aquest model és possible interpretar quantitativament el comportament de la nucleació i el creixement dels precipitats. El pròposit general d'aquest treball és caracteritzar la relació entre la cinètica d'un procés de nucleació i creixement i la microestructura generada. Per aquest motiu, dins d'aquest primer capítol, es presentarà un resum general de les característiques bàsiques de les transformacions sòlid-sòlid amb cinètiques de nucleació i creixement, centrant-se particularment en la cristal·lització de fases amorfes. Posteriorment, ja que l'anàlisi que es realitzarà estarà sempre emmarcat dins del model KJMA, es descriurà aquest model, mencionant les seves limitacions i discutint algunes extensions que permeten augmentar la seva aplicabilitat. Finalment, a la quarta secció del capítol, s'esquematzaran els models teòrics i els mètodes de simulació emprats habitualment per la predicció de la microestructura generada en aquestes transformacions.

1.1 Canvis de fase sòlid-sòlid amb cinètiques de nucleació i creixement

La velocitat de transformació de les reaccions de nucleació i creixement és determinada tant per la freqüència de formació de nuclis estables, $I(X, t)$, com per la subseqüent velocitat de creixement d'aquests, $G(X, t)$. En general, aquests paràmetres són dependents del temps i de qualsevol paràmetre X que els pugui afectar, tals com la pressió o la temperatura del sistema. Tant la nucleació com el creixement es consideren generats a partir del moviment individual atòmic activat tèrmicament, per això, la majoria d'aquests sistemes presenten una velocitat de transformació amb una doble dependència respecte la temperatura; al disminuir aquesta, la diferència entre l'energia lliure de les dues fases augmenta però el moviment atòmic es veu reduït. La velocitat de transformació sol presentar un màxim en una determinada temperatura, fent plausible l'obtenció d'aliatges en estats metaestables mitjançant un refredament ràpid.

Com a conseqüència de què el motor de la transformació és el moviment individual dels àtoms, si un cop precipitada una fase es realitza la transformació en sentit contrari, s'arribarà al mateix estat termodinàmic de la fase inicial però no a la mateixa configuració microestructural. S'anomena a aquestes transformacions irreversibles, no en el sentit termodinàmic sinó referint-se a què la microestructura generada no recorda la microestructura anterior; aquest aspecte pot no ser obvi en transformacions on la nucleació és heterogènia o es produeix en punts preferents. En transformacions de nucleació i creixement, la composició o el volum atòmic dels productes de

la transformació no tenen per què estar relacionats amb els de la fase original, i la forma de les partícules pot variar considerablement. Si l'energia superficial és important, les partícules de la nova fase poden ser esfèriques o rudement polièdriques en cas d'una energia superficial no isotròpica. Per contra, quan l'energia de deformació és important o les interfícies entre les dues fases són coherents, les partícules solen aparèixer en forma de plats o agulles orientades respecte la matriu original, buscant d'aquesta manera el millor ajust atòmic a través de la interfície. Relacions entre l'orientació de les partícules també es solen trobar en processos de nucleació i creixement de dues fases simultàniament, com en el cas de la solidificació d'un aliatge eutèctic.

Una altra característica dels processos de nucleació i creixement és la seva dependència en els tractaments anteriors aplicats a la mostra. La nucleació pot ser afavorida per la presència de regions deformades plàsticament o amb diferències de concentració, així com per la presència de partícules preexistents de la nova fase. La presència de vacants o dislocacions també és responsable d'una disminució de l'energia d'activació del procés de difusió, afavorint el creixement de la nova fase. És comú observar una acceleració de la transformació si el material ha seguit un tractament mecànic en fred previ, o si s'hi han aconseguit introduir inhomogeneïtats que actuïn com a catalitzadores de la nucleació.

Tant la nucleació com el creixement en transformacions sòlid-sòlid han estat estudiats a bastament, i es disposa de models que permeten descriure el seu comportament. A continuació s'esboçaran característiques generals de la nucleació i el creixement en diferents tipus de sistemes, i algun dels models que permeten estimar les seves magnituds.

1.1.1 Nucleació

La teoria clàssica de la nucleació (TCN) fou desenvolupada per tractar la condensació de vapor supersaturat per Volmer i per Becker i Döring [13] [14]. Es considera la variació d'energia lliure que es produeix per la formació d'un droplet d'una nova fase β en la fase preexistent α com

$$\Delta G_l = l(g^\alpha - g^\beta) + S_l\sigma, \quad (1.1)$$

on l és el nombre d'àtoms que formen el droplet, g^α i g^β són l'energia lliure per àtom de la fase α i β , S_l la superfície d'un droplet d' l àtoms i σ l'energia superficial de la interfície α/β . El segon terme de l'equació sempre és positiu, i quan la fase β esdevé estable ($g^\beta < g^\alpha$) la variació d'energia lliure en la formació de droplets petits augmenta fins a arribar a un valor ΔG_c màxim, és a dir, només els droplets superiors a un l_c crític formaran nuclis estables de fase β , mentre la resta de droplets es redissoldrà. S'anomenen embrions o nuclis als droplets inestables o estables respectivament. En aquest punt cal remarcar que, en el cas de la condensació de vapor supersaturat, la

variació d'energia lliure per causa de la creació d'un embrió també ha de tenir en compte la llibertat de translació i rotació d'aquest [15] [16], que en aquest cas afecten significativament el valor de la nucleació [17].

La TCN assumeix que, fins i tot quan la transformació és avançada, existeix una distribució estacionària d'embrions de la fase β dins el volum no transformat, implicant un flux constant d'embrions que superen el número crític d'àtoms i esdevenen nuclis. Aquest flux correspon a la freqüència de nucleació, i es pot calcular a partir de l'assumpció d'aquest estat estacionari i la probabilitat per a l'existència d'un embrió d' l àtoms en l'estat d'equilibri. L'expressió de la freqüència de nucleació obtinguda per la TCN, és de forma general

$$I = \nu \exp \left[-\frac{\Delta G_c}{k_B T} \right], \quad (1.2)$$

on ν és la freqüència de col·lisió dels àtoms de vapor sobre l'embrió de fase condensada, i T la temperatura del sistema. En una reacció de solidificació a partir d'una fase gasosa, l'expressió de l'equació 1.1 és aplicable a l'energia lliure relacionada amb l'aparició de nuclis cristal·lins, tot i que caldria adaptar el terme d'energia superficial a la forma de mínima energia dels cristalls.

L'adaptació de la TCN a transformacions líquid-sòlid o sòlid-sòlid, és a dir, entre fases condensades, requereix varies adaptacions segons el sistema en estudi. Turnbull i Fisher [18], aplicant un desenvolupament similar al de Becker i Döring, obtingueren una freqüència de nucleació per la cristal·lització d'un líquid sota-refredat que pot escriure's com

$$I = \nu N \left(\frac{\Delta G_c}{3\pi k_B T l_c^2} \right) \exp \left[-\frac{\Delta G_c}{k_B T} \right], \quad (1.3)$$

on N és la densitat d'àtoms de la fase líquida i ν és la freqüència d'addició d'un àtom de la fase α als embrions de la fase β . El factor ν pot expressar-se com

$$\nu = S_c \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left[-\frac{\Delta g^+}{k_B T} \right], \quad (1.4)$$

i depèn de l'energia lliure d'activació, Δg^+ , per la transferència d'un àtom a través de la interfície entre les fases.

L'aplicació d'aquesta teoria requereix l'assumpció de valors per tots els paràmetres del sistema en qüestió, ΔG_c pot escriure's en funció de l'energia superficial i de la diferència d'energia lliure per unitat de volum entre les fases estable i metaestable, $\Delta G^{\alpha\beta}$. En el cas de nuclis esfèrics el treball necessari per a la creació d'un nucli de grandària crítica esdevé

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G^{\alpha\beta}}. \quad (1.5)$$

D'altra banda, el valor de l'energia d'activació, Δg^+ , sol considerar-se equivalent a l'energia d'activació de la difusió atòmica en la fase preexistent.

En cristallitzacions de fases amorfes, la TCN sol considerar-se aplicable, i la dependència respecte T sol ajustar-se de forma correcta als comportaments experimentals observats. És comú utilitzar la relació d'Stokes-Einstein per obtenir una expressió de la nucleació en funció de la viscositat de la fase líquida, $\eta(T)$, i utilitzar la temperatura de fusió T_m i els factors de Turnbull [19] α_T i β_T per obtenir una expressió

$$I = \frac{I_0 T_r^{\frac{1}{2}}}{\eta_r(T_r)} \exp \left[-\frac{16\pi\alpha_T^3\beta_T}{3T_r(\Delta G_r(T_r))^2} \right], \quad (1.6)$$

sent I_0 un factor aproximadament independent de la temperatura, T_r la temperatura reduïda $\frac{T}{T_m}$, ΔG_r l'energia lliure reduïda $\frac{\Delta G^{\alpha\beta}}{\Delta H_m}$, i $\eta_r(T_r) = \frac{\eta(T)}{\eta(T_m)}$ [20]. Alguns dels paràmetres que permeten el càlcul quantitatiu d'aquesta expressió, com el valor de la tensió superficial de l'interfície líquid-cristall, són de difícil obtenció, i solen estimar-se a partir de les pròpies dades experimentals obtingudes en cada sistema. Cal remarcar, que el comportament de la nucleació segons la TCN es desvia dels resultats experimentals per temperatures pròximes a la temperatura de transició vítreia i l'expressió de l'equació 1.2, si el valor de σ pot calcular-se independentment, sol proporcionar nucleacions quantitativament inferiors a les trobades experimentalment [21] [22] [23]. Aquestes desviacions de la TCN han estat relacionades amb una variació de σ amb la temperatura [24], i en treballs recents s'ha qüestionat la validesa de la TCN en les cristallitzacions primàries de diferents sistemes vítrics [25].

La nucleació constant i homogènia anterior deriva de la consideració d'una distribució estacionària d'embrions, la qual pot no ser assolida si la transformació és iniciada amb una variació brusca de les condicions de la fase metaestable. És comú definir un temps de transició [26] [27] [28] necessari per a què la nucleació esdevingui constant

$$\tau \approx \frac{K}{\nu} \left(\frac{3\Delta G_c}{\sigma} \right)^2, \quad (1.7)$$

amb $K \approx 3 \times 10^{-4}$. L'estat transitori serà més o menys important segons la raó entre aquest temps de transició i el temps necessari per completar la transformació. Si l'estat estacionari s'assoleix ràpidament en comparació amb la cinètica global del procés, pot considerar-se una nucleació constant.

Pel què fa a la homogeneïtat de la nucleació és important tenir en compte l'existència d'impureses i defectes dins la fase preexistent. L'increment d'energia lliure per causa de la creació d'una interfície entre les fases α i β , es redueix si alhora s'elimina part de la superfície de contacte entre la fase α amb les parets del contenidor o impureses, o part d'una frontera de gra.

La importància de la nucleació heterogènia és determinada per dos factors: en primer lloc, la disminució de ΔG_c si la nucleació es produeix amb contacte amb parets, impureses o en fronteres, arestes i vèrtex de gra; en segon lloc, per la densitat d'aquests llocs preferencials en el conjunt de la mostra [29] [30] [31]. En casos de transformacions amb valors de $g^\alpha - g^\beta$ petits, la nucleació heterogènia pot esdevenir la principal o única font de nucleació. En altres sistemes, l'esgotament progressiu dels punts preferencials de nucleació condueix a nucleacions variables al llarg de la transformació.

En el cas de transformacions sòlid-sòlid, quan les dues fases són cristal·lines, l'aparició de partícules d'una nova fase suposa un augment de l'energia d'activació de la nucleació per causa de la deformació provocada pels embrions en encabir-se dins la matriu preexistent. Aleshores, cal tenir en compte la forma de les partícules, com també la coherència o incoherència de les interfícies entre les dues fases. Per a temperatures altes i, per tant, movilitats dels àtoms elevades, el procés de relaxació de les tensions del sistema és ràpid i, en molts casos, l'augment de ΔG_c , conseqüència de les tensions de deformació, pot ser obviat. D'altra banda, quan l'energia de deformació provocada pels embrions és alta, cal avaluar ΔG_c en funció de la forma i la coherència dels embrions, determinant no només un valor de grandària crític sinó també una forma i un grau de coherència crítics. A més, si les tensions de transformació són importants, la nucleació heterogènia es veurà reforçada, ja que la nucleació en fronteres de gra o impureses serà afavorida no només per la reducció de la variació d'energia superficial sinó també per la reducció de les tensions de deformació. El tractament de cada sistema requereix doncs d'estudis profunds, i varis models s'han desenvolupat per a estimar els diversos factors que intervenen en la nucleació de transformacions sòlid-sòlid [7].

En moltes transformacions, tant en canvis amorf-cristal·lí com cristal·lí-cristal·lí existeix una diferència de concentració entre les dues fases. L'avenç de la transformació implica variacions de concentració de la matriu no transformada que l'estabilitzen progressivament. El canvi produït per la variació de concentració en la diferència d'energia lliure de les fases estable i metaestable, pot calcular-se mitjançant els diagrames d'equilibri; per una dissolució ideal s'obté senzillament $\Delta G^{\alpha\beta} = k_B T (\ln(c_\alpha/c^*)) v_{at}^{-1}$, on c_α i c^* són la concentració de la matriu i la concentració d'equilibri de la fase α , on c_α canvia progressivament i $c_\alpha \rightarrow c^*$ a mida que progressa la transformació. Tanmateix, els altres paràmetres participants a l'equació 1.2 també depenen de la diferència de concentracions entre les dues fases, i és difícil estimar la seva evolució durant el procés. En aquests sistemes, doncs, s'esdevindrà que la nucleació proporcionada per l'expressió de l'equació 1.2 serà vàlida tan sols en els estadis mitjos de la transformació, a l'inici modificada per causa de l'estat transitori comentat anteriorment, i als estadis finals afectada per l'augment d'estabilitat del remanent de fase α [32].

1.1.2 Creixement

Un cop nucleats, els nuclis de la fase emergent segueixen un procés de creixement. En un creixement activat tèrmicament, és a dir, generat pel moviment individual dels àtoms, l'avenç de la interfície pot estar controlat o bé per processos atòmics a la interfície de les dues fases o per la difusió dels àtoms a llargues distàncies. En al cas d'un creixement controlat per processos a la interfície es pot diferenciar entre un creixement continu, quan els àtoms atrevessen la interfície en qualsevol punt per causa, només, de la diferència d'energia lliure entre la nova fase i la fase metaestable, i un creixement esglaonat, produït quan els àtoms de la fase metaestable aprofiten la presència de discontinuïtats a la interfície per incorporar-se a la fase estable. En general, el creixement continu provoca interfícies desordenades i difuses, mentre el creixement esglaonat, provocat per l'avenç lateral de les discontinuïtats, genera fronteres de gra llises i definides. Un altre tipus de creixement controlat per processos en la interfície és la nucleació superficial, en el que l'avenç superficial és produït per nucleació bidimensional sobre la superfície i un recobriment posterior. Aquest mecanisme és molt similar al creixement esglaonat i les fronteres de gra generades són també llises i ben definides [33].

L'adopció d'un o altre procés depèn de les característiques de la transformació de fase. Si la diferència entre l'energia lliure de les dues fases, $\Delta g^{\alpha\beta}$, és elevada, el creixement seguirà un procés continu, en el que qualsevol àtom tindrà capacitat de recol·locar-se individualment de forma estable dins la nova fase. Contràriament, si la diferència d'energia lliure és baixa, la interfície pot arribar a un equilibri metaestable per causa de l'energia superficial, i, aleshores, el creixement només es produirà de forma esglaonada, sense variar, d'aquesta manera, la configuració interfacial. L'aparició d'un o altre tipus de creixement depèn del valor relatiu de $\Delta g^{\alpha\beta}$ i l'energia superficial, existint un valor de la diferència d'energia lliure crític per damunt i per sota del qual el creixement és continu o esglaonat [34].

Per un mecanisme interfacial de creixement, la velocitat de creixement G pot escriure's [7]

$$G = f\lambda\nu \left(1 - \exp \left[-\frac{\Delta g^{\alpha\beta}}{k_B T} \right] \right), \quad (1.8)$$

amb λ essent el gruix de la interfície, f la fracció superficial de punts actius de creixement, $\Delta g^{\alpha\beta}$ la diferència d'energia lliure per àtom entre les fases β i α , i ν , de forma anàloga a l'equació 1.2, la probabilitat per unitat de temps de què un àtom s'addicioni a la partícula estable. El valor de la fracció de posicions superficials actives f , correspon a la quantitat de dislocacions o altres tipus de defectes que actuen com a llocs preferencials de creixement, la tria d'un valor per a aquest factor, que serà 1 per un creixement continu, permet fer una aproximació vàlida per estimar G en el cas d'un creixement esglaonat. Dins l'expressió de la freqüència ν , l'energia

d'activació necessària per a què un àtom travessi la interfície, que ara es representarà per Δg^* , pot aproximar-se a l'energia d'activació per la difusió atòmica dins la fase metaestable, o dins les fronteres de gra si la interfície és incoherent. En aquest darrer cas Δg^* pot ser molt més reduïda que l'energia d'activació Δg^+ definida en el procés de nucleació. En el cas de transformacions entre fases cristal·lines, també és possible que l'energia Δg^* depengui de l'orientació cristal·lina relativa entre les dues fases.

Per cristal·litzacions primàries de líquids sota-refredats, anàlogament a l'equació 1.6, pot reescriure's l'equació anterior en funció de les variables reduïdes [19] [20], obtenint

$$G = \frac{G_0 T_r}{\eta_r(T_r)} \left(1 - \exp \left[-\frac{\beta_T \Delta G_r(T_r)}{T_r} \right] \right). \quad (1.9)$$

L'expressió de l'equació 1.8 de la velocitat de creixement, correspon al moviment d'una interfície plana, ja que no té en compte l'augment de superfície i, per tant, d'energia superficial produït en el creixement d'una partícula. Per partícules amb volums suficientment grans, l'efecte de la curvatura de la superfície es pot obviar, considerant la velocitat de creixement igual a la d'una superfície plana. En altres casos caldrà tenir-la en compte i, per exemple, en processos de recristal·lització, aquest terme pot esdevenir l'única força activadora del procés.

En el cas en què existeixi una diferència de composició entre els grans en creixement i la fase metaestable, com és comú en la precipitació d'una dissolució sòlida sùpersaturada, a mida que un gra de la nova fase creix, la concentració de l'espècie en excés (o defecte) a la fase preexistent augmentarà (o disminuirà) al voltant d'aquest, augmentant l'estabilitat de la fase metaestable localment i, per tant, reduint la velocitat de creixement. A l'equació 1.8, la reducció de $\Delta g^{\alpha\beta}$ per causa de la variació de composició pot estimar-se, però la seva influència en els paràmetres ν i λ és difícil de modelar. D'altra banda, si la difusió d'una de les espècies és més lenta que el creixement interfacial, la variació de concentració d'aquesta espècie a la vora del gra s'anirà incrementant fins a arribar a la concentració d'equilibri entre les dues fases; en aquest punt, el creixement del gra serà controlat per la difusió de l'espècie. Cal remarcar que la concentració d'equilibri, c^* , a la interfície α/β , varia en funció de la curvatura d'aquesta (efecte Gibbs-Thompson), esdevenint igual al valor d'equilibri del diagrama de fases només pel cas límit d'una superfície plana. Tanmateix, les diferències en el valor de c^* només solen ésser importants per a grandàries de gra similars al volum crític de nucleació, i són obviades en moltes teories de creixement.

Solucions exactes del creixement controlat per difusió per partícules esfèriques [35] i per formes més generals [36] [37] es coneixen des de fa dècades. En el cas particular de partícules esfèriques i quan el grau de supersaturació de la matriu metaestable és baix, és senzill obtenir una expressió per

la velocitat de creixement

$$G = D \frac{c^* - c_\alpha}{c^* - c_\beta} \frac{1}{r}, \quad (1.10)$$

corresponent a un estat estacionari, on el desplaçament de la interfície és prou lent per no afectar l'evolució dels gradients de concentració. A l'expressió anterior c_α , c_β , i c^* corresponen a la concentració inicial de la fase metaestable, la concentració del precipitat i la concentració d'equilibri de la matriu metaestable, r correspon al radi de la partícula i D el coeficient de difusió de l'espècie que controla el creixement. En el cas d'una velocitat de creixement com la de l'equació 1.10, la dependència temporal del radi dels grans esdevindrà $r \propto t^{\frac{1}{2}}$, proporcionant un creixement parabòlic identificat en moltes transformacions. En general, en aquest treball, quan es parli de creixement parabòlic o controlat per difusió, es referirà a velocitats de creixement com les de l'equació 1.10. Posteriorment, a la secció 4.2, serà necessari no considerar l'estat estacionari, i es resumiran els resultats corresponents al tractament exacte de l'evolució d'una partícula esfèrica amb creixement controlat per difusió.

Una diferència important entre el creixement constant i el controlat per difusió, es produeix en la forma d'interacció entre les partícules en creixement. Per al primer cas, és general considerar que les interfícies avancen amb velocitat constant fins la col·lisió amb una altra partícula de fase emergent, moment en què l'avenç queda aturat. En el darrer cas, en canvi, la interacció entre les partícules en creixement es produeix molt abans del contacte entre les seves superfícies, per causa del solapament dels perfils de concentració generats al seu entorn. Els dos processos es solen anomenar respectivament *hard* i *soft impingement*. Com es tornarà a exposar més endavant, el tractament del segon cas no és trivial, ja que una resolució exacte significaria resoldre l'equació de difusió

$$\frac{\partial c(\vec{x}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c(\vec{x}, t) \quad (1.11)$$

en qualsevol punt de la matriu metaestable, tenint en compte, a més a més, les condicions de contorn a les interfícies de les partícules de la nova fase. Una manera senzilla d'incloure la competència entre els grans en creixement per velocitats controlades per difusió pot aconseguir-se mitjançant una hipòtesi de camp mitjà: es considera que la concentració mitjana de la fase metaestable varia al llarg de la transformació. Aquesta variació es pot estimar imposant un balanç de massa entre les zones transformades i no transformades [38]. A la següent secció, es descriurà una extensió del model KJMA per cristal·litzacions primàries capaç d'aproximar els efectes del *soft impingement*.

Un altra característica important del creixement governat per difusió és que les superfícies poden ser inestables. De forma similar a les solidificacions governades per transport de calor, el creixement controlat per

difusió potencia l'increment de les pertorbacions de la superfície. Contràriament, l'efecte Gibbs-Thompson exerceix un efecte estabilitzador, en ésser desfavorable a l'augment de la curvatura de la superfície. En el cas d'una superfície plana, segons les condicions de supersaturació de la matriu, es pot estimar una longitud crítica per sobre de la qual una pertorbació de longitud superior és inestable. En el cas de superfícies esfèriques es pot avaluar un radi màxim per sota del qual la superfície esfèrica és estable. Alhora, com ja s'ha dit, la variació de la concentració d'equilibri per causa de l'efecte Gibbs-Thompson només és important per radis $r \approx r_c$, és a dir, pròxims al radi crític de nucleació. Existeix, doncs, un rang de valors del radi d'una partícula, pels quals es manté la forma esfèrica i es pot avaluar la velocitat de creixement a partir de les teories de creixement isotròpic esmentades anteriorment [39]. L'existència de superfícies de transformació inestables està lligada a grans grossos i a valors de supersaturació alts. La no observació d'estructures dendrítiques en una transformació de fase, normalment és associada a dimensions de gra reduïdes o algun grau de control interfacial del procés de creixement.

L'estudi del creixement controlat per difusió té molta importància en les teories de creixement anisotròpic, ja sigui en l'estudi de superfícies inestables com en l'estimació de la velocitat de creixement controlat per difusió de partícules aciculars o amb formes planes, formes comunes en molts materials d'important ús tecnològic. D'altra banda, la velocitat de creixement també pot ser anisotròpica per causa de la no homogeneïtat de les condicions de la mostra, per exemple per l'existència de gradients de temperatura durant la transformació. En aquest treball, com es destacarà més endavant, sempre es consideraran sistemes amb creixement isotròpic, i, com s'ha dit, la referència a processos controlats per difusió indicarà, en general, creixements parabòlics com els de l'equació 1.10. El treball no es proposa l'estudi dels diferents models de nucleació i creixement, ni pretén determinar el tipus de nucleació o mecanisme de creixement aplicable en un determinat sistema. L'interès recaurà en com, diferents protocols de nucleació i creixement comporten configuracions microestructurals diferents, utilitzant al llarg del treball els models de nucleació i creixement descrits o referenciats en aquesta secció.

1.2 Model KJMA per transformacions amb cinètiques de nucleació i creixement

Com s'ha dit, un model àmpliament utilitzat alhora d'analitzar processos controlats per nucleació i creixement és la teoria descrita per Kolmogorov [8], Johnson & Mehl [9] i Avrami [10] [11] [12] (KJMA). El model es basa

en l'aleatorietat dels centres de nucleació, i proposa l'equació

$$\frac{dx(t)}{dt} = [1 - x(t)] \frac{d\tilde{x}(t)}{dt} \quad (1.12)$$

per a l'evolució de la fracció de volum transformat $x(t)$, on t és el temps i $\tilde{x}(t)$ és la fracció de volum estesa, que es defineix com

$$\tilde{x}(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t I(\tau) \tilde{v}(\tau, t) d\tau. \quad (1.13)$$

$\tilde{v}(\tau, t)$ sent el volum estès d'una partícula de la nova fase nucleada al temps τ , que correspon al volum que tindria aquesta partícula si el seu creixement s'hagués produït en un entorn aïllat. Així, $\tilde{x}(t)$ indica la fracció de volum transformat que ocuparia la nova fase si no hi hagués competència entre els diferents dominis emergents. A l'expressió anterior, la nucleació es suposa aleatòria, és a dir, equiprobable en qualsevol punt de la mostra i, en aquest cas, la dependència d' I amb qualsevol variable pot reduir-se a una dependència temporal $I(X(t), t) = I(t)$. Per causa de l'aleatorietat de la nucleació, el factor $[1 - x(t)]$ proporciona la probabilitat de què un punt del volum de la mostra no estigui transformat i, per tant, relaciona l'evolució de la fracció transformada estesa amb la real. L'equació d'Avrami 1.12 també es sol expressar equivalentment en la seva forma integral

$$\ln [1 - x(t)] = -\tilde{x}(t). \quad (1.14)$$

El volum estès $\tilde{v}(\tau, t)$ es calcula a partir del coneixement de la velocitat de creixement, en el cas de partícules esfèriques i velocitat de creixement isotròpica, és a dir $G(X, t) = G(\tau, t)$, s'obté

$$\tilde{v}(\tau, t) = \frac{4\pi}{3} \left[r_c + \int_{\tau}^t G(\tau, t') dt' \right]^3 d\tau \quad (1.15)$$

i es defineix

$$\tilde{r}(\tau, t) = r_c + \int_{\tau}^t G(\tau, t') dt' \quad (1.16)$$

com el radi estès d'una partícula. Així, mitjançant l'equació 1.13, la fracció estesa pot calcular-se directament a partir dels paràmetres cinètics de la transformació, és a dir, la freqüència de nucleació i la velocitat de creixement.

L'aplicabilitat de les equacions anteriors està restringida a transformacions amb una nucleació aleatòria, restricció que es compleix clarament quan la nucleació és homogènia. Tanmateix, també inclou la nucleació heterogènia si els punts preferents de nucleació, impureses o fronteres, arestes i vèrtex de gra, estan distribuïts aleatòriament. L'efecte de l'estat transitori

o de la saturació dels punts preferencials de nucleació heterogènia, provoca variacions temporals de la freqüència de nucleació, però no afecta la seva aleatorietat espacial [31]. Les restriccions més importants per l'ús de les equacions anteriors, provindran del tipus de creixement i de nucleacions no aleatòries afectades per la pròpia evolució de la transformació. A la següent secció es descriuran algunes d'aquestes limitacions, així com algunes extensions de la teoria KJMA que permeten tractar alguns d'aquests sistemes.

La teoria KJMA ha estat usada durant molts anys de forma sistemàtica. L'equació 1.14 pel cas d'una transformació isoterma, es sol escriure

$$\ln [1 - x(t)] = -k(T) t^n, \quad (1.17)$$

on el valor d' n es relaciona amb el tipus de cinètica de la transformació i el valor de $k(T)$ és funció dels valors de la freqüència de nucleació i la velocitat de creixement. Per exemple, en una transformació isoterma en un sistema amb nucleació constant $I(X, t) = I(T_0) = I_0$ i creixement linial $G(X, t) = G(T_0) = G_0$, la fracció estesa esdevindrà $\tilde{x}(t) = \frac{4\pi}{3} I_0 G_0^3 t^4$ i, per tant, $n = 4$ i $k = \frac{4\pi}{3} I_0 G_0^3$. La constant $k(T)$ sol descriure's com una funció de la temperatura amb un comportament tipus Arrhenius, el qual tindrà una energia d'activació associada dependent de les corresponents energies d'activació dels processos de nucleació i creixement. L'evolució de la fracció transformada pot determinar-se experimentalment a partir de dades calorimètriques, o del càlcul d'altres magnituds mesurables, com la resistivitat elèctrica o les intensitats relatives dels pics de difracció de raigs X. D'aquesta manera, en transformacions isotermes, la construcció experimental de corbes $\log \log [1/(1 - x(t))]$ en funció de $\log t$ permet estimar els valors d' n i k , i les dades experimentals poden ser interpretades a partir dels paràmetres cinètics del procés, informació important en l'estudi de les transformacions i a l'hora de descriure qualsevol procés de producció.

Si els mecanismes de creixement i nucleació no canvien durant la transformació, les corbes $\log \log [1/(1 - x(t))]$ vs $\log t$ esdevindran rectilínies, obtenint una pendent n constant. A la taula 1.1 es resumeixen alguns dels valors d' n associats a diferents tipus de cinètiques. En aquest punt és d'interès remarcar el cas dels creixements parabòlics, associats a transformacions controlades per difusió. Si s'assumeix que el radi de les partícules té una dependència temporal $\tilde{r} \propto (t - \tau)^{\frac{1}{2}}$, pot estimar-se el valor de l'exponent n corresponent; en el cas d'un sistema amb nucleació constant, per exemple, s'obtindria $n = 5/2$. Tanmateix, les equacions 1.12 i 1.13 només tenen en compte la interferència purament geomètrica entre les diferents partícules en creixement, mentre que, en transformacions amb creixements parabòlics, la interferència en el creixement dels grans es produeix abans del xoc directe per causa del solapament del perfils de concentració (*soft impingement*) i, per tant, estrictament, el model KJMA no és aplicable. A la secció anterior ja s'ha esmentat aquest problema, aquí cal dir que els diferents resultats teòrics obtinguts en el tractament d'aquests sistemes [38]

Creixement linial:	
Nucleació creixent	> 4
Nucleació constant	4
Nucleació decreixent	$3 - 4$
Nucleació preexistent	3
Creixement controlat per difusió amb dimensions inicials petites:	
Nucleació creixent (Qualsevol forma)	$> \frac{5}{2}$
Nucleació constant (Qualsevol forma)	$\frac{5}{2}$
Nucleació decreixent (Qualsevol forma)	$\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$
Nucleació preexistent (Qualsevol forma)	$\frac{3}{2}$
Creixement controlat per difusió amb dimensions inicials apreciables:	
Formes aciculars o lenticulars amb baixa densitat	1
Eixamplament d'agulles amb extrems immòbils	1
Eixamplament de plats amb vora immòbil	$\frac{1}{2}$

TAULA 1.1. Valors de l'exponent d'Avrami segons els mecanismes de nucleació i creixement.

[36] causen que, en general, s'assumeixi que la teoria KJMA és vàlida al principi de la transformació [7].

La interpretació de les dades calorimètriques en una transformació no isoterma també pot realitzar-se a partir de la teoria KJMA, tot i que, degut a les dependències dels paràmetres cinètics amb la temperatura i als efectes transitoris, l'aplicació a processos no isotèrmics requereix un tractament més acurat. En el cas d'un sistema amb nucleació constant i creixement continu, com l'esmentat anteriorment, i amb una velocitat d'escalfament $\frac{dT}{dt} = R$, l'equació 1.14 s'escriuria

$$\ln [1 - x(t)] = -\frac{4\pi}{3} R^{-4} \int_{T_0}^T I(T') \left[\int_{T'}^T G(T'') dT'' \right]^3 dT'. \quad (1.18)$$

Conseqüentment, la interpretació de les corbes d'Avrami esdevé més complicada i, en molts casos, l'anàlisi de les dades experimentals necessita l'adopció de diverses aproximacions [40] [41] [42] [43] [44] [45]. Una simplificació important de l'equació 1.18 s'esdevé quan el sistema presenta una nucleació heterogènia saturada, i es pot considerar que tots els nuclis són preexistents al procés de creixement [46].

Actualment, la teoria KJMA és aplicada a gran quantitat de sistemes tals com processos de recristal·lització, reaccions eutèctiques, polimerització, evolució de dominis en materials ferroelèctrics o ferromagnètics, creixement de superfícies i cristal·lització de vidres metàl·lics (l'equació d'Avrami s'ha aplicat en l'estudi de la cinètica de precipitacions de líquids sota-refredats des dels primers treballs d'Uhlmann [47]). Tanmateix, les restriccions especificades anteriorment provoquen que, en molts casos, l'ús de la teoria KJMA per l'anàlisi de determinades transformacions no estigui del tot jus-

tificat, essent sempre necessària una certa prudència en la interpretació de les corbes d'Avrami [42] [48]. En tot cas, encara que el model KJMA sigui aplicable, la informació extreta del model sol poder-se interpretar per diferents valors dels paràmetres $I(X, t)$ i $G(X, t)$, fent necessari l'ús de mesures addicionals per tal de determinar-los quantitativament [49] [50] [51]. Una informació important en aquest sentit la proporcionen les tècniques capaces de mesurar característiques microestructurals, com per exemple SEM, TEM, SAXS o SANS, ja que la microestructura generada en les transformacions de nucleació i creixement és completament dependent del comportament d' $I(X, t)$ i $G(X, t)$.

1.3 Limitacions del model KJMA

En els darrers anys, la teoria KJMA ha estat posada en dubte per diferents autors [52] [48] [53] [54] i, com a conseqüència, ha estat examinada i rederivada a partir de criteris estadístics diferents als usats inicialment [55] [56] [57] [58]. A més a més de demostrar la validesa de la teoria KJMA, aquests treballs també n'han establert unes limitacions teòriques ben definides [59] [60] [61]. Tot i l'ampli ús de l'equació d'Avrami en l'estudi de transformacions de fase, el marc estricte d'aplicació de la teoria KJMA és limitat a transicions de fase controlades per nucleació i creixement on: la nucleació es produeixi de forma aleatòria en un volum o superfície infinit, i el creixement dels grans sigui isotròpic. Aquest darrer punt no limita l'aplicació a partícules esfèriques, però sí a partícules amb velocitat de creixement igual en tots els eixos (per exemple, en el cas de partícules polièdriques, etc.). Aquestes restriccions exclouen processos amb una nucleació afavorida o inhibida en zones determinades, amb disposicions regulars dels punts de nucleació, amb un creixement no isotròpic, o amb efectes de superfície importants per causa del tamany finit dels reactors o de les mostres.

1.3.1 Extensions del model KJMA

Per a un creixement anisotròpic amb factor d'anisotropia baix, s'arriba a una bona aproximació considerant les diferents velocitats de creixement segons la direcció [62]. Per a un creixement amb un alt nivell d'anisotropia, les prediccions del model KJMA són intrínscament errònies per causa de l'efecte d'apantallament entre els diferents droplets de fase emergent. S'han desenvolupat models estadístics, així com simulacions Monte Carlo, per a tractar aquesta situació [63] [64] [65] [66] [67]. Aquests models es basen en la distinció entre partícules agressores (degut a la seva orientació són capaces de transformar un determinat punt) i partícules bloquejadores (no són capaces de transformar el punt però sí de bloquejar el creixement de les agressores).

L'efecte de partícules preexistents d'altres fases no actives a la matriu, s'ha estudiat des del punt de vista termodinàmic i geomètric. En el cas que les zones ocupades per una tercera fase només tinguin un efecte geomètric sobre la cinètica de la transformació, es conclou que l'equació d'Avrami es pot continuar aplicant si la orientació i la forma de les partícules preexistents és aleatòria, però no prediu la cinètica correctament en cas contrari [68]. També s'han proposat extensions de la teoria KJMA per tal de modelar la cinètica de processos amb precipitació simultània de múltiples fases [56] [69] [70]. Aquestes extensions són molt interessants, ja que aquest tipus de sistemes són molt corrents en processos productius importants tals com els dels acers.

Una altra extensió interessant de la teoria KJMA fou realitzada per Sekimoto [71], derivant la funció de correlació de fase entre dos punts dins el marc de la teoria KJMA. Aquest resultat fa possible la interpretació dels resultats dels experiments de difracció de baix angle i s'ha utilitzat en estudis teòrics del comportament de sistemes magnètics [72].

També s'han construït extensions per tractar sistemes amb nucleació no uniforme i amb desviacions produïdes per la grandària finita de les mostres. Una nucleació no uniforme pot trobar-se en molts sistemes, per exemple, quan les condicions d'obtenció de la fase prèvia impliquen gradients importants en la densitat d'impureses o en el grau d'estabilitat del material. En aquests treballs es divideix la zona de transformació en subzones de nucleació uniforme, assumint en cadascuna un comportament KJMA amb les correccions corresponents [65] [73]. També el volum finit de la regió sotmesa al canvi de fase té un efecte apreciable quan la densitat de nucleació és baixa, i la grandària de les partícules és comparable a les mides de la mostra, situació que es pot produir fàcilment en mostres en pols. Varis models capaços d'estimar quantitativament aquest efecte també han estat presentats [65] [74] [75]. També s'han analitzat els resultats del model KJMA quan la cristallització es produeix en dos modes diferents de creixement [76], o per causa de la nucleació transitòria [77].

Entre les diferents limitacions de la teoria KJMA, la nucleació no aleatòria ha rebut un especial interès. S'ha estudiat l'efecte d'una distribució no aleatòria de centres de nucleació [55] [60] [78] [79], i s'han presentat models teòrics que permeten aproximar el comportament en alguns d'aquests sistemes [80]. Com s'ha esmentat, en moltes reaccions de transformació, el creixement de partícules de la nova fase afecta les condicions de metaestabilitat de la matriu no transformada. En aquests sistemes la probabilitat de nucleació deixa de ser constant dins la fase metaestable, variant segons la proximitat de partícules en creixement. En varis treballs s'ha suggerit la nucleació no aleatòria com a principal factor causant de desviació de la cinètica KJMA [81], i s'han suggerit correccions empíriques per tal d'ajustar les dades experimentals [82] [83]. Els efectes d'una nucleació no aleatòria afectada per la proximitat de fase transformada seran l'objecte del capítol 4.1.

1.3.2 Tractament del *soft impingement*

Com a últim punt d'aquesta secció, tenint en compte les posteriors referències que s'hi faran, es descriuran les característiques d'una adaptació del model KJMA, desenvolupada per Clavaguera-Mora et al., que permet estimar l'efecte del *soft impingement* en una cristal·lització primària en condicions isoterms [84] [85] [86] [87] [32]. El model proposa una adaptació del formulisme d'Avrami tenint en compte que, per causa de l'apilament dels gradients de concentració, una part de la matriu s'estabilitza i s'hi fa inviable la transformació. Es defineix una fracció transformada

$$x(t, T) = \frac{1}{\gamma(T)} \frac{V^\beta(t, T)}{V^T}, \quad (1.19)$$

on $V^\beta(t, T)$ és el volum cristal·litzat de fase estable, V^T el volum total, i $\gamma(T)$ la fracció de volum cristal·litzada final per a la temperatura T , és a dir $\gamma(T) = \frac{V^\beta(\infty, T)}{V^T}$. El valor de $\gamma(T)$ pot calcular-se fàcilment a partir d'un balanç de massa i les concentracions de la matriu, dels precipitats, i d'equilibri de la fase metaestable: $c_\alpha(t=0)$, c_β , i $c^*(T)$. Per un cert t , la cristal·lització és inhibida en un volum complementari

$$V^{inh}(t, T) = V^\beta(t, T) \frac{1 - \gamma(T)}{\gamma(T)}, \quad (1.20)$$

físicament, aquest volum pot interpretar-se com la part de la matriu estabilitzada per l'augment de concentració, que segons l'expressió anterior al final de la transformació serà $V^{inh}(\infty, T) = \gamma(T) V^T$. Tenint en compte que la transformació no pot progressar ni en el volum transformat ni en el *volum inhibit*, l'equació d'Avrami esdevé

$$dV^\beta = \left[1 - \frac{V^\beta(t, T) + V^{inh}(t, T)}{V^T} \right] d\tilde{V}^\beta, \quad (1.21)$$

que presentaria una forma exactament igual a la de l'equació 1.12 si redefinim la fracció estesa $\tilde{x}(t)$ com

$$\tilde{x}(t, T) = \frac{1}{\gamma} \frac{\tilde{V}^\beta(t, T)}{V^T}. \quad (1.22)$$

Aquí $\tilde{V}^\beta(t, T)$ és el volum estès tal com es defineix habitualment i, per tant, $\frac{\tilde{V}^\beta(t, T)}{V^T}$ correspondria a la fracció estesa de l'equació 1.13. En funció de la fracció transformada, la concentració mitjana de la matriu a cada temps t pot calcular-se a partir d'un balanç de massa, obtenint

$$[1 - \gamma x(t)] c^\alpha(t) + \gamma x(t) c^\beta = c^\alpha(0). \quad (1.23)$$

Aquesta concentració ha estat considerada com a concentració mitjana en diversos treballs per tal de modelar la variació de la nucleació i la velocitat de creixement dels precipitats [36] [88] [89], aquests models, però, no

contemplen la interferència entre els diferents grans (*soft impingement*). L'expressió anterior pot reescriure's com

$$c(t, T) = \frac{(1 - \gamma)x(t, T)}{1 - \gamma x(t, T)} c^* + \frac{1 - x(t, T)}{1 - \gamma x(t, T)} c^\alpha(0), \quad (1.24)$$

equació que es pot interpretar com si la matriu no transformada (amb concentració mitjana $c(t, T)$ i volum $[1 - \gamma x(t, T)] V^T$) estigués composta d'una part corresponent al volum inhibít (amb concentració c^* i volum $(1 - \gamma)x(t, T) V^T$) i una part corresponent a un volum *actiu* on la transformació encara és possible (amb concentració $c^\alpha(0)$ i volum $[1 - x(t, T)] V^T$). Considerant la fracció de volum estès, la qual no té en compte la interferència ni amb el volum transformat $V^\beta(t, T)$ ni amb el volum inhibít $V^{inh}(t, T)$, l'equació anterior pot interpretar-se com si la composició de la matriu activa estesa fós $c^\alpha(0) \varphi(x)$, on

$$\varphi[x(t, T)] = \frac{1 - x(t, T)}{1 - \gamma x(t, T)} \quad (1.25)$$

s'anomena el factor *soft impingement*. L'evolució de la concentració proporcionada per $\varphi(x)$ permet modelar el comportament de la freqüència de nucleació i la velocitat de creixement [90] [87] i, conjuntament amb l'equació 1.21, calcular l'evolució de la fracció transformada del procés.

El model que s'acaba de descriure és vàlid per la majoria de mecanismes físics que governen transformacions d'interès tecnològic, en particular per la nanocrystal·lització de vidres metàl·lics [91] [92] i, concretament, fou aplicat a la nanocrystal·lització de l'aliatge FINEMET, on l'evolució de la cinètica global fou modelada exitosament [93]. En el mateix treball es demostrava que, pel què fa a la cinètica global, l'efecte d'una nucleació decreixent en el temps és de segon ordre en comparació amb l'efecte del *soft impingement* sobre el creixement.

1.4 Models d'evolució microestructural per transformacions de nucleació i creixement

L'estudi de la configuració microestructural generada en transicions de fase és un objecte central tant des del punt de vista tecnològic com científic. La microestructura és determinant, com s'ha ementat, pel què fa a les propietats macroscòpiques del material, però també per la informació que conté sobre els mecanismes de transformació que han actuat durant el procés. És normal, doncs, que existeixin una gran quantitat de models teòrics i mètodes computacionals que tinguin com a objectiu la predicció de les característiques microestructurals dels canvis de fase. Alguns dels models teòrics de referència concernents a l'evolució microestructural daten de les

dècades 50 i 60 del segle XX, mentre que recentment, per causa de l'augment de la capacitat de càlcul dels computadors durant les dues últimes dècades, s'ha incrementat considerablement el nombre de treballs de simulació, permetent comprovar teories ja existents i desenvolupar nous models teòrics.

Els models i simulacions microestructurals poden diferenciar-se segons si es centren en l'evolució, ja sigui de la forma o la grandària, d'una sola partícula, o si estan interessats en l'evolució de la distribució de partícules. En el primer cas s'hi troben els anomenats models geomètrics de creixement cristal·lí i els models d'evolució de superfícies amb creixement controlat pel transport de calor o difusió d'alguna espècie. Els primers proporcionen l'evolució de la forma i grandària de les partícules en processos no governats per transport de calor o difusió; un resum de les seves característiques bàsiques és descrit per Taylor et al. [94]. Els segons, són associats a creixements dendrítics. Cal remarcar l'important aplicació que en aquest camp s'ha donat a varis mètodes computacionals, com les simulacions Monte-Carlo i *phase-field*. Pel què fa al present treball, les característiques bàsiques dels models de creixement als que es farà referència ja s'han exposat a la secció 1.1.

Els models d'evolució de la distribució de partícules tracten, en general, la competència entre les diferents partícules durant el canvi de fase. Aquesta competència pot ser per causa de la modificació de l'estabilitat de les partícules amb la pròpia evolució de la microestructura, per l'ocupació de l'espai o restriccions de caràcter topològic, o per tots dos factors alhora. Un procés molt estudiat en el camp metal·lúrgic és l'anomenat *normal grain growth*, on un material policristal·lí evoluciona tenint com a força motriu la reducció de la quantitat de frontera de gra, aquest procés és similar al comportament d'un agregat de bombolles de sabó i altres sistemes cel·lulars que es troben a la natura. La complexitat d'aquest sistema prové de què els requeriments topològics i cinètics hi són clarament entrellaçats; és interessant remarcar que, tot i que els primers models teòrics es desenvoluparen fa gairebé 50 anys [95] [96], la descripció d'aquest sistema segueix sent un tema de controvèrsia [97] [98]. El problema s'ha abordat mitjançant anàlisis topològics o teories de camp mitjà, proporcionant equacions d'evolució (en general tipus Fokker-Planck) per a la distribució de grandària de gra [99] [100] [101] [102] [103]. També les simulacions, més o menys directes, han estat importants en el coneixement d'aquest sistema, i permeten el tractament de processos encara més complexos, com per exemple la presència de grans de fases diferents [104]. Un resum dels diferents models teòrics i mètodes computacionals utilitzats pel tractament d'aquest problema els presenta Atkinson [105].

En altres casos la competència espacial perd importància, com a exemple es poden esmentar les precipitacions de dissolucions amb baixa concentració, és a dir, fraccions transformades molt baixes. En aquests sistemes, la transformació és controlada per la minimització de l'energia superficial

de la interfície entre les fases i la competència per l'obtenció de solut. L'evolució de la distribució de grandària es modela mitjançant la combinació dels processos de nucleació, creixement i redissolució, obtenint una distribució a l'entorn d'un volum crític que separa les partícules en creixement o dissolució. La distribució de grandària final sol coincidir amb la ben coneguda distribució LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) [106] [107]. Transformacions d'aquestes característiques poden trobar-se en materials sintetitzats a partir de la precipitació d'una fase líquida o en processos d'enduriment de varis aliatges [108] [109].

Contràriament al cas anterior, en els sistemes que segueixen una cinètica KJMA, es considera que l'única competència prové de l'ocupació de l'espai i, per tant, per a uns determinats paràmetres cinètics I i G dependents de les característiques termodinàmiques, la microestructura queda predeterminada. Aquest sistema, quan la fracció transformada és 1, és equivalent al que matemàticament es coneix com a teoria de mosaics, on s'estudia el recobriment d'un espai d -dimensional a partir de dominis compactes [110]. Aquests sistemes tenen interès no només en metal·lúrgia o cristal·lografia, si no també en altres camps ben diversos com la biologia. Tanmateix, pel cas més senzill d'un mosaic de Voronoi (corresponent al que en el treball s'anomenarà sistema pcell), és a dir, un sistema amb nuclis preexistents distribuïts aleatòriament, se'n desconeix l'expressió per la distribució de grandària de domini o altres característiques topològiques [111]. La distribució de grandària pot ser obtinguda fàcilment mitjançant una simulació, i en el cas $d = 2$ s'ha ajustat semiempíricament l'expressió

$$f(s) \propto s^{\nu-1} \exp[-\nu s/\bar{s}] \quad (1.26)$$

on s és la grandària de les cel·les, \bar{s} el valor mitjà d' s , i $\nu = 3.63$ [112].

La complexitat augmenta si els comportaments de la nucleació i el creixement no són constants en el temps o, com en molts processos reals, el tractament finalitza abans que la fase emergent ocupi la totalitat de l'espai. Per tal d'estimar les distribucions dels diferents paràmetres microestructurals d'aquests sistemes es sol recórrer a les simulacions [113] [114]. Processos de cristal·lització o recristal·lització amb comportaments KJMA han estat simulats emprant tècniques Monte-Carlo [115] [116] [117], autòmats cel·lulars [118] [68] o simulacions *phase field*. Cal esmentar que, en molts processos de cristal·lització d'una fase líquida o de recristal·lització, els models microestructurals necessiten combinar els efectes espacials i cinètics de la competència entre partícules en creixement. Per aquests sistemes les simulacions, en molts casos de tipus Monte-Carlo o basades en un autòmata cel·lular, esdevenen l'única eina per a la predicció microestructural.

El treball que es presenta s'emmarca en l'estudi d'aquest darrer tipus de sistemes, transformacions amb cinètiques de nucleació i creixement on l'evolució microestructural ve determinada per la competència geomètrica dels diferents grans en creixement.

1.5 Objectius

Com s'ha descrit a les seccions anteriors, els models de nucleació i creixement i les teories que els relacionen amb la cinètica global del sistema segueixen essent un tema de recerca actiu i, en molts sistemes, la seva validesa no està demostrada. Semblantment, la relació entre la cinètica i la microestructura, tot i els grans avenços produïts amb les cada vegada més potents simulacions de computador, continua essent un objecte principal de controvèrsia en el camp de la ciència de materials. Tant la microestructura com la cinètica poden ser determinades experimentalment per múltiples tècniques independents, i aporten informacions igualment valuoses per al coneixement de les transformacions de fase. En aquest sentit, el desenvolupament de models capaços de relacionar quantitativament les distribucions de paràmetres microestructurals amb el comportament de paràmetres cinètics resulta una eina clau, tant pel què fa a la recerca sobre els mecanismes de transformació com alhora de dissenyar processos de producció de nous materials amb les característiques microestructurals desitjades.

El propòsit del treball que es presenta és estudiar la relació entre microestructura i cinètica en transformacions de nucleació i creixement. Com s'ha dit, la motivació del model sorgeix de l'estudi de la nanocrystal·lització de vidres metàl·lics, és a dir, sistemes amb una gran densitat de partícules de grandària mitjana reduïda. A la figura 1.1 es presenta una imatge TEM corresponent a la secció d'un aliatge amorf FINEMET, on s'observa la nanoestructura obtinguda en la cristal·lització. En aquests tipus de sistemes el creixement sol considerar-se isotròpic, generant partícules amb geometria esfèrica, i el comportament de la nucleació, amb freqüències d'aparició de nuclis molt elevades, juga un paper molt important en el desenvolupament microestructural. El present treball, doncs, s'emmarca en l'estudi de sistemes amb aquestes característiques. S'estudiaran sistemes amb diferents comportaments per a la velocitat de creixement, però sempre considerant un creixement isotròpic i, per tant, l'evolució de les distribucions de grandària de gra estarà controlada, principalment, per la competència geomètrica en l'obtenció d'espai no transformat i el comportament de la nucleació durant el procés.

La primera part del treball presenta la millora i aprofundiment d'un model d'evolució microestructural, per a transformacions KJMA, desenvolupat anteriorment pel grup de recerca al que pertany l'autor [119] [86] [120]. Aquest model, anomenat PKJMA i del que més endavant se'n detallaran les seves característiques, permet una estimació quantitativament molt aproximada de l'evolució de la distribució de grandària de gra en transformacions amb determinades cinètiques, però la seva validesa no s'estén a sistemes amb comportaments més complexos. El treball pretén estendre el model PKJMA a sistemes amb nucleació no-constant i, posteriorment, comprovar la seva validesa per diferents protocols de creixement. En els successius apartats es plantejaran les limitacions del model i les modifica-

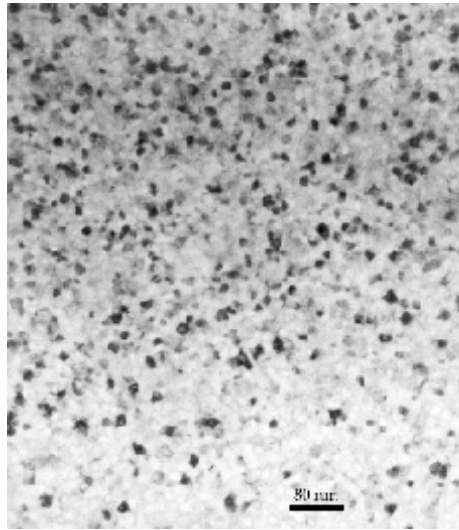


FIGURA 1.1. Imatge TEM d'una mostra d'aliatge FINEMET després d'un recuit isoterm de 10 mn a 490°C.

cions que caldran per la seva adaptació. El model PKJMA es mostrarà com una eina efectiva i amb un rang de validesa molt ampli, essent aplicable no només a la cristallització de líquids sota-refredats sinó també a una majoria de transformacions de nucleació i creixement sempre que presentin cinètiques KJMA.

La segona part del treball té com a objectiu l'anàlisi de processos amb nucleació no aleatòria on, com s'ha dit, no és aplicable la teoria KJMA. Una nucleació afectada per l'estabilitat de la matriu per causa de la proximitat de partícules en creixement es creu probable en moltes reaccions de precipitació. El seu efecte és més important en sistemes amb alta densitat de partícules, que és el cas dels sistemes referits com a principals objectes d'aplicació d'aquest estudi. Tanmateix, no existeixen models teòrics que avaluin l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre la cinètica, i tampoc existeixen estudis del seu efecte sobre la microestructura. En aquest treball s'analitzaran els efectes cinètics i microestructurals de transformacions amb nucleació no aleatòria, fent especial èmfasi en la comparació de la magnitud dels efectes produïts en cada cas. Finalment, es presentarà una modificació del model KJMA que resulta un dels primers models teòrics capaços d'aproximar el comportament cinètic d'aquests sistemes.

2

Simulacions cinètiques de nucleació i creixement

Com s'ha esmentat, l'objectiu d'aquest treball és la construcció de models capaços de predir la cinètica i l'evolució microestructural en canvis de fase de nucleació i creixement. Cadascun d'aquests sistemes està determinat pel comportament dels paràmetres cinètics $I(X, t)$ i $G(X, t)$ que, juntament amb la competència entre els grans en creixement, determinen l'evolució de la microestructura i de la cinètica global de la transformació. Com veurem a les seccions corresponents, la construcció dels models d'evolució microestructural necessita la comparació i validació dels seus resultats amb les dades corresponents a cada sistema. Les dades obtingudes a partir de mesures experimentals en materials reals, són de difícil utilització en el desenvolupament teòric dels models. L'anàlisi microestructural amb microscopia electrònica o difracció de raigs X permet avaluar les microestructures generades, però en molts casos la informació es redueix a l'obtenció de paràmetres mitjos, mentre que l'obtenció de la distribució de grandària de gra requereix d'anàlisis més sofisticats [121]. A més, l'estudi de la transformació a partir de les corbes calorimètriques pot proporcionar diverses interpretacions pel que fa al comportament dels paràmetres cinètics, i en molts casos, com s'ha esmentat a la secció 1.2 els models teòrics que permeten el càlcul d' I i G s'han d'utilitzar amb certa precaució.

Un recurs òptim per tal de deduir i posteriorment validar aquests models són les simulacions amb computador de transformacions de nucleació i creixement amb cinètiques simples. Aquestes simulacions permeten la disponibilitat de qualsevol tipus de dada relacionada amb la microestructura o amb l'evolució de la cinètica global en processos on el comportament dels paràmetres cinètics està completament definit. La validació dels models en front les simulacions garantirà la seva posterior aplicació a sistemes reals.

Les simulacions cinètiques no solament són útils en la construcció de models cinètics o microestructurals. En l'estudi de transformacions amb paràmetres cinètics amb comportaments complexos en funció del temps o l'espai, sol no existir un model teòric acceptat, com tampoc és viable la realització d'una simulació equivalent. Tot i així, a la secció 4.2, es veurà que, a partir d'aproximacions adequades, les simulacions cinètiques també poden ser útils alhora d'estudiar alguns d'aquests sistemes. De fet, les simulacions de nucleació i creixement poden ser l'únic recurs que permeti aquest estudi, aportant una informació valuosa sobre les causes del seu comportament cinètic i el tipus de microestructures que s'hi desenvolupen.

2.1 Característiques de les simulacions

Les simulacions de transformacions de fase d'aquest treball es realitzen en una matriu on cada element es refereix a una cel·la d'una xarxa tridimensional quadrada o hexagonal. El valor de cada element indica si la corresponent cel·la de la xarxa es troba en fase no transformada o pertany a un gra de la nova fase. En els casos en què sigui necessari, cada element pot proporcionar altres informacions de l'estat de la matriu en el volum de la cel·la, més endavant, per exemple, es presentaran els resultats d'una simulació on el valor de cada element de la matriu informa de la concentració d'un determinat element en aquell punt.

A cada pas de temps de la simulació, en qualsevol punt no transformat de la xarxa, els grans apareixen aleatòriament (en el cas d'un procés KJMA) o seguint una determinada probabilitat espacial (en el cas d'un procés amb nucleació no aleatòria). La quantitat de nous nuclis ve determinada per la freqüència de nucleació del procés, $I(X, t)$. Seguidament i encara en el mateix pas de temps, tots els grans existents creixen en qualsevol direcció on hi hagi volum lliure avançant una distància determinada per la velocitat de creixement, $G(X, t)$. La velocitat de creixement pot dependre de les condicions generals de la matriu o de cada gra particular, però sempre s'estudiaran processos en què aquesta és isotròpica i on, per tant, la pèrdua de l'esfericitat dels grans només és deguda a la col·lisió amb altres zones ja transformades. Cal remarcar que, en cap cas, aquest tipus de simulacions pretenen el càlcul dels paràmetres cinètics $G(X, t)$ i $I(X, t)$. L'objectiu de les simulacions cinètiques és proporcionar el comportament global del sistema, els paràmetres cinètics i la seva dependència, tant en el temps com en la configuració espacial, han de ser proporcionats exteriorment.

Durant cada pas de temps, cada node de la matriu queda identificat com a pertanyent a un determinat gra quan aquest hi arriba abans que qualsevol altre, mantenint d'aquesta manera la distingibilitat dels diferents dominis de fase transformada. L'ordre de creixement dels grans en cada iteració és aleatori, la qual cosa evita que el creixement de determinats grans en front dels altres sigui afavorit reiteradament. També cal esmentar que la geometria de la xarxa no afecta els resultats de les simulacions, els mateixos sistemes simulats en una xarxa quadrada o en una d'hexagonal proporcionen exactament els mateixos resultats.

Les matrius utilitzades tenen una dimensió de $256 \times 256 \times 256$ cel·les i s'hi apliquen condicions de contorn cíclics per tal de simular una canvi de fase en un volum infinit. En aquest punt, cal esmentar que una densitat baixa de nuclis junt amb les condicions de contorn periòdiques és equivalent a una transformació amb nucleació restringida en posicions regulars de la xarxa [55], i, per tant, a una transformació amb nucleació no aleatòria. Això suposa que existeix un número mínim de grans, per sobre del qual s'assegura que les condicions de contorn periòdiques impliquen que la simulació es comporti com un sistema amb nucleació aleatòria en un volum

infinít. En la secció 1.3, ja s'ha esmentat que els sistemes amb nucleació limitada a determinats punts del volum no segueixen la cinètica KJMA, això permet avaluar quin és el valor d'aquesta densitat mínima de grans, la qual es pot trobar imposant que la simulació d'un sistema amb cinètica KJMA proporcioni una corba de fracció transformada que s'ajusti a la de l'equació 1.14.

En aquest treball totes les simulacions tindran una densitat de nuclis superior a 10^{-5} nuclis per cel·la de la xarxa, això representa un número de grans per simulació major de 150. En la figura 2.1 es representa l'evolució de la fracció transformada en la simulació d'un procés de creixement de nuclis preexistents, on tots els grans creixen amb igual velocitat a partir del mateix instant inicial. Els diferents símbols indiquen simulacions amb valors diferents de densitat de nuclis, adimensionalitzades temporalment per tal de què s'ajustin a la corba d'Avrami (línia contínua) corresponent al mateix sistema. Es pot observar que un valor de la densitat de 10^{-5} nuclis per cel·la (cerques) proporciona una corba ajustada a la del model KJMA, indicant que el sistema equival al creixement de nuclis amb posicions aleatòries en un volum infinit. Per a densitats més petites, en canvi, es pot observar que per a 10^{-6} nuclis per cel·la (quadrats) es comença a apreciar una desviació respecte la corba d'Avrami, la qual és molt més marcada quan la densitat és de 10^{-7} nuclis per cel·la (rombes). Per a densitats més grans a 10^{-5} nuclis per cel·la, les simulacions continuen comportant-se com a sistemes amb nucleació aleatòria, ajustant-se perfectament a la corba KJMA.

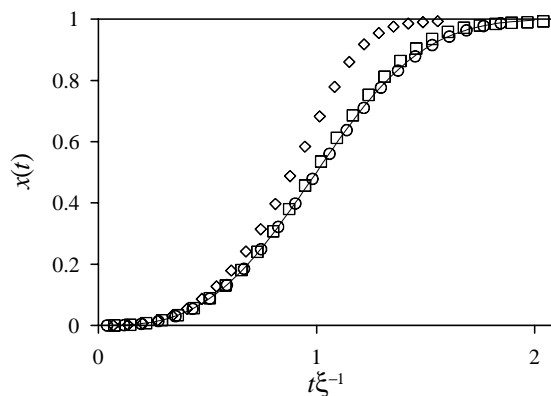


FIGURA 2.1. Evolució de la fracció transformada en una simulació d'una transformació amb creixement de nuclis preexistents i velocitat constant. Es presenten els resultats obtinguts per a diferents valors de la densitat de nuclis per cel·la.

Finalment, cal esmentar que durant tot el treball els resultats de les simulacions que es presentaran són el valor mitjà de 100 simulacions del mateix sistema.

Les simulacions cinètiques que s'acaben de descriure, permeten el càlcul de la distribució de grandària de gra, l'obtenció d'imatges de la microestructura, i el càlcul de qualsevol paràmetre referent a la geometria dels grans o el seu entorn en qualsevol estadi de la transformació. Això ofereix la possibilitat de disposar d'una gran informació sobre aquests sistemes, la qual, com ja s'ha dit, resultarà molt útil alhora de construir i validar els models que posteriorment podran aplicar-se a processos en materials reals.

2.2 Resultats adimensionals

Les característiques d'un procés de nucleació i creixement KJMA, on es considera que el canvi de fase es produeix en un volum infinit, vénen determinades completament pels seus paràmetres cinètics $G(X, t)$ i $I(X, t)$. És conegut [122] que mitjançant els paràmetres cinètics es pot trobar, per a cada tipus de procés, una longitud i un temps característics que permeten adimensionalitzar la seva evolució temporal i la seva configuració espacial. D'aquesta manera, un cop adimensionalitzats, sistemes amb paràmetres cinètics de valors quantitativament diferents però amb un mateix comportament en el global de la transformació, presenten la mateixa evolució de la fracció transformada, el mateix volum mitjà dels grans i, en general, els mateixos valors de qualsevol paràmetre relacionat amb la distribució de grandària dels grans.

La longitud i el temps característics són paràmetres particulars de cada sistema i, si és possible, s'han de definir per tal que siguin de fàcil obtenció en qualsevol procés. En aquest treball, la voluntat d'estudiar processos diferents farà imprescindible la definició general d'una longitud i un temps característics vàlida per a qualsevol sistema. Posteriorment es tornarà a incidir sobre la importància d'aquest punt, ja que la definició general de la longitud característica serà clau en el desenvolupament dels models microestructurals del pròxim capítol.

En el cas d'una longitud característica λ , un valor senzill de definir en qualsevol sistema és el radi corresponent al volum mitjà dels grans apareguts en el global de la transformació. El volum mitjà dels grans, és l'invers de la densitat final de grans per unitat de volum, que pot escriure's com

$$N = \int_0^{\infty} I(X, t) [1 - x(t)] dt, \quad (2.1)$$

i que en el cas d'una transformació KJMA pot calcular-se a partir de l'expressió

$$N = \int_0^{\infty} I(X, t) \exp[-\tilde{x}(t)] dt, \quad (2.2)$$

que deriva de les equacions 1.12 i 1.14, i on $\tilde{x}(t)$ és la fracció transformada estesa definida a l'equació 1.13. Cal observar que, sempre que la cinètica de la transformació sigui coneguda, és possible calcular el valor de N mitjançant l'equació 2.1, encara que no s'apliqui el model KJMA. Així, la longitud característica triada com el radi corresponent al volum mitjà dels grans, s'escriu com

$$\lambda = \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.3)$$

Per sistemes amb cinètiques senzilles les equacions anteriors es poden calcular explícitament. En l'anomenat sistema pcell [123], on la transformació és deguda exclusivament al creixement de nuclis preexistents, la freqüència de nucleació pot escriure's com $I(X, t) = N_0 \delta(t)$ i per tant la longitud característica esdevé

$$\lambda = \left(\frac{3}{4\pi N_0} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.4)$$

Al sistema pJM [9], on la freqüència de nucleació i la velocitat de creixement són constants al llarg de la transformació, els paràmetres cinètics poden escriure's com $I(X, t) = I_0$ i $G(X, t) = G_0$. En aquest cas λ esdevé la integral de $I_0 \exp[-\frac{1}{3}I_0 G_0^3 t^4]$ entre 0 i ∞ , obtenint

$$\lambda = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{I_0}{G_0} \right)^{\frac{3}{4}} \Gamma\left(\frac{5}{4}\right). \quad (2.5)$$

Per sistemes amb cinètiques més complexes caldrà una avaluació numèrica de λ , com és el cas de molts sistemes reals on $I(X, t)$ i $G(X, t)$ varien a mida que es modifiquen les condicions de la matriu no transformada, o degut al comportament de la temperatura i la pressió al llarg del procés.

Pel què fa al temps caracterísitc ξ , un valor, també senzill de definir per qualsevol sistema, és el temps necessari per a què el volum transformat ocupi una determinada fracció del volum total. En aquest treball s'ha escollit el temps necessari per assolir el 50% de la transformació, és a dir $x(\xi) = 0.5$. En un sistema amb una cinètica KJMA, les equacions 1.14 i 1.13 permeten el càlcul de ξ a partir de l'expressió

$$\ln(2) = \tilde{x}(\xi), \quad (2.6)$$

que, en el cas de cinètiques senzilles, proporciona fàcilment una expressió explícita.

Al sistema pcell, esmentat anteriorment, i considerant ara una velocitat de creixement constant G_0 , l'equació anterior proporciona

$$\xi = \left(\frac{3 \ln(2)}{4\pi G_0^3 N_0} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.7)$$

mentre que pel sistema pJM s'obté

$$\xi = \left(\frac{3 \ln(2)}{\pi G_0^3 I_0} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (2.8)$$

Els temps característics dels sistemes pcell i pJM que s'acaben d'obtenir han pogut ser calculats de forma explícita. Igual que per la longitud característica, en sistemes amb un comportament dels paràmetres cinètics més complexes, és possible que per al càlcul de ξ s'hagi de recórrer a una solució numèrica. En tot cas, per a tots els protocols de nucleació i creixement que segueixin una cinètica KJMA, les equacions 2.2, 2.3 i 2.6 permetran de calcular les dimensions característiques definides en aquesta secció. Per a transformacions que no puguin ser estudiades a partir de la teoria KJMA, el càlcul de λ i ξ estarà subjecte a l'existència d'un model capaç de predir la seva evolució cinètica o a mesures experimentals.

Com s'ha esmentat, la importància d'emprar una definició general de les dimensions característiques, particularment per λ , rau en l'ús que se'n farà alhora de construir models d'evolució microestructural. Aquests models, com es veurà, tan sols poden ser aplicats en sistemes amb una evolució de la seva cinètica coneguda i, per tant, on el càlcul de λ i ξ sempre es podrà dur a terme.

A continuació es presenten els resultats adimensionalitzats de simulacions cinètiques de diferents sistemes de nucleació i creixement. A la figura 2.2 es presenta la distribució de grandària de gra (a baix) i l'evolució de la fracció transformada (a dalt) obtingudes en un sistema pcell, $I(X, t) = N_0 \delta(t)$ i $G(X, t) = G_0$, per a diferents valors dels paràmetres cinètics. Els cercles, els rombes i els triangles corresponen a simulacions amb $N_0 = 10^{-3}$, 10^{-4} i 10^{-5} nuclis per cel·la respectivament. En tots tres casos s'ha escollit $G_0 = 1$ longitud de cel·la per pas de temps de la simulació. Es pot observar la coincidència dels resultats de les tres simulacions un cop adimensionalitzats.

Per altra banda, a la figura 2.3 s'observa la diferència d'aspecte entre dos plans de la matriu de simulació en els casos $N_0 = 10^{-3}$ nuclis per cel·la (esquerra) i $N_0 = 10^{-5}$ nuclis per cel·la (dreta). En tots dos casos la fracció de volum transformat és del 60%. Cal notar que tot i que les dimensions reals dels grans siguin molt diferents, la simulació amb menys densitat de nuclis es podria interpretar com a una ampliació de l'altre sistema. Un cop adimensionalitzats el pla de la dreta seria exactament igual que una porció de l'altre dibuix.

Ja s'ha esmentat que l'adimensionalització d'una transformació partint de les definicions anteriors de λ i ξ es pot dur a terme sigui quina sigui la cinètica del procés, sempre i quan aquesta sigui coneguda. A la figura 2.4 es presenta, per a un procés pJM, l'evolució de la fracció transformada (a dalt) i la distribució de grandària de gra quan el volum transformat és del 95% (a baix). En aquestes gràfiques, els cercles, triangles i rombes són els resultats obtinguts per a processos amb $I_0 = 10^{-4}$, 10^{-5} i 10^{-6} nuclis per

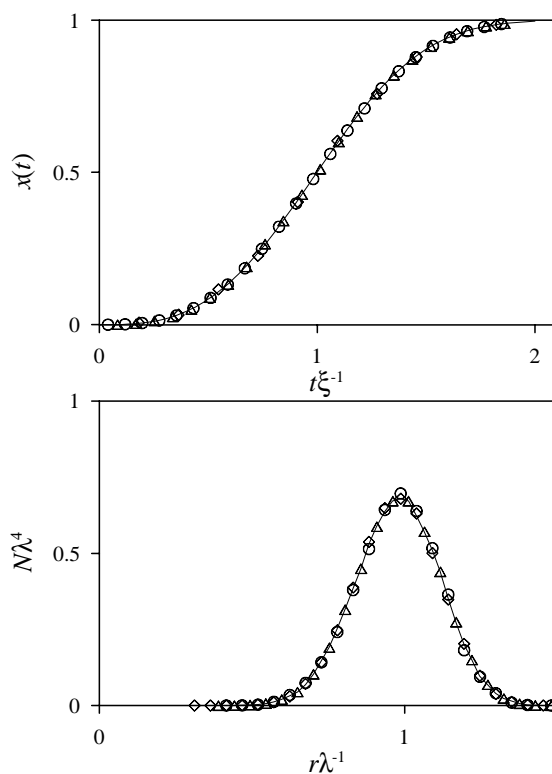


FIGURA 2.2. Evolució de la fracció transformada i distribució de grandària de gra quan la fracció transformada és del 95%. Comparació dels resultats obtinguts en la simulació d'un sistema pcell per a diferents valors de la densitat de nuclis.

cel·la i pas de temps respectivament, i $G_0 = 1$ longitud de cel·la per pas de temps en tots tres casos. Com es pot observar, l'adimensionalització a partir dels paràmetres obtinguts en les expressions de les equacions 2.5 i 2.8 fa que els resultats de les tres simulacions siguin equivalents.

Per últim, a la figura 2.5 es tornen a comparar dues simulacions adimensionalitzades. En aquest cas es tracta d'un procés amb nucleació intermitent i velocitat de creixement constant, $I(X, t) = N_0\delta(t - nT)$ i $G(X, t) = G_0$. En ambdós casos s'ha escollit $G_0 = 1$ longitud de cel·la per pas de temps i un interval T entre nucleació i nucleació amb un valor de $T = 0.417\xi$. Pel què fa als valors de la densitat de nuclis que apareixen en cada nucleació les simulacions s'han realitzat amb $N_0 = 10^{-4}$ i 10^{-5} nuclis per cel·la (cercles i triangles respectivament). En aquest cas, el càlcul de ξ i λ , que permet adimensionalitzar els resultats, s'ha obtingut directament a partir de les expressions de les equacions 2.2, 2.3, 2.6 i els valors dels paràmetres cinètics de cada simulació. Cal notar que, tot i que en aquest

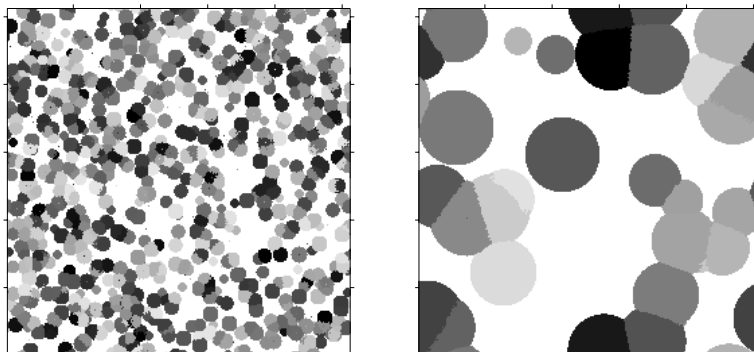


FIGURA 2.3. Comparació entre dos plans de la matriu de la simulació cinètica per a sistemes pcell amb diferents valors de la densitat de nuclis per cel·la.

cas la nucleació presenta un protocol més complexe, els paràmetres ξ i λ definits en aquesta secció estan perfectament determinats. Es pot tornar a observar que les dues simulacions proporcionen resultats equivalents un cop adimensionalitzades.

Una transformació amb nucleació intermitent és un sistema que no es troba en cap transformació real. Tot i així, és un protocol de nucleació fàcil de simular, que permet validar les extensions dels resultats obtinguts per a sistemes més simples a protocols de nucleació arbitraris. En seccions posteriors es tornarà a fer ús d'aquest sistema.

Ja s'ha esmentat que l'importància de l'adimensionalització definida en aquesta secció, es veurà en la construcció dels models d'evolució microestructural. A més a més, però, la representació adimensional de la microestructura i l'evolució temporal amb els paràmetres λ i ξ que s'acaben de definir s'han utilitzat en altres treballs [114], i permeten que l'estudi d'un determinat sistema sigui vàlid per a tots els sistemes amb protocols de nucleació i creixement equivalents, entenent com a sistemes equivalents tots aquells que presentin les mateixes característiques espacials i temporals un cop adimensionalitzats. En el present treball, al marge de quan s'especifiqui el contrari, tots els resultats es presentaran adimensionalitzats utilitzant la longitud i el temps característics definits en aquesta secció. En aquest punt, també és convenient recordar que en els últims anys, la teoria KJMA ha estat posada en dubte per diversos autors [52] [48] [53] [54]. No deixa de ser interessant, doncs, remarcar que en els resultats de les simulacions presentades en aquesta secció, l'evolució de la fracció transformada s'ajusta perfectament a la corba d'Avrami corresponent a cada sistema, demostrant la validesa de la teoria KJMA. Un especial interès tenen els sistemes amb velocitats de creixement de tipus parabòlic. Aquestes velocitats de creixement són decreixents en funció del temps des de la nucleació del gra i , tal com demostrà el treball de Tomellini et al. [61], això implicaria la possibili-

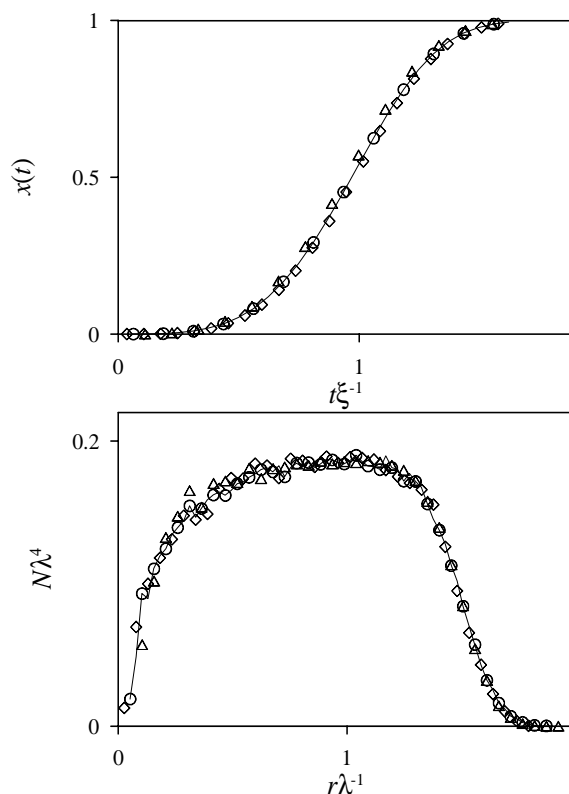


FIGURA 2.4. Evolució de la fracció transformada i distribució de grandària de gra quan el volum transformat és del 95%. Comparació dels resultats obtinguts en la simulació d'un sistema pJM per a diferents valors de la freqüència de nucleació.

litat que no s'ajustessin al model KJMA.

A la figura 2.6 es mostren els resultats de les simulacions d'un sistema amb nucleació constant i velocitat de creixement de tipus parabòlic $G = \frac{D}{r}$. Els triangles i els cercles corresponen a simulacions amb un coeficient de difusió $D = 1$ longitud de cel·la al quadrat per pas de temps i una freqüència de nucleació $I_0 = 10^{-4}$ i 10^{-5} nuclis per cel·la i pas de temps respectivament. La línia contínua és el resultat del model KJMA per a aquest sistema, i els paràmetres característics necessaris per a l'adimensionalització s'han calculat a partir de les equacions 2.2, 2.3 i 2.6. Podem observar que, tot i que l'equació d'Avrami no s'ha demostrat per a sistemes amb G decreixent en funció del radi de gra, l'excel·lent ajust del model als resultats de les simulacions és indistingible dels casos amb velocitat de creixement constant. El model KJMA és utilitzat àmpliament alhora d'analitzar transformacions d'aquest tipus i els resultats de les simulacions anteriors, semblants als obtinguts en d'altres treballs publicats [124], demostren que l'error en la

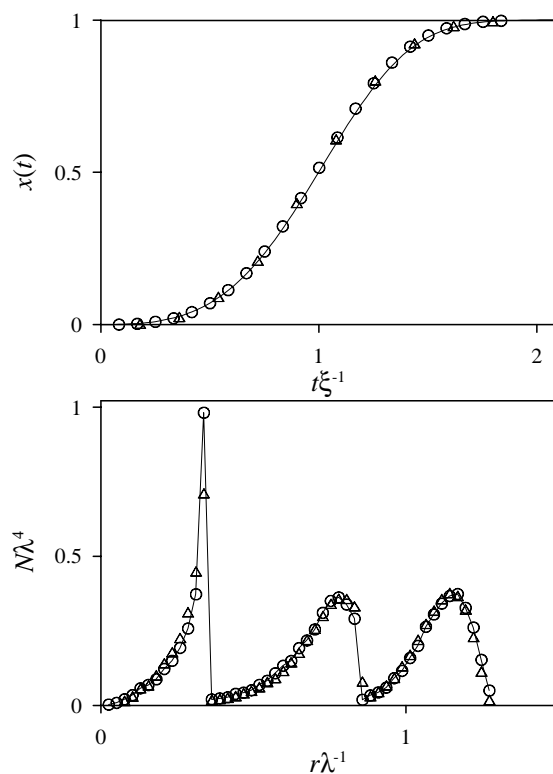


FIGURA 2.5. Evolució de la fracció transformada i distribució de grandària de gra quan el volum transformat és del 95%. Comparació dels resultats obtinguts en les simulacions d'un procés amb nucleació intermitent i velocitat de creixement constant per a diferents valors de la densitat de nuclis que apareixen en cada nucleació.

predicció del model KJMA és indetectable.

A la simulació amb creixement parabòlic anterior, cal notar que no s'ha tingut en compte el *soft impingement* referenciat a les seccions 1.1 i 1.3, ja s'ha esmentat que el tractament del solapament dels perfils de concentració no és trivial. A les simulacions d'aquest treball, quan s'indiquin creixements controlats per difusió o parabòlics, es referiran a partícules amb un radi estès $\tilde{r} \propto (t - \tau)^{\frac{1}{2}}$ però amb una competència purament geomètrica per l'espai. Així, la comparació d'aquestes simulacions amb sistemes reals només és vàlida als estadis inicials de la transformació.

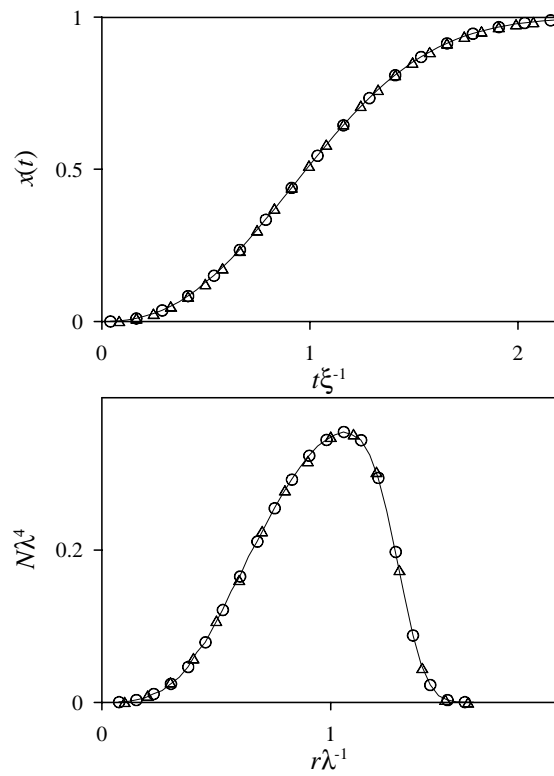


FIGURA 2.6. Evolució de la fracció transformada i distribució de grandària de gra quan el volum transformat és del 95%. Comparació dels resultats obtinguts en les simulacions d'un procés amb nucleació constant i velocitat de creixement parabòlica per a diferents valors d' I_0 .

3

Cinètica poblacional per a transformacions KJMA

3.1 Model PKJMA discret. Evolució de poblacions de grandària de gra en una transformació KJMA.

La teoria KJMA, descrita a la secció 1.2, permet relacionar l'evolució de la cinètica global de la transformació amb els comportaments de la freqüència de nucleació i la velocitat de creixement. El model PKJMA (KJMA Poblacional) és un model estadístic que té com a objectiu l'avaluació de la microestructura generada en transformacions governades per una cinètica KJMA. Coneguts els paràmetres cinètics de la transformació, $G(X, t)$ i $I(X, t)$, el model estudia els efectes de la competència per l'obtenció d'espai lliure entre els grans en creixement, i proposa unes equacions d'evolució per la distribució de grandària de gra. El model s'obté a partir de l'evolució dels paràmetres mitjos de la transformació, obtinguts de les equacions 1.12 i 1.13, i d'un estudi del procés d'interacció entre els grans emergents. Tant el desenvolupament del model com la validació dels seus resultats, s'aconsegueix amb l'ajuda de simulacions cinètiques de diferents sistemes de nucleació i creixement, demostrant-se capaç d'avaluar-ne l'evolució de la distribució de grandària de gra.

En aquesta secció, en primer lloc, s'explicaran les bases del model i es mostraran els resultats d'una primera aproximació, anomenada PKJMA-CM. Aquest primer model, basat en una hipòtesi de camp mitjà, ha estat desenvolupat anteriorment pel grup de recerca al que pertany l'autor d'aquest treball [119] [86], i és la base de les successives aproximacions que s'aniran desenvolupant en el present treball. El model PKJMA-CM ha estat aplicat a la modelització microestructural de materials reals [86] [125] i es veurà com és capaç d'obtenir bones aproximacions microestructurals en casos determinats. Posteriorment, es presentaran extensions posteriors del model, les quals permetran l'aplicació del model a protocols de nucleació i creixement cada vegada més complexos.

3.1.1 Bases del model PKJMA

Radi efectiu

En els processos de nucleació i creixement, el comportament dels paràmetres cinètics és el responsable de les característiques geomètriques finals de les partícules aparegudes. Això permet que l'aplicació de tractaments diversos proporcioni microestructures amb característiques diferents. Segons les característiques del sistema, o segons les propietats en què s'estigui interessat, es poden utilitzar diversos paràmetres geomètrics per caracteritzar els grans. En sistemes de creixement no isotròpic, on s'obtinguin partícules amb formes geomètriques concretes, és adequat obtenir la distribució de partícules en funció de les longituds dels diferents eixos de creixement. En una transformació KJMA els grans creixen de forma isotròpica; tot i així, al llarg del procés, perden la forma esfèrica degut a les interaccions amb altres dominis de fase emergent. En aquest cas, els diàmetres màxim i mínim o l'excentricitat de les partícules donarien informació de l'anisotropia generada. En altres casos pot ser desitjable obtenir les distribucions d'altres característiques geomètriques dels grans. Per exemple, en materials que presenten propietats degudes a les condicions de la frontera de gra, pot ésser interessant conèixer l'àrea de la interfície entre els grans o el seu nombre de vèrtex i arestes.

Aquest treball està focalitzat en la cerca de la distribució de grandària de gra en un sistema de nucleació i creixement, diferenciant els grans només en funció del seu volum sense tenir en compte cap altre factor geomètric o relacionat amb el seu entorn, com podrien ésser, per exemple, la quantitat de cares o el número de xocs amb grans veïns. Amb aquest propòsit, s'utilitzarà el radi efectiu d'un gra, r , com al paràmetre que el caracteritzarà i determinarà la seva grandària, definint-lo com al radi corresponent a un gra esfèric d'igual volum

$$r = \sqrt[3]{\frac{3v}{4\pi}} \quad (3.1)$$

on v és el volum del gra. Òbviament, conèixer la distribució de radis efectius d'un sistema, $f(r, t)$, implica conèixer la distribució de volums, $f(v, t)$, ja que $f(r, t) 4\pi r^2 dr = f(v, t) dv$.

Discretització: Poblacions de grandària de gra

Caracteritzats pel radi efectiu, el següent pas del model PKJMA és agrupar els grans en un conjunt de poblacions discretes. Amb aquest propòsit es defineix un pas de temps ζ i un interval de longitud η que permeten construir escales discretes de temps i de radi efectiu: $t_k = t_{k-1} + \zeta$ i $r_j = r_{j-1} + \eta$ respectivament. Mitjançant la discretització, la població $N_{j,k}$ es defineix com el número de grans per unitat de volum que, al cap d'un temps t_k des de l'inici del procés, tenen un radi efectiu $r_{j-1} < r \leq r_j$. El conjunt de

valors d'aquestes poblacions proporciona la distribució de grandària de gra a cada pas de temps.

Al model PKJMA, l'elecció de les escales espacial i temporal no és independent; els intervals de temps i de longitud, ζ i η , es relacionen mitjançant l'expressió

$$\eta = \int_t^{t+\zeta} G(X, t') dt', \quad (3.2)$$

de forma que un gra pertanyent a una població $N_{j,k}$ i creixent isoladament (sense cap competència per l'ocupació de la fase no transformada del seu entorn), pertanyerà a la població $N_{j+1,k+1}$ en el següent pas de temps. Un gra de fase emergent passa a la següent població de grandària sempre que al seu voltant hi hagi el suficient volum lliure (volum encara no ocupat per altres grans) per tal que el seu radi efectiu atenyi el valor posterior de l'escala de radi. En cada instant de la transformació, els grans pertanyen a una població més o menys alta segons hagin patit menor o major competència durant el seu creixement.

Com que η i ζ estan relacionats per l'expressió de l'equació 3.2, l'elecció de l'interval de longitud o de temps defineix la discretització del sistema. Cal notar que a l'equació 3.2 la dependència de la velocitat de creixement en el temps o altres paràmetres imposaria escales de longitud o de temps variables segons cada procés. En seccions posteriors es veurà en cada aplicació del model PKJMA quin valor s'escull per a aquests paràmetres, essent una qüestió transcendent per a l'obtenció de resultats correctes i, alhora, una de les principals limitacions en l'aplicabilitat dels models.

Equacions d'evolució

Com s'ha vist en la secció anterior, les poblacions de grandària de gra, $N_{j,k}$, són definides de tal manera que un gra en creixement isolat té una probabilitat de transició de la població $N_{j,k}$ a la $N_{j+1,k+1}$ de valor 1. En un sistema real, però, la competència entre els diferents grans per a ocupar el volum lliure remanent determina a cada pas de temps una probabilitat de transició $P_{j,k}$, major o menor segons la disponibilitat de fase no transformada a l'entorn dels grans de cada població. D'una banda, aquesta probabilitat de transició és dependent del temps passat des del principi del procés t , indicant l'avenç de la transformació i la conseqüent reducció del volum lliure disponible per al creixement dels grans. D'altra banda, també pot ser dependent d'altres característiques X del sistema o pròpies de cada gra, tals com el seu radi efectiu o el número de xocs amb altres grans, indicant un entorn diferent per a partícules amb una història de creixement diferent.

El valor de $P_{j,k}$ depèn de cada procés particular, i s'obindrà a partir de les equacions del model KJMA i de l'estudi del procés de xoc en cada sistema. En les subseccions posteriors veurem quines probabilitats de transició

s'apliquen en cada aproximació i com es calculen. Coneguda la probabilitat de transició, l'evolució de les poblacions $N_{j,k}$ s'obté directament a partir d'aquesta: durant el pas de temps k , el número de grans que passaran d'una població de grandària j a la població següent $j + 1$ és $P_{j,k}N_{j,k}$.

Durant la transformació, el procés de nucleació fa aparèixer nous grans amb un cert radi inicial r_c . En l'instant de la seva nucleació, tots aquests nous nuclis pertanyeran a la població de mínima grandària $N_{\epsilon,k}$, essent $r_{\epsilon-1} < r_c \leq r_\epsilon$. Al llarg d'un pas de temps k , el número de grans per unitat de volum lliure que apareixen és

$$i_k = \int_{t_{k-1}}^{t_k} I(X, t') dt'. \quad (3.3)$$

En una transformació KJMA, on la nucleació és aleatòria, només dins la fase no transformada es produeix nucleació i, per tant, el número real de grans que apareix en cada pas de temps es redueix a mida que la fracció de volum lliure disminueix. Així, el terme $i_k [1 - x_k]$ és el número de grans en què s'incrementa la població de radi efectiu mínim, $N_{\epsilon,k}$, durant aquest pas de temps (on s'ha emprat la nomenclatura $x_k = x(t_k)$ per simplicitat).

Finalment, cal esmentar que la relació 3.2 entre els intervals de temps i de longitud, assegura que la població màxima ocupada al pas de temps k , corresponent als grans que encara no han xocat amb cap veí, sigui la $N_{j',k}$ amb $r_{j'} = \int_0^{t_k} G(X, t') dt'$.

A partir del què s'ha esmentat, el sistema d'equacions que s'obté es pot escriure com

$$\begin{aligned} N_{\epsilon,k+1} &= [1 - P_{\epsilon,k}] N_{\epsilon,k} + i_k [1 - x_k] \\ N_{j+1,k+1} &= [1 - P_{j+1,k}] N_{j+1,k} + P_{j,k} N_{j,k} \quad , j > \epsilon \end{aligned} \quad (3.4)$$

el qual, integrat entre ϵ i j' i introduint un valor per a la probabilitat de transició, proporciona l'evolució de les poblacions de grandària de gra durant la transformació.

3.1.2 PKJMA-CM. Hipòtesi de camp mitjà

En la secció 3.1.1 s'ha proposat l'esquema bàsic del model PKJMA, definint les poblacions de radi efectiu $N_{j,k}$ i les seves equacions d'evolució. La clau del model, però, és el càlcul de la probabilitat de transició $P_{j,k}$, el valor de la qual controla l'evolució de les poblacions. Una primera aproximació per tal de fer aquest càlcul és la hipòtesi de camp mitjà.

Càlcul de la probabilitat de transició

A la hipòtesi de camp mitjà es considera que, en cada instant de la transformació, la probabilitat de trobar volum lliure al seu entorn és igual per a tots els grans, depenent només de la fracció de volum transformada total.

Així es defineix una probabilitat de transició global, P_k , igual per a totes les poblacions a cada pas de temps i ometent la seva dependència en altres característiques dels grans tals com la seva grandària o geometria.

La probabilitat de transició dels grans indica la seva capacitat d'ocupar el volum lliure adjacent a la seva superfície. En el model KJMA es considera que el creixement dels grans s'atura en aquells punts de la superfície que col·lisionen amb la superfície d'altres grans de fase transformada. La probabilitat $P_{j,k}$, doncs, és més o menys gran segons quin sigui l'entorn d'un gra, en el cas d'un gra que encara tingui tota la seva superfície lliure, per exemple, la definició de les poblacions $N_{j,k}$ assegura que aquesta probabilitat ha de ser 1.

En els sistemes descrits per les equacions KJMA, la nucleació es produeix de forma aleatòria en qualsevol punt del volum no transformat i, per això, grans nascuts en el mateix instant poden tenir una probabilitat de transició i un volum més o menys gran segons hagin aparegut en un entorn amb més o menys densitat de nuclis. A cada instant t_k , cada població de grandària $N_{j,k}$ constarà de grans nucleats recentment en un entorn favorable (han pogut créixer ràpidament degut a la no competència amb altres nuclis) i grans apareguts en instants anteriors però amb un nombre de xocs major. Els primers tenen un entorn més favorable i una superfície lliure major que els segons i, per tant, també una major probabilitat d'ocupar el volum lliure del seu voltant.

Si la nucleació es manté al llarg del procés, la probabilitat de transició d'una determinada població, $N_{j,k}$, serà la mitjana de la corresponent a tots els grans que la formen, tant grans nucleats en els instants inicials amb molts xocs i probabilitat de transició baixa com grans nucleats més recentment amb més superfície lliure i probabilitat de transició més pròxima a 1. Tot això justifica l'adopció d'una probabilitat de transició comuna per a totes les poblacions, la qual només dependrà de la fracció de volum lliure remanent en el sistema. A la hipòtesi de camp mitjà es considera una probabilitat de transició $P_{j,k} = P_k$ independent del temps de nucleació dels grans, de la seva grandària o del número de xocs amb els veïns, fent la mitjana, en cada població, de la història particular de tots els seus grans. Conseqüentment, la validesa d'aquesta hipòtesi està restringida a processos on la nucleació es manté activa durant tota la transformació.

L'assumpció d'una P_k comuna per a totes les poblacions permet el seu càlcul a partir d'un procés iteratiu. En primer lloc, com que es coneixen els paràmetres cinètics de la transformació, es calcula per al temps t_{k+1} la fracció de volum transformat x_{k+1} mitjançant l'equació 1.12. En segon lloc, es fa un càlcul iteratiu de P_k per tal que les equacions d'evolució, que ara podem escriure com

$$\begin{aligned} N_{\epsilon,k+1} &= [1 - P_k] N_{\epsilon,k} + i_k [1 - x_k] \\ N_{j+1,k+1} &= [1 - P_k] N_{j+1,k} + P_k N_{j,k} \quad , j > \epsilon \end{aligned} \quad (3.5)$$

proporcionin un volum transformat,

$$x_{k+1} = \sum_{j=\epsilon}^{j=j'} N_{j,k+1} \frac{4}{3} \pi j^3, \quad (3.6)$$

que convergeixi amb el de la teoria KJMA. La integració de les equacions proporciona l'evolució de les poblacions de grandària de gra, assegurant en cada pas que aquesta s'adeqüi a la cinètica global de la transformació que es coneix per mitjà del model KJMA.

Discretització del sistema.

L'elecció dels intervals de temps i de longitud ζ i η per al model PKJMA-CM, es basa en l'imposició de les dues condicions següents:

- Una ζ suficientment petita per poder considerar que al llarg de cada pas de temps, el valor de P_k és representatiu de tot l'interval (hipòtesi quasi-estacionària).
- Un interval de longitud η prou petit per a proporcionar una bona resolució de la distribució de grandària de gra del sistema.

En el proper apartat es presentaran els resultats del model PKJMA-CM per a dos sistemes diferents. Tots dos tenen una freqüència de nucleació constant, la qual cosa possibilita l'aplicació de la hipòtesi de camp mitjà, però cadascun presenta un protocol de creixement diferent.

El primer cas és el sistema pJM, que a més de la freqüència de nucleació constant també presenta una velocitat de creixement constant $G(X, t) = G_0$. Per a calcular la integració del model PKJMA-CM en aquest sistema s'ha escollit ζ amb un valor constant igual a $\xi/25$, on ξ ha estat definida en el capítol anterior com el temps necessari per assolir un 50% de volum transformat en un sistema de nucleació i creixement. La discretització espacial, un cop definida ζ , s'obté de l'equació 3.2 a partir de la qual la relació entre els intervals de temps i de longitud esdevé $\eta = G_0 \zeta$. Amb aquest valor es satisfan les dues condicions esmentades anteriorment i s'obté una escala de radis que es pot escriure com

$$r_j = r_{j-1} + G_0 \zeta. \quad (3.7)$$

El segon cas és un sistema amb freqüència de nucleació constant i una velocitat de creixement de tipus parabòlic

$$G(\tilde{r}) = \frac{D}{\tilde{r}}, \quad (3.8)$$

la qual disminueix a mida que els grans incrementen el seu volum. Aquest tipus de protocol de creixement ja s'ha descrit a la secció 1.1 i s'associa a

processos on la difusió d'algun element controla l'avenç de la interfície entre els grans i la matriu no transformada, on el valor de D és el del coeficient de difusió d'aquest element. Anàlogament al cas anterior, s'ha escollit un pas de temps igual a $\xi/25$. Ara, però, l'equació 3.2 proporcionarà una escala de radi variable que pot escriure's

$$r_j = \sqrt{r_{j-1}^2 + 2D\zeta}, \quad (3.9)$$

on la dimensió dels intervals η es redueix progressivament, indicant la reducció de la velocitat de creixement dels grans en funció del temps passat des de la seva nucleació.

En aquest treball, el model PKJMA-CM s'aplicarà només a aquests dos tipus de protocols de creixement. Tot i així, l'equació 3.2 i un procediment anàlog a l'usat en aquests dos casos, permetria la construcció d'escala discretes de radi efectiu per a altres protocols de creixement. Quan la velocitat de creixement és dependent només del temps, $G(X, t) = G(t)$, però comuna per a tot el conjunt de grans, una discretització adequada s'obté a partir d'una escala de radis constant i un interval de temps ζ_k variable. Això suposa que a mida que $G(t)$ disminueixi i, per tant, es retardi la cinètica global, augmentarà el valor corresponent a cada pas d'integració del model. La construcció de l'escala discreta de radi efectiu, però, és inviable si la velocitat de creixement depèn tant del volum del gra com del temps ($G(X, t) = G(r, t)$). En aquests sistemes els models PKJMA discrets no seran aplicables. Més endavant, i a mida que es generalitzi el model PKJMA, es tornarà a tractar aquesta qüestió.

Resultats

Com s'ha esmentat, la hipòtesi de camp mitjà és apropiada per tractar sistemes on la freqüència de nucleació i la velocitat de creixement són constants al llarg de tota la transformació. A la figura 3.1 es pot veure la comparació entre la distribució de grandària de gra, en diferents estadis de la transformació, obtinguda pel model PKJMA-CM i l'obtinguda en una simulació cinètica del sistema pJM clàssic. S'observa un bon acord quantitatiu entre les dues distribucions durant tota la transformació.

Cal notar que les distribucions del model PKJMA-CM són sensiblement més planes que les obtingudes en la simulació, sobretot en els estadis finals. L'aparició de distribucions de grandària planes és degut a que els grans nascuts en instants diferents avancen tots amb la mateixa velocitat mitjana, tots tenen la mateixa probabilitat P_k de trobar volum lliure al seu entorn. Com ja s'ha remarcat, el conjunt de grans nascuts en un mateix pas de temps constarà de grans amb més o menys volum segons l'entorn en què hagin aparegut. Ara bé, a la hipòtesi de camp mitjà, aquesta dispersió al voltant del creixement mitjà és compensada per grans nascuts en instants anteriors, però amb un creixement superior al mitjà, i grans nascuts en

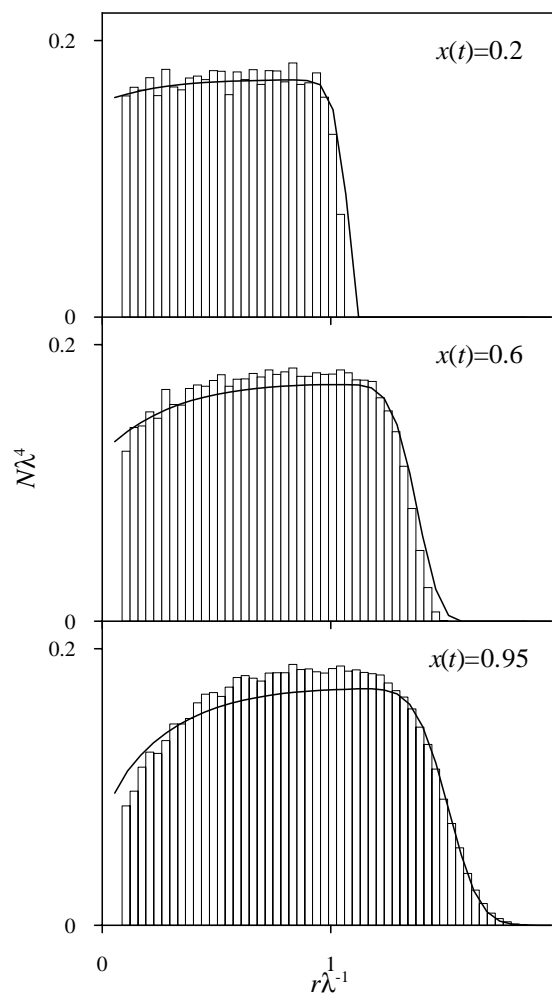


FIGURA 3.1. Evolució de la distribució de grandària de gra en un sistema pJM. Comparació dels resultats del model PKJMA-CM amb els d'una simulació cinètica.

instants posteriors, però amb un creixement inferior al mitjà. Només al final de la transformació, la reducció de la nucleació degut a la disminució de volum no transformat fa que el valor de les poblacions decaigui per als radis efectius més petits. Es veurà més endavant que en un càlcul més acurat de la probabilitat de transició aquesta no es pot suposar independent ni del temps de nucleació ni de la grandària dels grans, i és per això que la distribució obtinguda en la simulació és marcadament menys plana.

A la figura 3.2, es pot veure la comparació entre l'evolució de la distribució de grandària de gra obtinguda pel model i la d'una simulació cinètica en un altre sistema, en aquest cas amb una velocitat de creixement de tipus parabòlic i una nucleació constant $I(t) = I_0$. La discretització del temps i l'espai que s'utilitza s'ha definit en l'apartat anterior. També en aquest cas, la predicció del model PKJMA s'apropa quantitativament a la simulació.

Similarment al sistema pJM, tot i que els resultats del model no s'ajusten perfectament a les distribucions obtingudes en la simulació, sí que destaquen les característiques principals d'aquestes. En aquest sistema, l'obtenció d'una distribució triangular és deguda a la mateixa raó que generava distribucions planes en el sistema amb velocitat constant. Cal observar que una distribució totalment plana en el cas anterior $f(r) = \frac{N_{i,k}}{\eta} = I_0 G_0^{-1}$ (un procés en què durant cada pas de temps nasquessin $I_0 \zeta$ nuclis i passessin d'un interval a l'altre de l'escala de radis tots amb igual probabilitat) és equivalent a una distribució triangular $f(r) = N_{j,k}/\eta = r I_0 D^{-1}$ en el cas d'una escala de radi efectiu com la que proporciona l'equació 3.9 i on $\eta \simeq \frac{D\zeta}{r}$. Com en el sistema pJM, la distribució obtinguda en la simulació és menys triangular que la del model. Això és degut a què, contràriament a la hipòtesi de camp mitjà, encara que la nucleació es mantingui constant la probabilitat P_k no és independent del temps de nucleació ni del volum dels grans.

Tot i que en els dos casos anteriors la hipòtesi de camp mitjà fa que els resultats del model PKJMA-CM es desviïn respecte als de les simulacions, mostren un bon acord quantitatiu i destaquen les característiques principals de la forma de cada distribució. En sistemes en què la freqüència de nucleació té dependències temporals brusques, la hipòtesi de camp mitjà perd encara més la seva validesa i el model PKJMA-CM és inaplicable. En canvi, en sistemes amb protocols de nucleació suaument dependents del temps o constants (com els dos casos anteriors) el model proporciona una manera ràpida i senzilla de predir l'evolució microestructural. En altres treballs s'ha adaptat el model PKJMA-CM per tal de calcular les característiques de la microestructura en sistemes on les condicions de la matriu metaestable varien al llarg del temps i, degut a això, tant la velocitat de creixement com la nucleació decreixen suaument en el temps [86]. Ha estat utilitzat, en aquests sistemes, per predir i comparar les microestructures que s'obtidrien a partir de tractaments tèrmics diferents sobre un mateix material [119], comparar les característiques de les microestructures que

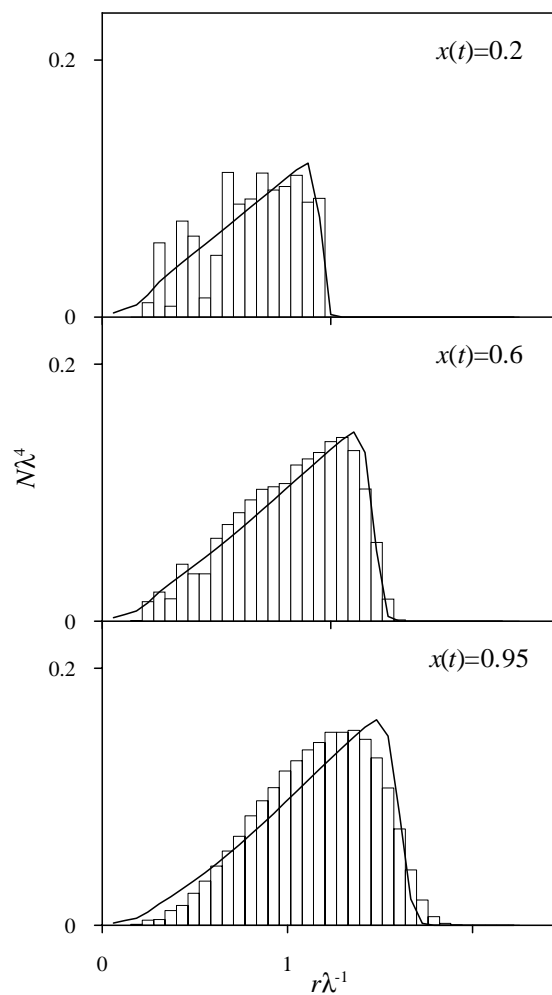


FIGURA 3.2. Evolució de la distribució de grandària de gra en un sistema amb nucleació constant i velocitat de creixement dependent del radi. Comparació dels resultats del model PKJMA-CM amb els d'una simulació cinètica.

es desenvolupen en processos controlats per diferents cinètiques [126], o calcular l'evolució de l'espectre de difracció a baix angle (que depèn de la distribució de grandària de gra) en diferents estadis de la transformació [127].

3.1.3 PKJMA-DR. Probabilitat de transició dependent del radi: Extensió del model a una transformació amb creixement de nuclis preexistents

Com s'acaba de dir, la hipòtesi de camp mitjà té limitacions importants alhora de tractar processos amb protocols de nucleació arbitraris. L'exemple més clar és en el sistema pcell, on la transformació és deguda al creixement de nuclis preexistents i la nucleació posterior és nul·la. En una transformació amb una cinètica d'aquest tipus, escollir una probabilitat de transició comuna per a poblacions de grandària diferent és totalment inadequat.

La hipòtesi de camp mitjà assumeix que la probabilitat de trobar volum no transformat a l'entorn dels grans de volum més petit és igual a la dels grans amb volum major. Clarament, en el sistema pcell, on tots els grans han estat nucleats simultàniament, els grans de grandària més petita són els que han patit un major nombre de col·lisions amb altres grans i, per tant, disposen de menys volum lliure en la seva superfície que els grans més grans nascuts en un entorn amb menys densitat de nuclis. Tot això indica una dependència en el volum i potser en d'altres paràmetres de la probabilitat de transició del model PKJMA, i, per tant, la impossibilitat d'aplicar una probabilitat global en sistemes amb freqüències de nucleació amb comportaments arbitraris.

En un primer pas s'adaptarà el model PKJMA al sistema pcell. En aquesta secció, $P_{j,k}$ no tan sols dependrà de la fracció total de volum lliure en el sistema sinó que també serà diferent per a cada població $N_{j,k}$. El procés iteratiu que juntament amb les equacions d'evolució i l'equació KJMA era útil per a calcular una probabilitat de transició global, deixa de ser aplicable i convé aprofundir en el significat de $P_{j,k}$ per tal de poder trobar-ne el seu valor. Com es veurà seguidament, el sistema pcell serà utilitzat com a sistema bàsic per a la construcció del model PKJMA-DR (PKJMA amb probabilitat dependent del radi efectiu), possibilitant la seva posterior generalització a protocols de nucleació arbitraris.

Càlcul de la probabilitat de transició

Al sistema pcell (nuclis preexistents i velocitat de creixement constant), la freqüència de nucleació s'escriu com $I(t) = N_0\delta(t)$ i la velocitat de creixement $G(X, t) = G_0$. En aquest sistema tots els grans han començat el seu creixement en el mateix instant: tots tenen el mateix radi estès \tilde{r} , definit a l'equació 1.16, que correspon a la distància des del punt de nucleació fins a la superfície lliure. La seva superfície lliure, entesa com l'àrea de l'interfície

entre la fase transformada i la matriu metaestable en cada gra, avança amb velocitat G_0 per a tots els grans. La disminució del creixement només és deguda al xoc entre els grans i, per tant, un gra de major o menor volum indica un entorn amb més o menys densitat de nuclis i una corresponent superfície lliure major o menor. La probabilitat d'un gra d'augmentar el seu volum en una certa quantitat serà major com més gran sigui la seva superfície lliure i, aleshores, és necessari incloure en el model una dependència de la probabilitat de transició en el volum dels grans, o equivalentment en el seu radi efectiu.

En aquest punt es convenient singularitzar el procés de creixement per un gra genèric, identificat per un índex "i". La variació del volum del gra genèric, v^i , respecte del temps està relacionada amb la variació del seu radi efectiu segons

$$\frac{dv^i}{dt} = 4\pi r^{i2} \frac{dr^i}{dt}. \quad (3.10)$$

Això és senzillament derivar la definició de radi efectiu 3.1. Introduint la velocitat de la superfície lliure del gra, $\frac{d\tilde{r}^i}{dt} = G_0$, podem escriure

$$\frac{dv^i}{dt} = S_{lliure}^i \frac{d\tilde{r}^i}{dt}, \quad (3.11)$$

on S_{lliure}^i és la superfície lliure del gra "i", i \tilde{r}^i el seu radi estès. Tal com s'han definit les poblacions $N_{j,k}$ anteriorment, la probabilitat de transició d'un gra isolat (gra estès) és igual a 1, mentre que la del gra "i", P^i , depèn de la relació que hi hagi entre les seves velocitats de creixement efectiva $\frac{dr^i}{dt}$ i estesa $\frac{d\tilde{r}^i}{dt}$ obtenint

$$\frac{dr^i}{dt} = \alpha^i \frac{d\tilde{r}^i}{dt}, \quad (3.12)$$

i $P^i = \alpha^i$. Les equacions 3.10, 3.11 i 3.12 permeten escriure

$$S_{lliure}^i = 4\pi r^{i2} \alpha^i, \quad (3.13)$$

que relaciona la probabilitat de transició d'un gra directament amb la seva superfície lliure. A partir d'aquest resultat es pot definir $S_{lliure}(r, t) = 4\pi r^2 \alpha(r, t)$ com la superfície lliure mitjana dels grans que tenen un radi efectiu r a l'instant t . Aquesta expressió implica un valor $\alpha(r, t)$ continu, mentre que per a la integració de les equacions d'evolució 3.4 és necessària la probabilitat de transició de cada població discreta $N_{j,k}$. Aquesta probabilitat es pot escriure com

$$P_{j,k} = \langle \alpha(r_j, t) \rangle_k, \quad (3.14)$$

on el terme de la dreta és el valor mitjà d' $\alpha(r_j, t)$ en l'interval de temps $t_{k-1} < t \leq t_k$. S'observa, doncs, que l'obtenció d'una expressió per a $\alpha(r, t)$

permetria el càlcul directe d'una probabilitat de transició dependent del radi efectiu i l'integració de les equacions d'evolució.

La variació del volum d'un gra respecte el temps és el producte de la seva superfície lliure per la seva velocitat de creixement, $\frac{dv}{dt} = 4\pi r^2 \alpha(r, t) G_0$. Conseqüentment, l'increment de la fracció de volum transformat es pot escriure com la contribució del creixement de tots els grans existents en el sistema, obtenint

$$dx = 4\pi G_0 \left(\int_0^\infty r^2 \alpha(r, t) f(r, t) dr \right) dt, \quad (3.15)$$

on $f(r, t) dr$ és la densitat de grans per unitat de volum que tenen un radi efectiu entre r i $r + dr$ en l'instant t . D'altra banda, en el cas d'un sistema amb nuclis preexistents ($I(t) = N_0 \delta(t)$) tots els grans tenen el mateix radi estès $\tilde{r}(t)$. Això permet escriure l'increment de la fracció de volum estesa com

$$d\tilde{x} = 4\pi G_0 \tilde{r}^2(t) N_0 dt. \quad (3.16)$$

Mitjançant l'equació 1.12 es pot relacionar les dues expressions anteriors obtenint

$$\int_0^\infty r^2 \alpha(r, t) f(r, t) dr = [1 - x(t)] \tilde{r}^2(t) N_0. \quad (3.17)$$

Aquesta expressió és equivalent al fet que la superfície lliure mitjana dels grans és el producte de la superfície dels grans estesos (la que tindrien si creixessin sense xocar entre ells) per la fracció de volum no transformat, $[1 - x(t)]$, (que és la probabilitat de què un punt de l'espai es trobi en fase no transformada). Una expressió similar va ésser obtinguda per Fanfoni et al. [56].

La funció $\alpha(r, t)$ conté, d'una banda, una part estrictament temporal que té en compte la disminució mitjana de volum lliure disponible per al creixement dels grans, i, d'altra banda, una part que indica la dependència de la probabilitat de transició respecte a la grandària de gra. Tal com ja hem dit, aquesta probabilitat incrementa amb el volum dels grans, indicant que els grans que han crescut més han patit un nombre de xocs menor i tenen una probabilitat de trobar volum lliure al seu entorn major. La dependència de $\alpha(r, t)$ respecte del radi efectiu, però, pot ser diferent segons en quina etapa de la transformació ens trobem i, per tant, de forma general, es pot escriure

$$\alpha(r, t) = g(t) h(r, t), \quad (3.18)$$

i a partir de les expressions de les equacions 3.17 i 3.18 calcular la part estrictament temporal de la probabilitat de transició, obtenint

$$g(t) = [1 - x(t)] \frac{\tilde{r}^2(t)}{\langle r^2 h(r, t) \rangle_t} \quad (3.19)$$

on

$$\langle r^2 h(r, t) \rangle_t = \frac{1}{\rho_0} \int_0^\infty r^2 h(r, t) f(r, t) dr \quad (3.20)$$

és el valor mitjà de $r^2 h(r, t)$ en el temps t . Així doncs, si es disposés d'una expressió per la part dependent del radi efectiu $h(r, t)$ es podria calcular $\alpha(r, t)$ i, consegüentment, la probabilitat de transició dependent del radi $P_{j,k}$.

Per tal d'obtenir una expressió per a $h(r, t)$ cal discutir prèviament quines han de ser les seves característiques. En primer lloc ha de ser creixent en funció del radi efectiu per reflectir el fet que com més gran sigui el volum dels grans, i per tant menor el nombre de xocs, més gran és la superfície lliure pel creixement. En segon lloc, la part temporal ha de ser inseparable de la part radial, ja que en altre cas passaria a formar part de $g(t)$. En tercer lloc, cal fixar-se en les característiques generals de la geometria dels grans del sistema un cop han perdut la seva forma esfèrica.

A la figura 3.3 hi ha esboçada la geometria d'un gra esfèric amb creixement isotròpic després de patir una sèrie de xocs amb altres grans en creixement. La superfície total del gra (línia gruixuda) pot separar-se en una part de superfície lliure, que segueix el seu desplaçament ocupant fase no transformada amb una velocitat G_0 , i una altra part de superfície de xoc amb altres grans, la qual resta immòbil. El volum del gra també es pot dividir en dues zones, d'una banda una zona v_1 corresponent a tots aquells punts que pertanyin a una recta que vagi des del centre de nucleació fins a un punt de la superfície lliure, i d'altra banda, una zona closa, v_2 , que correspon a tots aquells punts del volum que es troben entre el centre de nucleació i una superfície de xoc entre grans. La relació entre v_1 i la superfície lliure del gra és directa i s'escriu

$$\frac{S_{lliure} \tilde{r}}{3} = v_1. \quad (3.21)$$

Si v_1 representés tot el volum del gra, com succeeix si el gra encara no ha xocat amb cap veí, aleshores $S_{lliure} \propto r^3$ i per tant s'obtindria $h(r, t) = r$. El volum v_2 , però, no és pot menysprear i, aleshores, la relació entre la superfície lliure i el volum dels grans s'ha d'escriure com

$$\frac{S_{lliure} \tilde{r}}{3} = v - v_2. \quad (3.22)$$

Si es considera el conjunt de grans en un cert instant de la transformació, com més petit és el radi efectiu dels grans més petita és la superfície lliure, i la proporció de v_2 en relació al volum total és més i més important. A la figura 3.4 es representa qualitativament el què s'acaba d'esmentar, a mida que el volum dels grans és més petit ($v \rightarrow 0$) la fracció de v corresponent

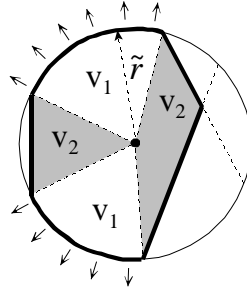


FIGURA 3.3. Aspecte d'un gra que ha patit diversos xocs. La superfície lliure continua avançant amb la corresponent velocitat de creixement, mentre que la superfície de xoc amb altres grans roman immòbil.

a v_2 augmenta. Es pot concloure que la dependència de S_{lliure} amb el radi efectiu ha de ser, com a mínim, de grau superior a r^3 , que correspondria a la línia discontinua de la figura.

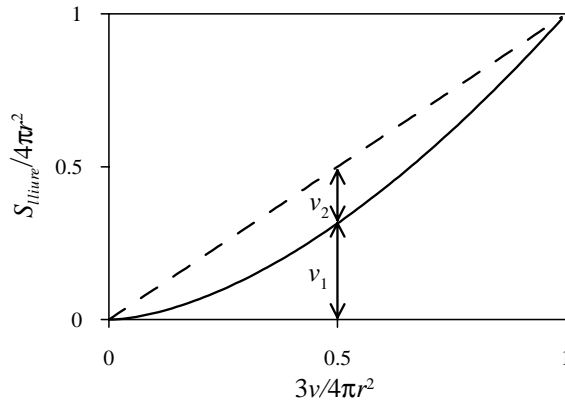


FIGURA 3.4. Representació qualitativa de la superfície lliure d'un gra en funció del seu volum. A mida que el volum és més petit, la proporció de v_2 respecte v_1 és cada cop més gran.

Òbviamment els raonaments anteriors proporcionen una gran quantitat de propostes vàlides per a la forma de $h(r, t)$, entre elles qualsevol dependència potencial r^n amb exponent $n > 1$ (inclosos exponents variables en el temps $n(t)$). Una de les formes més senzilles que es pot imposar i que complex

totes les restriccions anteriors és

$$h(r, t) = r^2. \quad (3.23)$$

A més, una probabilitat de transició proporcional al quadrat del radi pot interpretar-se en termes d'una superfície lliure efectiva. És lògic pensar en una superfície lliure efectiva de cada gra, definida com a proporcional a r^2 , la qual és una mesura a posteriori de la quantitat de xocs patits pel gra i, per tant, està relacionada amb la seva probabilitat de transició.

En aquest treball s'assumirà l'expressió de l'equació 3.23 per tal de descriure la dependència de la probabilitat de transició amb el radi efectiu. Això no obstant, aquesta hipòtesi no procedeix d'una demostració teòrica i la seva validesa estarà subjecte als resultats que se n'obtinguin. En la secció 3.2 caldrà tornar a aquest assumpte i estudiar amb més detall la dependència de la superfície lliure dels grans respecte del radi efectiu.

Substituint la funció $h(r, t) = r^2$ a les equacions 3.19 i 3.18 s'obté:

$$\alpha(r, t) = [1 - x(t)] \frac{\tilde{r}^2(t)}{\langle r^4 \rangle_t} r^2. \quad (3.24)$$

Aquesta expressió explícita de $\alpha(r, t)$ permet la integració del sistema d'equacions d'evolució 3.4. La convergència numèrica es garanteix emprant un mètode d'integració semi-implícit, on es calculen els valors de la probabilitat de transició a meitat de pas, és a dir

$$P_{j,k} = \frac{\alpha(r_j, t_k) + \alpha(r_j, t_{k+1})}{2}, \quad (3.25)$$

d'acord amb l'equació 3.14. Cal remarcar que, contràriament al model PKJMA-CM, en aquest cas no cal controlar que l'evolució segueixi la cinètica KJMA, sinó que la pròpia expressió de la probabilitat de transició assegura que la fracció de volum segueixi l'equació 1.12.

Discretització del sistema

A la secció 3.1.1 s'han definit les característiques que han de tenir les discretitzacions dels models PKJMA. En el cas d'un procés amb velocitat de creixement constant G_0 , com el que tractem en aquesta secció, l'equació 3.2 relaciona els intervals de temps i de longitud de tal manera que $\eta = G_0\zeta$. Per tant, en aquest cas, es pot escriure l'escala de radis com $r_{j+1} = r_j + G_0\zeta = r_j + \eta$, com s'ha fet a la secció 3.1.2 a l'aplicar el model PKJMA-CM al sistema pJM clàssic. En aquest cas, però, l'elecció dels valors ζ i η jugarà un paper més important que la simple fixació d'una resolució espacial de la distribució de grandària de gra.

Si s'observen les equacions d'evolució 3.4, hom s'adona que són un esquema discretitzat de l'equació

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial \alpha GN}{\partial r} \quad (3.26)$$

corresponent a un conjunt de partícules avançant amb una velocitat αG . En el sistema pcell, on la població inicial és formada per un conjunt de partícules totes amb igual grandària, l'equació anterior comportaria l'evolució d'aquesta població amb una velocitat igual a la velocitat de creixement mitjana, sense cap mena de dispersió al voltant d'aquest valor.

En el cas d'un procés real, però, s'ha indicat anteriorment que la distribució de grandària en cada estadi de la transformació està formada per grans de diferent radi efectiu segons els xocs que han patit durant el seu creixement. Això genera una distribució més i més ampla a mida que avança la transformació. Com veurem més endavant en presentar els resultats del model PKJMA-DR, les distribucions que proporciona la integració de les equacions d'evolució en el sistema pcell també presenten una dispersió al voltant del radi efectiu mitjà. Aquesta dispersió és deguda a la discretització del sistema, la qual afegeix termes d'ordre ζ i η a l'equació 3.26 a causa de la difusió numèrica [128]. Així, el valor que s'esculli per η i el corresponent valor de ζ (relacionats per l'equació 3.2), seran els responsables de l'eixamplament de la distribució de grandària de gra obtinguda pel model PKJMA-DR.

El radi mitjà dels grans proporcionat pel model PKJMA-DR sempre serà correcte, ja que ve fixat pel fet que la cinètica de la transformació segueix el model KJMA. En canvi, la forma de la distribució al voltant d'aquest radi mitjà prové, d'una banda, de la dependència explícita de la probabilitat de transició respecte el radi efectiu (en el model PKJMA-DR s'ha escollit una dependència amb r^2), i d'altra banda, de l'escala de radi efectiu que discretitza el sistema, és a dir dels intervals ζ i η .

Per trobar el valor dels intervals ζ i η que ajusten els resultats del model a les distribucions obtingudes en les simulacions, s'ha minimitzat la diferència entre la distribució final ($x(t) = 0.99$) obtinguda integrant el model PKJMA-DR per un determinat valor de η i l'obtinguda en una simulació cinètica del mateix procés. La minimització numèrica s'ha fet emprant el mètode de la *Golden Section* [129]. A la figura 3.5 es mostra la variació de la diferència entre les dues distribucions de grandària en funció del valor de η imposat en la discretització. El valor que minimitza aquesta diferència resulta $\eta = 0.038537\lambda$ esollit amb la mateixa precisió numèrica que la utilitzada en la integració del model.

La discretització del sistema, un cop imposat el valor η , junt amb la probabilitat de transició obtinguda en l'apartat anterior 3.25 i les equacions d'evolució 3.4, aconseguen que la integració del model PKJMA-DR proporcioni una distribució de grandària ajustada als resultats de la simulació, no només al final de la transformació sinó en qualsevol estadi intermig d'aquesta.

El fet que la integració del model en un sistema pcell, un cop hem ajustat la discretització adequada, proporcioni uns resultats correctes, no és en si mateix un resultat gens valuós. Veurem en la pròxima secció que la importància del valor de η obtingut en el sistema pcell, és la seva validesa

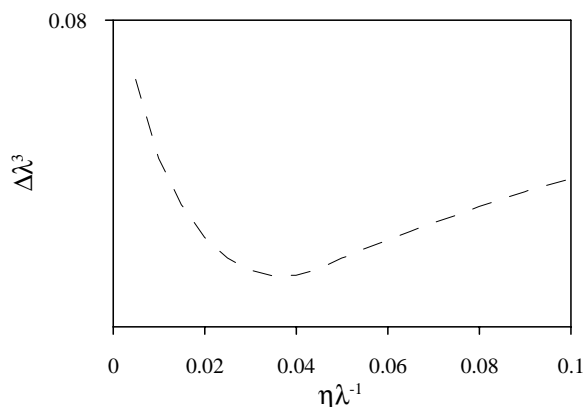


FIGURA 3.5. Diferència entre les distribucions del model PKJMA i les d'una simulació cinètica en funció del valor de η .

ahora de generalitzar el model PKJMA-DR per al càlcul de microestructures en sistemes amb protocols de nucleació arbitraris.

Resultats

Els resultats del model PKJMA-DR en el sistema pcell es poden veure a la gràfica de la figura 3.6, on s'aprecia l'excel·lent ajust entre la distribució de grandària de gra calculada en el model PKJMA-DR (línia contínua) i l'obtinguda a partir d'una simulació cinètica del mateix procés (histograma). La gràfica mostra la distribució en tres instants diferents de la transformació, corresponents a un 20%, un 60% i un 95% de fracció de volum transformada. Cal notar que la discretització del model PKJMA-DR s'ha escollit imponent, només, que la distribució final s'ajusti al resultat de les simulacions. Tot i així, els resultats del model s'ajusten perfectament als de la simulació durant tot el procés.

Pel què fa a l'evolució de la fracció transformada, la qual no es mostra, tant la calculada pel model PKJMA-DR com la de les simulacions cinètiques s'ajusta perfectament a l'equació 1.12 del model KJMA. Aquest fet confirma que la probabilitat de transició resultant de les equacions 3.24 i 3.25 garanteix l'acompliment de l'equació d'Avrami i que no s'observen desviacions durant la integració numèrica.

3.1.4 Extensió del PKJMA-DR a protocols de nucleació arbitraris.

A l'apartat anterior s'ha adaptat el model PKJMA a un procés amb nucleació preexistent i velocitat de creixement constant, imposant una probabilitat de transició dependent del radi. S'ha assumit que la superfície lliure

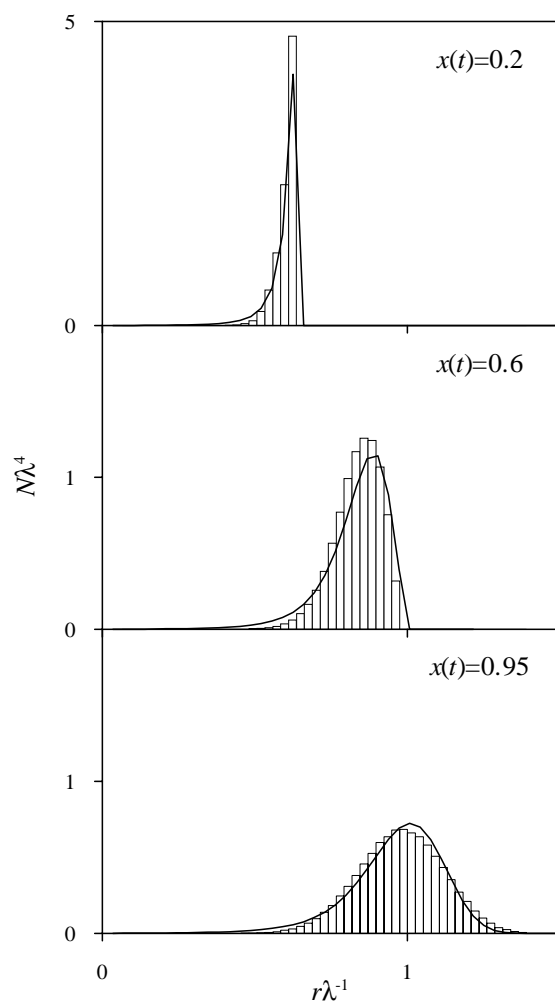


FIGURA 3.6. Evolució de la distribució de grandària de gra per a un sistema pcell. Comparació entre els resultats del model PKJMA-DR i d'una simulació cinètica.

dels grans és funció del seu volum (o equivalentment del seu radi efectiu) i del temps passat des de la seva nucleació (o equivalentment del seu radi estès). En un sistema amb nucleació arbitrària $I(t)$ a cada instant τ apareixen $I(\tau) [1 - x(\tau)] d\tau$ nuclis nous per unitat de volum, en la zona de la matriu encara no transformada. Aquests grans tenen un radi estès $\tilde{r}(\tau, t)$ dependent del temps de nucleació τ i del temps actual t . La fracció de superfície lliure d'un gra qualsevol ja no és creixent amb el seu radi efectiu, ja que un gra petit, però just acabat d'aparèixer té tota la seva superfície lliure, mentre que un gra amb un radi efectiu gran però nucleat en els instants inicials de la nucleació pot tenir la major part de la seva superfície en contacte amb grans veïns que impedeixen el seu creixement.

Aquesta dispersió dels grans nascuts en diferents temps τ entre les diferents poblacions de radi efectiu $N_{j,k}$, invalida els arguments utilitzats per justificar l'aplicació d'una probabilitat de transició, $P_{j,k}$, creixent amb el volum dels grans com la que s'ha utilitzat en la secció anterior. Ara bé, si hom es fixa en grans nascuts en un mateix instant τ , aleshores sí que a un gra amb radi efectiu major li correspon una història de creixement més favorable i, per tant, una fracció més gran de superfície lliure. D'aquesta manera, en cada conjunt de grans amb igual temps de nucleació, tornaran a ser vàlids els arguments de la secció anterior obtinguts per al sistema pcell.

L'extensió del model PKJMA-DR a un protocol de nucleació arbitrari, doncs, constarà de la construcció d'unes equacions d'evolució particulars per a cada conjunt de grans nucleats simultàniament. Per tal de determinar tant la probabilitat de transició com la discretització, es prendrà com a referència el desenvolupament obtingut pel sistema pcell a la subsecció anterior. En aquest apartat, s'estudiaran processos amb diferents protocols de nucleació però tots amb una velocitat de creixement constant $G(X, t) = G_0$. L'adaptació del model a velocitats de creixement dependents del temps o del radi correspondrà a la secció posterior.

Diferenciació de les poblacions pel temps de nucleació

Per adaptar el model PKJMA-DR a una nucleació arbitrària, el primer pas que cal fer és la diferenciació dels grans nascuts en diferents temps. Amb aquest propòsit, caldrà modificar les poblacions de grandària de gra subdividint-les en poblacions $N_{j,l,k}$ definides com el nombre de grans nascuts al pas de temps l (el seu temps de nucleació τ es troba entre t_l i t_{l+1}), que en l'instant t_k tenen un radi efectiu $r_{j-1} < r < r_j$. Les poblacions $N_{j,k}$, que ens proporcionen la distribució global de grandària de gra, es retroben mitjançant la suma de totes les poblacions amb diferent temps de nucleació però igual radi efectiu, això és

$$N_{j,k} = \sum_{l=0}^k N_{j,l,k}. \quad (3.27)$$

Ara, per a cada població diferenciada de grans, es necessita un conjunt

d'equacions d'evolució diferenciades, les quals es poden escriure

$$\begin{aligned} N_{\epsilon,l,k+1} &= 1 - P_{\epsilon,l,k} N_{\epsilon,l,k} + i_k [1 - x_k] \delta_{l,k} \\ N_{j+1,l,k+1} &= [1 - P_{j+1,l,k}] N_{j+1,l,k} + P_{j,l,k} N_{j,l,k} \quad , \quad j > \epsilon \quad , \end{aligned} \quad (3.28)$$

on la probabilitat de transició $P_{j,l,k}$ depèn del temps de nucleació dels grans, així com del seu radi efectiu i del temps passat des de l'inici de la transformació. L'aparició de nous nuclis a la població de radi mínim, $N_{\epsilon,l,k}$, només succeirà si $k = l$.

Càlcul de la probabilitat de transició

De forma anàloga a la secció 3.1.3, per tal de calcular la probabilitat transició $P_{j,l,k}$ és necessari conèixer el comportament mitjà del creixement dels grans nucleats en un instant τ . Per això es defineixen $x(\tau, t) d\tau$ i $\tilde{x}(\tau, t) d\tau$ com les fraccions de volum real i estesa respectivament, ocupades per grans nucleats entre el temps τ i $\tau + d\tau$. Aquesta definició es pot escriure com

$$x(t) = \int_0^t x(\tau, t) d\tau, \quad \tilde{x}(t) = \int_0^t \tilde{x}(\tau, t) d\tau \quad (3.29)$$

i permet reescriure l'equació KJMA canviant la variació de la fraccions transformades respecte del temps per les integrals de les variacions de les fraccions transformades diferenciades pel temps de nucleació, això és

$$\int_0^t \frac{\partial x(\tau, t)}{\partial t} d\tau = [1 - x(t)] \int_0^t \frac{\partial \tilde{x}(\tau, t)}{\partial t} d\tau, \quad (3.30)$$

d'on s'obté que

$$\frac{\partial x(\tau, t)}{\partial t} = [1 - x(t)] \frac{\partial \tilde{x}(\tau, t)}{\partial t}. \quad (3.31)$$

Aquesta darrera equació permet el càlcul de l'evolució del volum ocupat pel conjunt de grans nucleats al temps τ , i és l'equivalent a l'equació KJMA per a aquest conjunt diferenciat [55] [56]. Ara, seguint un procediment anàlog al de la secció anterior, es defineixen $f(r, \tau, t)$ i $4\pi r^2 \alpha(r, \tau, t)$ com la distribució de densitat de grans i la superfície lliure en funció del radi efectiu per als grans τ al temps t . L'increment de la fracció estesa diferenciada s'escriurà com

$$\frac{\partial \tilde{x}(\tau, t)}{\partial t} = 4\pi G_0 \tilde{r}^2(\tau, t) I(\tau), \quad (3.32)$$

i a partir de l'equació 3.31 i de les funcions $f(r, \tau, t)$ i $\alpha(r, \tau, t)$ podem escriure

$$\int_0^\infty r^2 \alpha(r, \tau, t) f(r, \tau, t) dr = [1 - x(t)] \tilde{r}^2(\tau, t) I(\tau), \quad (3.33)$$

que és l'equació anàloga a l'equació 3.17 de la secció anterior, però per al conjunt de grans diferenciats pel seu temps de nucleació τ .

Continuant de forma anàloga a la secció 3.1.3, en aquest cas també es pot separar la probabilitat de transició en una part dependent estrictament de τ i t i una altra que inclou la dependència en r , escrivint

$$\alpha(r, \tau, t) = g(\tau, t) h(r, \tau, t). \quad (3.34)$$

A partir d'aquí es calcula explícitament la funció $g(\tau, t)$ a partir de l'equació 3.33, obtenint

$$g(\tau, t) = \frac{1 - x(t)}{1 - x(\tau)} \frac{\tilde{r}^2(\tau, t)}{\langle r^2 h(r, \tau, t) \rangle_{\tau, t}}, \quad (3.35)$$

on

$$\langle r^2 h(r, \tau, t) \rangle_{\tau, t} = \frac{1}{[1 - x(\tau)] I(\tau)} \int_0^\infty r^2 h(r, \tau, t) f(r, \tau, t) dr. \quad (3.36)$$

és la mitjana de $r^2 h(r, \tau, t)$ en el conjunt de grans τ en l'instant t . Aquí s'ha tingut en compte el fet que $[1 - x(\tau)] I(\tau) d\tau$ és el número de grans que neixen entre els temps τ i $\tau + d\tau$. Com anteriorment, la imposició d'una expressió per a $h(r, \tau, t)$ permetria el càlcul d' $\alpha(r, \tau, t)$, i, per tant, de la superfície lliure i la probabilitat de transició.

Per tal d'imposar una forma per a $h(r, \tau, t)$, es retorna als mateixos arguments que en la secció anterior s'han utilitzat per a imposar la dependència de la probabilitat de transició respecte del radi efectiu, i anàlogament s'escull $h(r, \tau, t) = r^2$. Substituint-ho en l'equació 3.35 s'obté l'expressió

$$\alpha(r, \tau, t) = \frac{1 - x(t)}{1 - x(\tau)} \frac{\tilde{r}^2(\tau, t)}{\langle r^4 \rangle_{\tau, t}} r^2. \quad (3.37)$$

Si s'observa la forma explícita d' $\alpha(r, \tau, t)$, cal notar que just després de la nucleació ($t \gtrsim \tau$ i $r \simeq \tilde{r}$) la probabilitat de transició té valor 1, sigui quina sigui la fracció transformada global $x(t)$. Això concorda amb el fet que els grans només apareixen dins el volum lliure i, per tant, en els instants immediatament posteriors a la seva nucleació, tota la seva superfície està en contacte amb fase no transformada. En qualsevol instant del procés tots el nuclis nous tenen una velocitat de creixement efectiva corresponent a la d'un gra estès.

Igual que en el cas de nuclis preexistents, la integració de les equacions d'evolució es fa a partir d'un esquema semi-implícit, calculant $P_{j,l,k}$ com el valor d' $\alpha(r, \tau, t)$ a la meitat del pas de temps:

$$P_{j,l,k} = \frac{\alpha(r_j, t_l, t_k) + \alpha(r_j, t_l, t_{k+1})}{2}. \quad (3.38)$$

Per últim, remarcar que la probabilitat de transició continua essent obtinguda a partir del model KJMA, assegurant que l'evolució global de la cinètica corresponent a l'evolució de les poblacions $N_{j,l,k}$ continui ajustant-se perfectament a l'equació d'Avrami.

Discretització del sistema

A la secció 3.1.3, la discretització del sistema, és a dir, el valor dels paràmetres η i ζ , determinava la dispersió al voltant del radi efectiu mitjà de la distribució de grandària de gra del sistema pcell. En el cas d'una nucleació arbitrària, cada població nascuda en un instant τ evoluciona de manera semblant, incrementant el valor del seu volum mitjà i, alhora, augmentant la dispersió al voltant d'aquest a mida que la transformació avança i les històries de creixement particulars de cada gra divergeixen.

En el cas d'un procés amb nuclis preexistents, la discretització que optimitzava la dispersió de la població corresponia a un interval de radi efectiu proporcional a la longitud característica del sistema, la qual es defineix a partir de l'expressió de l'equació 2.3. Això indica que la dispersió augmenta si la densitat de nuclis N és menor: En un sistema on la densitat de nuclis és petita, de la mateixa manera que el radi efectiu mitjà és gran, també hi haurà més distància entre aquest i el radi efectiu dels grans nascuts en els entorns més i menys favorables. La dispersió és proporcional al valor mitjà de l'espai que cada gra pot ocupar. Aquest resultat és coherent amb el fet que la distribució dels centres de nucleació és una distribució de Poisson, i en aquest cas la mitjana i la desviació típica de la distribució coincideixen [110].

En el cas d'un protocol de nucleació arbitrari, les restriccions en el creixement d'un gra són degudes a l'interacció amb tots els nuclis del sistema i no tan sols als nascuts en el mateix instant. Cal recordarr que les equacions d'evolució 3.28 s'han construït per tal que es diferenciï l'evolució de cada població de grans nucleats a temps diferent, però la probabilitat de transició d'aquestes poblacions, equació 3.37, depèn de l'estat global de la transformació $x(t)$.

De la mateixa manera, la dispersió de grandàries al voltant del radi mitjà està relacionada amb la densitat total de nuclis del sistema, i no només amb la quantitat de grans nucleats simultàniament. La dispersió de les poblacions de grans nascuts en un mateix instant augmentarà si el conjunt d'espai que poden ocupar és major, i per tant si la densitat total de nuclis en el sistema és menor. En el model PKJMA-DR es proposa una escala de radis comuna per a l'evolució de totes les poblacions, independentment del seu temps de nucleació. L'interval de longitud η , que determina la difusió numèrica de la integració, s'adopta amb el mateix valor utilitzat per al cas de nuclis preexistents, és a dir $\eta = 0.038537\lambda$, però ara λ és la longitud característica del sistema amb nucleació arbitrària. De la mateixa manera que en la secció anterior, un cop escollit el valor de η , l'escala de radi efectiu queda definida per l'equació 3.7 i el valor del pas de temps esdevé $\zeta = \frac{\eta}{G_0}$.

Resultats

A les gràfiques següents es presenta la comparació entre el resultat del model PKJMA-DR, adaptat a protocols de nucleació arbitraris, i les dis-

tribucions de grandària de gra obtingudes en simulacions cinètiques de diferents sistemes. Per a tots els sistemes la velocitat de creixement és constant, mentre que la freqüència de nucleació segueix diferents protocols.

El primer cas estudiat és el sistema pJM, figura 3.7, on es pot observar com la integració del model PKJMA-DR aconsegueix uns resultats amb molt bon acord amb la distribució obtinguda de la simulació. Comparant-los amb els resultats del model PKJMA-CM, figura 3.1, s'observa que la imposició d'una evolució diferenciada per a grans nascuts en diferents temps proporciona una distribució més coincident. Cal remarcar que, ara, el model inclou una probabilitat d'haver col·lisionat amb zones de fase transformada menor, per als grans que han aparegut en instants més recents de la transformació. Això fa que les poblacions més joves avancin més ràpidament que les antigues i, per tant, es perdi la forma plana de la distribució.

A la figura 3.8, podem veure l'evolució del radi mitjà i el valor del radi corresponent al màxim de la distribució, els triangles i els quadrats són respectivament els resultats obtinguts per al model PKJMA-CM i el model PKJMA-DR. S'observa que pel radi mitjà els dos models proporcionen els mateixos resultats, òbviament tots dos segueixen la cinètica KJMA. Per a la posició del màxim de la distribució, en canvi, obtenim una evolució diferent, que en el cas del model PKJMA-DR s'ajusta perfectament al comportament de la simulació.

En el segon sistema, figura 3.9, s'ha imposat una nucleació intermitent en el temps semblant a la de la secció 2.1. El protocol de nucleació del sistema es pot escriure com $I(X, t) = N_0 \delta(t - nT)$ on T és, com anteriorment, el període de nucleació. A la simulació que es mostra s'ha escollit $T = 0.410\xi$.

Els resultats de la integració del model, igual que al sistema anterior, coincideixen acuradament amb la distribució obtinguda de la simulació cinètica. En aquest cas, la nucleació presenta un comportament molt bruscat en funció del temps i, tot i que és improbable trobar aquests tipus de comportaments en sistemes reals, és un bon sistema per a examinar la validesa del model adaptat a protocols de nucleació arbitraris. És important notar que, tot i que s'ha imposat una discretització comuna per a totes les poblacions, el model prediu acuradament l'evolució de la forma dels pics que van apareixent durant la transformació, cadascun dels quals és format per una població de grans nascuda en un mateix instant però que competeix en la busca d'espai no transformat amb la resta de grans del sistema.

Un tercer tipus de sistema, on també s'han validat els resultats del model, és un procés on el canvi de fase és degut al creixement de nuclis preexistents seguit de la precipitació de nous nuclis, aquests darrers amb una freqüència de nucleació relativament més petita. Aquest cas és interessant perquè protocols d'aquest tipus es poden trobar en sistemes reals. Molts materials metaestables són produïts a partir de tractaments previs bruscs, on és probable que aparegui una certa densitat de germens de la fase estable. A l'iniciar el tractament tèrmic, en aquests punts favorables a la nucleació hi apareixen ràpidament grans, generant una nucleació important en els

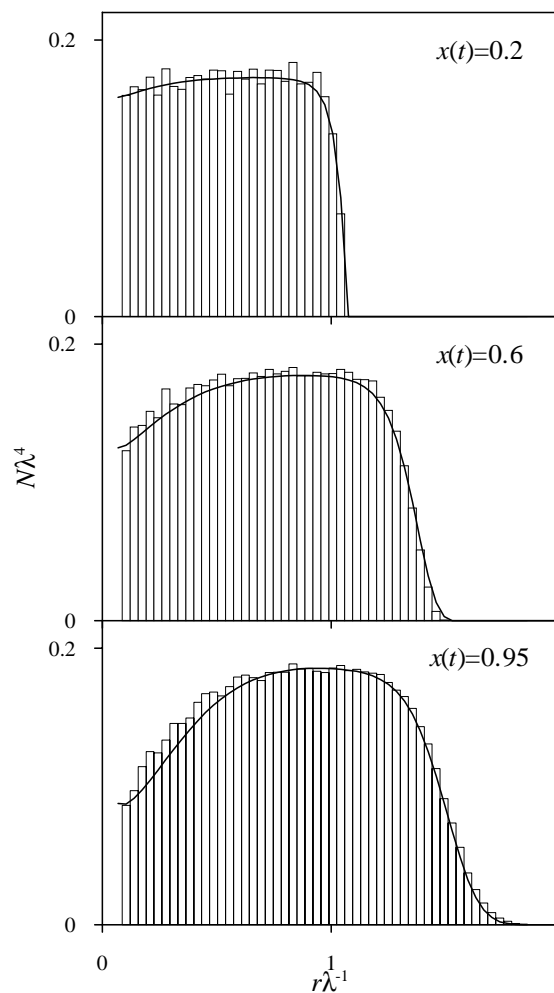


FIGURA 3.7. Evolució de la distribució de grandària de gra en el sistema pJM. Comparació dels resultats del model PKJMA-DR i d'una simulació cinètica.

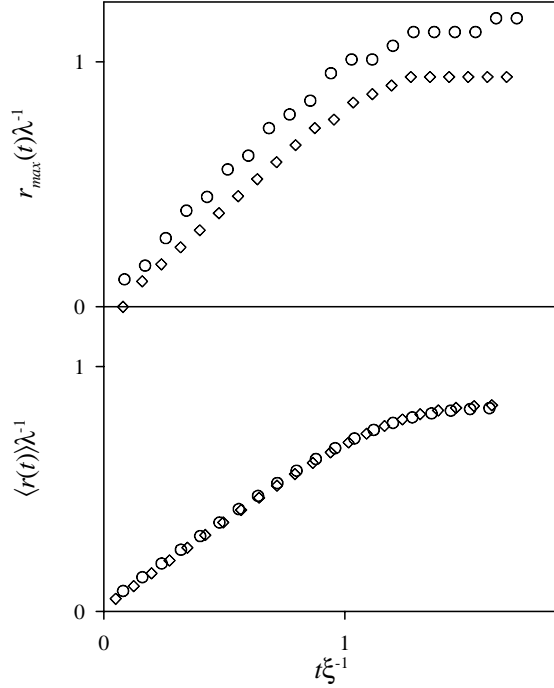


FIGURA 3.8. Evolucions del radi corresponent al màxim de la distribució i del radi mitjà. Comparació entre el model PKJMA-CM i PKJMA-DR.

instants inicials. Seguidament, la nucleació continua fent aparèixer nous grans durant tota la transformació, però ja amb una densitat de nuclis per unitat de volum i de temps menor [31]. A més a més, aquest protocol de nucleació, com en el cas de la nucleació intermitent, és un sistema amb una freqüència de nucleació bruscament dependent del temps, en el qual és valuós veure si els resultats del model continuen sent vàlids.

La nucleació d'aquests sistemes pot escriure's com $I(t) = N_0\delta(t) + I_0$, a aquest tipus de protocol de nucleació l'anomenarem P+C (nuclis Preexistents més nucleació Constant). Com en els altres sistemes tractats en aquesta subsecció, la velocitat de creixement és constant ($G(X, t) = G_0$). Per tal d'efectuar el càlcul de la longitud característica d'aquests sistemes, es pot utilitzar l'expressió següent

$$N = N_0 + \int_0^\infty [1 - x(t)] I_0 dt. \quad (3.39)$$

La densitat final de nuclis constarà de la densitat de nuclis preexistents més els generats per la nucleació I_0 durant el procés. La relació entre aquestes dues magnituds caracteritzarà el sistema. Si N_0 és molt superior a $\int_0^\infty [1 - x(t)] I_0 dt$ el sistema s'aproximarà a un procés pcell, en cas contrari

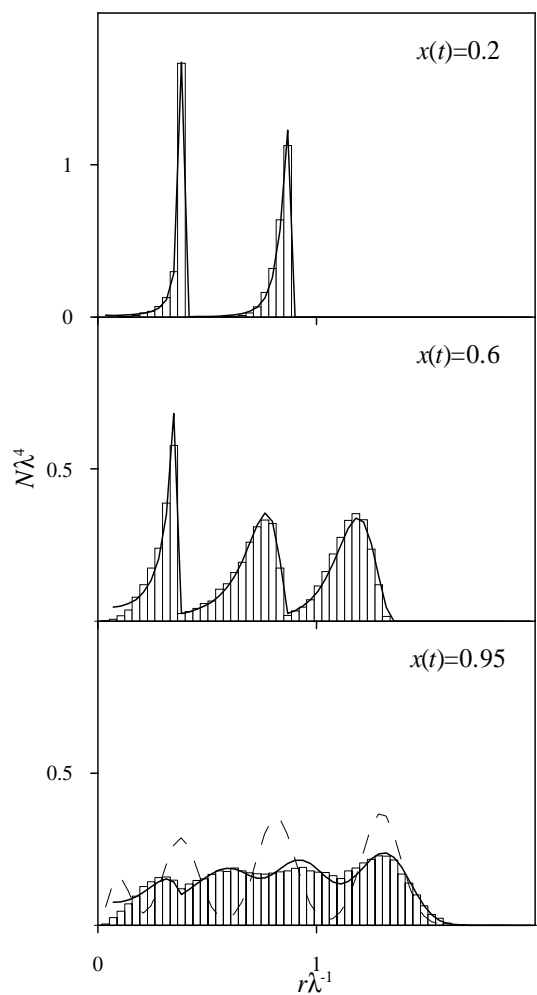


FIGURA 3.9. Evolució de la distribució de grandària de gra en un procés amb nucleació intermitent i creixement constant. Comparació dels resultats del model PKJMA-DR i d'una simulació cinètica.

s'aproximarà a un pJM. En ambdós límits s'ha demostrat que el model PKJMA-DR aconsegueix bons resultats, essent interessant comprovar que continua funcionant per casos intermitjos. En aquest treball es presenten els resultats obtinguts en tres casos diferents de sistemes P+C, cadascun amb una relació entre N_0 i $\int_0^\infty [1 - x(t)] I_0 dt$ de 25% – 75%, 50% – 50% i 75% – 25%.

A les figures 3.10, 3.11 i 3.12 es pot veure la comparació entre l'evolució de les microestructures obtingudes pel model PKJMA-DR i les de les simulacions cinètiques. Com en els casos anteriors, la integració del model prediu perfectament el comportament del sistema durant tota la transformació. Igual que en el sistema anterior, tot i tenir poblacions diferenciades pel temps de nucleació de valors molt diferents, el model prediu acuradament quin serà el comportament de cadascuna. La discretització, escollida en funció de la densitat global de nuclis, produeix una dispersió ajustada en tots els casos.

Amb els resultats obtinguts en els diferents protocols de nucleació, es demostra que el model PKJMA-DR és una eina prou efectiva alhora de predir la forma de la distribució de grandària de gra per a un comportament general de la nucleació. Tot i així, el model ha estat desenvolupat i aplicat només per a transformacions amb velocitat de creixement constant. En la següent secció es veurà com adaptar el model a processos amb velocitats de creixement no constants, i quines seran les limitacions que hi haurà en la seva aplicació. Per últim, cal fer notar que, contràriament al sistema pJM, els resultats que obtindríem en els sistemes P+C i amb nucleació intermitent amb la integració del model amb hipòtesi de camp mitjà serien totalment erronis. A les gràfiques de les figures 3.9, 3.10, 3.11 i 3.12 s'han representat els resultats del model PKJMA-CM per a la distribució final amb línia discontinua, com s'observa la imposició d'una probabilitat de transició comuna per tots els grans impedeix que cada població diferenciada pel temps de nucleació segueixi el seu creixement mitjà. Això, en el cas de protocols de nucleació amb variacions brusques en el temps, condueix a uns resultats completament incorrectes, mentre que com més suau sigui la variació de la nucleació, vegeu el sistema P+C 25%-75%, els resultats s'aproximen progressivament als del model PKJMA-DR. Com ja s'ha esmentat anteriorment, el model PKJMA-CM és vàlid per a freqüències de nucleació constants o amb dependències suaus en el temps.

3.1.5 PKJMA-G. Formulació general: Protocols de creixement arbitraris

A les seccions anteriors s'ha desenvolupat el model PKJMA-DR, el seu desenvolupament i la seva aplicació s'ha realitzat per sistemes amb una velocitat de creixement constant. En la major part de processos reals, però, la velocitat de creixement, $G(X, t)$, és variable al llarg de la transformació.

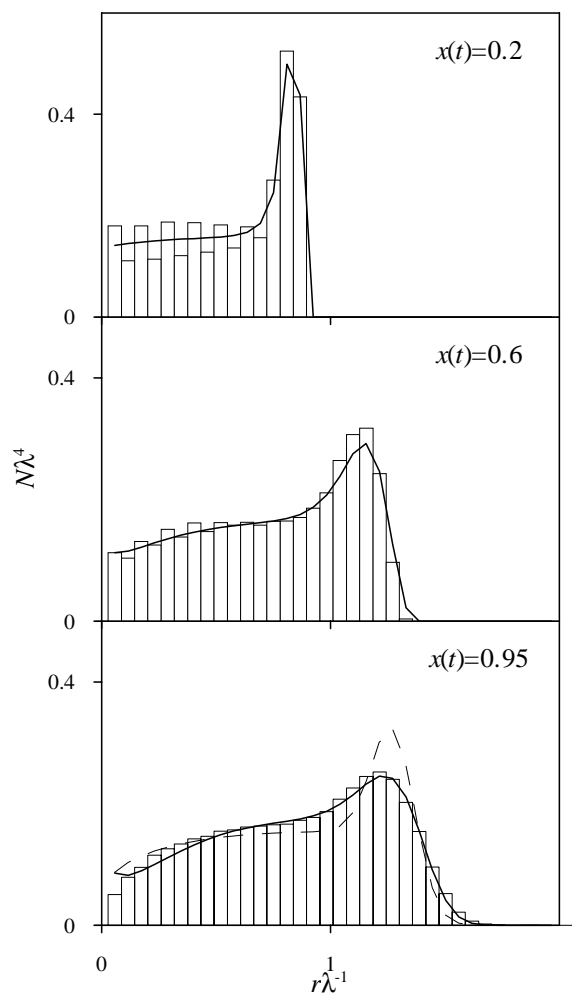


FIGURA 3.10. Evolució de la distribució de grandària de gra en un procés amb nucleació preexistent + constant 25%-75% i creixement constant. Comparació dels resultats del model PKJMA-DR i d'una simulació cinètica.

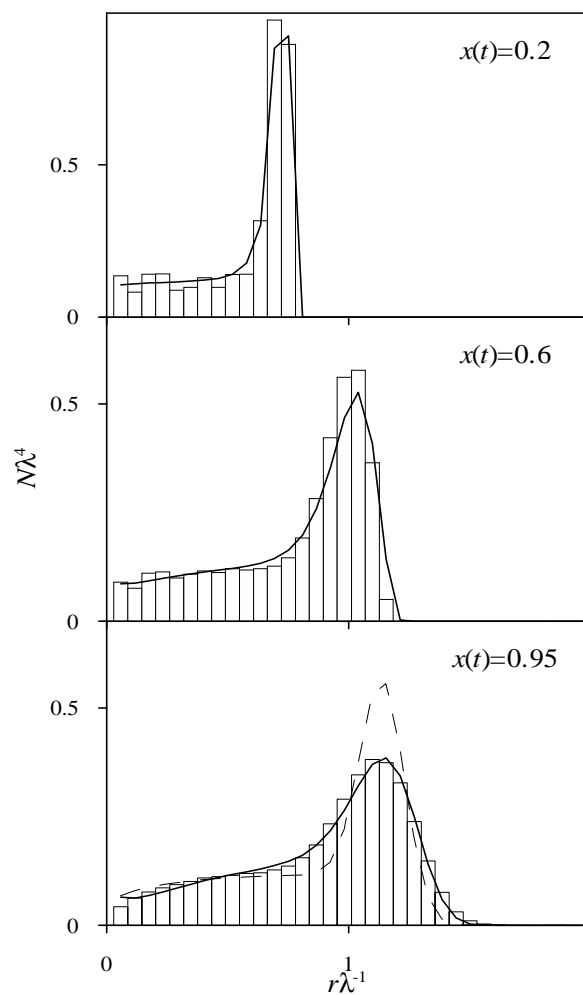


FIGURA 3.11. Evolució de la distribució de grandària de gra en un procés amb nucleació preexistent + constant 50%-50% i creixement constant. Comparació dels resultats del model PKJMA-DR i d'una simulació cinètica.

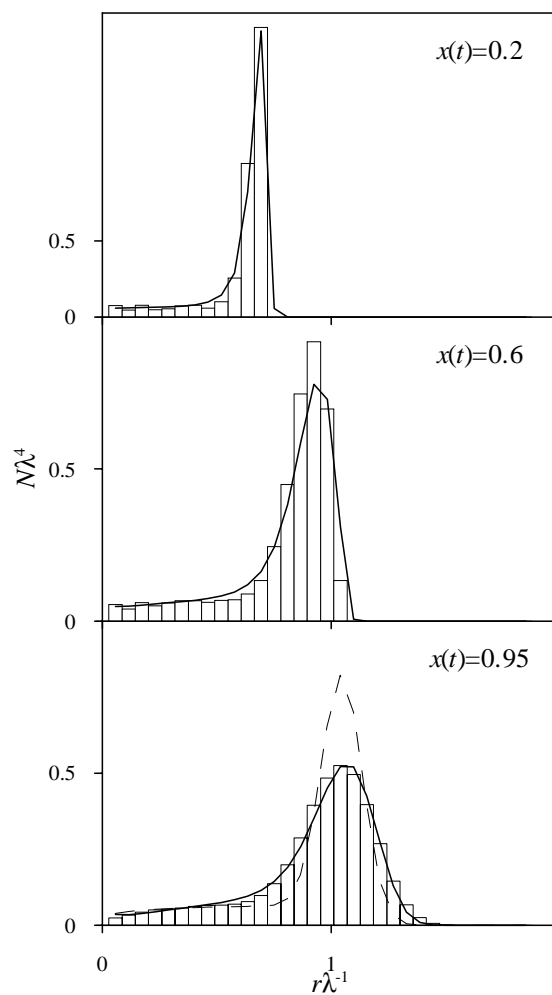


FIGURA 3.12. Evolució de la distribució de grandària de gra en un procés amb nucleació preexistent + constant 75%-25% i creixement constant. Comparació dels resultats del model PKJMA-DR i d'una simulació cinètica.

Per adaptar del model a un protocol de creixement arbitrari cal distingir entre dos tipus diferents de comportaments, els quals ja s'han esmentat a la secció 3.1.2, i poden descriure's com:

- Cas 1: La velocitat de nucleació depèn de paràmetres comuns del sistema tals com la pressió, la temperatura o les condicions mitjes de la matriu metaestable. Aquestes magnituds varien amb el temps i això comporta una variació de la velocitat $G(X(t), t) = G(t)$, que és comuna per a tots els grans de fase emergent.
- Cas 2: La velocitat de creixement d'un gra varia en funció del temps passat des de la seva nucleació $t - \tau$, és a dir, $G(X, t) = G(\tilde{r})$ i, per tant, aquesta no és homogènia pel conjunt dels grans. Aquest segon comportament s'associa a molts sistemes on el creixement dels grans modifica les condicions d'estabilitat del seu entorn. Com s'ha dit, un cas comú són les transformacions amb creixement controlat per la difusió d'un element.

En els dos casos anteriors s'ha exclòs la possibilitat que la velocitat de creixement depengui tant del temps com del radi, és a dir $G(X, t) = G(\tilde{r}, t)$. S'exposarà posteriorment que, en aquest darrer supòsit, és impossible l'aplicació del model PKJMA discret. L'extensió del model a aquests sistemes es realitzarà en una secció posterior.

En el primer dels dos casos enumerats a dalt, l'adaptació del model PKJMA-DR és senzilla. L'escala de radis discreta s'escull igual que per al cas d'una velocitat de creixement constant, és a dir

$$r_{j+1} = r_j + \eta \quad (3.40)$$

amb un valor $\eta = 0.038537\lambda$. Això assegura que la dispersió de les poblacions nascudes en un determinat temps continuarà tenint la mateixa dependència amb la longitud característica del sistema i, per tant, amb la densitat de nuclis. Ara, però, la condició 3.2 comportarà una escala de temps variable, amb intervals $\zeta(t) \simeq \frac{\eta}{G(t)}$ més o menys grossos segons la velocitat de creixement sigui més o menys petita. El paràmetre $\alpha(r, \tau, t)$, que determina la superfície lliure dels grans, continua calculant-se a partir de l'equació 3.37, la qual no depèn del valor de la velocitat de creixement sinó del radi estès, $\tilde{r}(\tau, t)$, i de la fracció transformada del sistema. La probabilitat $P_{j,l,k}$ es pot trobar de forma idèntica a l'apartat anterior, i l'única variació es produirà en el fet que cada pas de temps del model correspondrà a un interval de temps real diferent en la transformació.

Si la dependència de la nucleació i del creixement en el temps és suficientment senzilla, es pot reproduir el sistema mitjançant simulacions cinètiques. Per avaluar el model PKJMA-DR per sistemes amb velocitat de creixement variable, s'ha escollit un sistema sotmès a escalfament continu amb nucleació i creixement controlats per les expressions de les equacions

1.6 i 1.9, referents a la precipitació d'un líquid sota-refredat. Els paràmetres α_T , β_T , ΔG_r , i l'expressió per a $\eta_r(T_r)$, que controlen la dependència amb la temperatura, s'han triat amb valors plausibles en una cristallització d'un material vítric [47] [46] [130] [32]. L'interval de temperatures de la rampa d'escalfament $\Delta T_r^{if} = T_r^i - T_r^f$, s'ha escollit per tal que en tot l'interval existeixi un solapament apreciable dels processos de nucleació i creixement, si la major part de la nucleació es produís a temperatures on el creixement és inapreciable el sistema equivaldria a un procés pcell com el que s'ha descrit anteriorment.

A la figura 3.13 es mostra el comportament d' I i G en l'interval de temperatures escollit, pot observar-se que l'escalfament més o menys ràpid variarà la importància relativa dels processos de nucleació i creixement. Per velocitats d'escalfament R baixes el sistema es mantindrà amb una important nucleació durant bona part del procés, mentre que per R altes es diferenciarà clarament un estadi de nucleació i un de creixement. La distribució de partícules, doncs, estarà marcada per la velocitat d'escalfament del procés. Les unitats de l'eix vertical de la gràfica de la figura 3.13 són arbitràries, ja que els valors d' I_0 i G_0 s'han escollit per tal que el número total de grans s'adeqüi a les limitacions del mètode de simulació, especificades al capítol 2.

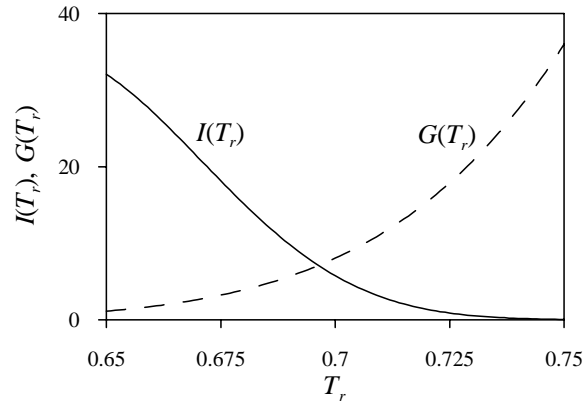


FIGURA 3.13. Comportament de I i G en funció de T_r per a les simulacions d'un procés amb escalfament continu.

A les figures 3.14 i 3.15 es presenta l'evolució microestructural obtinguda per $R = 0.01 \frac{\Delta T_r^{if}}{\Delta t}$ i $R = 0.02 \frac{\Delta T_r^{if}}{\Delta t}$ on Δt correspon al temps associat a un pas de simulació, cal esmentar que en ambdós casos s'aconsegueix una transformació completa ($x(t) > 0.99$) abans de la finalització de la rampa d'escalfament.

A les mateixes figures, amb línia contínua, s'han representat els resultats del model PKJMA-DR, imposant l'interval $\zeta(t) \simeq \frac{\eta}{G(t)}$ variable definit

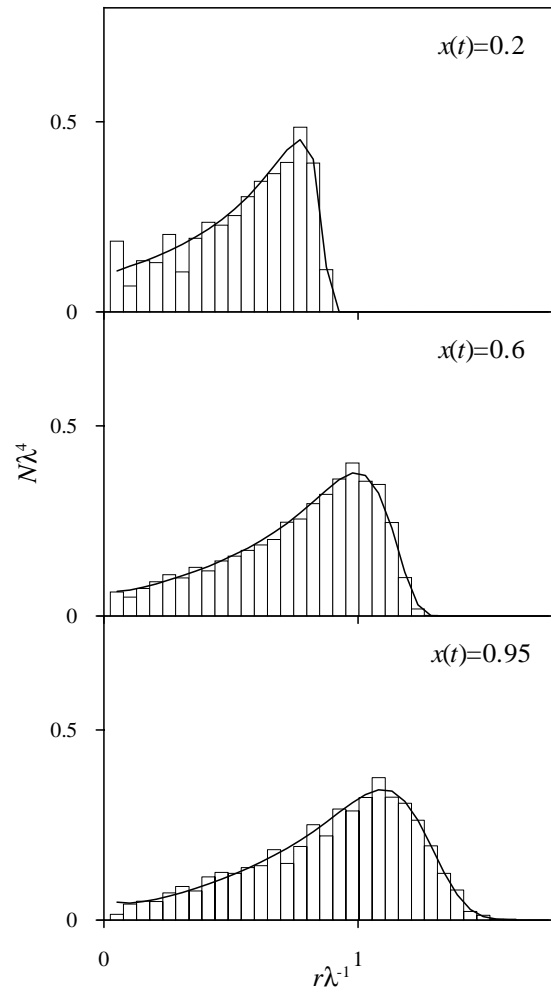


FIGURA 3.14. Evolució de la distribució de grandària de gra en un procés d'escalfament continu amb $R = 0.01 \frac{\Delta T_r^{if}}{\Delta t}$. Comparació dels resultats del model PKJMA-G i d'una simulació cinètica.

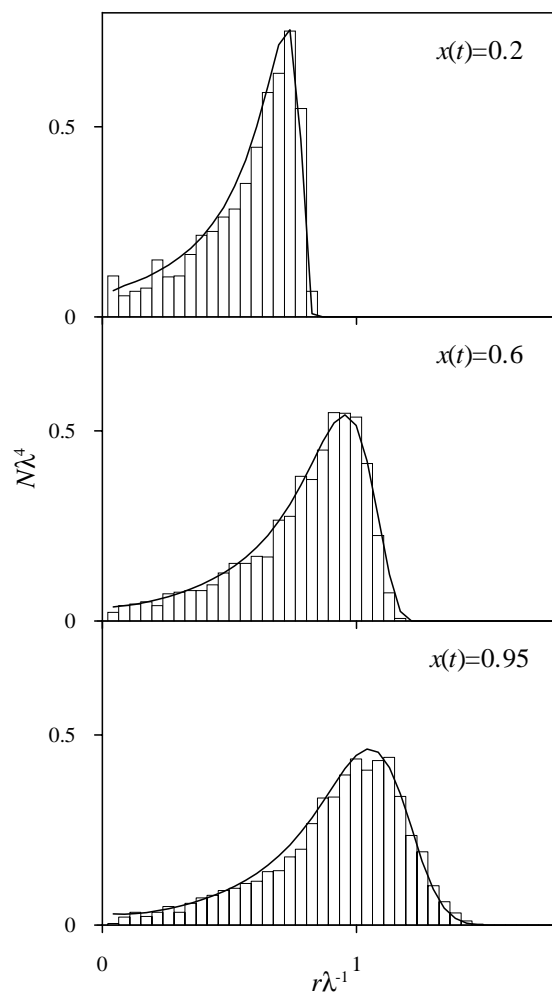


FIGURA 3.15. Evolució de la distribució de grandària de gra en un procés d'escalfament continu amb $R = 0.02 \frac{\Delta T_r^{i,j}}{\Delta t}$. Comparació dels resultats del model PKJMA-G i d'una simulació cinètica.

anteriorment, pot observar-se el bon ajust entre l'histograma de la simulació i el resultat del model. L'evolució de la fracció transformada del model i la simulació coincideixen perfectament, assegurant que el sistema està ben descrit per l'equació d'Avrami.

Contràriament a la simulació que s'ha utilitzat per validar el model, cal esmentar que en un escalfament continu real les condicions experimentals dificultarien el càlcul del comportament cinètic, per exemple, seria difícil avaluar l'efecte de l'escalfament previ anterior a la consecució de la temperatura inicial, el qual pot generar una certa densitat de partícules pre-existents al procés d'escalfament. Amb tot, si es disposa d'informació prou acurada per modelar la cinètica del procés, el model PKJMA-DR resultarà una eina efectiva per a la modelització microestructural.

PKJMA-G: Velocitats de creixement dependents del radi

La generalització del model a protocols de creixement dependents del radi dels grans, requereix una adaptació més profunda que passarà a anomenar-se PKJMA-G. La velocitat dels grans s'escriurà com $G(X, t) = G(\tilde{r})$, restringint la seva dependència només al radi dels grans. A la secció 3.1.2 ja hem adaptat el model PKJMA-CM a un sistema d'aquest tipus, en concret quan $G(\tilde{r}) = \frac{D}{\tilde{r}}$. Per fer-ho es prenia un interval de temps ζ constant, i a partir de la relació 3.2 es calculava una escala de radis variable, que pot expressar-se com

$$r_j = r_c + \int_0^{j\zeta} G(\tilde{r}(t)) dt. \quad (3.41)$$

El radi estès \tilde{r} correspon al radi d'un gra que creix sense patir cap col·lisió amb els seus veïns, la qual cosa assegura que un gra sense xocs i, per tant, amb tota la superfície lliure, té sempre una probabilitat de transició de la població amb radi r_j a la de radi r_{j+1} igual a 1. Conseqüentment, l'interval de longitud serà variable en funció de la posició sobre l'escala de radi efectiu, és a dir $\eta_j \simeq G(r_j)\zeta$.

Ja s'ha dit que l'elecció de la discretització del sistema en el model PKJMA-DR determina la dispersió dels grans al voltant del radi efectiu mitjà. En el cas d'una escala de radis variable, el valor de l'interval de longitud varia en cada posició, la qual cosa impossibilita emprar el valor $\eta = 0.038537\lambda$ utilitzat fins ara. Per tal de determinar la discretització cal procedir anàlogament a com s'ha fet en la secció 3.1.3. En primer lloc, es determina el valor de l'interval ζ mitjançant la comparació dels resultats de la integració, amb els d'una simulació cinètica d'un sistema pcell. L'escala de radis obtinguda, la qual ajusta la dispersió dels grans al voltant del seu radi efectiu mitjà, s'adimensionalitza en funció de la longitud característica del sistema. Finalment, la mateixa escala de radis, però dimensionalitzada amb la longitud característica corresponent a cada sistema, s'utilitza per a la integració del model en protocols de nucleació arbitraris.

És important remarcar que la microestructura d'un sistema pcell és independent del protocol de creixement que el controli. L'evolució de la cinètica global del procés, $x(t)$, dependrà de la velocitat de creixement, però per a una determinada fracció de volum transformat la distribució de volum dels grans serà idèntica a la que s'obtidria amb qualsevol altre protocol de creixement. En aquest sistema tots els grans comencen el seu creixement al mateix instant i, per tant, cada punt de la matriu formarà part del gra amb centre de nucleació més pròxim més tard o més d'hora. Sigui quina sigui la velocitat de creixement del grans, la distribució de grandària dels grans està fixada per la distribució aleatòria inicial dels centres de nucleació.

L'objectiu del model PKJMA-G és la seva utilització en la predicció microestructural de transformacions reals, de les quals no es disposa de les corresponents simulacions. La singularitat del sistema pcell permet que l'escala de radi adient per la integració del model PKJMA-G en aquests sistemes, sempre es pugui aconseguir minimitzant la diferència de la integració del model amb la microestructura pcell, que és invariant sigui quin sigui el protocol de creixement.

PKJMA-G: Càlcul de la probabilitat de transició

Un cop definida la discretització cal adequar la probabilitat $P_{j,l,k}$ a l'escala de radi variable. L'equació 3.37, que proporciona la superfície lliure d'un gra en funció del seu radi efectiu, continua essent vàlida encara que la velocitat sigui dependent del temps de nucleació del gra. La probabilitat de transició d'un gra pertanyent a la població de radi efectiu r_j , serà el quocient entre la velocitat real del gra $\frac{dr}{dt} = S_{lliure}(r, \tau, t) G(\tilde{r}(\tau, t))$, i la necessària per a què el gra augmenti el seu radi efectiu el valor suficient per tal de passar al següent interval de l'escala, és a dir, $G(r_j)$.

La probabilitat de transició esdevé

$$P_{j,l,k} = \left\langle \alpha(r_j, \tau_l, t) \frac{G(\tilde{r}(\tau_l, t))}{G(r_j)} \right\rangle_k, \quad (3.42)$$

on els corxets indiquen la mitjana en el pas de temps k . La probabilitat obtinguda a l'equació anterior, juntament amb les equacions d'evolució per a protocols de nucleació arbitraris 3.28, permet la integració del model PKJMA-G. Per a velocitats de creixement no dependents del radi l'escala de radi no és variable, per tant $\frac{G(\tilde{r})}{G(r_j)} = 1$ i es recupera l'esquema d'equacions que s'utilitzava en el model PKJMA-DR.

Aplicació a transformacions amb creixement parabòlic

Com a exemple d'aplicació del model PKJMA-G, es calcularà l'evolució de la microestructura en sistemes on la velocitat de creixement d'un gra isolat segueix l'equació 3.8. Aquest tipus de creixement, ja s'ha tractat en

el model PKJMA-CM de la secció 3.1.2. L'escala de radi efectiu que s'utilitza en aquest cas és la mateixa que s'ha emprat en el model PKJMA-CM i està descrita a l'equació 3.9. Aleshores, el quocient entre la velocitat de creixement d'un gra estès i la velocitat de creixement necessària per accedir a la següent població de radi efectiu s'escriu

$$\frac{G(\tilde{r})}{G(r_j)} = \frac{r_j}{\tilde{r}}. \quad (3.43)$$

Finalment, la probabilitat de transició en aquest cas, obtinguda de l'equació 3.42, esdevé

$$P_{j,l,k} = \left\langle \alpha(r_j, \tau_l, t) \frac{r_j}{\tilde{r}(\tau_l, t)} \right\rangle_k = \left\langle \frac{1-x(t)}{1-x(\tau_l)} \frac{\tilde{r}(\tau_l, t)}{r_j^3} \right\rangle_k. \quad (3.44)$$

Per a un protocol de nucleació arbitrari, el radi estès dels grans nascuts en l'instant τ serà $\tilde{r}(\tau, t) = \sqrt{r_c^2 + 2D(t - \tau)}$, que introduïrem a l'equació anterior per tal de calcular la probabilitat $P_{j,l,k}$. Anàlogament a les seccions anteriors, la integració del sistema d'equacions d'evolució es fa de forma semi-implícita, calculant el valor de $P_{j,l,k}$ a meitat de cada pas.

La integració del model en el cas d'un sistema amb nucleació inicial (pcell) i velocitat de creixement com la de l'equació 3.8, i el seu ajust a la simulació cinètica corresponent, proporciona un valor per a la longitud $2D\zeta = 0.24682\lambda$, que determina l'escala de radis variable en funció de la longitud característica del sistema. El resultat d'aquesta integració es pot veure a la figura 3.16, on es comparen la integració del model PKJMA-G -línia contínua- i la simulació corresponent. És important tornar a remarcar que la microestructura obtinguda és idèntica a la que s'obtingria amb qualsevol altre protocol de creixement.

Adoptant la discretització anterior i dimensionalitzant l'escala de radis en funció de la densitat de nuclis de cada sistema, es pot integrar el model PKJMA-G per a sistemes amb qualsevol tipus de protocol de nucleació. A la figura 3.17, es presenta el resultat de la integració per un sistema amb freqüència de nucleació constant.

Com s'observa, la integració del model proporciona una distribució de grandària de gra quantitativament ajustada a les simulacions. A més a més, cal observar les diferències amb la distribució obtinguda pel model PKJMA-CM. Igual que en el cas de creixement constant, el model PKJMA-CM descriu qualitativament la forma triangular de la distribució, mentre que el model PKJMA-G proporciona una distribució ajustada a les característiques més fines. A la figura 3.18 es representa l'evolució del radi mitjà de la distribució i del radi corresponent al màxim de la distribució. Similarment al sistema pJM, el radi mitjà proporcionat per ambdós models coincideix, mentre que el radi del màxim de la distribució es diferencia a mida que la transformació avança.

A part de la comparació entre els resultats del model PKMA-G i les simulacions, és interessant destacar les diferències de les microestructures

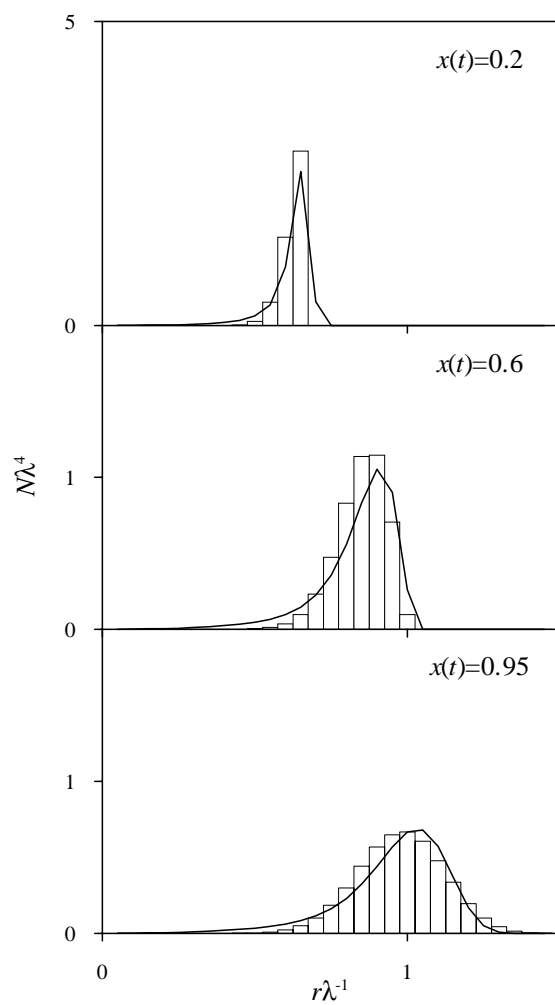


FIGURA 3.16. Evolució de la distribució de grandària de gra en un procés amb nucleació preexistent i creixement controlat per difusió. Comparació dels resultats del model PKJMA-G i d'una simulació cinètica.

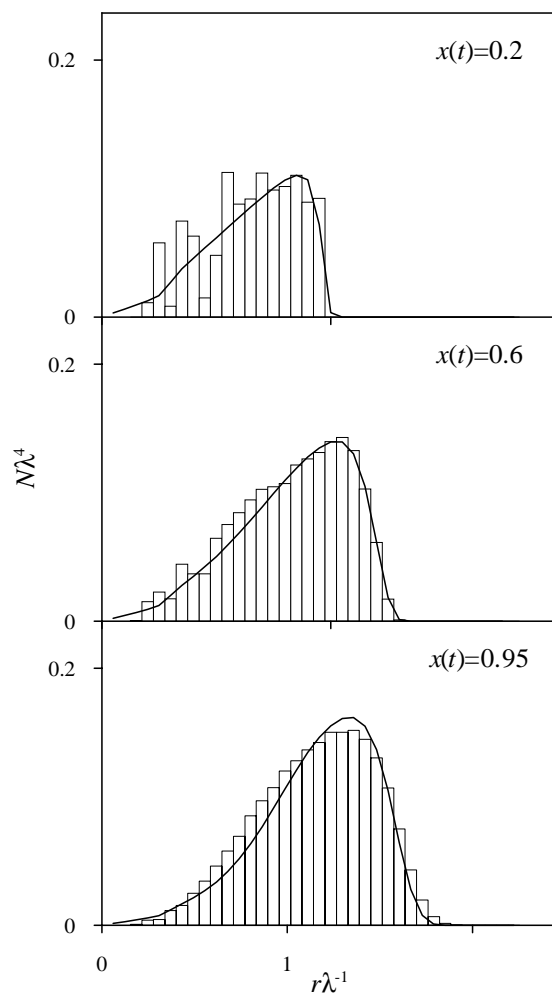


FIGURA 3.17. Evolució de la distribució de grandària de gra en un procés amb nucleació constant i creixement controlat per difusió. Comparació dels resultats del model PKJMA-G i d'una simulació cinètica.

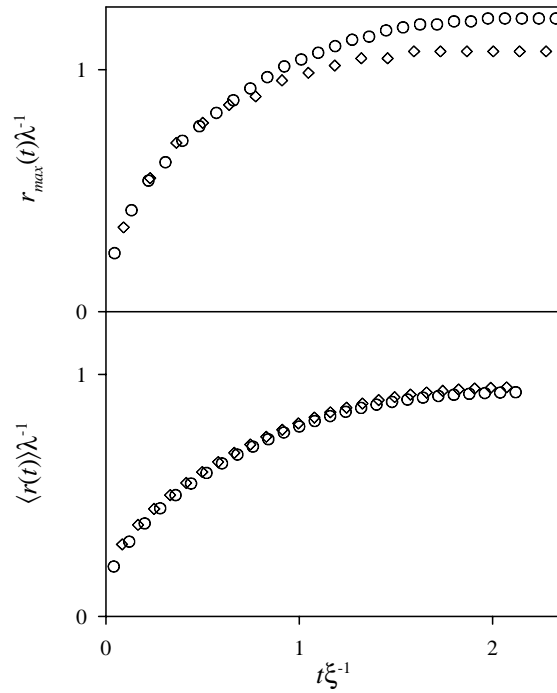


FIGURA 3.18. Evolucions del radi corresponent al màxim de la distribució i del radi mitjà. Comparació entre el model PKJMA-CM i PKJMA-DR.

generades a causa dels diferents protocols de creixement. Comparant les gràfiques de les figures 3.7 i 3.17 s'observa l'efecte microestructural del protocol de creixement en sistemes amb idèntic comportament de la nucleació. Una velocitat de creixement decreixent amb la grandària redueix la dispersió de la distribució de grandària, propietat utilitzada en multitud de processos d'obtenció de materials si es desitjen altes concentracions de grans amb volums homogenis, com ja s'ha esmentat al capítol 1.

Aplicabilitat del model PKJMA-G

En aquesta secció s'ha aconseguit adaptar el model PKJMA discret a protocols de nucleació arbitraris i a protocols de creixement dependents del temps o del radi. Això s'ha dut a terme a partir del càlcul d'una probabilitat de transició obtinguda del model KJMA, i d'una discretització espacial que proporciona una difusió numèrica coincident amb la dispersió de les poblacions de grans durant la transformació. S'ha mostrat com obtenir la discretització adequada per a cada protocol de creixement, i s'han validat els resultats comparant-los amb simulacions cinètiques dels mateixos sistemes. Tot aquest desenvolupament fou publicat [124] i s'ha aplicat en diversos treballs.

Tot i així, la definició de les escales de radi del model PKJMA, impedeix la seva utilització quan la velocitat de creixement és dependent alhora del temps i del radi. Aquest tipus de transformacions es poden trobar, per exemple, en sistemes on una velocitat de creixement controlada per difusió es convini amb condicions de la matriu variables, tals com la temperatura o la concentració. En aquest cas, és impossible la definició d'una escala que compleixi l'equació 3.2 i alhora sigui comuna per a les poblacions amb diferents temps de nucleació. Per aquest motiu el model necessita una extensió a un model continu que permeti la inclusió d'una velocitat de creixement mitjana i una dispersió dels grans calculable sigui quin sigui el protocol de creixement del sistema.

3.2 Model continu: Fokker-Plank KJMA

Les successives extensions del model PKJMA vistes a la secció anterior consten dels següents dos passos bàsics:

- Càlcul d'una probabilitat de transició relacionada amb la velocitat de creixement efectiva dels grans.
- Càlcul d'una discretització espacial adequada relacionada amb la dispersió de la distribució de grandària dels grans.

La probabilitat es dedueix assumint una dependència de la superfície lliure amb el volum del gra i imposant l'equació d'Avrami, mentre que s'escull una escala de radi efectiu, amb l'interval convenient, per tal que la difusió numèrica del model correspongui amb la dispersió de la grandària de gra del sistema. Les partícules es caracteritzen pel seu radi efectiu r , i ambdós processos es realitzen sobre poblacions diferenciades pel seu temps de nucleació τ . L'evolució del conjunt de poblacions diferenciades proporciona la distribució de grandària total del sistema. Com s'ha dit, tot i l'èxit obtingut en la predicció microestructural de varis sistemes, la discretització del model limita la seva aplicació. Per tal de construir un model d'evolució microestructural continu, caldrà tenir en compte els mateixos processos que en els models discrets permetien predir la distribució de grandària. En un model continu els dos passos anteriors corresponen, respectivament, al càlcul d'una velocitat de creixement i a l'estimació de la dispersió de les partícules degut a l'estocasticitat del sistema.

El primer pas en l'extensió contínua del model PKJMA, és la definició d'una densitat de grans $f(r, \tau, t)$ diferenciada pel temps de nucleació τ . D'aquesta manera, la distribució de grandària total, $f(r, t)$, pot escriure's

$$f(r, t) = \int_0^t f(r, \tau, t) d\tau. \quad (3.45)$$

Com s'ha esmentat, l'evolució d' $f(r, \tau, t)$ és governada per una velocitat de creixement i un procés de dispersió relacionat amb l'aleatorietat del sistema. Amb l'objectiu de tenir en compte ambdós processos, és adequada l'adopció d'una equació d'evolució tipus Fokker-Planck

$$\frac{\partial f(r, \tau, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r} \left(Af(r, \tau, t) - \frac{\partial Bf(r, \tau, t)}{\partial r} \right). \quad (3.46)$$

La velocitat de deriva $A = A(r, \tau, t)$ està relacionada amb la velocitat de creixement dels grans i, per tant, amb la superfície lliure mitjana dels grans amb radi efectiu r i temps de nucleació τ . El coeficient de difusió $B = B(r, \tau, t)$ és originat per l'aleatorietat de la distribució de nuclis i del procés de xoc.

La superfície lliure dels grans, i de la mateixa manera la seva velocitat de creixement, són dependents tant dels temps τ i t com del volum dels grans. La dependència d' A amb r , que com ja s'ha demostrat ha de ser una funció creixent, proporcionarà una dispersió determinada de la distribució; els grans més grans s'avançaran progressivament als més petits. El coeficient B , doncs, no és l'única font de dispersió de les distribucions $f(r, \tau, t)$, i el seu efecte cal relacionar-lo amb l'aleatorietat del procés. Al conjunt de grans definits per uns paràmetres r i τ determinats els hi correspon una velocitat mitjana $A(r, \tau, t)$, però no tenen una única configuració geomètrica. En un procés en 3D existeixen infinites configuracions possibles per a un gra de radi efectiu r . Així, tot i tenir un volum únic, els grans pertanyents a $f(r, \tau, t) dr$ poden tenir valors de superfície lliure diferents segons la seva història particular de creixement, endarrerint-se o avançant-se respecte a la velocitat mitjana $A(r, \tau, t)$ en cada pas del procés. L'efecte d'aquesta estocasticitat de les configuracions geomètriques específiques de cada partícula és l'atorgat al coeficient B .

Una equació advecció-difusió com la proposada, ha estat usada anteriorment en models de camp mitjà aplicats a materials policristal·lins [99] [100] [101] [102], en el procés d'evolució microestructural anomenat *normal grain growth* (veure secció 1.4). La característica diferencial de cadascun rau en l'expressió obtinguda per als paràmetres A i B , els quals determinen el comportament de la distribució $f(r, \tau, t)$ [105]. Tanmateix, mai s'ha proposat una equació similar en sistemes de nucleació i creixement d'una nova fase.

En aquesta secció es presentarà la construcció d'una equació tipus 3.46, on l'expressió per als paràmetres A i B es trobarà a partir de l'estudi de les simulacions cinètiques. El resultat serà un sistema d'equacions Fokker-Planck capaç de reproduir l'evolució microestructural de tots els sistemes estudiats fins ara amb els models PKJMA discrets, però sense les limitacions que la discretització imposava sobre aquests. Com a exemple de la potència del model es tractaran sistemes sotmesos a diversos tractaments tèrmics. En aquests casos, la dependència de la velocitat de creixement tant amb la temperatura com el radi de gra impossibilita l'aplicació del model

PKJMA. Els diferents tractaments tèrmics desenboquen en distribucions de grandària de gra diferents, i el model FP-KJMA resulta una eina efectiva per a predir les seves característiques microestructurals en qualsevol estadi del procés.

3.2.1 Construcció d'una equació de transport Fokker-Plank en una transformació KJMA

Els procediments que es seguiran per construir una expressió dels coeficients A i B són bàsicament els mateixos que, en el model discret, permetien avaluar la probabilitat de transició $P_{j,k}$ i la discretització de l'escala de radi efectiu r_j . La velocitat de deriva dels grans caracteritzats per r i τ es suposarà, com a la secció anterior, una funció composta d'una part estrictament temporal i una part que conté la dependència radial, és a dir

$$A(r, \tau, t) = F(\tau, t) H(r, \tau, t). \quad (3.47)$$

Pel què fa al valor de B , es continuarà imposant com a criteri el fet que aquest depengui d'una longitud característica del sistema, ja que la disposició de més espai pel creixement dels grans augmenta tant el radi efectiu mitjà com la desviació al voltant d'aquest. Amb aquest motiu s'imposarà un coeficient de difusió, $B(\tau, t)$, no dependent de r però sí de la configuració general del sistema, és a dir, de la densitat total de nuclis apareguts. L'anàlisi de les simulacions de nucleació i creixement proporcionarà una hipòtesi per a $H(r, \tau, t)$, i el coeficient de difusió s'ajustarà per tal d'aconseguir la dispersió observada a les simulacions.

L'equació d'Avrami, específicament l'equació d'Avrami diferencial 3.31, continuarà essent l'eina clau per al càlcul de la part temporal d' A . L'evolució de la fracció transformada referent als grans τ , pot escriure's

$$\frac{\partial x(\tau, t)}{\partial t} = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{\partial f(r, \tau, t)}{\partial t} r^3 dr, \quad (3.48)$$

que, introduint l'equació d'evolució proposada 3.46, és equivalent a

$$\frac{\partial x(\tau, t)}{\partial t} = -\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial r} \left(Af(r, \tau, t) - \frac{\partial Bf(r, \tau, t)}{\partial r} \right) r^3 dr. \quad (3.49)$$

El valor d' f en qualsevol dels límits d'integració és nul, $f(0, \tau, t) = 0$ i $f(\infty, \tau, t) = 0$, ja que cap gra pot créixer fins a un volum infinit o tenir un volum nul. Aquestes condicions permeten la simplificació de la integral anterior obtenint

$$\frac{\partial x(\tau, t)}{\partial t} = 4\pi \left(\int_0^\infty Af(r, \tau, t) r^2 dr + \int_0^\infty 2Bf(r, \tau, t) r dr \right). \quad (3.50)$$

L'evolució de la fracció transformada $x(\tau, t)$ pot calcular-se a partir del radi estès, la velocitat de creixement i la fracció transformada tal com ja

s'ha expressat a les equacions 3.31 i 3.32. Introduint aquestes equacions obtenim la relació

$$\langle Ar^2 \rangle_{\tau,t} + 2 \langle Br \rangle_{\tau,t} = \frac{1-x(t)}{1-x(\tau)} \tilde{r}^2(\tau,t) \frac{d\tilde{r}}{dt} \quad (3.51)$$

on $\langle Ar^2 \rangle_{\tau,t}$ i $\langle Br \rangle_{\tau,t}$ representen la mitjana dels valors d' Ar^2 i Br de la població de grans nascuts a temps τ . Si l'evolució microestructural ha de ser coherent amb la cinètica KJMA, els coeficients A i B hauran de complir estrictament aquesta relació.

Incloent les suposicions anteriors efectuades sobre les dependències de la velocitat de deriva i el coeficient de difusió, podem reescriure l'equació anterior com

$$\langle H(r, \tau, t) r^2 \rangle_{\tau,t} F(\tau, t) + 2 \langle r \rangle_{\tau,t} B(\tau, t) = \frac{1-x(t)}{1-x(\tau)} \tilde{r}^2(\tau, t) \frac{d\tilde{r}}{dt}. \quad (3.52)$$

Igual que en el cas discret, si fós plausible assumir una dependència radial de la velocitat de creixement, $H(r, \tau, t)$, i una expressió per al coeficient de difusió, $B(\tau, t)$, l'equació 3.52 permetria el càlcul de la part estrictament temporal, $F(\tau, t)$. Seguidament es mostraran quines expressions d' $H(r, \tau, t)$ i $B(\tau, t)$ s'han escollit, en ambdós casos gràcies a la informació extreta de les simulacions cinètiques.

Dependència de la velocitat de creixement en funció del radi efectiu

A la secció 3.1.3 s'ha demostrat que la superfície lliure dels grans en funció del volum ha de ser una funció creixent. Més encara, s'han introduït com a funcions plausibles qualsevol dependència potencial $S_{lliure} \propto v^\gamma \propto r^{3\gamma}$ a condició que $\gamma > 1$ (veure figura 3.4). En el model PKJMA discret s'ha imposat $\gamma = (n+2)/3 = 4/3$, i els seus resultats s'han validat gràcies a la comparació amb simulacions cinètiques. El valor de γ escollit, però, no correspon a cap deducció teòrica i s'ha imposat per raons de simplicitat. Al model continu, s'utilitzaran les simulacions de nucleació i creixement per obtenir una relació més detallada entre la superfície lliure i el volum dels grans.

A la figura 3.19 es mostra la fracció de superfície lliure $\frac{\Omega}{4\pi}$ (Ω indica l'angle sòlid lliure dels grans) en funció del volum de gra v obtinguda en un sistema pcell. Els diferents símbols corresponen a diferents estadis de la transformació, en concret quan $x(t) = 0.05$ (cercles buits), $x(t) = 0.2$ (cercles plens), $x(t) = 0.4$ (triangles buits), $x(t) = 0.6$ (triangles plens), $x(t) = 0.8$ (rombes buits) i $x(t) = 0.95$ (rombes plens). L'aspecte de les funcions $\frac{\Omega}{4\pi}(v)$ concorda amb la suposició d'una dependència potencial respecte del volum de gra, a la figura 3.20 es representa la relació entre $\frac{\Omega}{4\pi}(v)$ i v en escales logarítmiques. Es pot observar que en tots els casos és possible ajustar una recta a les dades obringudes, la pendent de la qual correspondrà al valor de l'exponent γ . En qualsevol dels temps representats,

$\frac{\Omega}{4\pi}(v)$ es pot ajustar a una funció Kv^γ , amb un exponent γ de valor 1 als inicis del procés ($x(t) = 0.05$), i pròxim a 3 als instants finals ($x(t) = 0.95$).

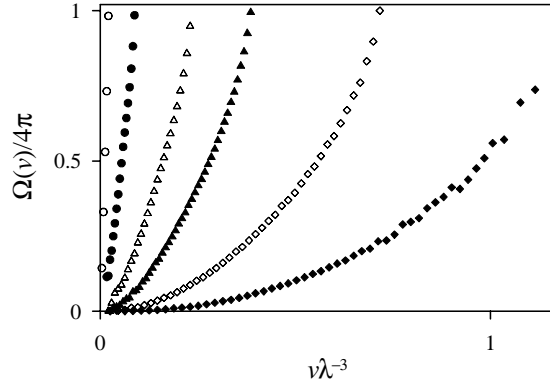


FIGURA 3.19. Fracció d'angle sòlid lliure Ω en funció del volum de gra en un sistema pcell.

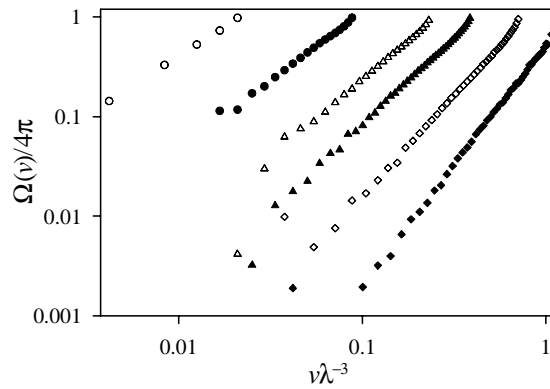


FIGURA 3.20. Fracció d'angle sòlid lliure Ω en funció del volum de gra en un sistema pcell (escala logarítmica).

El comportament anterior trobat al sistema pcell pot estendre's als altres sistemes simulats fins ara. A la figura 3.21 es presenta la relació entre $\log \frac{\Omega}{4\pi}$ i $\log v$, per a poblacions de grans nucleats a diferents temps τ en el sistema pJM. Les gràfiques de dalt i de baix corresponen a estadis diferents de la transformació, en concret $x(t) = 0.2$ i $x(t) = 0.95$, els diferents símbols corresponen a les poblacions de grans nucleades a diferents passos de la simulació. En ambdós casos els rombes plens corresponen a les partícules nucleades al primer pas de la simulació, mentre que els altres símbols corres-

ponen a grans nucleats en instants posteriors. No es mostren els resultats corresponents a totes les nucleacions del procés, i els temps de nucleació representats s'han triat en funció d'una millor visualització de la gràfica. Com al sistema pcell, l'assumpció d'una dependència potencial entre la superfície lliure i el volum dels grans concorda amb les dades obtingudes de les simulacions. A més a més, el valor de γ es continua trobant sempre entre 1 i 3, augmentant amb el temps passat des de la nucleació dels grans. En qualsevol altre sistema estudiat, anàlisis anàlegs als anteriors proporcionen comportaments similars.

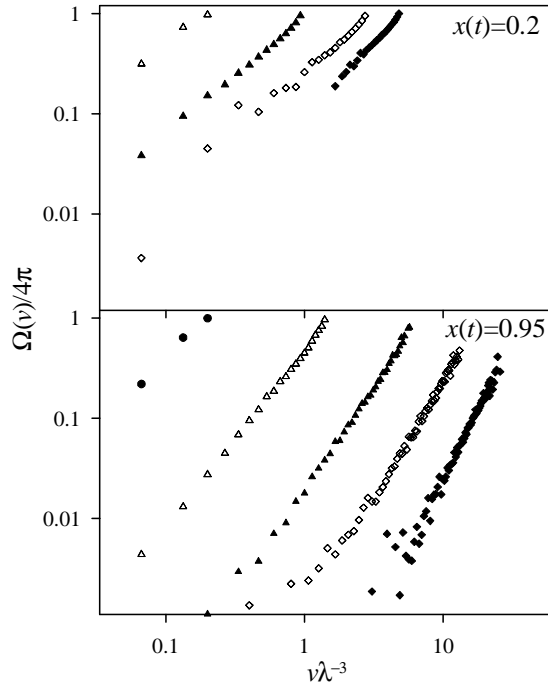


FIGURA 3.21. Fracció d'angle sòlid lliure Ω en funció del volum de gra en un sistema pJM. Representació per diferents poblacions diferenciades pel temps de nucleació τ , en dos instants diferents de la transformació.

La velocitat de creixement dels grans $A(r, \tau, t)$, igual que la probabilitat de transició de la secció anterior, està relacionada amb la superfície lliure mitjana dels grans $f(r, \tau, t) dr$, en particular

$$A(r, \tau, t) = \frac{S_{lliure}(r, \tau, t)}{4\pi r^2}. \quad (3.53)$$

En vista de la informació extreta de les simulacions, sembla apropiat considerar una superfície lliure $S_{lliure} \propto r^{3\gamma}$, la qual cosa comportarà que la

dependència d' A amb el radi efectiu esdevingui

$$A(r, \tau, t) \propto r^{3\gamma-2}. \quad (3.54)$$

Aleshores, si s'ha trobat un exponent γ variant entre 1 i 3, el valor de l'exponent del radi efectiu, $n = 3\gamma - 2$, varia a mida que avança el temps passat des de la nucleació dels grans entre 1 i 7. Aquí cal notar que un valor de l'exponent de 2, escollit a la secció anterior per al PKJMA discret, suposaria una dependència potencial de la superfície lliure amb $\gamma = 4/3$. A la figura 3.22 es representa l'evolució del valor de γ obtingut en l'ajust d'una funció potencial a les dades experimentals, el temps es representa amb el número de passos de la simulació, i els diferents símbols corresponen al sistema pcell i a diferents poblacions amb temps de nucleació diferents del sistema pJM. Es pot observar que un valor de $\gamma = 4/3$ s'aproxima al calculat durant els instants inicials de creixement dels grans.

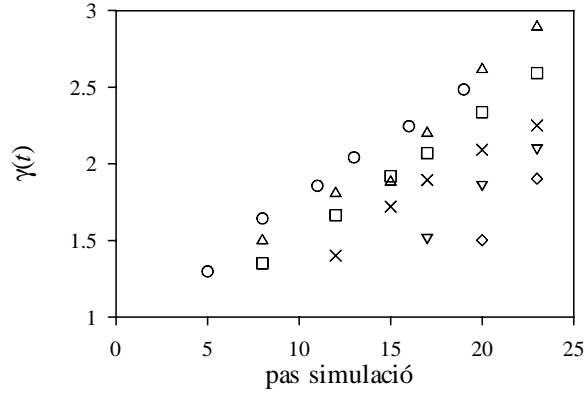


FIGURA 3.22. Valor de l'exponent γ en funció del temps en el sistema pcell i en diferents nucleacions del sistema pJM.

En el model PKJMA-FP, a partir de l'anàlisi anterior, el primer pas en la deducció de la dependència radial és assumir que

$$H(r, \tau, t) = r^{3\gamma(\tau, t)-2}, \quad (3.55)$$

amb un exponent $\gamma(\tau, t)$ dependent del temps de nucleació τ i de l'estat global del sistema t . Imposant aquesta forma per la funció $H(r, \tau, t)$, l'equació 3.52 es pot reescriure com

$$\langle r^{3\gamma(\tau, t)} \rangle F(\tau, t) + 2 \langle r \rangle B(t) = \frac{1-x(t)}{1-x(\tau)} \tilde{r}^2(\tau, t) \frac{d\tilde{r}}{dt}. \quad (3.56)$$

El segon pas és determinar el progressiu augment de γ (observat a la figura 3.22). Amb aquest propòsit cal trobar la relació entre aquest i les variables τ i t en els sistemes de nucleació i creixement.

Qualitativament, l'augment del valor de γ és senzill d'interpretar: en el conjunt de grans nucleats al mateix temps τ , a mesura que passa el temps, la diferència entre la velocitat de creixement efectiva dels grans amb volum més gran i més petit és cada cop més important. A mesura que els grans creixen la quantitat de possibles col·lisions dels grans augmenta, la diferència de superfície lliure entre els grans nascuts en els entorns més i menys favorables cada vegada essent més important. La dependència de la superfície lliure amb el volum és cada cop més extrema, i en el cas suposat d'una dependència potencial, això implica un exponent progressivament més elevat.

Seguint aquest raonament, sembla adequat relacionar el valor de l'exponent γ amb la quantitat de possibles col·lisions dels grans, i aleshores, per modelar adequadament el comportament de γ cal definir un paràmetre que representi aquesta quantitat. Aquest paràmetre dependrà bàsicament de dos magnituds: la densitat de nuclis a l'entorn dels grans, i el radi estès d'aquests, el qual marca el volum que hauria ocupat el gra si no hagués tingut cap col·lisió amb els nuclis veïns.

A la figura 3.23 es mostra la dependència de γ en els sistemes pcell i pJM en funció d'un paràmetre $z(\tau, t)$ definit per la següent expressió

$$z(\tau, t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^\tau \tilde{r}^3(\tau, t) [1 - x(t')] I(t') dt' + \quad (3.57)$$

$$+ \frac{4\pi}{3} \int_\tau^t [\tilde{r}^3(\tau, t) - \tilde{r}^3(\tau, t')] [1 - x(t')] I(t') dt'. \quad (3.58)$$

Aquest paràmetre correspon a una estimació del número mitjà de nuclis veïns, i. e. aquells que el seu centre de nucleació es trobaria dins el volum estès dels grans nucleats a temps τ . La primera integral correspon al producte de la densitat de nuclis nascuts a temps $t' < \tau$ (anteriors al temps de nucleació) amb el volum estès dels grans. La segona correspon al producte de la densitat de nuclis nucleats a temps $t' > \tau$, amb l'augment de volum estès dels grans produït entre t' i el temps actual. Es pot observar a la figura, que el comportament de $\gamma(z)$ convergeix per a les diferents sèries de dades, coincidint tant entre les diferents poblacions del sistema pJM, com entre aquestes i les corresponents al cas pcell.

En el sistema pcell (en aquest cas tots els grans apareixen a $\tau = 0$ i tenen el mateix radi estès $\tilde{r}(t)$) el valor de $z(t)$, pot associar-se a la longitud característica del sistema λ definida a l'equació 2.3, ja que

$$z^{\frac{1}{3}}(t) = \tilde{r}(t) \lambda^{-1}. \quad (3.59)$$

Així, el valor de $z^{\frac{1}{3}}$ descriu el creixement dels grans, no en termes absoluts, si no en relació amb les distàncies característiques entre gra i gra del sistema. Per a sistemes on la nucleació prossegueix després dels instant inicials, l'equivalència anterior no pot dur-se a terme. La densitat de grans augmenta

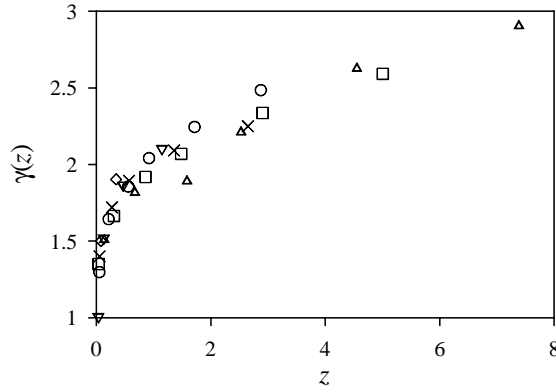


FIGURA 3.23. Valor de l'exponent γ en funció del paràmetre z en el sistema pcell i en diferents nucleacions del sistema pJM.

progressivament al llarg del procés, mentre que la longitud característica λ correspon a la densitat final de nuclis. Tanmateix, el valor de $z^{\frac{1}{3}}(\tau, t)$ continua descrivint el creixement relatiu dels grans, ara però, amb relació a les distàncies característiques entre gra i gra a l'entorn dels grans τ . Per als grans apareguts al final del procés, la relació 3.59 serà molt aproximada, ja que la densitat de nuclis al seu entorn és similar a la final del sistema.

A la figura 3.24 es mostra la dependència de γ amb $z^{\frac{1}{3}}$, on totes les sèries de dades s'acosten molt a un comportament linial. La línia discontinua representada correspon a la relació

$$\gamma\left(z^{\frac{1}{3}}\right) = 1 + z^{\frac{1}{3}}. \tag{3.60}$$

L'equació 3.57 pot calcular-se fàcilment en qualsevol sistema amb paràmetres cinètics $G(X, t)$ i $I(X, t)$ coneguts i que segueixi una cinètica KJMA. Conseqüentment, l'adopció de l'expressió de l'equació 3.60 per al càlcul de l'exponent γ , permetria l'estimació de la dependència de la velocitat de creixement efectiva amb el volum de gra a qualsevol t i per a qualsevol població de grans τ . La relació entre γ i $z^{\frac{1}{3}}$ anterior no correspon a l'ajust directe de les dades a una funció linial $a + bz^{\frac{1}{3}}$, el qual proporciona uns paràmetres $a = 0.91 \pm 0.01$ i $b = 1.00 \pm 0.01$. Tanmateix, tot i que en aquest treball no s'ha aconseguit la seva deducció teòrica, la senzillesa de l'equació 3.60, conjuntament amb la seva proximitat al comportament de les dades de les simulacions, es consideren raons suficients per a imposar-la en la modelització de la velocitat de creixement dels grans.

Com a resultat de l'anàlisi de les simulacions de nucleació i creixement, doncs, s'imposarà una part radial de la velocitat de creixement

$$H(r, \tau, t) = r^{3\gamma(\tau, t)-2}, \tag{3.61}$$

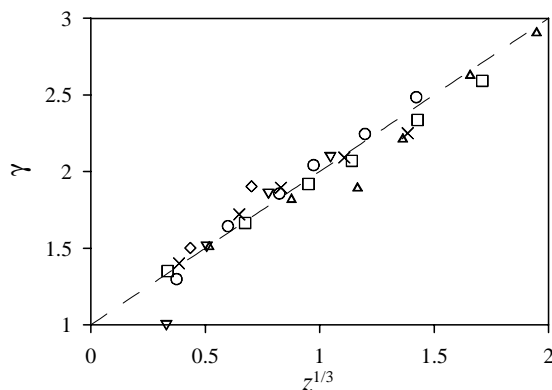


FIGURA 3.24. Valor de l'exponent γ en funció del paràmetre $z^{1/3}$ en el sistema pcell i en diferents nucleacions del sistema pJM.

amb $\gamma(\tau, t)$ augmentant en funció del paràmetre $z(\tau, t)$ (definit a l'equació 3.57) segons la funció de l'equació 3.60. No s'ha trobat cap raonament teòric capaç de recolzar quantitativament aquesta expressió, però s'ha demostrat molt aproximada al comportament dels sistemes de nucleació i creixement analitzats.

Estocasticitat del procés. Avaluació del terme de difusió

El coeficient de difusió B de l'equació 3.46 s'origina per dos motius diferents: En primer lloc, la superfície lliure dels grans amb un cert radi efectiu r no té un valor homogeni. La funció $S_{lliure}(r, \tau, t)$, analitzada a la secció anterior, proporciona el valor mitjà de la superfície lliure del conjunt de grans amb igual radi efectiu, però la superfície lliure concreta de cada gra particular pot ser molt diferent. A la figura 3.25 es mostra l'esquema de dos grans amb igual volum però diferents entorns i , per tant, diferent superfície lliure. Aleshores, la velocitat de creixement dels dos grans divergirà de la velocitat de creixement mitjana del conjunt $A(r, \tau, t)$, provocant un avançament o un retard respecte l'evolució del conjunt. En segon lloc, els grans poden col·lidir amb un nou veí en qualsevol instant. En aquest cas, hi haurà un canvi bruscat en la reducció de la superfície lliure del gra i , per tant, del seu creixement efectiu.

Els dos efectes anteriors, són causa de l'aleatorietat de la distribució de nuclis. En un sistema tridimensional existeixen infinits entorns diferents per als grans, cadascun dels quals comporta un historial de col·lisions diferent. Per als grans que han ocupat el mateix volum en el mateix temps de creixement, la diferència entre els seus entorns provocarà una posterior divergència en la seva evolució. Com ja s'ha dit, a l'equació d'evolució 3.46, la dispersió de la velocitat de creixement dels grans estarà continguda en el coeficient de difusió B .

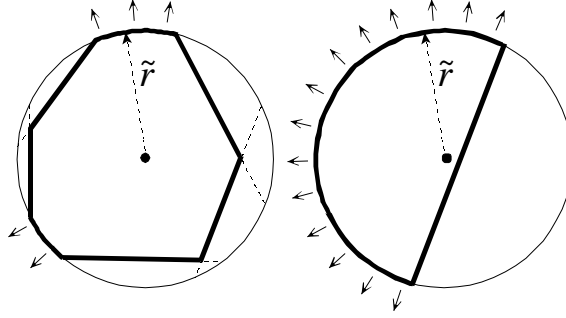


FIGURA 3.25. Esquema qualitatiu de dos grans amb grandària similar però superfície lliure diferent per causa de l'entorn particular de cadascun.

Anàlogament al model PKJMA discret, s'imposarà un coeficient de difusió no dependent del volum de gra, assumint que la quantitat de possibles historials de creixement depen bàsicament de la configuració general del sistema, és a dir, $B = B(\tau, t)$. Les característiques bàsiques d'aquest coeficient $B(\tau, t)$ han de ser les següents:

- Les seves dimensions han de ser les corresponents a un coeficient de difusió, L^2T^{-1} .
- Si $x(t) \rightarrow 0$ aleshores $B(\tau, t) \rightarrow 0$. A l'inici del procés, quan la major part dels grans encara no han col·lisionat, la dispersió de la velocitat de creixement és mínima.
- Si $x(t) \rightarrow 1$ aleshores $B(\tau, t) \rightarrow 0$. Al final del procés la velocitat de creixement de tots els grans tendeix a 0. Per aquesta raó, la dispersió de la velocitat també s'anularà. Òbviament, un cop finalitzat el procés de creixement, la distribució de grandària de gra no pot continuar evolucionant.
- $B(\tau, t) \propto \frac{d\bar{r}(\tau, t)}{dt}$. La velocitat amb què avança la superfície lliure dels grans determinarà la rapidesa amb què aquests col·lisionen amb els nuclis dels seu entorn, augmentant la quantitat de xocs i la dispersió de la velocitat de creixement al voltant del seu valor mitjà $A(r, \tau, t)$.
- $B(\tau, t)$ ha d'estar relacionat amb una longitud característica del sistema. Com en el model discret, la dispersió dependrà de la quantitat de nuclis apareguts en el sistema. Les diferències entre els grans amb entorns més o menys favorables augmentaran parellament a l'augment del volum mitjà dels grans.

A partir de les condicions anteriors es proposa un coeficient de difusió

$$B(\tau, t) = \kappa \langle r \rangle_t x(t) [1 - x(t)] \frac{d\bar{r}(\tau, t)}{dt}, \quad (3.62)$$

on el factor $x(t)[1-x(t)]$ assegura un coeficient nul tant a l'inici com al final del procés, i el radi efectiu mitjà dels grans $\langle r \rangle_t$ s'ha escollit com a la longitud característica necessària per a relacionar el coeficient B amb les dimensions del sistema. El paràmetre κ , similarment al valor d' η dels models discrets, es calcularà numèricament ajustant la dispersió de la distribució de grandària obtinguda pel model en el sistema pcell.

3.2.2 Integració del model. Algoritme de Transport de Flux Corregit (FCT)

La integració del sistema d'equacions 3.46 no té solució analítica, els paràmetres A i B determinen l'evolució de la distribució de grandària i, alhora, depenen de les característiques d'aquesta. A més, el seu valor depèn no tan sols de l'evolució de la distribució de grandària de cada nucleació, sinó també de l'evolució del sistema en general. La integració, doncs, cal fer-se de forma numèrica i simultàniament per a totes les poblacions τ . Les limitacions en la tria d'un algoritme adequat per aquesta integració són les següents: l'esquema ha d'evitar la difusió numèrica i ha de ser estable per a gradients elevats.

La primera condició és necessària si volem aconseguir resultats no dependents de l'algoritme d'integració. La dispersió de la distribució de grans ha de ser a causa, només, de l'efecte dels coeficients A i B i de les condicions inicials proposades per la nucleació.

La segona condició es deu a les característiques del sistema. Idealment, caldria que la nucleació de les diferents poblacions τ fós modelitzada com una distribució delta inicial, és a dir

$$f(r, \tau, t = \tau) = I(\tau) d\tau \delta(r - r_c). \quad (3.63)$$

Recordem que s'havia definit r_c com el radi inicial dels grans. Tanmateix, des del punt de vista de la integració numèrica, no és possible la introducció d'una distribució inicial d'aquest tipus, i cal modelitzar la nucleació com l'aparició d'una gaussiana amb radi mitjà r_c i una desviació estàndard σ_c , on el valor de σ_c s'escollirà per tal que l'amplada de la distribució inicial sigui inferior a la resolució volguda del sistema. Per a resolucions elevades, com les que es buscaran en aquest treball, les gaussianes tendiran a distribucions $\delta(r - r_c)$ amb gradients molt elevats.

Un algoritme que aconsegueix els requisits esmentats és l'anomenat FCT (*Flux Corrected Transport*) desenvolupat per Zalesak [131]. Aquest algoritme aconsegueix la integració d'equacions transport-difusió sense la difusió numèrica excessiva dels esquemes tipus *upwind* (d'ordre baix) i evitant les inestabilitats típiques dels esquemes d'ordre superior. Els algoritmes FCT són especialment útils en presència de gradients importants, causa principal de la inestabilitat dels esquemes d'ordre superior. Per tal de comprovar la fiabilitat de la integració d'equacions transport-difusió mitjançant l'algoritme FCT, s'han integrat els següents dos casos simples.

A la figura 3.26 es mostra l'evolució d'un sistema amb velocitat

$$A(t) = [1 - x(t)] \frac{\tilde{r}^2(t) d\tilde{r}}{\langle r^2 \rangle_t dt} \quad (3.64)$$

i coeficient de difusió $B = 0$. Correspondria a l'evolució d'un sistema pcell sense cap dispersió al voltant del radi mitjà, ja que el coeficient de difusió és nul i la velocitat de creixement no depèn del radi. Aquesta integració és útil per tal d'avaluar l'efecte de la difusió numèrica en l'algoritme FCT. Com s'observa a la figura l'increment qualitatiu d'amplada de la gaussiana durant el procés no és apreciable, quantitativament la diferència entre la desviació estàndard inicial i la corresponent a $x(t) = 0.95$ és inferior a l'1%.

Cal destacar que l'evolució d' $x(t)$ correspon exactament a la proporcionada per l'equació d'Avrami en el cas d'un sistema pcell (ja que la velocitat utilitzada verifica l'equació 3.51). L'interval de discretització espacial s'ha escollit amb un valor de $\Delta_x = \lambda/500$, la gaussiana inicial s'ha generat amb $\sigma_c = 2\Delta_x$ i el nombre total de passos temporals realitzats per l'algoritme FCT durant la integració ha estat de 7120 iteracions. El valor de $\sigma_c = 2\Delta_x$ inicial s'ha escollit considerant-lo com al valor mínim per tal que la difusió numèrica i les inestabilitats al front de la gaussiana no siguin significants.

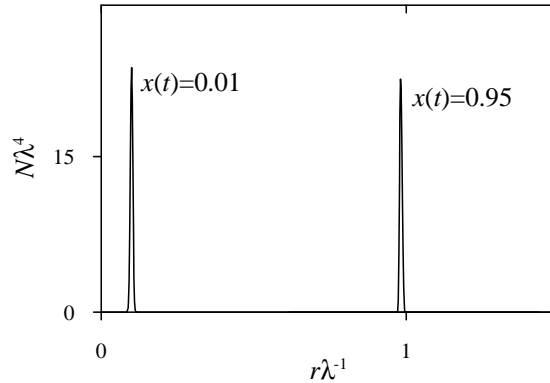


FIGURA 3.26. Evolució d'una gaussiana de $\sigma_c \simeq 4 \times 10^{-3} \lambda$ amb velocitat de creixement homogènia i coeficient de difusió nul. Comprovació de la difusió numèrica generada per l'algoritme FCT.

A la figura 3.27 es mostra la segona integració utilitzada com a prova de fiabilitat. En aquest cas s'ha implementat un coeficient de difusió constant $B = 1.43 \times 10^{-3} \lambda^2 \xi^{-1}$ i una velocitat no dependent d' r

$$A(t) = \frac{[1 - x(t)] \tilde{r}^2(\tau, t) \frac{d\tilde{r}}{dt} - 2B \langle r \rangle_{\tau, t}}{\langle r^2 \rangle_{\tau, t}}. \quad (3.65)$$

En aquest cas, la solució de l'equació 3.46 és analítica i correspon a una gaussiana amb desviació estàndard $\sigma(t) = (2Bt)^{\frac{1}{2}}$, i radi mitjà $\langle r \rangle_t = \int_0^t A(t') dt'$.

A la mateixa gràfica s'ha representat amb símbols (la representació amb una línia seria indistingible del resultat de la integració) la solució analítica, que s'ajusta acuradament al resultat de la integració numèrica. Aquest segon sistema permet comprovar la fiabilitat de l'algoritme FCT en presència tant de transport com difusió. El nombre de passos temporals realitzats en la integració és de 7120, i es pot tornar a remarcar que l'evolució de la cinètica continua ajustant-se a la predicció del model KJMA, ja que els coeficients A i B continuen validant l'equació 3.51.

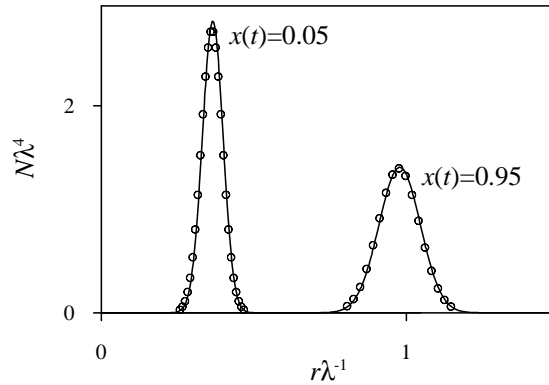


FIGURA 3.27. Evolució d'una gaussiana de $\sigma_c \simeq 4 \times 10^{-3} \lambda$ inicial amb velocitat de creixement homogènia i coeficient de difusió constant. Comprovació de la validesa de la integració generada per l'algoritme FCT.

Com a conseqüència del que s'ha exposat en aquesta subsecció, les propietats de l'algoritme FCT s'han considerat adequades a les necessitats i limitacions de la integració numèrica del sistema d'equacions 3.46. Seguidament es presentaran els resultats obtinguts amb la inclusió dels coeficients A i B proposats als apartats anteriors.

3.2.3 Resultats

En primer lloc es reproduiran els resultats més significatius obtinguts en els models discrets. A les figures 3.28 i 3.29 es compara la microestructura obtinguda mitjançant el sistema d'equacions 3.46 amb l'obtinguda en les simulacions corresponents. Les dues figures corresponen respectivament als sistemes pcell i pJM.

En tots els casos que es consideraran en aquesta secció, similarment a les integracions de comprovació anteriors, les equacions d'evolució s'han inte-

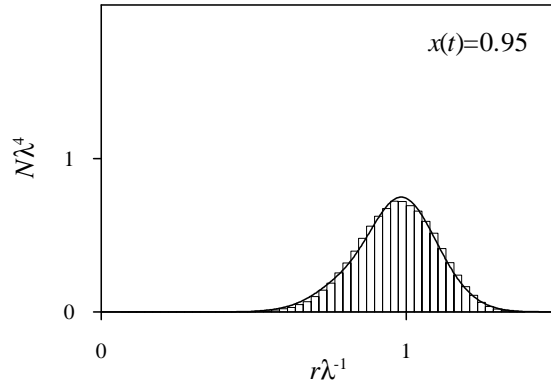


FIGURA 3.28. Comparació entre la microestructura final del sistema pcell calculada pel model PKJMA-FP i l'obtinguda en una simulació.

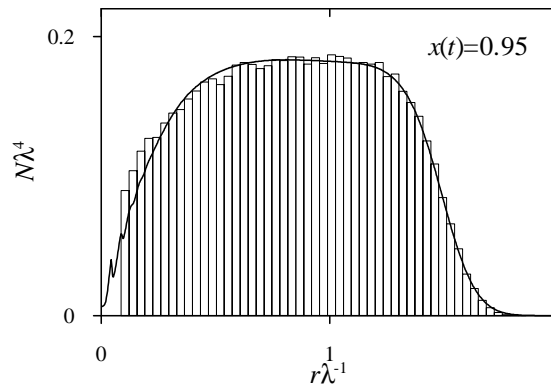


FIGURA 3.29. Comparació entre la microestructura final del sistema pJM calculada pel model PKJMA-FP i l'obtinguda en una simulació.

grat en una malla amb un interval espacial de $\Delta_x = \lambda/500$, i la nucleació inicial s'ha generat com una gaussiana amb $\sigma_c = 2\Delta_x$. Això implica que, just a l'instant de nucleació, el 98.8% dels grans nucleats simultàniament es troben dins un interval de valor $10\Delta_x = 2 \times 10^{-2}\lambda$. Com s'ha esmentat, el valor d'aquest interval ens indica la resolució dels resultats de la integració, per sota d'aquesta resolució, pels grans nucleats simultàniament s'observarien radis efectius diferents ja des de l'instant inicial.

El valor del paràmetre κ del coeficient de difusió, s'ha obtingut a partir de la distribució final en el sistema pcell. Com en els models discrets, s'ha ajustat la dispersió generada pel model amb l'obtinguda en la simulació. El valor obtingut ha estat de $\kappa = 6 \times 10^{-3}$ amb una tolerància de $\pm 1 \times 10^{-4}$. En aquest punt, cal dir que el valor no serà independent de les condicions esco-

llides per a la generació de la nucleació. La tria d'una dispersió més o menys gran per a la gaussiana de nucleació modificaria el valor de κ obtingut a l'ajust. Així, doncs, és important remarcar que el valor de κ no correspon a un valor intrínsec dels sistemes de nucleació i creixement, i caldrà ajustar el seu valor segons les característiques de l'algoritme d'integració que s'usi en cada cas.

El model PKJMA-FP, és l'extensió contínua del models discrets PKJMA. La seva construcció s'ha efectuat substituint la difusió numèrica implícita en l'integració dels models discrets pel terme 3.62, superant d'aquesta manera les limitacions que imposava l'ús d'escales discretes. Les expressions dels coeficients A i B , però, corresponen a una aproximació al comportament de la velocitat i de la dispersió, igual que ho eren la probabilitat de transició $P_{j,l,k}$ i l'interval η en els models discrets. Les prediccions del model PKJMA-FP, doncs, no són més vàlides que les dels models discrets, millorant només en el seu rang d'aplicabilitat. En cap cas, l'equació 3.46 proporciona l'evolució exacta de les distribucions de grandària de gra en un sistema amb cinètica KJMA; evolució que s'ha deduït analíticament en el cas, físicament poc significant, d'un sistema unidimensional, però que resta no resolta per a sistemes de nucleació i creixement en 2 i 3 dimensions.

La millora aportada pel model PKJMA-FP, rau en la possibilitat de predir l'evolució microestructural en transformacions amb protocols de creixement dependents tant de t com de r . Òbviament, l'aplicació està restringida a processos que segueixin la cinètica KJMA. Com a exemple de la seva aplicabilitat s'ha realitzat la integració del model PKJMA-FP en un sistema amb creixement controlat per difusió, amb nucleació i coeficient de difusió dependents de t a través d'una temperatura variable.

La dependència de la nucleació amb la temperatura s'ha modelat a partir de l'equació 1.6, mentre que pel coeficient de difusió s'ha utilitzat una dependència del tipus

$$D = \frac{D_0 T_r}{\eta_r(T_r)}. \quad (3.66)$$

Anàlogament als sistemes amb nucleació i creixement dependents de la temperatura de la secció 3.1.5, la variació de la temperatura s'ha escollit linial, amb una certa velocitat d'escalfament R . També s'han escollit els mateixos valors per l'interval de temperatures $\Delta T_r^{i,f}$ i els paràmetres que determinen $I(T_r)$ i $\eta_r(T_r)$. Per tal que els processos de nucleació i creixement tinguin un solapament important i valors ajustats a les limitacions de les simulacions, s'han normalitzat els valors d' I_0 i D_0 adequadament. A la figura 3.30 es presenta el comportament considerat per la nucleació i el coeficient de difusió en l'interval de temperatures escollit.

A la figura 3.31 es pot observar la microestructura generada en un sistema amb $R = 0.01 \frac{\Delta T_r^{i,f}}{\Delta t}$. Partint de T^i . En aquest procés la nucleació és important a l'inici de l'escalfament, reduint-se als estadis finals i potenciant encara més l'efecte homogeneïtzador del creixement controlat per difusió.

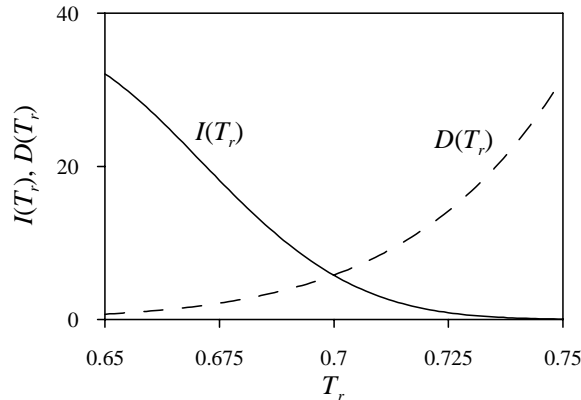


FIGURA 3.30. Comportament de I i D en funció de T_r per a les simulacions d'un procés amb escalfament continu.

D'altra banda, a la figura 3.32, es presenten els resultats obtinguts en un procés amb $R = -0.01 \frac{\Delta T_r^{i,f}}{\Delta t}$ partint de T^f . Aquest sistema correspondria a un refredament amb velocitat constant, on la nucleació s'incrementa a mida que la difusió disminueix, contrarrestant, d'aquesta manera, l'efecte homogeneïtzador de la grandària provocat pel creixement parabòlic. Aquest darrer procés és difícil d'obtenir controladament en un sistema real, però s'ha considerat útil alhora de validar el model PKJMA-FP.

En ambdós casos es pot observar que el model reproduceix amb bona aproximació el resultat de les simulacions. Cal recordar que en processos d'aquest tipus, on la velocitat de creixement és dependent tant del temps com del radi de gra, els models discrets no són aplicables. L'extensió contínua, en canvi, és aplicable a qualsevol reacció que segueixi una cinètica KJMA, aconseguint una molt bona aproximació en el càlcul de l'evolució de la distribució de grandària de gra.

Cal remarcar que, en un sistema real, abans de l'assoliment d'un estat estacionari amb creixement parabòlic, els grans passarien per un transitori degut al progressiu apilament de concentració a la frontera dels grans. En el cas d'una variació de la temperatura, això es veuria afectat addicionalment per la variació de les concentracions d'equilibri entre les dues fases. Tots els efectes provocats pel comportament de la temperatura addicionals a la variació del coeficient de difusió $D(T)$ i la nucleació $I(T)$, així com el *soft impingement* associat a les transformacions controlades per difusió, no s'han considerat. L'objectiu no és simular cap transformació concreta., sinó validar el model PKJMA-FP en el cas d'un creixement dependent tant del temps com del radi de gra.

És interessant notar que alguns dels efectes no considerats esmentats, per exemple el *soft impingement*, són de difícil inclusió en les simulacions de nucleació i creixement (es tornarà a aquest punt a la secció 4.2). Contràri-

ament, mentre es disposi d'una model d'evolució cinètica, com l'obtingut en el tractament del *soft impingement* esmentat a la secció 1.3, sembla plausible l'aplicació del model PKJMA-FP per tal de predir l'evolució microestructural. En aquest treball els models PKJMA s'han comparat exclusivament amb simulacions senzilles de reaccions de nucleació i creixement, les cinètiques perfectament definides d'aquests sistemes han permès el desenvolupament dels models. Resta per a treballs futurs l'aplicació dels models en l'estudi i predicció microestructural de processos reals. En aquests sistemes, l'aportació dels models presentats combinada amb l'elaboració de models d'evolució cinètica, pot ésser de gran utilitat en la comprensió dels mecanismes de transformació i en el disseny de processos de producció de nous materials.

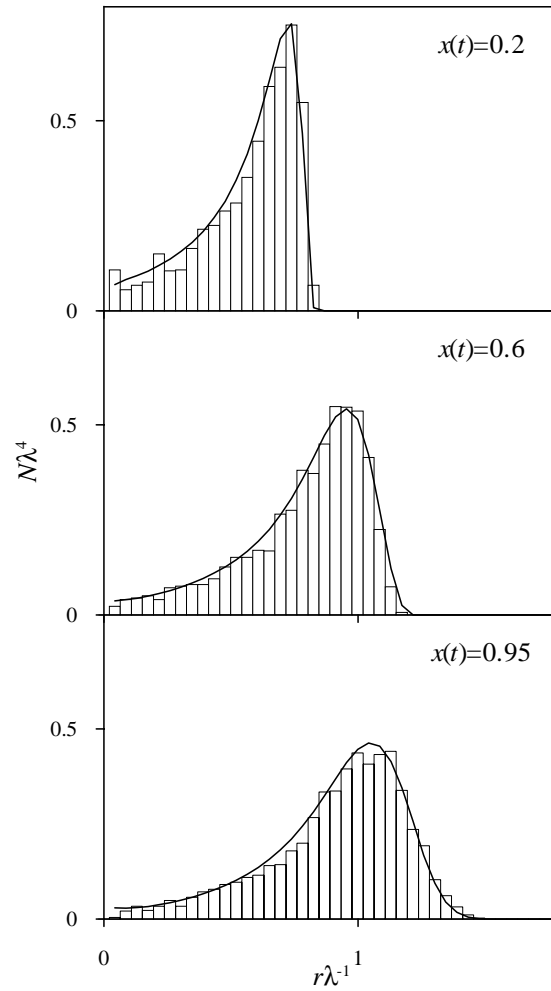


FIGURA 3.31. Sistema amb escalfament constant i creixement controlat per difusió. Comparació entre la microestructura calculada pel model PKJMA-FP i l'obtinguda en una simulació.

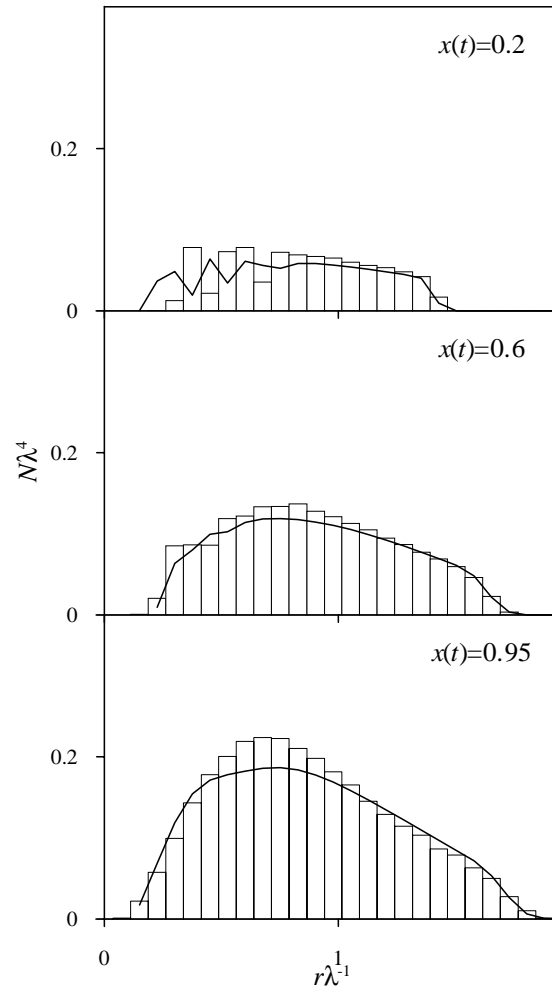


FIGURA 3.32. Sistema amb refredament constant i creixement controlat per difusió. Comparació entre la microestructura calculada pel model PKJMA-FP i l'obtinguda en una simulació.

4

Processos amb nucleació no aleatòria

En l'anàlisi de transformacions primàries es topa sovint amb sistemes amb nucleació no aleatòria o creixement no isotròpic, on no es pot aplicar el model KJMA. A la secció 1.2 s'han detallat les limitacions de l'equació d'Avrami i les diferents extensions que s'han realitzat per tal d'abordar-les. Actualment, nucleacions afectades per la proximitat de fase no transformada es consideren probables en moltes transformacions, en particular en transformacions controlades per la difusió d'alguna de les espècies presents a la matriu no transformada. El creixement dels grans produeix una alteració composicional de la fase no transformada, que serà més important com més gran sigui la proximitat amb la fase emergent. L'estudi teòric de sistemes amb nucleació no aleatòria és doncs un objecte de considerable interès.

En general, l'augment o la disminució de la probabilitat de nucleació en una determinada zona, s'interpreta a partir de l'avançament o el retard de la cinètica del sistema, però no existeixen estudis teòrics que permetin una avaluació quantitativa de l'efecte de la nucleació no aleatòria. Tanmateix, la nucleació no aleatòria s'empra sovint alhora de justificar desviacions respecte la cinètica KJMA [81] [60] [132]; recentment, per exemple, la disminució dels exponents d'Avrami mesurats en la nanocristal·lització de vidres metàl·lics s'ha interpretat en aquest sentit [133] [134] [135]. La falta de fonament teòric, conjuntament amb el fet que les dades calorimètriques poden ajustar-se a partir de la modificació tant de la velocitat de creixement com de la freqüència de nucleació, dificulta la interpretació correcta de la cinètica d'aquestes transformacions. En aquest sentit, recentment, s'han suggerit correccions, mitjançant l'introducció de paràmetres ajustats empíricament a l'equació KJMA, per tal de tenir en compte l'efecte de la nucleació no aleatòria [136] [137], i s'han proposat aproximacions teòriques per al càlcul de l'evolució de la fracció transformada [80].

L'objectiu d'aquest capítol és estudiar en profunditat els efectes de la nucleació no aleatòria en les cinètiques de nucleació i creixement. A la primera part d'aquest capítol es presentaran els resultats de simulacions cinètiques de sistemes amb nucleació no aleatòria. Aquest estudi permetrà descriure l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre la cinètica i sobre la microestructura, i discutir la validesa dels diferents models i interpretacions de dades experimentals que s'han proposat recentment. A la segona part, es presentaran els resultats obtinguts en la simulació d'un sistema aproximat a

una cristal·lització primària real. En aquest sistema, tant la probabilitat de nucleació com la velocitat de creixement es veuran afectades per la variació de concentració en la matriu no transformada, i s'estudiarà la contribució de cada efecte en la desviació de la cinètica global. Per últim, es presentarà un model teòric que permet la predicció de la cinètica en el cas dels sistemes més simples de nucleació no aleatòria. Aquest model separa l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre la quantitat de nuclis apareguts en el sistema i sobre el seu creixement, avaluant l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre l'evolució de la fracció transformada. Tot i les limitacions de la seva aplicabilitat, obre les portes a successives aproximacions en l'estudi teòric d'aquests sistemes.

4.1 Sistemes simples amb nucleació no aleatòria

4.1.1 Característiques de les simulacions

Els sistemes que es simularan en aquesta secció tenen velocitat de creixement constant $G(X, t) = G_0$ o inversament proporcional al radi $G(X, t) = \frac{D}{r}$, i una freqüència de nucleació constant I_0 . Per a cadascun es definirà un paràmetre δ , que defineix la distància al voltant dels grans dins la qual la nucleació es veu alterada. Dins aquesta zona la freqüència de nucleació es modificarà segons un paràmetre α , que indica l'augment o la disminució de la nucleació degut a la proximitat de fase transformada. El valor de la freqüència de nucleació dins aquesta zona serà doncs αI_0 .

Aquests sistemes no pretenen ésser quantitativament equivalents a cap sistema real, on la nucleació es veuria afectada de forma gradual en funció de la distància a la fase no transformada i de l'estat general de la matriu, i on la variació en l'estabilitat de la matriu afectaria també al creixement dels grans. Aquesta simplificació, però, permet estudiar de forma aïllada, detallada i senzilla la contribució dels diferents paràmetres que determinen la probabilitat de nucleació no aleatòria en l'evolució global d'un sistema amb característiques ben controlades. A la figura 4.1 hi ha un esquema del sistema simulat; la zona fosca, $x(t)$, és la fracció de volum transformat, mentre que $x_B(t)$ (la B ve de l'anglès *boundary volume fraction*) és la fracció de volum corresponent a la zona on la nucleació es veu modificada.

Els aspectes bàsics de les simulacions són els mateixos que ja s'han esboçat a la secció 2.1. Ara, durant el procés de nucleació, es buscarà la presència de fase transformada a una distància menor que δ a l'entorn de cada punt, si la resposta és afirmativa l'aparició del nou gra es farà amb probabilitat α .

Com en el capítol anterior, els resultats es presentaran adimensionalitzats. En aquest cas, però, s'utilitzarà per a totes les simulacions una longitud i un temps característics corresponents als definits a la secció 2.2 per al sistema pJM (en el cas de creixement constant) i per al sistema

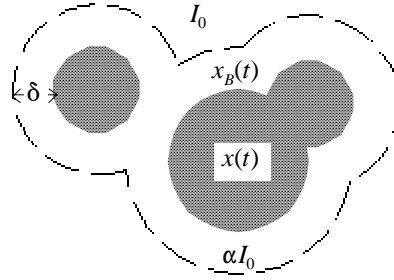


FIGURA 4.1. Esquema d'un sistema amb nucleació no aleatòria.

amb nucleació constant (en el cas de creixement parabòlic). Aquests sistemes són equivalents als respectius processos amb $\delta = 0$. Contràriament a les altres seccions, on s'estudiava cada sistema per separat, ara es compararà l'evolució cinètica i microestructural de sistemes amb densitat de nuclis final i evolució de la fracció transformada diferents. Serà necessari, doncs, utilitzar un valor comú per les escales de longitud i de temps en la representació dels resultats.

4.1.2 Sistemes amb creixement constant: Desviacions de la cinètica KJMA

En primer lloc es presenten els resultats obtinguts en relació a la cinètica dels sistemes amb creixement constant. Les simulacions s'han realitzat per a $\alpha = 0, 0.5$ i 1.5 , i per a cada cas la distància δ s'ha escollit amb valors $0, 0.25\lambda, 0.5\lambda, 0.75\lambda, \lambda, 1.5\lambda$ i 2λ . Cal recordar que λ correspon al radi efectiu del volum mitjà dels grans en el sistema pJM i que, per tant, als sistemes on $\delta > \lambda$, la zona $x_B(t)$ on la nucleació es modifica s'estén ràpidament a la totalitat de la matriu no transformada. Aquests casos, doncs, representen valors extrems de δ .

Conjuntament als processos amb δ constant, també es presenten els resultats obtinguts amb una distància d'inhibició de la nucleació proporcional al radi de cada gra. Aquests sistemes són d'especial interès, ja que la nucleació no aleatòria és atribuïda, en general, al canvi composicional de la matriu produït per l'expulsió o absorció d'algun element per part dels precipitats. En una primera aproximació, es pot considerar que la zona afectada pel canvi composicional a l'entorn de cada gra, correspon al volum necessari per contenir l'excés (o el defecte) de concentració equivalents a l'expulsió (o absorció) d'un cert element durant el creixement de cada gra. Aquest balanç de massa pot escriure's

$$\frac{4\pi}{3}r^3(c_m - c_0) = \frac{4\pi}{3}(r + \delta)^3 - r^3(c_1 - c_m) \quad (4.1)$$

on r és el radi del gra i c_m , c_0 i c_1 són respectivament la concentració de la matriu, de les partícules de precipitat i de la zona d'inhibició de la nucleació.

L'única solució real per a δ de l'equació anterior és

$$\delta = \left[\left(\frac{c_m - c_0}{c_1 - c_m} + 1 \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] r = Kr \quad (4.2)$$

on segons els valors de les concentracions, la constant de proporcionalitat K serà major o menor. Encara que fixar uns valors de c_m , c_0 i c_1 constants és inadequat i no respecta el balanç de massa total en el sistema, l'equació anterior implica que una primera aproximació als sistemes reals és imposar $\delta \propto r$. En aquest treball es presentaran els resultats per a sistemes amb $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$, tenint present que, un valor de la constant K igual a 1 representa un excés de concentració necessari per a estabilitzar la matriu 7 vegades inferior a la variació de concentració entre la fase metaestable i els precipitats.

Creixement constant i nucleació reduïda a la vora dels grans: $\alpha = 0.5$

A la figura 4.2 es presenta l'evolució de les fraccions transformades pel cas $\alpha = 0.5$ i els diferents valors de δ especificats anteriorment. Les característiques d'aquests sistemes, correspondrien a processos on la nucleació fos parcialment inhibida degut a la modificació de les condicions de la matriu en les proximitats de la fase transformada. A la gràfica, l'evolució més ràpida correspon al sistema amb $\delta = 0$, mentre que els sistemes amb $\delta = 0.25\lambda$, 0.5λ i $0.5r$ són visualment pràcticament indistingibles del primer. A partir de $\delta = 0.75\lambda$ el retard de la cinètica comença a apreciar-se, arribant a un efecte màxim en el cas $\delta = 2\lambda$. El sistema amb $\delta = r$ presenta una evolució tan sols una mica més lenta que el cas $\delta = 0.75\lambda$ i a la gràfica gairebé no es distingeix d'aquesta.

Tal com mostren aquests resultats, la nucleació de menys grans en el sistema provoca òbviament un retard en la transformació. Els grans que no apareixen, però, són els que nuclearien més a prop d'altres grans i, per tant, els que col·lisionarien més ràpidament i aportarien menys quantitat de fracció transformada al total. Per contra, són els que més impediment causarien al creixement dels grans ja existents i, per tant, la seva desaparició provoca un creixement més ràpid dels grans ja nucleats. Tot això redueix l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre la cinètica de la transformació, i provoca que el retard de la transformació no sigui important fins a valors de δ elevats en relació amb les longituds característiques del sistema. A la figura 4.3 s'ha representat la diferència de fracció transformada $\Delta x(t)$ entre les simulacions amb diferents valors de δ i el cas $\delta = 0$. La diferència més important s'obté pel sistema $\delta = 2\lambda$ i té un valor de $\Delta x_{\max} = 0.13$. Per sistemes amb $\delta < \lambda$ i $\delta \propto r$ la variació d' $x(t)$ no supera mai un valor

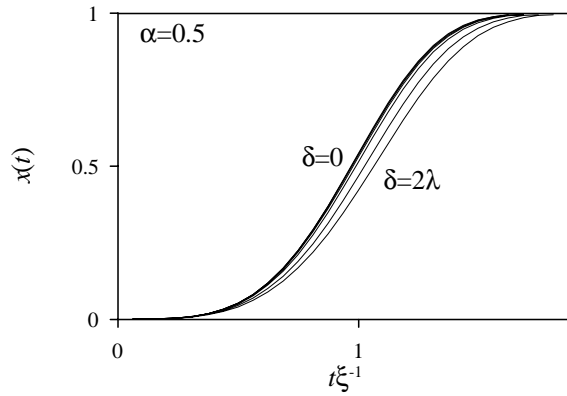


FIGURA 4.2. Evolució de la fracció transformada per a sistemes amb nucleació reduïda a la vora de gra.

de 0.03. El valor de $\Delta x(t)$ pels sistemes amb $\delta = 0.25\lambda$ i $\delta = 0.5r$ és massa baix per a que les corbes corresponents siguin apreciables.

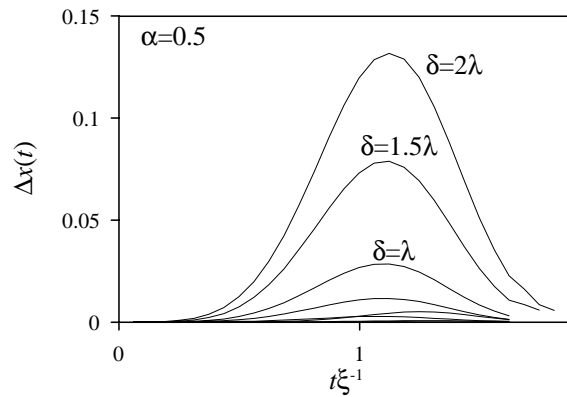


FIGURA 4.3. Variació de la fracció transformada per causa de la nucleació no aleatòria en els sistemes amb $\alpha = 0.5$.

Als sistemes amb δ proporcional a r , a més del que ja s'ha dit, la fracció $x_B(t)$ mai és important al principi de la transformació. Això causa un efecte de la nucleació no aleatòria inferior als casos amb δ constant on, des de l'inici, la nucleació es veu modificada en un volum important. En els casos amb $\delta > \lambda$, per exemple, la fracció $x_B(t)$ ocupa gairebé tot el volum a partir de les nucleacions inicials. A la figura 4.4 es pot observar el comportament de $x_B(t) + x(t)$, que correspon a la suma de la fracció *boundary* i la fracció transformada. Amb línies discontinües es representa l'evolució corresponent als sistemes amb δ constant, mentre la línia contínua correspon al procés

amb $\delta = r$. S'observa la diferència de comportament entre els dos casos: el sistema proporcional a r comença amb valors situats entre els casos $\delta = 0.25\lambda$ i $\delta = 0.5\lambda$, mentre que als estadis finals de la transformació supera el sistema $\delta = 0.75\lambda$ i s'acosta al cas amb $\delta = \lambda$.

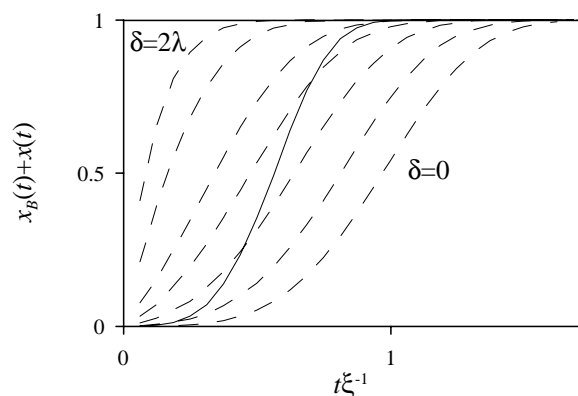


FIGURA 4.4. Evolució de la zona d'inhibició de la nucleació en els diferents sistemes.

Anteriorment ja s'ha indicat que la cinètica d'aquests processos no correspon al model KJMA, tanmateix, per tal de comparar els resultats de les simulacions amb les dades experimentals que s'obtidrien per calorimetria en sistemes reals, s'han construït els diagrames d'Avrami corresponents a cada sistema. A la figura 4.5 es mostren els corresponents als sistemes $\delta = 0$ i $\delta = 2\lambda$, per tots els altres sistemes s'obtenen rectes situades entre aquests dos casos. En tots els casos, fins i tot amb $\delta = 2\lambda$, s'obté un comportament lineal que justifica el càlcul de l'exponent d'Avrami n i de la constant k , als quals en el sistema pJM els correspondria un valor de $n_0 = 4$ i $k_0 = IG^3\pi/3$.

A la gràfica de la figura 4.6, amb cercles negres, es mostren els valors de n en funció de δ corresponents a un ajust lineal dels diagrames d'Avrami. S'observa que l'exponent d'Avrami disminueix en el cas més extrem fins a un valor de $n = 3.88$, que suposa una variació de menys d'un 3% del valor $n_0 = 4$. Per als sistemes amb $\delta \propto r$, que no s'han representat a la gràfica, l'ajust proporciona uns valors de $n = 3.99$ en ambdós casos. A la mateixa figura, s'aprecia que la constant k presenta una variació molt poc significativa i oscil·la al voltant del seu valor nominal, mai superant una variació del 3.5% respecte k_0 .

A l'ajust lineal del diagrama d'Avrami, el doble logaritme realitzat sobre els valors de la fracció transformada, provoca que els instant inicials de la transformació tinguin un pes més important que la resta de punts. Petites desviacions en aquests punts, on la fracció transformada és pràcticament

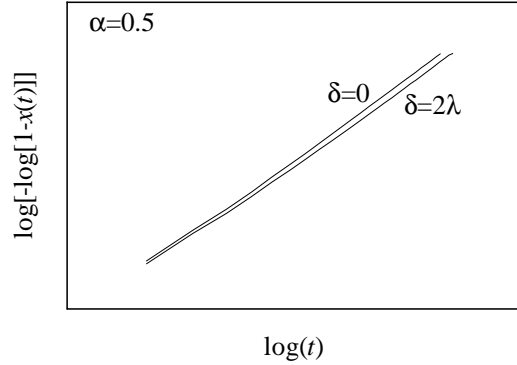


FIGURA 4.5. Diagrama d'Avrami dels sistemes amb nucleació reduïda a la vora de gra.

nula, poden variar els resultats de l'ajust desproporcionadament, la qual cosa explica el comportament oscil·lant obtingut pel valor de k . Per tal d'evitar aquest efecte, una anàlisi similar pot dur-se a terme a partir de l'ajust directe dels resultats a una corba

$$x(t) = 1 - \exp[-k(t - t_0)^n], \quad (4.3)$$

on n , k i t_0 seran els paràmetres d'ajust.

A més, aquest nou ajust permet la introducció d'un nou paràmetre t_0 , que permet aproximar les condicions de l'anàlisi de dades a les que s'empren quan s'analitzen dades experimentals reals. En efecte, en sistemes reals existeix sempre una certa incertesa en l'estimació de l'instant concret en què s'inicia la transformació, deguda a les limitacions dels equips experimentals. Per exemple, en el cas de transformacions isoterms monitoritzades mitjançant mesures calorimètriques, la mostra s'escalfa a la màxima velocitat possible fins arribar a la temperatura de palier i, per tant, sempre cal considerar un cert període de temps, posterior a aquest escalfament, per poder assegurar la homogeneïtat de la temperatura de la mostra [44].

A la figura 4.6, amb cercles buits, es mostren els valors d' n i k ajustats pels diferents valors de δ ; també cal notar que el valor de t_0 es manté en tots els casos per sota de 0.005ξ . El comportament de n és el mateix que l'obtingut a l'ajust linial, però amb uns valors sempre lleugerament per damunt. Ara, el valor que s'obté per al sistema amb més desviació de la cinètica és $n = 3.91$. Per altra banda, el comportament del paràmetre k és molt més coherent, decreixent en augmentar δ degut a la disminució del valor de la freqüència de nucleació real. En el cas més extrem s'arriba a una disminució de l'11% respecte al valor del sistema $\delta = 0$. Els mateixos ajustos en els sistemes amb $\delta \propto r$ proporcionen un exponent de $n = 4.01$ per als casos $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$, que suposa una variació del valor de l'exponent d'Avrami inferior al 0.3%. La constant k varia en el cas $\delta = 0.5r$ fins a

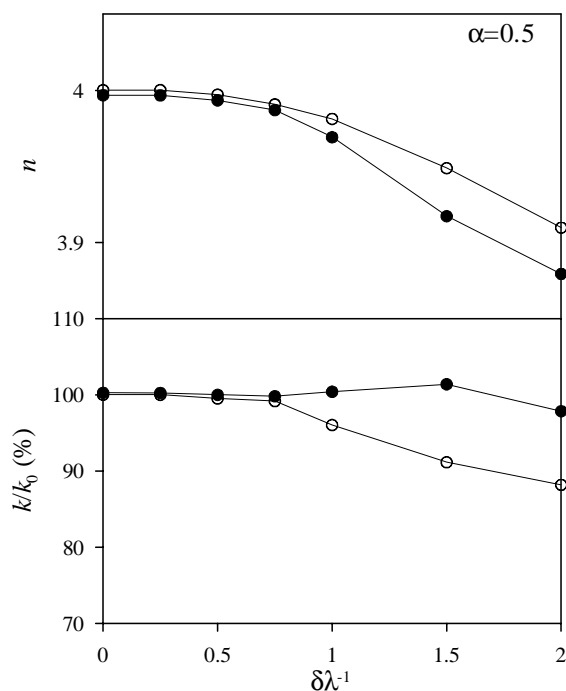


FIGURA 4.6. Ajustos de l'exponent d'Avrami n i la constant k per als sistemes amb nucleació reduïda a la vora de gra.

arribar a un 96.4% del valor de referència k_0 , en el cas $\delta = r$ disminueix fins a un 96.2%.

Creixement constant i nucleació totalment inhibida a la vora dels grans:
 $\alpha = 0$

Aquí es presenten els resultats obtinguts en sistemes on la nucleació és totalment inhibida per la proximitat dels grans i, per tant, seran sistemes que es veuran afectats més dràsticament. El procés s'ha simulat per als mateixos valors de δ que anteriorment, i els resultats corresponents a l'evolució d' $x(t)$ es mostren a la figura 4.7. Per a $\delta = 0.25\lambda$, la corba de la fracció transformada en funció del temps no es distingeix visualment del cas $\delta = 0$. Per a $\delta = 0.5\lambda$ comença a distingir-se un retard de la transformació, que es va fent més evident a mida que augmenta el valor de δ . Els sistemes amb $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$ presenten un comportament molt pròxim al sistema $\delta = 0.75\lambda$, avançant-se respecte aquest a l'inici i atrapant-lo o fins i tot retardant-se lleugerament al final de la transformació. Els sistemes amb $\delta = \lambda$, 1.5λ i 2λ es retarden de forma clarament visible a la gràfica. La desviació de la cinètica és òbviament més important que en el cas $\alpha = 0.5$, tot i així és relativament petita fins i tot per a $\delta = \lambda$, que equival a una

zona d'exclusió de la nucleació al voltant dels grans del mateix ordre que el radi efectiu mitjà en el sistema de referència $\delta = 0$.

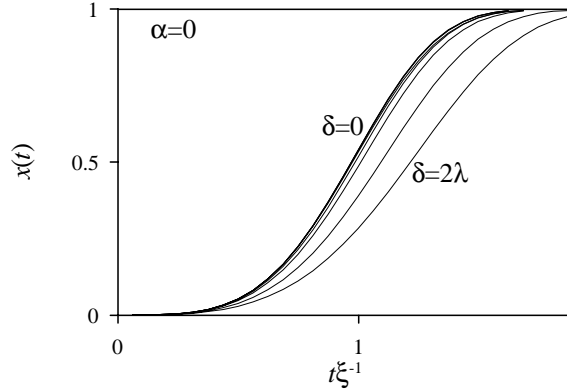


FIGURA 4.7. Evolució de la fracció transformada per a sistemes amb nucleació nul·la a la vora de gra.

A la figura 4.8 es mostra la variació de la fracció transformada per causa de la nucleació no aleatòria. En el cas més extrem de $\delta = 2\lambda$ s'obté $\Delta x_{\max} = 0.32$, que suposa una diferència de gairebé un 40% respecte la fracció transformada del sistema pJM en el mateix instant. Per sistemes amb $\delta < \lambda$ i $\delta \propto r$ la variació no és mai superior a 0.06. Com anteriorment, els sistemes amb desviacions més minses ($\delta = 0.25\lambda$ i $\delta = 0.5r$) tampoc són apreciables a la gràfica.

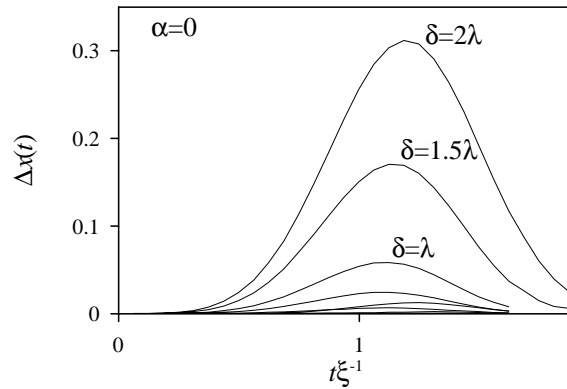


FIGURA 4.8. Variació de la fracció transformada per causa de la nucleació no aleatòria en els sistemes amb $\alpha = 0$.

A la figura 4.9 es mostren els diagrames d'Avrami pels sistemes $\alpha = 0$. Semblantment al cas anterior, s'observa un comportament linial dels dife-

rents sistemes que, aleshores, poden descriure's a partir d'una equació tipus KJMA. En aquest cas, els valors de n , ajustats i representats a la gràfica de la figura 4.10 per als sistemes amb valors de δ constants, disminueixen, quan $\delta = 2\lambda$, fins a uns valors de $n = 3.70$ a l'ajust linial i $n = 3.80$ a l'ajust directe a la funció de l'equació 4.3. Aquests valors representen respectivament una desviació de menys d'un 5% i un 7.5% respecte $n_0 = 4$. Per als sistemes amb $\delta \propto r$ els valors obtinguts són de $n = 4.10$ tant per a $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$ en el cas de l'ajust a l'equació 4.3, i $n = 3.99$ per l'ajust linial.

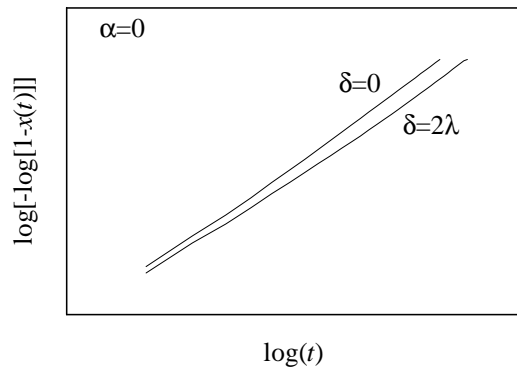


FIGURA 4.9. Diagrama d'Avrami dels sistemes amb nucleació nul·la a la vora de gra.

La constant k també presenta una disminució major a la del cas $\alpha = 0.5$. Per a l'ajust linial s'obté de nou un comportament oscil·lant, però mai superant una desviació màxima d'un 5.2% respecte el valor de referència. Per l'ajust a la funció de l'equació 4.3 s'obté una disminució gradual del valor de k , mostrant en el cas més extrem una diferència d'un 28.2% respecte el seu valor nominal. Per les simulacions amb $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$, s'obtenen unes disminucions del valor de k del 26.8% i 27.2% respectivament. Respecte al paràmetre d'ajust t_0 el seu valor és sempre inferior a 0.015ξ en tots els casos.

En treballs recents [81] [80], s'han justificat variacions temporals de l'exponent d'Avrami suposant un comportament no aleatori de la nucleació. Contràriament a aquesta suposició, en aquest treball, els ajustos realitzats en tots els sistemes mostren que la cinètica d'aquests sistemes és difícilment distingible de la cinètica KJMA, fins i tot en el cas d'una zona d'inhibició de la nucleació realment gran. És important remarcar que les desviacions de l'exponent d'Avrami observades passarien fàcilment desapercibudes en l'anàlisi de dades experimentals reals a causa dels errors instrumentals i/o estadístics. Conseqüentment, això suggereix que les importants desviacions de la cinètica d'Avrami que es troben en moltes referències, difícilment

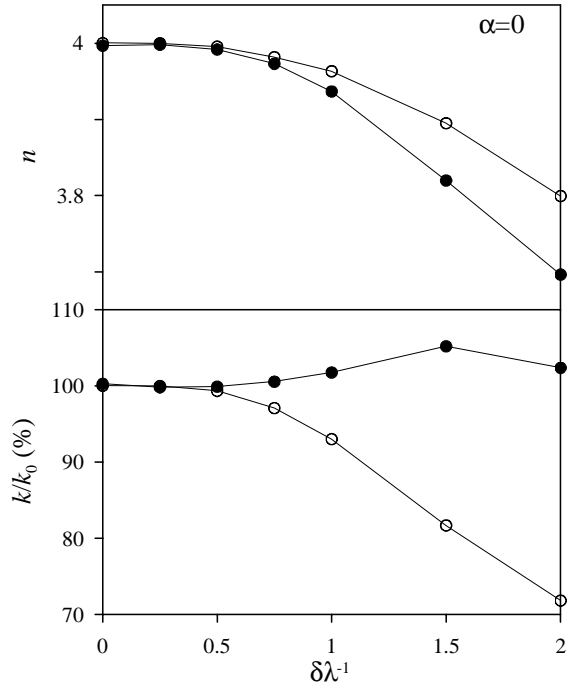


FIGURA 4.10. Ajustos de l'exponent d'Avrami n i la constant k per als sistemes amb nucleació nul·la a la vora de gra.

poden justificar-se a partir de la nucleació no aleatòria. Aquest estudi es corroborarà amb els resultats de les seccions 4.1.4 i 4.2, on s'analitzarà l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre sistemes amb creixement controlat per difusió. Com es tornarà a remarcar, el reduït efecte de la nucleació no aleatòria sobre la cinètica global de la transformació, coincideix amb altres treballs [86] [125] [32], on s'associa al decreixement temporal de la nucleació un efecte de segon ordre sobre la cinètica del sistema, i on l'aparició d'exponents d'Avrami variables s'atribueix a la disminució de la velocitat de creixement durant la transformació per efecte de l'anomenat *soft impingement*.

Creixement constant i nucleació afavorida a la vora dels grans: $\alpha = 1.5$

Com a últim cas en sistemes amb creixement constant, s'analitzarà una reacció on la nucleació no és inhibida sinó afavorida a la zona pròxima als grans. Concretament, la freqüència de nucleació dins la regió $x_B(t) - x(t)$ augmenta un 50% respecte al valor I_0 corresponent a la matriu, és a dir, s'escull $\alpha = 1.5$. Comportaments similars es poden relacionar amb sistemes físics on la nucleació sigui afavorida en la proximitat de grans en creixement per l'augment de temperatura, degut a la calor alliberada per

la transformació, o per canvis estructurals deguts a la proximitat d'una frontera de gra. La tendència en aquest cas serà, òbviament, la contrària als dos casos anteriors, la quantitat de nuclis totals serà superior i la fracció transformada s'avançarà respecte a la corresponent al sistema pJM. Igual que abans, però, aquest efecte es veurà en gran part compensat per causa de què els grans que apareixen de més, són els que es troben més a prop de grans en creixement i, per tant, la seva contribució a la cinètica global és més reduïda que la corresponent a un gra nascut en un punt a l'atzar. Alhora, el creixement dels grans ja nucleats és més obstruït que si la nucleació fos aleatòria, ja que apareixen més quantitat de nuclis nous en el seu entorn immediat.

Anàlogament als valors d' α estudiats anteriorment, a les gràfiques de les figures 4.11 i 4.12 s'ha representat l'evolució d' $x(t)$ i els corresponents diagrames d'Avrami pels diferents valors de δ . Les desviacions respecte la cinètica d'Avrami, aquest cop, són encara més reduïdes que en els altres dos casos. L'avenç de la transformació gairebé no és visualment apreciable fins a un valor de $\delta = \lambda$. Per als sistemes amb $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$ no s'aprecia cap variació en l'evolució de la fracció transformada, quedant en tots dos casos per sota de la variació obtinguda per a $\delta = 0.75\lambda$. També es pot observar que es manté el comportament linial de les representacions d'Avrami, la qual cosa justifica l'ajust de les dades a una funció com la de l'equació 4.3.

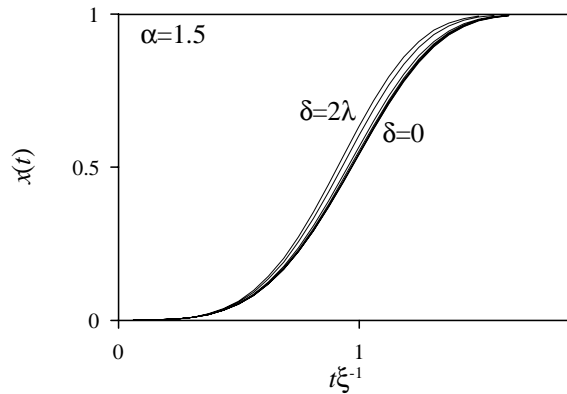


FIGURA 4.11. Evolució de la fracció transformada per a sistemes amb nucleació potenciada a la vora de gra.

A la figura 4.13 es mostra el resultat d'aquest ajust i el d'un ajust linial, com anteriorment, només s'hi han representat els sistemes amb δ constants. Com en els altres casos, la desviació del sistema respecte la cinètica KJMA no és important fins a valors de δ relativament grans respecte λ i, tanmateix, en el cas més extrem estudiat es troba $n = 4.07$ i $n = 4.11$, per a l'ajust a l'equació 4.3 i per a l'ajust linial respectivament, que representen

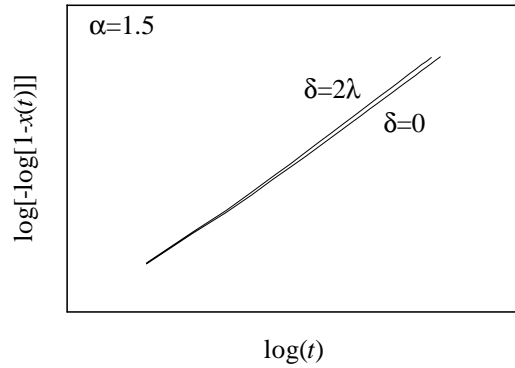


FIGURA 4.12. Diagrama d'Avrami dels sistemes amb nucleació potenciada a la vora de gra.

una variació inferior al 2% i al 3% respecte al sistema amb $\delta = 0$. Pels casos $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$ s'obté $n = 4.00$ i $n = 4.01$ per l'ajust lineal i $n = 4.00$ en tots dos casos en l'ajust a la funció de l'equació 4.3. El valor de k s'incrementa a mida que augmenta δ però sense superar mai una variació del 8% respecte el valor nominal, mentre que t_0 sempre es manté per sota de 0.008ξ .

Els resultats presentats mostren que l'afavoriment de la nucleació a la vora de gra tampoc provoca desviacions importants sobre la cinètica global de la transformació. A més, l'augment de la distància δ , que en els casos anteriors feia que el sistema s'allunyés cada cop més de la cinètica KJMA, ara provoca que el sistema tendeixi a un procés pJM però amb un valor de la freqüència de nucleació αI_0 . Això succeiria quan la zona $x_B(t)$ ocupés tota la matriu relativament al principi de la transformació i, en aquest cas, es tornaria a tendir a exponents d'Avrami amb valor $n = 4$.

4.1.3 Sistemes amb creixement constant: Microestructura

Fins ara s'ha estudiat l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre la cinètica, concluint que només en els casos en què la inhibició o l'afavoriment de la nucleació són molt extrems s'obté una desviació apreciable respecte la cinètica d'Avrami. Tot al contrari, en aquesta secció es veurà que pel què fa a la microestructura generada en aquests sistemes, l'efecte de la nucleació no aleatòria ja és important a partir dels casos amb un valor de δ més petit. Anàlogament a l'estudi realitzat pels efectes cinètics, seguidament s'aniran analitzant les distribucions de grandària obtingudes en els diferents processos de nucleació no aleatòria i creixement constant simulats.

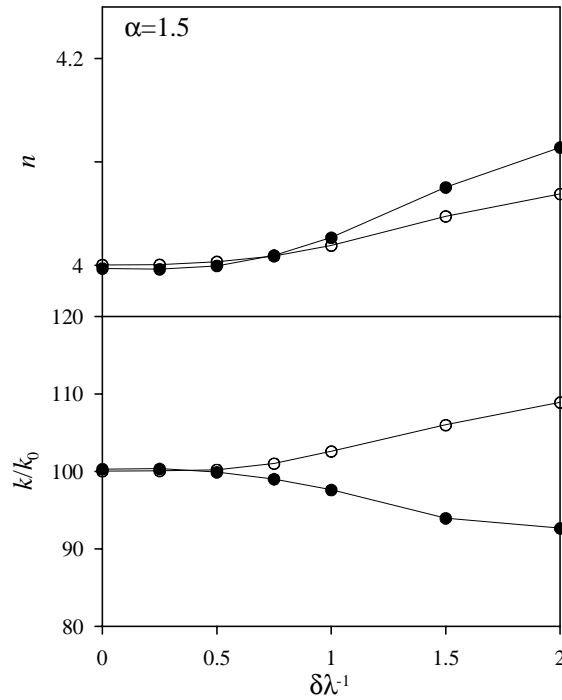


FIGURA 4.13. Ajustos de l'exponent d'Avrami n i la constant k per als sistemes amb nucleació potenciada a la vora de gra.

Creixement constant i nucleació reduïda a la vora dels grans: $\alpha = 0.5$

A la figura 4.14 (a dalt) es presenta l'evolució de la densitat de nuclis, $N(t)$, obtinguda en les simulacions amb $\alpha = 0.5$. Els resultats per a valors constants consecutius de δ es representen alternativament amb línia contínua i discontinua, els resultats dels sistemes $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$ es mostren amb una traça de punts. Com s'observa, $N(t)$ presenta una desviació respecte el cas $\delta = 0$ apreciable ja des dels valors de δ més petits. Cal recordar que la desviació de la cinètica no era apreciable en els casos $\delta = 0.25\lambda$ i $\delta = 0.5\lambda$ i era molt reduïda fins a $\delta = \lambda$, incloent els dos sistemes amb $\delta \propto r$ estudiats. La densitat de nuclis final, en canvi, presenta una variació respecte del sistema pJM ja d'un 7.7% inferior per $\delta = 0.25\lambda$, d'un 16.4% per $\delta = 0.5\lambda$ i arriba a reduir-se un 40% per a $\delta = 2\lambda$.

Tot i que la densitat de partícules presenta importants variacions degut a l'efecte de la nucleació no aleatòria, els nuclis inhibits corresponen a grans nascuts en un entorn desfavorable i, per tant, de grandària mitjana petita. El seu efecte sobre la fracció transformada global és reduït i es veu compensat per l'augment de volum de la resta de grans, els quals pateixen menys competència en el seu creixement. A la gràfica de la figura 4.15

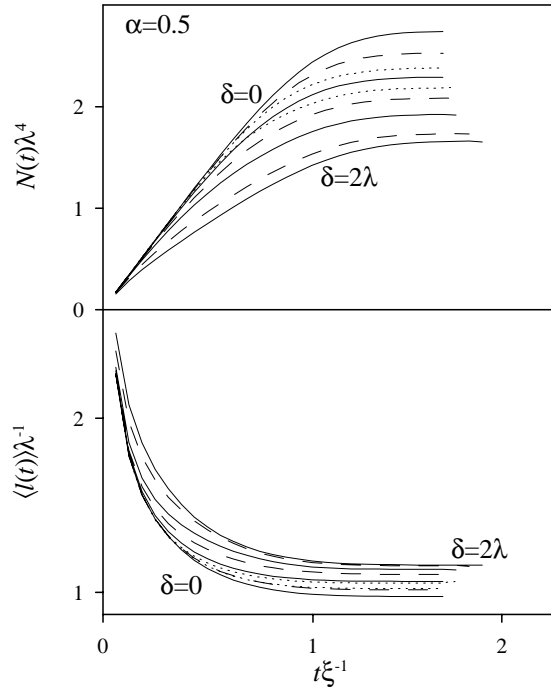


FIGURA 4.14. Evolució de la densitat de nuclis i la distància mitja entre propers veïns pels sistemes amb nucleació reduïda a la vora de gra.

es mostra l'evolució de la microestructura en aquests sistemes, en tots els casos és afectada des de l'inici de la transformació. En el cas en què la modificació de la nucleació és més lleugera, això és $\delta = 0.25\lambda$, quan la fracció transformada és de tan sols el 20% ja s'observa una disminució de la densitat de nuclis amb radis efectius petits. En els sistemes amb $\delta < \lambda$ i $\delta \propto r$, la reducció de la densitat de les partícules amb radis més petits provoca que la distribució presenti una forma triangular que recorda les distribucions obtingudes en seccions anteriors per sistemes amb nucleació constant i creixement controlat per difusió.

Com quedava palès a la secció anterior, en aquests casos la disminució de la densitat de grans de radi petit no suposa una variació significativa de la fracció transformada i, per tant, la forma de la distribució queda inalterada en la zona de radis grans, fins a $\delta = \lambda$ la distribució de grandària no es desplaça significativament cap a la dreta. Quan $\delta > \lambda$ la zona $x_B(t)$ ocupa ràpidament la totalitat de la matriu, produint que el sistema es comporti com si la freqüència de nucleació global s'hagués reduït a $0.5I_0$ després dels instants inicials. De fet, per aquests valors de δ , el sistema presenta una gran semblança amb un sistema P+C dels tractats a la secció 3.1.4 i es pot comparar la microestructura obtinguda amb la de la gràfica de la figura

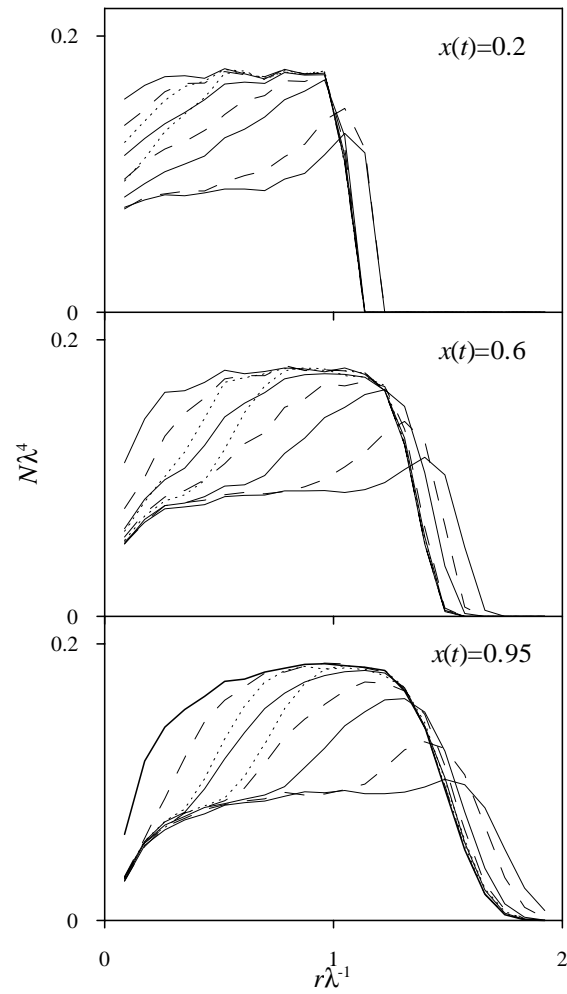


FIGURA 4.15. Evolució de la distribució de grandària de gra dels sistemes amb nucleació reduïda a la vora de gra.

3.11. Per $\delta > \lambda$, doncs, l'efecte de la nucleació no aleatòria no es diferencia gaire del que es produiria en una reacció amb una nucleació transitòria inicial seguida d'una nucleació constant de menys intensitat.

Pel què fa als sistemes amb δ proporcional a r , en els dos casos estudiats la distribució obtinguda és molt similar al sistema amb $\delta = 0.5\lambda$, s'aprecia, però, una caiguda més brusca a la zona de radis petits que és deguda a la diferència en l'evolució d' $x_B(t)$ entre els sistemes amb δ constant i $\delta \propto r$. En els segons el creixement de la zona d'inhibició de la nucleació és més lent a l'inici de la transformació, causant un efecte més reduït en les nucleacions inicials i explicant la forma plana de les distribucions a la zona de radis grans. Posteriorment $x_B(t)$ experimenta un acceleració que redueix la nucleació més bruscament que pels casos amb δ constant.

Tornant a la gràfica de la figura 4.14, es pot observar que per als sistemes amb $\delta < \lambda$ o $\delta \propto r$ la desviació respecte el cas amb $\delta = 0$ augmenta gradualment, compartint una evolució similar en els inicis de la transformació. Per a un determinat temps, la zona $x_B(t)$ és més gran com més gran sigui δ , provocant una reducció progressiva de la nucleació i augmentant successivament la diferència entre la densitat de grans dels diferents sistemes. En canvi, per als sistemes amb $\delta > \lambda$, la separació entre les densitats apareix al principi del procés i es manté pràcticament constant. La zona $x_B(t)$ ocupa ràpidament tota la zona no transformada i, per tant, la nucleació es veu modificada de forma semblant en tot el volum.

Aquesta variació del comportament entre els sistemes amb $\delta > \lambda$ i $\delta < \lambda$ també es pot apreciar en la gràfica de la figura 4.14 (a baix), on també s'ha representat l'evolució del valor mitjà de la distància entre els centres de nucleació dels veïns més propers $l(t)$. Aquesta magnitud presenta un comportament invers al de la densitat de grans, disminueix a mida que la nucleació no aleatòria s'enforteix provocant la reducció de l'aparició de nous nuclis en zones properes als grans. S'observa que en els sistemes estudiats amb $\delta < \lambda$, $l(t)$ es diferencia progressivament a mida que la transformació avança i la zona d'inhibició és més gran. En canvi, per als sistemes amb $\delta > \lambda$ la variació de $l(t)$ és visible en els instants inicials, però es redueix a mida que avança la transformació ja que l'aparició de nous nuclis es produeix de forma aleatòria a qualsevol punt de la matriu amb una freqüència de nucleació $0.5I_0$. Per últim, a la taula 4.1 es mostren els valors finals de la densitat de grans, la distància entre propers veïns i el radi efectiu mitjà en els diferents sistemes estudiats. Els valors mostrats són relatius als corresponents valors de referència del sistema $\delta = 0$.

Creixement constant i nucleació totalment inhibida a la vora dels grans:
 $\alpha = 0$

Anàlogament al cas anterior, a les gràfiques de les figures 4.16 i 4.17 es mostra l'evolució microestructural obtinguda pels sistemes amb $\alpha = 0$. Com abans, els sistemes amb diferents δ constant es mostren amb línia

$\alpha = 0.5$					
δ	n/n_0	k/k_0	N/N_0	$\langle l \rangle / \langle l \rangle_0$	$\langle r \rangle / \langle r \rangle_0$
0.25λ	1.00	1.00	0.92	1.04	1.06
0.5λ	1.00	1.00	0.84	1.09	1.11
0.75λ	1.00	0.99	0.76	1.13	1.14
λ	1.00	0.96	0.70	1.16	1.17
1.5λ	0.99	0.91	0.63	1.18	1.18
2λ	0.98	0.88	0.60	1.19	1.19
$0.5r$	1.00	0.96	0.87	1.05	1.09
r	1.00	0.96	0.80	1.09	1.13

TAULA 4.1. Valors dels paràmetres obtinguts en els sistemes amb nucleació reduïda a la vora de gra.

contínua i discontinua consecutivament, i els sistemes amb δ en funció del radi amb una traça de punts. Els efectes que s'observen són similars als del cas anterior, però amplificats degut a que ara la nucleació és totalment prohibida dins $x_B(t)$. Es torna a observar que la microestructura es veu modificada des dels valors de δ més petits. La densitat de grans final es redueix un 15.7% i un 33% en els casos $\delta = 0.25\lambda$ i $\delta = 0.5\lambda$, que presentaven una desviació de la cinètica molt reduïda. En el cas $\delta = 2\lambda$ la reducció arriba al 86%, el que significa, en altres paraules, que la nucleació no aleatòria arriba a ésser responsable de la desaparició de 6 de cada 7 grans.

A la microestructura final, quan $x(t) > 0.99$, es marca clarament l'efecte de la zona d'exclusió imposada en cada cas. En els casos amb δ constant, els grans només apareixen en zones a una distància δ de la fase transformada i, aleshores, la primera col·lisió només es pot produir quan el seu radi ha superat el valor $\delta/2$. Això implica que, tal com es mostra a la gràfica, a la microestructura final no hi haurà grans amb radi efectiu inferior a $\delta/2$. Pel que fa a la forma de la distribució en la zona de radis màxims, es veu clarament que fins que la cinètica de la transformació no presenta desviacions apreciables, és a dir $\delta > 0.5\lambda$, el creixement dels grans de volum més gran no es veu significativament afectat. En els casos amb $\delta < 0.5\lambda$, la disminució de la densitat de grans en la zona de radis petits suposa una variació de la fracció transformada menyspreable, i només quan el retard és important, la possibilitat de creixement dels grans nucleats incrementa, observant un progressiu desplaçament de la distribució cap a la regió de radis superiors.

Igual que abans, els sistemes amb $\delta \propto r$ s'acosten a les distribucions obtingudes per $\delta = 0.5\lambda$, tot i que presenten una reducció més brusca de la distribució de grandària degut a la diferència en el comportament d' $x_B(t)$. Al principi de la transformació la freqüència de nucleació es veu poc afectada per la zona d'inhibició, conformant una distribució plana. Posteriorment, la nucleació pateix un descens brusc quan la zona $x_B(t)$

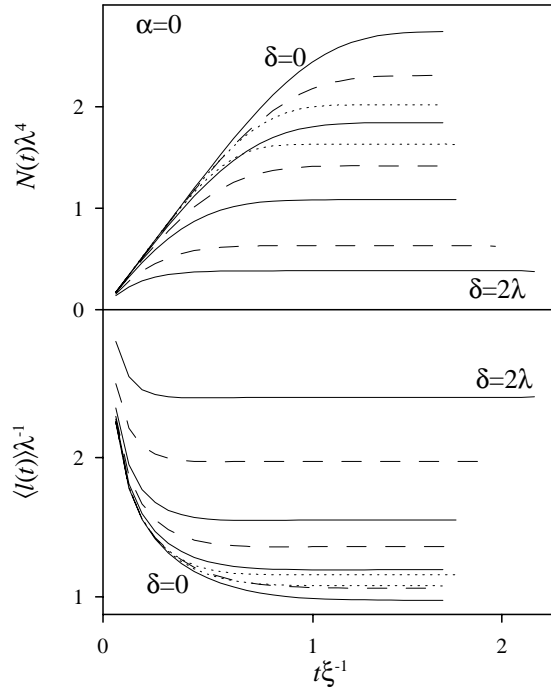


FIGURA 4.16. Evolució de la densitat de nuclis i la distància mitja entre propers veïns pels sistemes amb nucleació nul·la a la vora de gra.

ocupa ràpidament tot el volum disponible. En aquests casos el radi mínim dels grans no està fixat per cap valor, tanmateix, l'augment bruscat de la zona d'inhibició provoca l'eliminació de la nucleació durant els estadis finals de la transformació i, per tant, la desaparició dels grans de radis petits.

En tots aquests casos, la reducció de la densitat de les partícules amb radis més petits provoca que, per a determinats valors de δ , la distribució torni a presentar una forma triangular, semblant a les distribucions obtingudes en seccions anteriors en sistemes amb creixement parabòlic. Es poden comparar les distribucions obtingudes per $\delta = 0.5\lambda$, 0.75λ i λ amb la figura 3.17. Cal adonar-se que, en aquell sistema, els grans creixen ràpidament en els instants posteriors a la seva nucleació i el seu creixement s'alenteix progressivament, això suposa que la majoria aconseguen ràpidament una certa quantitat de volum similar a la dels grans nucleats anteriorment. Aquest efecte és similar a una nucleació no aleatòria, en la qual s'assegura una quantitat de volum mínima per a tots els grans nucleats. Com s'ha dit, en un sistema real ambdós efectes es produiran simultàniament, i en produir un efecte similar es reforçaran mútuament. Aquest fet es veu confirmat amb l'evidència experimental disponible, per exemple, de la nanocrystal·lització de FINEMET, on la distribució de grandària observada

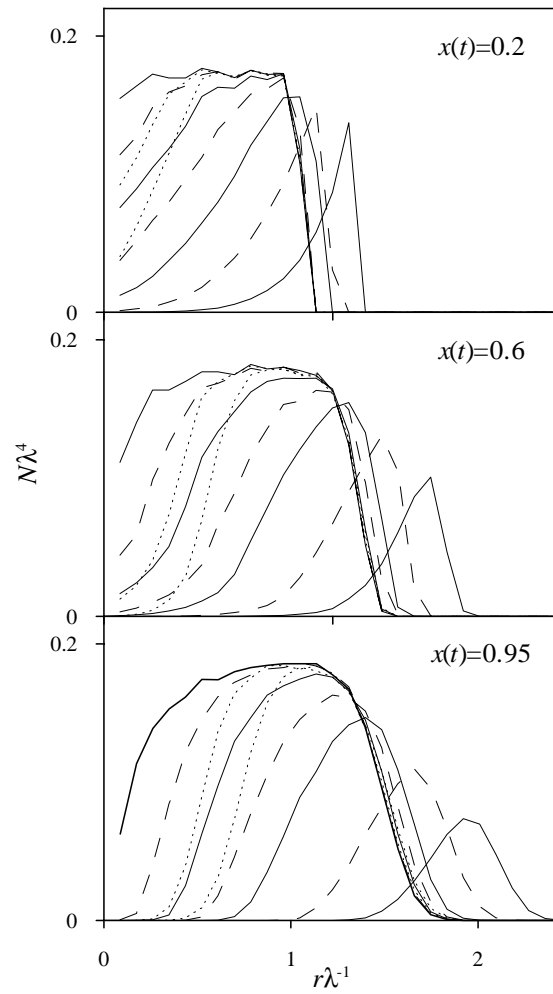


FIGURA 4.17. Evolució de la distribució de grandària de gra dels sistemes amb nucleació nul·la a la vora de gra.

mitjançant TEM és més punxeguda i estreta al voltant del valor modal del que prediu, per exemple, el model PKJMA que no té en compte la nucleació no aleatòria[86].

A mida que el valor de δ augmenta la microestructura es veu més modificada. Quan la zona d'exclusió de la nucleació ocupa pràcticament tota la matriu no transformada, $x_B(t) \simeq 1$, ja no es possible la nucleació de noves partícules. Per $\delta > \lambda$ això succeeix abans que la fracció transformada arribi al 20%, la qual cosa s'observa clarament en la microestructura. En aquests casos el sistema pot comparar-se a un sistema pcell, on la transformació només és deguda al creixement de grans apareguts a l'inici del procés, diferenciant-se en el fet que ara, la col·lisió entre grans només sigui possible quan el seu radi és superior a $\delta/2$. Aquesta similitud s'observa comparant la microestructura de les simulacions amb $\delta = 1.5\lambda$ i 2λ amb la de la figura 3.6.

El canvi de comportament entre els sistemes amb $\delta > \lambda$ i $\delta < \lambda$ s'observa també a la gràfica de la figura 4.16. La distància entre propers veïns en el pas de temps inicial, que indica l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre la distribució de nuclis inicial, ja es veu apreciablement afectada per $\delta > \lambda$, i tant la densitat de grans com la distància entre propers veïns arriba al seu valor final pocs instants després de l'inici de la transformació, indicant que la nucleació esdevé pràcticament nul·la des dels instants inicials. Per als sistemes amb $\delta < \lambda$ el valor d'aquests paràmetres es diferencia gradualment del corresponent al sistema pJM amb un comportament més o menys afectat segons el valor de δ . També és interessant el comportament de la densitat en els sistemes amb $\delta \propto r$. En els instants inicials segueixen una evolució similar als processos amb els valors de δ constant més petits, però en un determinat punt es separen bruscament d'aquests arribant ràpidament a un valor constant.

Les diferències amb la microestructura del cas $\alpha = 0.5$ es fan evidents en dos aspectes. En el cas anterior, tot i que es redueix la possibilitat dels grans de xocar amb altres grans, no existeix cap volum mínim. Això es reflexa en la distribució de grandària al final del procés, on la densitat de grans de radis petits presentava valors significatius per a qualsevol δ . A més, en el cas anterior, l'aparició de noves partícules es manté al llarg de tot el procés encara que la zona d'inhibició atenyi la totalitat de la matriu; això es fa evident en l'evolució de tots els sistemes però sobretot en els processos amb δ més gran, on ara l'aparició de nous grans queda anul·lada des dels inicis de la transformació.

A la taula 4.2 es mostren els valors finals de la densitat de grans, la distància entre propers veïns i el radi efectiu mitjà dels diferents sistemes estudiats. Cal tornar a constatar que la variació de les característiques microestructurals és important en sistemes en què la cinètica no es veu pràcticament afectada: per $\delta = \lambda$, per exemple, la variació en l'exponent d'Avrami és de l'1% mentre que en el radi mitjà és del 58%. Per als sistemes amb $\delta > \lambda$ on les diferències són importants tant en la cinètica com en la

δ	$\alpha = 0$				
	n/n_0	k/k_0	N/N_0	$\langle l \rangle / \langle l \rangle_0$	$\langle r \rangle / \langle r \rangle_0$
0.25λ	1.00	1.00	0.84	1.09	1.13
0.5λ	1.00	0.99	0.67	1.22	1.27
0.75λ	1.00	0.97	0.52	1.39	1.42
1λ	0.99	0.93	0.40	1.59	1.58
1.5λ	0.97	0.82	0.23	2.02	1.91
2λ	0.95	0.72	0.14	2.49	2.28
$0.5r$	1.03	0.73	0.74	1.11	1.22
r	1.02	0.73	0.59	1.19	1.34

TAULA 4.2. Valors dels paràmetres obtinguts en els sistemes amb nucleació totalment inhibida a la vora de gra.

microestructura, perd el sentit parlar de nucleació no aleatòria. Degut als valors de δ elevats, la nucleació es veu modificada en tota la matriu des de pràcticament l'inici de la transformació, i els canvis en la cinètica podrien associar-se més a una modificació del protocol de nucleació que no a una nucleació no aleatòria.

Creixement constant i nucleació afavorida a la vora dels grans: $\alpha = 1.5$

Aquí, l'anàlisi anterior es repeteix pels sistemes amb $\alpha = 1.5$. A la gràfica de la figura 4.18 es mostra l'evolució de la densitat de partícules per als sistemes amb diferent δ . A diferència dels dos casos anteriors, òbviament, ara la densitat augmentarà a mida que la nucleació no aleatòria sigui més important. Per a $\delta = 0.25\lambda$ el nombre de partícules augmenta un 7.4%, per $\delta = 0.5\lambda$ un 15.7% i arriba al 34% per $\delta = 2\lambda$. Els dos sistemes amb δ proporcional a r presenten comportaments pròxims a $\delta = 0.5\lambda$. Cal tornar a recordar que la desviació en la cinètica era molt poc significativa per tots els sistemes amb $\delta < \lambda$ i $\delta \propto r$.

L'afavoriment de la nucleació dins la zona propera als grans provoca l'aparició de nuclis en una zona poc favorable al seu creixement, l'augment de la densitat de partícules, doncs, serà degut a la contribució de grans de volum reduït. Això es pot apreciar a la figura 4.19, on es mostra la microestructura obtinguda. Mentre $\delta < \lambda$, la nucleació no aleatòria provoca un augment significatiu de la densitat de partícules amb radis petits, la seva contribució a la fracció transformada total és molt reduïda i la forma de la distribució a la zona de radis grans no es veu afectada. Per als sistemes amb $\delta > \lambda$ el volum $x_B(t)$ ocupa tota la matriu no transformada des dels inicis de la transformació, i això provoca que els sistemes tendixin a un procés pJM amb una freqüència de nucleació $1.5I_0$. La microestructura final generada en el cas $\delta = 2\lambda$ és pràcticament la corresponent a un sistema pJM; a la figura 4.20 es mostra la coincidència de les distribucions dels casos $\delta = 0$ i $\delta = 2\lambda$ escalades amb les longituds característiques adequades.

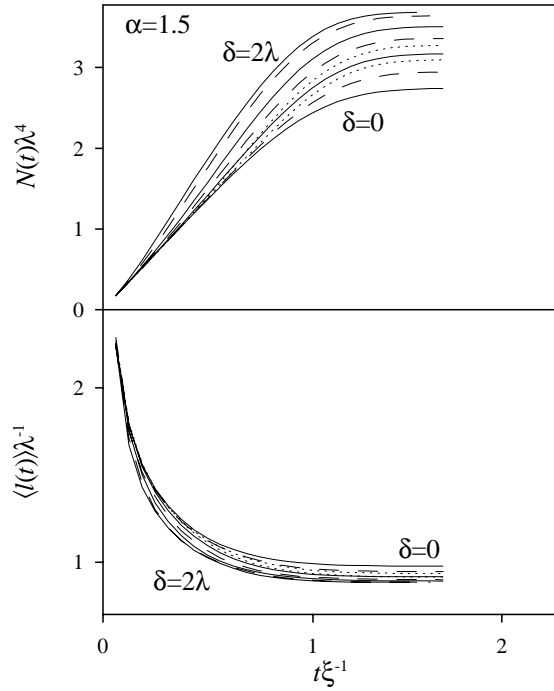


FIGURA 4.18. Evolució de la densitat de nuclis i la distància mitjana entre propers veïns pels sistemes amb nucleació potenciada a la vora de gra.

Els casos $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$ presenten característiques similars als sistemes amb $\delta < \lambda$ però amb un augment més brusc en la zona de radis petits. Com en els casos anteriors, això és degut a la diferent evolució d' $x_B(t)$ respecte als sistemes amb δ constant. A la gràfica de la figura 4.18 també s'observa la diferència entre els processos amb $\delta < \lambda$ i $\delta > \lambda$. En els primers les diferències en el valor de la densitat augmenten a mesura que el procés avança i $x_B(t)$ creix, mentre que en els segons la diferència es produeix a l'inici de la transformació i es manté més o menys constant durant la resta del procés. Finalment, a la taula 4.3 es presenten els valors finals de la densitat de grans, la distància mitjana al proper veí i el radi mitjà dels sistemes amb $\alpha = 1.5$. Com en els casos anteriors, quan la distància δ pren valors elevats el sistema deixa de comportar-se com un procés amb nucleació no aleatòria, ja que la nucleació es veu modificada ràpidament no en un entorn determinat sinó en tota la matriu.

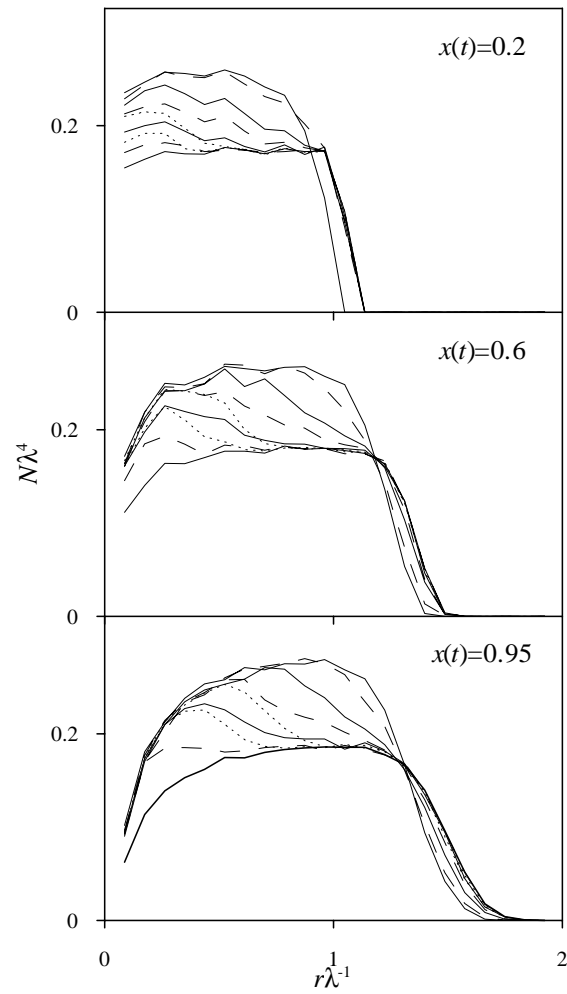


FIGURA 4.19. Evolució microestructural dels sistemes amb nucleació potenciada a la vora de gra.

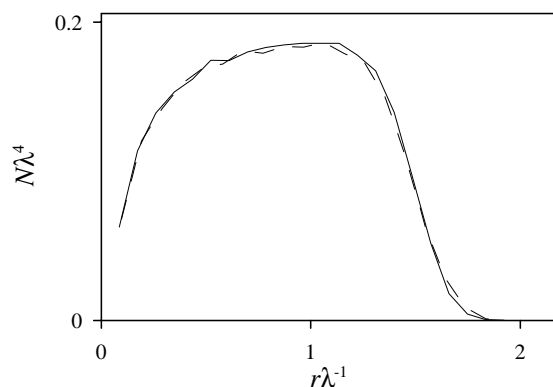


FIGURA 4.20. Microestructura final dels sistemes amb $\delta = 0$ i $\delta = 2\lambda$ adimensionalitzats adequadament. El sistema $\delta = 2\lambda$ és equivalent a un sistema pJM amb nucleació αI_0 .

$\alpha = 1.5$					
δ	n/n_0	k/k_0	N/N_0	$\langle l \rangle / \langle l \rangle_0$	$\langle r \rangle / \langle r \rangle_0$
0.25λ	1.00	1.00	1.07	0.97	0.95
0.5λ	1.00	1.00	1.16	0.94	0.92
0.75λ	1.00	1.01	1.23	0.92	0.91
λ	1.00	1.02	1.28	0.91	0.91
1.5λ	1.01	1.05	1.33	0.91	0.91
2λ	1.02	1.08	1.34	0.91	0.90
$0.5r$	1.00	1.00	1.13	0.96	0.93
r	1.00	1.00	1.19	0.94	0.91

TAULA 4.3. Valors dels paràmetres obtinguts en els sistemes amb nucleació afavorida a la vora de gra.

4.1.4 Sistemes amb creixement parabòlic: Desviació de la cinètica KJMA

En els apartats anteriors s'han analitzat sistemes amb creixement constant, identificant les característiques microestructurals i les desviacions cinètiques que la nucleació no aleatòria hi produeix. Aquests resultats aporten una noció intuïtiva dels efectes de la nucleació no aleatòria que es podria extrapolar a sistemes amb altres cinètiques de creixement. Un cas important de transformació on és comú considerar la possibilitat d'una nucleació no aleatòria són les precipitacions primàries amb diferència de concentració. En aquestes reaccions, els perfils de concentració generats al voltant dels grans afecten tant el creixement com la nucleació. Degut a la importància dels processos amb cinètiques controlades per difusió i la seva relació amb la nucleació no aleatòria, seguidament es presentarà un anàlisi anàlog

a l'anterior però amb resultats obtinguts en simulacions de sistemes amb nucleació no aleatòria i una velocitat de creixement parabòlica del tipus $G(r) = \frac{D}{r}$. Aquestes simulacions, com s'ha especificat anteriorment, no presentaran resultats comparables quantitativament a sistemes reals ja que no tenen en compte el *soft impingement*. Tanmateix, sí que proporcionen una bona estimació dels efectes que es poden atribuir a la nucleació no aleatòria al considerar-la en un sistema amb creixement controlat per difusió. Com abans, les simulacions s'han realitzat per a $\alpha = 0, 0.5$ i 1.5 , i per a cada cas la distància δ s'ha escollit amb valors constants de $0, 0.25\lambda, 0.5\lambda, 0.75\lambda, \lambda, 1.5\lambda$ i 2λ , i valors proporcionals al radi de gra de $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$.

Creixement parabòlic i nucleació reduïda a la vora dels grans: $\alpha = 0.5$

A la figura 4.21 es presenta l'evolució de les fraccions transformades. L'evolució més ràpida correspon al sistema amb $\delta = 0$, el sistema amb $\delta = 0.25\lambda$ mostra una evolució molt propera a $\delta = 0$ i a partir d'aquí els sistemes es van retardant a mida que δ augmenta. Els casos amb $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$ presenten evolucions molt similars a les de $\delta = 0.5\lambda$ i $\delta = 0.75\lambda$ respectivament. Cal remarcar que l'efecte de la nucleació no aleatòria és molt més apreciable que en el sistema anàlog de creixement constant. Aquest resultat és del tot esperat; ara, els grans nous creixen més ràpidament que els ja nucleats i, tot i que els grans inhibits per la nucleació no aleatòria siguin els més propers a zones de fase transformada, la seva contribució en l'evolució de la cinètica total hauria estat major que en el cas de creixement constant. Les partícules de volum gran, les quals tenen una zona d'inhibició també gran al seu entorn i, per tant, eviten la nucleació de molts nuclis, avancen més lentament que els grans que apareixerien al seu voltant.

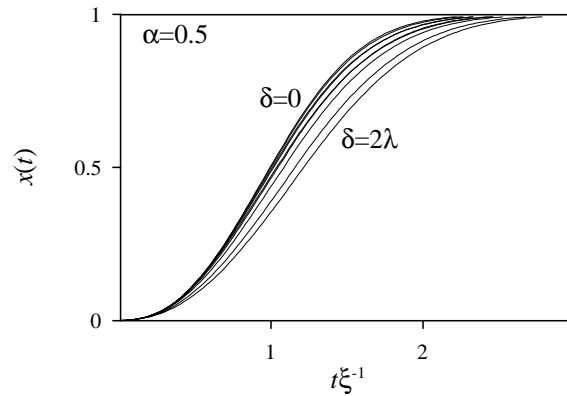


FIGURA 4.21. Evolució de la fracció transformada per a sistemes amb nucleació reduïda a la vora de gra i creixement parabòlic.

A la gràfica de la figura 4.22 s'observa que en aquests sistemes $\Delta x(t)$ té valors significatius per als casos més petits, s'obté $\Delta x_{\max} = 0.19$ per $\delta = 2\lambda$ i $\Delta x_{\max} = 0.014$ per $\delta = 0.25\lambda$. Per causa del major retard en la transformació, ara es pot distingir millor el comportament dels sistemes amb $\delta \propto r$, que s'han representat amb línia de punts a la gràfica de la figura 4.22. Conseqüentment amb les raons que ja s'han exposat, aquests sistemes comencen a desviar-se respecte el sistema de referència més tard, però posteriorment augmenten Δx més ràpidament que els de δ constant.

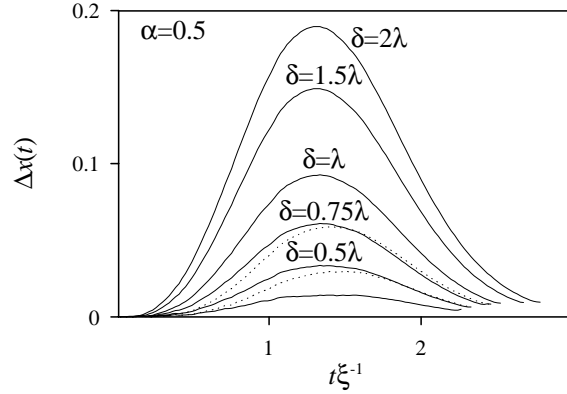


FIGURA 4.22. Variació de la fracció transformada per causa de la nucleació no aleatòria en els sistemes amb $\alpha = 0.5$ i creixement parabòlic.

Continuant l'anàlisi semblantment als apartats anteriors, a la figura 4.23 es mostren els diagrames d'Avrami obtinguts a les simulacions. En tots els casos, fins i tot amb $\delta = 2\lambda$, es torna a obtenir un comportament lineal que justifica el càlcul de l'exponent d'Avrami n i de la constant k . Ara, al sistema de referència $\delta = 0$ li correspondria un valor de $n_0 = 2.5$ i $k_0 = 8I_0D^{\frac{3}{2}}\pi/15$. A la gràfica de la figura 4.24, amb cercles negres, es mostren els valors de n en funció de δ corresponents a l'ajust lineal. S'observa que l'exponent d'Avrami disminueix en el cas més extrem fins a un valor de $n = 2.33$, que suposa una variació de menys d'un 7% respecte n_0 . La constant k oscil·la de forma important al voltant del seu valor nominal, arribant a una variació de fins el 35% del seu valor nominal. En aquests sistemes, on la transformació s'alenteix molt en els instants finals, els efectes del doble logaritme sobre l'ajust lineal es veuen encara més amplificats. Per als sistemes $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$, que no es representen a la figura, l'exponent trobat ha estat de $n = 2.43$ i $n = 2.38$ respectivament, mentre que la constant de reacció presenta uns augments del 18% i el 36%.

L'ajust directe dels resultats de les simulacions a la corba proporcionada per l'equació 4.3 es mostren també a la figura 4.24 amb cercles buits. El valor de t_0 es manté en tots els casos per sota de 0.02ξ . El comportament

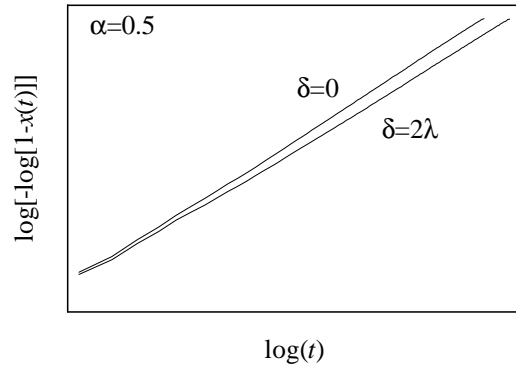


FIGURA 4.23. Diagrama d'Avrami dels sistemes amb nucleació reduïda a la vora de gra i creixement parabòlic.

de n és el mateix que l'obtingut en l'ajust linial, però amb uns valors sempre lleugerament per damunt. Ara, el valor que s'obté per al sistema amb més desviació de la cinètica és $n = 2.39$. Per altra banda, el paràmetre k disminueix a l'augmentar δ fins arribar a una disminució del 9.8% respecte al valor del sistema $\delta = 0$. Els resultats per als sistemes amb $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$ queden sempre dins el rang de valors dels sistemes amb δ constant. S'obté $n = 2.48$ i $n = 2.47$ respectivament, i unes disminucions de la constant de reacció de 3.3% i 4.6%.

Creixement parabòlic i nucleació totalment inhibida a la vora dels grans:
 $\alpha = 0$

Els resultats dels sistemes on la nucleació és totalment inhibida a causa de la proximitat dels grans es presenten a continuació. Els resultats corresponents a l'evolució d' $x(t)$ es mostren a la figura 4.25. El retard de la transformació es veu clarament afectat des dels valors de δ més petits, i el seu efecte és dràstic a mida que s'augmenta δ . Per a $\delta > \lambda$ l'evolució de la fracció transformada es veu altament afectada arribant a diferències de gairebé el 60% de volum transformat respecte al sistema amb nucleació aleatòria. Això es pot apreciar a la figura 4.26 on el valor de Δx_{\max} pel sistema $\delta = 2\lambda$ és de 0.53. Els sistemes $\delta = 0.5r$ i $\delta = r$, diferenciats per una traça de punts, continuen presentant un comportament similar a $\delta = 0.5\lambda$ i $\delta = 0.75\lambda$ respectivament, a l'inici del procés la seva desviació és menor però augmenta ràpidament fins a igualar i finalment superar les desviacions d'aquests sistemes amb δ constant.

La diferència dels efectes de la nucleació no aleatòria entre $\alpha = 0.5$ i $\alpha = 0$ és molt més important que en els casos de creixement constant. Ara, una probabilitat $\alpha = 0$ significa que, quan $x_B(t)$ ocupa pràcticament tot el volum no transformat, l'evolució de la transformació recau únicament en el creixement de grans existents, els quals tenen una velocitat de creixement

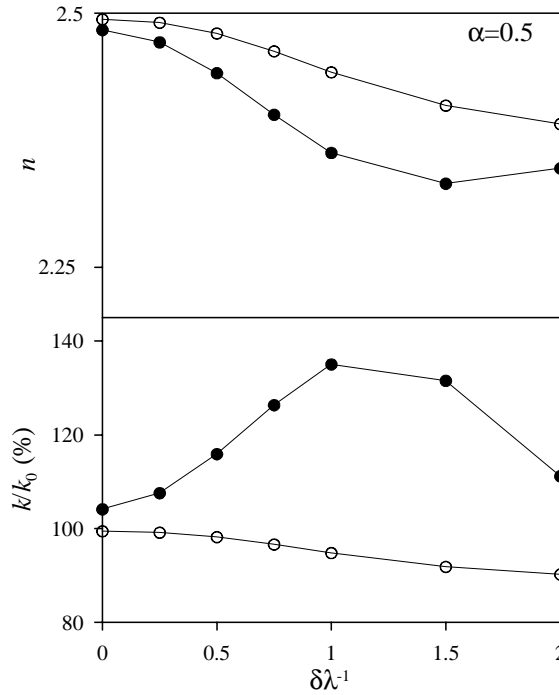


FIGURA 4.24. Ajustos de l'exponent d'Avrami n i la constant k per als sistemes amb nucleació reduïda a la vora de gra i creixement parabòlic.

cada cop més reduïda. Pels casos amb $\delta > \lambda$, on la zona d'inhibició ocupa la totalitat del volum a partir de les primeres nucleacions, la transformació és deguda exclusivament a grans nucleats en els instants inicials de la transformació, els quals tenen una velocitat de creixement molt petita al final d'aquesta. Tot això provoca el gran retard observat, que en el cas de $\delta = 2\lambda$ significa arribar a $x(t) = 0.99$ amb un temps 2.46 vegades més gran que el corresponent a $\delta = 0$.

A la figura 4.27 es mostren els corresponents diagrames d'Avrami. Tot i l'important retard esmentat, s'observa un comportament linial dels diferents sistemes que, per tant, continuen ajustant-se a una equació tipus KJMA. En aquest cas, els valors d' n , ajustats i representats a la gràfica de la figura 4.28 en funció de δ , disminueixen fins a uns valors d' $n = 1.9$ per l'ajust linial i $n = 2.15$ per l'ajust a l'equació 4.3, que representen respectivament una desviació d'un 24% i un 14% d' n_0 . La constant k , també presenta una disminució major a la del cas $\alpha = 0.5$, mostrant un comportament molt afectat en l'ajust linial i una disminució màxima d'un 29% respecte el valor nominal per l'ajust a la funció de l'equació 4.3. Els sistemes amb $\delta \propto r$, com en els apartats anteriors, proporcionen valors dins el rang dels obtinguts en els sistemes amb δ constant.

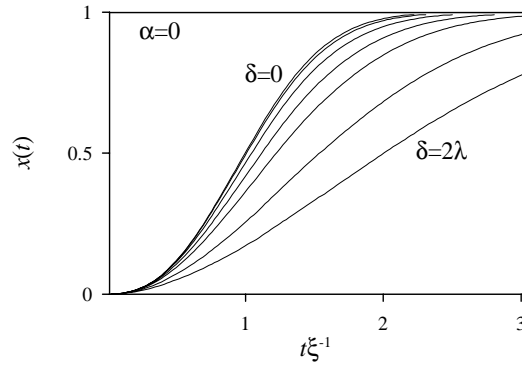


FIGURA 4.25. Evolució de la fracció transformada per a sistemes amb nucleació nula a la vora de gra i creixement parabòlic.

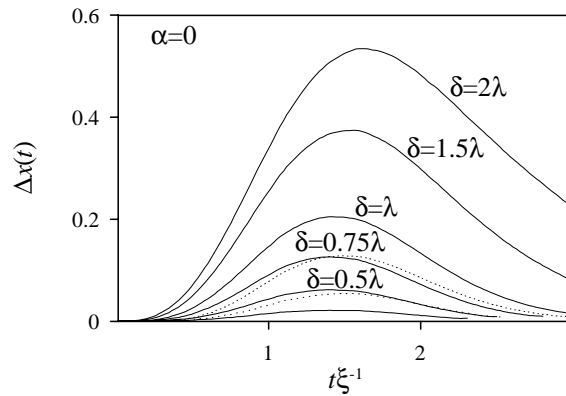


FIGURA 4.26. Variació de la fracció transformada per causa de la nucleació no aleatòria en els sistemes amb $\alpha = 0$ i creixement parabòlic.

Cal remarcar que en tots els casos, els diagrames d'Avrami proporcionen rectes, mostrant en cap cas una disminució temporal d' n , i que només en els sistemes amb $\alpha = 0$ i $\delta > \lambda$ obtenim valors de l'exponent d'Avrami greument alterats, que podrien conduir a incerteses alhora d'analitzar la seva cinètica de creixement. Com s'ha dit en l'anàlisi dels sistemes amb creixement constant, els processos amb $\alpha = 0$ i $\delta > \lambda$, tendeixen a assemblar-se a un procés pcell. En el cas de creixement controlat per difusió, l'exponent d'Avrami que correspondria a aquest tipus de sistema seria $n = 1.5$. Observem que en el cas $\delta = 2\lambda$, el valor de l'exponent obtingut en l'ajust linial s'aproxima més al característic d'un sistema pcell que al d'una freqüència de nucleació constant. Com acabarem de comprovar mitjançant l'anàlisi microestructural i coincidint amb els apartats anteriors, quan la nucleació no aleatòria modifica de forma important la cinètica, aquestes desviacions es

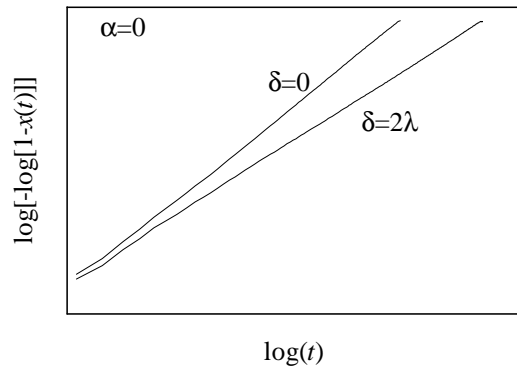


FIGURA 4.27. Diagrama d'Avrami dels sistemes amb nucleació nul·la a la vora de gra i creixement parabòlic.

deuen principalment a la variació de la quantitat de nucleació total, essent de segon ordre la no aleatorietat de la distribució de centres de nucleació. A més, en els sistemes amb nucleació parcialment inhibida la seva cinètica continua essent difícilment distingible de la cinètica KJMA, fins i tot en el cas d'una zona d'inhibició de la nucleació realment gran.

Creixement parabòlic i nucleació afavorida a la vora dels grans: $\alpha = 1.5$

Per últim, es presenten els resultats obtinguts en els sistemes amb nucleació afavorida en la proximitat dels grans. Anàlogament als valors d' α estudiats anteriorment, a les figures 4.29 i 4.30 s'ha representat l'evolució d' $x(t)$ i els corresponents diagrames d'Avrami pels diferents valors de δ . Les desviacions respecte la cinètica d'Avrami aquest cop són més reduïdes que en els casos $\alpha = 0$ i $\alpha = 0.5$. També es pot observar que es manté el comportament linial dels diagrames d'Avrami.

A la figura 4.31 es mostra el resultat d'aquest ajust. Com en els altres casos la desviació del sistema respecte la cinètica KJMA no és important fins a valors de δ relativament grans, en el cas més extrem estudiat es troba $n = 2.56$ i $n = 2.58$ per a l'ajust a la funció de l'equació 4.3 i per a l'ajust linial respectivament. Aquests valors representen una variació inferiors al 2% i al 4% respecte al sistema amb $\delta = 0$. El valor de k continua tenint un comportament oscil·lant per l'ajust linial mentre que en l'ajust a l'equació 4.3 s'incrementa a mida que augmenta δ , sense superar una variació de l'6% respecte el valor nominal, t_0 sempre es manté per sota de 0.02ξ .

Els resultats presentats mostren que l'afavoriment de la nucleació a la vora de gra tampoc provoca desviacions importants de la cinètica quan es considera un creixement parabòlic. Igual que en creixement constant, l'augment de la distància δ , que en els casos anteriors fa que el sistema s'allunyi cada cop més de la cinètica KJMA, ara provoca que el sistema tendeixi a un procés amb nucleació aleatòria però amb un valor de la freqüència

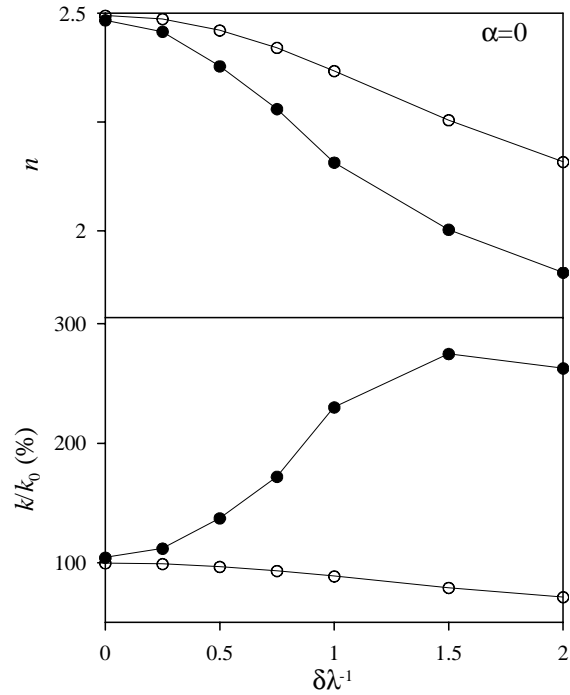


FIGURA 4.28. Ajustos de l'exponent d'Avrami n i la constant k per als sistemes amb nucleació nul·la a la vora de gra i creixement parabòlic.

de nucleació $1.5I_0$ i, per tant, es tornarà a tendir a exponents d'Avrami amb valor $n = 2.5$. El creixement lent dels grans de grandària superior, provoca que, en els sistemes amb $\delta > \lambda$, el final de la transformació es produeixi molt més tard que el moment en què $x_B(t)$ ocupa la major part del volum no transformat. Com es demostrarà posteriorment en l'anàlisi microestructural, això provoca un acostament a un sistema amb freqüència de nucleació $1.5I_0$ per a valors de δ menors que als sistemes amb creixement constant.

4.1.5 Sistemes amb creixement parabòlic: Microestructura

Els efectes sobre la distribució de grandària i els paràmetres relacionats amb la microestructura són qualitativament semblants als sistemes amb creixement constant i s'analitzaran de forma similar. Com es veurà, l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre la microestructura és notable a partir dels casos amb un valor de δ més petit. Tanmateix, les distribucions de forma triangular característiques dels creixement controlat per difusió tenen una dispersió menor a les dels sistemes amb creixement constant, la qual cosa provocarà que la reducció de la densitat de grans petits ocasionada per

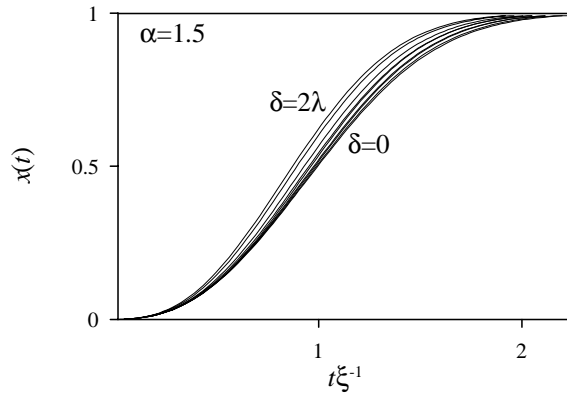


FIGURA 4.29. Evolució de la fracció transformada per a sistemes amb nucleació potenciada a la vora de gra i creixement parabòlic.

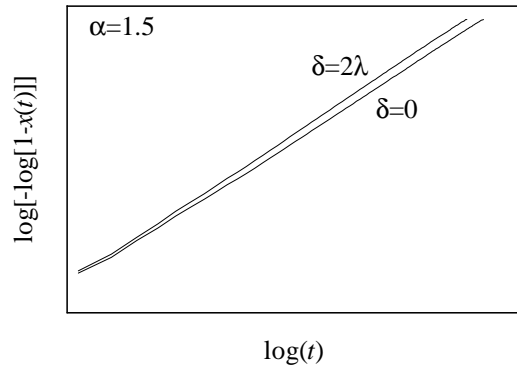


FIGURA 4.30. Diagrama d'Avrami dels sistemes amb nucleació potenciada a la vora de gra i creixement parabòlic.

la nucleació no aleatòria, canviï de forma menys sensible la forma de les distribucions.

Creixement parabòlic i nucleació reduïda a la vora dels grans: $\alpha = 0.5$

L'evolució de la densitat de nuclis i la distància mitjana entre els nuclis més pròxims obtingudes per les simulacions amb $\alpha = 0.5$, es presenten a la figura 4.32. La densitat presenta una desviació respecte el cas $\delta = 0$ apreciable ja des dels valors de δ més petits. Respecte del sistema amb nucleació aleatòria és d'un 9.9% inferior per $\delta = 0.25\lambda$, d'un 19% per $\delta = 0.5\lambda$ i arriba a reduir-se un 33% per a $\delta = 2\lambda$. Igual que en els sistemes amb creixement constant es pot observar la diferència entre els sistemes amb $\delta < \lambda$ i $\delta > \lambda$. En els primers la variació en la densitat de nuclis

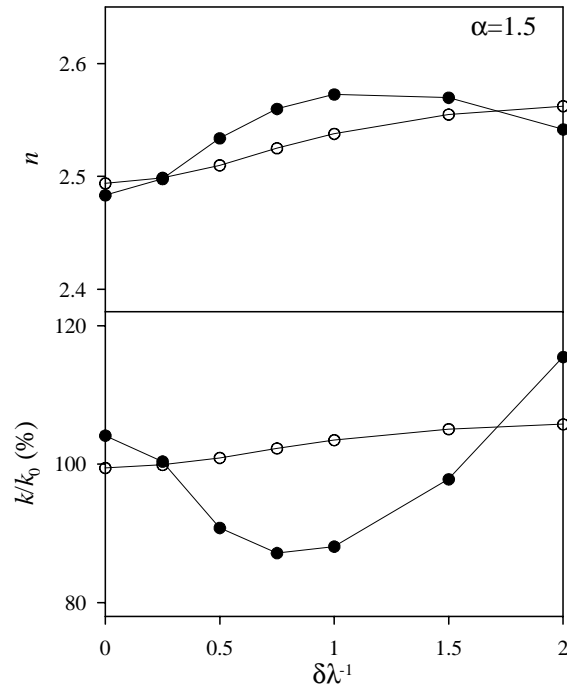


FIGURA 4.31. Ajustos de l'exponent d'Avrami n i la constant k per als sistemes amb nucleació potenciada a la vora de gra i creixement parabòlic.

augmenta a mida que la zona d'inhibició ocupa cada com més volum. En els segons la zona d'inhibició s'expandeix a la totalitat de volum lliure en els incis de la transformació i, a partir d'aquí, es comporta com un sistema amb nucleació $0.5I_0$. Pel què fa a la distància mitjana al proper veí es pot destacar el mateix comportament que en l'evolució de la densitat, semblant a l'obtingut pels casos amb creixement constant.

A la gràfica de la figura 4.33 es presenta l'evolució de la distribució de grandària de gra en aquests sistemes. Contràriament als casos amb creixement constant, la forma triangular de la distribució de grandària fa que les variacions en la microestructura siguin menys apreciables. Els grans petits tenen una velocitat de creixement major i atrapen ràpidament els grans de radi superior. Aquest efecte fa que la disminució de les poblacions més recents no sigui tan marcat en la distribució com en els sistemes amb creixement constant, on fins i tot en els casos amb δ més petita, la distribució es veia notablement afectada des de l'inici de la transformació. Per causa del creixement parabòlic, la disminució de la nucleació no es reflecta tant en un descens de les poblacions de radis més petits sinó que el seu efecte es reparteix més homogèniament. Tot i així, en els casos amb $\delta < \lambda$, la distribució resultant presenta una forma més punxeguda que l'obtinguda amb

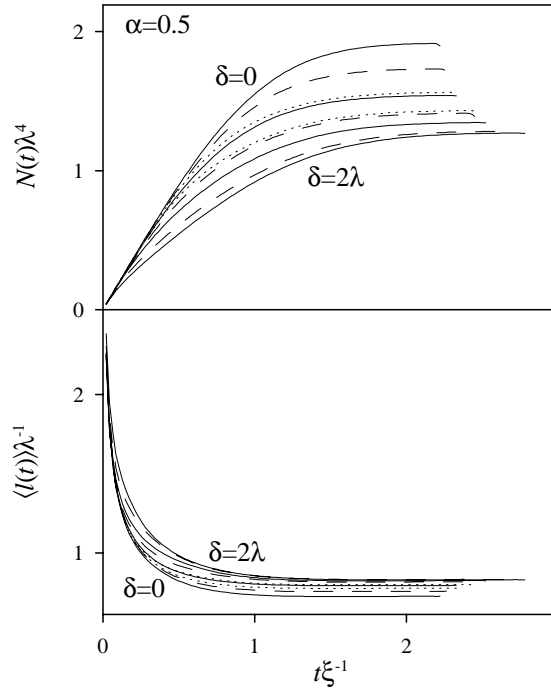


FIGURA 4.32. Evolució de la densitat de nuclis i la distància mitja entre propers veïns pels sistemes amb nucleació reduïda a la vora de gra i creixement parabòlic.

nucleació aleatòria, reforçant la homogeneïtat de grandàries característica de les transformacions controlades per difusió. En els casos amb $\delta > \lambda$, en canvi, el gran retard de la cinètica i la disminució de la densitat de grans a l'entorn dels grans ja nucleats permet que, tot i la baixa velocitat de creixement, els grans arribin a grandàries superiors. Això causa un desplaçament important de la distribució cap a la dreta que, juntament amb la reducció de la densitat de grans de forma bastant homogènia en tots els radis, genera una distribució amb més dispersió que el cas $\delta = 0$. La desviació estàndard al voltant del valor de radi mitjà en el cas amb nucleació aleatòria és $\sigma_0 = 0.25\lambda$, en els sistemes amb $\delta = 0.25\lambda$ i $\delta = 0.5\lambda$ la dispersió es redueix fins a un 4%. A partir de $\delta = \lambda$, però la baixa densitat de nuclis fa que la dispersió augmenti, arribant a un valor de $\sigma = 0.29\lambda$ quan $\delta = 2\lambda$. De fet, pels sistemes amb $\delta > \lambda$ les distribucions s'aproximen progressivament a les que s'obtidrien en un procés amb nucleació constant de valor $0.5I_0$.

A la taula 4.4 es mostren els valors finals de la densitat de grans, la distància entre propers veïns i el radi efectiu mitjà en els diferents casos analitzats en aquesta secció. Els valors mostrats són relatius als corresponents al sistema $\delta = 0$. Comparant els valors dels paràmetres cinètics

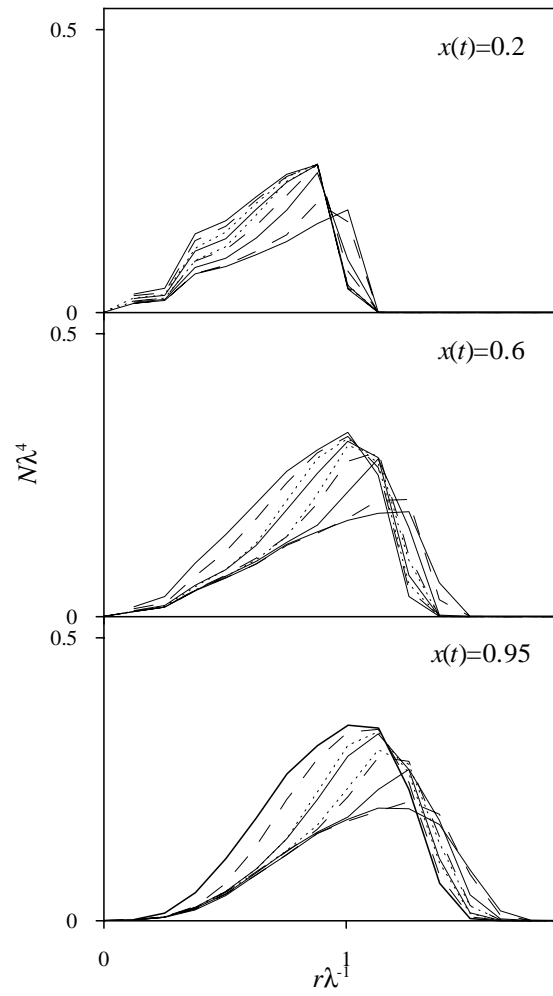


FIGURA 4.33. Evolució de la distribució de grandària de gra dels sistemes amb nucleació reduïda a la vora de gra i creixement parabòlic.

$\alpha = 0.5$					
δ/λ	n/n_0	k/k_0	N/N_0	$\langle l \rangle / \langle l \rangle_0$	$\langle r \rangle / \langle r \rangle_0$
0.25	1.00	0.99	0.90	1.05	1.05
0.5	0.99	0.98	0.80	1.10	1.09
0.75	0.98	0.97	0.74	1.13	1.12
1	0.98	0.95	0.70	1.14	1.13
1.5	0.96	0.91	0.67	1.15	1.14
2	0.96	0.90	0.66	1.15	1.15
$0.5r$	0.99	0.97	0.82	1.07	1.08
r	0.99	0.95	0.75	1.10	1.11

TAULA 4.4. Valors dels paràmetres obtinguts en els sistemes amb nucleació reduïda a la vora de gra.

i microestructurals amb els de la taula 4.1 es pot tornar a observar, en relació amb els sistemes amb creixement constant, l'augment de l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre la cinètica i la disminució de l'efecte sobre la microestructura. Tanmateix, quantitativament, l'efecte microestructural continua essent molt més important que el cinètic.

Creixement parabòlic i nucleació totalment inhibida a la vora dels grans:
 $\alpha = 0$

Els resultats referents al cas amb nucleació nula a la zona $x_B(t)$ es mostren a les gràfiques de les figures 4.34 i 4.35. Com en els processos amb creixement constant, podem observar que tant la densitat com la distància mitjana entre propers veïns dels sistemes amb valors δ elevats, s'estabilitzen ràpidament indicant que la fracció $x_B(t)$ ha ocupat tot el volum no transformat. Ara, però, aquest comportament s'expandeix a distàncies δ més petites; degut a l'alentiment de les etapes finals de la transformació característic d'aquesta cinètica de creixement. L'evolució de la distribució de grandària és marcadament diferent al cas $\alpha = 0.5$. La tendència dels sistemes a assemblar-se a un sistema pcell es fa evident a mida que augmenta el valor de δ . Ara, la no aparició de nuclis nous, que en aquesta cinètica són responsables de la major part de la transformació, provoca un retard molt important i un gran desplaçament cap a la dreta de les distribucions. En el cas $\delta = 2\lambda$, la distribució generada arriba a no solapar-se amb la corresponent al sistema amb nucleació constant. Recordem que en aquest sistema l'exponent n ajustat al diagrama d'Avrami s'acostava més al corresponent a un sistema pcell que a una nucleació constant.

A conseqüència de què ara la inhibició de la nucleació és total, en els casos amb $\delta < \lambda$ les distribucions presenten una forma més punxeguda, disminuint la dispersió de forma molt més contundent que en els sistemes amb $\alpha = 0.5$. Per $\delta = 0.25\lambda$ i $\delta = 0.5\lambda$, casos en què la densitat de nuclis encara és comparable al sistema de referència, la desviació estàndard es

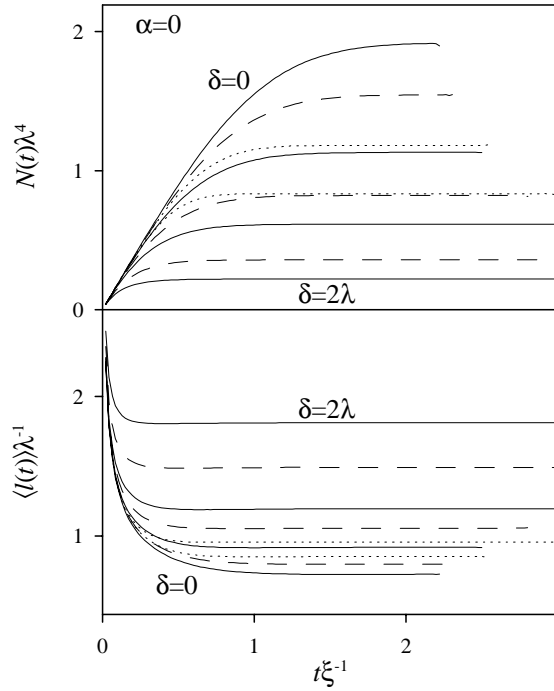


FIGURA 4.34. Evolució de la densitat de nuclis i la distància mitja entre propers veïns pels sistemes amb nucleació nul·la a la vora de gra i creixement parabòlic.

redueix en més d'un 16% i un 32% respectivament, generant una distribució final molt homogènia a l'entorn del radi mitjà. Contràriament als sistemes amb inhibició parcial, ara la reducció de la nucleació és tant elevada que la dispersió de les distribucions disminueix en tots els casos. Els valors finals dels diferents paràmetres discutits, calculats pels diferents sistemes, es mostren a la taula 4.5. Ara, l'efecte de la nucleació no aleatòria augmenta respecte els sistemes amb nucleació constant tant pel què fa a la cinètica com a la microestructura. En el cas més extrem de $\delta = 2\lambda$, el nombre total de grans apareguts és pràcticament una desena part dels apareguts en el sistema de referència, i el radi mitjà és 2.18 vegades superior.

Creixement parabòlic i nucleació afavorida a la vora dels grans: $\alpha = 1.5$

Per últim es mostrarà l'anàlisi realitzat en el cas en què la nucleació és afavorida a la proximitat dels grans. A les gràfiques de la figura 4.36 es mostra l'evolució de la densitat de nuclis i la distància mitjana al proper veí. En els sistemes amb $\delta > \lambda$, la densitat de nuclis convergeix degut a què en la major part de la transformació, $x_B(t)$ ocupa tot el volum i, per tant, la freqüència de nucleació és pràcticament $1.5I_0$ independentment del valor de δ . L'evolució de la $l(t)$ mostra comportaments molt similars en tots els

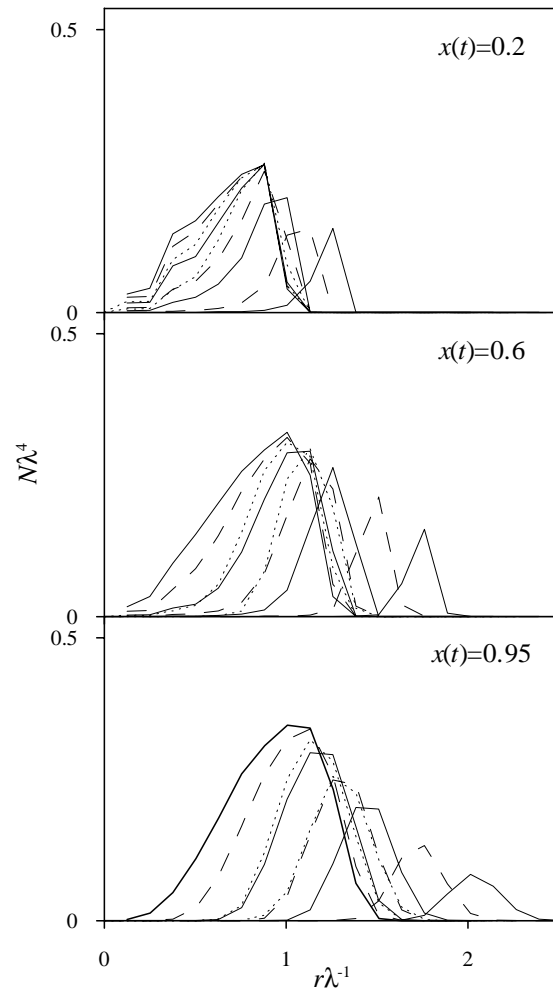


FIGURA 4.35. Evolució de la distribució de grandària de gra dels sistemes amb nucleació nul·la a la vora de gra i creixement parabòlic.

$\alpha = 0$					
δ/λ	n/n_0	k/k_0	N/N_0	$\langle l \rangle / \langle l \rangle_0$	$\langle r \rangle / \langle r \rangle_0$
0.25	0.99	0.99	0.81	1.10	1.10
0.5	0.98	0.96	0.59	1.26	1.25
0.75	0.97	0.93	0.43	1.45	1.40
1	0.95	0.88	0.32	1.64	1.54
1.5	0.90	0.79	0.19	2.05	1.85
2	0.86	0.71	0.11	2.49	2.18
$0.5r$	0.99	0.92	0.62	1.17	1.23
r	0.98	0.89	0.44	1.32	1.39

TAULA 4.5. Valors dels paràmetres obtinguts en els sistemes amb nucleació prohibida a la vora de gra.

casos.

Semblantment als sistemes amb creixement constant, a mida que augmenta δ les distribucions de grandària comencen a augmentar a la zona de radis petits, mentres pels valors de δ més elevats es tendeix a la distribució corresponent a una nucleació aleatòria de valor $1.5I_0$. Com es mostra a la figura 4.36, el creixement controlat per difusió provoca que el primer efecte es vegi difuminat, generant un augment de densitat més repartit entre els diferents radis respecte als sistemes amb creixement constant. Per contra, degut a la major fracció de nuclis nucleats a les etapes finals de la transformació, efecte característic d'aquesta cinètica de creixement, s'incrementa el segon efecte. A la figura 4.37 s'aprecia que les distribucions finals obtingudes amb $\delta = \lambda$, 1.5λ i 2λ són pràcticament iguals i corresponen ajustadament a les d'un procés amb $\delta = 0$ i freqüència de nucleació $1.5I_0$.

La taula 4.6 mostra el valor final dels paràmetres microestructurals dels sistemes estudiats. La poca variació en els exponents n , correspon al fet que els sistemes amb $\delta > \lambda$ tendeixen a un sistema amb nucleació constant, on tornaria a obtindre's $n = 2.5$. Com s'ha dit, aquest efecte es veu incrementat respecte als sistemes amb creixement constant, notant-se en els paràmetres microestructurals, on les variacions s'estabilitzen pels sistemes amb $\delta > \lambda$.

4.2 Aproximació a una cristal·lització primària real

Les simulacions de nucleació i creixement esquemetitzades a la secció 2.1, s'han demostrat, en si mateixes, com una eina útil per analitzar i estudiar transformacions de fase. Els efectes de la nucleació no aleatòria, que queda fora del model KJMA i per la qual no existeix cap model teòric, han pogut ser estudiats gràcies a aquestes simulacions. Com s'ha esmentat, la nucleació no aleatòria s'associa, en moltes ocasions, a transformacions primàries governades per la difusió d'alguna espècie, de les quals també se

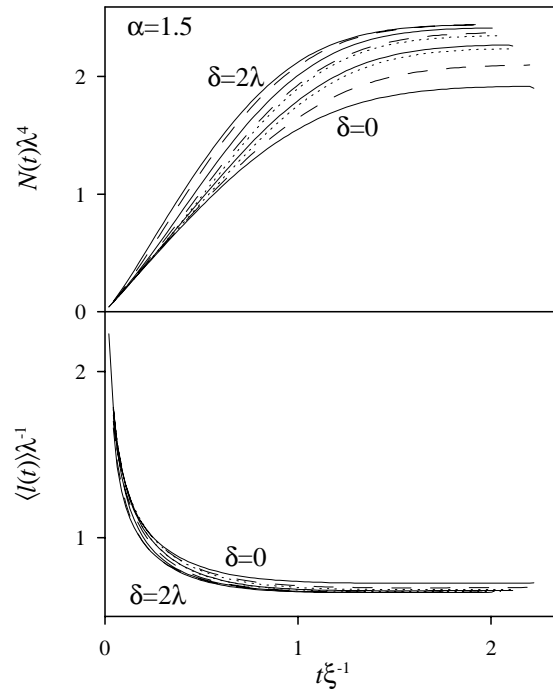


FIGURA 4.36. Evolució de la densitat de nuclis i la distància mitja entre propers veïns pels sistemes amb nucleació potenciada a la vora de gra i creixement parabòlic.

n'ha parlat a bastament. L'efecte dels gradients sobre el creixement dels grans i la seva relació amb la cinètica global del procés és un objecte de gran interès degut a la gran quantitat de transformacions sòlid-sòlid en què és present; algunes referències de treballs relacionats amb l'estudi d'aquests processos ja s'han esmentat a les seccions 1.1, 1.2 i 1.3. Per simular de forma exacta l'evolució dels gradients de concentració que apareixen a l'exterior dels grans, el subseqüent creixement de la fase emergent i l'estabilització de la fase no transformada caldria resoldre l'equació de difusió numèricament en la matriu no transformada. Per a un sistema en 3D, un nombre de grans suficientment gran per a simular la competència real entre ells, i una disposició de centres de nucleació aleatòria, l'esforç de càlcul que això suposaria sobrepassa les possibilitats de la majoria de computadors actuals.

Si la velocitat de creixement controlada per difusió s'aproxima amb una expressió d'estat estacionari com la de l'equació 1.10, aquests processos es poden estudiar a partir de la modificació del model KJMA capaç d'incorporar l'efecte del *soft impingement* que s'ha detallat a la secció 1.3. El model incorpora el concepte de volum inhibït, que permet incloure la reducció de la nucleació i el creixement en les zones estabilitzades de la matriu, tot

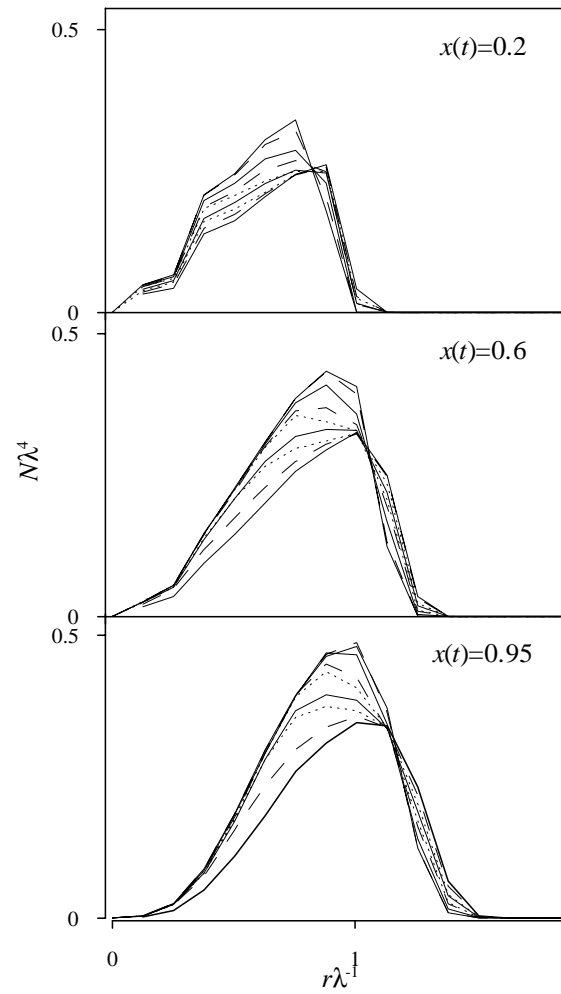


FIGURA 4.37. Evolució microestructural dels sistemes amb nucleació potenciada a la vora de gra i creixement parabòlic.

$\alpha = 1.5$					
δ/λ	n/n_0	k/k_0	N/N_0	$\langle l \rangle / \langle l \rangle_0$	$\langle r \rangle / \langle r \rangle_0$
0.25	1.00	1.00	1.09	0.96	0.96
0.5	1.00	1.01	1.18	0.94	0.94
0.75	1.01	1.02	1.24	0.93	0.93
1	1.02	1.03	1.26	0.92	0.92
1.5	1.02	1.05	1.28	0.92	0.92
2	1.02	1.06	1.28	0.92	0.92
$0.5r$	1.00	1.00	1.17	0.95	0.94
r	1.01	1.01	1.23	0.93	0.93

TAULA 4.6. Valors dels paràmetres obtinguts en els sistemes amb nucleació afavorida a la vora de gra.

i que no té en compte la possible desviació de la cinètica d'Avrami per causa de la no aleatorietat de la distribució de nuclis. Tanmateix, a la secció anterior, s'han determinat els efectes sobre la cinètica global i sobre la microestructura d'una variació simple de la freqüència de nucleació, observant que l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre la cinètica és molt reduït i, per tant, validant les suposicions d'aquest model.

En aquesta secció es presenten els resultats de la simulació cinètica d'un sistema amb velocitat de creixement i freqüència de nucleació controlats pels gradients de concentració d'una de les espècies del material. Davant la impossibilitat, ja esmentada, d'efectuar una simulació realista, els gradients de concentració de l'espècie que difon s'aproximaran fent ús dels resultats analítics disponibles en simetria esfèrica. Els protocols de creixement i de nucleació que s'imposaran resulten molt aproximats als que es poden trobar en un sistema real, i impossibiliten tenir la certesa que el sistema es pugui estudiar a partir de la teoria KJMA. El resultat de la simulació permet comprovar la validesa dels models i suposicions emprats per aquests tipus de sistemes, amb l'interès primordial de comparar els efectes produïts per la nucleació no aleatòria i la velocitat de creixement variable, característiques comunes en aquestes transformacions però amb efectes marcadament diferents pel què fa a la cinètica o la microestructura.

4.2.1 Nucleació i creixement controlats per difusió

El sistema que es simularà correspon a una transformació primària on la difusió d'un element controla el creixement dels grans. La concentració d'aquest element a les partícules de fase emergent és c_0 , mentre que en la matriu no transformada és inicialment $c_m(0)$. Les concentracions d'equilibri entre les dues fases són c_0 i c_1 respectivament i, per tant, s'assumeix que, si el creixement és controlat per difusió, a les vores de gra sempre hi haurà aquests valors de concentració. Totes les partícules nucleades es consideren estables i c_1 es considera constant, és a dir, no es té en

compte la variació deguda al radi del gra que s'obtidria de l'equació Gibbs-Thompson. La concentració dins les partícules de precipitat, c_0 , es considera també constant, mentre que la concentració a la matriu no transformada, $c_m(t)$, es modifica a mida que, degut al creixement, els grans expulsen o absorbeixen solut. Les consideracions anteriors s'acostumen a acceptar com a vàlides en moltes cristal·litzacions primàries [35] [93] [108].

Perfils de concentració i velocitat de creixement

En els models cinètics d'aquests sistemes es sol considerar una velocitat de creixement estacionària com la de l'equació 1.10, la qual es redueix progressivament tenint en compte l'augment de $c_m(t)$ i l'efecte del *soft impingement*. Com es veurà més endavant, un aspecte bàsic de la simulació és el balanç de massa global del sistema. Per aconseguir-lo cal, en primer lloc, que es compleixi el balanç de massa particular a l'entorn de cada gra durant tot el procés de creixement, la qual cosa impedeix l'assumpció d'una velocitat de creixement de tipus estacionari per grans acabats de nuclear. D'altra banda, l'evolució exacte de la velocitat de creixement d'un únic gra esfèric quan el seu creixement està controlat per la difusió d'un element és coneguda des de fa dècades. Per raonaments dimensionals, Zener [35] imposà una velocitat de creixement del tipus

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\vartheta^2 D}{2r}, \quad (4.4)$$

on D és el coeficient de difusió a la matriu no transformada de l'element que controla el creixement, r el radi del gra i ϑ una funció de les concentracions c_0, c_1 i c_m . La solució de l'equació de difusió s'aconsegueix imposant com a condicions de contorn una concentració c_1 a la vora de gra, una concentració $c_m(t)$ en un punt de la matriu suficientment allunyat per tal que la seva concentració continui sent el valor mitjà de la matriu, i un flux a la vora de gra igual a la quantitat d'element expulsat degut al creixement del gra, condició que s'escriu com

$$(c_1 - c_0) \frac{dr}{dt} = D \left(\frac{\partial c(s, t)}{\partial s} \right)_{s=r}. \quad (4.5)$$

on s és la distància al centre de nucleació del gra. El perfil de concentració que s'obté per a $s > r$ pot escriure's com

$$c(s, t) = c_m(t) + (c_1 - c_m(t)) \frac{\phi\left(\frac{\vartheta s}{r}\right)}{\phi(\vartheta)}, \quad (4.6)$$

essent $\phi(x)$ la funció

$$\phi(x) = x^{-1} \exp\left[\frac{-x^2}{4}\right] - \left(1 - \operatorname{erf}\left[\frac{x}{2}\right]\right) \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (4.7)$$

El càlcul del valor d' ϑ s'efectua mitjançant un balanç de massa [35] [138] i el seu valor en funció del paràmetre

$$\chi = \frac{c_m(t) - c_1}{c_0 - c_1}, \quad (4.8)$$

s'expressa implícitament per l'equació

$$\vartheta^3 \chi^{-1} = 2 \exp \left[-\frac{\vartheta^2}{4} \right] \phi^{-1}(\vartheta), \quad (4.9)$$

i es pot aproximar per la funció

$$\begin{aligned} \vartheta &= \sqrt{\frac{6}{1-\chi}} & \chi > 0.94 \\ \vartheta &= (a_1 + a_2\chi + a_3\chi^2) \tan [a_4\sqrt{\chi}] & 0.005 < \chi < 0.94 \\ \vartheta &= \sqrt{2\chi} & \chi < 0.005 \end{aligned}, \quad (4.10)$$

amb $a_1 = 0.978$, $a_2 = 0.801$, $a_3 = -1.152$ i $a_4 = 1.543$.

Aquesta cinètica de creixement tendeix a l'estat estacionari esmentat a la secció 1.1 quan $\chi \rightarrow 0$, que correspon a una velocitat de desplaçament de la frontera de gra prou petita per a què el seu efecte sobre els perfils de concentració sigui menyspreable. A la figura 4.38 es mostra la comparació entre els perfils de concentració obtinguts de l'equació 4.6 i els corresponents a l'estat estacionari [139]; cal notar que la diferència entre tots dos augmenta si les dimensions del gra es redueixen. Degut a la seva simplicitat l'estat estacionari és emprat àmpliament per a interpretar la cinètica d'aquests sistemes; en aquesta simulació, però, es requerirà un balanç de massa local a l'entorn dels grans i, aleshores, caldrà adoptar la velocitat de creixement dels grans proporcionada per les equacions 4.4 i 4.10.

Interacció entre grans en creixement

El perfil de concentració de l'equació 4.6 s'ha obtingut per a un gra esfèric creixent isoladament en una matriu infinita. En un sistema real, la nucleació de varis grans causa el solapament dels perfils de concentració de partícules veïnes (competència per l'obtenció de solut) i el xoc entre grans en creixement (competència per l'ocupació d'espai no transformat). Ja s'ha dit que, per a l'estudi exacte d'aquest sistema caldria resoldre l'equació de difusió en la matriu no transformada. En aquest supòsit, l'avenç de la interfície entre grans i matriu tindria en compte tant la disminució de la velocitat de creixement degut al solapament de gradients com la col·lisió entre grans veïns. Per simular aquest procés d'una forma abordable computacionalment, en aquest treball es tractaran els dos processos separadament utilitzant les següents aproximacions:

- El solapament dels perfils de concentració es simularà amb una aproximació de camp mitjà, a partir d'un increment de concentració de la matriu no transformada, $c_m(t)$.

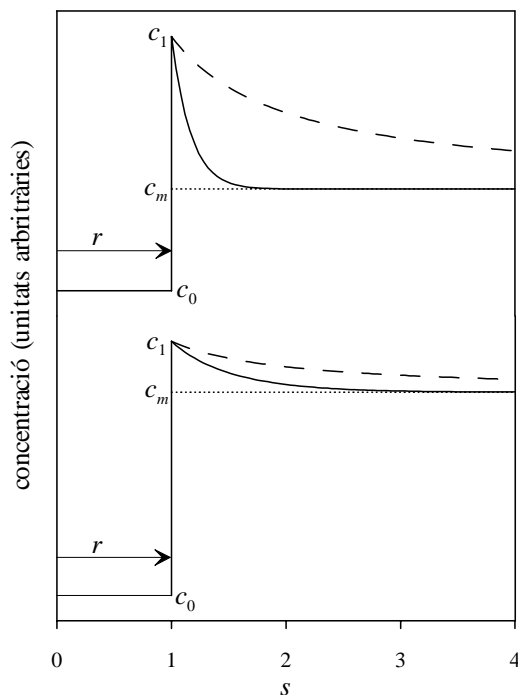


FIGURA 4.38. Comparació entre els perfils de concentració exactes i els corresponents a l'estat estacionari per dos concentracions c_m diferents: $\chi = 0.6$ a dalt i $\chi = 0.2$ a baix.

- Les col·lisions entre grans en creixement es produiran per *hard impingement*, és a dir, per contacte directe entre les interfícies esfèriques en creixement.

La primera aproximació és comuna en els models de sistemes similars [38] [138] [108] [109], on es calcula la variació de $c_m(t)$ a partir d'un balanç de massa del sistema global. Ja s'ha dit que el perfil de concentració expressat a l'equació 4.6 apleix el balanç de massa per a un gra isolat, és a dir, la quantitat d'element expulsat a l'exterior dels grans coincideix amb la integral del perfil de concentració que apareix a l'entorn del gra. A la simulació, s'adoptarà com a concentració d'un determinat punt no transformat el valor màxim proporcionat pels perfils de concentració dels grans propers, i la quantitat total de solut en el sistema es calcularà integrant el valor de la concentració en tots els elements de la matriu de simulació. En aquest supòsit, per tal que el balanç de massa entre la quantitat d'element expulsat per tots els grans i la concentració de la matriu es mantingui caldrà augmentar gradualment la concentració mitjana de la matriu. Això suposarà un canvi en el valor de χ , i conseqüentment en els perfils de con-

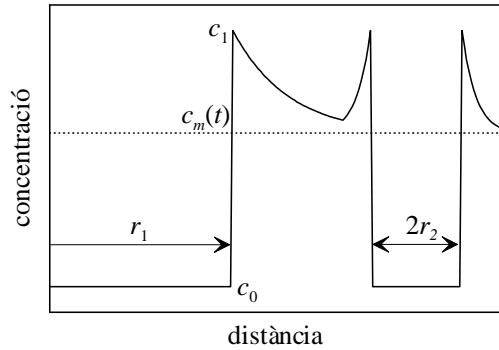


FIGURA 4.39. Concentració de la matriu no transformada a la simulació. A cada punt se li assigna el valor màxim de concentració dels perfils generats pels grans del seu entorn. El solapament dels perfils generats per cada gra s'avalua amb l'increment de $c_m(t)$.

centració i la velocitat de creixement proporcionats per les equacions 4.6 i 4.4.

A la figura 4.39 s'observen el tipus de perfils que s'imposaran a l'entorn dels grans. A mida que el solapament entre grans augmenta, la concentració $c_m(t)$ creix, reduint així el gradient dels perfils de concentració i per tant la velocitat de creixement dels grans. Òbviament la simetria esfèrica dels grans no es veurà afectada pel solapament de gradients tal com passaria en un sistema real, i el creixement dels grans nucleats en zones de baixa o alta densitat de nuclis es veurà més o menys afectat del que realment li pertocaria. Tot i així, aquest procés permet una aproximació a l'efecte produït pel solapament dels perfils de concentració sobre el creixement dels grans, aconseguint una reducció del gradient dels perfils de l'entorn d'un gra a mida que es veuen afectats pel solut expulsat o absorbit pels grans veïns.

La segona aproximació imposa que la pèrdua de la simetria esfèrica dels grans es produirà per col·lisió directa de les superfícies de grans veïns. En un sistema real la col·lisió seria molt més suau degut al solapament dels perfils de concentració, i produiria una deformació de la simetria esfèrica abans del xoc directe. A la figura 4.40 es representa qualitativament la diferència entre els dos tipus de col·lisions, i l'aspecte dels perfils de concentració que hi hauria en cada cas. També cal recordar que els perfils derivats de l'equació 4.6 decauen ràpidament, i això implica que els efectes del *soft impingement* en la pèrdua d'esfericitat dels grans, no es produeixen fins que les superfícies dels dos grans es troben realment pròximes. A la figura 4.41 reproduïm l'aspecte d'un pla de la simulació on s'observen els gradients de concentració a la proximitat dels grans. Durant bona part de la simulació, mentre $x(t) < 0.4$, la variació de la concentració és important tan sols a l'entorn immediat dels grans, aconseguint un sistema molt pròxim a la configuració real, ja que

és poc probable trobar partícules suficientment pròximes on es diferenciïn els efectes del *soft impingement* real amb els de l'aproximació considerada. L'inclusió d'una nucleació no aleatòria, inhibint la nucleació a les zones més properes als grans, encara justifica més l'aproximació escollida.

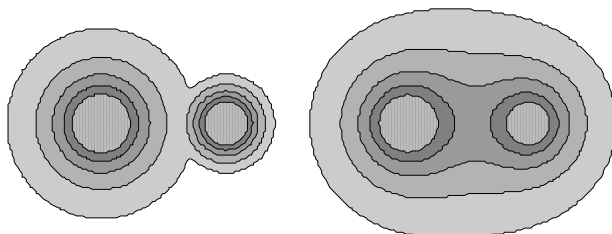


FIGURA 4.40. Esquema qualitatiu de la diferència entre els perfils de concentració simulats i els que s'obtidrien en una cristal·lització real.

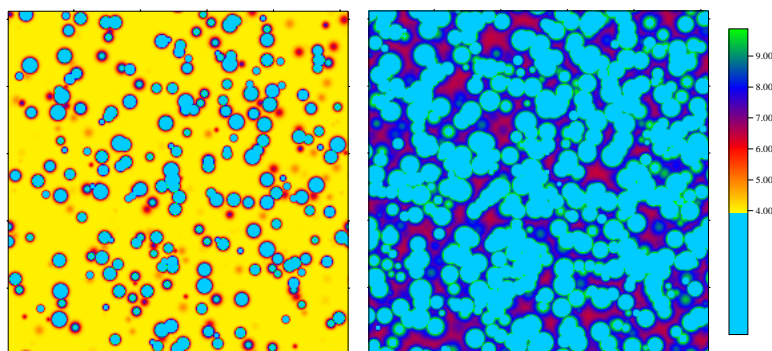


FIGURA 4.41. Aspecte d'un pla de la matriu de simulació per a fraccions transformades de valor $x(t) = 0.2\gamma$ i $x(t) = 0.8\gamma$. L'escala de colors indica el valor de la concentració. El volum transformat, amb una concentració $c_0 = 0$ homogènia, està representat amb color blau clar.

Ambtot, les dues aproximacions anteriors fan difícil l'aplicació quantitativa dels resultats de la simulació a sistemes físics reals si la fracció transformada final, i.e. χ , és molt elevada, ja que no permeten avaluar l'efecte del *soft impingement* en els estadis finals de la transformació. No obstant, és un tractament adequat mentre el volum transformat no assoleixi una fracció elevada, i permet en qualsevol cas., la comparació dels efectes dels gradients de concentració sobre el creixement i la nucleació i la seva influència sobre l'evolució microestructural, la qual cosa és l'objectiu general del capítol.

Freqüència de nucleació

Degut a l'augment de la concentració la matriu s'estabilitza i, per tant, la probabilitat de nuclear en un cert punt es redueix en funció de la seva concentració. Quan la fase no transformada és estable, és a dir, quan la seva concentració és c_1 , la probabilitat de nuclear esdevé nul·la. La teoria clàssica de la nucleació proveeix expressions per al càlcul de l'efecte de la concentració sobre la freqüència de nucleació [140], en concret, a l'equació 1.3 el terme ΔG^{10} pot calcular-se en funció de les concentracions c_1 , c_0 i $c_m(t)$. Tanmateix, com ja s'ha dit, els altres paràmetres participants a l'equació 1.2 també depenen de la diferència de concentracions entre les dues fases, i és difícil estimar la seva evolució al llarg de la transformació.

Segons els valors dels paràmetres i les concentracions, la probabilitat de nucleació en un punt \vec{s} , en funció de la concentració $c(\vec{s}, t)$, pot esdevenir molt diferent, anant des d'una disminució apreciable de la nucleació només per a valors molt pròxims a la concentració d'equilibri, fins a comportaments on la nucleació decau a valors pràcticament inapreciables tan sols per petites variacions de la concentració $c_m(t)$. Per aquest treball s'ha escollit una dependència de la nucleació linial respecte $c(\vec{s}, t)$ del tipus

$$I(\vec{s}, t) = I_0 \frac{c_1 - c(\vec{s}, t)}{c_1 - c_m(0)}, \quad (4.11)$$

on \vec{s} determina un punt de la matriu i I_0 és el valor de la freqüència de nucleació en les condicions inicials de la matriu. L'equació anterior és una aproximació de primer ordre del comportament de la nucleació en funció de la concentració, sense pretendre aconseguir resultats ajustats quantitativament a cap transformació real determinada. Tanmateix, permet la introducció d'una nucleació no aleatòria a la simulació; la tria d'una funció més ajustada al comportament real suposaria l'adopció de valors arbitraris per a més paràmetres, sense modificar la validesa de les seves característiques bàsiques i dels seus efectes sobre la microestructura i l'evolució global.

4.2.2 Resultats

La simulació s'ha realitzat amb uns valors inicials de les concentracions tals que $\gamma = 0.6$, essent $\gamma = \chi(0) = \frac{c_m(0) - c_1}{c_0 - c_1}$ la fracció transformada final. Aquesta expressió s'obté considerant que la transformació finalitza quan $c_m(t) = c_1$. Conjuntament al sistema especificat també s'han realitzat simulacions corresponents al mateix procés però amb nucleació aleatòria. Com a les seccions anteriors, seguidament es comparen les característiques de la cinètica i la microestructura obtingudes en cada sistema.

Cinètica

A la figura 4.42, amb línia contínua, es mostra l'evolució de la fracció transformada obtinguda per la simulació especificada anteriorment. Els punts

corresponen a una simulació igual a l'anterior però amb nucleació aleatòria, és a dir, considerant que la concentració de la matriu no afecta la freqüència de nucleació, la qual es manté constant a la zona no transformada. Per últim, representat amb línia discontinua i pràcticament indistingible del cas amb nucleació no aleatòria, es mostra el resultat d'una simulació amb nucleació aleatòria però decreixent amb el temps, que pot escriure's com

$$I(t) = I_0 \frac{c_1 - c_m(t)}{c_1 - c_m}. \quad (4.12)$$

Aquest últim sistema correspondria a una nucleació dependent de la variació de concentració mitjana de la matriu però independent de la proximitat local dels grans.

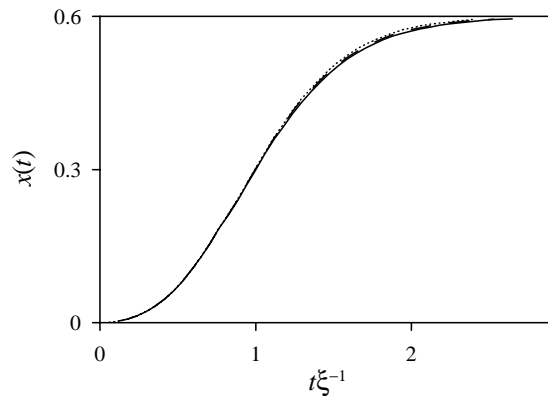


FIGURA 4.42. Evolució de la fracció cristal·litzada per als casos amb nucleació no aleatòria, nucleació aleatòria i decreixent, i nucleació aleatòria i constant.

De forma coherent amb l'estudi de la secció anterior, s'observa que el retard de la fracció transformada produïda per la nucleació no aleatòria és molt reduït. La diferència amb el sistema amb nucleació decreixent però aleatòria és imperceptible, mentre que el sistema amb nucleació constant mostra tan sols un lleuger avanç de la fracció transformada.

A la gràfica de la figura 4.43, amb cercles i línia contínua respectivament, es comparen els resultats de la simulació amb l'evolució de la fracció transformada proporcionada per l'equació d'Avrami modificada 1.21. En l'integració d'aquesta equació, el creixement dels grans estesos es considera equivalent a l'inicial, és a dir

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\vartheta (\chi = 0.6)^2 D}{2r}. \quad (4.13)$$

Cal notar que, a la simulació, les aproximacions realitzades per modelar el creixement i la nucleació dels grans només inclouen l'efecte geomètric del

soft impingement, que a l'extensió del model KJMA descrita a la secció 1.3 s'estima a partir de la consideració del volum inhibit $V^{inh}(t)$. El creixement i la nucleació imposats a la simulació disminueixen per causa de l'augment de $c_m(t)$ que modela el solapament dels perfils de concentració dels grans, però no per causa de l'anomenat efecte químic del *soft impingement* [32]. Incloure aquest darrer efecte suposaria l'aplicació d'un coeficient de difusió D modificat pel canvi d'estat de la matriu no transformada, que en el model s'avalua globalment a partir del factor $\varphi(x)$ descrit a l'expressió de l'equació 1.25.

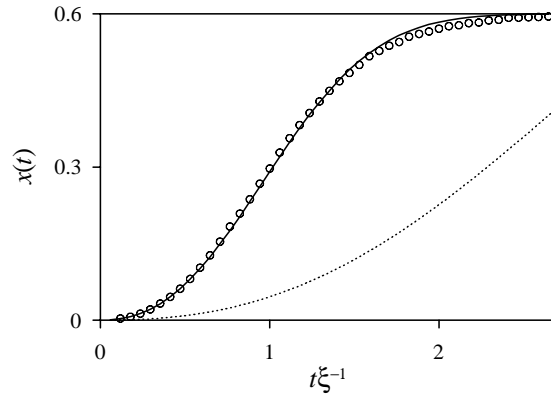


FIGURA 4.43. Comparació entre el model KJMA adaptat al *soft impingement* i la simulació.

Aquí convé esmentar que l'adopció d'una velocitat de creixement com la de l'equació 1.10 corresponent a l'estat estacionari, representada amb una traça de punts a la figura 4.43, proporciona una evolució allunyada de l'obtinguda a la simulació. L'assumpció de l'estat estacionari proporciona uns gradients de concentració amb diferències importants als més realístics de l'equació 4.6 (veure la figura 4.38), i només és vàlida per a valors de χ reduïts o en les partícules de més grandària. És adequat comentar que, en els sistemes reals, el creixement posterior a la nucleació pot ser parcial o totalment controlat per processos a la interfície, i no és fins a una determinat valor del radi de gra que la difusió controla el creixement. Si aquest radi llindar interfície-difusió és prou gran, l'adopció d'una velocitat de creixement corresponent a l'estat estacionari en la fase de creixement controlada per difusió esdevindrà una bona aproximació.

Els diagrames d'Avrami no rectilinis indiquen que l'exponent n de l'equació 1.17 varia en funció del temps. A la gràfica de la figura 4.44 es presenta l'evolució d' n al llarg de la transformació, el seu valor començant pròxim a $n = 2.5$, que correspon a esferoides amb creixement governat per difusió, i disminueix a mida que la velocitat de creixement es redueix

per causa de l'increment de $c_m(t)$. Els cercles i triangles, que corresponen respectivament a la simulació amb nucleació no aleatòria i al procés amb nucleació aleatòria i constant, mostren un comportament pràcticament similar. Es pot observar una reducció lleugerament superior de l'exponent d'Avrami en el sistema amb nucleació afectada pels perfils de concentració, provocada per la lleugera reducció de la velocitat de transformació en aquest sistema. Conjuntament amb les conclusions de la secció 4.1, això demostra que l'obtenció d'exponents variables en aquest tipus de transformacions ha de ser atribuït al comportament del creixement.

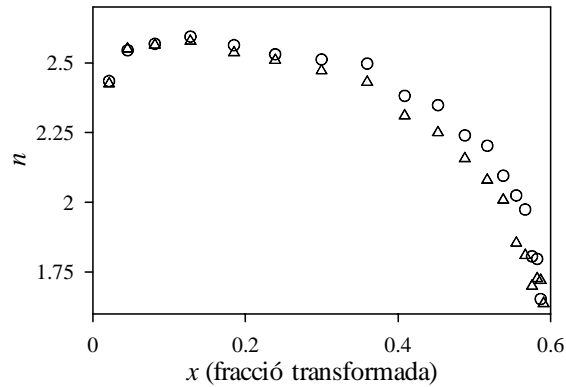


FIGURA 4.44. Evolució de l'exponent d'Avrami en les simulacions.

Microestructura

Pel què fa a la microestructura, les conclusions són similars a les de la secció anterior: la consideració o no d'una nucleació no aleatòria afecta de forma important els paràmetres microestructurals. A la figura 4.45 es compara l'evolució de la densitat de nucleació i la distància mitjana entre propers veïns entre els tres casos simulats. Pot comprovar-se la diferència d'aquests paràmetres entre el sistema amb nucleació constant i els altres dos sistemes amb nucleació decreixent. Cal remarcar que, com que ara el final de la transformació succeeix quan $x(t) = 0.6$, en el cas amb nucleació constant i aleatòria l'aparició de nous nuclis continua sent important en els instants finals del procés, la qual cosa és impensable en un sistema real. Per altra banda, la diferència entre els dos sistemes amb nucleació decreixent, evidencia la disminució de la nucleació a l'entorn més immediat dels grans per causa dels perfils de concentració.

Cal dir que la longitud i el temps característics λ i ξ , en funció dels quals es presenten els resultats, corresponen al cas amb nucleació no aleatòria. Anàlogament a l'estudi de la secció 4.1, la comparació de sistemes amb densitat final de partícules diferent, fa necessària la representació dels resultats

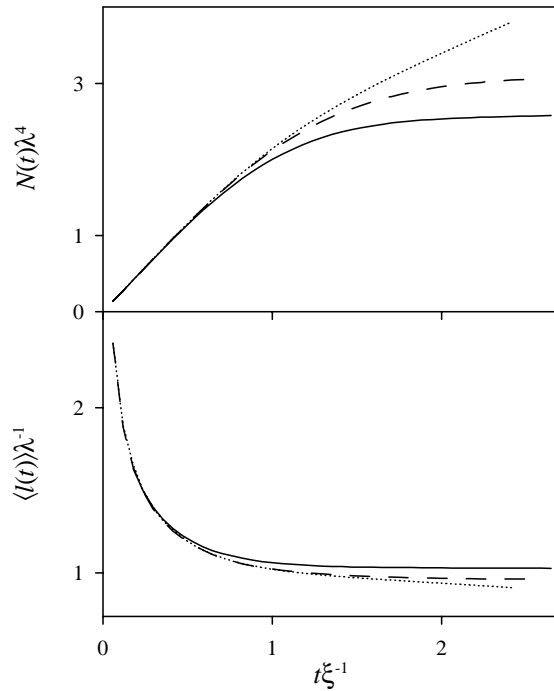


FIGURA 4.45. Evolució de la densitat de partícules i la distància mitja al proper veí per les simulacions de cristal·lització primària. Comparació entre els casos amb nucleació no aleatòria, nucleació aleatòria i decreixent, i nucleació aleatòria i constant.

en una escala comuna per a tots els sistemes.

A la gràfica de la figura 4.46 es presenta la microestructura final dels diferents sistemes simulats. Es pot observar la diferència entre les diferents distribucions a la zona de radis petits. En els casos en què la nucleació decreix, tant quan és aleatòria com no aleatòria (línia discontinua i contínua), s'obtenen distribucions punxegudes (grans amb una grandària molt homogènia i pròxima al valor mitjà) característiques d'aquest tipus de sistemes, mentre que el procés amb nucleació constant (traça de punts) presenta un pic a la zona de radis més petits degut al manteniment del procés de nucleació quan la matriu ja s'ha estabilitzat.

Més interessant és destacar les petites diferències entre els processos amb nucleació decreixent, però aleatòria i no aleatòria respectivament. Pot observar-se que en el cas de nucleació no aleatòria, la distribució és més estreta, la desviacions estàndard són $\sigma = 0.234\lambda$ i $\sigma = 0.269\lambda$ respectivament. Això és degut a què el procés de nucleació no aleatòria, contràriament al sistema amb nucleació decreixent però aleatòria, no elimina només la nucleació de grans quan la transformació és avançada, sinó que elimina els més prop-

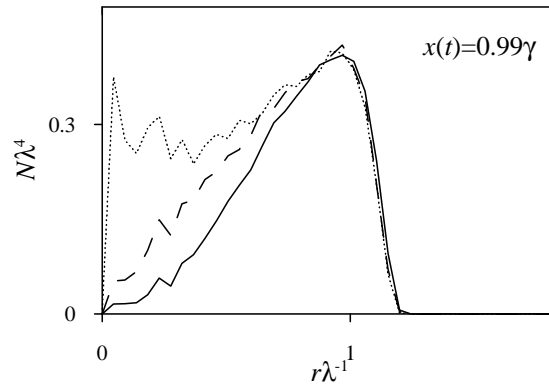


FIGURA 4.46. Microestructura final obtinguda en les simulacions d'un procés de cristal·lització primària. Les traces contínua, dicontínua i de punts indiquen respectivament els processos amb nucleació no aleatòria, aleatòria decreixent i aleatòria constant.

ers a partícules ja nucleades i, per tant, els que patirien una competència més important en el seu creixement. Amb tot, les diferències entre aquests dos processos són mínimes, tant cinèticament com microestructuralment, indicant que l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre una cristal·lització primària és, principalment, la reducció de la freqüència de nucleació global de la transformació.

4.3 Adaptació del model KJMA

A les seccions anteriors s'han analitzat detalladament sistemes amb nucleació no aleatòria. Tot i la simplicitat dels processos simulats, l'estudi ha destacat els principals efectes produïts sobre la cinètica i la microestructura, així com les desviacions respecte del model KJMA. En aquesta secció es descriurà una modificació del model KJMA capaç de predir la cinètica d'una transformació amb nucleació no aleatòria i creixement constant G_0 , pels casos amb $\alpha < 1$ i $\delta = ct$, analitzats a les seccions anteriors. El model es basa en la diferenciació de l'efecte de la nucleació no aleatòria sobre la nucleació i el creixement, la primera reduint-se degut a l'aparició d'un volum d'inhibició al voltant dels grans i el segon augmentant degut a la disminució de la competència entre els grans.

4.3.1 Nucleació

Un concepte important en el model KJMA és la definició de nuclis estesos (veure secció 1.2). Considerant una nucleació aleatòria, es relaciona la

frequència de nucleació estesa I_0 amb la freqüència de nucleació real I_r de forma senzilla, ja que

$$I_r(t) = I_0 [1 - x(t)]. \quad (4.14)$$

A l'introduir la nucleació no aleatòria és necessari tenir en compte la zona d'inhibició de la nucleació per causa de la proximitat de fase transformada, així, la quantitat de nuclis reals per unitat de temps que apareixen esdevé

$$I_r(t) = I_0 [1 - x(t) - x_B(t)], \quad (4.15)$$

on la *boundary fraction*, $x_B(t)$, ja s'ha definit anteriorment. La suma de la fracció de volum transformat més la fracció de volum $x_B(t)$ s'anomenarà $x_{TB}(t) = x(t) + x_B(t)$, de l'anglès *transformed plus boundary fraction*, i correspon al volum total en què la nucleació es veu inhibida si $\alpha = 0$. En el cas d'una nucleació reduïda parcialment dins la zona $x_B(t)$, és a dir, en els sistemes amb $\alpha \neq 0$, s'obté una freqüència de nucleació real:

$$I_r(t) = I_0 [1 - x(t) - (1 - \alpha)x_B(t)]. \quad (4.16)$$

L'equació d'Avrami 1.12 relaciona el creixement de la fracció estesa $\tilde{x}(t)$ amb l'avenç real de la fase transformada $x(t)$. El creixement d' $\tilde{x}(t)$ és degut a la nucleació de nous nuclis i al creixement de les partícules ja existents, ambdós condicionats d'igual manera per la probabilitat de trobar volum lliure $[1 - x(t)]$. Així, per mantenir el concepte de fracció estesa en el cas d'una nucleació no aleatòria, caldrà definir una nucleació estesa efectiva

$$I_{eff}(t) = I_0 \frac{1 - x(t) - (1 - \alpha)x_B(t)}{1 - x(t)} = I_0 \left[1 - \frac{(1 - \alpha)x_B(t)}{1 - x(t)} \right], \quad (4.17)$$

que introdueix la reducció de la nucleació degut a l'existència de la zona $x_B(t)$ i permet construir una fracció estesa

$$\tilde{x}(t) = \int_0^t dt' I_{eff}(t') \frac{4\pi}{3} G_0^3 (t - t')^3, \quad (4.18)$$

i una fracció *transformed plus boundary* estesa

$$\tilde{x}_{TB}(t) = \int_0^t dt' I_{eff}(t') \frac{4\pi}{3} G_0^3 ((t - t') + \delta)^3. \quad (4.19)$$

Com s'ha dit, el creixement dels grans es veu afectat per la nucleació no aleatòria, ja que el seu centre de nucleació és dependent de la proximitat de fase transformada. Aleshores, la probabilitat de trobar volum lliure al seu entorn no correspon a la d'un punt a l'atzar, ja que el solapament entre els grans en creixement és menor, i, per tant, tot i la inclusió de la nucleació estesa efectiva l'equació 1.12 no pot aplicar-se. En el cas de la

fracció *transformed plus boundary*, en canvi, la intersecció entre els diferents grans estesos pot produir-se en qualsevol etapa del creixement, permetent escriure una equació equivalent a la del model KJMA, és a dir

$$\frac{dx_{TB}(t)}{dt} = [1 - x_{TB}(t)] \frac{d\tilde{x}_{TB}(t)}{dt}. \quad (4.20)$$

En aquesta expressió es desprecia el fet que, tot i la renormalització de la freqüència de nucleació, la distribució de nuclis ja no és una distribució puntual de Poisson amb nuclis espargits a l'atzar en tot el volum.

Les equacions 4.19 i 4.20 anteriors permetrien el càlcul de $x_B(t)$ i, per tant, de la nucleació real en el sistema si $x(t)$ fós coneguda. El càlcul de $x(t)$, necessari per completar les equacions anteriors, serà obtingut en la secció següent modificant l'equació d'Avrami per tal d'incloure els efectes de la nucleació no aleatòria sobre el creixement dels grans. Tanmateix, per analitzar l'error produït en l'estimació de la nucleació real de les equacions anteriors, hi ha el recurs d'utilitzar els resultats de les simulacions. Introduint a les equacions 4.19 i 4.20 l'evolució d' $x(t)$ obtinguda a les simulacions de nucleació i creixement, és possible calcular l'evolució de la nucleació real proporcionada per les equacions i comparar-la amb la de les pròpies simulacions.

A la figura 4.47 es mostra el resultat d'aquesta comparació pels sistemes amb $\alpha = 0$. Els símbols corresponen als resultats de la simulació i les línies a la predicció de les equacions 4.19 i 4.20 imposant l'evolució d' $x(t)$ obtinguda a les simulacions. Es pot observar que en els casos $\delta = 0.25\lambda$ i 0.5λ la predicció s'ajusta a la nucleació perfectament. En augmentar δ el comportament d' $I_r(t)$ es desvia progressivament, ja que la consideració feta a l'equació 4.20 d'una distribució de nuclis de Poisson sobreestima el solapament real entre les zones d'inhibició de cada gra i , per tant, sobreestima també la quantitat de nuclis apareguts. Tot i així, fins i tot en el cas amb $\delta = 2\lambda$, el comportament de la nucleació és ben predit per les equacions 4.19 i 4.20, desviant-se només en els instants finals de la transformació on la nucleació presenta valors molt baixos.

Pels casos amb $\alpha = 0.5$, la figura 4.48 mostra el bon acord entre la simulació i les equacions 4.19 i 4.20. La possibilitat, encara que reduïda, de nuclear a qualsevol punt mitiga la diferència entre la distribució real de centres de nucleació i una distribució de Poisson. És interessant remarcar que, degut al retard en els processos amb δ gran i a la probabilitat no nul·la de nuclear en qualsevol punt, la nucleació real en els estadis finals de la transformació és més elevada pels sistemes amb valors de δ més grans que pels sistemes amb valors de δ més petits.

4.3.2 Creixement

Tal com ja s'ha esmentat, en els sistemes amb nucleació aleatòria el retard produït per la reducció en la freqüència de nucleació és compensat, en part,

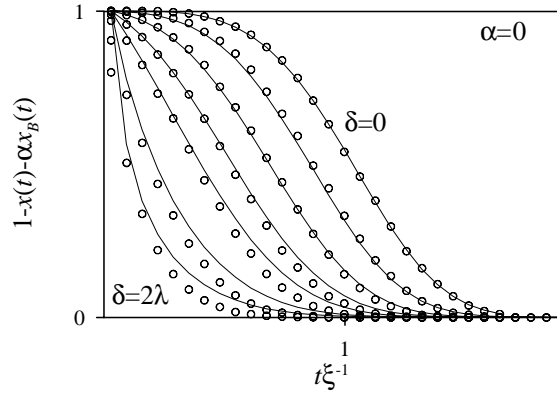


FIGURA 4.47. Evolució de la freqüència de nucleació real en un sistema amb nucleació prohibida a la vora de gra.

per l'augment en el creixement dels grans. Aquest augment es reflectirà en modificacions de l'equació d'Avrami que s'obtidran a partir de l'anàlisi del creixement d'un gra estès individual. Per simplicitat en l'explicació del raonament, es tractarà en primer lloc el cas en què la nucleació es veu totalment inhibida dins la zona $x_B(t)$, posteriorment s'estendrà el model als processos amb $\alpha \neq 0$.

Nucleació totalment inhibida a la vora de gra: $\alpha = 0$

En el model KJMA els grans estesos comprenen els grans reals i els grans no nucleats que haurien d'haver aparegut en zones ja transformades. A aquests últims se'ls ha anomenat clàssicament grans *phantoms* [10], nomenclatura que s'utilitzarà en aquesta secció. El creixement d'un gra en aquests sistemes es diferenciarà en dues etapes, que corresponen a quan el seu radi és més petit o més gran que $\delta/2$. En l'etapa en què $\tilde{r} \leq \delta/2$, si el gra és real no pot col·lisionar amb altres grans degut a la zona d'inhibició creada al seu voltant. El gra ha aparegut a com a mínim una distància δ de qualsevol zona de fase transformada i, degut a la seva pròpia zona d'exclusió, cap altre gra pot nuclear posteriorment a una distància menor. D'altra banda, per als grans *phantoms* corresponents als nuclis estesos apareguts a la fracció x_{TB} , la probabilitat de creixement continua essent proporcionada per l'equació d'Avrami. Així, la relació entre la fracció estesa i real pot escriure's

$$\frac{dx}{d\tilde{x}} = \begin{matrix} 1 & \text{pels grans reals} \\ 1 - x(t) & \text{pels grans phantoms} \end{matrix} \quad (4.21)$$

A més de les probabilitats de creixement cal tenir en compte que els grans reals busquen espai en la zona no transformada, la fracció de la qual és $1 - x(t)$, mentre que els grans *phantoms* busquen espai en el volum transformat $x(t)$. Ponderant les dues probabilitats de l'equació 4.21, es pot

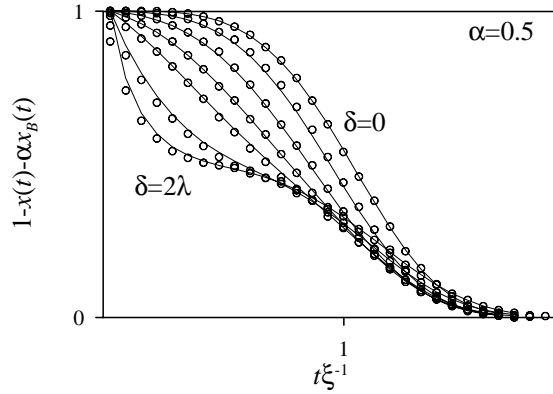


FIGURA 4.48. Evolució de la nucleació real en un sistema amb nucleació reduïda a la vora de gra.

obtenir una equació comuna per al creixement dels grans quan $\tilde{r} \leq \delta/2$, que esdevindrà

$$\frac{dx}{d\tilde{x}} = (1 - x(t)) + x(t)(1 - x(t)) = (1 - x(t))(1 + x(t)), \quad \tilde{r} \leq \delta/2. \tag{4.22}$$

En la segona etapa del creixement, $\tilde{r} > \delta/2$, la col·lisió dels grans reals és factible, però només amb grans nucleats en zones fora de la zona d'exclusió. A l'esquema de la figura 4.49 es mostra una projecció bidimensional d'un gra real en creixement, al voltant del qual existeix una zona d'inhibició de distància δ . Quan el radi ateny un valor r el volum de gra és representat per la superfície fosca, i només pot col·lisionar al punt P amb grans apareguts a la zona ratllada. Considerant això, la probabilitat de col·lisionar del gra és proporcional a la fracció de volum corresponent a la zona ratllada i, conseqüentment, la probabilitat de no xocar serà proporcional a la fracció complementària, que es pot calcular fàcilment obtenint

$$f(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{r}\right)^3 - \frac{3}{16} \left(\frac{\delta}{r}\right)^4. \tag{4.23}$$

Ara, l'equació d'Avrami haurà de construir-se a partir de la contribució de tres tipus de grans estesos. Els grans *phantoms*, que contribueixen a l'equació d'igual manera que en l'etapa $\tilde{r} \leq \delta/2$, els grans reals que encara no han col·lisionat, i els grans reals que han col·lisionat. Els factors corresponents a la relació $\frac{dx}{d\tilde{x}}$ i la fracció de volum corresponent a cada conjunt es mostren a la taula 4.7, i l'equació d'Avrami que se'n deriva pot escriure's

$$\frac{dx}{d\tilde{x}} = (1 - x(t))(1 + f(r)x(t)), \quad \tilde{r} > \delta/2, \tag{4.24}$$

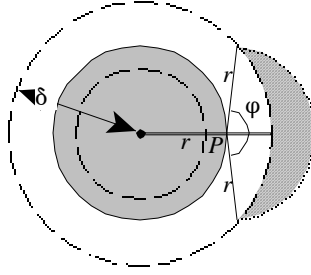


FIGURA 4.49. Esquema bidimensional del procés de col·lisió d'un gra amb una distància d'inhibició de la nucleació δ al seu entorn.

Població estesa	Fracció de volum	$dx/d\tilde{x}$
Phantoms	$x(t)$	$1 - x(t)$
Grans reals amb col·lisió	$(1 - f(r))(1 - x(t))$	$1 - x(t)$
Grans reals sense col·lisió	$f(r)(1 - x(t))$	1

TAULA 4.7. Factors corresponents als diferents termes de l'equació d'Avrami modificada.

i expressar-se de forma compacta conjuntament amb la corresponent a l'etapa $\tilde{r} < \delta/2$ com

$$\frac{dx}{d\tilde{x}} = (1 - x(t))(1 + f(r)x(t)) \tag{4.25}$$

on

$$f(r) = \begin{cases} 1 & , \tilde{r} \leq \delta/2 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{r}\right)^3 - \frac{3}{16} \left(\frac{\delta}{r}\right)^4 & , \tilde{r} > \delta/2 \end{cases} \tag{4.26}$$

Cal remarcar que aquesta expressió es redueix a l'equació clàssica d'Avrami quan $\delta = 0$, que correspon a un procés amb nucleació aleatòria, ja que aleshores $f(r) = 0$. També és important notar que el factor $f(r)$ s'ha deduït considerant l'efecte de la nucleació no aleatòria en un gra particular i, per tant, no té en compte el solapament entre les zones d'inhibició del conjunt de grans del sistema. Ambtot, els resultats mostraran que aquest efecte és de segon ordre alhora de reproduir la cinètica del sistema.

A la figura 4.50 es mostra la comparació entre el comportament d' $x(t)$ de les simulacions i l'adaptació del model KJMA. Els diferents sistemes representats corresponen a δ constants amb el mateix conjunt de valors que a la seccions anteriors, és a dir $0, 0.25\lambda, 0.5\lambda, 0.75\lambda, \lambda, 1.5\lambda$ i 2λ . Es pot observar que el model reproduceix el comportament del sistema fins a valors elevats de δ ; fins i tot pel cas $\delta = 2\lambda$ les desviacions entre l'equació d'Avrami modificada 4.25 i la simulació són poc significatives.

Un altre paràmetre important, relatiu tant a l'evolució cinètica com a la microestructura, és el comportament de la densitat de partícules. A la

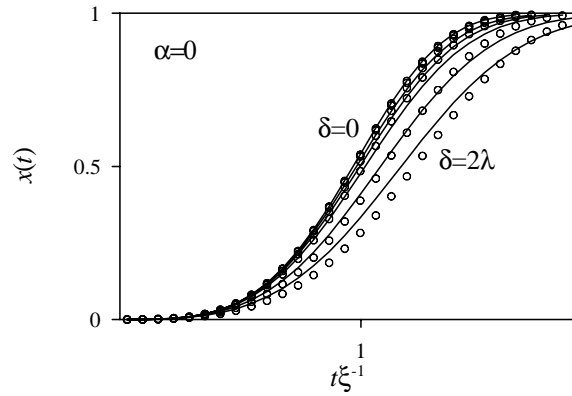


FIGURA 4.50. Comparació entre les evolucions de la fracció transformada obtingudes en l'extensió del model KJMA (línia contínua) i les simulacions (símbols).

figura 4.51 es compara l'evolució d' $N(t)$ entre el model i les simulacions. Igual que per a la fracció transformada les desviacions són poc significatives, per els sistemes amb $\delta < \lambda$ el model proporciona una densitat de nuclis molt ajustada a les simulacions, mentre que en els casos $\delta > \lambda$ el model proporciona una densitat de nuclis cada vegada més superior a la de les simulacions. El fet que en tots els casos els resultats del model presentin valors d' $x(t)$ superiors és degut al mateix efecte que produeix una subestimació de la fracció $x_{TB}(t)$ i que ja s'ha comentat en l'apartat anterior.

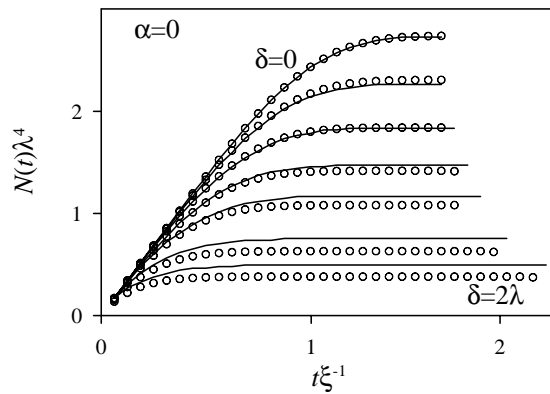


FIGURA 4.51. Comparació entre les evolucions de la densitat de partícules obtingudes de l'extensió del model KJMA (línia contínua) i les simulacions (símbols).

Nucleació parcialment inhibida: $\alpha \neq 0$

La modificació de la nucleació estesa per tractar sistemes amb $\alpha \neq 0$ s'ha realitzat anteriorment. Les equacions 4.19 i 4.20 s'han construït de forma general per a qualsevol α , i els resultats pel què fa al comportament de la nucleació, figura 4.48, avalen la seva aplicació en el cas $\alpha = 0.5$. Pel què fa al creixement dels grans en aquest cas, es pot interpretar com la superposició de dos processos simultanis. D'una banda, un sistema clàssic pJM amb una freqüència de nucleació αI_0 , on els nuclis apareixen amb igual probabilitat en qualsevol punt del volum no transformat. D'altra, un sistema amb nucleació no aleatòria amb nucleació totalment inhibida dins la zona $x_B(t)$, però amb una freqüència de nucleació reduïda $(1 - \alpha) I_0$ als punts exteriors.

Cada gra particular no pot considerar-se part d'un o altre procés, ja que el seu creixement és igual al de qualsevol altre gra. La probabilitat de trobar espai lliure al seu entorn està condicionada pels dos processos; el gra pot col·lisionar amb qualsevol altre gra, seguint un creixement donat per l'equació d'Avrami clàssica amb probabilitat α , i alhora pot créixer més ràpidament dins la seva pròpia zona d'exclusió, seguint un creixement donat per l'equació 4.25 amb probabilitat $1 - \alpha$. Aquest procés de creixement és repetit en cada instant de la transformació per tots els grans, i aquesta repetició successiva del procés condueix a una distribució binomial descrita per

$$\frac{dx}{d\tilde{x}} = \begin{matrix} 1 - x(t) & \text{amb probabilitat } \alpha \\ [1 - x(t)][1 + f(r)x(t)] & \text{amb probabilitat } 1 - \alpha \end{matrix}, \quad (4.27)$$

on $f(r)$ té el mateix significat que en els sistemes amb $\alpha = 0$ i és definit per l'equació 4.26. En una distribució de probabilitat d'aquest tipus el valor mitjà ve donat per

$$\frac{dx}{d\tilde{x}} = [1 - x(t)]^\alpha ([1 - x(t)][1 + f(r)x(t)])^{1-\alpha} = \quad (4.28)$$

$$= [1 - x(t)][1 + f(r)x(t)]^{1-\alpha}, \quad (4.29)$$

equació compacta que proporciona la relació entre la fracció estesa i la fracció real en aquests sistemes. Quan $\alpha = 0$ l'equació anterior es redueix a l'equació 4.25 i si $\delta = 0$ o $\alpha = 1$, aleshores retrobem l'equació clàssica d'Avrami.

A les figures 4.52 i 4.53 es mostren les comparacions entre el model i les simulacions en els sistemes amb $\alpha = 0.5$, tant pel què fa al comportament de la fracció transformada com a la densitat de nuclis. Es pot observar que per la fracció transformada, la desviació del model és molt reduïda per $\delta < \lambda$, tot i que en aquests casos l'efecte de la nucleació no aleatòria és molt poc important i resulta difícil diferenciar els diferents comportaments. Per distàncies d'exclusió majors el model es desvia clarament; en el cas $\delta = 2\lambda$

el model s'avança en la predicció de la cinètica proporcionant una evolució més ajustada al cas inferior $\delta = 1.5\lambda$. Com s'ha dit, les desviacions en el model construït per $\alpha = 0$, es relacionaven amb el fet que no es tenia en compte el solapament de les zones d'exclusió de l'entorn de cada gra . L'increment de l'error en l'extensió a $\alpha \neq 0$ del model, es pot associar a l'augment en el solapament de la fracció *boundary* degut a la probabilitat no nul·la de nuclear dins la zona d'exclusió.

La densitat de nuclis, en canvi, presenta un comportament més ajustat que en el cas $\alpha = 0$ (l'error de la predicció no supera mai l' 1%), ja que, com s'ha esmentat, l'error en el càlcul de la zona d'exclusió $x_{TB}(t)$ i la nucleació real és menor pels sistemes amb $\alpha \neq 0$. Tot i l'error comentat en la predicció d' $x(t)$, cal notar que en els sistemes en què aquest és important, $\delta > \lambda$, la distància d'inhibició de la nucleació és superior al radi corresponent al volum mitjà de partícula i , per tant, són casos molt extrems de nucleació no aleatòria.

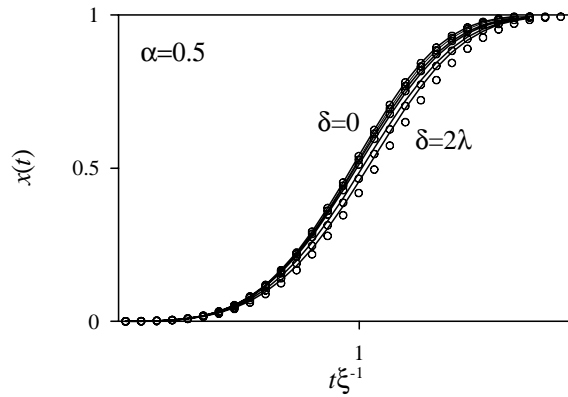


FIGURA 4.52. Comparació entre les evolucions de la fracció transformada obtingudes en l'extensió del model KJMA (línia contínua) i les simulacions (símbols).

En els sistemes amb cinètiques de creixement no constants, es poden assumir les mateixes consideracions que s'acaben d'exposar. En el cas d'una velocitat de creixement parabòlica, $G(\bar{r}) = \frac{D}{\bar{r}}$, les expressions per a les fraccions esteses $\tilde{x}(t)$ i $\tilde{x}_{TB}(t)$ són iguals que les anteriors però canviant el radi de gra estès $G_0(t-t')$ pel corresponent $\sqrt{2D(t-t')}$. La modelització de la nucleació efectiva no presenta cap desviació superior al dels casos amb creixement constant. Tanmateix, les prediccions del model es desvien de manera més significativa dels resultats de les simulacions.

Com s'ha dit, l'efecte de la nucleació no aleatòria es magnifica al considerar una creixement parabòlic i, per tant, evidencia l'error produït en les aproximacions del model. A la figura 4.54 es mostra la comparació entre els resultats del model i les simulacions en el cas $\alpha = 0$. Cal notar que el

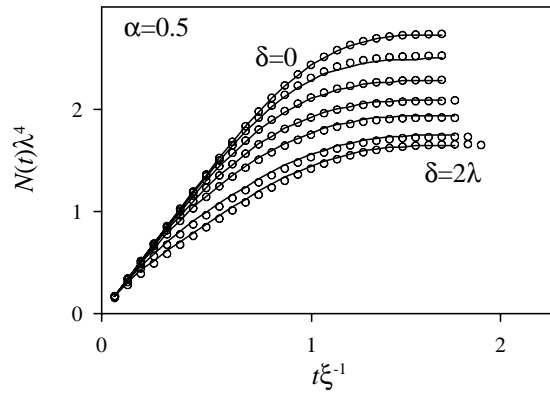


FIGURA 4.53. Comparació entre les evolucions de la densitat de partícules obtingudes de l'extensió del model KJMA (línia contínua) i les simulacions (símbols).

model sobreestima l'avenç de la fracció transformada en els sistemes amb $\delta < \lambda$, degut a l'error en la predicció de la quantitat de nuclis apareguts (equacions 4.19 i 4.20). D'altra banda, l'error produït en la modelització del creixement, degut a la no consideració del solapament de la zona d'inhibició, afecta de forma important els sistemes amb $\delta > \lambda$, compensant en part l'error en la modelització de la nucleació. D'aquesta manera els resultats del model poden semblar òptims en els sistemes amb $\delta = \lambda$ i $\delta = 1.5\lambda$, avançant-se i endarrerint-se per sota i per sobre d'aquests valors. En el cas de creixement parabòlic, doncs, el model és incapaç de predir, amb un bon ajust quantitatiu, l'evolució de les simulacions.

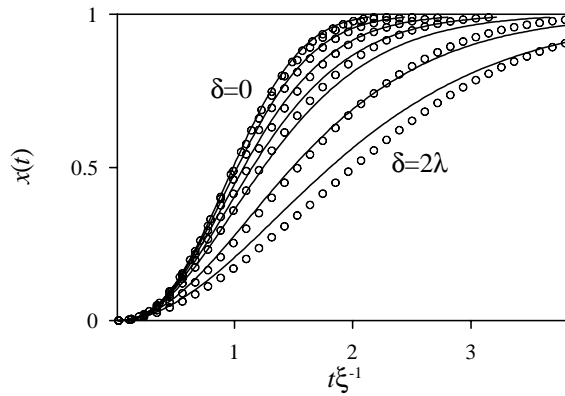


FIGURA 4.54. Comparació entre les evolucions de la fracció transformada obtingudes en l'extensió del model KJMA (línia contínua) i les simulacions (símbols) per a sistemes amb creixement parabòlic i $\alpha = 0$.

Com mostren tots aquests resultats, l'adaptació del model d'Avrami a la nucleació no aleatòria (equacions 4.19, 4.20 i 4.28) proporciona una bona aproximació en els sistemes amb creixement constant menys en casos amb distàncies δ molt extremes. El model, publicat recentment [141], no és general i només és aplicable a sistemes amb unes característiques ben determinades. Tot i així, obre la possibilitat d'adaptació de l'equació clàssica d'Avrami (eina molt utilitzada en l'anàlisi de transformacions de fase) a protocols de nucleació complexes, com els que es troben moltes vegades en sistemes reals. Emmarcat dins el present treball, és interessant remarcar que la disposició de models teòrics capaços de reproduir el comportament cinètic generat per la nucleació no aleatòria, permetria el posterior plantejament de models de desenvolupament microestructural com els presentats al capítol 3.

Conclusions

El treball presentat té com a principal objectiu l'estudi de la relació cinètica-microestructura en transformacions de nucleació i creixement. Un coneixement acurat de la microestructura desenvolupada en relació amb les característiques de la cinètica, és valuós en sistemes amb propietats altament dependents de la microestructura, com són els vidres metàl·lics nanocrystal·litzats. L'estudi de la cristal·lització primària d'aquests vidres fou l'origen d'aquest treball.

Tanmateix, a la secció 2.2 s'ha demostrat que la configuració dels sistemes de nucleació i creixement pot tractar-se de forma adimensional. Escollint una longitud i un temps característics, la configuració desenvolupada en un procés de nucleació i creixement pot generalitzar-se a qualsevol sistema amb valors quantitius diferents, però comportaments temporals i espacials similars dels paràmetres I i G . Aquest fet, permet que l'aplicació dels resultats d'aquest treball no estigui restringida a materials nanoestructurats, sinó que són resultats generals a qualsevol escala microestructural.

A la primera part del treball, l'objectiu ha estat desenvolupar models d'evolució microestructural en sistemes amb cinètica KJMA. Partint del model PKJMA-CM prèviament desenvolupat, aquest s'ha estès successivament a una gran gamma de protocols de nucleació i creixement:

- L'extensió PKJMA-DR ha permès el tractament de sistemes amb creixement constant però protocols de nucleació arbitrari, així com sistemes amb velocitats de creixement dependents del temps a través de variables globals del sistema.
- El model PKJMA-G, a partir de la imposició d'una escala de radi variable, ha permès estendre l'aplicabilitat a sistemes amb creixement de tipus parabòlic, normalment associats a velocitats de creixement controlades per difusió.
- Finalment, s'ha desenvolupat l'extensió més general del model, la PKJMA-FP. Aquesta extensió proporciona un sistema d'equacions d'evolució microestructural de tipus Fokker-Planck amb una àmplia possibilitat d'aplicació.

L'evolució dels dominis de fase transformada en sistemes amb cinètiques KJMA i dimensions superiors a 1, representa un problema matemàtic no resolt. Les solucions analítiques obtingudes fins el moment només proporcionen l'evolució d'algunes magnituds mitjes de la distribució de grans, com per exemple el tercer moment d' r .

Els models PKJMA desenvolupats en aquest treball no proporcionen l'evolució exacta de les distribucions de grandària en una reacció de nucleació i creixement. Tant la velocitat de creixement com la dispersió s'obtenen a partir de l'anàlisi del seu comportament en les simulacions directes dels sistemes, i només se'ls imposa que proporcionin una progressió i un valor mitjà de la dispersió ajustats als de les simulacions.

Amb tot, el resultat d'aquests models proporciona una molt bona predicció de la distribució de grandària obtinguda en aquests sistemes. En els sistemes físics reals la precisió és perfectament acceptable, essent per sota de les resolucions generalment obtingudes en el càlcul experimental de distribucions de grandària de gra. Els models PKJMA, doncs, seran eines útils en l'avaluació de l'efecte microestructural produït pel comportament dels paràmetres cinètics. En aquest punt cal dir que les extensions discretes PKJMA-DR i PKJMA-G, així com els seus resultats, han estat publicades i aplicades a l'estudi de la nanocristal·lització de vidres metàl·lics [124] [142] [143] [144] [145].

La segona part del treball estudia la relació cinètica-microestructura en sistemes amb nucleació no aleatòria. Aquests sistemes queden fora del model KJMA i, per tant, no és possible l'aplicació dels models microestructurals acabats d'anomenar. L'estudi realitzat es pot resumir en tres parts diferenciades.

- En primer lloc s'han aïllat i analitzat quantitativament els efectes cinètics i microestructurals produïts per una nucleació no aleatòria. S'ha demostrat que els efectes cinètics que generalment s'associen a la nucleació no aleatòria, han de ser atribuïts al comportament del creixement, resultats que ja foren publicats [146]. Pel què fa a la microestructura, l'estudi destaca els importants efectes produïts per la nucleació no aleatòria. En concret juga un paper important en la consecució de grandàries de gra típiques ben definides. Aquests darrers resultats ja s'han presentat i es publicaran pròximament [147].
- Posteriorment a l'anàlisi de sistemes amb nucleació no aleatòria ben definida però amb poca similitud a les característiques dels sistemes reals, s'ha estès l'anàlisi a una transformació primària governada per la difusió d'una espècie. La simulació proposada incloïa un aproximació a la interferència del creixement i la nucleació provocada pels perfils de concentració de l'entorn dels grans en creixement. Els resultats de l'anàlisi, publicats parcialment [148], han estat coincidents amb els de les seccions anteriors, atorgant la desviació de la cinètica al comportament del creixement i un important efecte microestructural a l'efecte sobre la nucleació.
- A l'última secció s'ha desenvolupat un model cinètic capaç d'aproximar el comportament dels processos amb nucleació no aleatòria. El model va néixer amb el propòsit d'aconseguir un equació d'evolució

cinètica i poder, així, estendre l'aplicació dels models microestructurals a aquests tipus de sistemes. El desenvolupament presentat en aquest treball ha estat publicat recentment [141].

El treball presentat proporciona una base sòlida per a la continuació de la recerca en dos eixos diferents. En primer lloc, l'extensió dels models microestructurals a cinètiques de nucleació i creixement no descrites pel model KJMA. Aquest punt esdevindrà la continuació natural del treball presentat. La construcció d'aquests models es basarà en un desenvolupament previ d'equacions cinètiques com el realitzat a la secció 4.3, o mitjançant la utilització de models cinètics ja desenvolupats com els esmentats a la secció 1.3.

En segon lloc, l'aplicació dels models PKJMA en l'estudi i disseny de nous materials microestructurats. El coneixement adquirit de la relació entre les característiques de la cinètica i la microestructura en sistemes de nucleació i creixement, possibilitarà l'anàlisi de les reaccions d'aquest tipus realitzades experimentalment. L'ampli rang d'aplicabilitat aconseguit pels models PKJMA, permetrà la utilització d'aquests models en el disseny de tractaments i processos de producció destinats a la consecució de nanoestructures amb característiques determinades.

Bibliografia

- [1] R. Wagner, R. Kampmann, *Mat. Sci. and Tech.* **5**, 213 (1991).
- [2] M. E. McHenry, M. A. Willard, D. E. Laughlin, *Progr. Mat. Sci.* **44**, 291 (1999).
- [3] A. L. Greer, *Science* **267**, 1947 (1995).
- [4] A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino, T. Masumoto, *Sci. Rep. RITU* **A42**, 143-156 (1996).
- [5] X.H. Lin, W.L. Johnson, W.K. Rhim, *Mater. Trans. JIM* **38**, 473-477 (1997).
- [6] A.P. Tsai, T. Kamiyama, A. Inoue, T. Masumoto, *Acta Mater.* **45**, 1477-1487 (1997).
- [7] W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon Press, Oxford-Gran Bretanya (1975).
- [8] A. N. Kolmogorov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.* **1**, 355 (1937).
- [9] W. A. Johnson, P. A. Mehl, *Trans. Am. Inst. Mining and Metallurgical Engineers* **135**, 416 (1939).
- [10] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939).
- [11] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940).
- [12] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9**, 177 (1941).
- [13] M. Volmer, A. Weber, *Z. phys. Chem.* **119**, 227 (1926).
- [14] R. Becker, and W. Döring, *Ann. Phys.* **24**, 719 (1935).
- [15] J. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **1**, 200, 538 (1939).
- [16] J. Lothe, G.M. Pound, *J. Chem. Phys.* **36**, 2080 (1962).
- [17] K. Binder, D. Stauffer, *Advances in Physics* **25**, 343 (1976).
- [18] D. Turnbull, J.C. Fisher, *J. Chem. Phys.* **17**, 71 (1949).
- [19] D. Turnbull, *Contemp. Phys.* **10**, 473 (1969).
- [20] M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, *J. Mater. Res.* **4**, 906 (1989).

- [21] G. F. Neilson, M. C. Weinberg, *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 137 (1979).
- [22] E. G. Rowlands, P. F. James, *Phys. Chem. Glasses* **20** (1979).
- [23] M. C. Weinberg, E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* **74**, 373 (1989).
- [24] J. Deubener, M. C. Weinberg, *J. Non-Cryst. Solids* **231**, 143 (1998).
- [25] M. C. Weinberg, *J. Non-Cryst. Solids* **255**, 1 (1999).
- [26] J. B. Zeldovich, *Acta Physicochim. URSS* **18**, 17 (1943).
- [27] A. Kantrowitz, *J. Chem. Phys.* **19**, 1097 (1951).
- [28] K. F. Kelton, A. L. Greer, C. V. Thompson, *J. Chem. Phys.* **79**, 6261 (1983).
- [29] M. Volmer, H. Flood, *Z. phys. Chem.* **170A**, 273 (1934).
- [30] D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **18**, 198 (1950).
- [31] J.W. Cahn, *Acta Metall.* **4**, 449 (1956).
- [32] M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradell, *Prog. Mat. Sci.* (per publicar).
- [33] M. C. Weinberg, *Thermochim. Acta* **280/281**, 63 (1996).
- [34] J.W. Cahn, *Acta Metall.* **8**, 556 (1960).
- [35] C. Zener, *J. Appl. Phys.* **20**, 950 (1949).
- [36] F. S. Ham, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 335 (1958).
- [37] G. Horvay, J. W. Cahn, *Acta Metall.* **9**, 695 (1961).
- [38] C. Wert, C. Zener, *J. Appl. Phys.* **21**, 5 (1950).
- [39] W. W. Mullins, R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **34**, 323 (1963).
- [40] H. Yinnon, D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* **54**, 253 (1983).
- [41] M. C. Weinberg, *J. Non-Cryst. Solids* **127**, 161 (1991).
- [42] F.L. Cumbreira, F. Sánchez-Bajo, *Thermochim. Acta* **266**, 315 (1995).
- [43] J. Vázquez, P. Villares, R. Jiménez-Garay, *J. Alloys and Compounds* **257**, 259 (1997).
- [44] N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora, M. Fontana, *J. Mater. Res.* **13**, 744 (1998).
- [45] K. Cheng, *J. Mater. Sci.* **36**, 1043 (2001).

- [46] M. C. Weinberg, *Thermochim. Acta* **194**, 93 (1992).
- [47] D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* **7**, 337 (1972).
- [48] C. W. Price, *Acta Metall.* **38**, 727 (1990).
- [49] J. Zhu, N. Calvaguera, M. T. Clavaguera-Mora, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1709 (1997).
- [50] J. Zhu, N. Calvaguera, M. T. Clavaguera-Mora, *J. Appl. Phys.* **84**, 6565(1998).
- [51] T. Pradell, J. Zhu, N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora, *J. Appl. Phys.* **83**, 5171(1998).
- [52] C. W. Price, *Acta Metall.* **35**, 1377 (1987).
- [53] V. Erukhimovitch, J. Baram, *Phys. Rev. B* **50**, 5854 (1994).
- [54] V. Erukhimovitch, J. Baram, *Phys. Rev. B* **51**, 6221 (1995).
- [55] V. Sessa, M. Fanfoni and M. Tomellini, *Phys. Rev. B* **54**, 836 (1996).
- [56] M. Fanfoni, M. Tomellini, *Phys. Rev. B* **54**, 9828 (1996).
- [57] G. Yu and J. K. L. Lai, *J. Appl. Phys.* **79**, 3504 (1996).
- [58] G. Yu, J. K. L. Lai, W. Zhang, *J. Appl. Phys.* **82**, 4270 (1997).
- [59] C. D. Van Siclen, *Phys. Rev. B* **54**, 11845 (1996).
- [60] A. Almansour, K. Matsugi, T. Hatayama, O. Yanagisawa, *Mat. Transac. JIM* **37**, 1595 (1996).
- [61] M. Tomellini, M. Fanfoni, *Phys. Rev. B* **55**, 14071 (1997).
- [62] E. D. Zanotto, *Thermochim. Acta* **280/281**, 73 (1996).
- [63] D. P. Birnie, M. C. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **103**, 3742 (1995).
- [64] M. C. Weinberg, D. P. Birnie, *J. Non-Cryst. Solids* **189**, 161 (1995).
- [65] M. C. Weinberg, D. P. Birnie, V. A. Shneidman, *J. Non-Cryst. Solids* **219**, 89 (1997).
- [66] M.P. Shepilov, D.S. Baik, *J. Non-Cryst. Solids* **171**, 141 (1994).
- [67] T. Pusztai and L. Granasy, *Phys. Rev. B* **57**, 14110 (1998).
- [68] C. F. Pezzee, D. C. Dunand, *Acta Metall.* **42**, 1509 (1994).
- [69] J. D. Robson, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mat. Sci. and Tech.* **13**, 631 (1997).

- [70] T. Kasuya, K. Ichikawa, M. Fuji, H. K. D. H. Bhadeshia, *Mat. Sci. and Tech.* **15**, 471 (1999).
- [71] K. Sekimoto, *Physics Letters* **105A**, 390 (1984).
- [72] R. A. Ramos, P. A. Rikvold, M. A. Novotny, *Phys. Rev. B* **59**, 9053 (1999).
- [73] N.X. Sun, X.D. Liu, K. Lu, *Acta Metall.* **34**, 1201 (1995).
- [74] L.E. Levine, K. Lakshmi Narayan, K.F. Kelton, *J. Mater. Res.* **12**, 124 (1997).
- [75] V. Shur, E. Rumyantsev, S. Makarov, *J. Appl. Phys.* **84**, 445 (1998).
- [76] M. Fontana, B. Arcondo, M. T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, *Philos. Mag. B* **80**, 1833 (2000).
- [77] V. A. Shneidman, M. C. Weinberg, *J. Non-Crys. Solids* **160**, 89 (1993).
- [78] P. Uebele, H. Hermann, *Modelling Simul. Matter. Sci. Eng.* **4**, 203 (1996).
- [79] M. Castro, F. Domínguez-Adame, A. Sánchez, T. Rodríguez, *Appl. Phys. Letters* **75**, 2205 (1999).
- [80] H. Hermann, *Europhysics Letters* **41**, 245 (1998).
- [81] K. F. Kelton, *J. Non-Cryst. Solids* **163**, 283 (1993).
- [82] C. W. Price, *Acta Metall.* **39**, 1807 (1991).
- [83] M. J. Starink, *J. Mater. Sci.* **32**, 4061 (1997).
- [84] N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora, *Thermodynamics and kinetics of phase transformations, MRS Symposia Proceedings Vol. 398*, pp.319-324, MRS, Pittsburg-EUA (1996).
- [85] M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, *J. Alloys and Compounds* **247**, 93 (1997).
- [86] D. Crespo, T. Pradell, M. T. Clavaguera-Mora and N. Clavaguera, *Phys. Rev B* **55**, 3435 (1997).
- [87] M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, *Recent Res. Dev. Nanostructures* **1**, 23 (1999).
- [88] H. Hermann, N. Mattern, S. Roth, *Phys. Rev. B* **56**, 13888 (1997).
- [89] D. R. Allen, J. C. Foley, J. H. Perepezco, *Acta Mater.* **46**, 431 (1998).

- [90] N. Clavaguera, T. Pradell, J. Zhu, M. T. Clavaguera-Mora, *NanoStruc. Mater.* **6**, 453 (1995).
- [91] N. Clavaguera, *J. Non-Cryst. Solids* **162**, 40 (1993).
- [92] N. Clavaguera, J. A. Diego, *Intermetallics* **1**, 187 (1993).
- [93] T. Pradell, D. Crespo, N. Clavaguera, J. Zhu, M.T. Clavaguera-Mora, *NanoStruc. Mat.* **8**, 345 (1997).
- [94] J. E. Taylor, J. W. Cahn, C. A. Handwerker, *Acta Metall.* **40**, 1443 (1992).
- [95] J. E. Burke, D. Turnbull, *Prog. Metal Phys.* **3**, 220 (1952).
- [96] C. S. Smith, *Metal Interfaces*, ASM, p. 65, Cleveland-EUA, (1952).
- [97] P. A. Mulheran, *Acta Metall.* **42**, 3593 (1994).
- [98] P. A. Mulheran, *Phys. Rev. E* **51**, 3803 (1995).
- [99] P. Feltham, *Acta Metall.* **5**, 97 (1957).
- [100] M. Hillert, *Acta Metall.* **13**, 227 (1965).
- [101] N. P. Louat, *Acta Metall.* **22**, 721 (1974).
- [102] C. S. Pande, *Acta Metall.* **35**, 2671 (1987).
- [103] C. S. Pande, E. Dantsker, *Acta Metall.* **38**, 945 (1990).
- [104] E. A. Holm, D. J. Srolovitz, J. W. Cahn, *Acta Metall.* **41**, 1119 (1993).
- [105] H. V. Atkinson, *Acta Metall.* **36**, 469 (1988).
- [106] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
- [107] C. Wagner, *Z. Elektrochem.* **65**, 581 (1961).
- [108] O.R. Mhyr, O. Grong, *Acta mater.* **48**, 1605 (2000).
- [109] L. M. Cheng, E. B. Hawbolt, T. R. Meadowcroft, *Metall. and Mat. Transactions A* **31**, 1907 (2000).
- [110] D. Stoyan, W.s. Kendall, J. Mecke, *Stochastic Geometry and Its Applications*, Akademie Verlag, Berlin-Alemania, 2^a. edició (1989).
- [111] J. Moller, *Adv. Appl. Prob.* **24**, 814 (1992).
- [112] D. Wearie, J. P. Kermode, J Wejchert, *Philos. Mag. B* **53**, L101(1986).
- [113] K. W. Mahin, K. Hanson, J. W. Morris Jr, *Acta Metall.* **28**, 443 (1979).

- [114] M. R. Riedel, S. Karato, *Geophys. J. Int.* **125**, 397 (1996).
- [115] D. J. Srolovitz, G. S. Grest, M. P. Anderson, *Acta Metall.* **34**, 1833 (1986).
- [116] D. J. Srolovitz, G. S. Grest, M. P. Anderson, A. D. Rollett, *Acta Metall.* **36**, 2115 (1988).
- [117] K. L. Narayan, *Computer Physics Communications* **93**, 136 (1996).
- [118] H. W. Hesselbarth, I. R. Göbel, *Acta Metall.* **39**, 2135 (1991).
- [119] D. Crespo and T. Pradell, *Phys. Rev. B* **54**, 3101 (1996).
- [120] **E. Pineda**, T. Pradell, D. Crespo, N. Clavaguera, J. Zhu, M.T. Clavaguera-Mora. Phase *Transformations and Systems Driven Far From Equilibrium*, *MRS Conference Proceedings Series Vol. 481*, pp.213-218, MRS, Boston-EUA (1998).
- [121] J. Han, D. Kim, *Acta Mater.* **46**, 2021 (1998).
- [122] J. D. Axe, Y. Yamada, *Phys. Rev. B* **34**, 1599 (1986).
- [123] J. L. Meijering, *Philips Res. Rep.* **8**, 270 (1953).
- [124] **E. Pineda**, D. Crespo, *Phys. Rev. B* **60** 3104 (1999).
- [125] T. Pradell, D. Crespo, N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora, *J. Phys. Condens. Matter.* **10**, 3833 (1998).
- [126] D. Crespo, T. Pradell, M. T. Clavaguera-Mora and N. Clavaguera, *Mat. Sci. and Eng. A* **238**, 160 (1997).
- [127] V. Garrido, D. Crespo, **E. Pineda**, T. Pradell, M. Capitán, *NanoStruct. Mat.* **12**, 649 (1999).
- [128] P. J. Roache, *J. Comp. Phys.* **10**, 169, (1972).
- [129] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, Capítol 10 p.390, Cambridge University Press, Cambridge-Gran Bretanya, 2^aedició (1992).
- [130] N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora, *Mater. Sci. Eng. A* **179/180**, 288 (1994).
- [131] Zalesak, *J. Comp. Phys.* **31**, 335 (1979).
- [132] A. R. Yavari, D. Negri, *J. Metast. and Nanocryst. Mat.* **1**, 63 (1999).
- [133] G. Hampel, A. Pundt, J. Hesse, *J. Phys. Condens. Matter.* **4**, 3195 (1992).

- [134] A. Cserei, J. Jiang, F. Aubertin, U. Gonser, *J. Mater. Sci.* **29**, 1213 (1994).
- [135] A. Danzig, N. Mattern, S. Doyle, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **97**, 465 (1995).
- [136] M. J. Starink, A. M. Zahra, *Thermochim. Acta* **292**, 159 (1997).
- [137] M. J. Starink, A. M. Zahra, *Thermochim. Acta* **298**, 179 (1997).
- [138] S. Roth, *J. Magnetism and Magnetic Materials* **160**, 266 (1996).
- [139] M. J. Whelan, *J. Met. Sci.* **3**, 95 (1969).
- [140] Russel, K. C., *Phase transformations*, ASM, p.219, Cleveland-EUA, (1970).
- [141] **E. Pineda**, D. Crespo, T. Pradell, *Phil. Mag. A* **82**, 107 (2001).
- [142] **E. Pineda**, D. Crespo, T. Pradell, *EUROMAT'99 Volume 3*, Wiley-VCH, pp.9-14, Weinheim-Alemania (2000).
- [143] **E. Pineda**, D. Crespo, *Nucleation and Growth processes in Materials, MRS Conference Proceedings Series Vol. 580*, pp.321-326, Boston-EUA (2000).
- [144] **E. Pineda**, T. Pradell & D. Crespo, *J. Non-Cryst. Solids* **287**, 88 (2001).
- [145] D. Crespo, **E. Pineda**, *Conferinta internationala de stiinta si ingeneria materialelor BRAMAT'99*, editor: Aurel Negrutiu, pp.85-90, Brasov-Romania (1999).
- [146] **E. Pineda**, D. Crespo, T. Pradell, *Nucleation and Growth processes in Materials, MRS Conference Proceedings Series Vol. 580*, pp.411-416, Boston-EUA (2000).
- [147] **E. Pineda**, D. Crespo, *J. Non-Cryst. Solids*, Enviat a publicar, (2002).
- [148] **E. Pineda**, T. Pradell, D. Crespo, N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora, *J. Non-Cryst. Solids* **287**, 92 (2001).