Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1623-1629

SIMULACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA DESCOMPOSICIÓN DE FASES EN UN SISTEMA HIPOTÉTICO DE ALEACIÓN A-B

Erika. O. Ávila Dávila1, Susana Lezama Álvarez 1, Orlando Soriano-Vargas1, Dulce V. Melo-Máximo1, Víctor M. López-Hirata1, Jorge L. González Velázquez1 y Mario E. Rodríguez-Castillo2

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1623-1629

SIMULACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA DESCOMPOSICIÓN DE FASES EN UN SISTEMA HIPOTÉTICO DE ALEACIÓN A-B

Erika. O. Ávila Dávila1, Susana Lezama Álvarez 1, Orlando Soriano-Vargas1, Dulce V. Melo-Máximo1, Víctor M. López-Hirata1, Jorge L. González Velázquez1 y Mario E. Rodríguez-Castillo2

1: ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Apartado Postal 118-018, México, D. F. 07051

2: Instituto Tecnológico de Pachuca, Hgo.

** E-mail: osirisavila77@yahoo.com.mx*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En este estudio se analizan los diferentes parámetros que intervienen en la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn y Hilliard para un sistema hipotético de aleación binario A-B. La ecuación no lineal de Cahn y Hilliard se resolvió por el método de diferencias finitas. Los resultados obtenidos demuestran que la ecuación no lineal de Cahn y Hilliard es útil para simular la morfología y cinética de la descomposición de fases por descomposición espinodal en las primeras etapas de envejecido. También, permitió analizar la etapa de engrosamiento de las fases descompuestas. Así mismo, fue posible observar que el efecto de la energía de deformación elástica influye directamente en la morfología de las fases descompuestas del sistema.

Palabras Claves: *Simulación Microestructural, Descomposición de Fases, Envejecido*

Abstract

This study analyzes the different parameters involvel in the partial differential nonlinear equation of Cahn-Hilliard for a hypothetic binary A-B alloy system. The non linear Cahn-Hilliar equation was solved using the finite difference method. The results of simulation showed that this equation is useful to simulate the kinetics and microstructural evolution of the spinodal phase decomposition at its early stages. This method aldo permitted to analyze the coarsening stage of the decomposed phases. Likewise, It was possible to study the effect of the elastic-strain energy on the morphology of the decomposed phases.

Keywords*: Microstructural Simulation, Phase Decomposition, Aging*

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad se sabe que la microestructura afecta fuertemente las propiedades químicas y mecánicas de las aleaciones de interés industrial. Por lo tanto, el control microestructural es una parte fundamental en el diseño del procesamiento de aleaciones. Recientemente, el empleo del método de campo de fases o de campo continuo [1-3] ha permitido la simulación microestructural de fenómenos de solidificación, precipitación, reacción eutectoide, etc. El método de campo continuo (*MCC*) se basa en el análisis y solución de ecuaciones cinéticas de variables de campo combinadas con datos termodinámicos y de difusión atómica. Un ejemplo de esto es la solución de la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn y Hilliard para un sistema multicomponentes por el método de diferencias finitas, cuya variable de campo es la concentración y que ofrece como ventajas su sencillez y rapidez computacional [4-6]. Así mismo, el análisis de los resultados permite simular tanto la evolución microestructural como su cinética y a su vez facilita su comparación con resultados experimentales.

De lo anterior, el presente trabajo tiene como meta el analizar el efecto de los diferentes parámetros de la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn y Hilliard para un sistema multicomponentes sobre la morfología y cinética de la descomposición de fases en un sistema hipotético de aleación binario A-B.

2. METODOLOGÍA NUMÉRICA

La ecuación no lineal de Cahn-Hilliard [7] se expresa matemáticamente mediante la siguiente ecuación diferencial parcial:

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

donde el término $\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t}$ representa la concentración en función de una distancia, x, y de un tiempo, t, M_i representa la movilidad atómica, el término $\frac{\partial f_0(c)}{\partial c_i}$ representa la fuerza motriz del sistema y K_i representa el coeficiente de energía del gradiente interfacial.

La energía libre del sistema, f_0, se calculó en base a la siguiente función, cuyo resultado simula la curvatura del diagrama de energía libre vs. composición característico de la transformación de fase por descomposición espinodal:

$$f_0 = -(c-0.5)^2 + 2.5(c-0.5)^4 \qquad (2)$$

Esta función representa el espinodal químico y es simétrica con un máximo en c=0.5, condición de máxima inestabilidad. Y presenta dos mínimos en c=0.05 y 0.95, composiciones de equilibrio.

La Tabla 1 muestra los valores de c, M_i y K_i empleados para la simulación numérica. Esto es, la composición c se varió de 0.1 a 0.9 en el soluto B y K_i se mantuvo constante e igual a 1.0. Para el caso I, M_i se consideró igual a 1.0 y se resolvió numéricamente la ecuación diferencial parcial (1). Para el caso 2, M_i se consideró menor que 1.0 y se definió como una función de la composición c:

$$M_i = 1 - \alpha c^2 \qquad (3)$$

con α =1.0.

Para el caso III, M_i no se mantuvo constante como en los casos I y II y la ecuación diferencial parcial utilizada fue la siguiente:

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

Para los casos IV y V se introdujo el efecto de la energía de la deformación elástica, f_{el}, debida a la coherencia entre las fases descompuestas en la ecuación (1), obteniéndose que:

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = M_i \nabla^2 \left(\frac{\partial f_o(c)}{\partial c_i} + \frac{\partial f_{el}}{\partial c_i} - K_i \nabla^2 c_i \right) \qquad (5)$$

se mantuvo M_i=1.0 y K_i=1.0. Para el caso IV, se asumió f_{el}=1.0 para ambas fases descompuestas. Esto es, se consideró un efecto isotrópico [8]. Para el caso V se incluyó el caso anisotrópico; es decir, la energía elástica es diferente en las fases rica y pobre en soluto, siendo f_{el}=1.0 y 0.5, respectivamente.

Las ecuaciones diferenciales parciales (1), (4) y (5) se resolvieron numéricamente utilizando el método de diferencias finitas explícito. Por ejemplo, la ecuación (1) se convierte a la siguiente ecuación de diferencias finitas:

$$\frac{c_i(x,t+\Delta t) - c_i(x,t)}{\Delta t} = \frac{M_i}{(\Delta x)^2} \sum_{NN} \left[\frac{\partial f}{\partial c_i} - \frac{k_i}{(\Delta x)^2} \sum_{NN} c_i(x,t) \right] \qquad (6)$$

donde $\sum_{NN}$ denota las interacciones con los vecinos más cercanos y es equivalente al operador de la segunda derivada [1]:

$$\sum_{NN} F(x,y,t) = F(x+\Delta x,y,t) + F(x-\Delta x,y,t) + F(x,y+\Delta y,t) - F(x,y-\Delta y,t) - 4F(x,y,t) \qquad (7)$$

Para resolver las ecuaciones de diferencias finitas se utilizó una malla de 101 x 101 nodos, un espaciamiento, Δx, de 1 nm e intervalos de tiempo, Δt, de 10 s. El programa de cómputo se escribió en FORTRAN.

Tabla 1. Variación de parámetros para la simulación.

Caso	*c*	M_i	K_i	f_{el}
I	0.1-0.9	1.0	1.0	---
II	0.1-0.9	$1-c^2$	1.0	---
III	0.1-0.9	$1-c^2$	---	---
IV	0.1-0.9	1.0	---	1.0
V	0.1-0.9	1.0	---	1.0 Rica en A 0.5 Rica en B

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados mostrados corresponden a la composición 40%at.A-B. Está composición es la más cercana a 50%at.A-B, la cual presentaría la cinética más rápida.

3.1 Caso I

En la Figura 1 se muestran los perfiles de concentración obtenidos para el caso I, M_i es constante e igual a uno, siendo evidente un aumento considerable en la amplitud de la modulación en composición de los mismos con el tiempo de envejecido, el cual es característico de la transformación de fase por descomposición espinodal. Esto sugiere que la siguiente reacción de

fases ocurrió:

$$\alpha_{SSS} \rightarrow \alpha_{\text{Fase rica en A}} + \alpha_{\text{Fase rica en B}} \qquad (8)$$

La Figura 2 muestra las microestructuras simuladas para la aleación 40%at.A-B envejecida por tiempos desde 0 hasta 8.3 h. Para la muestra solubilizada, 0 h, la distribución de soluto es aleatoria y sólo se observa la presencia de una sola fase. Conforme el envejecido empieza, se hace evidente la formación de dos fases, 0.03 a 0.6 h. Las regiones blancas y negras representan la fase rica en A y en B, respectivamente. Esto confirma que la descomposición de fases ocurre de acuerdo a la reacción mostrada en la ecuación (8). Se aprecia que las fases muestran un arreglo interconectado sin presentar orientación cristalográfica alguna, Figuras 2(b-c). Para envejecidos más largos, Figuras 2(d-e) se observa claramente la formación de dos fases, siendo la morfología de la segunda fase esférica.

La Figura 3 ilustra la variación de la longitud de onda de la modulación en composición, λ, como una función del tiempo de envejecido. Se observa que λ permanece constante para tiempos cortos de envejecido y luego se incrementa rápidamente para tiempos más largos. El primer comportamiento descrito es característico de la descomposición de fases por descomposición espinodal [9]. Éste se ha atribuido a un proceso de engrosamiento de clusters que da como resultado las fases decompuestas [8]. El aumento de la pendiente con el tiempo de envejecido sugiere que las fases descompuestas comienzan a engrosarse. La cinética de engrosamiento también obedece la teoría de engrosamiento controlado por difusión propuesta por Lifshitz, Slyozov y Wagner, conocida como teoría LSW:

$$\lambda^3 - \lambda_0^3 = kt \qquad (9)$$

donde λ y λ_0 son la longitud de onda en el tiempo t y la longitud de onda en el inicio del engrosamiento, respectivamente, y k es la constante de engrosamiento. Esta ecuación sugiere que la longitud de onda sigue una ley temporal de potencia durante la etapa de engrosamiento.

3.2 Caso II

Para este caso, la movilidad atómica M_i es constante, pero se define con la ecuación (3). Esto es, M_i=0.84 ya que c=0.4, Es decir, la movilidad atómica es menor que uno.

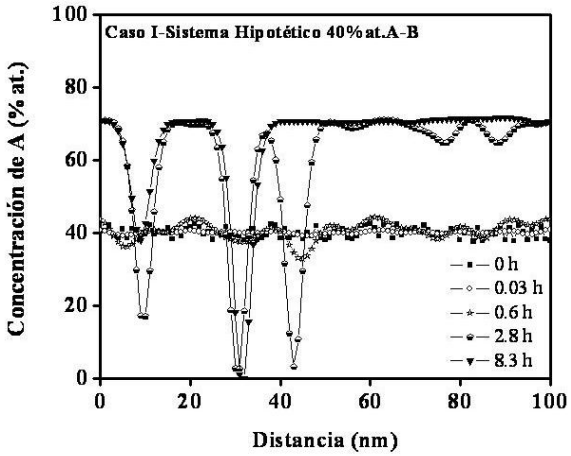


Figura 1. Perfiles de concentración simulados del sistema bifásico 40%at.A-B, caso I, envejecido a diferentes tiempos.

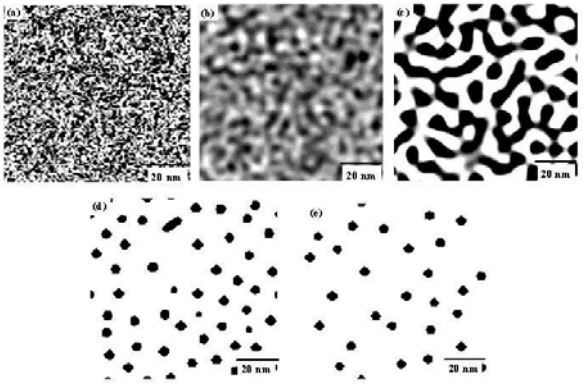


Figura 2. Micrografías simuladas por el *MCC* del sistema bifásico 40%at.A-B, caso I, (a) solución sólida y envejecidos a (b) 0.03 h, (c) 0.6 h, (d) 2.8 h y (e) 8.3 h.

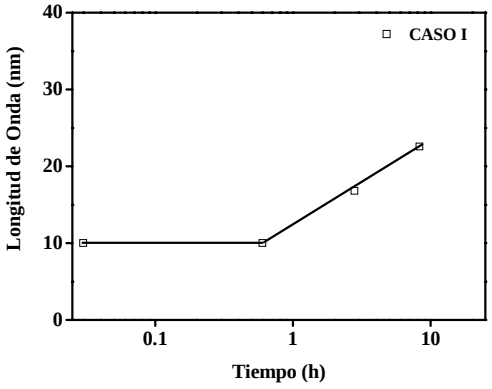


Figura 3. Gráfica de la variación de la longitud de onda de la modulación en composición, λ, como una función del tiempo de envejecido, caso I.

Esto implica que la cinética de descomposición será ligeramente más lenta a la mostrada en las Figuras 1, 2 y 3. Sin embargo, los resultados, en general, son similares a los mostrados en el caso I.

3.3 Caso III

La Figura 4 presenta los perfiles de concentración para el caso III, M_i no es constante sino que depende de la composición, en los cuales nuevamente se observa un incremento considerable en la amplitud de la modulación de la composición con el tiempo de envejecido lo cual, como se mencionó anteriormente, es característico de la descomposición espinodal. Esto es, ocurre la reacción de fases mostrada en la ecuación (8). Así mismo, es importante resaltar que la longitud de onda de la modulación es más larga y un evidente ensanchamiento del perfil a medida que aumenta el tiempo de envejecido, *0-8.3 h*, comportamiento que indica la presencia de la etapa de engrosamiento en el sistema. También, la amplitud se desarrolla más rápidamente hacia una concentración baja de soluto B que hacia una alta. Esto se puede atribuir a la diferencia en movilidades de las zonas ricas y pobres en B. Es decir, para c≈0.8 le corresponde un M_i=0.36 y para un c≈0.1 le corresponde un M_i=0.99. De acuerdo con la teoría de descomposición espinodal [8], la amplitud $A(\beta,t)$ como una función del número de onda β está dada por:

$$A(\beta,t) = A(\beta,0)\exp[R(\beta)\, t] \qquad (10)$$

y el factor de amplificación $R(\beta)$ se define como:

$$R(\beta) = M_i\,[f'' + 2\eta^2 Y + 2K\beta^2]\beta^2 \qquad (11)$$

es decir, un valor mayor de M_i conducirá a un valor mayor de $R(\beta)$ y por lo tanto una amplitud mayor. Así que esta diferencia notable en M_i causa los cambios en amplitud mostrados en la Figura 4.

La Figura 5 presenta las microestructuras generadas para este caso, donde, las regiones blancas y negras representan la fase rica en A y en B, respectivamente. Aquí no es tan evidente la microestructura interconectada de las fases descompuestas. Se observa claramente la formación de una microestructura del tipo laminar. La presencia de las laminillas parece ser también el resultado de la diferencia en movilidades de las fases rica y pobre en B.

La Figura 6 muestra la variación del espaciamiento interlaminar obtenido a partir de las microestructuras simuladas como una función del tiempo, siendo éste constante en las primeras etapas de la descomposición, típico comportamiento de la descomposición espinodal [9], y posteriormente la cinética de crecimiento se incrementa rápidamente en la etapa de engrosamiento. Es importante notar que los valores de espaciamiento, equivalentes a los de longitud de onda, son mayores en este caso que en el caso III. Esta diferencia también parece que se relaciona con la diferencia en movilidades atómicas M_i de las fases rica y pobre en B.

3.4 Caso IV

La Figura 7 muestra los perfiles de concentración simulados del caso IV, energía de deformación elástica isotrópica, para la misma composición. Se observa nuevamente el incremento de la amplitud de la modulación de la composición con el tiempo de envejecido así como el ensanchamiento del perfil, lo cual es característico de la etapa de engrosamiento de la segunda fase en el sistema.

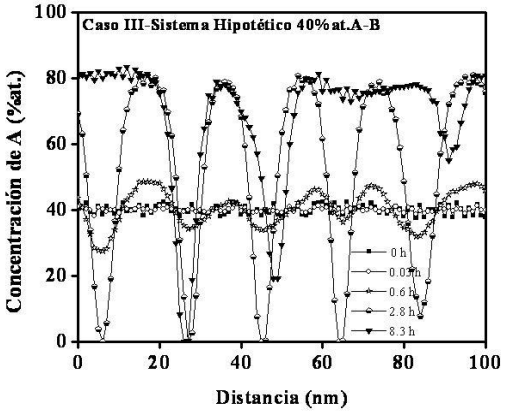


Figura 4. Perfiles de concentración simulados del sistema bifásico 40%at.A-B, caso III, envejecido a diferentes tiempos.

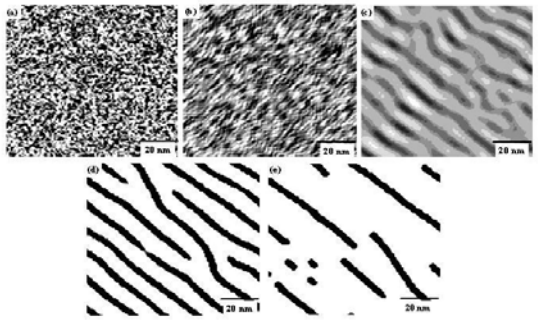


Figura 5. Micrografías simuladas por el *MCC* del sistema bifásico 40%at.A-B, caso III, (a) solución sólida y envejecidos a (b) 0.03 h, (c) 0.6 h, (d) 2.8 h y (e) 8.3 h.

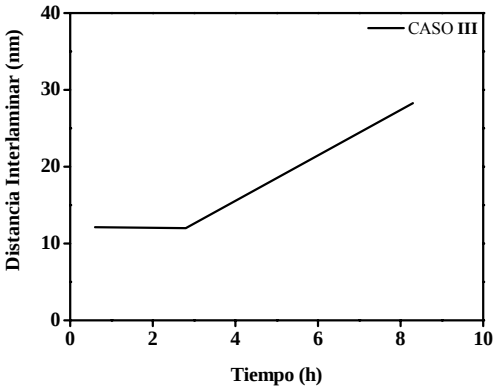


Figura 6. Gráfica de la variación del espaciamiento interlaminar, obtenido a partir de las microestructuras simuladas como una función del tiempo, caso III.

También se hace evidente que la amplitud de la fase rica en A es similar a la fase rica en B. Así mismo, se observa claramente como se incrementa la longitud de onda de la periodicidad de la modulación en composición.

En la Figura 8 se muestran las microestructuras simuladas. También se observa que las fases descompuestas están interconectadas en las primeras etapas de envejecido. Las zonas negras y blancas corresponden a la fase rica en A y en B, respectivamente. Conforme el envejecido continua, la fase blanca toma una forma redondeada y a mayores tiempos, ésta cambia a una forma cuadrada con bordes redondeados. Es importante mencionar que no se presenta ninguna alineación preferencial cristalográfica de la segunda fase con respecto a la fase matriz. De lo anterior, es posible decir que el efecto neto de la energía de deformación elástica isotrópica radica en la morfología de la microestructura generada. Es decir, la incorporación de la energía de deformación elástica, f_{el}, en la ecuación diferencial parcial de Cahn y Hilliard modifica la morfología de las fases descompuestas. En los casos I-III no se consideró f_{el} pero si la energía interfacial K_i y la morfología resultante fueron círculos (esferas en tres dimensiones). Esto concuerda con las teorías sobre la morfología de las fases [8], las cuales establecen que si la energía interfacial es mayor que la energía elástica la forma más estable será una esfera. En contraste, si la energía interfacial es menor la forma pueden ser discos, cuboides o placas.

En la Figura 8 es evidente el proceso de engrosamiento de la fase blanca. La Figura 9 muestra la gráfica del tamaño, d^3, de la segunda fase como una función del tiempo, t. Se observa que hay una tendencia lineal, lo cual concuerda con la teoría de engrosamiento controlado por difusión de Lifshitz, Slyozov y Wagner, conocida como teoría LSW [8]:

$$d^3 - d_0^3 = kt \quad (12)$$

donde d y d_0 son los diámetros de las partículas de segunda fase en el tiempo t y la longitud en el inicio del engrosamiento, respectivamente, y k es la constante de engrosamiento.

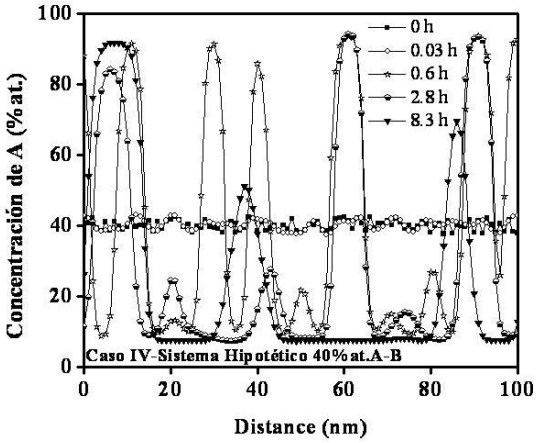


Figura 7. Perfiles de concentración simulados del sistema bifásico 40%at.A-B, caso IV, envejecido a diferentes tiempos.

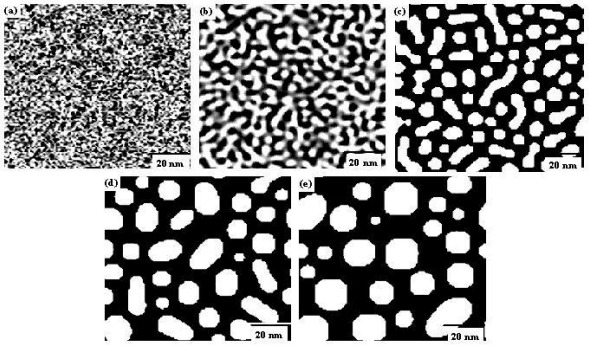


Figura 8. Micrografías simuladas por el *MCC* del sistema bifásico 40%at.A-B, caso IV, (a) solución sólida y envejecidos a (b) 0.03 h, (c) 0.6 h, (d) 2.8 h y (e) 8.3 h.

3.5 Caso V

La Figura 10 muestra los perfiles de concentración del caso V, sistema anisotrópico; es decir, la energía de deformación elástica y precipitado son diferentes. También se observa el incremento característico en la amplitud de la modulación con el tiempo, que ya se ha venido comentando, así como el

ensanchamiento del perfil con el tiempo de envejecido, engrosamiento. La amplitud de la fase

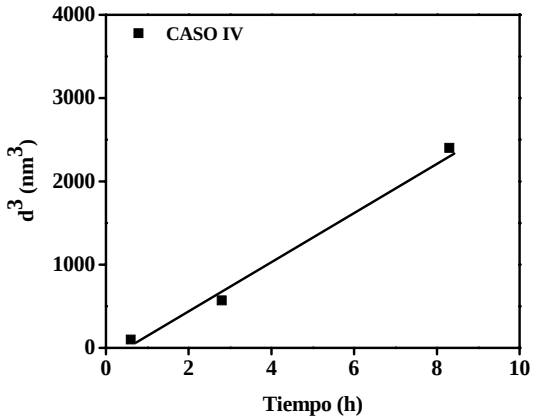


Figura 9. Gráfica del tamaño, d^3, de la segunda fase como una función del tiempo, *t*, caso IV.

rica en A es similar a la fase rica en B. Así mismo, se hace evidente el incremento de la longitud de onda de la periodicidad de la modulación en composición. Además, la composición de la fase rica en A y rica en B es más cercana a la de equilibrio, 0.05 y 0.95, respectivamente. La máxima amplitud disminuye a tiempos largos de envejecido, probablemente como resultado de rebasar los límites de equilibrio. Así mismo, se observa la presencia de pequeñas fluctuaciones sobre el ancho de la amplitud de la modulación.

La Figura 11 presenta la evolución microestructural para este caso, donde es claro que la morfología de las fases presentes es muy diferente a las anteriores tendiendo a formar placas. Las zonas negras y blancas corresponden a la fase rica en A y en B respectivamente. Así, en esta secuencia se observa el efecto de la energía elástica anisotrópica sobre la morfología de las fases descompuestas.

Esta sección muestra claramente como la energía de deformación elástica provoca un alineamiento preferencial de las fases descompuestas sobre alguna dirección cristalográfica. Así mismo, se observa la formación de placas con una orientación preferencial. Lo anterior, concuerda con la teoría de transformaciones de fases que predice la formación de esferas para el caso de energía elástica isotrópica y placas para la anisotrópica [8].

4. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la simulación microestructural en un sistema hipotético de aleación binaria A-B basada en la solución numérica de la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn y Hilliard. Los resultados indican que se puede reproducir la cinética de crecimiento y evolución microestructural de la descomposición espinodal, engrosamiento de las fases y efecto de la energía de deformación elástica sobre las mismas.

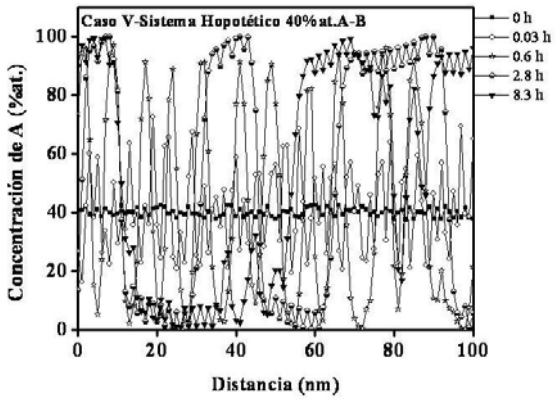


Figura 10. Perfiles de concentración simulados del sistema bifásico 40%at.A-B, caso V, envejecido a diferentes tiempos.

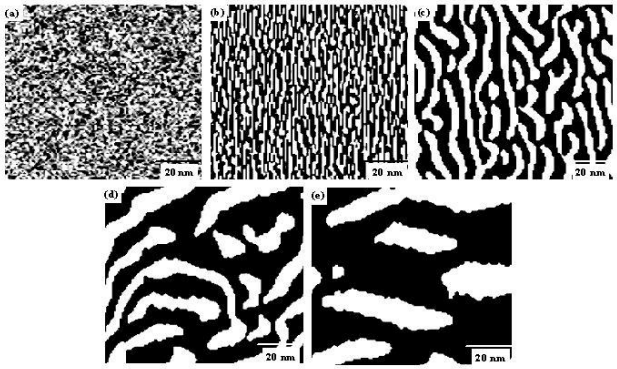


Figura 11. Micrografías simuladas por el *MCC* del sistema bifásico 40%at.A-B, caso V, (a) solución sólida y envejecidos a (b) 0.03 h, (c) 0.6 h, (d) 2.8 h y (e) 8.3 h.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Raabe D. Computational Materials Science; The Simulation of Materials Microestructures and Properties, 1a Ed., Alemania. Wiley-VCH. 1998, p. 5-12, 188-191.
[2] Chen LQ, Wang Y. JOM. 1996; **48**:13-18.
[3] Rogers T. M. Phys. Rev. B. 1988; **37**: 9638-9649.
[4] Nishimori H, Onuki A. Phys. Rev. B . 1990; **42**: 980-983.
[5] Eyre D. J. Appl. Math. 1993; **53**:1686-1792.
[6] Chen L. Q. Scrip. Metall. Mater. 1993; **29**:683-688.

[7] Chen L. Q. Acta Metall. Mater. 1994; **42**: 3503-3513.
[8] Kostorz G. Phase Transformations in Materials, 2a Ed., Alemania. Wiley-VCH. 2001, p. 314-474.
[9] Hilliard J. E. Phase Transformations. Metals Park, Ohio, E.U.A. ASM Vol. 15. 1970, p. 201-214, 497-532.