

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO CINÉTICO Y MORFOLÓGICO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE FASES EN ALEACIONES BINARIAS A-B: MOVILIDAD ATÓMICA

Data de aceite: 02/08/2023

Susana Lezama Alvarez

Tecnológico Nacional de México,
Tecnológico de estudios Superiores de
Coacalco (TESCo)

Raquel Eunice Hernández Ramírez

Tecnológico Nacional de México,
Tecnológico de estudios Superiores de
Coacalco (TESCo)

Octavio Trejo Chavero

Tecnológico Nacional de México,
Tecnológico de estudios Superiores de
Coacalco (TESCo)

Julio González García

Tecnológico Nacional de México,
Tecnológico de estudios Superiores de
Coacalco (TESCo)

RESUMEN: En este trabajo se llevó a cabo la simulación numérica de la descomposición de fases para un sistema de aleación hipotética binaria A-B. Dicho procedimiento se llevó a cabo dando solución a la Ecuación Diferencial no lineal de Cahn y Hilliard, utilizando el método explícito de diferencias finitas. En el método numérico se utilizó una malla de 101 X 101 nodos con composiciones de la aleación hipotética de

37.5 y 50% at. Cabe mencionar que dichas aleaciones son generalizadas y pueden ser eventualmente aplicadas a sistemas reales aleación con buenas aproximaciones. Tal es el caso del presente trabajo en cuanto a cinética y morfología de las fases descompuestas, ya que se observó que, al ser comparados con resultados experimentales en condiciones similares de temperatura, composición y naturaleza de las fases, tuvieron comportamientos satisfactoriamente cercanos. En términos generales las aleaciones simuladas presentan el comportamiento característico de la descomposición espinodal, como son el incremento en las fluctuaciones de composición con el tiempo de envejecido y morfología interconectada e irregular.

PALABRAS-CLAVE: Descomposición de fases, microestructuras, movilidad atómica, simulación microestructural.

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se utiliza el Método de Campo Continuo para analizar la transformación de fase a diferentes tiempos de envejecido en aleaciones binarias (Rapaz et. al., 2010), con el

propósito de analizar la influencia que tiene la Movilidad atómica en aleaciones hipotéticas A-B para que éstas sufran una transformación de fase llamada descomposición espinodal. Lo anterior se llevará a cabo mediante simulación numérica con la finalidad de estimar los cambios que sufren las aleaciones en tanto se ve afectada la movilidad atómica que es inherente a la naturaleza de la aleación.

En simulación microestructural, se han utilizado diferentes métodos numéricos, como el Método de Campo de Fases o Método de Campo Continuo (Kostorz, 2010). Una de las aplicaciones de este método es la simulación microestructural de la descomposición de fases en sistemas de aleación que presentan laguna de inmiscibilidad (Descomposición espinodal).

El propósito de este trabajo es analizar la influencia que tiene la Movilidad atómica en aleaciones hipotéticas A-B

Para ello se aplicó el método explícito de diferencias finitas, basado en una malla de 101 X 101 nodos con un intervalo de espacio dx de 1 nm. e intervalos de tiempo de 0.0001 s. Las composiciones estudiadas fueron de 37.5% y 50% at. A.

Para la mayoría de los casos los resultados se enfocaron para una composición inicial de 50% at. A, debido a que se observaron resultados más representativos.

Los tiempos de simulación varían de acuerdo con el alcance del equilibrio del sistema. Los resultados de las simulaciones demostraron buenas aproximaciones con sistemas reales en cuanto a morfología, cinética y evolución microestructural.

METODOLOGÍA NUMÉRICA

Método Numérico y Programa de Cómputo

La descomposición espinodal corresponde a un fenómeno difusivo en el cual el sistema inicial de una solución sólida sobresaturada de aleación binaria se descompone a una temperatura constante de envejecido en una fase rica en A y una fase rica en B de acuerdo con la ecuación 1.



Las aleaciones con este comportamiento presentan una zona en el diagrama de fases llamada laguna de inmiscibilidad que se muestra en la figura 1. Este comportamiento fue descrito en la Teoría de Descomposición Espinodal de Cahn y Hilliard (Kostorz, 2001) mediante una ecuación diferencial parcial no lineal correspondiente a la ecuación 2.

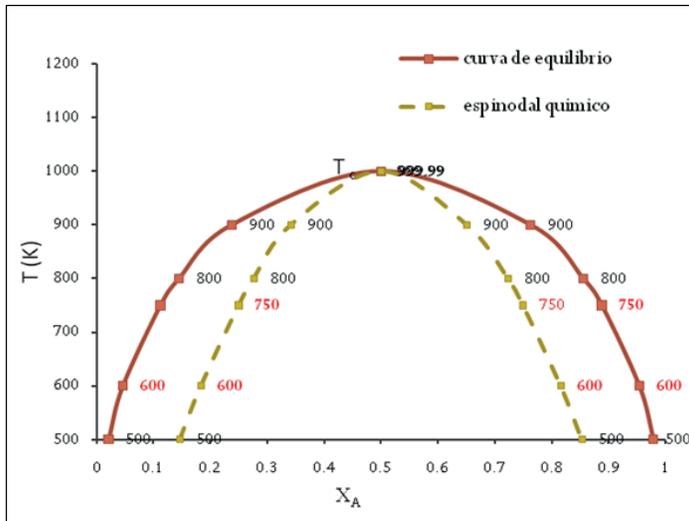


Figura 1. Laguna de inmiscibilidad y espínodal químico para un sistema binario (Lezama, 2013).

Esta ecuación ha sido la base para la modelación numérica de diferentes fenómenos de transformaciones de fase tales como la solidificación, descomposición de fases, recristalización, entre otros. En éste trabajo la ecuación 1 se resuelve mediante el método explícito de diferencias finitas (Rapaz et. Al., 2010).

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = M_i \nabla^2 \left(\frac{\partial f_0(c)}{\partial c_i} - K_i \nabla^2 c_i \right) \quad (2)$$

Donde $c_i(x,t)$ es la concentración en función de la distancia x y del tiempo t , M es la movilidad atómica, misma que se estudia en este trabajo, f_0 es la energía libre local y K es el coeficiente del gradiente de energía.

La movilidad M se relaciona al coeficiente de interdifusión D y el término $\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t}$ representa la concentración en función de una distancia, x , y de un tiempo, t , el término $\frac{\partial f_0(c)}{\partial c_i}$ es la fuerza motriz o fuerza impulsora para la descomposición del sistema de aleación.

El método numérico que se menciona ha sido programado en el lenguaje FORTRAN 95. Las composiciones simuladas de 50% at. A y 37.5% at. A corresponden a composición simétrica y asimétrica respectivamente. Lo anterior se debe a su posición en el diagrama de energía libre contra composición f_0 vs X_A , siendo para el primer caso de composición la máxima fuerza motriz o fuerza impulsora de la descomposición espínodal del sistema dado.

Modelación de los diferentes casos

Las simulaciones se realizaron de acuerdo al cuadro 1, que muestra tres casos de Movilidad: cuando es constante e igual a 1, cuando es constante diferente de 1 y cuando es variable en función de las fluctuaciones de composición conforme avanza el tiempo de envejecido.

CASOS	VALORES DE MOVILIDAD
Caso 1	$M= 1$
Caso 2	$M= 0.01$ y $M= 100$
Caso 3	$M= 1-c^2$

Tabla 1. Variación de la movilidad en la ecuación de Cahn y Hilliard

Para los casos 1 y 2, se utilizó la ecuación 2 tal como se ha mencionado, sin embargo, para el caso 3, se introduce la movilidad en función de la composición (ecuación 3), modificando la ecuación de Cahn y Hilliard.

$$M= 1-c^2 \quad (3)$$

Al introducir la ecuación 3, la ecuación de Cahn y Hilliard (ecuación 2), se modifica quedando como la ecuación 4.

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = \nabla \left[M_i \nabla \left(\frac{\partial f_i(c)}{\partial c_i} - K_i \nabla^2 c_i \right) \right] \quad (4)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Movilidad, fluctuaciones de composición y cinética de descomposición de fases

Al modificar la movilidad atómica, se observó un efecto en la cinética de descomposición, mismo que se puede apreciar en las fluctuaciones de composición con el tiempo de envejecido, que se incrementan con mayor rapidez conforme aumenta el valor de la movilidad. Esto se debe a que el coeficiente de interdifusión D^* , está relacionado directamente con la movilidad atómica (Kostorz, 2001) de acuerdo con la ecuación 5.

$$M = \frac{D^*}{\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}} \quad (5)$$

La ecuación indica claramente que la movilidad atómica se relaciona con el coeficiente de difusión D^* , de tal manera que la cinética se ve afectada. Al aumentar el valor

de la movilidad, aumenta la difusión y por lo tanto se incrementa la rapidez de la variación de concentración con el tiempo de envejecido $\partial c/\partial t$.

Este efecto se puede apreciar en las figuras 2 (a-c) para los tres casos simulados de movilidad atómica. Esta figura corresponde a los perfiles de composición, que presentan las fluctuaciones a través del tiempo de envejecido incrementándose en mayor medida conforme aumenta el valor de la movilidad atómica. Las crestas indican las zonas ricas en A y los valles las zonas ricas en B. Este comportamiento es característico de la descomposición Espinodal comparado con casos reales (Ávila 2009). Las figuras sugieren un efecto directo de la movilidad atómica en la difusión y por tanto mayor cinética de descomposición espinodal.

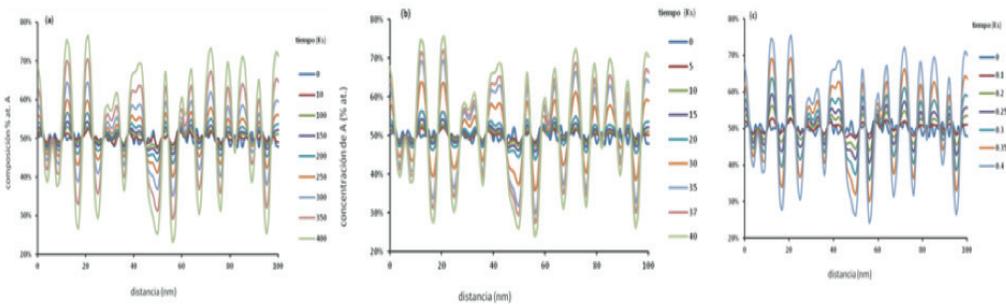


Figura 2. Influencia de la movilidad en las fluctuaciones de composición; (a) $M=0.1$, (b) $M=1$, (c) $M=100$.

El efecto de la movilidad en la cinética de descomposición está relacionado directamente con las fluctuaciones de composición conforme avanza el tiempo de envejecido, ya que la longitud de onda característica en la descomposición espinodal permanece prácticamente constante de acuerdo a la teoría de Cahn y Hilliard (Kostorz, 2001).

Para los valores de movilidad estudiados, el efecto en la cinética de descomposición se puede ver más claramente en el análisis de la longitud de onda con respecto al tiempo de envejecido que corresponde a la figura 3, misma que al comparar el inicio y el final de los tiempos de descomposición indica que a mayor movilidad, mayor cinética de descomposición de fases, es decir, comienza y termina a tiempos más cortos a medida que se incrementa el valor de la movilidad.

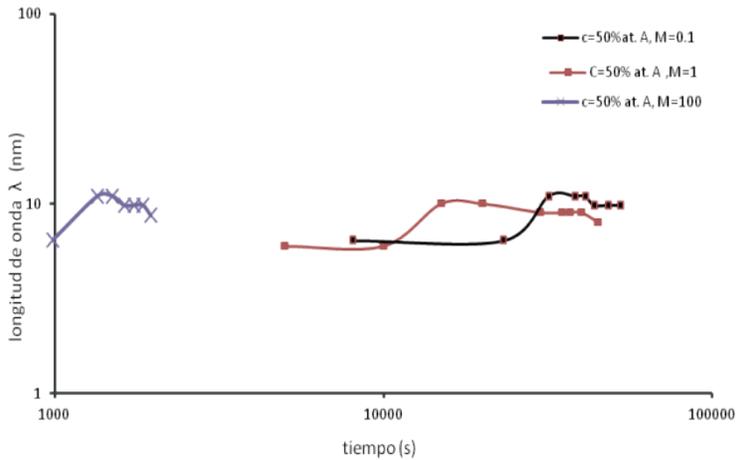


Figura 3. Variación de la longitud de onda promedio con el tiempo de envejecido. Cinética de descomposición de fases a diferentes valores de movilidad.

Movilidad y Morfología de las fases descompuestas

Como ya se ha mencionado, la movilidad atómica ejerce un efecto directo en la cinética de descomposición de fases. Este efecto también es notable en la evolución Microestructural de aleaciones simuladas que se aprecia en las figuras 4 (a-c), en donde las regiones oscuras corresponden a la fase rica en el componente A y las regiones claras a la fase rica en B. Así mismo, las figuras presentan una morfología interconectada e irregular y una separación de fases considerablemente mayor en tiempos de envejecido menores conforme aumenta el valor de la movilidad. Éste comportamiento caracteriza a la descomposición espinodal en sistemas reales (Ávila, 2009). En la figura se presentan las microestructuras que corresponden a la composición de equilibrio, es decir, se alcanza el equilibrio a menores tiempos de envejecido, en donde t está en kilosegundos (Ks), conforme se incrementa el valor de la movilidad.

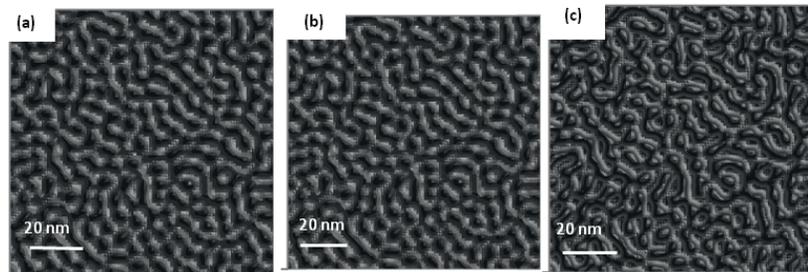


Figura 4. Evolución Microestructural. Efecto de la movilidad en la morfología a diferentes tiempos de envejecido (a) $t = 400$ ks, (b) $t = 40$ ks, (c) $t = 0.6$ ks.

Movilidad Variable durante el proceso de envejecido. Cinética y morfología de descomposición espinodal $M=1-c^2$

Cuando la microestructura se ve afectada por una movilidad variable, cuyo efecto se introduce en la ecuación 2, se tiene como resultado la ecuación 4 cuyo efecto en la simulación se aprecia en las figuras 5(a-f) para dos valores de composición inicial $c=50\%$ at. A y $c=37.5\%$ at. A. Bajo estas condiciones se aprecian dos efectos: el primero que partiendo de una composición mayor, da como resultado una cinética de descomposición mayor que cuando se parte de una composición de 37.5% at. A. En trabajos anteriores se ha demostrado que lo anterior se debe a la fuerza impulsora o fuerza motriz de la descomposición espinodal en el diagrama de energía libre vs composición, misma que es mayor cuando se parte de una composición mayor (Lezama, 2013). Durante el tiempo de envejecido la cinética se incrementa debido a la composición variable en el proceso. El término de composición variable se encuentra elevado al cuadrado, lo que afecta en la solución numérica de la ecuación 4, dando lugar a una cinética moderadamente mayor con respecto a valores muy altos de movilidad constante estudiados ($M=100$).

El segundo efecto de Movilidad variable se aprecia en la morfología, que se ve afectada dando lugar a fases interconectadas e irregulares, esta vez en forma de láminas, conforme avanza el tiempo de envejecido de las aleaciones simuladas. Se ha comprobado que este comportamiento lo presentan algunas aleaciones reales.

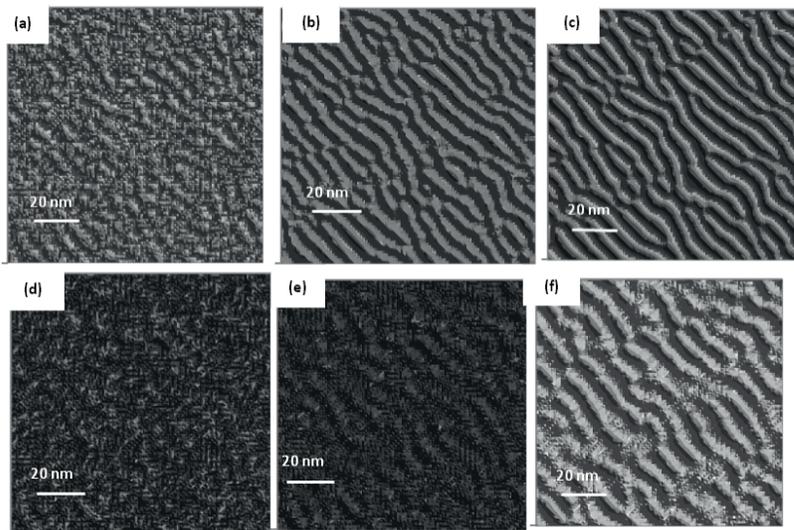


Figura 5. Efecto de la movilidad en la evolución Microestructural. Con $c=50\%$ at. A (a) 10 ks, (b) 30 ks y (c) 50 ks; y con $c=37.5\%$ at. A para (d) 10 ks, (e) 20 ks y (f) 70 ks.

COMENTARIOS FINALES

Resumen de resultados

En este trabajo se compararon los efectos de la movilidad atómica en la cinética y morfología de la descomposición espinodal para sistemas de aleación hipotética binaria A-B. De lo anterior pudo observarse que a mayor movilidad, mayor efecto en la cinética de descomposición, mientras que al introducir la movilidad como una función de la composición, se observó un efecto notable en la morfología de las fases descompuestas a medida que transcurre el tiempo de envejecido.

Los resultados mostraron en ambos casos muy buena concordancia en cuanto a datos experimentales y simulados con anterioridad por otros autores (Melo, 2009; Ávila, 2009; Honjo, 2000).

CONCLUSIONES

Después de haber realizado estas simulaciones, se comprobó que el modelo matemático es adecuado para describir este comportamiento de las aleaciones que presentan descomposición espinodal y así poder simularlos mediante el método de diferencias finitas con un programa realizado en FORTRAN 95.

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que la movilidad atómica está relacionada en términos generales con la difusión en sólidos, misma que en la práctica podría modificarse al cambiar la temperatura del tratamiento térmico, la proporción de los elementos de la aleación (composición) y/o los tiempos de envejecido.

RECOMENDACIONES

Se recomienda este método para realizar simulaciones previas de aleaciones binarias que presenten descomposición espinodal para su estudio, ya que los resultados de perfiles de composición, evolución microestructural y comportamiento de las fases con el tiempo de envejecido y variación de los parámetros involucrados, presentan muy buenas aproximaciones con aleaciones reales.

REFERENCIAS

M. Rapaz, M Bellete, M. Deville, "Materials Modelling in Materials Science and Engineering", first. Ed., Springer- Velarg, Berlin 2010

L.Q. Chen, Phase field modeling of material microstructure, in: Z. Xiao Guo (eds.), Multiscale materials modeling, CRC Press, LLC, USA, 2007, pp 68-83

G. Kostorz, Phase Transformations in Materials, second ed., Willey-VCH, Germany, 2001

T. Nishikawa, Thermodynamics of microstructures, firs ed., ASM International, USA, 2008

M. Honjo y Y. Saito, "Numerical Simulation of Phase Separation in Fe-Cr Binary and Fe-Cr-Mo Ternary Alloys with Use of the Cahn-Hilliard Equation", *ISIJ International*. Vol. 40, pp. 914-919, 2000.

Avila Dávila. E.O., D. V. Melo M. y V.M. López H. "Microstructural simulation in spinodally-decomposed Cu-70 at. % Ni-4 at. % Fe Alloys" *Materials Characterization*, Vol 60, pp. 560-567, 2009.

Lezama Alvarez S, "Numerical Analysis of Phase Decomposition in A-B Binary Alloys Using Cahn-Hilliard Equations", *Materials Research*. 2013; 16(5): 975-981, 2013.