

Simulación numérica de la descomposición espinodal en sistemas de aleación hipotéticos A-B y A-B-C^(*)

E. O. Avila-Dávila*, S. Lezama-Álvarez**, M. L. Saucedo-Muñoz**, V. M. López-Hirata**,
J. L. González-Velázquez** y M. Pérez-Labra***

Resumen

El Método de Campo de Fases, basado en fundamentos de termodinámica, mecanismos y cinética de reacciones de precipitación en aleaciones, es útil para simular numéricamente la solidificación de aleaciones de interés industrial, su microestructura y su evolución durante ciclos térmicos. Este método resuelve la ecuación diferencial parcial de Cahn y Hilliard y ofrece como ventajas su sencillez y rapidez computacional. En este trabajo se analizó el efecto de los parámetros que intervienen en tal ecuación sobre la morfología y cinética de la separación de fases de sistemas de aleación hipotéticos A-B y A-B-C con laguna de inmiscibilidad. Los resultados obtenidos mostraron que los cambios en la movilidad atómica modifican la cinética de la separación. En contraste, la energía de deformación elástica afecta directamente la morfología de las fases, causando que la morfología pase de esferas a cubos con bordes redondeados o placas con alineación cristalográfica preferencial.

Palabras Clave

Simulación numérica; Descomposición espinodal; Aleaciones hipotéticas; Ecuación Cahn-Hilliard.

Numerical simulation of the spinodal decomposition in hypothetical A-B and A-B-C alloy systems

Abstract

The phase field method is based on the thermodynamics, mechanism and kinetic of the precipitation reactions in alloys. This method can be used to simulate numerically the microstructural evolution in an alloy system, and constitutes a powerful tool to predict the phase transformations. The phase field method solves the nonlinear Cahn-Hilliard partial differential equation and offers computational advantages. The effect of the parameters into this equation on the morphology and kinetics of the phase separation in binary A-B and ternary A-B-C hypothetical alloy systems with a miscibility gap was analyzed. The results showed that the atomic mobility modifies the phase separation kinetics. In contrast, elastic-strain energy is an important parameter that affects the morphology of phases causing changes from spheres to cuboids or plates with preferential crystallographic alignment.

Keywords

Numerical simulation; Spinodal decomposition; Hypothetical Alloys; Cahn-Hilliard equation.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad se sabe que la microestructura de un material metálico, así como su evolución, representa una variable crítica para lograr estimar las propiedades mecánicas y así predecir el tiempo de vida útil de aleaciones de interés industrial. Por lo tanto, la simulación numérica de la evolución microestructural durante el procesamiento de un material o durante su desempeño funcional, por ejemplo cuando está sujeto a ciclos térmicos, ofrece una excelente oportunidad de convertirse en una herramienta capaz

de predecir tiempos de vida útiles de aleaciones sin necesidad de recurrir a técnicas de caracterización sofisticadas, caras y que involucran extensos tiempos de estudio. El método de Campo de Fases es un método de simulación capaz de proporcionar resultados que pueden representar cualitativa y cuantitativamente importantes fenómenos microestructurales como solidificación, recristalización, precipitación, reacción eutectoide, etc.^[1-4]. Asimismo, el método se basa en el análisis y solución de ecuaciones cinéticas de variables de campo combinadas con datos termodinámicos y de difusión atómica. Un

^(*) Trabajo recibido el día 09 de diciembre de 2011 y aceptado en su forma final el 16 de febrero de 2012.

* Instituto Tecnológico de Pachuca, A.P. 276, Pachuca de Soto, Hgo., México. e-mail: osirisavila77@yahoo.com.mx.

** Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE), A.P.118-556, México, D.F., México. e-mail: vlopezhi@prodigy.net.mx.

*** Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (AACTyM), Pachuca de Soto, Hgo., México. e-mail: miguelabra@hotmail.com.

ejemplo de esto es la solución de la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn y Hilliard para un sistema multicomponente^[5-7] por el método de diferencias finitas, cuya variable de campo es la concentración. Este método se aplica en la presente investigación para estudiar la descomposición de fases durante las primeras etapas de envejecido en sistemas hipotéticos binarios y ternarios, A-B y A-B-C, considerando las siguientes reacciones de fases, respectivamente:

$$\alpha_{SSS} \rightarrow \alpha_{\text{Fase rica en A}} + \alpha_{\text{Fase rica en B}} \quad (1)$$

$$\alpha_{SSS} \rightarrow \alpha_{\text{Fase rica en AB}} + \alpha_{\text{Fase rica en C}} \quad (2)$$

donde α_{SSS} es la solución sólida sobresaturada formada al enfriar rápidamente un material de una fase a alta temperatura hacia una bifásica de baja temperatura, sin que la segunda fase precipite.

La finalidad del presente trabajo es analizar el efecto de los diferentes parámetros que forman parte de la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn y Hilliard sobre la morfología y cinética de la descomposición de fases en sistemas de aleación hipotéticos A-B y A-B-C.

2. METODOLOGÍA NUMÉRICA

La ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn y Hilliard^[8] se resolvió utilizando valores hipotéticos de las variables involucradas para analizar su efecto sobre la morfología y cinética de la descomposición de fases en cada sistema sujeto a estudio. Tal ecuación se expresa matemáticamente como sigue:

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = M_i \nabla^2 \left(\frac{\partial f_0(c)}{\partial c_i} - K_i \nabla^2 c_i \right) \quad (3)$$

donde el término $\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t}$ representa la variable de campo de concentración del componente i en función de una distancia, x , y de un tiempo, t , M_i representa la movilidad atómica del componente i . La densidad total de la energía libre está dada por el término $\frac{\partial f_0(c)}{\partial c_i}$, que representa la fuerza motriz de la porción homogénea del sistema con una composición local c_i ^[9] sin gradiente, y por K_i , que representa el coeficiente de energía del gradiente interfacial, es decir,

el exceso total de energía libre asociado con inhomogeneidades en la interfase^[1].

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 separación de fases por descomposición espinodal:

$$f_0 = -(c-0,5)^2 + 2,5(c-0,5)^4 \quad (4)$$

Esta función representa el espinodal químico y es simétrica con un máximo en $c = 0,5$, condición de máxima inestabilidad.

Es importante decir que se analizaron cinco casos de estudio por cada sistema. La composición, c , se varió, de 0,1 a 0,9, con incrementos de 0,1, para cada componente manteniendo la condición lógica $c_A+c_B = 1,0$ y $c_A+c_B+c_C = 1,0$. En todos los casos, K_i se mantuvo constante e igual a 1,0. Cabe decir que se utilizó éste valor de modo arbitrario con la finalidad de facilitar los cálculos computacionales.

Para el caso de estudio I, M_i se consideró constante e igual a 1,0. En el caso de estudio II, M_i también se consideró constante, pero diferente de 1,0 según:

$$M_i = 1 - \alpha c^2 \quad (5)$$

donde $\alpha = 1,0$. De lo anterior, puede deducirse que si la concentración local es baja, la movilidad tendrá un valor mayor y la cinética de la separación ocurrirá con mayor rapidez y, viceversa, si la concentración local es alta, la movilidad tendrá un valor menor y la cinética de la separación ocurrirá con menor rapidez.

Para el caso III, se consideró a M_i como una función de la composición, útil por ejemplo en aquellos casos en que se tienen elevadas concentraciones de soluto (átomos de B), así, la ecuación (3) se reescribió de la forma^[1]:

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = \nabla \left[M_i \nabla \left(\frac{\partial f_0(c)}{\partial c_i} - K_i \nabla^2 c_i \right) \right] \quad (6)$$

Ahora bien, la evolución microestructural en sólidos usualmente involucra un reordenamiento de la red cristalina, lo que permite diferenciar entre las fases o dominios coexistentes. Si los límites de la interfase son coherentes se generan campos de esfuerzos elásticos en la vecindad de los límites para eliminar discontinuidades en la red, con un valor de energía elástica específico, responsable de la forma-

ción de nuevos dominios estructurales. Así, 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 (3), obteniéndose:

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = M_i \nabla^2 \left(\frac{\partial f_o(c)}{\partial c_i} + \frac{\partial f_{el}}{\partial c_i} - K_i \nabla^2 c_i \right) \quad (7)$$

En estos dos últimos casos se mantuvo $M_i = 1,0$. En el caso IV se consideró un valor arbitrario de la derivada de $f_{el} = 1,0$ para ambas fases descompuestas, efecto isotrópico^[9], con la finalidad, también, de facilitar el cálculo computacional. El caso V representó el estudio anisotrópico con valores arbitrarios y diferentes de las derivadas de f_{el} de 0,5 y 1,0 para las fases rica y pobre en soluto (átomos de B), respectivamente.

Para el estudio de los sistemas hipotéticos ternarios, las ecuaciones diferenciales parciales (3), (6) y (7) se resolvieron numéricamente dos veces en cada programa. Así, fue determinada la variación en composición en el espacio, x , y tiempo, t , de A y B. La composición de C se obtuvo por diferencia. Como ejemplo de solución, la ecuación (3) se convierte en la siguiente ecuación de diferencias finitas:

$$\frac{c_i(x,t+\Delta t) - c_i(x,t)}{\Delta t} = \frac{M_i}{(\Delta x)^2} \sum_{NN} \left[\frac{\partial f}{\partial c_i} - \frac{k_i}{(\Delta x)^2} \sum_{NN} c_i(x,t) \right] \quad (8)$$

donde \sum_{NN} denota las interacciones con los vecinos más cercanos y es equivalente al operador de la segunda derivada^[11]:

$$\sum_{NN} F(x, y, t) = F(x + \Delta x, y, t) + F(x - \Delta x, y, t) + F(x, y + \Delta y, t) - F(x, y - \Delta y, t) - 4F(x, y, t) \quad (9)$$

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, valores que satisfacen el criterio de estabilidad^[10]. Para su mejor interpretación física, de aquí en adelante se utilizarán como unidades de distancia y tiempo, nm y s, respectivamente. El programa de cálculo se escribió en lenguaje de programación FORTRAN. Los datos de entrada son la concen-

tración, c , y el tiempo, t , de permanencia del proceso térmico, en % atómico y segundos, respectivamente. En cada programa se define un perfil inicial de composición, $t = 0$ s, mediante un generador de números aleatorios que oscilan al azar en el rango de la composición inicial introducida al comienzo de la ejecución del programa. Así, el perfil inicial se empleó para solucionar, por el método de diferencias finitas explícito, las ecuaciones (3), (6) y (7), en cada nodo hasta llegar al tiempo de ejecución indicado, momento en el cual el programa se detiene, lo que también se conoce como problema de valor inicial difuso^[10]. Los tiempos sujetos a estudio se variaron en un rango de 0 hasta 30.000 s. Finalmente, la matriz de datos obtenida proporciona información cualitativa y cuantitativa como: perfiles de concentración, evolución microestructural bidimensional, tamaño promedio de fases, distribución de fases, y mecanismo y cinética de la transformación de fase. La figura 1 muestra un sencillo esquema de las etapas a seguir para llevar a cabo la simulación de la descomposición de fases de sistemas de aleación hipotéticos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El sistema hipotético binario que mostró resultados representativos corresponde a la composición A-60 % B. Esta composición es la más cercana a 50 % at.A, la cual presentaría la cinética más rápida debido a su mayor fuerza motriz^[9]. (al resolver la ecuación (4), la concentración 50 % at.A corresponde a la parte más alta de la curva de energía libre, f_0 , vs., composición, c , de cada sistema, como se mencionó en la sección de Metodología Numérica del presente trabajo). Las composiciones mostradas en esta sección representan la separación de fases que ocurre dentro del espinodal coherente tanto del sistema binario como del sistema ternario, es decir, muestran la formación de dos fases que se dispersan finamente y son coherentes una con otra generando un cambio de energía debido al efecto de la energía interfacial. Aunque durante las primeras etapas de descomposición espinodal, la interfase entre las regiones ricas en A, en B y/o en C sea difusa, existe una contribución de la energía interfacial efectiva, en cuyo caso la magnitud de esta energía depende del gradiente de composición a través de la interfase, por ello se le conoce como *gradiente de energía* K_i , y, en este estudio se le dio un valor arbitrario de 1,0 para facilitar el análisis computacional. Respecto al análisis del sistema hipotético ternario, los resultados mostrados corresponden a la composición A-20 % at.B-50 % at.C.

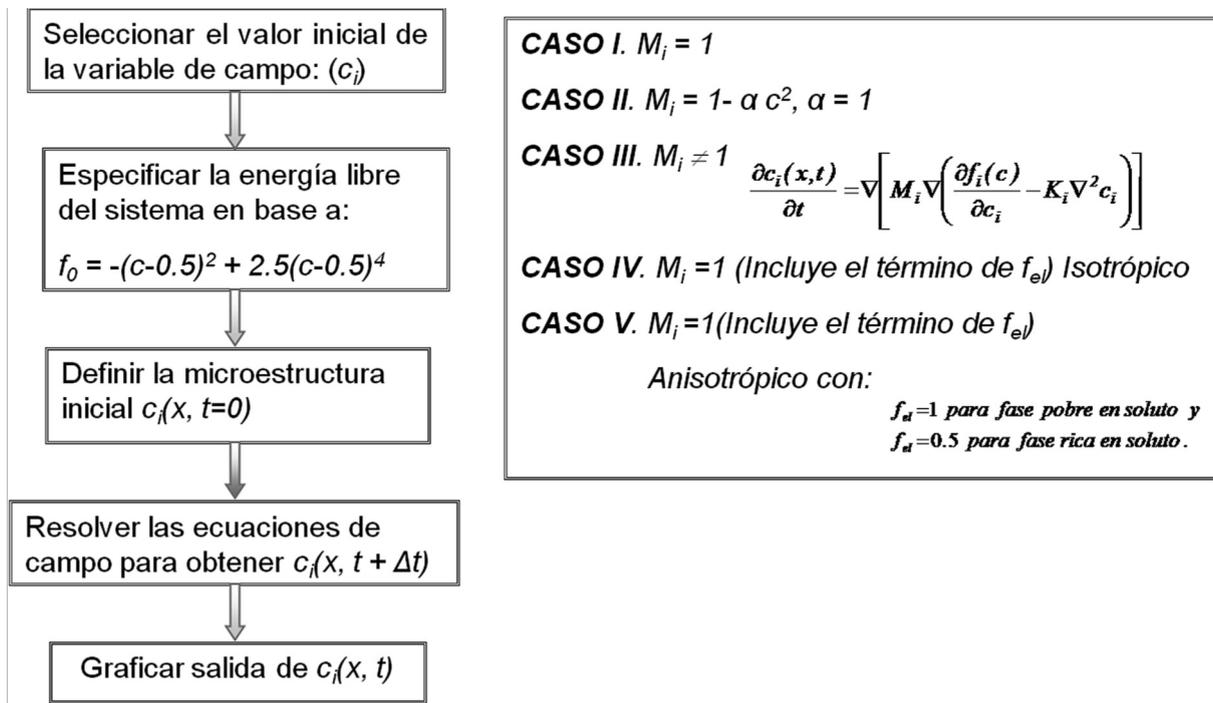


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de simulación microestructural.

Figure 1. Microstructural simulation stages.

3.1. Sistema Hipotético Binario

3.1.1. Análisis de los Perfiles de Composición

Es importante mencionar que en todos los casos se observó un incremento en la amplitud de la modulación del perfil de concentración con el tiempo de envejecido, lo cual es característico de la separación de fases por descomposición espinodal y sugiere que ocurre la reacción mostrada en la ecuación (1).

a) Casos I y II

En la figura 2 (a) se muestran los perfiles de concentración obtenidos, cuando M_i es constante e igual a uno, siendo evidente, como ya se mencionó, un aumento considerable en la amplitud de la modulación en composición de los mismos con el tiempo de envejecido.

Respecto al caso II, cuando la movilidad atómica M_i es constante pero definida por la ecuación (5), $M_i = 0,84$ dado que $c = 0,4$. Lo anterior implica que la cinética de descomposición será ligeramente más lenta a la mostrada en la figura 2 (a). Los perfiles de concentración, en general, son similares a los mostrados en el caso I, por lo que no se muestran.

b) Caso III

La figura 2 (b) presenta los perfiles de concentración cuando M_i depende de la composición^[1], según la ecuación (6). Se observa un evidente ensanchamiento del perfil a medida que aumenta el tiempo de envejecido, 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 $c \leq 0,9$ le corresponde un $M_i = 0,19$ y para un $c \geq 0,1$ le corresponde un $M_i = 0,99$. De acuerdo con la teoría de descomposición espinodal^[9 y 11], la amplitud $A(\beta, t)$ como una función del número de onda β está dada por:

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

donde t es el tiempo y el factor de amplificación $R(\beta)$ se define como:

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

donde f'' es lo mismo que f_0 , energía libre del sistema, η se define por $\partial \ln a / \partial c_0$ siendo a y c_0 el parámetro reticular y composición promedio, respecti-

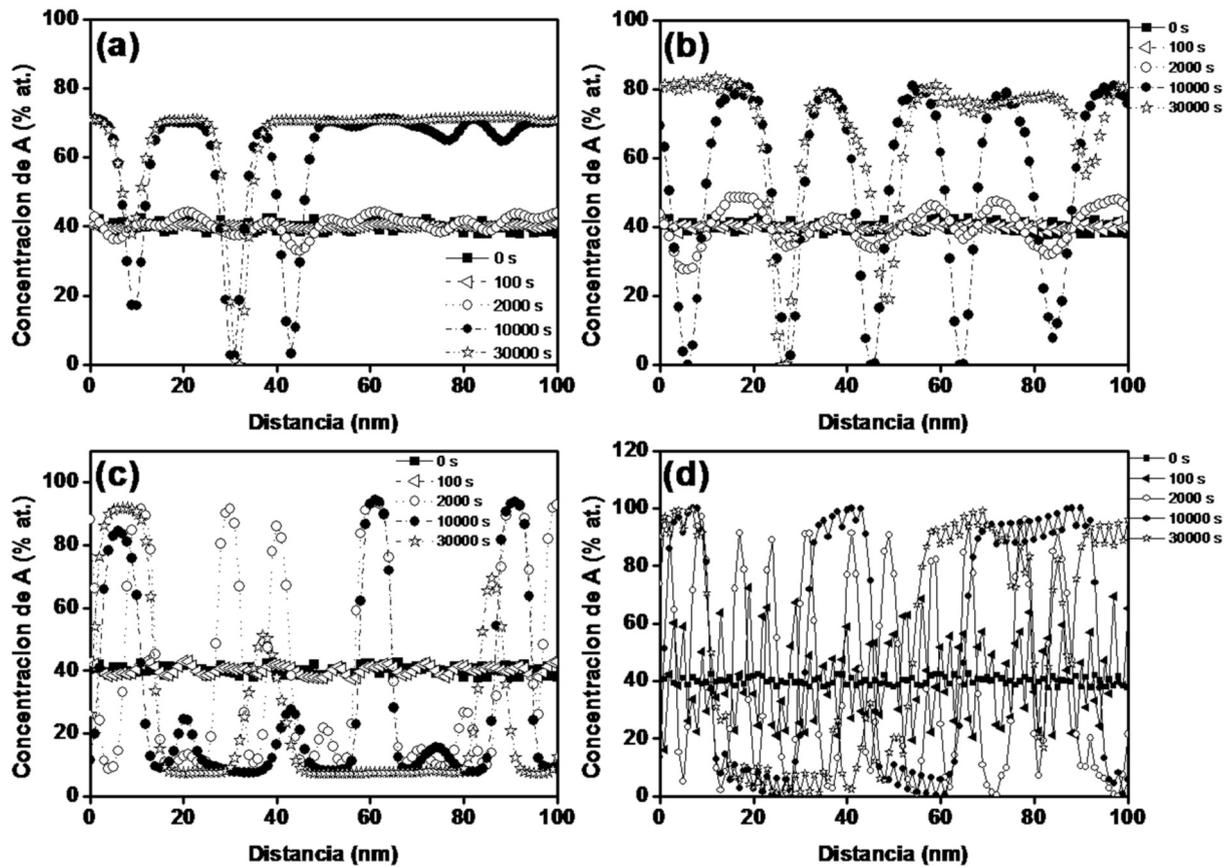


Figura 2. Perfiles de concentración simulados del sistema bifásico envejecido a diferentes tiempos: (a) Caso I; (b) Caso III; (c) Caso IV y (d) Caso V.

Figure 2. Calculated plots of A concentration, vs. distance for the A-B alloy system aged at different times: (a) Case I; (b) Case III; (c) Case IV y (d) Case V.

vamente. Y es una constante elástica definida por $E/(1-\nu)$, donde, E es el módulo elástico y ν es el coeficiente de Poisson. Así, un valor mayor de M_i conducirá a un valor mayor de $R(\beta)$ y por lo tanto a una amplitud mayor. Entonces, esta diferencia notable en M_i causa los cambios en amplitud observados en la figura 2 (b).

c) Casos IV y V

Las figuras 2 (c) y (d) muestran los perfiles de concentración cuando se considera el efecto isotrópico y anisotrópico, respectivamente, de la energía de la deformación elástica, f_{el} , debida a la coherencia entre las fases descompuestas. En ambos casos de estudio la amplitud de la fase rica en A es similar a la fase rica en B. Así mismo, se hace evidente un incremento de la longitud de onda de la periodicidad de la modulación en composición con el tiempo de envejecido.

Por otra parte, en la figura 2 (d) 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.

3.1.2. Análisis de la Evolución Microestructural

En todos los casos se muestra la evolución microestructural de los sistemas envejecidos durante tiempos desde 100 hasta 30.000 s. Las fases blancas y negras simuladas representan la fase rica en A y en B, respectivamente. Cabe decir que la microestructura a 0 s, muestra solubilizada, es la misma en todos los casos, presenta una distribución de soluto aleatoria y una sola fase. Esta se representó gráficamente a par-

tir del perfil de composición inicial, que como ya se ha descrito, se obtiene mediante un generador de números aleatorios que oscilan al azar en el rango de la composición introducida al comienzo de la ejecución del programa.

a) Casos I y II

En la figura 3 (a) se observa que cuando $M_i = 1$, conforme el envejecido empieza, se hace evidente la formación de dos fases, como se observa a 100 y a 2.000 s.

Esto confirma que la descomposición de fases ocurre de acuerdo a la reacción mostrada en la ecuación (1). También se aprecia que las fases muestran un arreglo interconectado sin presentar orientación

crystalográfica alguna. Esto es una característica de la descomposición espinodal^[9]. Para envejecidos más largos, 10.000 y 30.000 s, se observa claramente que la forma de la segunda fase es esférica. El análisis del caso II mostró resultados similares.

b) Caso III

En la figura 3 (b) no es tan evidente la microestructura interconectada de las fases descompuestas. Aquí, 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.

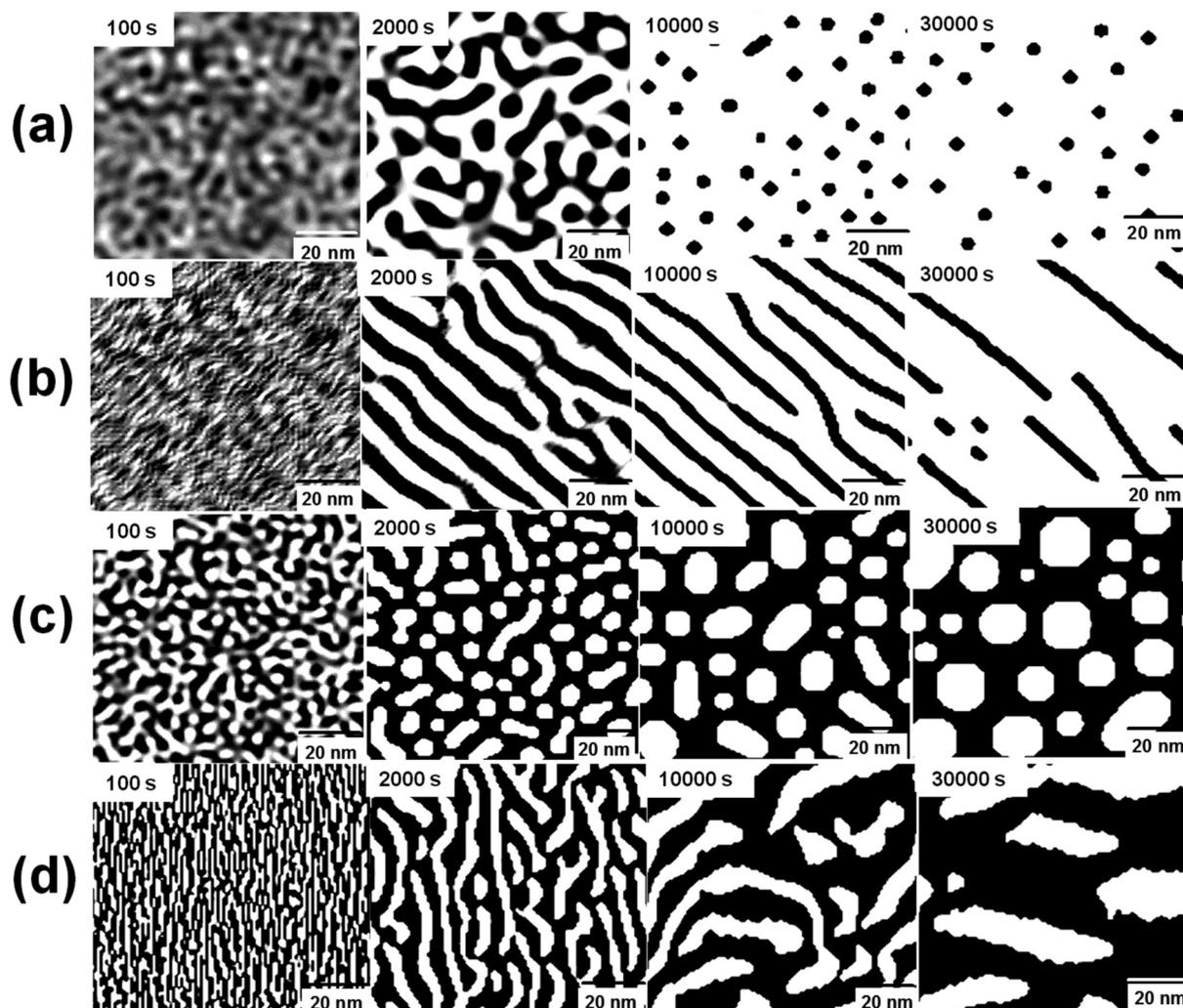


Figura 3. Micrografías simuladas correspondientes a la evolución microestructural del sistema binario a diferentes tiempos de envejecido: (a) Caso I; (b) Caso III; (c) Caso IV; y, (d) Caso V.

Figure 3. Simulated microstructural evolution for the A-B alloy system aged at different times: (a) Case I; (b) Case III; (c) Case IV; y, (d) Case V.

c) Caso IV y V

En las figuras 3 (c) y (d) se observa, semejante a los casos I y II, que las fases descompuestas están interconectadas en las primeras etapas de envejecido. El análisis del sistema isotrópico, figura 3 (c), muestra que conforme el envejecido continúa la fase blanca toma una forma redondeada. Para mayores tiempos, 30.000 s, ésta cambia a una forma cuadrada con bordes redondeados sin presentarse ninguna alineación preferencial cristalográfica de la segunda fase con respecto a la fase matriz. De lo anterior, es posible decir que la energía de deformación elástica isotrópica modifica directamente la morfología de las fases descompuestas. Por otra parte, en el estudio del sistema anisotrópico, figura 3 (d), se observa una clara tendencia de la segunda fase con respecto a la fase matriz de formar placas con una orientación preferencial sobre alguna dirección cristalográfica, en un ángulo de 15°, aproximadamente, con respecto a la horizontal.

Así entonces, en los casos I y II no se consideró la energía de deformación elástica, 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^[9], 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 de las fases descompuestas podría ser de discos, cuboides o placas.

3.1.3. Análisis de la Longitud de Onda del Perfil de Concentración

La figura 4 (a) muestra la variación de la longitud de onda de la modulación en composición, λ , con respecto al tiempo de envejecido, t , del caso de estudio I.

Ésta se determinó midiendo la distancia promedio entre cresta y cresta de los perfiles de concentración. Se observa que la longitud de onda permanece constante para tiempos cortos de envejecido, comportamiento característico de la separación de fases por descomposición espinodal^[11], y luego se incrementa rápidamente para tiempos más largos, típico comportamiento atribuido a un proceso de crecimiento de clusters que da como resultado las fases descompuestas^[9]. Cabe resaltar que el cambio en la pendiente de la figura 4 (a) marca el comienzo de dicho proceso. La cinética de crecimiento obedece la teoría de crecimiento controlado por difusión propuesta por Lifshitz, Slyozov y Wagner, conocida como teoría LSW, expresada matemáticamente como^[9]:

$$\lambda^3 - \lambda_0^3 = kt \quad (12)$$

Donde λ y λ_0 son la longitud de onda en el tiempo t y la longitud de onda en el inicio del crecimiento, respectivamente, y, k es la constante de crecimiento. Resultados similares se obtuvieron al analizar el caso de estudio II y el espaciamiento

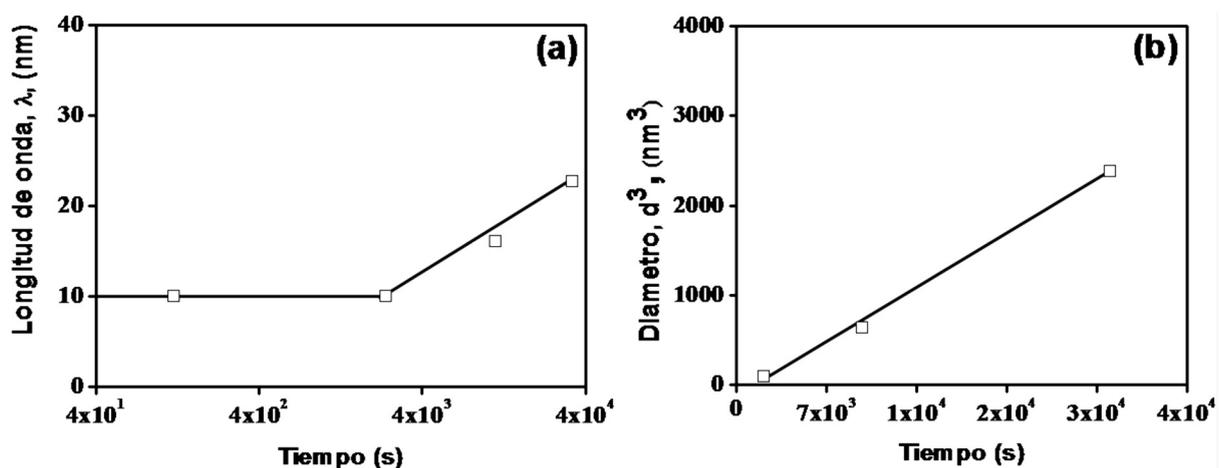


Figura 4. (a) Gráfica de la variación de la longitud de onda promedio de la modulación del perfil de concentración, λ , contra el tiempo de envejecido, caso I. **(b)** Gráfica del tamaño, d^3 , de la segunda fase contra el tiempo de envejecido, caso IV. Sistema binario.

Figure 4. (a) Plots of composition modulation wavelength, λ , vs., aging time for the computer simulation of case I. (b) Plots of average size, d^3 , of the phase second, vs., aging time for the computer simulation of case IV. A-B alloy system.

laminar del caso III. Así mismo, esta ecuación sugiere que la longitud de onda sigue una ley temporal de potencia durante la etapa de crecimiento. De manera similar, la figura 4 (b) muestra la gráfica del tamaño, d^3 , de la segunda fase con respecto al tiempo de envejecido, t , caso IV, y se observa también que concuerda con la teoría de crecimiento LSW:

$$d^3 - d_0^3 = kt \quad (13)$$

Donde d y d_0 son los diámetros de las partículas de la segunda fase, medidos a partir de la microestructura generada en la figura 3 (c), en el tiempo t y al inicio del crecimiento, respectivamente. El caso de estudio V presentó un comportamiento similar.

De lo anterior, es evidente que el método de campo de fases es útil para simular la evolución microestructural, durante envejecidos isotérmicos, de sistemas de aleación binarios con laguna de inmiscibilidad. Así mismo, mediante esta técnica es posible obtener información de la cinética de separación de fases por descomposición espinodal, tanto en sus primeras etapas como en la etapa de crecimiento de la segunda fase.

3.2. Sistema Hipotético Ternario

Se ha demostrado por diferentes técnicas experimentales que la adición de un tercer elemento incrementa notablemente la cinética de descomposición de fases^[12-16]. Sin embargo, hay muy poca evidencia experimental de la evolución microestructural de sistemas ternarios durante las primeras etapas de la descomposición espinodal. La simulación microestructural del sistema hipotético ternario A-B-C permitió analizar la cinética de las primeras etapas de la descomposición de fases.

3.2.1. Análisis de los Perfiles de Composición

De forma similar a las observaciones realizadas en el sistema hipotético binario, también aquí se observó un incremento en la amplitud de la modulación del perfil de concentración con el tiempo de envejecido, lo que, como ya se dijo, es característico de la separación de fases por descomposición espinodal.

a) Casos I y II

En la figura 5 se muestran los perfiles de concentración obtenidos, cuando $M_i = 1,0$.

Es evidente un aumento considerable en la amplitud de la modulación del perfil de composición con el tiempo de envejecido, lo que sugiere que la separación de fases ocurre según la reacción mostrada en la ecuación (2).

También se observa un ensanchamiento del perfil de concentración que aumenta con el tiempo de envejecido, típico comportamiento de una etapa de crecimiento de la segunda fase durante la descomposición espinodal de un sistema^[11]. Para el caso II, cuando M_i es definida por la ecuación (5), los perfiles son semejantes a los mostrados en la figura 5, excepto que la cinética de la separación es más lenta.

b) Caso III

En las figuras 6 (a-c) se muestran los perfiles de concentración, cuando M_i depende de la composición, según la ecuación (6).

Puede observarse que la amplitud del perfil de composición se desarrolla lentamente con el tiempo de envejecido y que se desarrolla más rápido hacia una concentración baja de A y B. Esto, semejante a la explicación del estudio del sistema binario, también se puede atribuir a la diferencia en movilidades de las zonas ricas y pobres en A y B. Es decir, para $c \ll 0,9$ le corresponde un $M_i = 0,19$ y para un $c \ll 0,1$ le corresponde un $M_i = 0,99$. De acuerdo con la teoría de descomposición espinodal^[9], la amplitud $A(\beta, t)$ dada por la ecuación (10) y el factor de amplificación $R(\beta)$ según la ecuación (11) indican que, como ya se dijo, un valor mayor de M_i conducirá a un valor mayor de $R(\beta)$ y por lo tanto a un incremento en la amplitud. Así, esta diferencia notable en M_i causa los lentos cambios en amplitud observados en las figuras 6 (a-c).

c) Casos IV y V

En las figuras 6 (d-f) se muestran los perfiles de concentración obtenidos cuando se introduce la energía de deformación elástica isotrópica. El comportamiento es semejante a los anteriores, característico de la descomposición espinodal, es decir, una etapa de separación de fases y una etapa de crecimiento de la segunda fase en el sistema. Así mismo, se observa que las fases ricas en B son también ricas en C y las

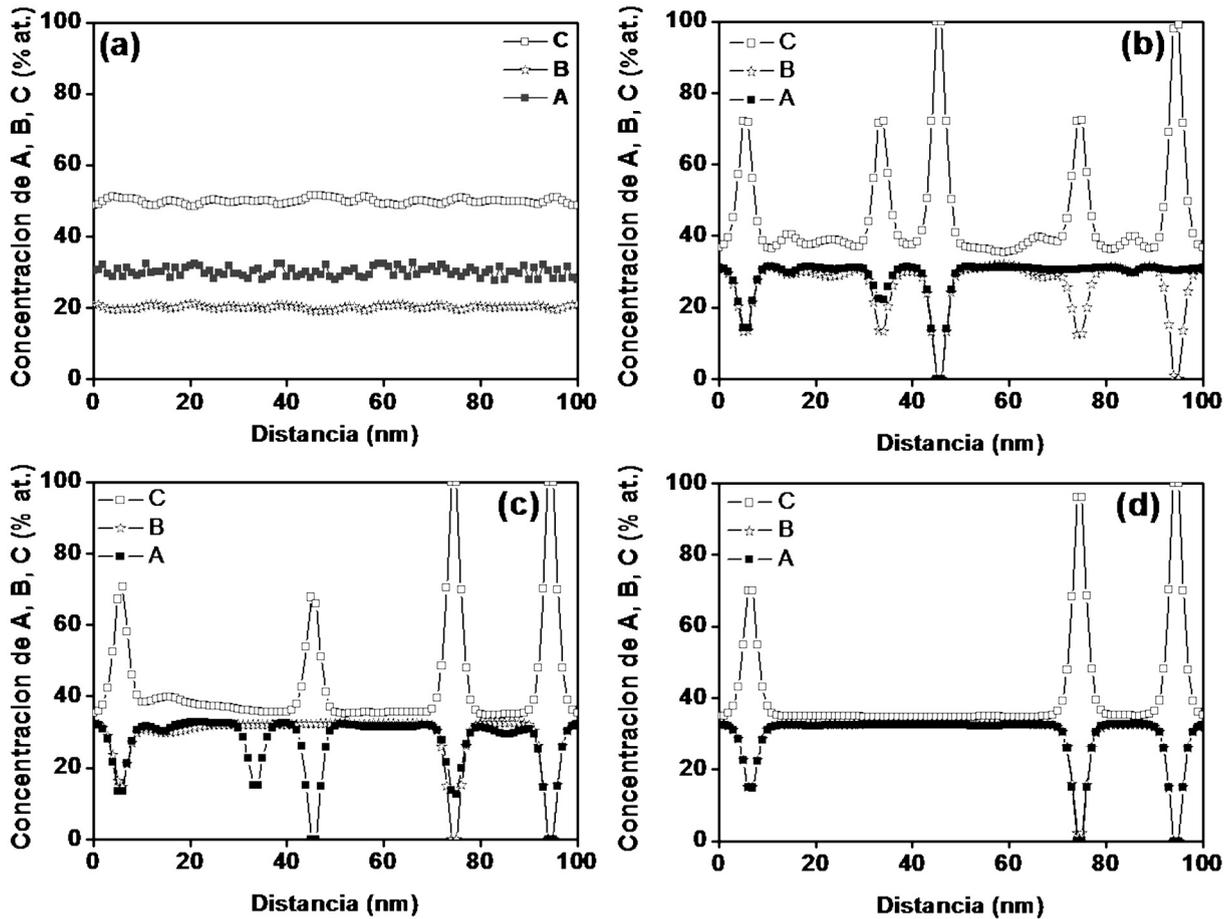
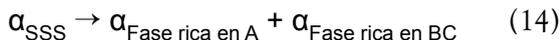


Figura 5. Perfiles de concentración simulados del sistema hipotético ternario, caso de estudio I, envejecido a: (a) 0 s, (b) 1.000 s, (c) 3.600 s, (d) 14.400 s.

Figure 5. Calculated plots of A, B, C concentrations, vs. distance for the A-B-C alloy system, case I, aged at different times: (a) 0 s, (b) 1000 s, (c) 3600 s, (d) 14400 s.

fases ricas en A son pobres en C, por lo que es posible decir que ocurre la siguiente reacción:



Es importante mencionar que en algunas regiones de los perfiles, figuras 6 (d-f), las fases ricas en A no son pobres en C. Lo anterior se puede atribuir al proceso de descomposición espinodal, es decir, los átomos de C aún se mueven desde fases ricas en A hacia las fases ricas en B y C. También se hace evidente un incremento de la longitud de onda de la periodicidad de la modulación en composición con el tiempo de envejecido.

En las figuras 6 (g-i) se muestran los perfiles de concentración simulados para un sistema anisotrópico y es claro el mismo comportamiento característico de la separación de fases por descomposición espinodal. En este caso la amplitud de la fase rica en A es similar a la fase rica en B y C. También es claro un incremento

de la longitud de onda de la periodicidad de la modulación en composición con el tiempo de envejecido. Por otra parte, y similar a las observaciones realizadas en el estudio IV, ocurre la reacción mostrada en la ecuación (14). Además, en la figura 6 (i) las composiciones de las fases ricas en A y ricas en B y C son más cercanas al equilibrio, 0,05 y 0,95.

Finalmente, semejante al análisis del sistema bifásico, la máxima amplitud disminuye a tiempos largos de envejecido, probablemente como resultado de rebasar los límites de equilibrio, y, se observa la presencia de pequeñas fluctuaciones sobre el ancho de la amplitud de la modulación.

3.2.2. Análisis de la evolución microestructural

En todos los casos se muestra la evolución microestructural de los sistemas envejecidos durante tiempos de

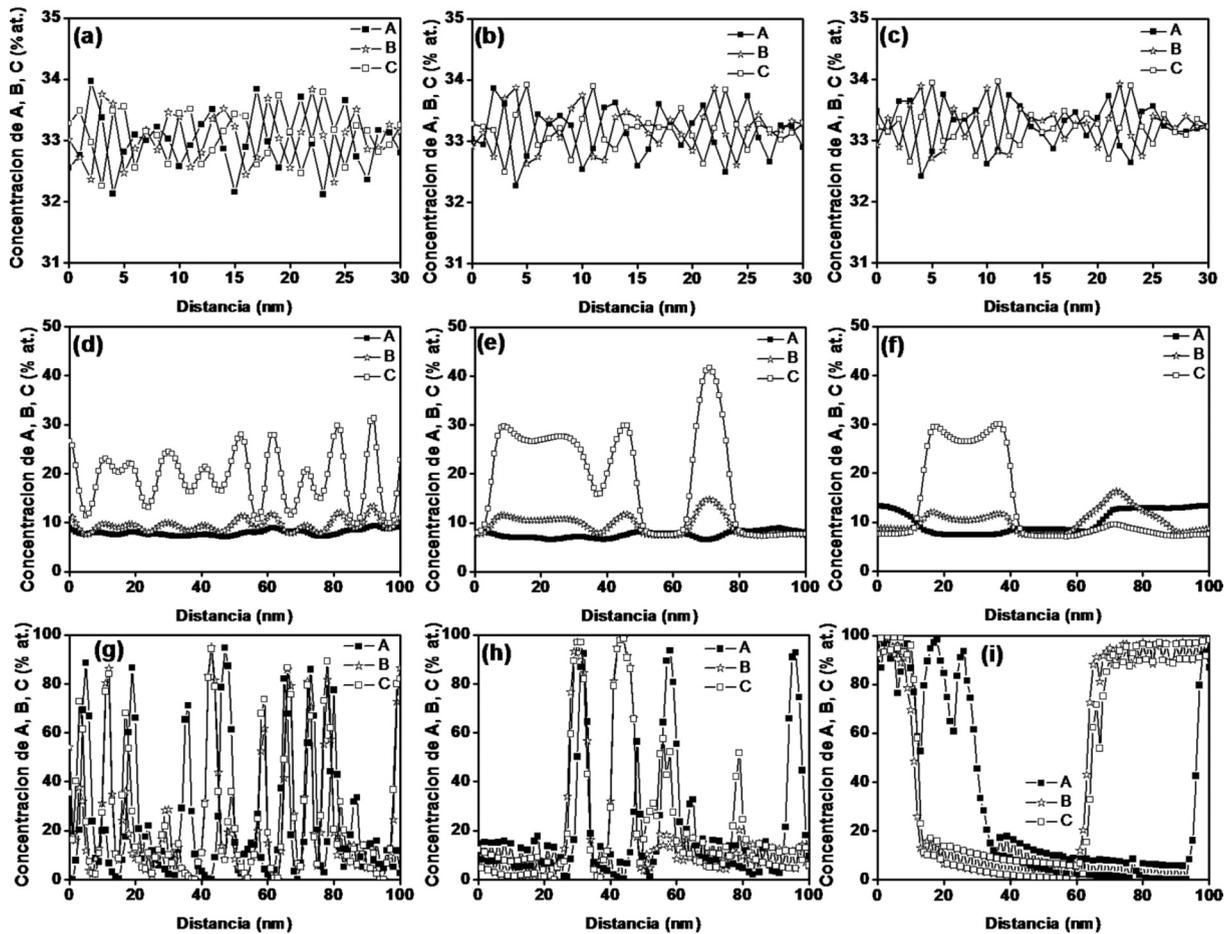


Figura 6. Perfiles de concentración simulados del sistema hipotético ternario. Casos de estudio III, envejecidos a: (a) 1.000 s, (b) 3.600 s, (c) 14.400 s. Caso de estudio IV, envejecidos a: (d) 1.000 s, (e) 3.600 s, (f) 14.400 s. Caso de estudio V, envejecidos a: (g) 1.000 s, (h) 3.600 s, (i) 14.400 s.

Figure 6. Calculated plots of A, B, C concentrations, vs. distance for the A-B-C alloy system aged at different times. Case III: (a) 1000 s, (b) 3600 s, (c) 14400 s. Case IV: (d) 1000 s, (e) 3600 s, (f) 14400 s. Case V: (g) 1000 s, (h) 3600 s, (i) 14400 s.

3.600 y 14.400 s. Cabe decir que la microestructura a 0 s, muestra solubilizada, es la misma en todos los casos, presenta una distribución de soluto aleatoria y una sola fase. Así mismo, las regiones oscuras de todas las microestructuras representan las fases ricas en A, B ó C.

a) Casos I y II

La figura 7 presenta las microestructuras simuladas, caso de estudio I, a diferentes tiempos de envejecido, siendo evidente la formación de otra fase rica en AB.

Esto confirma que la descomposición de fases ocurre de acuerdo a la reacción mostrada en la ecuación (2). La morfología de la segunda fase es esférica. Cabe decir que el caso II mostró resultados similares.

b) Caso III

La figura 8 (a) muestra las microestructuras generadas.

Al igual que en el estudio del sistema hipotético binario, se observa claramente la formación de una microestructura del tipo laminar. La presencia de las laminillas parece ser resultado de la diferencia en movilidades de las fases ricas y pobres en A y B.

c) Casos IV y V

En la figura 8 (b), se observa que al considerar la energía de deformación elástica, efecto isotrópico, conforme el envejecido prosigue se presenta una fase

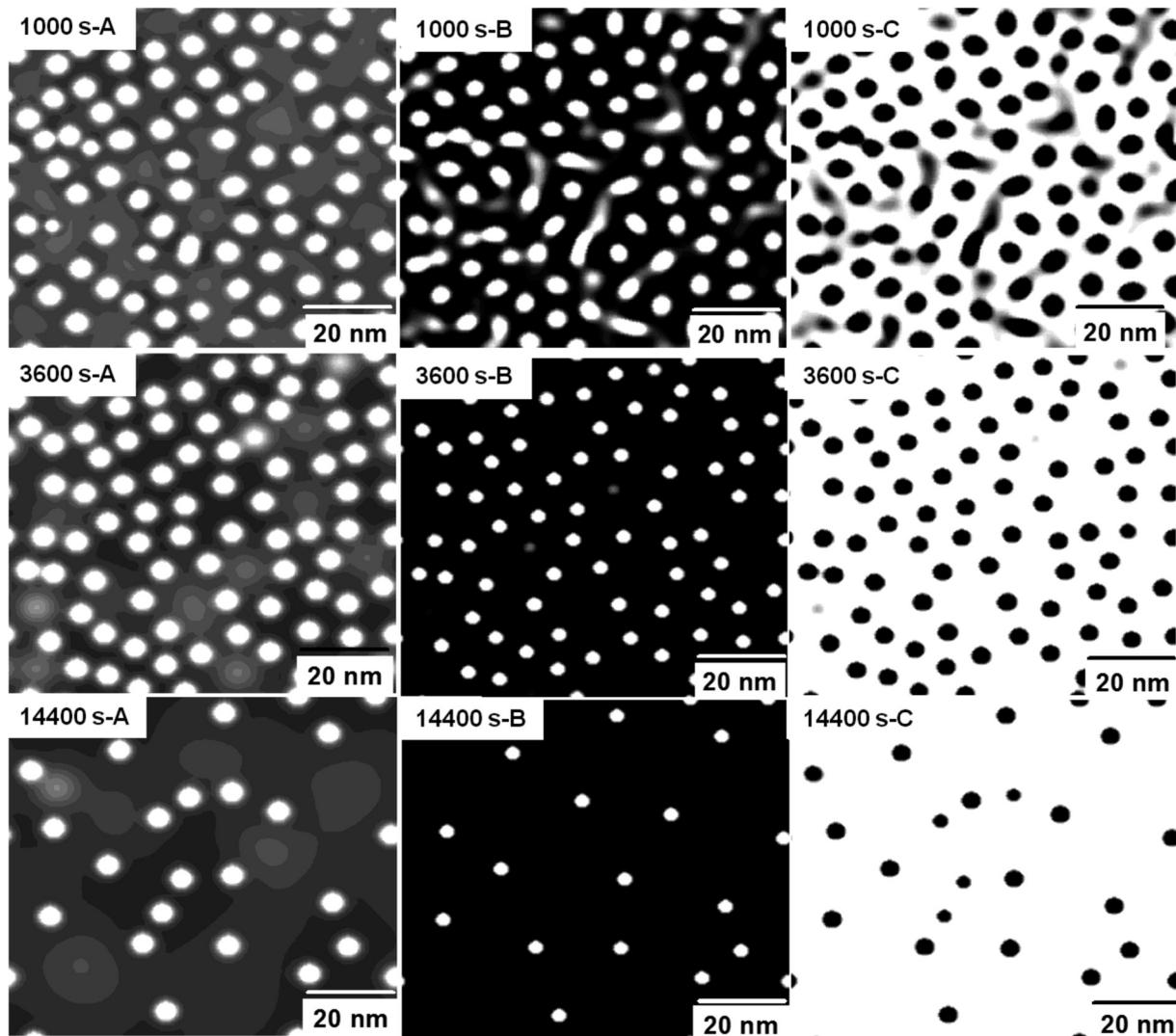


Figura 7. Microestructuras simuladas del sistema de aleación A-B-C correspondientes a la evolución del caso de estudio I, a diferentes tiempos de envejecido.

Figure 7. Simulated microstructural evolution for the A-B-C alloy system aged at different times, case I.

redondeada que cambia a una forma cuadrada con bordes redondeados, semejante a lo ocurrido en el estudio del sistema binario. Es importante mencionar que no se presenta ninguna alineación preferencial cristalográfica de la segunda fase con respecto a la fase matriz. Así, es posible decir que el efecto neto de la f_{el} isotrópica recae en modificar la morfología de la microestructura generada. Esto concuerda, como ya se había dicho, con las teorías sobre la morfología de las fases descompuestas^[9]. La evolución microestructural también presentó un proceso de crecimiento que concuerda con la teoría LSW^[9], como se mostrará más adelante.

La evolución microestructural simulada del caso de estudio V se muestra en la figura 8 (c). La morfología de las fases presentes, similar al sistema binario,

es de placas. Aquí, la energía de deformación elástica anisotrópica provoca un alineamiento preferencial de las fases descompuestas sobre alguna dirección cristalográfica. Así mismo, estos cambios morfológicos concuerdan con la teoría de transformaciones de fases^[9,14-16].

3.2.3. Análisis de la Longitud de Onda del Perfil de Concentración

La figura 9 (a) muestra la variación de la longitud de onda de la modulación en composición, λ , con respecto al tiempo de envejecido, t , caso de estudio I.

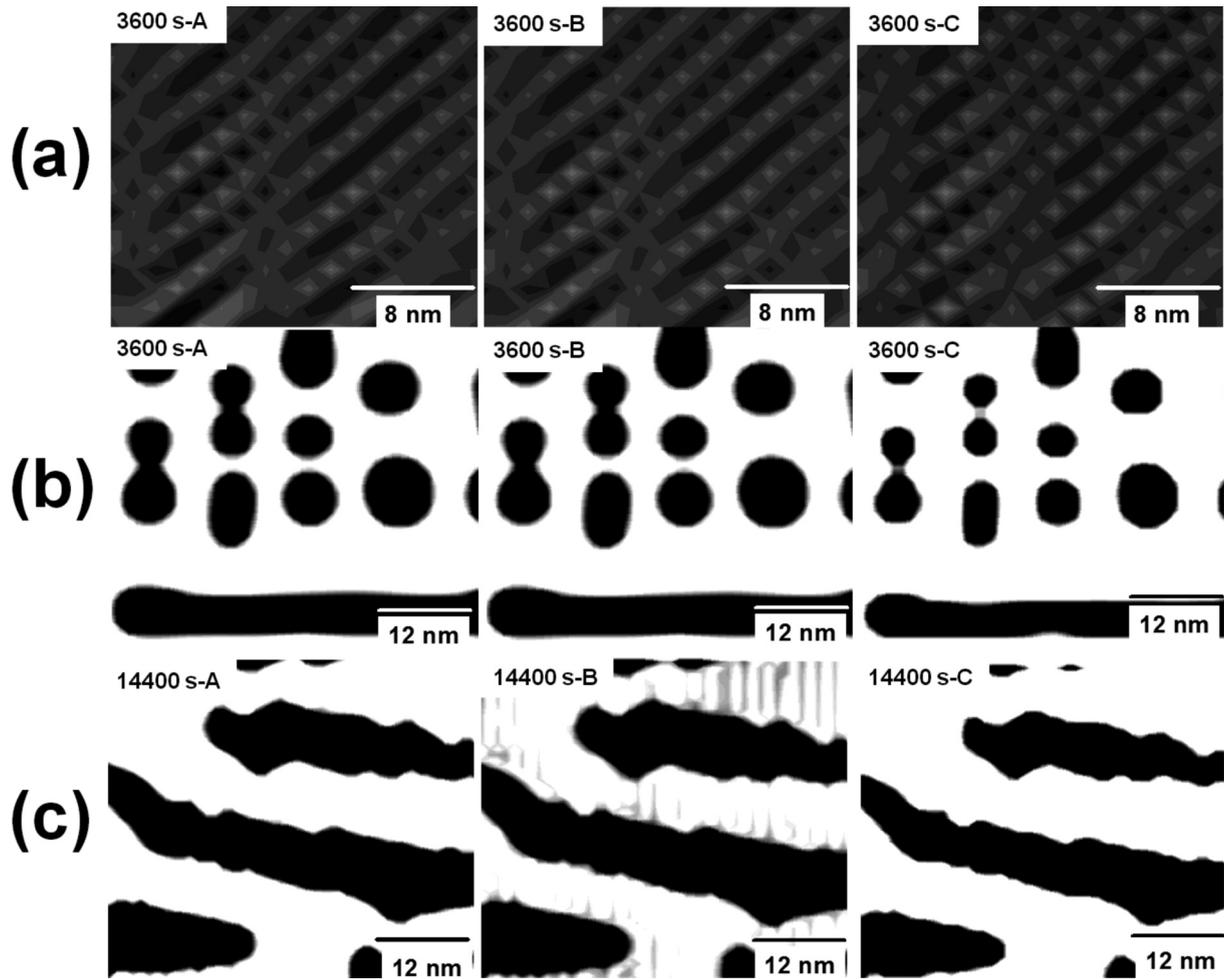


Figura 8. Microestructuras simuladas correspondientes a la evolución microestructural del sistema de aleación A-B-C a diferentes tiempos de envejecido: (a) caso de estudio III; (b) caso de estudio IV; y, (c) caso de estudio V.

Figure 8. Simulated microstructural evolution for the A-B-C alloy system aged at different times: (a) case III; (b) case IV; and, (c) case V.

Se observa que la longitud de onda permanece constante para tiempos cortos de envejecido y luego se incrementa rápidamente para tiempos más largos, comportamiento característico de la separación de fases por descomposición espino-dal^[9,11,14-15]. La cinética de crecimiento obedece la teoría de engrosamiento controlado por difusión LSW^[9]. De esta manera, se obtuvieron también resultados similares en los casos de estudio II y III.

La figura 9 (b) muestra la gráfica del tamaño, d^3 , de la segunda fase con respecto al tiempo de envejecido, t , estudio IV, y se observa que concuerda con la teoría de crecimiento LSW. Finalmente, el caso V presentó un comportamiento similar.

De lo anterior, es evidente que el método de campo de fases es útil para simular la evolución micro-

estructural, durante envejecidos isotérmicos, de sistemas de aleación ternarios con laguna de inmiscibilidad. Así mismo, mediante esta técnica es posible obtener información de la cinética de separación de fases por descomposición espino-dal, tanto en sus primeras etapas como en la etapa de engrosamiento de la segunda fase.

Por otra parte, y como ya se mencionó, un método para mejorar la movilidad atómica consiste en adicionar al sistema un tercer elemento que promueva o aumente la temperatura del domo de la laguna de inmiscibilidad^[14-16]. En la figura 9 (a) es claro que la longitud de onda para la modulación de la composición como una función del tiempo de envejecido es menor con respecto a la del sistema hipotético binario, figura 4 (a). Esta diferencia se puede analizar por medio de la teoría de descomposición espino-dal de

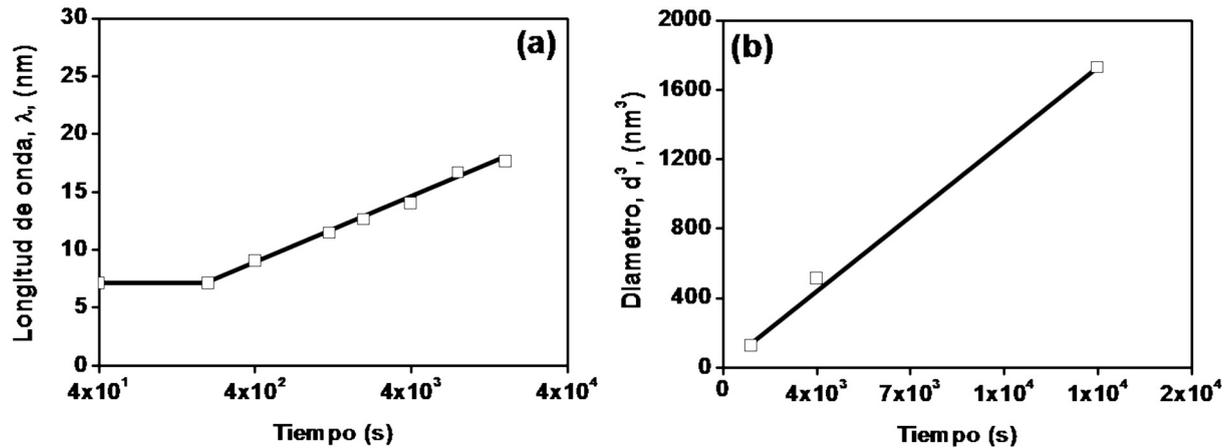


Figura 9. (a) Gráfica de la variación de la longitud de onda promedio de la modulación del perfil de concentración, λ , contra el tiempo de envejecido, caso I. **(b)** Gráfica del tamaño, d^3 , de la segunda fase contra el tiempo de envejecido, caso IV. Sistema ternario.

Figure 9. (a) Plots of composition modulation wavelength, λ , vs., aging time for the computer simulation of case I. (b) Plots of average size, d^3 , of the phase second, vs., aging time for the computer simulation of case IV. A-B-C alloy system.

Cahn y Hilliard^[11]. Para ello, a continuación se muestra una solución particular de la ecuación de difusión modificada:

$$c - c_0 = \int A(\beta, t) \exp(i\beta x) d\beta \quad (15)$$

donde c_0 es la composición promedio y $A(\beta, t)$ se la amplitud del componente Fourier del número de onda β en un tiempo t ($\beta = 2\pi/\lambda$, donde λ es la longitud de onda). Considerando que la amplitud está definida en términos de la amplitud inicial en un tiempo $t = 0$:

$$A(\beta, t) = A(\beta, 0) \exp(R(\beta)t) \quad (16)$$

Y que el factor de amplificación $R(\beta)$ está dado por:

$$R(\beta) = - (M/N_V) \left[\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + 2\eta^2 Y + 2K\beta^2 \right] \beta^2 \quad (17)$$

donde N_V es el número de átomos por unidad de volumen. El signo de $R(\beta)$ está determinado por el signo de la segunda derivada parcial de f con respecto a c , f'' .

Dentro del espinodal $f'' < 0$ y $R(\beta) > 0$ para todos los valores de β . Por tanto, cualquier modulación de la composición crecerá. Así, de acuerdo con la teoría de Cahn y Hilliard de descomposición espinodal^[11], el factor de amplificación $R(\beta)$ es positivo para $0 < \beta < \beta_c$ con:

$$\beta_c = \frac{2\pi}{\lambda_c} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \frac{1}{K} \quad (18)$$

Finalmente, el análisis de la ecuación (18) indica que la longitud de onda de la modulación del perfil de composición es menor si el valor absoluto de f'' es más alto. Así, el valor de longitud de onda más grande del sistema hipotético binario A-B sugiere que la fuerza motriz, f'' , para la descomposición espinodal es más baja que la correspondiente para el sistema hipotético ternario. De lo anterior, es posible afirmar que la adición de un tercer elemento hipotético dentro de una aleación A-B, no solo causa un aumento de la temperatura del domo de la alguna de inmiscibilidad, sino que también ocasiona un incremento en la inestabilidad de la solución sólida sobresaturada.

4. CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo la simulación microestructural por el método de campo de fases de sistemas hipotéticos binarios A-B y ternarios A-B-C, basados en la solución numérica de la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn y Hilliard por diferencias finitas. Los resultados indican que se puede reproducir la cinética de crecimiento y evolución microestructural de la transformación de fase por descomposición espinodal de los sistemas durante

sus primeras etapas y hasta el crecimiento de las fases para sistemas de aleación binarios y ternarios. Así mismo, la velocidad de la cinética de la descomposición de fases fue más lenta en el sistema hipotético binario A-B. La adición de un tercer elemento hipotético, C, aumentó la velocidad de la cinética de crecimiento de la descomposición de fases. La morfología de las fases descompuestas fue irregular e interconectada durante las primeras etapas del envejecido en ambos sistemas. Conforme el envejecido progresó la forma de la segunda fase cambió, según el parámetro sujeto a estudio, a esferas, cuando la movilidad atómica fue constante e igual a 1,0, láminas, cuando la movilidad atómica se introdujo como variable dependiente de la composición, cubos con bordes redondeados y/o placas, cuando se consideró el efecto de la energía de deformación elástica iso y anisotrópica, respectivamente.

REFERENCIAS

- [1] D. Raabe, *Computational Materials Science, The Simulation of Materials Microstructures and Properties*, Wiley-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1998, pp 5-12 y 188-191.
- [2] L. Q. Chen y Y. Wang, *JOM*, 48 (1996) 13-18.
- [3] T. M. Rogers et al., *Phys. Rev. B*, 37 (1998) 9638-9649.
- [4] O. Soriano-Vargas, E. O. Avila-Davila, V. M. Lopez-Hirata, N. Cayetano-Castro y J. L. Gonzalez-Velazquez, *Materials Science and Engineering A*, 527 (2010) 2910-2914.
- [5] H. Nishimori y A. Onuki, *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 980-983.
- [6] D. Eyre, *SIAM J. Appl. Math.*, 53 (1993) 1686-1792.
- [7] L. Q. Chen, *Scrip. Metall. Mater.*, 29, (1993) 683-688.
- [8] L. Q. Chen, *Acta Metall. Mater.*, 42 (1994) 3503-3513.
- [9] G. Kostorz, *Phase Transformations in Materials*, Wiley-VCH, Alemania, 2001, pp. 314-474.
- [10] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77, The Art of Scientific Computing, Volume 1 of Fortran Numerical Recipes*, Cambridge University Press, New York, NY, USA, 1997, pp. 818-844.
- [11] J. E. Hilliard, *Phase Transformations*, Vol. 15, ASM, Metals Park, Ohio, U.S.A., 1970, pp. 201-214 y 497-532.
- [12] V. M. Lopez H., N. Sano, T. Sakurai y K. Hirano, *Acta Metal. Mater.*, 41, No.1 (1993) 265-271.
- [13] B. Dado, Y. Gelbstein, D. Mogilansky, V. Ezersky y M. P. Dariel, *J. of Electronic Materials*, 39, No. 9 (2010) 2165-2171.
- [14] E. O. Avila-Davila, D. V. Melo-Maximo, V. M. Lopez-Hirata, O. Soriano-Vargas, M. L. Saucedo-Muñoz y J. L. Gonzalez-Velazquez, *Materials Characterization*, 60 (2009) 560-567.
- [15] D. V. Melo-Maximo, E. O. Avila-Davila, O. Soriano-Vargas, O. Salas Martínez y V. M. López Hirata, *Scientia et Technica*, Año XIII, 36 (2007) 47-52.
- [16] P. Prasad Rao, B. K. Agrawal y A. M. Rao, *Journal of Materials Science*, 21 (1986) 3759-3766.