

SIMULACIÓN NUMÉRICA DE LA EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL EN ALEACIONES Cu-Ni-Fe ENVEJECIDAS ISOTERMICAMENTE

Numerical simulation of microstructural evolution in Cu-Ni-Fe alloys isothermally aged

RESUMEN

Se realizó la simulación numérica de la evolución microestructural en aleaciones Cu-Ni-Fe, Cu-48%at.Ni-8%at.Fe y Cu-46%at.Ni-4%at.Fe envejecidas a 673, 723 y 773 K por diferentes tiempos. Se siguió la evolución microestructural utilizando MICE, MET y DRX para las aleaciones Cu-48%at.Ni-8%at.Fe y Cu-46%at.Ni-4%at.Fe envejecidas a las mismas condiciones. Los resultados de simulación numérica mostraron una buena concordancia con los experimentales. La descomposición de fases ocurre en forma espinodal produciendo dos fases: rica en Cu-Ni y rica en Ni-Fe. La morfología y composición de las fases coinciden con las observadas experimentalmente y/o reportadas en la literatura.

PALABRAS CLAVES: descomposición espinodal, engrosamiento, Aleaciones Cu-Ni-Fe.

ABSTRACT

The numerical simulation of the microstructural evolution was carried out in Cu-Ni-Fe alloys: Cu-48%at.Ni-8%at.Fe and Cu-46%at.Ni-4%at.Fe alloys after aging at 673, 723 and 773 K for different times. Likewise, the microstructural evolution for two alloys, Cu-48%at.Ni-8%at.Fe and Cu-46%at.Ni-4%at.Fe aged at the same conditions, was followed experimentally using FIM, TEM and XRD. In general, the simulation results showed a good agreement with the experimental ones, It was confirmed that the phase decomposition took place spinodally, producing two phases: Cu-Ni rich and Ni-Fe rich phases. The morphology and composition of the decomposed phases are in agreement with those observed experimentally and/or reported in the literature.

KEYWORDS: spinodal decomposition, coarsening, Cu-Ni-Fe alloys.

DULCE V. MELO MÁXIMO

Ingeniero Metalúrgico, Ms. C
Alumno de posgrado
Instituto Politécnico Nacional
virimelo21@yahoo.com.mx

ERIKA O. AVILA DAVILA

Ingeniero Metalúrgico, Ms. C
Alumno de posgrado
Instituto Politécnico Nacional

ORLANDO SORIANO VARGAS

Ingeniero Metalúrgico, Ms. C
Alumno de posgrado
Instituto Politécnico Nacional
sorianov78@hotmail.com

OLIMPIA SALAS MARTÍNEZ

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D
Profesora
Tecnológico de Monterrey, Campus
Estado de México
osalas@itesm.mx

VICTOR M. LOPEZ HIRATA

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D
Profesor
Instituto Politécnico Nacional
vlopezhi@prodigy.net.mx

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los sistemas más importantes para la industria es el Cu-Ni debido a su gran diversidad de aleaciones comerciales. La descomposición de fases en estas aleaciones ocurre por descomposición espinodal y se podría analizar por la teoría de Cahn y Hilliard. Una forma de acelerar la cinética de la descomposición de fases es la adición de un tercer elemento de aleación como el hierro. La separación de fases en aleaciones Cu-Ni-Fe se ha reportado a ocurrir espinodalmente y es uno de los ejemplos más clásicos de la literatura.^[1] Esta aleación a sido estudiada experimentalmente por distintas técnicas,^[1,2] pero no hay trabajos de simulación que estudien la cinética de descomposición de esta aleación. Los trabajos de simulación que tratan acerca de descomposición de fases se basan en aleaciones binarias. Son pocos los estudios que se han hecho sobre aleaciones ternarias.^[3] El objetivo de este trabajo es simular numéricamente la evolución microestructural y cinética de descomposición de fases en aleaciones Cu-Ni-Fe envejecidas isotérmicamente. La simulación numérica

está basada en la solución de la ecuación no lineal de Cahn y Hilliard utilizando el método de diferencias finitas. Así mismo, los resultados de la simulación se comparan con resultados experimentales.

2. CONTENIDO

2.1 Antecedentes

La teoría de la descomposición espinodal se basa en la ecuación de la difusión la cual se modificó por requisitos termodinámicos y es fenomenológica. La descomposición espinodal en sólidos implica que la nueva fase se forma por un proceso continuo, es decir las fases que se forman se van enriqueciendo hasta alcanzar su composición de equilibrio. Esto limita seriamente las fases sólidas que pueden ocurrir, ya que cristalográficamente son absolutamente similares a la fase original, así las dos fases son coherentes entre si. La coherencia entre las fases ayuda a obtener una mayor dureza.

Las teorías de descomposición espinodal han sido estudiadas por Hilliard (1961), Cahn y Hilliard

(1958,1959), Cahn (1961, 1962, 1964, 1968) y Hilliard (1970) y una evaluación del fenómeno ha sido dada por Soffa y Laughlin(1983).^[4,5]

2.2 La ecuación de Cahn-Hilliard para un sistema multicomponente.

Cahn y Hilliard muestran que la energía libre de un volumen pequeño de una solución no uniforme puede expresarse como la suma de dos contribuciones, el gradiente de energía y la energía libre local $f_0(c)$ de una solución homogénea. Esta es la ecuación de Cahn-Hilliard para un sistema multicomponente.

$$\frac{\partial c_i(\vec{x},t)}{\partial t} = \nabla \left[M_i \nabla \left(\frac{\partial f_0(c)}{\partial c_i} - K_i \nabla^2 c_i \right) \right] \tag{1}$$

si la movilidad de los elementos no depende de su posición en el espacio, la ecuación anterior de Cahn-Hilliard, ecuación (1), se reduce a una ecuación de diferencias finitas como:

$$\frac{c_i(\vec{x},t+\Delta t) - c_i(\vec{x},t)}{\Delta t} = \frac{M_i}{(\Delta x)^2} \sum_{NN} \left[\frac{\partial f_0(c)}{\partial c_i} - \frac{K_i}{(\Delta x)^2} \sum_{NN} c_i(\vec{x},t) \right] \tag{2}$$

donde \sum_{NN} indica las interacciones con los vecinos más cercanos y es equivalente al segundo operador de la derivada.

$$\sum_{NN} F(x, y, t) = F(x + \Delta x, y, t) + F(x - \Delta x, y, t) + F(x, y + \Delta y, t) + F(x, y - \Delta y, t) - 4F(x, y, t) \tag{3}$$

En este orden, dicha ecuación para un sistema multicomponente considerando la energía de deformación elástica se puede reducir a^[6]:

$$\frac{\partial c_{i(x,t)}}{\partial t} = M_1 \nabla^2 \left[\left(\frac{\partial f_i}{\partial c_i} + \frac{\partial f_e}{\partial c_i} \right) - K \nabla^2 c_i \right] \tag{4}$$

Usando un modelo de solución regular, la energía libre local se escribe en función de las energías libres molares de los elementos puros.^[3,4]

2.3 METODOLOGÍA NUMERICA

El método de campo de fases empleado para realizar la simulación microestructural del sistema Cu-Ni-Fe, resuelve la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn-Hilliard utilizando el método de diferencias finitas. La tabla 1 muestra los valores de parámetro de red, así como las constantes elásticas, termodinámicas y de difusión usadas para la simulación microestructural de los sistemas sujetos a estudio.

Constantes	Aleaciones Cu-Ni-Fe
a (nm)	0.358

D (cm ² s ⁻¹)	6.1e ^{-260000 J/mol/RT} (Cu-Fe) 49.5e ^{-312000 J/mol/RT} (Ni-Fe) ^[7]
Ω (Jmol ⁻¹)	48206-8.446T (Cu-Fe) -18298.8+5.149T (Ni-Fe) ^[8]
C _{ij} (Jm ⁻³)	c ₁₁ = 16.84*10 ¹⁰ ^[9] c ₁₂ = 12.14*10 ¹⁰ c ₄₄ = 7.54*10 ¹⁰
η (nm)	0.0016 ^[10]

Tabla 1. Valores de parámetros de red, de difusión y de constantes elásticas.

Para plantear las ecuaciones de diferencias finitas se utilizó una malla de 101 nodos x 101 nodos, con un espaciamiento Δx de 0.36 nm e intervalos de tiempo Δt de 10 segundos. Los programas de cómputo se realizaron en FORTRAN 90. La modelación de la descomposición se llevó a cabo utilizando el método de diferencias finitas aplicado a las ecuaciones de la teoría de descomposición espinodal en aleaciones Cu-Ni-Fe. La tabla 2 muestra las composiciones de las aleaciones sujetas a estudio, así como las temperaturas y tiempos de envejecido a los que fueron simulados.

Composición (% at.)	Temperatura (K)	Tiempo (horas)
Cu-48%at.Ni-8%at.Fe	673, 723,	0-200
Cu-46%at.Ni-4%at.Fe	773	

Tabla 2. Temperaturas, composiciones y tiempos utilizados en la simulación.

2.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Las aleaciones Cu-46%at.Ni-4%at.Fe y Cu-48 % at.Ni- 8 % at. Fe se solubilizaron a 1173 K por una hora y se templaron en agua., estas aleaciones fueron envejecidas a distintos tiempos y temperaturas con la condición de ser semejantes a las de simulación. Se caracterizaron morfológicamente las microestructuras de las fases descompuestas en las primeras etapas de la descomposición por MICE, MET Y DRX.

Los tratamientos de envejecido se realizaron con los siguientes intervalos de temperatura y tiempo:

Aleación	Temperatura (K)	Tiempo (horas)
Cu-48%at.Ni-8%at.Fe Cu-46%at.Ni-4%at.Fe	673 a 773	0-200

Tabla 3. Parámetros de estudio.

2.5 RESULTADOS Y ANALISIS

(a) Simulación Numérica

De los resultados obtenidos de simulación se obtuvieron perfiles de concentración que muestran la variación de la concentración de Cu con respecto a la distancia y la variación en la composición de cada uno de los elementos con respecto a la distancia en un tiempo

La figura 1(a) ilustra los perfiles de concentración de cobre de la aleación Cu-48%at.Ni-8%at. Fe envejecida a 673 K, por distintos tiempos. Se observa un incremento gradual de la concentración y la fluctuación de la modulación con el incremento del tiempo de envejecido. Esto indica que la descomposición de fases ocurre vía el mecanismo de descomposición espinodal.^[11] El perfil de concentración de Cu, Ni y Fe para esta aleación envejecida a 673 K por 200 h se presenta en la figura 1 (b). La concentración de cada elemento en el último tiempo muestra que la concentración de Fe es mayor en las zonas empobrecidas de Cu y viceversa, esto sugiere que solución sólida sobresaturada se separa en dos fases: Cu-Ni y Ni-Fe.

(5)

La figura 2 ilustra, por ejemplo, para la aleación Cu-48%at.Ni-8%at.Fe envejecida a 673 K, la evolución de la composición de las fases descompuestas con el tiempo de envejecido y sobrepuesta sobre el diagrama ternario de equilibrio Cu-Ni-Fe.^[2]

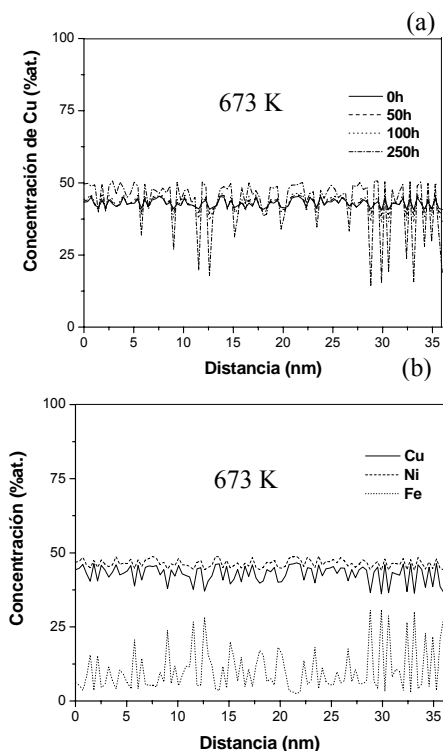


Figura 1. (a) Perfil de concentración de Cobre, (b) Perfil de concentración de Cobre, Níquel y Hierro calculados para la aleación Cu-48%at.Ni-8%at.Fe envejecida a 673 K por 200 h.

Es interesante resaltar que la descomposición de fases no sigue una trayectoria lineal, sino que obedece una trayectoria sinusoidal.

Cabe recordar que la descomposición espinodal es un proceso difusivo,^[5] pero en este estudio

corresponde a un sistema de aleación ternario. La trayectoria de difusión esperada para un par difusor de un sistema ternario también es de forma sinusoidal.^[11] Otro hecho interesante a resaltar es que la difusión durante la descomposición de fases es “arriba de la colina”. Esto es, las fases rica en Cu-Ni y rica en Ni-Fe se enriquecen más de sus principales componentes conforme avanza el tiempo de envejecido.

La evolución de la morfología de las fases descompuestas para las aleaciones de estudio se resume en la figura 3, la cual corresponde al envejecido a 673 K por 10 y 100 h. Para tiempos cortos de envejecido, se observa que la forma de las fases descompuestas es irregular con la característica de estar interconectadas. Este comportamiento es típico de aleaciones sujetas a descomposición espinodal durante su envejecido y se le conoce como “estructura modulada”.^[11]

En contraste, para tiempos largos de envejecido se observó que las fases descompuestas adquieren una morfología cuboidal y/o placas y se alinean preferentemente sobre una dirección cristalográfica específica $\langle 100 \rangle$.

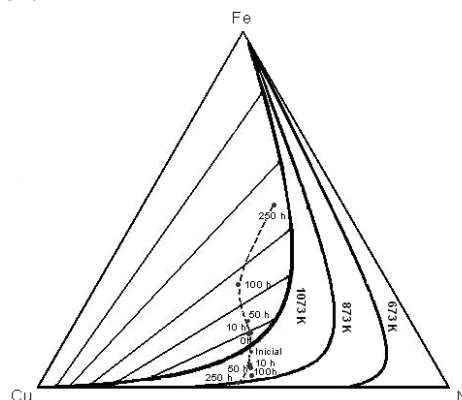


Figura 2. Composición de las fase rica en Cu y rica en Fe después de envejecido a 673 K por diferentes tiempos para la aleación Cu-48% at. Ni-8 % at. Fe.

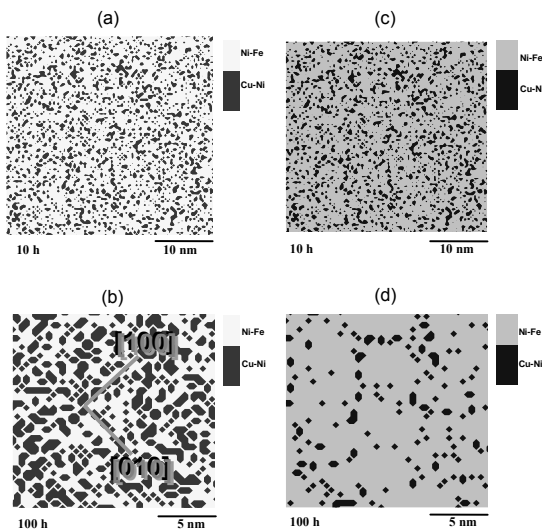


Figura 3. Evolución microestructural simulada a 673 K por 10 y 100 h:

(a-b) para la aleación Cu-48%at. Ni-8%at. Fe,

(c-d) para la aleación Cu-46%at. Ni-4%at. Fe.

(b) Microdureza Vickers

Se determinó la microdureza Vickers de las muestras tratadas térmicamente, para las aleaciones Cu-48%at.Ni-8%at.Fe y Cu-46%at.Ni-4%at.Fe envejecidas a 773 K por diferentes tiempos (0-200 h), figura 4. Se observa que la dureza aumenta conforme aumenta el tiempo de envejecido, debido al endurecimiento por descomposición espinodal.

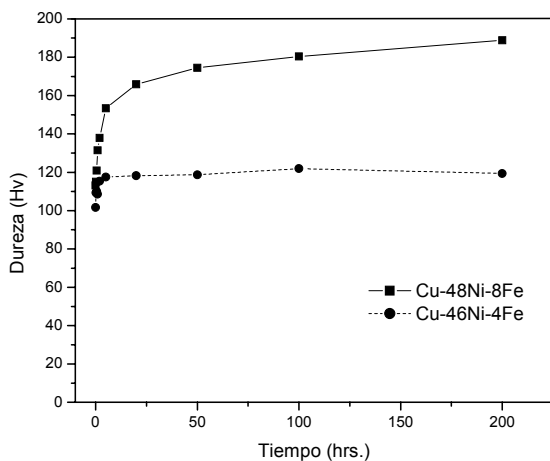


Figura 4. Gráfica de cambio de dureza para las aleaciones Cu-48%at.Ni-8%at.Fe y Cu-46%at.Ni-4%at.Fe envejecidas a 773 K por diferentes tiempos (0-200 h).

c) Difracción de Rayos X

Del análisis por difracción de Rayos X de las muestras tratadas térmicamente se obtuvieron difractogramas para la aleación Cu-48%at.Ni-8%at.Fe

envejecida a 773 K, la figura 5 muestra los resultados obtenidos para esta aleación solubilizada y envejecida por 20 h.

Los resultados de muestran que a medida que aumenta el tiempo de envejecido comienza a existir separación de picos, sobre todo en los planos que difractan a ángulos mayores, considerando la Ley de Bragg ($\lambda=2 d \sin\theta$) y los parámetros reticulares, se determina que el primer pico corresponde a una fase rica en cobre y el segundo corresponde a una fase rica en níquel. Se puede observar que las fases presentes tienen la misma estructura cristalina, sobre el pico (200) se debe observar la presencia de bandas laterales, pero debido a la cercanía del parámetro reticular de las fases descompuestas y lo avanzado del envejecido, las bandas laterales aumentan en intensidad, pero se acercan al ángulo de Bragg del pico (200) con el consecuente traslape.

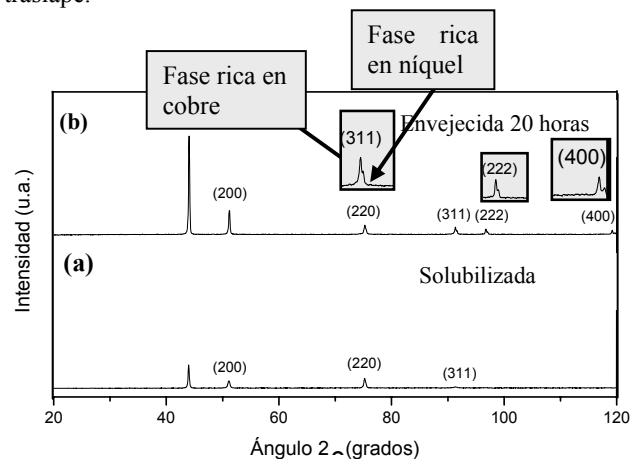


Figura 5. Difractogramas para la aleación Cu-48%at.Ni-8%at.Fe: (a) Solubilizada y envejecida a 773 K por (b) 20 h.

d) Microscopía Electrónica de Transmisión

Se obtuvieron, por ejemplo, las imágenes de Microscopía de Electrónica de Transmisión de la aleación Cu-46%at.Ni-4%at.Fe solubilizada y envejecida a 773 K por 200 y 500 h, figuras 6 (a-c), respectivamente. Las imágenes en estado de envejecido muestran que se forma una estructura modulada con un alto grado de interconectividad, siendo éste un criterio que la define como una aleación que sufre descomposición espinodal. Conforme avanza el envejecido se observa la formación de una segunda fase sobre las direcciones $\langle 100 \rangle$. El traslape de las manchas de difracción confirma la coherencia de las fases.

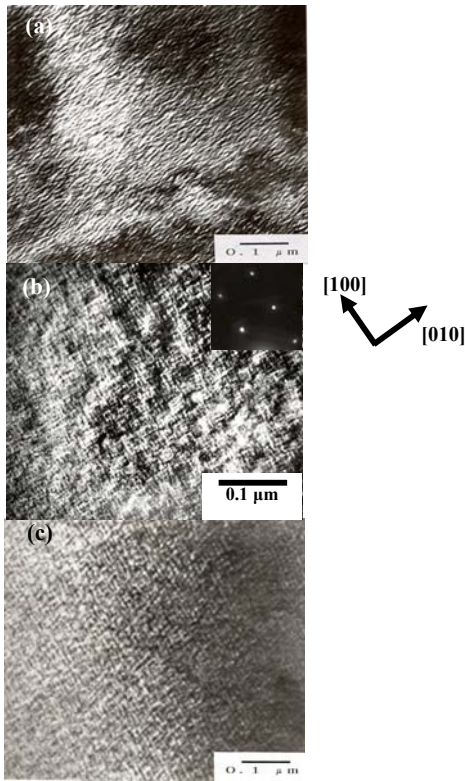


Figura 6. Micrografías de campo claro del MET para la aleación Cu-46%at.Ni-4%at.Fe envejecida a 773 K por: (a) 10 h, (b) 200 h y (c) 500 h.

e) Microscopía de Iones de Campo Eléctrico

La aleación Cu-46%at.Ni-4%at.Fe se solubilizó y posteriormente fue envejecida a 773 K por 100 y 200 h, figuras 7 (a-c), respectivamente. Las fases presentes tienen un tamaño pequeño y una morfología irregular. La fase de color oscuro corresponde a la fase rica en Cu, compuesta por Cu-Ni, y la clara corresponde a la fase Ni-Fe. A tiempos largos de envejecido las fases adquieren una morfología cuboidal y se alinean sobre la dirección cristalográfica específica $\langle 100 \rangle$, figura 7 (b). La continuidad de los anillos en las imágenes de MICE indica la coherencia existente entre las fases presentes en la aleación. A envejecidos más prolongados la fase clara toma una forma de placa desarrollada también sobre las direcciones $\langle 100 \rangle$, figura 7 (c). De acuerdo con la teoría de Cahn,^[3,4] el efecto de la energía de deformación elástica $\eta^2 y (c-co)^2$ se minimiza si las fases descompuestas se alinean en la dirección cristalográfica $\langle 100 \rangle$, ya que ésta posee el menor valor de las constantes elásticas^[4] y por lo tanto minimiza la energía libre total. Por último, es importante remarcar que la interfase entre las fases descompuestas es coherente para los resultados mostrados. Esto no es posible precisarlo con los resultados de simulación; sin embargo, el análisis de la figura 7 del MICE permite observar la continuidad de anillos de una fase a otra, lo cual indica su coherencia.

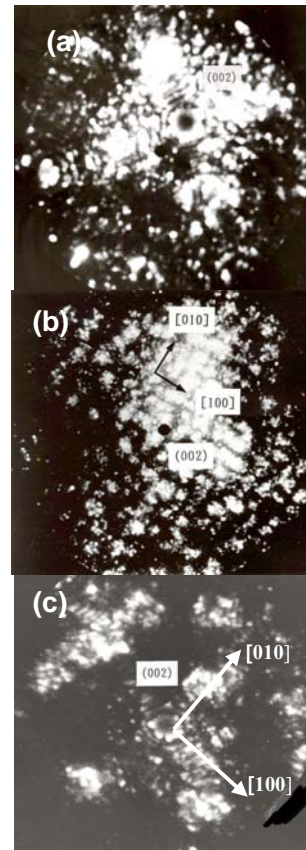


Figura 7. Imagen de MICE de la aleación Cu-46%at.Ni-4%at.Fe (a) Solubilizada, envejecida a 773 K por (b) por 100 h y (c) por 200 h.

Así mismo, esta figura permite hacer una comparación cualitativa de la morfología predicha por la simulación con la experimental. Esto es, al principio de la descomposición la morfología de las fases descompuestas es irregular y sin alineación preferencial. La morfología cambia a cuboidal y alineada sobre las direcciones cristalográficas $\langle 100 \rangle$.

Las figura 8 y 9 presentan la variación de λ con el tiempo de envejecido para la aleación Cu-48%at.Ni-8%at.Fe obtenidas de simulación y de experimentación respectivamente. Se observa que para la temperatura de envejecido de 673 K, λ se incrementa muy ligeramente con el tiempo de envejecido y posteriormente sufre un incremento más rápido a mayores tiempos de envejecido considerando que λ es una función de potencias del tiempo, es decir:

$$\lambda = kt^n \tag{6}$$

Donde k es una constante y n se conoce como el exponente del tiempo. De la gráfica de la figura 8, se puede determinar n para cada etapa. Esto es, para la primera etapa (tiempos cortos) n fue de aproximadamente 0.02 y para la segunda de aproximadamente 0.37.

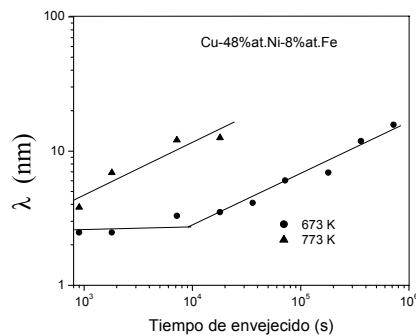


Figura 8. Gráfica de la longitud de onda λ media vs. tiempo de envejecido para la aleación Cu-48%at. Ni- 8% Fe a 673 y773 K, obtenido de simulación.

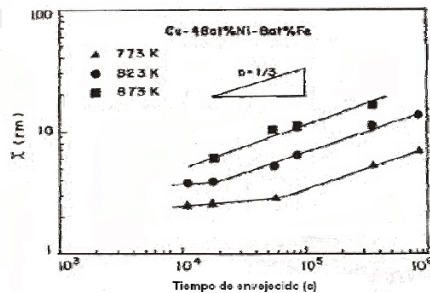


Figura 9. Gráfica de la longitud de onda λ media vs. tiempo de envejecido para la aleación Cu-48 %at. Ni-8%at.Fe a tres diferentes temperaturas, obtenido experimentalmente. [2]

Binder y colaboradores [4] encontraron que un exponente del tiempo de 0.16 para las primeras etapas de la descomposición espinodal y lo relacionaron a un engrosamiento de clusters. Por otra parte, es bien conocido que un exponente del tiempo de 0.33 se relaciona con el engrosamiento de una segunda fase de acuerdo a la teoría de Lifshitz-Slyozov-Wagner. [5] Esto es, la cinética lenta observada se relaciona directamente con la descomposición espinodal, mientras que la cinética más rápida con el engrosamiento de las fases descompuestas.

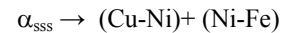
Los resultados de la figura 8 se pueden comparar con los reportados en la literatura [2] para una aleación de composición similar, figura 9. Aquí también se observan las etapas de descomposición espinodal y del engrosamiento de las fases descompuestas. Es importante resaltar la concordancia en el orden de los valores de λ . La cinética de descomposición más rápida de la aleación Cu-48%at.Ni-8%at.Fe en comparación con la otra composición se atribuye a la mayor fuerza motriz, mayor

valor absoluto de $\frac{d^2G}{dX^2}$, para esta composición por estar más cerca del centro de la laguna de inmiscibilidad. [2]

3. CONCLUSIONES

Se realizó la simulación numérica, microestructural de la descomposición de fases en la aleación Cu-Ni-Fe y se llegó a las siguientes conclusiones:

- 1) La simulación numérica de la descomposición de fases en aleaciones ternarias basada en la ecuación de Cahn y Hilliard permitió reproducir las características morfológicas y cinéticas de la misma.
- 2) Las características morfológicas, químicas y cinéticas de la descomposición de fases obtenidas por la simulación numérica, en general, mostraron una buena concordancia con los correspondientes resultados experimentales.
- 3) Se confirmó que la descomposición de fases ocurrió de acuerdo a la siguiente reacción:



- 4) Se verificó que la descomposición de fases durante las primeras etapas de envejecido ocurre de forma espinodal.
- 5) No se alcanzó la composición de equilibrio para las fases descompuestas y se observó que el cambio de la composición con el tiempo sigue una trayectoria sinusoidal.
- 6) La cinética de descomposición de fases fue más rápida para la aleación Cu-48%at.Ni.8%at.Fe debido a su mayor fuerza motriz.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. Tsakalakos, Spinodal decomposition in copper-nickel alloys by artificial composition modulation technique, Scripta Metallurgica, Vol. 15, 255-258, 1981.
- [2] V. M. López H., et al., A study of phase decomposition in Cu-Ni-Fe alloys, Acta Metall. Mater., Vol. 41, 265-271, 1993.
- [3] M. Honjo, Y. Saito, Numerical simulation of phase separation in Fe-Cr binary and Fe-Cr-Mo ternary alloys with of the Cahn-Hilliard equation, ISIJ International, Vol. 40, No. 9, 914-919, 2000
- [4] G. Kostorz, Phase transformations in materials, Wiley-VCH, Alemania, 2001.
- [5] W. Cahn, Spinodal decomposition, Transactions of Metallurgical Society of AIME, Volume 242, 1968.
- [6] J. Hilliard, Spinodal decomposition, phase transformations, Ed. H.L. Aaronson (ASM International metals Park, OH, USA), 1970.
- [7] H. Mehrer. Diffusion in solid metals and alloys (Springer-Verlag, Germany), 1990.
- [8] Z. Moser and W. Zakulski, Calphad, 19,1985, pp. 257
- [9] G. Dieter, Mechanical Metallurgy, Mc Graw Hill, New York, 2001.
- [10] W. Pearson. A handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys, ASM International Metals Park, OH, USA, 1986
- [11] D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase transformations in metals and alloys, Chapman and Hall, U.S.A., 1990.