

Cambios de fases en sistemas metálicos binarios deducidos de la teoría dinámica de clusters. Aplicación al Fe-C

Marisol Gómez R.
Ney J. Luiggi
Universidad de Oriente
nluiggi51@gmail.com

Fecha de recepción: 17- 05- 2016 Fecha de aceptación: 27- 06- 2016

Resumen

Partiendo de la ecuación maestra de Binder y Stauffer (1976a) y de los modelos particulares de Luiggi y Betancourt (1997,1994) se obtiene el sistema de ecuaciones diferenciales que define la dinámica de transformación de fases para los siguientes esquemas: 1) La solución sólida se descompone directamente en una fase estable pasan-

do por una talla crítica p y 2) La solución sólida se descompone a través de una fase meta estable de talla crítica q y de una fase estable de talla crítica p . Estos modelos fueron aplicados al sistema binario Fe-C a concentraciones muy bajas de carbono. Nuestros resultados muestran para el primer modelo una evolución sigmoideal de la fracción transformada propia de los carburos de Fe- ϵ a temperaturas por debajo de

los 130°C y de la cementita sobre los 150°C, mientras que el segundo modelo reporta la presencia de ambos carburos en todas las temperaturas. Se corrobora que a mayor temperatura y a menor talla crítica la cinética ocurre más rápido, mientras que el efecto de dímeros es más importante para tallas críticas $q^1 p$.

Palabras clave: Sistema; binarios; clusters

Changes of passes in binary metal systems deduced from the dynamic theory of clusters. Application to fe-c

Abstract

From Binder and Stauffer's (1976a) master equation and Luiggi and Betancourt's (1997, 1994) particular models it is obtained the system of differential equations that defines the dynamics of phase transformation for the following schemes: 1) The solid solution decomposes directly into a stable phase pas-

sing through a critical size p and 2) The solid solution decomposes through a stable target phase of critical size q and a stable phase of critical size p . These models were applied to the Fe-C binary system at very low carbon concentrations. Our results show for the first model a sigmoidal evolution of the transformed fraction of Fe-C carbides at temperatures below 130°C and of ce-

mentite above 150°C, while the second model reports the presence of both carbides at all temperatures. It is corroborated that at higher temperatures and lower critical sizes kinetics occurs faster, while the dimer effect is more important for critical sizes $q^1 p$.

Key words: System; binary; clusters

Introducción

El estudio de los mecanismos de cambio de fases en sistemas binarios sometidos a tratamientos termomecánicos ha adquirido gran importancia, ya que su conocimiento permite predecir y determinar propiedades específicas de los mismos. En la actualidad con el auge de la nanociencia las investigaciones buscan la adaptación de modelos tradicionales al estudio de transformaciones de fases a pequeña escala (Kathmann *et al.*, 2009; Umemoto *et al.*, 2001). La búsqueda de equilibrio de un sistema excitado pasa por la aparición de fases metaestables, las cuales puede tener un mismo origen, pero diferentes razones de evolución (Bhadeshia, 1999) hasta llegar a la distribución estructural que garantiza el mínimo de energía libre.

Binder y Stauffer (1976a,1976b) simulan la transformación de una solución sólida de una aleación A-B templada dentro de la laguna de miscibilidad. Para un instante t , un estado del sistema se puede describir por la concentración media $nl(t)$ de clusters con l átomos B próximos vecinos. La evolución se asegura por una sucesión de intercambios atómicos al azar gobernados por la probabilidad de transición de condensación Cl, l' de que los clusters $nl(t)$ y $nl'(t)$ de átomos B lleguen a la coalescencia o por la probabilidad $Sl+l'$ que los cluster $nl+l'$ se disuelvan, de tal forma que las ecuaciones cinéticas del conjunto de clusters $nl(t)$ son establecidas por la suma de todas las posibilidades: Ganancia y pérdida de cluster por una reacción de coalescencia y ganancia y pérdida de clusters por una reacción de separación. De tal forma que la cinéti-

ca de evolución de la concentración de clusters sigue la ecuación: (1)

Esta ecuación describe los efectos combinados de Nucleación, evaporación y condensación de clusters. Luiggi y Betancourt (1997) basado en la dinámica de Cluster proponen un modelo para la precipitación simultánea de dos fases, logrando reducir el esquema de las ecuaciones propuestas por Binder *et al.* (1976a,b) en un sistema de dos ecuaciones más una ecuación por cada cluster inestable, considerando solo el movimiento de monómeros ($l' = 1$). El objetivo de esta investigación es simular este proceso mediante la formulación de un sistema de ecuaciones dentro del esquema de dinámica de clusters, considerando la participación de monómeros y dímeros móviles.

Hemos seleccionado al sistema Fe-C a muy bajas concentraciones de C para su aplicación. Este sistema precipita mediante el carburo ϵ , $Fe_{2.4}C$ y la cementita Fe_3C , el primero siendo precursor del segundo (Luiggi, 1993; Thomson, 2000).

Materiales y Métodos

En la literatura se han desarrollado diferentes modelos para estudiar la cinética de precipitación multifase (Dubrovskii *et al.*, 2010; Reti *et al.*, 2001). En el presente trabajo retomamos en parte el esquema desarrollado por Luiggi y Betancourt (1997,1994) y se presenta dos modelos de precipitación microscópica para explicar la cinética de precipitación del Fe-C, considerando la posibilidad de movimiento de monómeros

(cluster de tamaño uno) y de dímeros (clusters de tamaño dos). En la figura 1 se esquematizan ambos modelos. Una vez que los átomos de soluto están en solución sólida se producen condensaciones atómicas y disoluciones de clusters, con velocidades de reacción diferentes para la condensación y disolución de los agregados atómicos.

En nuestro sistema consideramos una aleación binaria con S sitios atómicos, con NI impurezas, quedando definidas las diferentes variables del modelo de la siguiente forma:

La concentración atómica de carbono es el número de cluster tipo J conteniendo I átomos

La concentración de clusters metaestable es

La concentración de clusters estables es

La concentración atómica de la fase estable

La concentración atómica de la fase metaestable es

El número de cluster total metaestables o estables con $Z = X \text{ ó } Y$

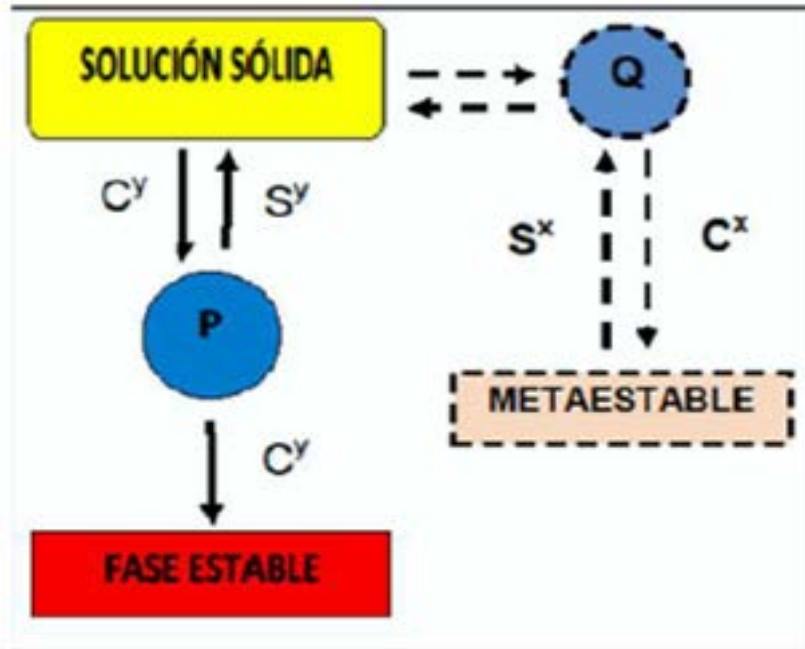


Figura 1. Representación esquemática del proceso de transformación de fases. El modelo 1 considera una solución sólida que se transforma en una fase estable pasando por una talla crítica P. El modelo 2 incluye además una fase metaestable que se forma luego de lograr precipitados de talla crítica Q. Y: Fase estable. X: Fase Metaestable.

La ecuación 1 es desarrollada para todos los cluster en la aleación.

Por suerte existen tres etapas de la descomposición donde dicha ecuación presenta la misma forma funcional: 1) La etapa de nucleación, la cual ocurre para tallas por debajo de la talla crítica. 2) La etapa de crecimiento, donde solo ocurre el proceso de condensación. 3) La etapa de reversión de la fase metaestable y de coalescencia de cluster estables. Esto nos permite agrupar todos los cluster de cada fase y reducir nuestro sistema de ecuaciones.

Para cada esquema estas ecuaciones son:

- Primer modelo: movimiento de monómeros (13)
- Fase Estable (14)
- (15)
- (16)
- Segundo modelo: Movimiento de dímeros
- Fase Metaestable (17)
- (18)
- (19)
- (20)
- Segundo modelo: Movimiento de monómeros
- Fase Estable (21)
- Fase Meta estable (22)
- (23)
- (24)

- (13)
- Fase Estable (14)
- (15)
- (16)
- Segundo modelo: Movimiento de dímeros
- Fase Metaestable (17)
- (18)
- (19)
- (20)
- Segundo modelo: Movimiento de monómeros
- Fase Estable (21)
- Fase Meta estable (22)
- (23)
- (24)

Los diferentes sistemas de ecuaciones diferenciales de ambos esquemas fueron resueltos numéricamente utilizando el método de Runge-Kutta de orden 4, exigiendo en todo momento la conservación de masa. El sistema utilizado en esta simulación es el binario Fe-C de alta pureza para concentraciones de átomos de carbono de $0,3270E-03$, $0,3971E-03$ y $0,9810E-03$ ppm at. Para las temperaturas de 80°C , 100°C , 150°C , 200°C y 245°C , rango donde se ha confirmado experimentalmente (Lui-

ggi, 1993) que precipitan los carburos ϵ y cementita Fe_3C .

Resultados

En la figura 2, para el modelo 1, se muestra la fracción transformada vs tiempo a diferentes temperaturas, para diferentes concentraciones de C, considerando que tanto los monómeros y los dímeros de C son móviles. La fracción transformada es normalizada al valor

máximo obtenido para $C_0 = 0,9810E-03$ ppm at C. Se observa un comportamiento sigmooidal para todos los casos, de mayor magnitud para las concentraciones más elevadas de C. El efecto de la temperatura es activar el desplazamiento atómico de tal forma que a mayor temperatura el proceso de transformación ocurra a tiempos más cortos. La incorporación de la dinámica de dímeros parece afectar poco el desarrollo de la cinética de precipitación en este modelo, como es reflejado en la secuencia de curvas inferiores de la figura 2.

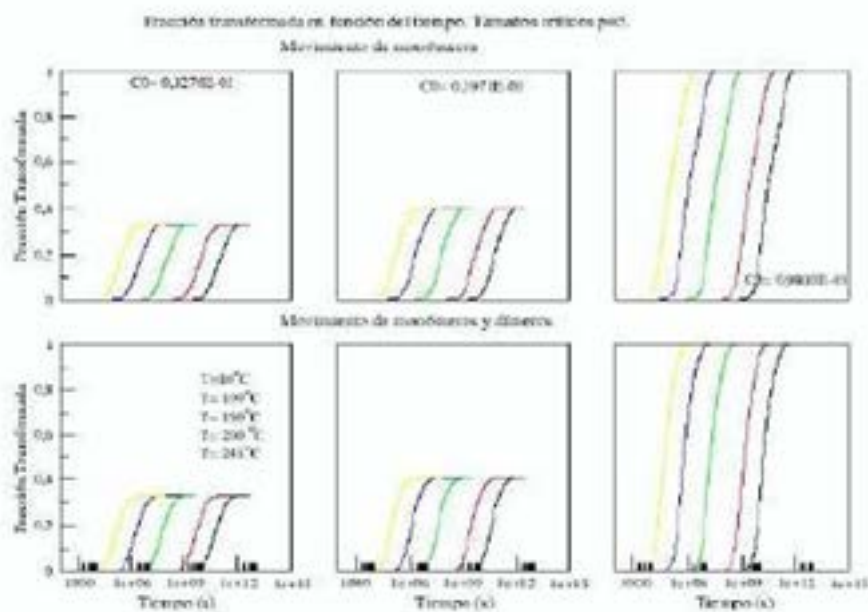


Fig. 2. Fracción Transformada vs tiempo a diferentes Temperaturas, para diferentes concentraciones de C, considerando clúster de talla crítica $p=5$. Curvas Superiores: Suponiendo solo Monómeros móviles. Curvas Inferiores: Suponiendo el movimiento de Monómeros y de Dímeros.

Conocida la fracción transformada, la energía de activación es determinada siguiendo el esquema isoconversional para cinéticas isotérmicas, la cual usa la relación (Luiggi (2010):

(25)

Para valores de Y constantes, la integral es una constante y la energía de activación es evaluada de la pendiente de la recta $\ln(t)$ vs $1/T$. En la tabla 1

mostramos los resultados para el primer modelo para una concentración de Carbono $C_0 = 0,981E-03$ ppmat

Tabla 1. Parámetros de Arrhenius $C_0=0.981E-3$ ppm At. C

Cinética	Talla	Rango T (°C)	E_A (Kcal/mol)	K_0 (s ⁻¹)
Monómeros	P=3	80 – 100	28.70	17.78
		150-245	27.51	17.77
+ Dímeros	P=3	80 -100	28.87	17.69
		150 -245	27.37	17.69
Monómeros	P=5	80 -100	28.55	17.94
		150 - 245	27.55	17.94
+ Dímeros	P=5	80 – 100	28.62	17.74
		150 -245	27.55	17.74

En esta tabla se muestra la energía de activación para diferentes tallas críticas en diferentes rangos de temperatura. En el rango de temperatura entre 80°C y 100°C donde precipita el carburo ϵ la energía de activación es ligeramente superior a la obtenida en el rango de temperatura donde precipita la cementita, el efecto de los dímeros es incrementar la energía aproximadamente en 150 cal/mol, mientras que para talla crítica superiores la energía de activación disminuye ligeramente. Obviamente este esquema es útil para binarios con transformaciones monofásicas.

En la figura 3, para el modelo 2, se muestra la fracción transformada para $C_0 = 0,981E-03$ ppm at. C. La fase metaestable presenta el comportamiento esperado, crece, alcanza un máximo y desaparece, siendo de mayor magnitud en los casos donde $q = p$. La participación de dímeros móviles reduce ligeramente la contribución de la fase metaestable. La fase estable, en ambos casos, muestra un *plateau* intermedio consecuencia de las bases del modelo ya que la fase metaestable es obligada a revertirse hacia la solución sólida lo que sin duda reinicia la descomposición con los

átomos de soluto proveniente de esta reversión. La fase estable total, suma de las fracciones transformada de cada fase dependiendo de las condiciones de cálculo, reflejará un comportamiento propio de un proceso multifase, lo cual es indicativo de la coexistencia de los carburos ϵ y de la cementita en todos los rangos de temperatura estudiadas. Si la reversión de la fase metaestable ocurriese vía fase estable, sin duda el *plateau* intermedio de la fase estable no ocurriría ya que los átomos de carbono metaestables pasarían directamente a la fracción precipitada estable. El efecto

de dímeros se hace notable para tallas críticas de las fases metaestable y estable diferentes. En la tabla 2 se muestran los valores de los parámetros cinéticos

calculados. En general los valores de EA obtenidos son menores que los obtenidos en el modelo 1, siendo su valor entre 16,5 y 18 Kcal/mol, la energía de

activación para el carburo e siendo ligeramente superior a la de la cementita.

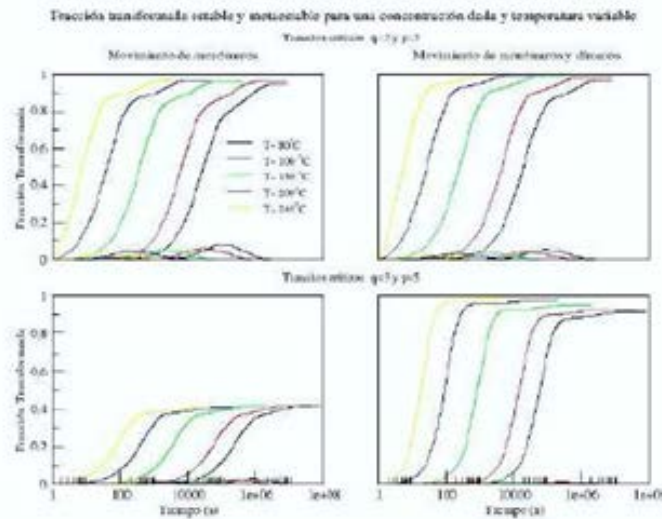


Figura 3. Fracción Transformada estable y metaestable vs tiempo a diferentes Temperaturas, para una concentración de $0,981E-03$ ppm at C, usando diferentes tamaños críticos de clústeres. Curvas superiores para $q = 3$ y $p = 3$: Monómeros móviles (Izquierda) y monómeros más dímeros (derecha). Curvas inferiores para $q = 3$ y $p = 5$: Monómeros móviles (Izquierda) y monómeros más dímeros (derecha).

Tabla 2. Parámetros de Arrhenius $C_0=0.981E-3$ ppm At. C

Cinética	Talla	Rango T (°C)	E_A (Kcal/mol)	K_0 (s^{-1})
Monómeros	Q=3	80 – 100	18.07	16.94
	P=3	150-245	17.61	15.81
+ Dímeros	Q=3	80 -100	18.07	17.81
	P=3	150 -245	17.24	17.81
Monómeros	Q=3	80 -100	16.95	17.52
+ Dímeros	P=5	150 – 245	16.49	17.52
	Q=3	80 – 100	17.84	17.80
	P=5	150 -245	17.54	17.80

Discusión

La precipitación de carburos de Fe en el sistema Fe-C ocurre a bajas temperaturas a través de carburos ϵ y sobre 150°C a través de Fe_3C , lo cual es simulado considerando que los átomos de C se van juntando hasta formar clúster de diferentes tamaños. Las ecuaciones que definen la cinética para cada tamaño son encontradas y resueltas agrupando todos los átomos de un mismo tipo en una fase, reduciendo el problema de n ecuaciones a un sistema de tantas ecuaciones como fase estén presentes. El modelo 1, permite el paso directo de los átomos de carbono a la fase precipitada, lo cual se manifiesta por una cinética sigmoïdal a cualquier temperatura, siendo ligeramente más difícil la formación de los carburos a bajas temperaturas, lo cual se manifiesta por una menor energía de activación. El modelo dos incluye una fase metaestable que revierte a la solución sólida, lo que se manifiesta por una segunda precipitación para la cinética estable. En general la fracción transformada medida por diferentes técnicas, manifestada por la precipitación de carburos ϵ y Fe_3C a temperaturas por debajo de 100°C y por encima de 150°C , respectivamente, tienen en la región de coexistencia de ambas fases resultados acordes con lo esperado.

Conclusiones

La cinética de precipitación de carburos de Fe según el primer modelo solo predice la presencia de una fase independientemente de la temperatura, mientras que el modelo 2 predice la coexistencia de dos carburos. Se de-

muestra la importancia que tienen los dímeros de C en el proceso de difusión, básicamente para clústeres de talla crítica diferentes. La energía de activación obtenida con el modelo 2 concuerda con la reportada en la literatura (Luiggi, 1993).

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Universidad de Oriente a través del proyecto POA 5.5/2009.

Referencias Bibliográficas

- Bhadeshia H. K. D. H. (1999). Proceedings of Solid-Solid Phase Transformations '99, (JIMIC-3). Eds. M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, Japan Institute for Metals, Kyoto, Japan, pp. 1445-1452.
- Binder K., Stauffer D. 1976. Behavior of the Electrical Resistivity at Phase Transitions in Binary Alloys. *Zeitschrift für Physik B*, 24: 407-415.
- Dubrovskii V. G and Nazarenko M. V. 2010. Nucleation theory beyond the deterministic limit. I. The nucleation stage. *The journal of chemical physics*, 132: 114-507.
- Kathmann S. M., Schenter G. K., Garrett B. C., Chen B. and Siepmann J. I. 2009. The thermodynamics and kinetics of nanoclusters controlling gas-to-particle nucleation. *Journal of Physical Chemistry C*, 113: 10354-10370.
- Kretschmer R., Binder K. and Stauffer D. 1976. Linear and Nonlinear Relaxation and Cluster Dynamics near Critical Points. *Journal of Statistical Physics*, 15: 267-297.
- Luiggi N. 2010. A preliminary study of the phase transformations in rolled Al-Fe-Si alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41 (3): 3271-3275
- Luiggi N. and Betancourt A. 1994. Multiphase precipitation of carbides in Fe-C systems: Parte I. Model upon simple reactions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25: 927-935.
- Luiggi N. and Betancourt A. 1997. Análisis teórico de las cinéticas de cambios de fases en aleaciones de aluminio: aplicación a la aleación AA3003. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28: 161-168.
- Luiggi N. and Borrelly R. 1993. Estudio de la precipitación de carburos en hierro de alta pureza usando la técnica de poder termoeléctrico. *Acta Científica Venezolana*, 44: 6-13.
- Reti T., Fried Z. and Felde I. 2001. Computer simulation of steel quenching process using a multi-phase transformation model. *Computational Materials Science*, 22: 261-278.
- Thomson R. C. 2000. Characterization of Carbides in Steels Using Atom Probe Field-Ion Microscopy. *Materials Characterization*, 44: 219-233.
- Umamoto M., Liu Z.G., Masuyama K., Hao X. J. and Tsuchiya K. 2001. Nanostructured Fe-C alloys produced by ball milling. *Scripta Materialia*, 44: 1741 -1745.