

## USO DE LA SIMULACIÓN COMPUTACIONAL EN CIENCIA DE MATERIALES PARA LA PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO CINÉTICO Y MICROESTRUCTURAL DE ALEACIONES BINARIAS Y TERNARIAS

Data de aceite: 04/07/2022

### Susana Lezama Alvarez

Subdirección C, Tecnológico Nacional de México. Tecnológico de Estudios Superiores de Coacalco. Coacalco, Edo de México, MÉXICO

### Víctor Manuel López Hirata

Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE), México, CDMX, México

**RESUMEN:** En este trabajo, se presentan resultados de la simulación numérica de la descomposición de fases para sistemas binarios y ternarios de aleaciones metálicas. Estos resultados se obtuvieron a partir de la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn y Hilliard. Se propone el uso del Modelo de Solución Regular para la Energía libre. La ecuación se resuelve por el método explícito de Diferencias finitas, dando como resultado la evolución microestructural y aproximaciones en la cinética de descomposición de fases de aleaciones binarias y ternarias. Los resultados de las simulaciones permiten predecir y analizar la cinética y morfología de la descomposición de fases en las primeras etapas de envejecido de aleaciones metálicas, para analizar el efecto de los diferentes parámetros de estas ecuaciones sobre la descomposición de fases durante un tratamiento térmico.

## 1 | INTRODUCCIÓN

Las propiedades físicas y mecánicas de los materiales son consecuencia de su

microestructura, definida como el arreglo espacial de los átomos y/o fases involucradas. La necesidad de mejorar dichas propiedades y aplicaciones, da lugar a la simulación computacional que representa un ahorro en tiempo y recursos experimentales.

Para resolver las ecuaciones y aproximar este comportamiento, se utiliza el método de campo continuo (MCC), también aplicado en otros trabajos en precipitación y solidificación [1]. Por esta razón se considera un método muy atractivo, debido a su versatilidad y exactitud para estas aplicaciones.

El objetivo del presente estudio es analizar el efecto de los diferentes parámetros de la ecuación no lineal de Cahn y Hilliard de acuerdo con su teoría de descomposición espinodal [2] en la evolución microestructural y cinética de descomposición de fases de aleaciones hipotéticas A-B y A-B-C, durante envejecidos isotérmicos, utilizando el modelo de solución regular; para entender y predecir la evolución microestructural de diferentes sistemas de aleación.

## 2 | METODOLOGÍA

Se resolvió la ecuación diferencial de Cahn y Hilliard (ecuación 1) para sistemas de aleación hipotéticos binarios y ternarios, utilizando diferentes valores en las variables involucradas.

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = M_i \nabla^2 \left( \frac{\partial f_o(c)}{\partial c_i} - K_i \nabla^2 c_i \right) \quad (1)$$

La ecuación 1 es una ecuación diferencial parcial no lineal, en la que el término  $\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t}$  corresponde a la variación de la composición con la posición y el tiempo de envejecido,  $M_i$  es la movilidad atómica y  $K_i$  es la energía interfacial. Los valores correspondientes al término de la energía libre  $\frac{\partial f_o(c)}{\partial c_i}$ , se determinan utilizando las ecuaciones (2) y (3) que corresponden a los sistemas binario y ternario respectivamente para el modelo de solución regular [3].

$$f_o = X_A f_A^0 + X_B f_B^0 + \Omega X_A X_B + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (2)$$

$$f_o = X_A f_A^0 + X_B f_B^0 + X_C f_C^0 + \Omega_{A-B} X_A X_B + \Omega_{A-C} X_A X_C + \Omega_{B-C} X_B X_C + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_C \ln X_C) \quad (3)$$

En ambas ecuaciones,  $f_i^0$  es la energía libre del componente correspondiente A, B o C,  $X_i$  es la fracción atómica del componente, R es la constante universal de los gases = 8.314 KJ/mol K y  $\Omega_{i-j}$  es el parámetro de interacción atómica entre dos componentes y cuyos valores se consideran en este trabajo como múltiplos de R como un criterio aproximado de simulación.

Para resolver la Ecuación No lineal de Cahn y Hilliard, se requieren diferentes parámetros termodinámicos definidos por la naturaleza de la aleación.

En trabajos anteriores [4] se consideró un modelo matemático para la evaluación de la energía libre, obteniendo buenas aproximaciones con experimentos reales, sin embargo, no se consideraron parámetros termodinámicos como la energía libre del sistema  $f_i^0$  con el modelo de solución regular. En este trabajo se reportan resultados utilizando parámetros y ecuaciones termodinámicas inherentes a la naturaleza de las aleaciones estudiadas.

Los parámetros termodinámicos considerados en las simulaciones se definen en la tabla 1.

Parámetro Termodinámico	Ecuación
Energía interfacial $K_i$ [2]	$K_i = \left(\frac{2}{3}\right) H_M r_0^2 \quad (4)$
Movilidad atómica [2]	$M_i = \frac{D}{d^2 \frac{\partial f_o(c)}{\partial c_i^2}} \quad (5)$
Coefficiente de Difusión [1]	$D_i = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (6)$
Calor de mezclado por unidad de volumen [2]	$H_M = c(1-c)\Omega_{A-B} \quad (7)$
Parámetro de Interacción atómica [3]	$\Omega_{A-B}$

Tabla 1. Definición de parámetros termodinámicos y de simulación

Donde:

$r_0$  = distancia promedio entre los átomos vecinos cercanos.

$c$  = Composición inicial de la aleación.

$D_0$  = Factor de frecuencia que depende directamente de la estructura cristalina.

$Q$  = Energía de activación de la difusión como una función del punto de fusión.

Las Ecuación de Cahn y Hilliard se resuelve por el método de diferencias finitas de condiciones iniciales con  $c$  y  $t$  conocidas a un  $t=0$ .

En el programa de este método numérico se utilizó una malla de 101 x101 nodos e intervalos de tiempo de 1s.

Una vez resueltas las ecuaciones, proporcionan información para predecir cinética y evolución microestructural de las aleaciones binarias y ternarias.

## 3 | RESULTADOS

### 3.1 Comportamiento general de las simulaciones

Al realizar las simulaciones de los diferentes casos en los sistemas binario y ternario, en general se obtienen perfiles de composición y microestructuras que permiten predecir las características cinéticas y morfológicas del proceso de descomposición espinodal. Se puede observar que las fases se separan conforme avanza el tiempo de envejecido a ciertas temperaturas y composiciones de acuerdo a la ecuación (8) para sistemas binarios y la ecuación (9) para ternarios.

Solución Sólida (A-B)  $\rightarrow$  fase rica en A + fase rica en B (8)

Solución Sólida (A-B-C)  $\rightarrow$  fase rica en A + fase rica en B + Fase rica en C (9)

En este trabajo se simularon casos donde se cumple la ecuación (9), es decir que los 3 componentes son termodinámicamente repulsivos entre sí, esto se debe a que sus parámetros de interacción atómica  $\Omega_{A-B}$ ,  $\Omega_{A-C}$  y  $\Omega_{B-C}$  son iguales y se habla de una descomposición termodinámicamente simétrica.

Una vez que se establecen los parámetros generales de las simulaciones, se realizan con diferentes valores de variables de importancia como la temperatura y el parámetro de interacción atómica.

### 3.2 Efecto de la temperatura

Se realizaron las simulaciones para sistemas binario y ternario tomando dos valores de temperatura en cada uno de los sistemas de aleación.

De manera general, la temperatura tiene un efecto inmediato en la energía libre, que se manifiesta en la morfología y un incremento en la cinética de descomposición.

Para el sistema de aleación binario, la figura 1 muestra perfiles de composición en función de la distancia para un parámetro de interacción atómica  $\Omega_{A-B} = 1500R$  con una temperatura de 650 K y una composición inicial de 50% at. A, para diferentes tiempos de envejecido con su respectiva microestructura simulada en cada caso, mientras que la figur

3 muestra los perfiles para  $T=750\text{K}$ . Lo anterior representa la descomposición de fases con respecto al tiempo de envejecido, simulando un tratamiento térmico. Este tipo de perfil y micrografías, se construyen a partir de los datos obtenidos con el programa, permitiendo así predecir el comportamiento de las aleaciones.

En la figura 2, se muestra la longitud de onda con el tiempo de envejecido, que representa el tamaño promedio de fase en la descomposición de las aleaciones para cada tiempo de envejecido y proporciona información de la cinética de descomposición de fases.

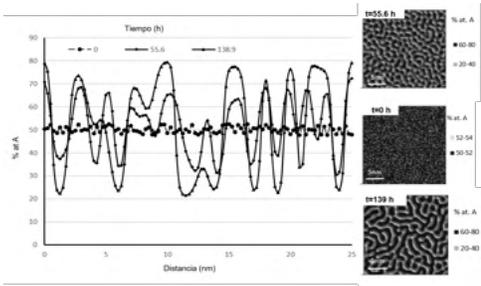


Figura 1.- Fluctuación de composición y evolución microestructural para un sistema A-B variando temperatura

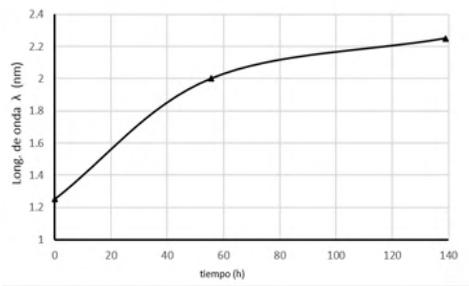


Figura 2. Longitud de onda con respecto al tiempo de envejecido para las condiciones de la figura

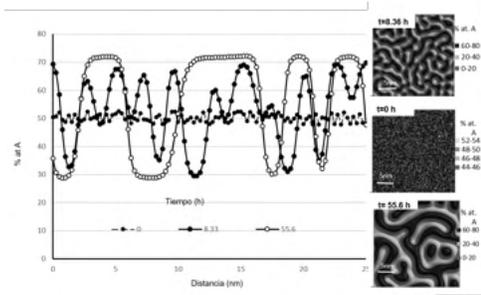


Figura 3.- Fluctuación de composición y evolución microestructural para un sistema A-B variando temperatura

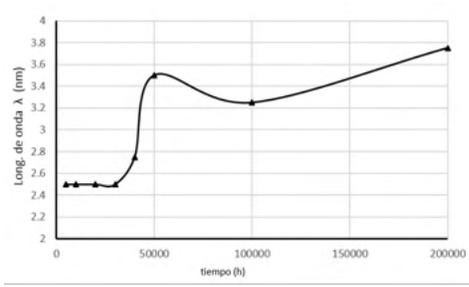


Figura 4. Longitud de onda con respecto al tiempo de envejecido para las condiciones de la figura

Para las aleaciones ternarias, se realizaron las simulaciones a dos diferentes temperaturas y una composición inicial de 33% at. Para cada componente de la aleación (aleación simétrica)

Se puede ver en las figuras 5 y 6, cómo, a mayor temperatura, la amplitud de la modulación es mayor a un mismo tiempo de envejecido, esto es, a una temperatura de 400K se tiene una cinética de descomposición mayor que la de 250 K.

Siguiendo con lo anterior, al analizar la gráfica de longitud de onda con el tiempo de envejecido de la figura 6, se observa que la descomposición comienza a tiempos más cortos a mayor temperatura de envejecido. Lo anterior se debe a que el incremento

en la temperatura ejerce un efecto directo en la movilidad atómica traduciéndose en un incremento en la cinética de descomposición.

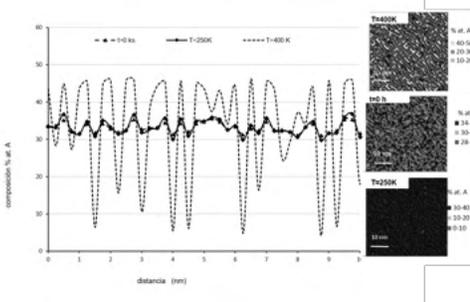


Figura 5.- Fluctuación de composición y evolución microestructural para un sistema A-B-C variando temperatura.

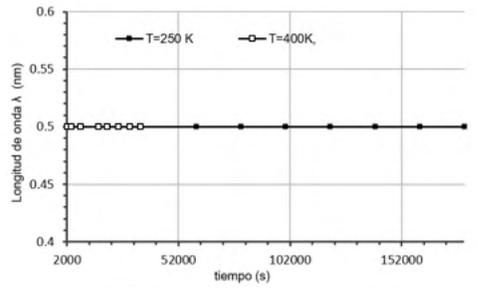


Figura 6. Longitud de onda con respecto al tiempo de envejecido para las temperaturas de la figura

### 3.3 Efecto del Parámetro de Interacción atómica

Como ya se ha mencionado, el parámetro de interacción atómica es de suma importancia en el cálculo de la energía libre de acuerdo al modelo de solución regular y constituye un parámetro termodinámico inherente a la aleación estudiada.

Al graficar con la ecuación 2 la energía libre con respecto a la composición de una aleación binaria, a distintos valores del parámetro de interacción atómica [5] se obtienen curvas de energía libre del modelo de solución regular. La curva permite tener un estimado del término de energía libre en la ecuación de Cahn y Hilliard y, en consecuencia, de la cinética y evolución de la descomposición de las fases en las aleaciones estudiadas a diferentes condiciones termodinámicas, incluso de manera previa a la simulación, ya que muestra el comportamiento termodinámico de una aleación.

Las simulaciones para estos casos, se realizaron para dos valores del parámetro de interacción atómica que se presentan en la tabla 2.

Aleación	Parámetro de interacción atómica J/mol
Binaria	$\Omega_{A-B} = 12471$ $\Omega_{A-B} = 16628$
Ternaria	$\Omega_{A-B} = \Omega_{A-C} = \Omega_{B-C} = 12471$ $\Omega_{A-B} = \Omega_{A-C} = \Omega_{B-C} = 16628$

Tabla 2. Valores del parámetro de interacción atómica  $\Omega$  para las simulaciones.

Las figuras 7 y 8, muestran los perfiles y microestructuras correspondientes para

una  $T= 700\text{K}$  y un tiempo de envejecido de 1.38 h para ambos casos del parámetro de interacción atómica en un sistema de aleación binaria.

Estas gráficas presentan el efecto que tiene el parámetro en la cinética y microestructura de las aleaciones binarias. De manera muy notoria se aprecia la diferencia en el incremento en las fluctuaciones de composición correspondientes a cada caso del parámetro de interacción atómica.

Para un valor mayor, se tiene un incremento en la cinética, como consecuencia de que dicho valor, le confiere a la aleación una mayor fuerza motriz en la ecuación de Cahn y Hilliard (ecuación 1) y al mismo tiempo un cambio en la morfología de las fases descompuestas como el incremento en el tamaño de fase, tal como se ve en la microestructura de la figura 5 y la gráfica de longitud de onda con respecto al tiempo de envejecido de la figura

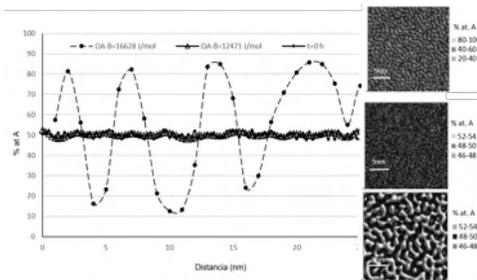


Figura 7.- Fluctuación de composición y evolución microestructural para un sistema A-B para dos diferentes valores de  $\Omega_{A-B}$ .

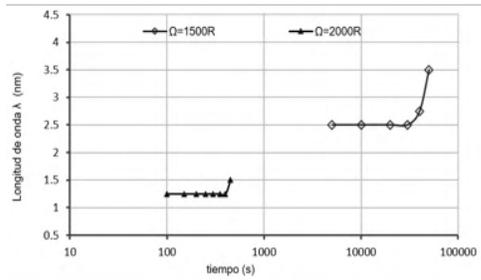


Figura 8. Longitud de onda con respecto al tiempo de envejecido para los casos de la figura 7

En cuanto al sistema de aleación ternaria, se observaron los mismos efectos en la cinética de descomposición de las fases. Es importante destacar que el parámetro de interacción atómica se evalúa entre dos átomos, es decir, de manera binaria, por lo que sus valores siempre están dados por pares de átomos. Debido a ello, en el sistema ternario, es necesario proporcionar tres valores del parámetro de interacción atómica para realizar los cálculos.

En el caso de este trabajo se simuló el comportamiento de las aleaciones ternarias con un valor igual para las tres interacciones posibles como se ve en la tabla 2. De este modo se define lo que es una aleación simétrica, partiendo también de una composición igual en los 3 componentes de la aleación ternaria, es decir  $C_A=C_B=C_C= 33\%$  at. En la figura 9 se muestran perfiles de composición con su respectiva microestructura, a un  $t=0.5$  h y una temperatura de 400K, variando el parámetro de interacción como se muestra.

Al observar las figuras 9 y 10, se puede reafirmar lo que se mencionó en los apartados anteriores, el efecto del parámetro de interacción atómica, es el mismo que para las aleaciones binarias; un incremento en la cinética de descomposición de fases,

es decir, la aleación se descompone más rápido con un valor mayor del parámetro de interacción atómica, comenzando de igual manera el proceso de evolución microestructural de la descomposición de fases. Del mismo modo, puede verse este efecto en la gráfica de longitud de onda con respecto al tiempo de envejecido de la figura 10.

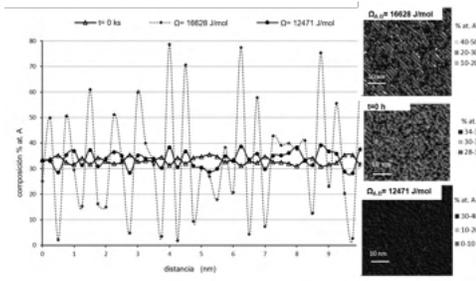


Figura 9.- Fluctuación de composición y evolución microestructural para un sistema A-B-C para los valores de  $\Omega$  mostrados

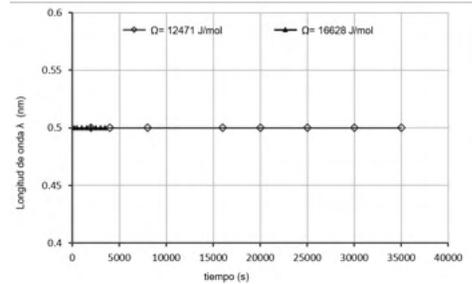


Figura 10. Longitud de onda con respecto al tiempo de envejecido para los datos de la figura 9

Es importante destacar que, en los resultados de las simulaciones, tanto de las aleaciones binarias como en las ternarias, se observa una morfología interconectada e irregular y un aumento en las fluctuaciones de composición con el tiempo de envejecido; ambos aspectos son característicos de la descomposición espinodal correspondiente a la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn y Hilliard (ecuación 1).

Adicionalmente al comparar los resultados simulados con datos experimentales, se obtuvieron buenas aproximaciones en cuanto a su microestructura y cinética de descomposición.

#### 4 | CONCLUSIONES

Al llevar a cabo la simulación numérica de las aleaciones binarias y ternarias, resolviendo la ecuación diferencial no lineal de Cahn y Hilliard, se observaron resultados que presentaron buenas aproximaciones con resultados experimentales [6-8].

Se observaron cambios en la cinética y morfología al modificar las distintas variables de las ecuaciones involucradas, tales como la temperatura y parámetro de interacción atómica.

Los efectos cinéticos y microestructurales obtenidos en los resultados del sistema hipotético ternario A-B-C, son análogos a los de la aleación binaria A-B.

Los resultados obtenidos permiten predecir adecuadamente el comportamiento de las aleaciones estudiadas, siendo esta una valiosa herramienta para el ahorro de tiempo y recursos experimentales.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACYT-Sistema Nacional de Investigadores.

A la Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería por el apoyo otorgado para este trabajo.

Al apoyo financiero otorgado por el Tecnológico Nacional de México TecNM

## REFERENCIAS

1. G. Kostorz, "*Phase Transformations in Materials*", Wiley-VCH, Alemania, pp. 314-474, 2001.
2. J. E. Hilliard, "*Phase Transformations*", ASM, Metals Park, Ohio, U.S.A. Vol. 15. pp. 201-214, 497-532. 1970
3. T. Nishikawa, Thermodynamics of microstructures, first ed., ASM International, USA, 2008
4. S. Lezama, "*Simulación numérica de la descomposición de fases durante el envejecido de aleaciones hipotéticas A-B*", Instituto Politécnico Nacional, México, 170 pp, 2008.
5. S. Lezama-Alvarez, E. Avila-Dávila, V.M. López-Hirata, "Numerical Analysis of Phase Decomposition in A-B Binary Alloys Using Cahn-Hilliard Equations", Materials Research, Brasil, 975-981, 2013.
6. G. M. Pound, "*Perspective on Nucleation*", Metallurgical Transactions, Vol. 16 A, pp. 487-502, 1985.
7. V. M. López H. T. Sakurai y K. Hirano. "*A study of phase separation in Cu-Ni alloys by AP-FIM*" Scripta Metallurgica et Materialia. Vol. 26, pp. 99-103, 1992.
8. R. W. Houghton, M. P. Sarachik y J. S. Kouvel. "*Electrical Resistivity and Magnetoresistance of Paramagnetic Ni-Cu Giant-Moment alloys*" Solid State Communications . Vol. 8, pp. 943-945, 1970
9. Dierk Raabe. "*Computational Materials Science; The Simulation of Materials Microstructure and Properties*" Wiley- VCH. Pp5-12, 188-191, 1998.
10. M. Rappaz, M. Bellet y M. Deville, "*Numerical Modeling in Material Science and Engineering*", Springer, United States of America, 2003.