

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Doble Grado en Física en Ingeniería de Materiales

Trabajo fin de grado

**Simulación de la nanocristalización en aleaciones metálicas
amorfas.**



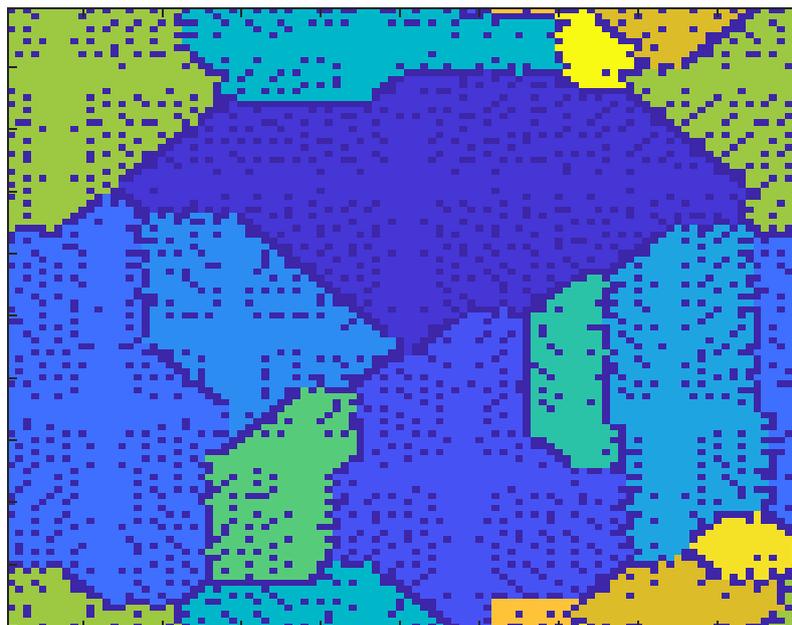
Beatriz Spa Gómez

Tutor:

Javier Blázquez Gámez

Índice

1. Resumen	1
2. Introducción.....	2
2.1 Autómatas celulares	2
2.2 La simulación y los CA en la ciencia de materiales.....	6
2.3 Teoría clásica de la cristalización.....	7
2.4 Propiedades relacionadas con la microestructura.....	13
3. Metodología.....	15
3.1 Diagrama de flujo.....	15
3.2 Progresión coherente	17
3.3 Técnicas de revisión.....	19
4. Resultados y discusión	22
4.1 Cristalización según los tipos nucleación.....	22
4.2 Cristalización según el tipo de crecimiento.....	24
4.3 Análisis de la variación de zonas muertas	26
4.4 Ley de Avrami.....	28
4.5 Propiedades relacionadas a la microestructura.....	36
5. Conclusiones	40
6. Bibliografía y referencias	41



1. Resumen

El objetivo de este trabajo es simular en dos dimensiones, a través de un autómeta celular, una transformación de recristalización de distintas aleaciones metálicas, particularizando para el caso de la cristalización de metales amorfos. Determinaremos la evolución de la microestructura para distintas condiciones impuestas y la relación con sus propiedades, así como comprobando si el modelo y la simulación describen correctamente el proceso de nucleación y cristalización.

2. Introducción

2.1 Autómatas celulares

Los autómatas celulares (en adelante se escribirá CA, por sus siglas en inglés “*cellular automata*”) son algoritmos que describen la evolución espacial y la secuencia temporal de forma discreta de un sistema donde dicha evolución viene dada por reglas probabilísticas o deterministas dependiente de los vecinos.

El espacio viene definido como un “*array*” de puntos, que puede ser considerado como los nudos de un campo finito. Cada punto del “*array*” en ciencia de materiales, es una unidad del volumen continuo, partículas etc, dependiendo del modelo subyacente que queramos representar. Este punto asume un estado dentro de un “set” de estados discretos fijados previamente. Inicialmente se define el estado de cada punto del autómata, derivado de un experimento o de la teoría. La evolución dinámica del autómata, en cada iteración, está dada por las reglas de transformación probabilísticas o deterministas que actúan en el estado actual de la celda y por el estado y número de aquellos puntos que hacen frontera con el mismo. Después de actualizar el estado de cada uno de los puntos del espacio, se considera que ha transcurrido un paso de tiempo, de naturaleza discreta, que hemos definido previamente.

Existen modelos para explicar el crecimiento de organismos filamentados, poblaciones animales y modelos vehiculares (Nagel, 1992) que han sido probados con autómatas celulares con resultados satisfactorios.

Los CA fueron introducidos por primera vez por von Neumann para la simulación del autómata de Turing (es un modelo computacional que realiza una lectura/escritura de manera automática sobre una entrada llamada cinta, generando una salida en esta misma) (von Neumann, 1963a) y de evolución y crecimiento de poblaciones (Neumann, 1963b), donde la estructuras estudiadas eran generalmente de una o dos dimensiones. Esto es lo que se conoce como un autómata clásico, donde las reglas de transformación que determinan el cambio de estado de la población son las mismas en toda la malla y no son necesarias órdenes adicionales. Se comporta, por tanto como una máquina

universal de Turing, con unos datos de entrada y una salida. El propósito de von Neumann era dar el rigor de un tratamiento axiomático y deductivo a los sistemas naturales, vistos como más complejos.

Las variantes que puede presentar este CA, descrito como autómata clásico son:

1. La geometría del medio que contiene las celdas. Esta puede ser una malla k -dimensional, donde es posible definir diferentes tipos de condiciones de contorno, que puede ser fija o periódica. Para el caso de $k=1$ se llama CA de Boolean.
2. Las reglas de transición. Las reglas que rigen la transición suelen ser deterministas aunque esto no es estrictamente necesario y los mapas no deterministas han sido estudiados para el desarrollo de la teoría del lenguaje (Smith III, 1972). Aquel CA en el que cada celda tiene su propia regla local es llamado híbrido. Pueden existir reglas que inviertan la transición, a aquellos CA que presentan esta propiedad se les llama invertibles.
3. Los distintos tipos de estados de las celdas. Las celdas pueden asumir un estado dentro del set de finitos estados posibles descritos en un tiempo determinado. Hay un estado característico, que se describe como inactivo, donde existe una regla que vuelve inactiva a toda celda que a su vez tenga a todas sus celdas vecinas en el mismo estado inactivo.
4. Los posibles vecinos de cada celda. En muchos casos, es la propia geometría la que determina los vecinos de una celda. Sin embargo, si consideramos una malla k -dimensional es posible diferenciar distintos tipos de vecinos. Los denominados vecinos de Von Neumann son vecinos ortogonales, mientras los vecinos de Moore son aquellos que rodean en su totalidad a la celda unidad (Figura 1). La celda toma su información para la transformación de sus celdas vecinas y a su vez las celdas vecinas toman su información de la celda para su propia transformación. (Sarkar. 2000).

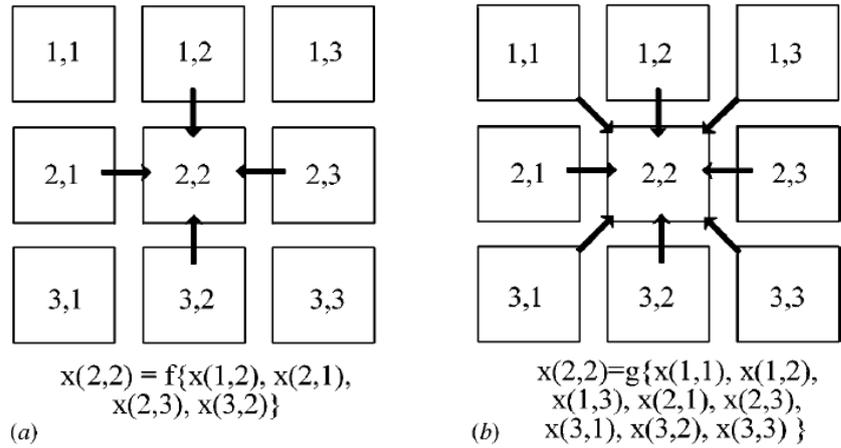


Figura 1. a) Ejemplo de celdas con vecindad de von Neumann. b) Ejemplo de celdas con vecindad de Moore. (Raabe, 2002)

Incluso para los autómatas más simples de esta generación existe una enorme variedad de configuraciones y reglas de transición.

Consideremos para un caso ejemplo un CA de Boolean (una dimensión) con vecinos de von Neumann, donde tengamos dos estados posibles, que denominaremos estado 1 y estado 2, que son función del estado actual de la celda y el estado actual de los vecinos. En términos generales el número de reglas de transición puede ser calculado como $k^{(10k+n)}$ siendo k el número de estados posible de la celda y n el número de vecinos incluyendo la celda afectada. Una de estas reglas puede ser la siguiente.

Si $(\xi_{j-1}^{t_0} = 1, \xi_j^{t_0} = 1, \xi_{j+1}^{t_0} = 1)$	Entonces $\xi_j^{t_0+\Delta t} = 0$	$(1, 1, 1) \rightarrow 0$
Si $(\xi_{j-1}^{t_0} = 1, \xi_j^{t_0} = 1, \xi_{j+1}^{t_0} = 0)$	Entonces $\xi_j^{t_0+\Delta t} = 1$	$(1, 1, 0) \rightarrow 1$
Si $(\xi_{j-1}^{t_0} = 1, \xi_j^{t_0} = 0, \xi_{j+1}^{t_0} = 1)$	Entonces $\xi_j^{t_0+\Delta t} = 0$	$(1, 0, 1) \rightarrow 0$
Si $(\xi_{j-1}^{t_0} = 1, \xi_j^{t_0} = 0, \xi_{j+1}^{t_0} = 0)$	Entonces $\xi_j^{t_0+\Delta t} = 1$	$(1, 0, 0) \rightarrow 1$
Si $(\xi_{j-1}^{t_0} = 0, \xi_j^{t_0} = 1, \xi_{j+1}^{t_0} = 1)$	Entonces $\xi_j^{t_0+\Delta t} = 1$	$(0, 1, 1) \rightarrow 1$
Si $(\xi_{j-1}^{t_0} = 0, \xi_j^{t_0} = 1, \xi_{j+1}^{t_0} = 0)$	Entonces $\xi_j^{t_0+\Delta t} = 0$	$(0, 1, 0) \rightarrow 0$
Si $(\xi_{j-1}^{t_0} = 0, \xi_j^{t_0} = 0, \xi_{j+1}^{t_0} = 1)$	Entonces $\xi_j^{t_0+\Delta t} = 1$	$(0, 0, 1) \rightarrow 1$
Si $(\xi_{j-1}^{t_0} = 0, \xi_j^{t_0} = 0, \xi_{j+1}^{t_0} = 0)$	Entonces $\xi_j^{t_0+\Delta t} = 0$	$(0, 0, 0) \rightarrow 0$

Lo cual es sencillo de programar (Raabe. 2002).

Incluso la aplicación del CA en los sistemas biológicos (Neumann, 1963b) y en reconocimiento de patrones y de lenguaje (Smith III, 1972) resultó muy exitosa, para ser la primera aproximación al estudio de los mismos.

En 1970, John Horton Conway dio a conocer el autómeta celular conocido en adelante como “El Juego de la vida”, publicado por Martin Gardner en su columna Mathematical Games en la revista Scientific American (Gardner, 1970). De manera repetida, se aplican simultáneamente sobre todas las células de la cuadrícula las siguientes 3 reglas:

1. Nacimiento: se reemplaza una célula muerta por una viva si dicha célula tiene exactamente 3 vecinos vivos.
2. Muerte: se reemplaza una célula viva por una muerta si dicha célula no tiene más de 1 vecino vivo (muerte por aislamiento) o si tiene más de 3 vecinos vivos (muerte por sobrepoblación).
3. Supervivencia: una célula viva permanecerá en ese estado si tiene 2 o 3 vecinos vivos.

Una de las características más importantes es la capacidad de realizar cómputo universal, es decir, que con una distribución inicial apropiada de células vivas y muertas, es equivalente a una máquina universal de Turing. A pesar de su simplicidad, el sistema consigue una gran diversidad de comportamientos, fluctuando entre el orden y el caos aparente.

Una tercera etapa está definida por los trabajos de Wolfram, (Wolfram. 1983) que hizo un intenso análisis de los patrones del CA, que aparentemente contradecían la 2ª ley de la termodinámica, pues se puede partir de un estado desordenado configurado con una entropía máxima y evolucionar a un estado de menor entropía. También se hizo una primera clasificación de los CA en función de su comportamiento.

Clase 1. Los CA de esta clase evolucionan tras un número finito de pasos en un estado único y homogéneo que no evoluciona más.

Clase 2. Los CA de esta clase crean patrones periódicos, ya sean por periodos o estables. Evoluciona a estructuras oscilantes.

Clase 3. Los CA de esta clase crean patrones caóticos y no periódicos. Después de un número suficiente de pasos las propiedades estadísticas son prácticamente iguales independientemente de la configuración inicial.

Clase 4. Los CA de esta clase evolucionan rápidamente a estructuras locales que sobreviven.

2.2 La simulación y los CA en la ciencia de materiales.

Ashby (1992) describió la simulación como un estudio de la respuesta dinámica de un sistema ya modelado a través de imponer condiciones lo más similares posibles a los eventos reales. La simulación está relacionada con el análisis teórico y el experimental, siendo recomendable para contrastar modelos.

Por ejemplo, para el diseño de estructuras y el cálculo de los campos de tensiones/deformaciones se usan programas tales como ABAQUS (Dassault Systèmes, Vélizy-Villacoublay), COMSOL (COMSOL, Inc, Burlington), utilizando ambos programas el método de elementos finitos o CATIA (Dassault Systèmes, Vélizy-Villacoublay) que es de diseño. Para el cálculo de estructuras de materiales se suelen usar programas como Nanohub (Network for Computational Nanotechnology, EEUU). Estos programas se utilizan a nivel de usuario, viniendo ya con una serie de aplicaciones predefinidas.

La versatilidad del CA resulta útil para simular la recristalización, el crecimiento de grano, los defectos y el fenómeno de transformaciones de fase, pudiendo variar el set de estados y las reglas de transformación.

No solo se utilizan los CA para simulación en física del estado sólido, también se utilizan los métodos de Monte Carlo (Potts, 1952), otros métodos estadísticos (Simmons, 2018), generalizaciones del modelo de Ising (Potts, 1952) y el modelo cinético de Ginzburg-Landau (Raabe, 1998), pero los CA resultan más flexibles y pueden dar un resultado fenomenológico y numérico, a la par que consumen un tiempo de computación mínimo.

Se han usado los CA en ciencia de materiales para simular el sinterizado (Langer, 1980), el patrón de dislocaciones o la solidificación (Cortie, 1993) entre otras (Para más ejemplos, consultar pagina 220 en Raabe, 1998).

Es importante destacar que en un CA se está discretizando el espacio y el tiempo, y que las unidades de estos parámetros no están calibradas. El valor dependerá de la naturaleza del sistema que simulemos. La discretización del tiempo es especialmente importante en sistemas no lineales, pues introducimos ecuaciones diferenciales que no solo pueden estar referenciadas a distintas escalas temporales, sino que además precisan que las funciones sean continuas respecto al tiempo, cosa que no se puede lograr. Las funciones que utilizamos no son continuas y es por ello que no se pueden hacer derivadas exactas, aunque se pueden hacer aproximaciones y, si el número de datos es suficiente, aproximar a una función continua.

Para el caso de la difusión, el hecho de que se discretice el espacio fuerza a que se haga una aproximación. En lugar de ser un volumen esférico, en el caso 3D, o circular, para el caso 2D, la región afectada por la difusión para un Δt dado solo corresponde a las celdas vecinas con la capacidad de dar elementos, lo que resulta en una estructura de rombos para el caso de vecinos ortogonales de von Neuman. También se podría considerar difusión en vecinos de Moore. Las consecuencias de este efecto disminuyen al aumentar el tamaño de nuestro sistema.

2.3 Teoría clásica de la cristalización

El estado sólido es estable cuando la energía libre de Gibbs del sólido es menor que la correspondiente al líquido. Cuando un líquido es enfriado por debajo de su temperatura de fusión, se podría esperar que la fase líquida solidificara espontáneamente y en todos

los puntos de su volumen. Esta no es la realidad física, pues se puede enfriar una aleación por debajo de su temperatura de fusión sin que ocurra la solidificación (subenfriado). Dicha transformación de fases se da a través de la formación de pequeños cristales sólidos en el seno del líquido, a este fenómeno se le llama nucleación. La nucleación puede ser de dos tipos:

1. Heterogénea. Esta nucleación se da cuando en el medio existe un agente nucleante, que reduce la energía interfacial entre los núcleos formados y el medio que lo rodea.
2. Homogénea. Cuando no existe agente nucleante que reduzca la energía libre de Gibbs y la nucleación se da con igual probabilidad en todo el espacio.

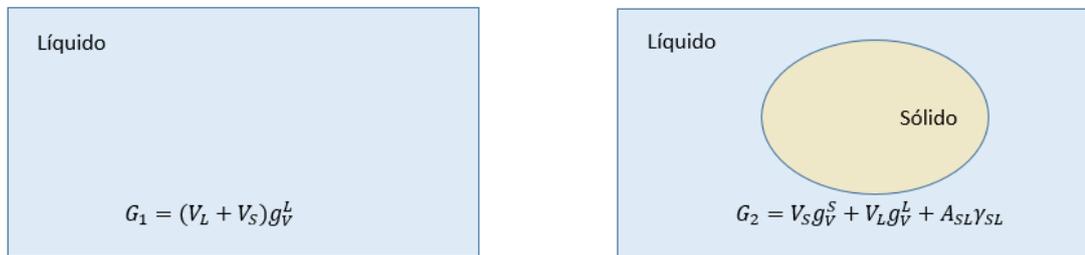


Figura 2. Energía libre de Gibbs para cada uno de los sistemas.

Como se puede ver en la figura 2, la energía libre de Gibbs cuando está presente un sólido tiene en cuenta la interfase y por tanto la variación de la energía libre de Gibbs, ΔG sea;

$$\Delta G = G_2 - G_1 = -V_S \Delta g_V + A_{SL} \gamma_{SL}$$

$$\Delta G = -V_S \frac{\Delta T L}{T_m} + A_{SL} \gamma_{SL} \quad (1)$$

- V_S es el volumen del sólido.
- Δg_V es la variación de la energía libre de Gibbs del estado sólido al líquido por unidad de volumen.
- A_{SL} es la superficie frontera entre el sólido y el líquido.
- γ es la energía libre por unidad de superficie.
- ΔT es el subenfriamiento.
- T_m es la temperatura de transformación de fase.

– L es el calor latente de fusión por unidad de volumen.

La figura 3 muestra como varía cada una de las componentes de la energía libre de Gibbs para el caso tridimensional con el radio R de un núcleo sólido esférico;

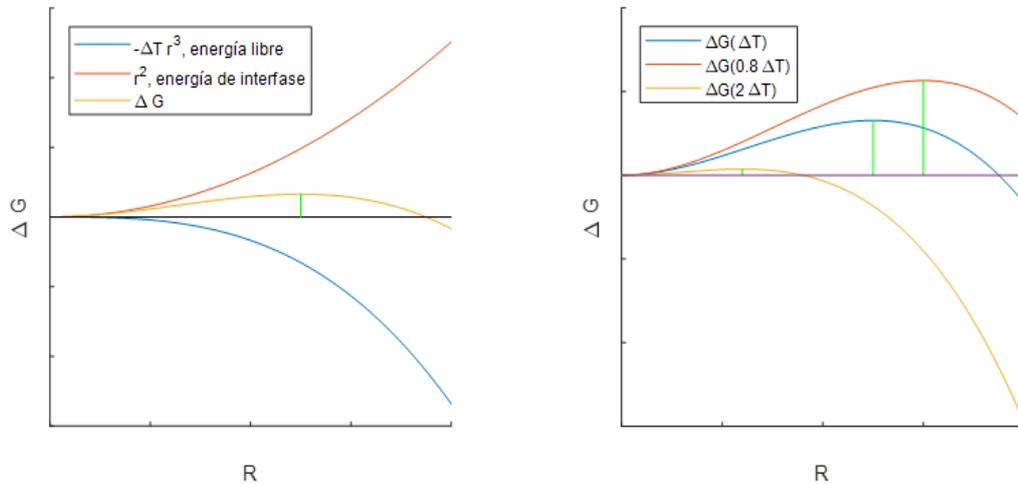


Figura 3. Variación de las componentes de la energía libre de Gibbs en función del tamaño, expresado como el radio R , para un valor de ΔT (izq). ΔG en función de R para diversos valores de ΔT (dcha). Las variables son arbitrarias.

Tenemos un valor del tamaño del núcleo a partir del cual, la formación del núcleo se vuelve estable, su energía disminuye si crece, conocido como radio crítico. Por debajo de ese valor el núcleo es inestable, su energía disminuye si colapsa. La nucleación depende tanto del subenfriamiento como de la energía de la interfase sólido-líquido o de las distintas las fases del sólido, este es el caso que estamos tratando, donde lo que tenemos es una recristalización o la cristalización de un amorfo. Si el subenfriamiento crece el radio crítico disminuye al ser inversamente proporcionales, como se puede ver en la figura 3, derecha.

Una vez que se ha dado la nucleación, hay distintos tipos de crecimiento, que dependerán del tipo de superficie que crean, pudiendo ser una superficie rugosa y difusa, característica de los metales, o una superficie plana, características de los no metales. Debido a esto, la superficie migra de distintas maneras. Las rugosas de manera continua mientras que las segundas lo hacen en un proceso de crecimiento lateral (Porter, 2009).

El crecimiento está regido según la teoría de cristalización.

La teoría clásica de cristalización es la teoría JMAK y fue desarrollada por Johnson, Mehl (Johnson, 1939) , Avrami (Avrami, 1939) y Kolmogorov (Kolmogorov, 1937) y de las iniciales se forma el nombre. Aunque inicialmente fue descrita para las transformaciones polimórficas e isoterms, su uso está extendido a la transformaciones que no conservan la composición y transformaciones no isoterms (Blázquez., 2005). Se han realizado diversas revisiones de la teoría (Burbelko, 2005). Incluso los metales comercialmente puros contienen trazas suficientes de otros elementos para considerar que son en realidad aleaciones por lo que es necesario el ajuste de una teoría a estos casos.

La teoría JMAK, describe la evolución de la fracción cristalina como función del tiempo de recocido, teniendo en cuenta el impedimento geométrico que hacen los cristales entre ellos (Blázquez, 2011).

Para describir esta secuencia de recrystalización, se usan los siguientes conceptos. Tenemos un volumen transformado real, X , y un volumen transformado extendido, X^* , tal y como se ve representado en la figura 4. Este volumen transformado extendido sería el resultante si no consideramos que los cristales presentan un impedimento geométrico entre sí, por tanto no restamos el valor de la intersección, habría solapamiento. Es decir la fracción de volumen transformado nunca puede ser mayor que 1, mientras que el transformado extendido sí.

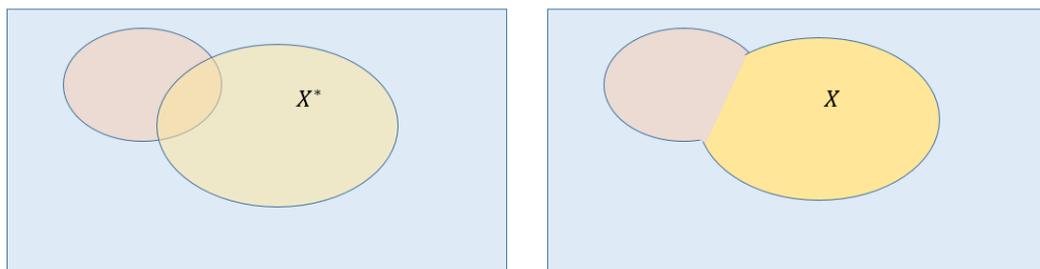


Figura 4. Representación del volumen transformado y el volumen transformado extendido.

Podemos relacionar la fracción transformada real, X , estadísticamente en función de X^* ;

$$\frac{dX}{dX^*} = (1 - X)^{2-\gamma} \quad (2)$$

Cuando el volumen transformado (o fracción cristalina para el caso de la cristalización de amorfos) es cercano a cero, X y X^* varían de la misma manera. En cambio, cuando X es 1, satura y es independiente de X^* . El valor del coeficiente γ da información acerca de cómo se da la transición entre ambos valores extremos (Starik, 2001). Es 1 para el caso del modelo JMAK empleado aquí y 0 para el modelo Austin-Rickett (Austin, 1938).

El cálculo exacto del volumen transformado extendido se puede abordar del siguiente modo:

$$X^*(t, T) = \int_0^t I(\tau) V(\tau, t) d\tau + C(r) \quad (3)$$

Donde;

- $I(\tau)$ es la velocidad de nucleación por unidad de volumen en el tiempo τ
- $V(\tau, t)$ es el volumen que tiene un núcleo formado en el tiempo τ para el tiempo t .

Por tanto la fracción transformada extendida depende de la velocidad de nucleación en un momento dado τ y del volumen ocupado por el cristal que va creciendo desde el momento dado τ hasta que es observado para un tiempo t . También existe $C(r)$, que no es una constante, sino el valor de las condiciones iniciales que pudiera presentar el sistema, que para el caso, consideraremos despreciable.

El volumen $V(\tau, t)$ para el caso en d dimensiones lo podemos calcular mediante

$$V(\tau, t) = \pi \left[r^*(\tau) + \int_{\tau}^t u(t', T) dt' \right]^d \quad (4)$$

Donde

- $r^*(\tau)$ es el radio inicial del núcleo a partir del cual crece.
- $u(t', T)$ es la velocidad lineal de crecimiento.

La velocidad puede depender del tiempo de distintas maneras. Un proceso controlado por la interfaz (*interface controlled*) se da cuando en la transformación no hay cambio en la composición o el proceso de difusión es más rápido, y por tanto, la nueva fase crecerá a la velocidad que los átomos puedan atravesar la interfaz.

En ocasiones la velocidad de difusión no será lo suficientemente alta y por ello la etapa más lenta será la de difusión (*diffusion-controlled*). Aunque ambos mecanismos se dan a la vez, la velocidad estará dada por aquel que sea más lento. Hay ocasiones donde las velocidades de ambas etapas son comparables y se habla de crecimiento mixto (*mixed controlled*) (Porter 2009).

La velocidad de crecimiento lo podemos ver de la siguiente manera. Consideramos el radio de un volumen esférico equivalente al de nuestro grano. Dicho grano crece del siguiente modo;

Si es controlado por difusión	$R \propto \sqrt{t}$	$u(t, \tau) \sim \frac{D}{\sqrt{t}}$
-------------------------------	----------------------	--------------------------------------

Si es controlado por la interfase	$R \propto t$	$u(t, \tau) = u$
-----------------------------------	---------------	------------------

Si aplicamos estos conceptos al cálculo de volumen tenemos al resolver la integral (4).

$$V(\tau, t) = k'(t - \tau)^{dn_g} \quad (5)$$

Siendo d la dimensión y n_g una constante que depende del tipo de crecimiento y k' una constante del proceso relacionada con la frecuencia característica. Para realizar el cálculo del volumen extendido y finalmente hallar la ecuación que rige el comportamiento de la fracción cristalina, sustituimos la ecuación (5) en (3).

$$X^*(t, T) = K(t - \tau)^{dn_g + n_I} \quad (6)$$

Siendo n_I una constante que depende de la velocidad de nucleación. Partiendo de la las ecuaciones (2) y (6);

$$X = 1 - \exp\{-[K(T)(t - t_0)]^n\} \quad (7)$$

La ecuación (7) es conocida como la relación de JMAK.

Donde el parámetro $K(T)$ es un factor relacionado con la frecuencia dependiente de la temperatura. El parámetro que resulta interesante en este trabajo es n , que es conocido como el exponente de Avrami, que se puede relacionar con el mecanismo de nucleación y crecimiento a través de la fórmula:

$$n = n_I + d \cdot n_G \quad (8)$$

Donde n_I es un parámetro referido a la nucleación (si es creciente, decreciente o constante), d es la dimensión del crecimiento del cristal y n_G es un parámetro referido al crecimiento (si es controlado por la interfaz o si es controlado por difusión). Los valores para cada caso se pueden ver en la tabla 1.

n_I	<1	Nucleación decreciente
	=1	Nucleación constante
	>1	Nucleación creciente
	=0	No hay nucleación
n_G	=1/2	Crecimiento difusional
	=1	Crecimiento por interfaz

Tabla 1. Valores de las componentes del exponente de Avrami

También es conveniente comentar que durante el crecimiento se pueden dar distintos tipos de estructuras o bien estructuras planares o estructuras dendríticas.

2.4 Propiedades relacionadas con la microestructura.

El crecimiento y la nucleación están muy interrelacionados y resulta muy interesante determinarlos pues condicionan distintas propiedades de los materiales como el comportamiento mecánico, el magnético, etc. Vamos a considerar una serie de ejemplos.

El primero de ellos es el uso de la nanocrystalización para mejorar las propiedades mecánicas, como la dureza. Aunque la dependencia exacta es aún motivo de estudio, el modelo de Kim o modelo mixto considera que la dureza del sistema se incrementa linealmente con la fracción cristalina y se puede calcular a través de una fórmula sencilla (Kim, 1999);

$$HV_{sistema} = HV_{\alpha} * X_{cr} + HV_{amorfo\ residual} * (1 - X_{cr}) \quad (9)$$

- $HV_{sistema}$, $HV_{\alpha-Al}$, $HV_{amorfo\ residual}$ son la dureza del sistema, de la fase cristalina y del amorfo, expresada en unidades de Vicker.
- X_{cr} es la fracción del volumen cristalino.

Otro parámetro importante es el tamaño de grano, que tiene un efecto significativo en la resistencia de los metales. Se describe la relación del tamaño de grano y el límite elástico a través de la fórmula planteada por Hall (Hall, 1951) y Petch (Petch, 1953).

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Por otro lado, la microestructura se puede relacionar con las propiedades magnéticas del siguiente modo. Weiss (Weiss, 1906) consideró que los ferromagnéticos contienen unas pequeñas regiones llamadas dominios, dentro de los cuales la imanación alcanza un estado de saturación. Sin embargo, los dominios, no tienen situados sus momentos paralelos entre sí y en el mismo sentido, sino de manera aleatoria, lo que provoca que la imanación total sea próxima a cero. Si los cristales son suficientemente pequeños cada uno de ellos podría representar un dominio. Si consideramos que cada uno de los nanocristales tiene una imanación orientados según su eje fácil podemos calcular el grado de histéresis total en función del campo por ejemplo según el modelo de Stoner-Wolfarth (Stoner, 1948).

También hay relación entre el borde de grano y la conductividad térmica pero la relación es compleja. (Huicong. D, 2014)

3. Metodología

El entorno donde se lleva a cabo el CA es en MATLAB R2017A, es una herramienta de Software matemático con un lenguaje de alto nivel, de fácil manejo.

El CA que estudiamos en este trabajo sería bidimensional, con una configuración de dos estados posibles y vecindad de von Neumann. El hecho de limitarnos al caso bidimensional en lugar del estudio tridimensional se ha hecho por simplicidad, porque permite la fácil visualización de la evolución de los resultados del programa. Además la ley de Avrami permite analizar los resultados en dimensión $d=2$.

Nuestro sistema tiene un tamaño finito, por lo que formalmente habría que introducir unas condiciones de contorno que limitaran el crecimiento de nuestro cristal (para esto hay distintos modelos). En este caso lo que haremos será aplicar unas condiciones de contorno periódicas, conocidas como las Condiciones de von Karman. Para ello, consideramos que toda celda que esté en los bordes extremos tiene como vecinas aquellas que están en el extremo opuesto.

Los diversos parámetros del CA son:

- Tam: tamaño en celdas del lado del sistema cuadrado.
- C: cantidad media inicial del Fe.
- P: probabilidad de nucleación.

3.1 Diagrama de flujo

Los diagramas de flujo que se han seguido para elaborar el autómata son los de las figuras 5 y 6, correspondiente a las subrutinas de nucleación y crecimiento respectivamente. A pesar de que en el código original ambos van seguidos, se pueden alterar por separado para hacer los distintos casos que propondremos en este trabajo.

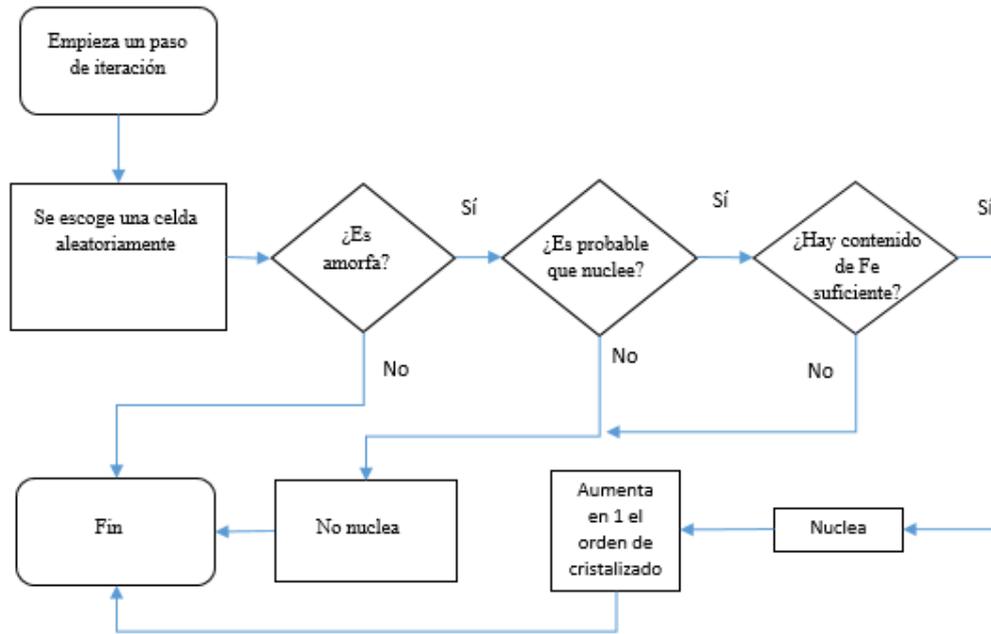


Figura 5. Esquema de la nucleación

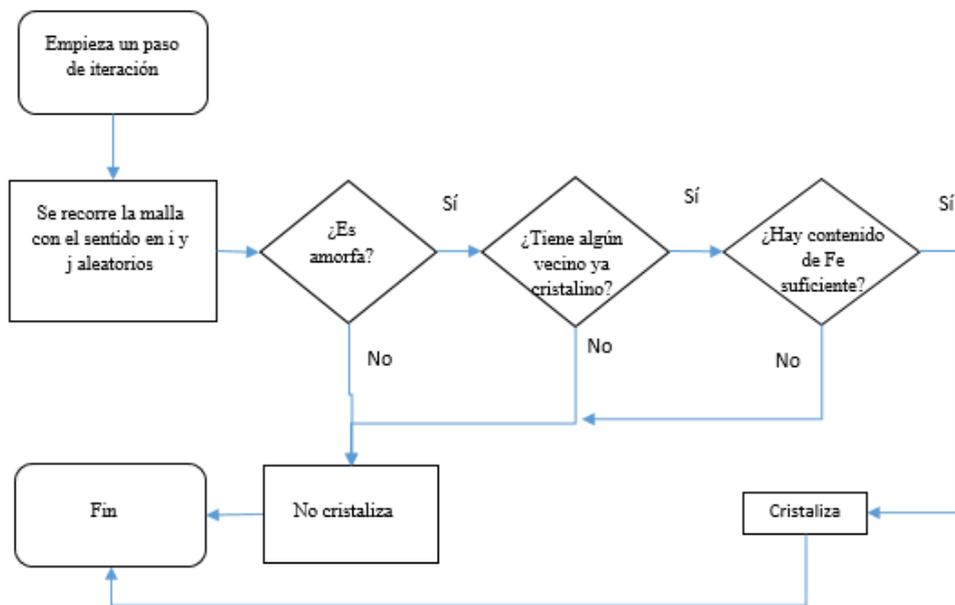


Figura 6. Esquema de la cristalización

En el caso de la nucleación descrita en la figura 5, el orden de cristalización nos enumera los distintos cristales formados por orden de aparición.

En el caso del crecimiento descrito en la figura 6, realizar el recorrido de la malla en sentido de i y de j aleatorios sirve para evitar que se dé una dirección preferente de crecimiento.

3.2 Progresión coherente

Para asegurar la coherencia del programa lo que hacemos es ir guardando todos los datos en una matriz, de forma que conservamos la composición, el estado y el orden asignados para cada uno de los tiempos.

La figura 7 muestra un ejemplo de cómo va evolucionando el sistema y cómo actúa el programa desarrollado. En este caso la nucleación no comienza hasta el tiempo $t=4$, lo cual es coherente porque la nucleación es probabilística. Las unidades se obvian al ser pasos de iteración. Definiríamos tiempo de inicio, $t_0=4$ que es el momento en el que se da la primera nucleación. Es necesario determinar este punto porque más adelante será necesario para determinar el índice de Avrami correctamente.

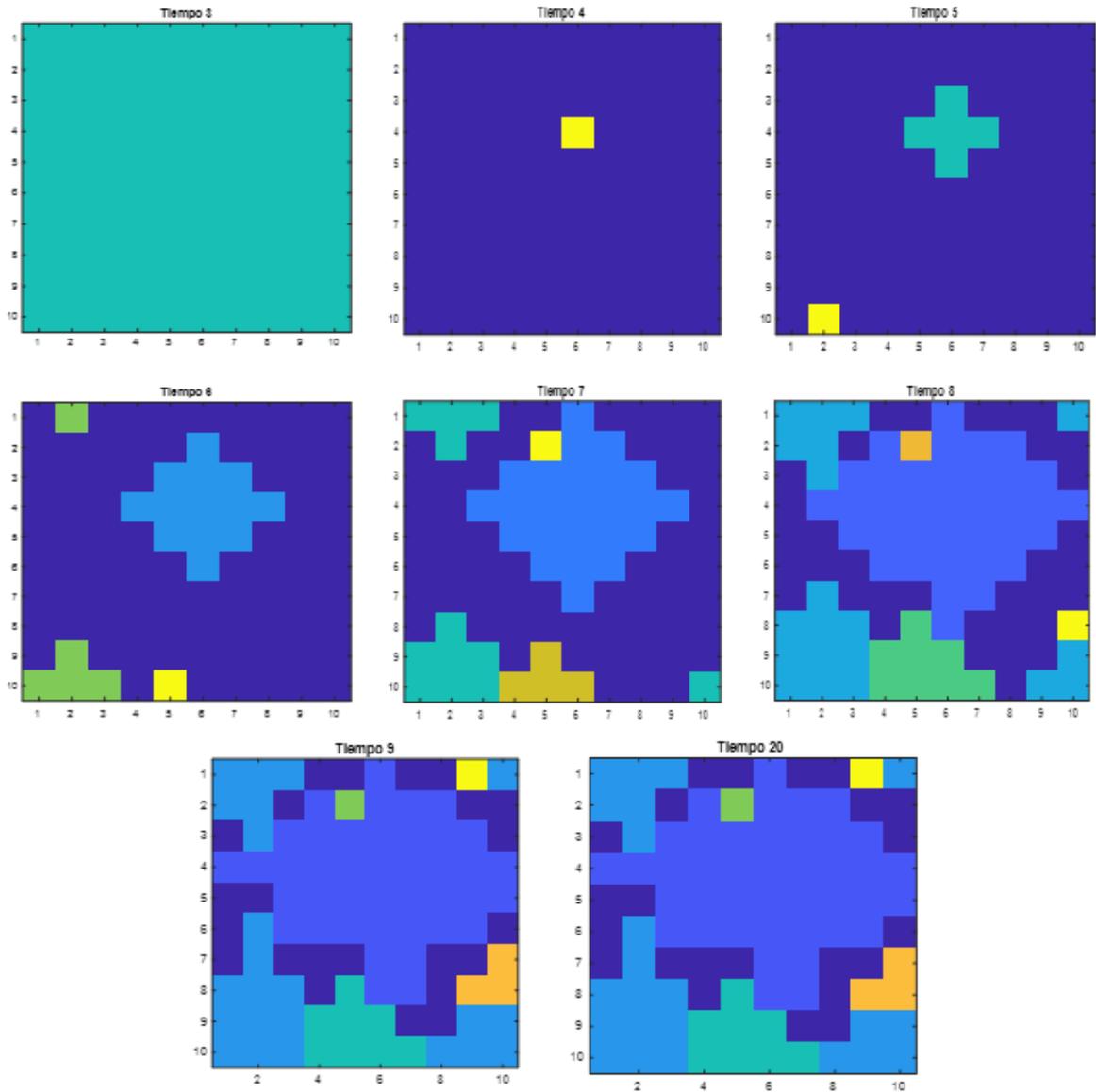


Figura 7. Muestra de la progresión coherente de cristalización. $Tam=10$, $C=80$ y $P=0,5$.

Vemos que en la Figura 7, *Tiempo 9* y *Tiempo 20* son iguales. Esto es debido a que ya no hay suficiente cantidad de Fe accesible (y necesario para cristalizar) para ninguna de las celdas.

3.3 Técnicas de revisión.

La técnica de revisión más importante es asegurarse línea por línea que el código está bien redactado, siguiendo un esquema lógico y por partes, desde un modelo más simple a cada vez ir incorporando más conceptos y líneas de código.

También se puede hacer lo mismo que hemos hecho en el subapartado anterior pero para las composiciones, como se puede ver en la figura 8. Comprobando que en ningún momento da valores imposibles o incorrectos.

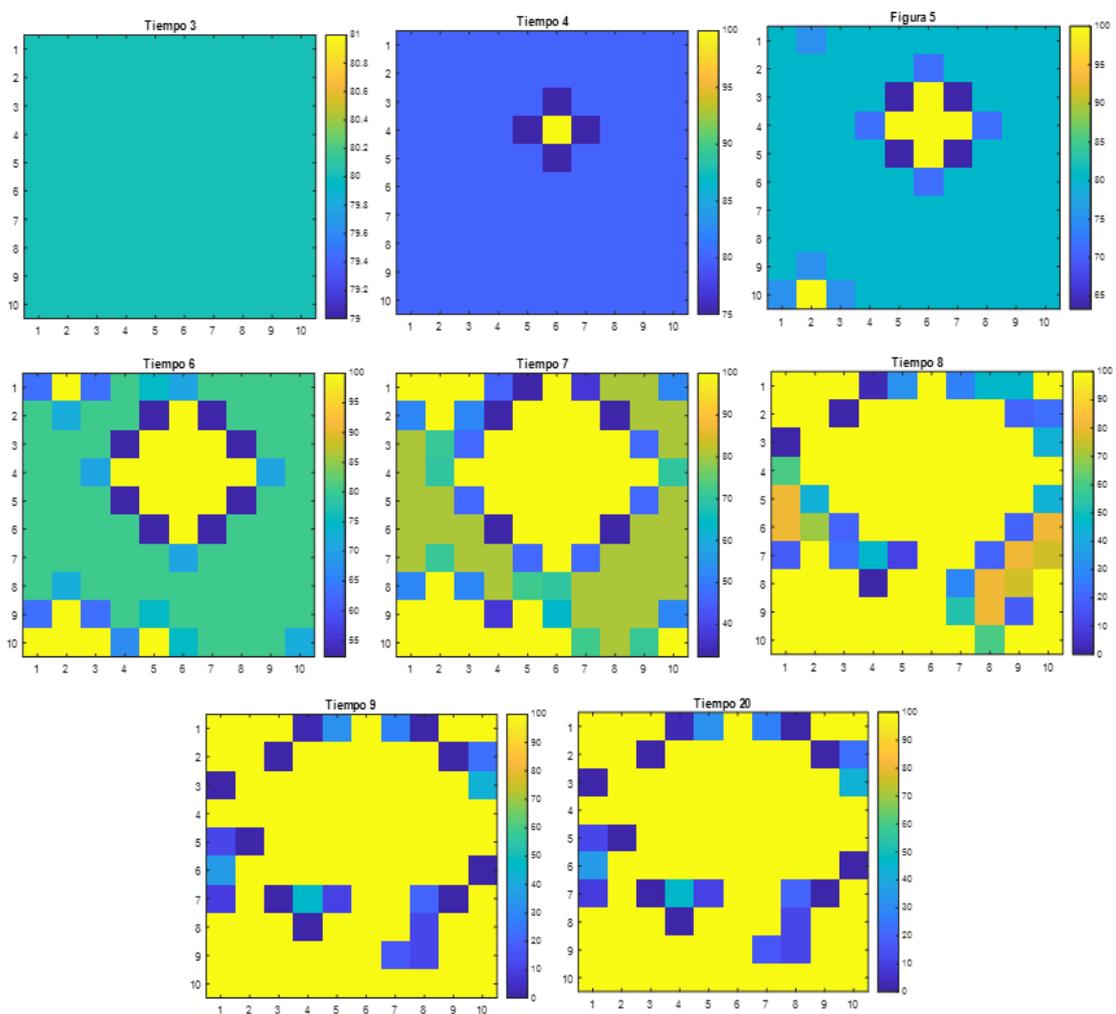


Figura 8. Muestra de la progresión coherente de composición. Mismas condiciones que figura 7.

Para asegurar la coherencia hay que comprobar que la cantidad total del soluto se mantiene a lo largo del tiempo para todo el sistema, como se puede ver en la figura 9.

Puede ocurrir que tenga pequeñas variaciones debido a que en el proceso de reparto del soluto, el programa tiene un límite de resolución para los datos numéricos que se generan y se produce redondeo, como se puede ver en la figura 10.

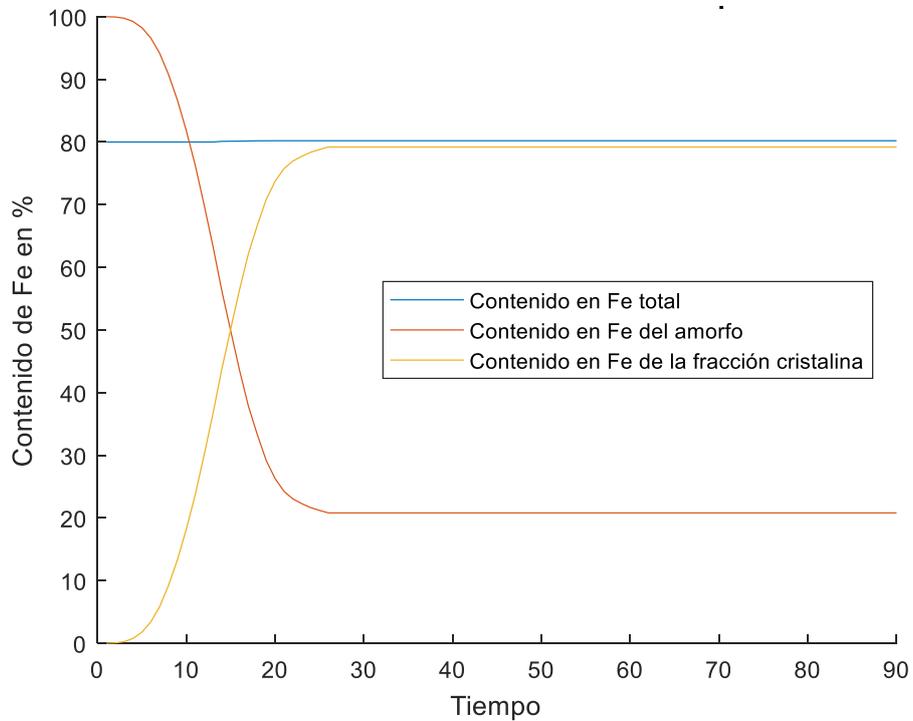


Figura 9. Composición total, media del amorfo y media cristalina

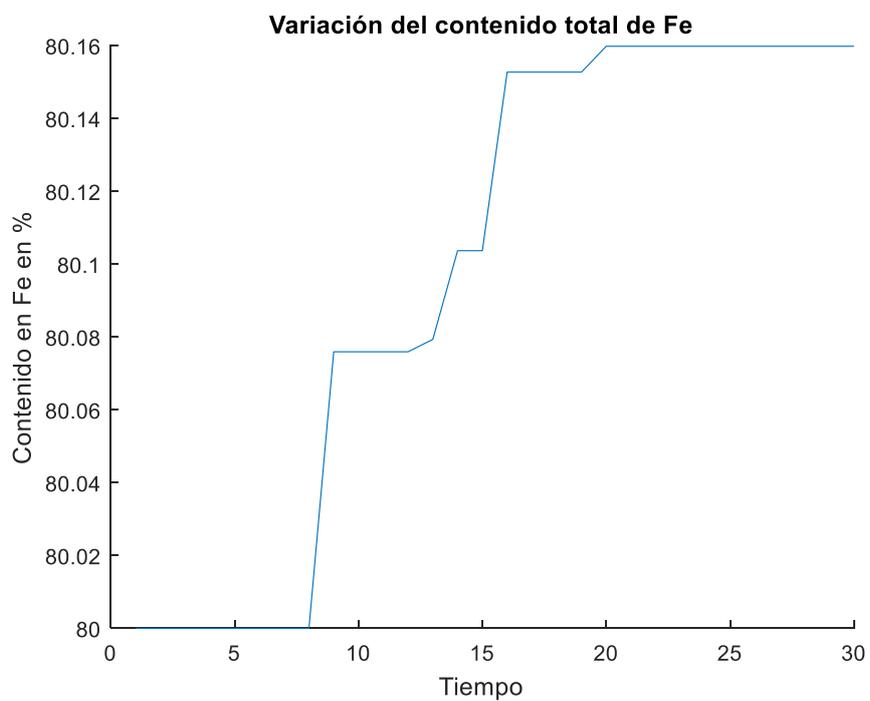


Figura 10. Contenido total de Fe en %. Efecto del redondeo

En cualquier caso estas variaciones son de menos del 1% y no son debidas a errores conceptuales, por lo que se puede suponer que efectivamente la cantidad total de soluto no cambia.

Además, otra alerta de error es que la fracción cristalizada no puede ser nunca mayor que la cantidad de hierro que tenemos inicialmente en nuestro sistema en tanto por ciento. En realidad existen ciertos elementos que pueden comportarse como un porcentaje de soluto equivalente y pueden favorecer la cristalización, caso del Cu, Co o el Al en α -Fe, pero este análisis es más complejo del que nos hemos planteado inicialmente en este estudio.

Cada uno de los cristales tiene asignado un orden, un número que identifica a que grano pertenece la celda transformada. A través de esto se puede asignar fácilmente un radio equivalente que dé información sobre el tamaño de grano de cada uno de estos cristales, si aumenta o se queda estable. En la imagen derecha de la figura 11 se ve como varía la cantidad de celdas de cada uno de estos cristales, siendo una alerta de error si disminuye.

Un cristal nunca puede cambiar de orden y con ello tenemos otra alerta de error pues se puede hacer un seguimiento acerca de cómo va creciendo cada uno de los cristales con el tiempo, como se puede ver en la izquierda de la figura 11.

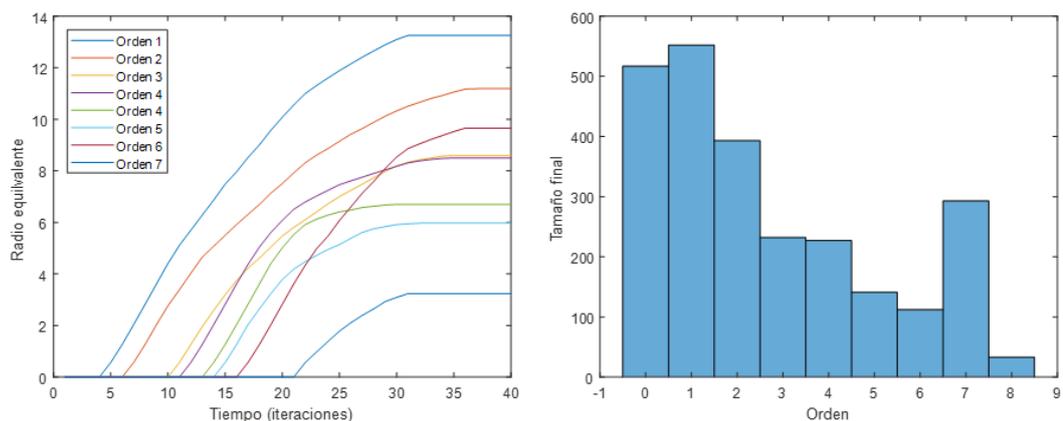
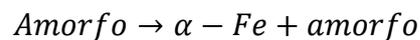


Figura 11. *Tamaño de cada una de los cristales, izquierda, radio equivalente en función del tiempo, derecha, tamaño en celdas para el tiempo final. Tam=50, C=80 y P=0,5.*

4. Resultados y discusión

Vamos a analizar los distintos casos y resultados del programa. Simularemos transformaciones en las que partimos de un amorfo con cierta concentración de hierro y en el que se forman cristales de hierro puro a costa de disminuir la concentración de hierro de la fase amorfa. Esto es típico del proceso de nanocrystalización de NANOPERM (McHenry, 1999), que presenta interesantes aplicaciones magnéticas. Una transformación posible, por ejemplo para la aleación Fe-Nb-B será;



En los tres primeros apartados serán modelos descriptivos de la microestructura obtenido dependiendo de los parámetros impuestos y en los dos últimos serán resultados cuantitativos.

4.1 Cristalización según los tipos nucleación

Se pueden tener distintos tipos de nucleación, tanto una nucleación homogénea, donde la probabilidad de crecimiento del cristal se da en todos los puntos del sistema por igual, como una nucleación heterogénea, donde tenemos un agente nucleante que contribuye a disminuir la energía libre de Gibbs en ese punto y facilita que se dé la nucleación.

Si consideramos que la nucleación es un fenómeno que se da con una baja probabilidad tenemos que, evidentemente, el resultado final es la aparición de pocos cristales muy grandes que ocupan todo el espacio, como se ve en la figura 12. La nucleación no está relacionada con el tamaño del sistema y puede darse que el núcleo aparezca pegado a otro cristal en su inicio.

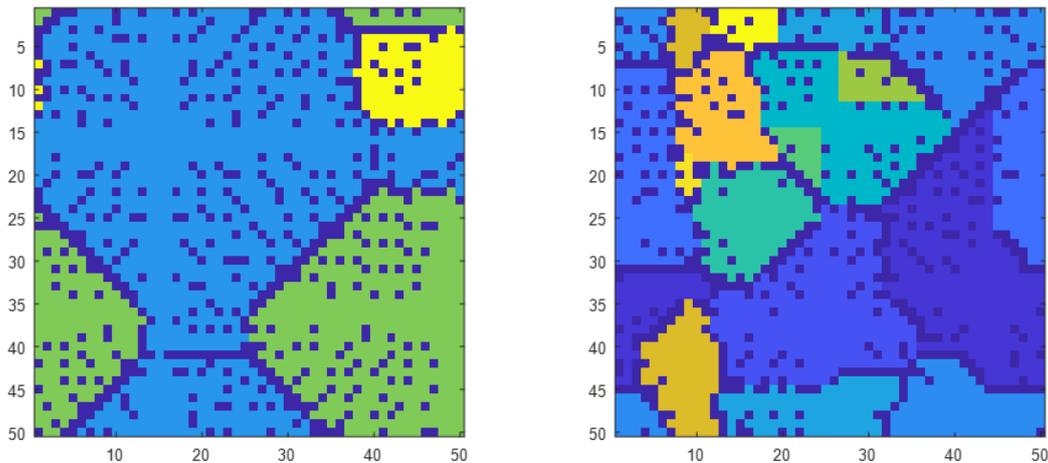


Figura 12. Cristales para una probabilidad de aparición del $1/10$ (izquierda) y $9/10$ (derecha). $T_{am}=50$ y $C=80$.

Si lo que hacemos es variar el contenido en hierro total la nucleación se puede ver ligeramente limitada si se da en las fronteras con otros cristales pero no está afectada directamente.

Aunque hemos considerado que la nucleación en esta simulación es probabilista, en realidad se puede realizar como una probabilidad condicionada. Como dijimos en la sección 2.3 la nucleación, a través del tamaño crítico, es un parámetro que depende del subenfriamiento. Simplemente haciendo que la nucleación se dé con una probabilidad que varíe con cada iteración, aumentando o disminuyendo se puede simular este efecto al menos cualitativamente.

Hasta ahora hemos visto casos de nucleación homogénea, donde no hay lugares preferentes de cristalización. Para una nucleación heterogénea sí existen dichos puntos. Un lugar preferente suele ser la zona de contacto entre el sistema y su contenedor, análogamente a cuando se enfría un líquido y el recipiente actúa de nucleante.

Si la nucleación es heterogénea la estructura es más determinista. Se puede simular con una línea ya cristalizada como en la figura 13 o hacer que la probabilidad de nucleación en una cierta zona sea mayor, simulando las condiciones de enfriamiento en un molde.

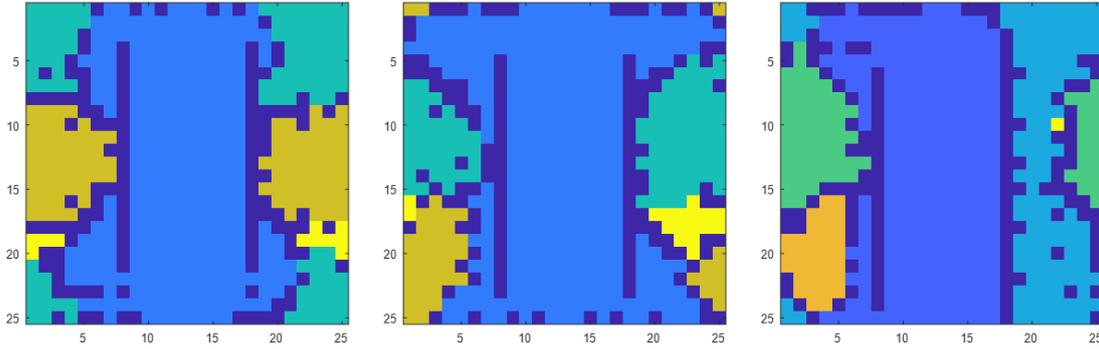


Figura 13. Tres distintas estructuras formadas para una misma franja vertical en $x=13$, previamente cristalizada que actúa de agente nucleante. Se puede dar nucleación aleatoria. $Tam=25$ y $C=80$.

4.2 Cristalización según el tipo de crecimiento

Se pueden tener distintos tipos de crecimiento, tanto un crecimiento libre, donde los cristales crecen de manera continua, como un crecimiento limitado.

Si hacemos el cálculo del radio equivalente para un crecimiento no limitado podemos ver que el crecimiento de los cristales tiene tres etapas, que se pueden apreciar en la figura 14. Una primera, donde el cristal aumenta progresivamente en cuanto aparece con una progresión lineal, propia del crecimiento dominado por la interfase. En la segunda etapa vemos que el radio empieza a sufrir una curvatura, indicando que el crecimiento está siendo limitado por un criterio geométrico al no poder seguir creciendo por estar rodeado de otros cristales. Finalmente hay una tercera etapa donde el cristal deja de crecer por imposibilidad de conseguir la cantidad de elemento necesario para cristalizar y el radio equivalente se mantiene estable. Aunque no tiene por qué darse siempre, aquellos cristales con un orden menor son aquellos que en general alcanzan un tamaño más grande al ser originados en un tiempo anterior y estadísticamente encontrar menos obstáculos en su crecimiento.

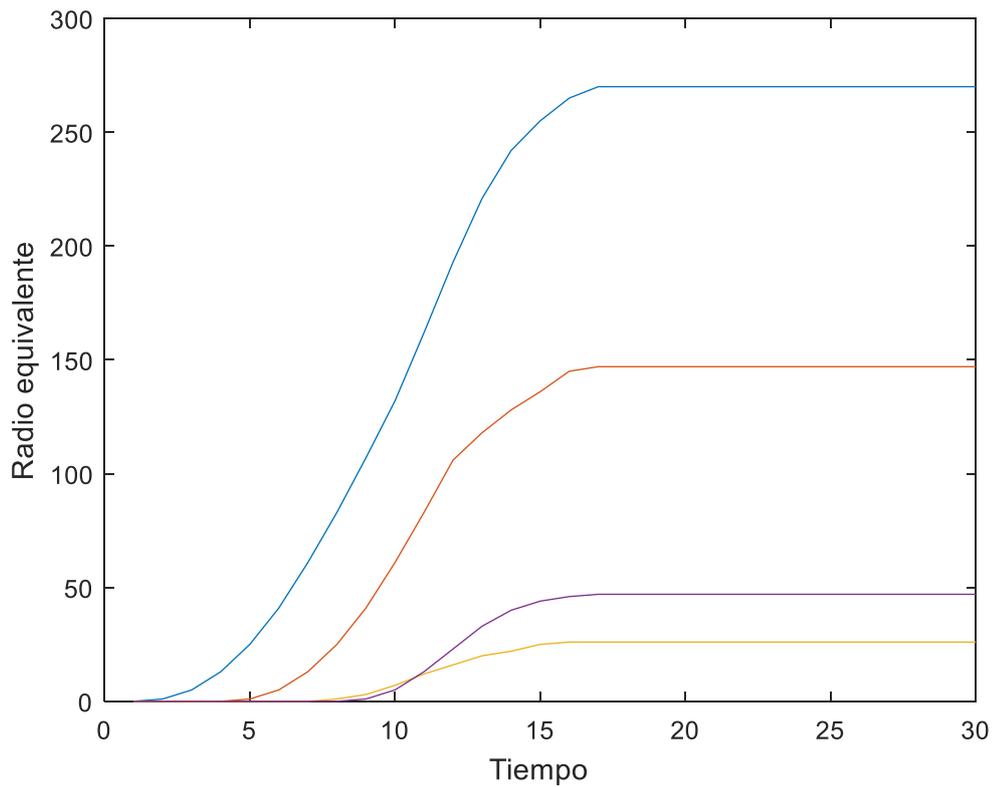


Figura 14. Variación del radio equivalente de cristales de distinto orden en función del tiempo. Las unidades son arbitrarias. La magnitud depende de las condiciones, es este caso $T_{am}=25$, $C=80$ y $P=0,25$.

Se puede dar el caso de que el crecimiento esté limitado por distintos factores. Si en nuestro sistema provocamos que el cristal no pueda crecer por encima de un cierto tamaño, la distribución de tamaños es más homogénea. Para ello lo que se hace es impedir el crecimiento si tienen un radio equivalente por encima de un radio crítico. También se puede ver limitada debido a la insuficiente cantidad de Fe que pueda extraer del medio. Esto ocurre para concentraciones de Fe inferiores al 40%, donde el crecimiento es muy irregular.

Resulta interesante limitar el crecimiento porque da lugar a una distribución de tamaño de grano más homogénea, con el que se controlan mejor las propiedades. La relación tamaño orden también se puede ver con un histograma, como en la figura 15.

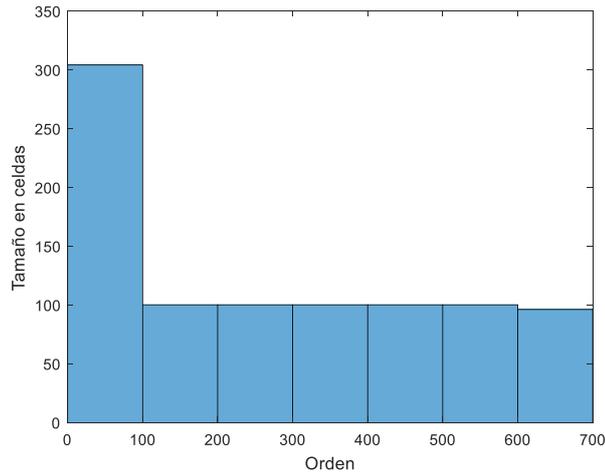


Figura 15. Histograma para tamaño final de cristales, según el orden cuando no se permite crecimiento. $Tam=30$, $C=90$ y $P=1$. Se alcanzan órdenes muy altos porque no hay crecimiento.

A más aumentemos el tamaño de nuestro sistema y la probabilidad de nucleación la forma final de los cristales será menos romboide. Lo que determina el tamaño final de los cristales es fundamentalmente: la probabilidad de nucleación, el tamaño total de nuestro sistema y las limitaciones que pudieran existir al crecimiento, tanto geométricas como las de composición e impuestas de nuestro sistema.

Se puede hacer que los cristales no puedan crecer por encima de un determinado radio crítico. Esto hace que la fracción cristalina llegue a su valor máximo para iteraciones muy altas, pues es puramente probabilístico que la nucleación se dé en las zonas adecuadas, si además la nucleación está limitada, se tienen que seleccionar unos valores adecuados de nucleación inicial para que se dé en un tiempo probable

4.3 Análisis de la variación de zonas muertas

Denominamos zonas muertas a aquellas que no pueden apropiarse de aquel elemento que les falta para cristalizar en cantidad suficiente.

Las zonas muertas dependen fundamentalmente de la composición media de nuestro cristal y de la cantidad de elementos que hicieran falta para cristalizar.

La fracción del total de zonas que finalmente se quedarán sin cristalizar con respecto al tamaño total del sistema será siempre mayor que la fracción de átomos insolubles en la fase cristalina. Las zonas muertas aumentan conforme disminuye el contenido en Fe. La fracción cristalizada difícilmente llega a 1 y las zonas muertas normalmente se quedan dispersas y atrapadas entre los límites de grano o atrapadas dentro del cristal o interconectadas entre ellas, tal y como se ve en la figura 16.

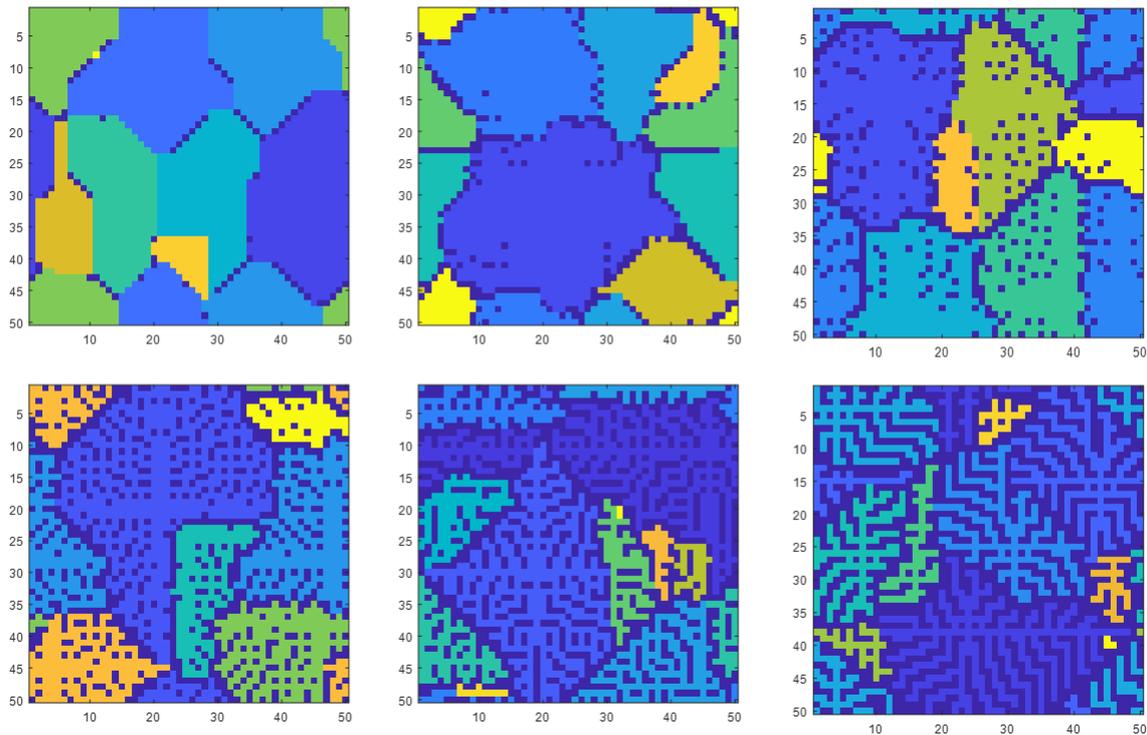


Figura 16. *Distintas distribuciones de zonas muertas para composición de 99, 90, 80, 70, 60 y 50% del elemento. Tam=50 y P=0,5.*

Para bajas cantidades de hierro se puede formar la estructura que aparece en la figura 17 que puede recordar al crecimiento dendrítico. Sin embargo el modelado exacto del crecimiento dendrítico es complicado y difícilmente se puede hacer solo a través de un autómata celular, dado que este tipo de crecimiento se da debido a que hay direcciones energéticamente preferentes de cristalizado y teniendo en cuenta el sobre enfriamiento local. Sí que se ha hecho mediante una combinación de técnicas de elementos finitos y autómatas celulares, (Gandin, 1994).

Existen también elementos que dificultan la cristalización y elementos que la propician, por lo que en función de estos elementos las zonas muertas pueden variar.

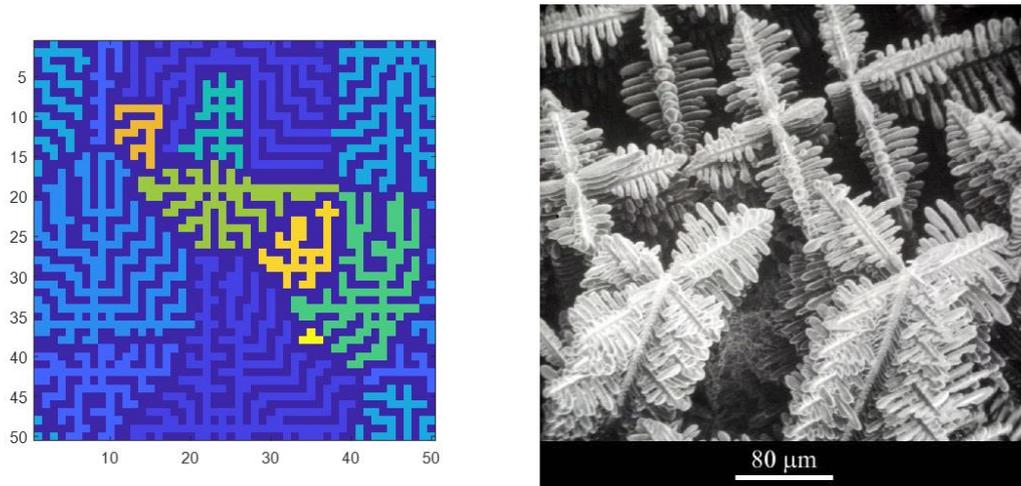


Figura 17. Similitud con un patrón dendrítico, imagen obtenida por SEM. (Department of Materials Science and Metallurgy, 2018)

4.4 Ley de Avrami

Para el cálculo del índice de Avrami se precisa medir t_0 , que es el valor para el cual se da la primera nucleación, y la fracción cristalina final para normalizar X de tal manera que valga 1 al final del proceso

Primero vamos a hacer un análisis para ver cuál es la relación más óptima entre el tamaño del sistema y el índice de Avrami. El cálculo de índice de Avrami se realiza a través de despejar la expresión 7.

$$\begin{aligned} \exp\{-[K(T)(t - t_0)]^n\} &= 1 - X \\ [K(T)(t - t_0)]^n &= -\text{Ln}(1 - X) \\ \text{Ln}(-\text{Ln}(1 - X)) &= n\text{Ln}(t - t_0) - nK(t) \end{aligned} \quad (11)$$

Si representamos los valores de la fracción cristalina y el tiempo vemos que la progresión típica es la de la figura 18.

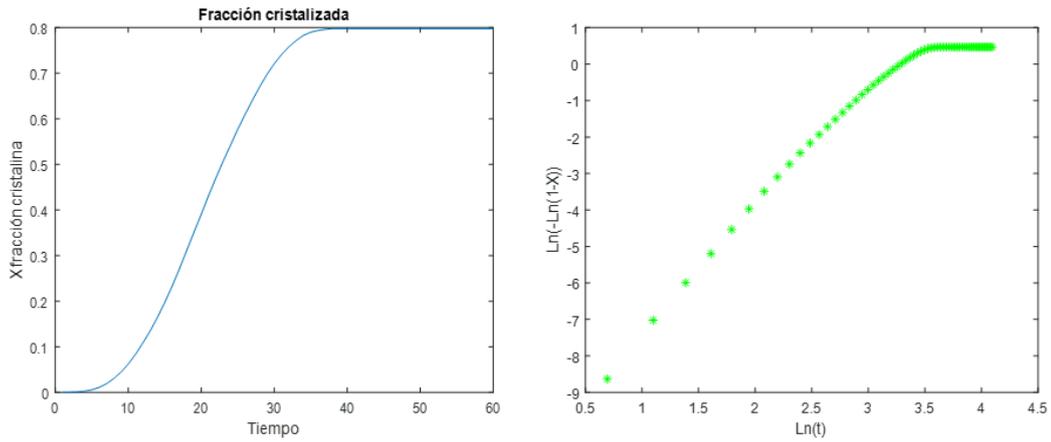


Figura 18. Aumento de la fracción cristalina (izq) y representación de Avrami (dcha).
Tam=50, C=80 y P=0,5.

Hay ocasiones en los que esta progresión sale distorsionada, pues puede pasar que por probabilidad nucleen varios cristales muy juntos y se limite mucho el cristalizado entre ellos, particularmente si nuestro sistema es de tamaño pequeño.

Si aumentamos el tamaño del sistema, tarda más en conseguir llegar a una fracción cristalina de saturación y obtenemos más puntos, pero también aumentamos el tiempo de computación como aparece en la figura 19.

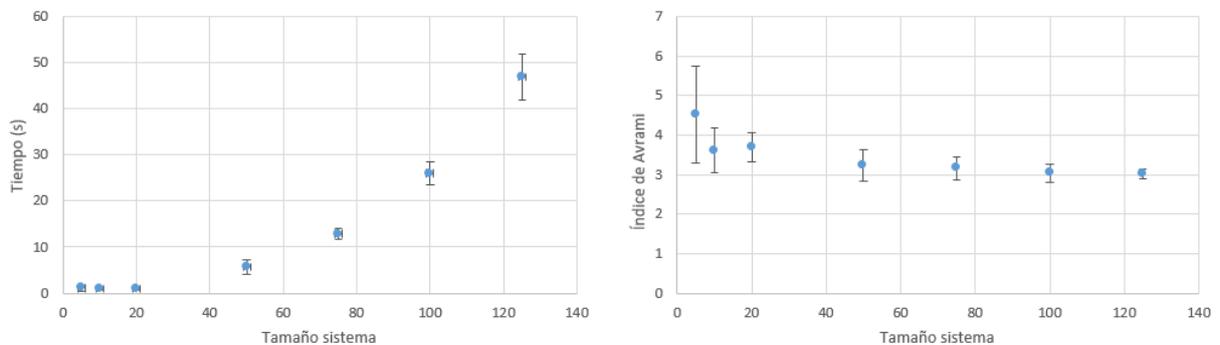


Figura 19. Tiempo de computación e índice de Avrami en función del tamaño del sistema, expresado en función de *Tam*.

El valor teórico del índice de Avrami para este caso, con nucleación constante y crecimiento por interfaz y puesto que el sistema está en dos dimensiones, es 3. Mientras que el tiempo de computación aumenta de modo casi exponencial, no es hasta valores altos del tamaño que conseguimos un valor aceptable con una buena dispersión de datos del índice de Avrami. A pesar de que un tiempo de computación en torno a un minuto no es excesivamente largo comparado con otros tipos de cómputos, el tamaño que

escogeremos como óptimo es $L=50$ y $L=40$ para el crecimiento limitado, donde no hay tantas fluctuaciones en n .

Una vez fijado el tamaño del sistema vamos a hacer el cálculo de índice de Avrami para distintos casos extremos.

- i. Crecimiento libre. Contenido en Fe del 90 %. Probabilidad de nucleación de 0,5.
- ii. Crecimiento libre. Contenido en Fe del 90 %. Sin nucleación.
- iii. Crecimiento libre. Contenido en Fe del 50 %. Probabilidad de nucleación de 0,5.
- iv. Crecimiento libre. Contenido en Fe del 50 %. Sin nucleación
- v. Crecimiento limitado a 7 pasos. Contenido en Fe del 90 %. Probabilidad de nucleación de 0,5.
- vi. Crecimiento limitado a 7 pasos. Contenido en Fe del 90 %. Sin nucleación.
- vii. Crecimiento limitado a 7 pasos. Contenido en Fe del 50 %. Probabilidad de nucleación de 0,5.
- viii. Crecimiento limitado a 7 pasos. Contenido en Fe del 50 %. Sin nucleación.
- ix. Sin crecimiento. Contenido en Fe del 90%. Probabilidad de nucleación de 1.
- x. Sin crecimiento. Contenido en Fe del 90 %. Probabilidad variable.
- xi. Sin crecimiento. Contenido en Fe del 50 %. Probabilidad de nucleación de 1.
- xii. Sin crecimiento. Contenido en Fe del 50 %. Probabilidad variable.

Caso crecimiento libre	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>
Índice de Avrami	3,3±0,3	2,41±0,02	2,8±0,4	1,90±0,05
Caso crecimiento limitado	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>
Índice de Avrami	1,68±0,13	2,76±0,05	1,90±0,24	2,126±0,024
Caso sin crecimiento	<i>IX</i>	<i>X</i>	<i>XI</i>	<i>XII</i>
Índice de Avrami	0,932±0,015	0,52±0,02	0,84±0,03	0,65±0,03

Tabla 2. Índice de Avrami para los distintos casos.

En los casos en los que no hay nucleación hemos determinado unas condiciones iniciales como se muestran en la figura 20.

El espaciado en el crecimiento limitado se hace en función del número de pasos de crecimiento que se permiten a los cristales, limitándolo al equivalente a 7 pasos de iteración para los casos v-viii y a no crecer para ix-xii.

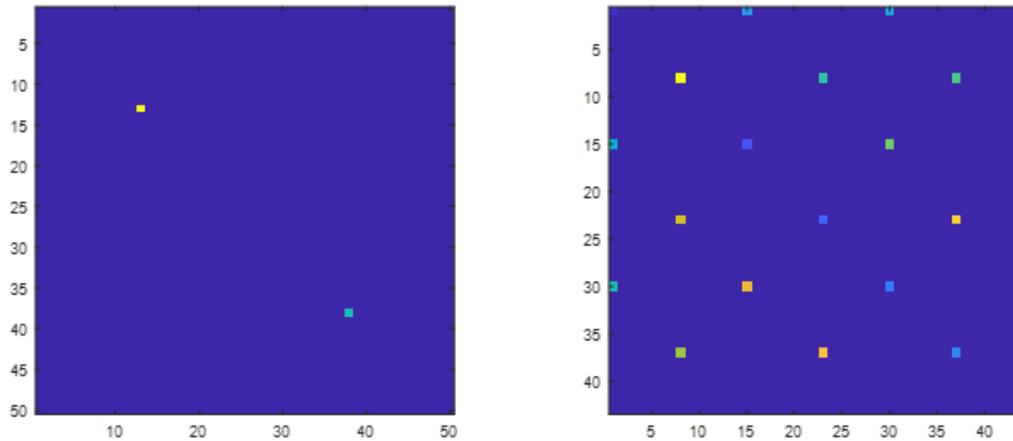


Figura 20. *Izquierda crecimiento libre. Derecha crecimiento limitado.*

Lo primero que podemos comprobar, es que si no hay nucleación aleatoria, el tiempo hasta que la fracción cristalina es máxima está solo determinado por el tamaño del sistema y la composición faltante.

Las figuras representativas para cada caso se pueden ver en la figura 21.

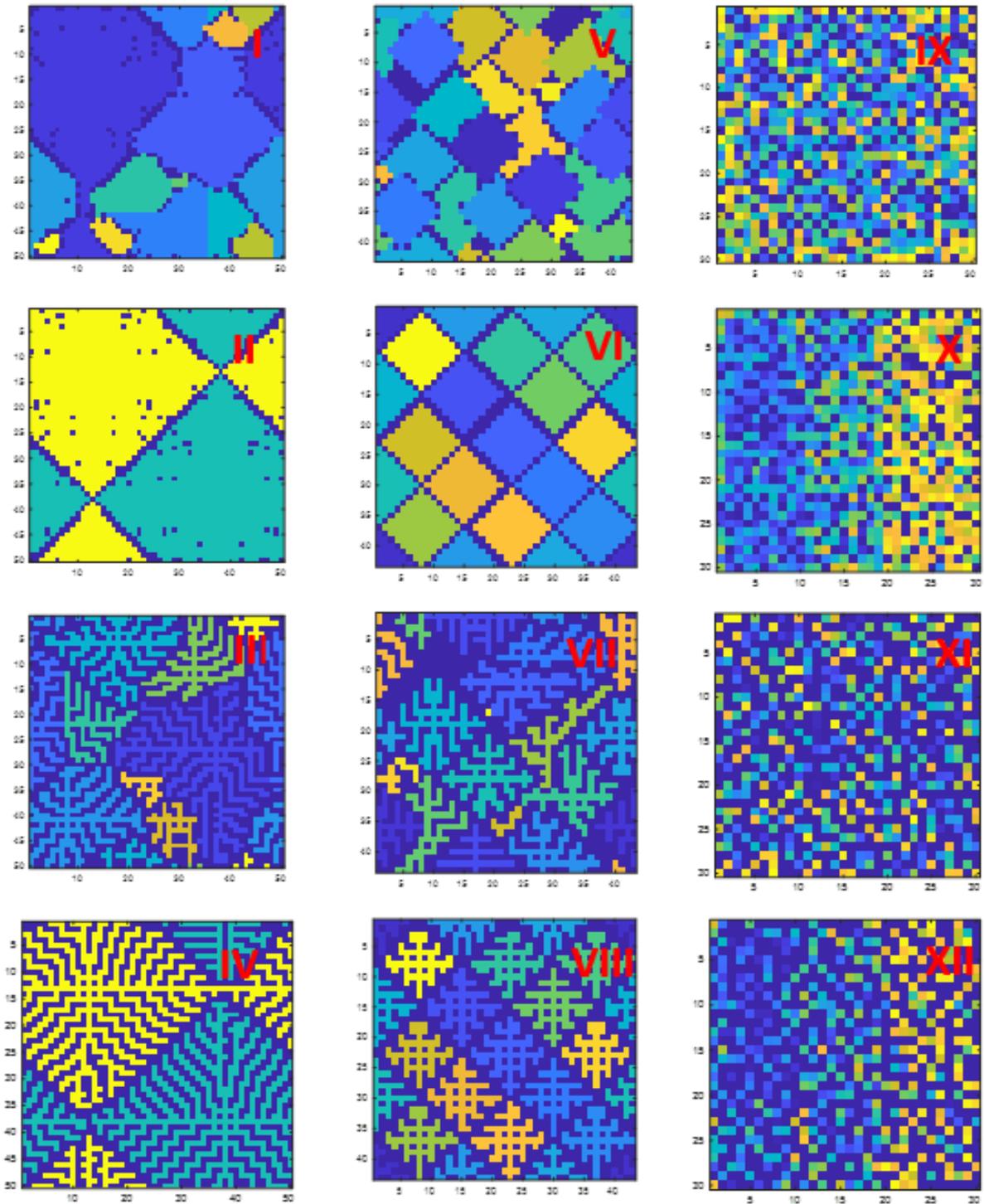


Figura 21. *Distintas condiciones de crecimiento y cristalizado*

- Los casos de crecimiento limitado parece que no pueden ser descritos por la ley de Avrami, pues no siguen la progresión adecuada para ello. Tal y como se puede ver en la figura 22.

El tamaño que hemos impuesto en el caso de crecimiento limitado, que es el equivalente a 7 iteraciones en crecimiento libre, tiene que ser el resultado de un compromiso entre que efectivamente sea una limitación al crecimiento para un tamaño de malla dado y que no ocupe un tiempo exagerado en la medida, así como que la saturación se alcance a un valor que permita el cálculo del índice de Avrami local.

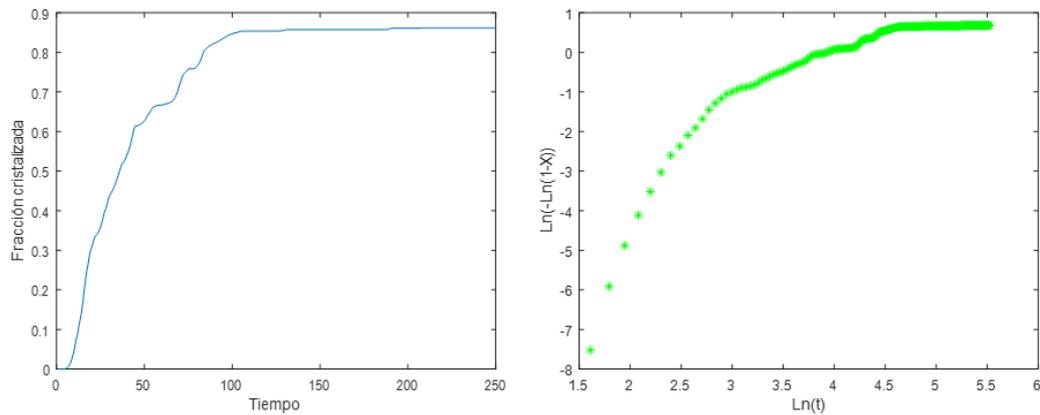


Figura 22. Aumento de la fracción cristalizada irregular al existir crecimiento limitado y nucleación aleatoria.

No existe un valor teórico del índice de Avrami para esta condición, pero vemos que el valor del índice local es inferior a $n=3$ y solo se aproxima en el caso *vi*, precisamente por que los cristales han sido previamente nucleados en los lugares convenientes. Puesto que la forma no se ajusta, no parece que el cálculo del índice de Avrami sea adecuado.

- Para el caso de crecimiento muy limitado y con probabilidad de nucleación de 1 se comprueba que tenemos valores próximos aunque inferiores a 1, como se espera del resultado teórico.
- En los casos de nucleación limitada el valor teórico del índice es 2, donde teniendo una composición baja en Fe sale muy similar. Si tenemos menos puntos que actúan como agente nucleante, tenemos un mejor resultado del índice de Avrami. Esto es debido a que el cálculo de índice de Avrami se hace en base al momento inicial y este está desplazado artificialmente. Si en lugar de las condiciones iniciales

utilizadas usamos tan solo un punto de nucleación el resultado del índice de Avrami es $2,24 \pm 0,01$ para composición al 90 % y conserva el mismo valor para la composición al 50%. También varía si es una nucleación en puntos alejados entre sí o más próximos.

- Aparentemente, que el contenido en Fe sea menor disminuye el valor del índice de Avrami y lo aproxima a los casos teóricos. Si realizamos un barrido de composición y determinamos el índice de Avrami para estos casos salen los resultados de la tabla 3, representados en la figura 23. La causa de que los valores del índice de Avrami para altas composiciones de Fe se desvíen es debido a que la discretización se hace demasiado evidente. Los cristales crecen fácilmente y ejercen demasiado *impingement* o restricciones uno sobre otro.

Caso	45	50	60	70	80	90	100
Índice de Avrami	$2,5 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,4$	$3,13 \pm 0,24$	$3,6 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,6$

Tabla 3. Índice de Avrami en función de la composición.

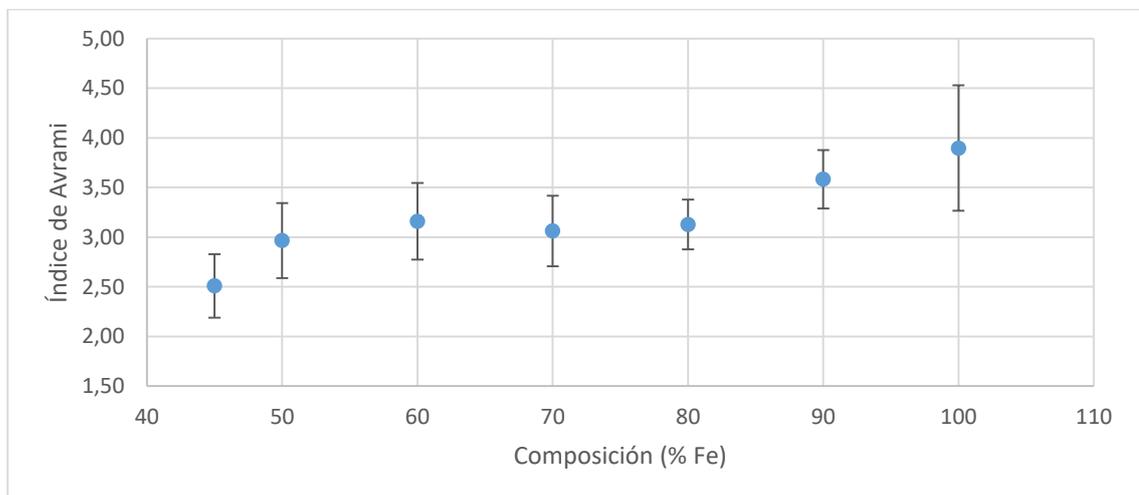


Figura 23. Índice de Avrami en función de la composición. Crecimiento libre, 50% nucleación

Los mejores resultados y con menor desviación ocurren para composiciones entre 50 y 80

- Si comprobamos el caso de nucleación acelerado o nucleación decreciente, que podría ser un modo de simular a través de la probabilidad condicionada la relación con el subenfriamiento. Obtenemos los valores de la tabla 4, que coinciden con el

teórico. También representamos el aumento de la fracción cristalizada en la figura 24.

Caso	Nucleación acelerada	Nucleación desacelerada
Índice de Avrami	$3,8 \pm 0,5$	$2,71 \pm 0,11$

Tabla 4. Índice de Avrami según el tipo de nucleación.

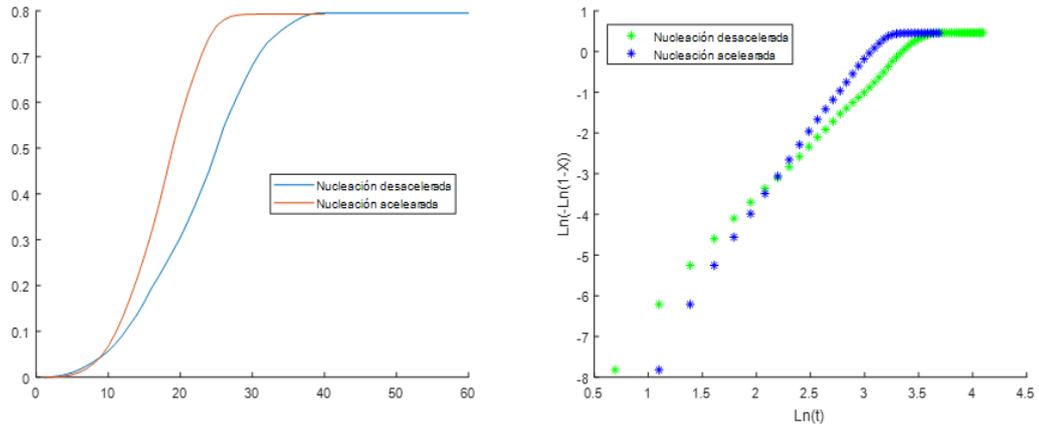


Figura 24. Crecimiento para nucleación acelerada y desacelerada

Si comprobamos el valor para distintas probabilidades de nucleación distintas de cero, que anteriormente eran un caso límite tenemos los resultados de la tabla 5, representados en la figura 25. Los valores salen mejor para valores altos de probabilidad de nucleación.

Caso		$1/10$	$2/10$	$3/10$	$4/10$	$5/10$
Índice de Avrami		4,1 $\pm 0,7$	3,3 $\pm 0,5$	3,2 $\pm 0,4$	3,01 $\pm 0,23$	3,16 $\pm 0,21$
Caso		$6/10$	$7/10$	$8/10$	$9/10$	1
Índice de Avrami		3,09 $\pm 0,22$	3,20 $\pm 0,2$	3,17 $\pm 0,14$	3,14 $\pm 0,13$	3,14 $\pm 0,08$

Tabla 5. Índice de Avrami en función de la probabilidad de nucleación.

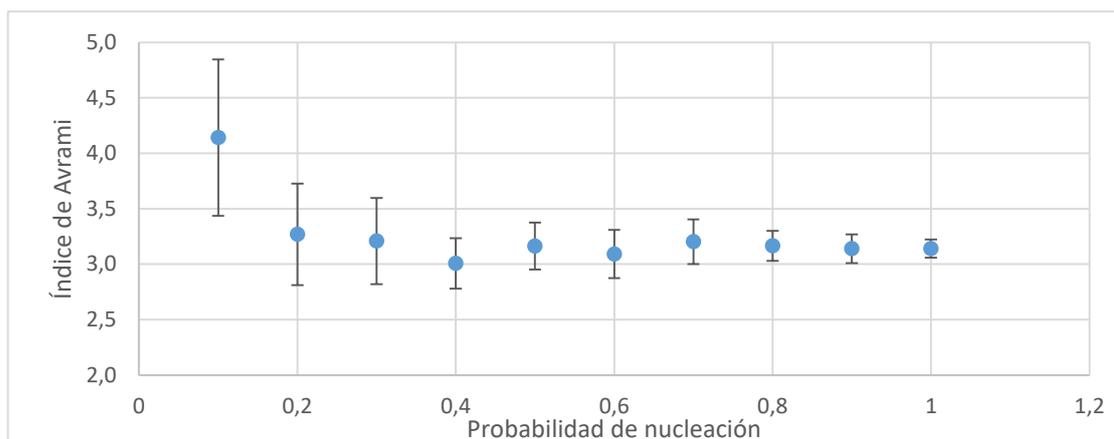


Figura 25. Índice de Avrami en función de la probabilidad de nucleación. Crecimiento libre, composición al 80%

4.5 Propiedades relacionadas a la microestructura

Se puede hacer un cálculo simple para hallar distintas simulaciones de las propiedades mecánicas comentadas en el apartado 2.4.

En primer lugar, en el caso aquí mostrado vemos que el valor de la dureza de la fase amorfa metálica es mayor que el de la fase cristalina. Por lo tanto, conforme aumenta la fracción cristalina, el valor de la dureza, expresada en Vickers disminuye, tal y como se aprecia en la figura 26. Esto ocurre para esta aleación en concreto, y puede darse el fenómeno contrario, que fracción amorfa disminuya la dureza del sistema. Por tanto, si el parámetro que quisiéramos mejorar fuera la dureza, es necesario que cristalice la menor cantidad de fase posible. Esto se puede conseguir añadiendo aleantes que dificulten la cristalización.

Los datos escogidos para la representación de la figura 26 son 940 MPa para la dureza de la fase amorfa (obtenidos de <http://www.goodfellow.com/sp/>) y de 608 MPa para la fase cristalina (dato obtenido de https://pt.kle.cz/es_ES/index.html).

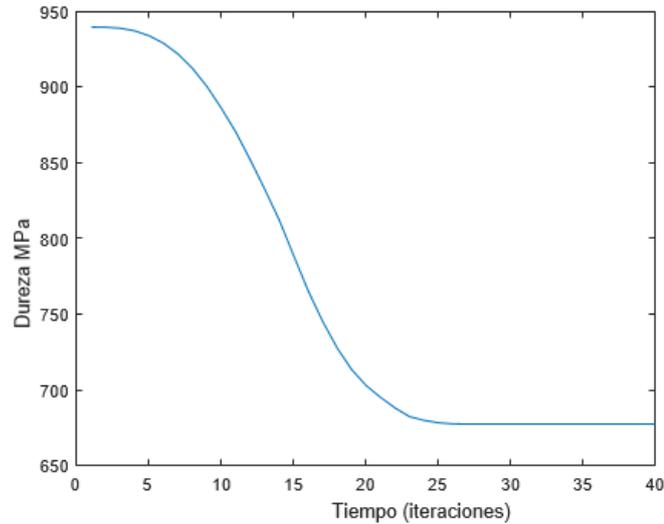


Figura 26. *Disminución de la dureza respecto al tiempo debido a la cristalización*

El valor de la resistencia mecánica varía con el tamaño medio de los granos. Esto es debido a que las fronteras de grano impiden el movimiento de las dislocaciones, pues debido a las diferentes orientaciones de la estructura cristalina, hace falta más energía para que la dislocación se propague. Esto puede ocurrir hasta un valor máximo, pues para un tamaño de grano de $1\mu\text{m}$ se tiene el mismo orden de magnitud que una dislocación. El caso más conveniente por tanto, con el fin de aumentar la resistencia, es tener muchos cristales de pequeño tamaño y a ser posible, homogéneos. Para ello lo que se hace es o bien limitar el crecimiento de los nanocristales o bien provocar que nucleen el mayor número de cristales posibles.

En la figura 27 se representa como varía el límite elástico conforme ocurre cada iteración, pues el tamaño de grano medio aumenta. Se ha usado un valor de $k=0,74 \text{ MPa m}^{1/2}$ y $\sigma_0=\text{MPa}$ (F.Smith, 2006) en la expresión 10, que es la ecuación de Hall-Petch,

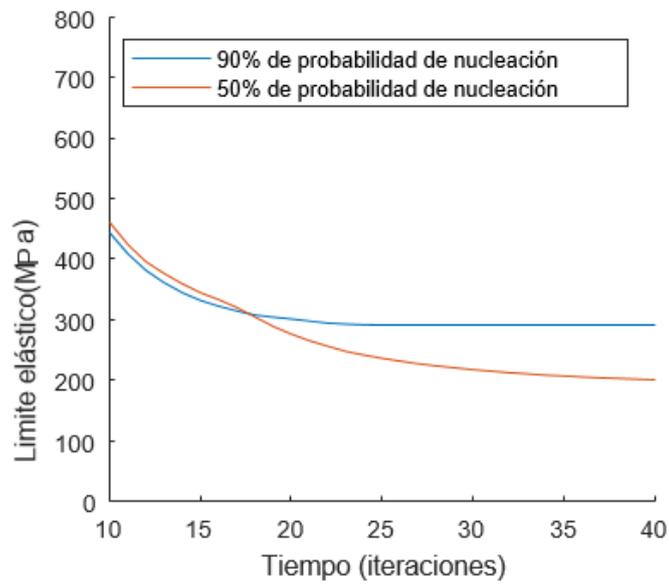


Figura 27. Disminución del límite elástico con cada iteración.

Para el caso de la imanación hemos asignado un valor de imanación en direcciones aleatorias para cada uno de distintos órdenes de nucleación existentes. El resultado es que si tenemos más cristales el efecto de los distintos dominios magnéticos se anula. A partir de un monocristal se podrían construir sistema que fuesen imanes perfectos y hacer cálculos relacionados con la coercitividad. En la figura 28 se puede ver dos sistemas donde cada grano es monodominio.

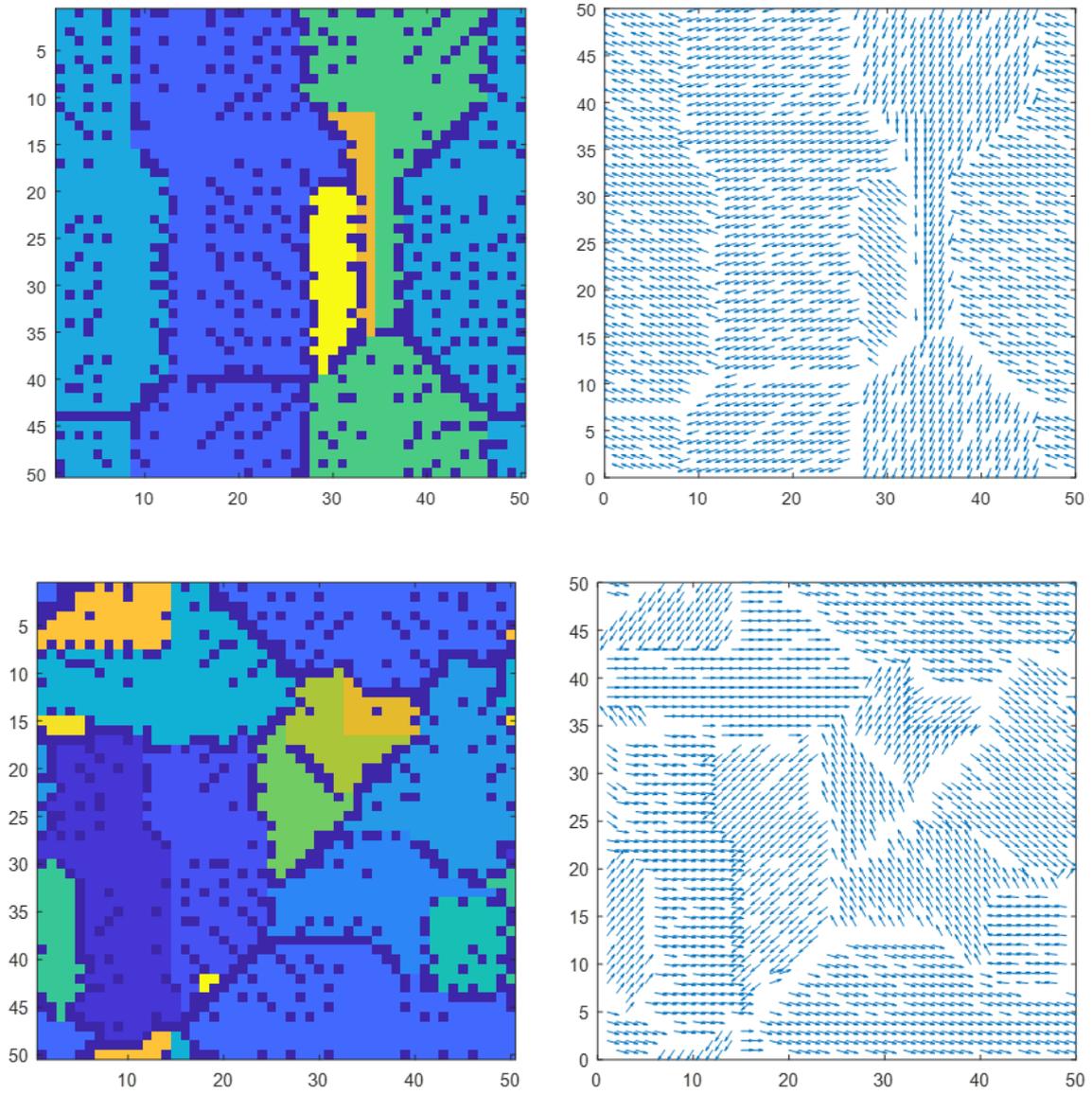


Figura 28. Representación de los dominios magnéticos para distintos valores de nucleación. $T_{am}=50$, $C=80$ y $P=0,25$ (arriba) y $P=0,75$ (abajo).

5. Conclusiones

En el presente trabajo se ha realizado un autómata celular en dos dimensiones y con vecinos de von Neumann para describir los procesos de nucleación y recristalización para el caso de fases amorfas y con una cantidad variable de hierro a fases cristalinas puras en Fe.

Entre las distintas simulaciones planteadas, se ha varido tanto la probabilidad de nucleación, como el tipo de nucleación que se da, homogénea o heterogénea y con la probabilidad variable en la región estudiada.

Se ha visto también el efecto sobre la cinética de crecimiento para distintas composiciones y limitando el crecimiento o el tamaño final del cristal.

También se ha realizado el cálculo del índice de Avrami para cada simulación, comparándolos con los valores propuestos por la teoría JMAK, consiguiendo buenos resultados.

El modelo clásico JMAK describe bien las transformaciones estudiadas, encontrado desviaciones en los siguientes casos:

- Tamaño del sistema pequeño pues existen demasiadas restricciones a la nucleación y el crecimiento.
- Crecimiento limitado a un número dado de pasos.
- Probabilidad de nucleación variable según región.
- Muy altas concentraciones de Fe. Al hacer muy alto el proceso de transformación es más exigente con el tamaño de la región.

También se ha hecho una simple relación de cómo se determinarían distintas propiedades relacionadas con la microestructura, lo cual puede ser tomado en consideración para futuros trabajos en esta línea.

6. Bibliografía y referencias

- Austin, J. (1938). Metals Technology. *Technology, Rickett R.L. Metals*, 964.
- Avrami, M. (1939). "Kinetics of Phase Change. I. General Theory". *Journal of Chemical Physics*, 7 (12): 1103–1112.
- Blázquez, J. S. Conde, A. Conde, C. (2011). Cellular automata simulation on nanocrystallization processes: From instantaneous growth approximation to limited growth. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2833-2834.
- Blázquez, J, S. Conde, A. Conde, C. (2005). Non-Isothermal approach to isokinetic crystallization processes: application to the nanocrystallization of HITPERM alloys. *Acta Materialia*, 53 (8), 2305-2311.
- Burbelko, A. (2005). About Kolmogorov's statistical theory of phase transformation. *Materials Science and Engineering A*, 413–414, 429–434.
- Cortie, M. B. (1993). Simulation of metal solidification using a cellular automaton. *Metall. Trans.*, 1045.
- Department of Materials Science and Metallurgy. (Junio de 2018). Obtenido de Cambridge University: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/solidification_alloys/dendritic.php
- F. Smith, W. (2006). *Foundations of Materials Science and Engineering (4th ed.)*. McGraw-Hill.
- Gandin, C.-A. R. (1994). A coupled finite element-cellular automaton model for the prediction of dendritic grain structures in solidification processes. *Acta Metallurgica et Materialia*, Volume 42, Issue 7, Pages 2233-2246.
- Gardner, Martin (October 1970). "Mathematical Games – The fantastic combinations of John Conway's new solitaire game "life"". *Scientific American*. **223**: 120–123
- Hall, E. O. (1951). The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results. *Proc. Phys. Soc.*, 64(9), 747-755.
- Hesselbarth, H. W., & Steck, E. (1992). *Non-linear Phenomena in Material Science II*. Trans Tech Publication.
- Huicong, D, B. W. (2014). Relative importance of grain boundaries and size effects in thermal conductivity of nanocrystalline materials. *Scientific Reports (Nature)*, Nº 4. Pag 7037 .
- Johnson, W. M. (1939). *Trans. Metall. Soc. AIME* 135 , 416–442.
- Kim. (1999). *Nanostruc mater.* 11:241.
- Kissinger, H. A. (1957). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. . *Analytical Chemistry*, Vol 29 pp. 1702-1706, 0003-2700.
- Kolmogorov, A. (1937). A statistical theory for the recrystallisation of metals. *Akad. Nauk SSSR, Izv., Ser. Matem, 1,*, 355 .
- Langer, J. (1980). *Rev. Mod. Phys.* 52,1.

- McHenry. (1999). Amorphous and nanocrystalline materials for application as soft magnets. *Progress in Materials Science* 44, 291-433.
- Nagel, K. y. (1992). "A cellular automaton model for freeway traffic". *Journal de Physique I. 2* (12), 2221.
- Neumann, v. (1963b). *Probabilistic logics and the synthesis of reliable organisms from unreliable components*. Oxford/London/New York/Paris : Pergamon Press.
- Petch, N. J. (1953). The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst*, 174(1), 25-28.
- Potts. (1952). *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 48, 106.
- Porter, D., Easterling, K. and Sherif, M. (2009). *Phase transformations in metals and alloys*. 2nd ed. London: CRC Press, pp.185-192,208-214.
- Raabe. (1998). *Computational materials science*. Pittsburgh: WILEY-VCH.
- Raabe, D. (1998). *Computational materials science*. Pittsburgh,: WILEY-VCH.
- Sarkar, P. (2000). A brief history of cellular automata. *ACM Computing Surveys*, 32(1), pp.80-107.
- Simmons. (2018). *Statistical Methods for Materials Science: The Data Science of Microstructure Characterization*. CRC Press.
- Smith III, A. (1972). Real-time language recognition by one-dimensional cellular automata. *J. Comput. Syst., Sci.* 6, 233–253.
- Starik, M, J. (2001). On the meaning of the impingement parameter in kinetic equations for nucleation and growth reactions. *Journal of material science* 36. 4436-4441
- Stoner. (1948). A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Mathematical, Physical and Engineering Sciences.*, 240 (826): 599–642.
- von Neumann, J. (1963a). The general and logical theory of automata. En E. A. Taub, *J. von Neumann Collected Works*.
- Weiss, P. (1906). La variation du ferromagnetisme du temperature. *Comptes Rendus*,143, 1136-1149.
- Wolfram, S. (1983). Statistical mechanics of cellular automata. *Rev. Modern Phys.* 55, 601–644.