

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de los Materiales



TESIS DOCTORAL

Simulaciones de crecimiento y movilidad de fronteras de grano en el sistema Fe-Cr

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Isaac Toda Caraballo

Directores

Carlos Capdevila Montes
Carlos García de Andrés

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



SIMULACIONES DE CRECIMIENTO Y MOVILIDAD DE
FRONTERAS DE GRANO EN EL SISTEMA Fe-Cr

TESIS DOCTORAL

ISAAC TODA CARABALLO

Directores:

Dr. D. Carlos Capdevila Montes

Investigador Científico del C.S.I.C.

Dr. D. Carlos García de Andrés

Profesor de Investigación del C.S.I.C.



DEPARTAMENTO DE METALURGIA FÍSICA

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Madrid, Junio 2013

La presente memoria constituye la Tesis Doctoral de D. Isaac Toda Caraballo, presentada en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Este trabajo ha sido realizado en el Grupo de Investigación MATERIALIA del Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), bajo la dirección de los Doctores Carlos Capdevila Montes, Investigador Científico del CSIC y Carlos García de Andrés, Profesor de Investigación del CSIC.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo realizado en esta tesis doctoral, por muy interesante y atractivo que le haya parecido al doctorando, ha estado lleno de dificultades y retos que no se han podido salvar sin la ayuda de terceros. Por ello quiero dedicar este apartado a compartir el mérito del trabajo realizado con aquellas personas e instituciones que merecen un profundo agradecimiento.

Debo agradecer muy sinceramente la oportunidad brindada de realizar la tesis doctoral al grupo Materialia y al Departamento de Física Metalúrgica del CENIM, que me acogió como estudiante, y en especial a mis dos tutores de tesis, el Dr. Carlos Capdevila y el profesor Carlos García de Andrés. Su apoyo y confianza en mi trabajo junto con su capacidad para exigir y a su vez, reconocer el esfuerzo realizado, han influido sin duda en el resultado final de la tesis doctoral. Su guía no se ha reducido solamente a formar un científico, sino a tratar de crear un investigador con la capacidad de conducirse a sí mismo en el difícil camino de la ciencia.

No puedo olvidar en mis agradecimientos a Jesús Chao, miembro también del grupo Materialia que me ha acogido, cuya infinita paciencia me ha ilustrado en numerosos aspectos de la metalurgia. Las innumerables conversaciones que hemos mantenido no han hecho más que mejorar mi conocimiento científico, a la vez de impregnarme de una filosofía crítica y detallista. Esta tesis no hubiera sido lo que es sin su participación libre y altruista.

Para mis compañeros de grupo, investigadores, doctorandos, personal I+D y técnicos de laboratorio, no puedo sino mostrar un sincero y profundo agradecimiento por los fantásticos años que he pasado con ellos. La fijación por lograr objetivos hace a veces olvidar la importancia del contacto humano y de cómo influye positivamente en la vida profesional. No hubiera deseado mejores compañeros que los que he tenido, por ello gracias a Carlos, Paqui, David, Luisa, José, Javi, Nacho, Juan, Tommy, Andrea, Gemma, María, Carola y Lucía.

I would like to express my sincere gratitude to Professor Lars Erik Lindgren from the Lulea Tekniska Universitet (Sweden) for his support and attentions during my stay in his group. His generous collaboration made possible the development of skills of paramount importance in my career. The amazing experience I had in my stay there has definitely influenced me from both personal and professional point of views.

It is difficult to express my gratitude to Professor Paul Bristowe from the University of Cambridge (UK). His influence in this thesis is more than evident. His patience, enthusiasm, inspiration and scientific guidance have impregnated this work. My stay and collaboration with him has been one of the most exciting periods of my life.

No puedo dejar de recordar y expresar una tremenda gratitud al Dr. Javier Aldazabal del Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa por el tiempo que pasé trabajando con él. El esfuerzo y dedicación que mostró para enseñarme y guiarme ha

quedado plasmado en mi trabajo. A ello se suma la calurosa bienvenida ofrecida y que no puede agradecerse completamente con palabras.

A pesar de no haber tenido un contacto directo, esta tesis no se podría haber realizado sin el apoyo institucional que el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), Consejo de Investigaciones Científicas (CSIC) y el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) han ofrecido. En primer lugar, me gustaría agradecer a todo el equipo directivo del CENIM y al personal administrativo sin cuyo esfuerzo y dedicación el trabajo que se realiza en un centro de investigación no podría llevar a cabo. En segundo lugar, al MINECO y CSIC, organismos responsables de proporcionar financiación a través de la beca de investigación obtenida y herramientas para realizar la tarea asignada. En este punto, y a pesar de formar parte del entramado del CSIC, dedico unas palabras de agradecimiento a los miembros del Centro Técnico de Informática CTI-CSIC (y en especial a Octavio Díaz) cuyo trabajo en el cluster Trueno ha permitido los miles de millones de cálculos que se han requerido para esta tesis. Literalmente, sin su participación, esta tesis hubiera sido muy diferente.

Dejo para la última parte un profundo agradecimiento a mi familia. Sin su apoyo y colaboración esta tarea hubiera sido infructuosa. A mi hermano Ivan, mi yaya, tía Mini y tío Viti, Adolfo y MariCarmen, Goyo y Angelines, sin olvidar a Eva, cuya paciencia ha sabido de mis frustraciones en el transcurso de la tesis. Pero sobre todo a Anabel, cuyo apoyo ha superado todas las expectativas imaginables. Su participación en la tesis está más allá de los resultados obtenidos, técnicas usadas y discusiones científicas. Sin ella, todo mi trabajo hubiera sido en vano. Gracias a todos.

Dejo las últimas líneas no para agradecer, sino para dedicar la tesis,

a mis padres.

TABLA DE CONTENIDO

Agradecimientos.....	3
Figuras	7
Tablas	14
Notación	16
Símbolos.....	16
Unidades.....	17
Abreviaturas	18
1 Introducción.....	19
1.1. Estructura de la Tesis.....	23
2 Simulación por Dinámica molecular de fronteras de grano.....	24
2.1 Estructura y clasificación de fronteras de grano.....	26
2.2 Energía interna de frontera de grano.....	29
2.2.1 Cálculo de la energía interna. Simulación por Dinámica molecular.	31
2.2.2 Energía interna en el sistema Fe-20cr a altas temperaturas.....	37
2.2.3 Resultados del cálculo de la energía interna.....	41
2.3 Energía libre de una frontera de grano.....	54
2.3.1 Aproximación cuasi-armónica e integración termodinámica. Resultados de la energía libre.....	56
2.4 Movilidad de frontera de grano.....	59
2.4.1 Método de simulación de la movilidad	61
2.4.2 Resultados. Evolución de la forma de la frontera.....	64
2.4.3 Estado estacionario de las fronteras de grano.....	72
2.4.4 Rigidez de las fronteras de grano	81
2.4.5 Mecanismos de Migración	84
2.4.6 Cálculo de la movilidad de frontera de grano.....	89
3 Crecimiento de grano y simulación	94

3.1	Método Vértex	96
3.1.1	Condiciones iniciales para la simulación. Voronoi y teselaciones.....	103
3.2	Resultados de la simulación Vértex en el sistema de referencia y descripción estadística	106
3.3	Presión por pinzamiento de partículas	120
3.3.1	Resolución analítica de la presión de Zener	122
3.3.2	Resultados de las simulaciones con presencia de partículas	125
3.4	Presión por arrastre de soluto.....	134
3.4.1	Resolución numérica de la presión por arrastre de soluto.....	134
3.4.2	Resultados de las simulaciones con arrastre de soluto	140
4	Aplicaciones de los resultados	151
4.1	Resultados en la aleación PM2000	151
5	Conclusiones	160
6	Trabajo Futuro	163
7	Publicaciones	165
8	Bibliografía	167

FIGURAS

<i>Figura 1: a) Relación de Read- Shockley entre desorientación θ y energía γ para fronteras de grano en diferentes metales [12]. b) Relación cualitativa de desorientación y movilidad de fronteras de grano [12].</i>	25
<i>Figura 2: Relación de las energías relativas a las fronteras de grano.</i>	28
<i>Figura 3: Energía de frontera de grano de la fase BCC en las familias simétricas giradas (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$, (c) $\langle 111 \rangle$ y (d) $\langle 112 \rangle$. Extraído del trabajo de Shibuta [40].</i>	30
<i>Figura 4: Diagrama de fases para el sistema Fe-Cr calculado con Thermo-Calc y acoplado con la base de datos termodinámica PBIN.</i>	30
<i>Figura 5: Energía de frontera de grano de la aleación Fe-Cr para diferentes contenidos de Fe y Cr para la familia simétrica girada $\langle 110 \rangle$. Extraído del trabajo de Shibuta [44]</i>	31
<i>Figura 6: Funciones de la energía potencial E, a) Función $V(r)$, b) Función $\rho(r)$ y c) Función $F(\rho)$ para las interacciones Fe-Fe, Cr-Cr y Fe-Cr</i>	35
<i>Figura 7: Representación gráfica de las condiciones de contorno periódicas.</i>	36
<i>Figura 8: Ejemplo de condiciones de contorno periódicas.</i>	36
<i>Figura 9: Condiciones de contorno periódicas con fronteras de grano. Ejemplo con ángulo de desorientación $\theta = 11^\circ$.</i>	37
<i>Figura 10: Condiciones de contorno periódicas con fronteras de grano para los casos simulados. a) Frontera de ángulo bajo $\theta \approx 11^\circ \Sigma 99$, b) Frontera de ángulo bajo $\theta \approx 168^\circ \Sigma 99$ c) Frontera de ángulo alto $\theta \approx 44^\circ \Sigma 57$, d) Frontera de ángulo alto $\theta \approx 35^\circ \Sigma 89$, e) Frontera de ángulo alto singular $\theta \approx 109^\circ \Sigma 3$</i>	40
<i>Figura 11: Energía cohesiva del sistema Fe-20Cr con respecto a la temperatura homologa.</i>	41
<i>Figura 12: Funciones de distribución radial para el del sistema Fe-20Cr con respecto a la temperatura homologa.</i>	42
<i>Figura 13: Energía interna de frontera de grano para la familia simétrica $\langle 110 \rangle$ en el sistema Fe-20Cr.</i>	47
<i>Figura 14: Estructura y energía de fronteras de ángulo bajo. a) Estructura $\langle 110 \rangle (771) 11.5^\circ \Sigma 99$, b) Perfil energético $\langle 110 \rangle (771) 11.5^\circ \Sigma 99$ c) Estructura $\langle 110 \rangle (1 1 14) 168.46^\circ \Sigma 99$, d) Perfil energético $\langle 110 \rangle (1 1 14) 168.46^\circ \Sigma 99$, e) Estructura $\langle 110 \rangle (1 1 16) 169.9^\circ \Sigma 129$, f) Perfil energético $\langle 110 \rangle (1 1 16) 169.9^\circ \Sigma 129$</i>	48

<i>Figura 15: Estructura y energía de fronteras de ángulo alto. a) Estructura $\langle 110 \rangle (331)$ $26.53^\circ \Sigma 19$, b) Perfil energético $\langle 110 \rangle (331)$ $26.53^\circ \Sigma 19$, c) Estructura $\langle 110 \rangle (332)$ $50.48^\circ \Sigma 11$, d) Perfil energético $\langle 110 \rangle (332)$ $50.48^\circ \Sigma 11$, e) Estructura $\langle 110 \rangle (115)$ $148.4^\circ \Sigma 27$ $\Sigma 129$, f) Perfil energético $\langle 110 \rangle (115)$ $148.4^\circ \Sigma 27$.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 16: Estructura y energía de fronteras de fronteras singulares (ángulo alto). a) Estructura $\langle 110 \rangle (112)$ $109.47^\circ \Sigma 3$, b) Perfil energético $\langle 110 \rangle (112)$ $109.47^\circ \Sigma 3$, c) Superposición visual de las dos fronteras singulares $\langle 110 \rangle (112)$ $109.47^\circ \Sigma 3$ y $\langle 110 \rangle (111)$ $70.53^\circ \Sigma 3$ para mostrar la relación angular de los planos de corte entre ambas d) Estructura $\langle 110 \rangle (111)$ $70.53^\circ \Sigma 3$, e) Perfil energético $\langle 110 \rangle (111)$ $70.53^\circ \Sigma 3$.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 17: Estructura y energía de fronteras de fronteras cercanas a las singulares (ángulo alto). a) Estructura $\langle 110 \rangle (112)$ $109.47^\circ \Sigma 3$, b) Perfil energético $\langle 110 \rangle (112)$ $109.47^\circ \Sigma 3$, c) Estructura $\langle 110 \rangle (111)$ $70.53^\circ \Sigma 3$, d) Perfil energético $\langle 110 \rangle (111)$ $70.53^\circ \Sigma 3$.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 18: Evolución de la energía de las fronteras de grano y estructura BCC pura ($\Sigma 1$) con respecto a la temperatura.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 19: Secuencia de fusión del material comenzando en la frontera de grano.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 20: Energía libre de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$ en función de la temperatura usando la aproximación cuasi-armónica para temperaturas bajas (línea discontinua) y aplicando la integración termodinámica para temperaturas altas (línea sólida).</i>	<i>58</i>
<i>Figura 21: Representación de la geometría definida para la simulación de la movilidad en el sistema Fe-20C, familia simétrica $\langle 110 \rangle$. La forma de U separa dos cristales con orientaciones diferentes (rojo y azul).....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 22: Parámetro de orden S_i para la geometría en forma de U.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 23: Resultados de la simulación de movilidad para las fronteras de ángulo bajo $\langle 110 \rangle (7 7 1) \Sigma 99$ 11.5° y $\langle 110 \rangle (1 1 14) \Sigma 99$ 168.4°. Átomos en azul a representa equilibrio (diferentes tonos para diferencia las orientaciones), átomos en amarillo representa media energía y rojo para y alta energía.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 24: Resultados de la simulación de movilidad para las fronteras de ángulo alto $\langle 110 \rangle (3 3 1) \Sigma 19$ 26.5° y $\langle 110 \rangle (3 3 2) \Sigma 11$ 50.44°. Átomos en azul a representa equilibrio (diferentes tonos para diferencia las orientaciones), átomos en amarillo representa media energía y rojo para y alta energía.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 25: Resultados de la simulación de movilidad para las fronteras singulares de ángulo alto $\langle 110 \rangle (1 1 2) \Sigma 3$ 109.4° y $\langle 110 \rangle (1 1 1) \Sigma 3$ 70.5°. Átomos en azul a representa equilibrio (diferentes tonos para diferencia las orientaciones), átomos en amarillo representa media energía y rojo para y alta energía.....</i>	<i>69</i>

<i>Figura 26: Resultados de la simulación de movilidad para las fronteras cercanas a las singulares de ángulo alto $\langle 110 \rangle$ (4 4 7) $\Sigma 81$ 102.1° y $\langle 110 \rangle$ (4 4 9) $\Sigma 113$ 115.6°. Átomos en azul a representa equilibrio (diferentes tonos para diferencia las orientaciones), átomos en amarillo representa media energía y rojo para y alta energía</i>	71
<i>Figura 27: Forma de la frontera de grano con la geometría en forma de U. La dirección de movimiento de la frontera esta denotada por v mientras que un punto concreto muestra una velocidad v_n, que forma un ángulo ϕ con v.</i>	72
<i>Figura 28: Forma de la frontera de grano con la geometría en forma de U con parámetros $M(\phi) = 1$ y $\Gamma(\phi) = 1$.</i>	73
<i>Figura 29: Forma de la frontera de grano con la geometría en forma de U con dependencia lineal de M y $\Gamma(\phi) = 1$.</i>	74
<i>Figura 30: Forma de la frontera de grano con la geometría en forma de U con dependencia lineal de M y $\Gamma(\phi) = 1$.</i>	75
<i>Figura 31: Representación de la Ecuación (24) para diferentes casos de n y $L_s = 3$. Izquierda $\gamma(\phi)$, derecha $\gamma(\pi/2-\phi)$.</i>	76
<i>Figura 32: Forma estacionaria de la frontera de grano con movilidad constante y parámetros de la Ecuación (24) $n = 2$ y $L_s = 3$. Izquierda $\gamma(\phi)$, derecha $\gamma(\pi/2-\phi)$.</i>	77
<i>Figura 33: Forma estacionaria de la frontera de grano con movilidad similar en comportamiento a γ. Parámetros de γ de la Ecuación (24) para $n = 2$ y $L_s = 3$. Izquierda $\gamma(\phi)$, derecha $\gamma(\pi/2-\phi)$. Parámetros de M para Ecuación (24) $n = \{2, 10\}$ y $L_s = 10$.</i>	78
<i>Figura 34: Forma estacionaria de la frontera de grano con movilidad inversa a la energía de frontera de grano y parámetros de la Ecuación (25) $n = \{2, 10\}$ y $L_s = 2$. Izquierda $\gamma(\phi)$, derecha $\gamma(\pi/2-\phi)$.</i>	79
<i>Figura 35: Forma estacionaria de la frontera de grano con movilidad inversa a la energía de frontera de grano y parámetros de la Ecuación (25) $n = \{2, 10\}$ y $L_s = 10$. Izquierda $\gamma(\phi)$, derecha $\gamma(\pi/2-\phi)$.</i>	80
<i>Figura 36: Forma estacionaria de la frontera de grano con movilidad inversa a la energía de frontera de grano y parámetros de la Ecuación (25) $n = 10$ y $L_s = 100$. Izquierda $\gamma(\phi)$, derecha $\gamma(\pi/2-\phi)$.</i>	81
<i>Figura 37: Geometría para crear la familia de fronteras singulares desde $\phi = 0^\circ$ hasta $\phi = 90^\circ$.</i>	82
<i>Figura 38: Energía de frontera de grano para la familia de fronteras singulares con planos de corte desde $\phi = 0^\circ$ hasta $\Sigma 3 = 90^\circ$ y polinomio cuadrático de la ecuación (26)</i>	83

<i>Figura 39: Mecanismo de migración de una frontera de ángulo bajo. $\langle 110 \rangle (7\ 7\ 1) \Sigma 99$ 11.5°. Izquierda: posiciones atómicas antes de que la frontera se mueva. Derecha: Posiciones atómicas inicial (gris) y final (rojo) unidos por líneas en azul.....</i>	85
<i>Figura 40: Mecanismo de migración de una frontera de ángulo alto. $\langle 110 \rangle (3\ 3\ 1) \Sigma 19$ 26.5°. Izquierda: posiciones atómicas antes de que la frontera se mueva. Derecha: Posiciones atómicas inicial (gris) y final (rojo) unidos por líneas en azul.....</i>	86
<i>Figura 41: Mecanismo de migración de una frontera singular coherente. $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 2) \Sigma 3$ 109.5°. Izquierda: posiciones atómicas antes de que la frontera se mueva. Derecha: Posiciones atómicas inicial (gris) y final (rojo) unidos por líneas en azul.....</i>	87
<i>Figura 42: Mecanismo de migración de una frontera singular incoherente. $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 1) \Sigma 3$ 70.4°. Izquierda: posiciones atómicas antes de que la frontera se mueva. Derecha: Posiciones atómicas inicial (gris) y final (rojo) unidos por líneas en azul....</i>	88
<i>Figura 43: Mecanismo de migración de una frontera cercana a la singular coherente. $\langle 110 \rangle (4\ 4\ 9) \Sigma 113$ 115.5°. Izquierda: posiciones atómicas antes de que la frontera se mueva. Derecha: Posiciones atómicas inicial (gris) y final (rojo) unidos por líneas en azul.</i>	89
<i>Figura 44: a) Energía de activación de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$ para la migración de frontera, b) Movilidad a las temperaturas definidas c) Detalle de la movilidad a las temperaturas definidas.</i>	93
<i>Figura 45: Ilustración del radio de curvatura real que actúa sobre un grano definido por su tamaño R.....</i>	96
<i>Figura 46: Representación de las restricciones geométricas impuesta en el método Vértex. a) aniquilación de dos vértices, b) recombinación (arriba) y aniquilación de grano (abajo).....</i>	98
<i>Figura 47: Representación de las condiciones de contorno periódicas aplicadas al método Vértex en una microestructura donde las líneas gruesas representan fronteras de ángulo alto y las líneas finas fronteras de ángulo bajo. La celda o caja de simulación original se encuentra en la parte de abajo a la derecha. La celdas de arriba (en transparencia) e izquierda (en transparencia) muestran la coincidencia de los granos en su lado opuesto.</i>	99
<i>Figura 48: Secuencia de estados en una simulación Vértex con energía y movilidad constante a lo largo de toda la frontera que separa dos orientaciones cristalográficas. Las flechas muestran la dirección y magnitud de la velocidad aplicada en cada nodo. La línea discontinua muestra el estado estacionario.</i>	100
<i>Figura 49: Secuencia de estados en una simulación Vértex con Γ y M dependiente del ángulo del plano de corte a lo largo de toda la frontera que separa dos orientaciones cristalográficas definido en la Ecuación (25) con alta movilidad en la parte superior de</i>	

<i>la curva. Las flechas muestran la dirección y magnitud de la velocidad aplicada en cada nodo. La línea discontinua muestra el estado estacionario.</i>	101
<i>Figura 50: Secuencia de estados en una simulación Vértex con Γ y M dependiente del ángulo del plano de corte a lo largo de toda la frontera que separa dos orientaciones cristalográficas definido en la Ecuación (25) con alta movilidad en las fronteras laterales. La línea discontinua muestra el estado estacionario del caso de referencia.</i>	102
<i>Figura 51: Ejemplo de estructura Voronoi para una distribución de puntos aleatoria.</i>	103
<i>Figura 52: Teselaciones en la Alhambra (izquierda) y obras de Escher (derecha). ...</i>	104
<i>Figura 53: Teselaciones para la creación de microestructuras.</i>	105
<i>Figura 54: Funciones de la energía de frontera de grano y movilidad utilizadas en la simulación Vértex.</i>	107
<i>Figura 55: Secuencia de evolución de microestructura en condiciones normales a) $T = 0$ s, b) $T = 0.5$ s, c) $T = 1$ s, d) $T = 10$ s.</i>	108
<i>Figura 56: Evolución del tamaño de grano medio y solución predicha por la ley de crecimiento parabólico.</i>	108
<i>Figura 57: Ejemplos de las distribuciones de tamaño de grano más comunes para un tamaño medio de grano equivalente.</i>	110
<i>Figura 58: a) Histograma de tamaños de grano con las distribuciones Weibull, Rayleigh y LogNormal. b) Histograma de tamaños de grano normalizado con las distribuciones Weibull, Rayleigh y LogNormal y Hillert</i>	111
<i>Figura 59: Evolución de los parámetros λ y k relativos a la distribución Weibull y μ y σ relativos a la distribución LogNormal</i>	112
<i>Figura 60: a) Histograma de la distribución de tamaños de grano, distribuciones Weibull $f_W(x)$ y LogNormal $f_L(x)$ asociadas. b) Histograma de la distribución de tamaños de grano normalizado, distribuciones Weibull $\bar{f}_W(y)$ y LogNormal $\bar{f}_L(y)$ asociadas. c) Histograma del logaritmo de la distribución de tamaños de grano, distribuciones $\bar{f}_{W,\log}(z)$ y Normal asociadas.</i>	117
<i>Figura 61: Representación gráfica del proceso de pinzamiento y despinzamiento descrito por Weygand [91]. Cuando la frontera se curva hasta alcanzar un ángulo crítico, se produce un despinzamiento y la frontera avanza libremente.</i>	121
<i>Figura 62: Ejemplos del comportamiento de la solución $R(t)$ en presencia de partículas para varios casos de ángulo ϕ y N_s.</i>	124

<i>Figura 63: Ejemplos de la evolución del método Vértex con pinzamiento de partículas para los casos a) Z2 (t=0,1,20 s) b) Z4(t=0,1,20 s) c) Z7 (t = 0,1,20 s).....</i>	126
<i>Figura 64: Evolución de la distribución de tamaños de grano y comparación con la distribución Weibull y LogNormal para los casos a) Z2 (t=0,1,20 s) b) Z4(t=0,1,20 s) c) Z7 (t = 0,1,20 s).....</i>	127
<i>Figura 65: Distribuciones normalizada y logarítmico normalizada de tamaños de grano y comparación con la distribución Weibull, LogNormal, $\bar{f}_{W,\log}(z)$ y Normal para los casos a) Z2 normalizada b) Z2 logarítmico normalizada c) Z4 normalizada d) Z4 logarítmico normalizada e) Z7 normalizada f) Z7 logarítmico normalizada</i>	129
<i>Figura 66: Evolución de los parámetros de las distribuciones Weibull y LogNormal en las simulaciones con pinzamiento de partículas</i>	130
<i>Figura 67: Relación de la fuerza de Zener (expresada en función del parámetro $N_s \sin(\phi)$) y los parámetros constantes k y σ de las distribuciones Weibull y LogNormal en simulaciones con pinzamiento de partículas</i>	131
<i>Figura 68: Evolución del tamaño medio de grano en las simulaciones con pinzamiento de partícula, solución analítica y n-exponente derivado</i>	132
<i>Figura 69: Superficie de contorno de la relación de la presión de Zener, expresado en función de los parámetros N_s y ϕ del formalismo de Weygand y el n-exponente derivado</i>	132
<i>Figura 70: Relación de las funciones de distribución \bar{f}_W relativa a R/\bar{R} y $\bar{f}_{W,\log}$ relativa a $\log(R/\bar{R})$ con la presión de Zener en relación al parámetro k</i>	133
<i>Figura 71: Comportamiento de la presión de arrastre de soluto.</i>	135
<i>Figura 72: Plano fase $\{R, R'\}$ de la Ecuación (79).....</i>	137
<i>Figura 73: Soluciones de la Ecuación (79) con el criterio de elección definido $R' = \max(R'_1, R'_2, R'_3)$ con a) α bajo y variación de β, a) α medio y variación de β a) α alto y variación de β.....</i>	139
<i>Figura 74: Ejemplos de la evolución del método Vértex con segregación en las fronteras para los casos a) S3 (t=0,1,20 s) b) S5(t=0,1,20 s) c) S7 (t = 0,1,20 s).....</i>	142
<i>Figura 75: Evolución de la distribución de tamaños de grano y comparación con la distribución Weibull y LogNormal para los casos a) S3 (t=0,1,20 s) b) S5(t=0,1,20 s) c) S7 (t = 0,1,20 s)</i>	143
<i>Figura 76: Distribuciones normalizada y logarítmico normalizada de tamaños de grano y comparación con la distribución Weibull, LogNormal, $\bar{f}_{W,\log}(z)$ y Normal para los casos a) S3 normalizada b) S3 logarítmico normalizada c) S5 normalizada d) S5 logarítmico normalizada e) S7 normalizada f) S7 logarítmico normalizada.....</i>	145

<i>Figura 77: Evolución de los parámetros de las distribuciones Weibull y LogNormal en las simulaciones con segregación en la fronteras de grano para los casos S1, S2 y S3 (α bajo).....</i>	146
<i>Figura 78: Evolución de los parámetros de las distribuciones Weibull y LogNormal en las simulaciones con segregación en la fronteras de grano para los casos S4, S5 y S6 (α medio)</i>	146
<i>Figura 79: Evolución de los parámetros de las distribuciones Weibull y LogNormal en las simulaciones con segregación en la fronteras de grano para los casos S7, S8 y S9 (α alto).....</i>	147
<i>Figura 80: Evolución del tamaño medio de grano en las simulaciones con arrastre de soluto, solución analítica y n-exponente derivado a) casos S1, S2 y S3, b) casos S4, S5 y S6, c) casos S7, S8, S9</i>	148
<i>Figura 81: Superficie de contorno de la relación de la presión de arrastre de soluto, expresado en función de los parámetros α y β y el n-exponente derivado.....</i>	149
<i>Figura 82: Imagen del microscopio electrónico de barrido en microestructura de la PM2000 después de 360s de tratamiento a 1350°C. Las partículas de óxido se muestran en negro.</i>	152
<i>Figura 83: Mapas IPF de muestras de PM2000 después de tratamientos térmicos de 1350°C para a) 360s, b)780 s, c) 900s. d).Leyenda de colores IPF.....</i>	153
<i>Figura 84: Concentración de soluto en la frontera como función de la temperatura y la concentración en la matriz.</i>	154
<i>Figura 85: Resultados del crecimiento de grano en PM2000 y comparación con el modelo físico obtenido en este trabajo, el ajuste n-exponente y el correspondiente crecimiento parabólico.....</i>	156
<i>Figura 86: Histograma de frecuencias de tamaños de grano en los tiempos y distribuciones Weibull y LogNormal asociadas en los tiempos a) $t=3$ min, b) 6 min, c) 15 min.</i>	157
<i>Figura 87: Histograma de frecuencias de tamaños de grano normalizados en los tiempos y distribuciones Weibull y LogNormal asociadas en los tiempos a) $t=3$ min, b) 6 min, c) 15 min.</i>	158
<i>Figura 88: Histograma de frecuencias de tamaños de grano logarítmico normalizados en los tiempos y distribuciones f_W, log y Normal asociadas en los tiempos a) $t=3$ min, b) 6 min, c) 15 min.....</i>	159

Tabla 1: Parámetros del potencial de Finnis-Sinclair para las interacciones Fe-Fe, Cr-Cr y Fe-Cr..... 34

Tabla 2: Desorientación, Angulo de giro, índices de Miller, índice Σ , dimensiones de las simulaciones y número de átomos para la familia simétrica $\langle 110 \rangle$ 39

Tabla 3: Resultados de las simulaciones para el cálculo de la energía de frontera de grano de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$: ángulo de giro, área y energía a temperatura definida. Parte 1: $0 T_m - 0.16 T_m$. *La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.* 43

Tabla 4: Resultados de las simulaciones para el cálculo de la energía de frontera de grano de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$: ángulo de giro, área y energía a temperatura definida. Parte 2: $0.25 T_m - 0.41 T_m$. *La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.*..... 44

Tabla 5: Resultados de las simulaciones para el cálculo de la energía de frontera de grano de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$: ángulo de giro, área y energía a temperatura definida. Parte 3: $0.5 T_m - 0.66 T_m$. *La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.*..... 45

Tabla 6: Resultados de las simulaciones para el cálculo de la energía de frontera de grano de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$: ángulo de giro, área y energía a temperatura definida. Parte 4: $0.75 T_m - 0.91 T_m$. *La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.*..... 46

Tabla 7: Resultados de las aproximación cuasi-armónica para el cálculo de la energía libre de frontera de grano de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$: ángulo de giro, área y energía a temperatura definida. 57

Tabla 8: Resultados de las integración termodinámica para el cálculo de la energía libre de frontera de grano de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$: ángulo de giro, área y energía a temperatura definida. . *La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.*..... 58

Tabla 9: Valores de la distancia interplanar b_p y el volumen V de átomos involucrados en el movimiento de la frontera. *La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.* 91

Tabla 10: Energía de activación, factor pre-exponencial y movilidad de las fronteras de grano simuladas en la familia simétrica $\langle 110 \rangle$. *La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.* 92

Tabla 11: Valores estadísticos del test de Kolmogorov-Smirnov para la distribución de tamaños de grano. 111

Tabla 12: Relación paramétrica de las distribuciones estadísticas asociadas.....	118
Tabla 13: Relación de parámetros en la simulación Vértex con pinzamiento de partículas.....	125
Tabla 14: Valores estadísticos del test de Kolmogorov-Smirnov para la distribución de tamaños de grano con fuerzas de pinzamiento.	128
Tabla 15: Relación de parámetros en la simulación Vértex con arrastre de soluto.....	141
Tabla 16: Valores estadísticos del test de Kolmogorov-Smirnov para la distribución de tamaños de grano con arrastre de soluto.....	144
Tabla 17: Composición química de la aleación PM2000 (wt%).....	151

NOTACIÓN

SÍMBOLOS

γ	Energía libre de frontera de grano
γ_m	Máxima energía libre de frontera de grano (expresión de Read-Shockley)
θ	Ángulo de desorientación entre dos estructuras cristalinas separadas por frontera de grano
θ_m	Ángulo de desorientación de transición entre LAGB y HAGB
M	Movilidad de frontera de grano
M_n	Máxima movilidad de frontera de grano (expresión de Humphreys)
(hkl)	Plano de separación entre dos estructuras cristalinas separadas por frontera de grano
$\langle abc \rangle$	Vector de giro entre dos estructuras cristalinas separadas por frontera de grano
ϕ	Ángulo de giro (en fronteras giradas) entre dos estructuras cristalinas separadas por frontera de grano
$\{\phi_1, \psi, \phi_2\}$	Ángulos de Euler
$\{t_x, t_y, t_z\}$	Traslaciones de estructuras cristalinas respecto al plano de separación separadas por frontera de grano
Σ	Grado de coincidencia inversa en posición atómica con respecto al total de átomos en la frontera en el formalismo del CSL
U	Energía interna
H	Entalpía
S	Entropía
F	Energía libre de Helmholtz
G	Energía libre de Gibbs
T	Temperatura
T_m	Temperatura de fusión
$V \equiv V_{ij}$	Potencial de pares en el potencial interatómico de Finnis-Sinclair
$\rho \equiv \rho_i$	Densidad de carga electrónica total
a	Parámetro de red de la estructura BCC

$\left\{ \begin{array}{l} A \\ \beta \\ c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c \\ d \end{array} \right.$	Parámetros del potencial de Finnis-Sinclair
γ_U	Energía interna de frontera de grano
E_{tot}	Energía interna total del sistema
E_{coh}	Energía cohesiva

UNIDADES

Longitud:

m	Metro
Å	Ångström = 10^{-10} m

Tiempo:

s	Segundo
Pcs	Picosegundo = 10^{-12} s

Masa:

Kg	Kilogramo
----	-----------

Energía:

J	Julio. $1 \text{ J} = \text{kg m}^2/\text{s}^2$
eV	Electronvoltio = $1.602176462 \cdot 10^{-19}$ J

ABREVIATURAS

ODS	Aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos – <i>Oxide dispersion strengthened</i>
BCC	Estructura cúbica centrada en el cuerpo – <i>Body centered cubic</i>
FCC	Estructura cúbica centrada en el cuerpo – <i>Body centered cubic</i>
HCP	Estructura hexagonal compacta – <i>Close packed hexagonal</i>
LAGB	Fronteras de grano de ángulo bajo – <i>Low angle grain boundary</i>
HAGB	Fronteras de grano de ángulo alto – <i>High angle grain boundary</i>
CSL	<i>Coincidence site lattice</i>
EAM	<i>Embedded Atom Model</i>

Los aceros ferrítico/martensíticos con alto contenido en cromo han tenido gran aplicabilidad en industrias petroquímica y energética debido a sus excelentes propiedades de resistencia a la corrosión y fluencia a altas temperaturas [1], como en centrales eléctricas [2] o en la industria nuclear [3]. Sus primeras aplicaciones en calderas y turbinas [4] contaban con un contenido en cromo en torno al 10-15%, aleado con pequeñas adiciones de molibdeno. La necesidad de reducir costes en plantas de producción eléctrica se tradujo en un aumento en eficiencia con el consecuente incremento en la temperatura de servicio. Esto requiere aceros más aleados con mayor resistencia a la fluencia. Por ello, pequeñas cantidades de vanadio, niobio, níquel y tungsteno, además de la presencia de una dispersión de óxidos ofrecen gran aplicabilidad, por ejemplo, en generadores de vapor en centrales nucleares. Su resistencia frente a bombardeo de neutrones de alta energía en servicios de alta temperatura (550-600 °C) les hace también apropiados para su uso en los núcleos de reactores de fusión y fisión [4].

La segunda generación de este tipo de aceros son los denominados aceros o aleaciones ODS (endurecidas por dispersión de óxidos – *oxide dispersion strengthened*). Estos materiales son creados por aleación mecánica [2], una técnica en la que diferentes elementos de aleación en polvos (en estado sólido) son mezclados y deformados en un molino de alta energía hasta obtener una solución sólida en la que es posible la adición de óxidos estables a elevadas temperaturas. El tratamiento finaliza con un proceso de extrusión en caliente. El resultado es un material con una gran mejora en la resistencia y fluencia a temperaturas más altas que sus predecesores. Esto es debido a la gran estabilidad de los óxidos a esas temperaturas, por lo que el movimiento de dislocaciones y vacantes queda impedido por dichas partículas de tamaño nanométrico. Estas buenas propiedades les hacen especialmente atractivos en la industria energética debido a sus exigentes requerimientos, siempre en crecimiento. Por ejemplo, su aplicación intercambiadores de calor permite aumentar la temperatura de trabajo y así incrementar la eficiencia de las centrales térmicas [5].

Entre los aceros ODS más comúnmente usados están PM2000 (0.01C-20Cr-5Al-0.5Ti-0.5Y₂O₃), MA956 (0.04C-20Cr-5Al-0.5Ti-0.5Y₂O₃) y MA957 (0.01C-14Cr-0.59Ti-0.25Y₂O₃) [6]. El contenido en cromo garantiza la estabilidad de la estructura ferrítica hasta temperatura de fusión, y junto con el Aluminio, aumentan la resistencia a la corrosión. Los óxidos de ytrio mejoran la resistencia a la fluencia a altas temperaturas por su gran estabilidad. La aleación mecánica y extrusión final producen un material con una enorme cantidad de energía almacenada, además de una fuerte anisotropía, con sus granos elongados en la dirección de la extrusión. Esto hecho no siempre es deseable desde el punto de vista tecnológico, por lo que conseguir la morfología de grano adecuada a través del control microestructural tiene una gran importancia. La mejora que el control microestructural produce en las propiedades mecánicas, no solo para este tipo de aleaciones, sino para todos los materiales metálicos es de sobra conocida. Por ejemplo, con respecto al tamaño de grano, la relación de Hall-Petch [7,8] permite

describir el límite elástico del material directamente a través de una relación inversa con el tamaño de grano, así como ecuaciones similares modelan el comportamiento de la tensión de ruptura o la temperatura de transición dúctil-frágil [9]. La orientación cristalográfica y la tipología de las fronteras de grano tienen a su vez una marcada influencia en la resistencia a la fatiga, siendo la presencia de fronteras de ángulo alto responsables de su mejora [10]. La resistencia a la fluencia no solo está controlada por la dispersión de partículas, como se ha comentado anteriormente, sino que el tamaño y disposición de los granos afectan en gran medida [2]. En el caso de las ODS, su procesamiento produce una microestructura muy anisotrópica, con buenas propiedades de fluencia en la dirección de la extrusión, pero poco deseables en la dirección normal a ésta. El control de la microestructura ofrece la posibilidad de modificar las características del material, y así optimizar el producto final en función de los requisitos necesarios.

Dos son los principales procesos térmicos que modifican la microestructura, la recristalización y el crecimiento de grano. En la recristalización, que se produce después de la restauración del material, la energía almacenada juega un papel fundamental al fomentar la nucleación de nuevos granos. Ocasionalmente ambos procesos ocurren simultáneamente, aunque es más común que el final de la recristalización coincida con el inicio del crecimiento de grano. Esto se debe a que la fuerza motriz que promueve cada uno, tiene órdenes de magnitud diferentes. La fuerza motriz o presión debida a la energía almacenada en el material en forma de dislocaciones puede alcanzar 10 MPa, mientras que la alojada en las fronteras de grano y responsable del crecimiento de grano tiene valores del orden de 10^{-2} MPa [11]. A medida que la fuerza motriz del primer proceso disminuye, la otra gana relevancia. No obstante, con mucha frecuencia estos procesos se pueden diferenciar y estudiar por separado. El método de estudio de estos procesos es principalmente bajo observación y experimentación, acompañado por modelos analíticos como el Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [12], cuya ley exponencial estima la fracción de material recristalizado, o la muy conocida ley de crecimiento parabólico y sus modelos derivados [12] que ajustan el crecimiento de grano medio con el tiempo. A su vez, se han desarrollado métodos de simulación basados en dinámica de dislocaciones [13], simulaciones Montecarlo [14], Phase field [15] y Autómatas celulares [16] capaces de simular el proceso de recristalización bajo diferentes escenarios y suposiciones. Por otra parte, el crecimiento de grano permite el uso de una variedad más amplia de técnicas de simulación. Además de las utilizadas para recristalización, también aplicables a crecimiento de grano, existen otras como, Curvature driven front tracking [17], Continuum diffuse-interface field [18] y Vértex [19] por citar las más importantes.

A pesar de existir una gran cantidad de estudios y resultados acerca de los procesos de recristalización y crecimiento de grano, existen todavía espacios vacíos por llenar, tanto desde el punto de vista de la simulación como del analítico. Por ejemplo, la inclusión de las fuerzas de arrastre de soluto [20] en las simulaciones de crecimiento de grano, realizada por primera vez en este trabajo. También, la muy estudiada fuerza de

pinzamiento de partículas [21], o la generalización de la ley de crecimiento parabólico para el caso de presencia de partículas (con presión de Zener) , cuyo resultado experimental se suele ajustar por un polinomio de grado n [12].

La intención de este trabajo es el entendimiento y descripción de los procesos de crecimiento de grano en los sistemas Fe-Cr, con un claro objetivo final: el control microestructural y posterior optimización de propiedades mecánicas. Las simulaciones realizadas se han llevado a cabo con el método Vértex [19], cuya aplicación ha sido ya utilizada con frecuencia y está bien establecida para modelizar el crecimiento de grano. Su metodología se basa en la discretización de las fronteras de grano utilizando nodos o vértices, sobre cuyas posiciones se aplica la presión debida a la curvatura de la frontera. La evolución de la microestructura con este método de simulación permite estudiar con todo detalle la morfología de sus granos, sus características, la dependencia temporal de tamaño de grano medio, así como las distribuciones estadísticas que la describen en cada momento. La microestructura evoluciona según los parámetros que controlan la presión ejercida sobre los nodos, a saber, la energía de frontera de grano y su movilidad, que han de ser determinadas previamente.

La energía de frontera de grano es la energía libre extra asociada a la presencia de dicha frontera de grano, con la estructura cristalina como referencia. Dado que la naturaleza siempre tiende a estados de menor energía, la fuerza motriz aplicada a la frontera de grano está generada por la disminución de la energía total del sistema relativa a dicha frontera. La movilidad, por otro lado, es la facilidad y capacidad potencial que tiene la frontera para moverse y, por tanto, para evolucionar hacia esos estados de menor energía.

La energía de frontera de grano es un parámetro relativamente bien conocido. Las fronteras de ángulo bajo, cuya desorientación no supera los 15° , son comúnmente definidas como una secuencia de dislocaciones separadas por una distancia (generalmente) constante [11,12,22], y su energía responde a la muy conocida ecuación de Read-Shockley [23]. La energía de las fronteras de ángulo alto puede variar, pero según esta misma relación, su valor es aproximadamente constante. Este resultado, aunque aproximado, es sólido pues los valores obtenidos en medidas experimentales coinciden con los calculados en simulaciones atomísticas [12,24-26].

Por otra parte, la movilidad de las fronteras de grano es un parámetro cuya determinación plantea muchas cuestiones todavía sin responder. La movilidad viene definida por los mecanismos de migración de la frontera, que a pesar de la sencillez de la estructura cristalina, muestran una gran diversidad [11,22]. La relación entre dichos mecanismos y el valor de la movilidad es evidente, y sin embargo no está parametrizada adecuadamente. El estudio de este parámetro y de su relación con los mecanismos de migración desde el punto de vista experimental es todo un reto ya que hay que estudiar el movimiento de los átomos individualmente. En este campo, las simulaciones con Dinámica Molecular [27] han ayudado a su descripción y entendimiento, pero requieren de periodos de simulación muy largos y por tanto grandes recursos computacionales.

Los primeros trabajos, en los que se usan fronteras curvas para inducir la presión a la frontera, se remontan a 1990 [28] cuya técnica luego se consolidó en los trabajos de Upmanyu [29,30] en la que un bicristal en forma de U se mueve por la presión de su curvatura. Trabajos posteriores usaron fronteras planas donde se induce una tensión debida a un campo de deformación [31-33]. Sin embargo, no existe todavía una teoría bien establecida que enlace movilidad y mecanismos de migración de fronteras de grano. No es posible pues predecir la movilidad de una frontera dada por su estructura o por las relaciones cristalográficas entre ambas estructuras cristalinas. Esta Tesis aporta, por tanto, un estudio profundo de estos dos parámetros para su aplicación en las simulaciones de crecimiento de grano usando Dinámica Molecular, en una geometría de bicristal en forma de U.

1.1. ESTRUCTURA DE LA TESIS

El trabajo aquí presentado tiene dos partes bien diferenciadas. La primera parte de la tesis corresponde al cálculo de la energía interna, energía libre y movilidad de frontera de grano en el sistema Fe-20Cr a varias temperaturas. La técnica principal utilizada es la Dinámica Molecular. Los resultados obtenidos permiten conocer el comportamiento y propiedades de las fronteras de grano en este sistema. No obstante, el número de posibles fronteras en el sistema es infinito y su descripción individualizada es, por tanto, imposible. Por ello, se ha escogido la familia de frontera giradas $\langle 110 \rangle$ debido a que contiene fronteras de ángulo bajo (dislocaciones), ángulo alto, fronteras singulares y sus vecinas (dislocaciones secundarias), y por tanto contiene la variedad necesaria que permite una buena descripción del sistema. Además, las fronteras contenidas en esta familia representan la mayoría de las fronteras que se presentan de manera natural en el tipo de material considerado en la tesis: una aleación ODS Fe-20Cr. Sus resultados se emplearán en la segunda parte, que estudiará el crecimiento de grano mediante el método de simulación Vértex.

En esta segunda parte, se estudia inicialmente el crecimiento de grano sin fuerzas externas que modifican su evolución, y por lo tanto la única presión ejercida sobre las fronteras es la debida a la curvatura propia. Representa el caso de referencia, y ha permitido realizar un estudio estadístico detallado de las distribuciones de tamaños de grano. Posteriormente, se han incluido los efectos de pinzamiento de partículas y arrastre de soluto en el crecimiento de grano, donde los resultados obtenidos en el caso de referencia se han aplicado aquí. Los resultados sugieren la existencia de un único parámetro que describe la presencia de las fuerzas de pinzamiento, lo que ha permitido comparar con éxito con otros resultados experimentales y de simulación. A su vez, se han derivado expresiones analíticas que permiten la descripción física de estos efectos en el crecimiento de grano y representa la primera expresión explícita del crecimiento de grano bajo fuerzas de pinzamiento.

Finalmente, se ha realizado la validación de los resultados obtenidos con datos de la aleación ODS Fe-Cr comercialmente conocida como PM2000, donde se han podido ligar los resultados de Dinámica molecular y Vértex, llevados a cabo con éxito en el trabajo. El trabajo realizado en esta tesis representa un estudio completo y original de las fronteras de grano y de su evolución bajo diferentes condiciones en aleaciones del sistema Fe-Cr. Finalmente, como se describe en la última sección de este manuscrito, a lo largo de las investigaciones realizada, se han generado temas de estudio para trabajos futuros, los cuales podrán complementar y ampliar este trabajo de tesis.

El estudio de las propiedades de las fronteras de grano ha experimentado un gran avance desde la aplicación de técnicas computacionales; en especial, las simulaciones atomísticas, que ocupan una posición de referencia en este campo. Los trabajos son numerosos y, de ellos, se puede extraer que el carácter de las fronteras de grano viene definido por el potencial químico que constituyen sus elementos y, en mayor medida, por su geometría. Es decir, dada una estructura cristalina (BCC, FCC, HCP...), el potencial químico inducirá variaciones pequeñas en la estructura de la frontera de grano, su grosor, energía, movilidad, etc., pero será la geometría definida por la desorientación entre las dos estructuras cristalinas a ambos lados de la frontera la que definirá en mayor medida estas características. Esta desorientación viene definida por un giro espacial que relaciona ambas estructuras cristalinas. El ángulo de giro, denominado ángulo de desorientación, es el parámetro más influyente en las propiedades de la frontera de grano. Las fronteras de ángulo bajo tienen ángulos de desorientación menores de 15°, y su estructura se compone de una concatenación de dislocaciones alineadas que forman la frontera. Sus propiedades (energía y movilidad) son diferentes de aquellas correspondientes a las fronteras de ángulo alto, cuyas desorientaciones son mayores que 15°. En general, fronteras de bajo ángulo muestran baja energía y movilidad, mientras que fronteras de ángulo alto tienen alta energía y movilidad. Esta relación, aunque simple, es ampliamente aceptada y sirve como referencia para describir la naturaleza de estos parámetros. La relación de Read-Shockley [23] describe de manera general la energía de frontera de grano γ para una gran variedad de materiales metales. Su expresión es:

$$\gamma = \gamma_m \frac{\theta}{\theta_m} \left(1 - \log \left(\frac{\theta}{\theta_m} \right) \right) \quad (1)$$

Donde θ es la desorientación de la frontera de grano, γ_m es el valor máximo que se da en la transición entre fronteras de ángulo bajo y alto, y θ_m es el valor del ángulo en dicha transición, cuyo valor es comúnmente 15° [12]. La curva de esta expresión se puede observar en la Figura 1a comparada con valores de energías de fronteras de grano medidas para diferentes metales. Por otro lado, la movilidad no tiene una expresión tan sencilla como la de la energía de grano, capaz de comprender tan diversos casos, ni siquiera para un mismo metal. Sirve como guía cualitativa la descripción de Humphreys [12] plasmada en la Figura 1b, en la que la región A indica la recuperación del material debida a la coalescencia de subgranos, C2 corresponde a las fronteras de ángulo muy bajo, C1 a las fronteras de ángulo bajo-medio y B corresponde a las de ángulo algo. Aquí, la transición coincide con el valor de desorientación θ_m definido para la Ecuación (1).

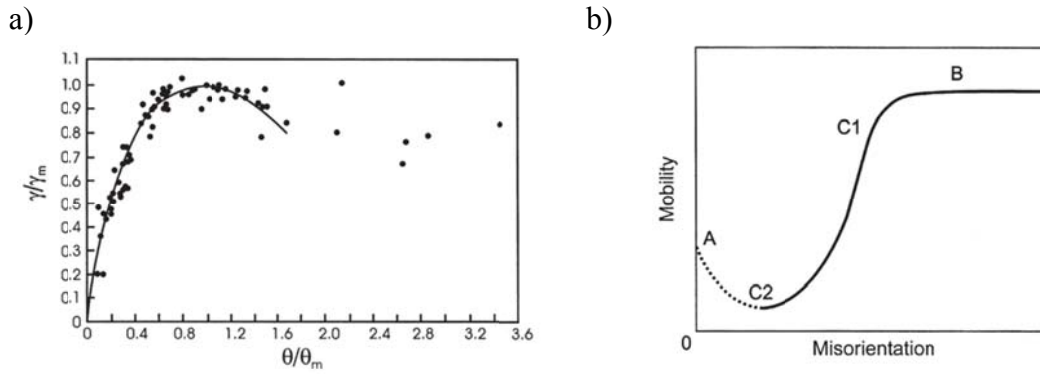


Figura 1: a) Relación de Read- Shockley entre desorientación θ y energía γ para fronteras de grano en diferentes metales [12]. b) Relación cualitativa de desorientación y movilidad de fronteras de grano [12]

El mismo Humphreys [34] desarrolló una expresión que representa un ajuste cualitativo de esta relación desorientación-movilidad mostrada en la Figura 1b. Su fórmula queda descrita en la Ecuación (2):

$$M(\theta) = M_m \left(1 - \exp \left(-m \left(\frac{\theta}{\theta_m} \right)^n \right) \right) \quad (2)$$

Donde M_n es la movilidad de las fronteras de ángulo alto (considerada constante) que corresponde con la zona B de la Figura 1b y m y n son parámetros de ajuste que varían la forma de la curva. Hay que destacar que esta expresión no contiene el comportamiento descrito en la zona A de la Figura 1b, que corresponde a la coalescencia de subgranos de muy baja desorientación.

Dichas expresiones son de carácter general y deben ser estudiadas en el sistema considerado aquí, tanto por el tipo de material como por el tipo de fronteras que se encuentran en el material. Así pues, esta primera parte del trabajo de tesis trata de estudiar estos dos parámetros con detalle y de profundizar en las técnicas necesarias para ello. Como se ha comentado anteriormente, la principal técnica de estudio es la Dinámica Molecular, cuya aplicación ha sido posible gracias al paquete de simulación molecular DL_POLY [35] desarrollado en el laboratorio de Daresbury por I.T. Todorov y W. Smith y al uso de servidores de alta capacidad. Los resultados obtenidos confirman el comportamiento de ambos parámetros descritos en la literatura y a su vez, los refinan y explican. Esta revisión de los fenómenos que dominan la estructura de las fronteras de grano ha sido de gran utilidad, pues como se ha visto, son los responsables de sus propiedades.

Dada la gran importancia de la estructura de la frontera de grano en ambos parámetros, a continuación se realiza una revisión conceptual y bibliográfica en el sistema elegido.

2.1 ESTRUCTURA Y CLASIFICACIÓN DE FRONTERAS DE GRANO

Una frontera de grano se define como un conjunto de dislocaciones o defectos que forma en sí mismas una barrera física que separa dos estructuras cristalinas que pueden presentar fases iguales o diferentes. Es más común denominar “intercara” a dicha frontera si separa fases diferentes, reservando la denominación “frontera de grano” cuando separa las mismas estructuras cristalinas con diferentes orientaciones. Las fronteras estudiadas aquí corresponden a este segundo caso, donde ambas fases presentes tienen estructura cristalina BCC (*Body Centered Cubic*). La tipología y clasificación de estas fronteras son consecuencia de la estructura que, a su vez, está definida por ocho parámetros o grados de libertad. Los primeros cinco grados de libertad son macroscópicos y corresponden, dos de ellos, al plano de separación entre ambas estructuras cristalinas, definidos a través de su vector normal (hkl) (definido por dos parámetros pues es unitario), y tres de ellos a la mínima rotación necesaria para hacer coincidir ambas orientaciones, definidos, bien a través de los tres ángulos de Euler $\{\phi_1, \psi, \phi_2\}$, o bien a través de un vector de giro $\langle abc \rangle$ (definido por dos parámetros pues es unitario) más un ángulo de giro. Éste ángulo de giro es de especial importancia y lo denotamos θ si es el mínimo ángulo de giro posible, pues en ese caso corresponde con la desorientación entre las dos estructuras cristalinas definida anteriormente. Los tres grados de libertad restantes son microscópicos y corresponden a traslaciones paralelas y perpendiculares $\{t_x, t_y, t_z\}$ de ambas estructuras cristalinas respecto al plano de separación. La estructura final puede verse influenciada por desplazamientos a nivel atómico que vendrán definidos por variables externas, como presión, temperatura, potenciales químicos o presencia de más de un elemento.

A pesar de que una frontera viene definida por sus ocho parámetros, se ha visto a través de los trabajos de Read- Shockley [23] y Humphreys [34] como uno de ellos, θ el ángulo de desorientación entre ambas estructuras cristalinas, puede ser usado para clasificar las fronteras con respecto a sus propiedades. Así, las fronteras de ángulo bajo LAGB (*Low Angle Grain Boundaries*), consideradas con desorientaciones menores de 15° , son una secuencia de dislocaciones que muestran baja energía y movilidad, mientras que las fronteras de ángulo alto HAGB (*High Angle Grain Boundaries*) tienen ángulos de desorientación mayores que 15° , están formadas por dislocaciones tan cercanas que forman una estructura más o menos desordenada y que tienen mayor energía y movilidad. Ésta pues es la primera y más sencilla clasificación de fronteras de grano.

Una segunda clasificación viene definida por cuatro de sus cinco grados de libertad macroscópicos: el vector de giro $\langle abc \rangle$ y el plano de separación definido su vector normal (hkl). Define 3 tipos de fronteras, las denominadas fronteras giradas o *twist boundaries*, las fronteras inclinadas o *tilt boundaries* y las mixtas. Las fronteras giradas, son aquellas cuyo eje de giro es perpendicular al plano de corte que define la frontera. Las inclinadas, por el contrario, tienen el eje de giro contenido en el plano de corte. En éstas, si el plano de corte es tal que si una estructura cristalina es la imagen de la otra usando dicho plano como espejo, entonces se denominan fronteras inclinadas

simétricas. De otro modo, se llama asimétricas. Finalmente, las fronteras mixtas representan todas las demás. Dentro de esta clasificación, las fronteras inclinadas (*tilt*) (tanto simétricas como asimétricas) son las más comunes [36] representando más del 80% del total. A pesar de que las fronteras denominadas especiales (fronteras inclinadas simétricas) son un caso muy concreto de frontera por su simetría geométrica, no difieren en el valor su propiedades generales más de un 10% [37] con respecto a las definidas como aleatorias (fronteras inclinadas no simétricas y mixtas). Se suma el hecho de que son éstas, con alto grado de simetría, las que tienen en ocasiones menores valores de energía, por lo que aparecen frecuentemente en la microestructura ya que el sistema tiende a la minimización energética.

La tercera clasificación es geométrica y responde a la teoría del *Coincident Site Lattice* – CSL [38]. Ésta describe las fronteras a través de un parámetro Σ que denota el grado de coincidencia inversa en posición atómica con respecto al total de átomos en la frontera. Es decir, las dos orientaciones a ambos lados de la frontera comparten átomos en la frontera. Esta clasificación es fundamental para la simulación de fronteras de grano por dinámica molecular, pues las condiciones de contorno necesarias para que la simulación sea correcta son consecuencia de la periodicidad de la estructura estudiada, y por tanto es necesario conocer la coincidencia en posiciones atómicas para su simulación. Hasta este punto, salvo casos concretos, la clasificación por el tipo de giro efectuado o la nomenclatura CSL no hablan de las propiedades que se presentan en las fronteras de grano.

Mencionábamos antes que las fronteras HAGB poseen, en general, valores más altos de energía y movilidad que las LAGB. Sin embargo, existen algunas fronteras de ángulo alto con muy bajo índice CSL que muestran baja energía de frontera de grano, a pesar de ser de alto ángulo. Se denominan pues fronteras singulares (*singular HAGB*) y muestran propiedades diferentes con respecto al resto de fronteras de ángulo alto. Por razones geométricas, no existen fronteras de ángulo bajo singulares, ya que los índices de coincidencia para ángulos bajos son siempre altos.

A la hora de estudiar las propiedades de las fronteras en el sistema considerado, se ha elegido la familia fronteras inclinadas simétricas $\langle 110 \rangle$, es decir, cuyo vector de giro es (1,1,0) o cualquiera de sus posibilidades equivalentes aplicando los operadores de simetría [39]. Los diferentes planos de corte, por definición de frontera girada simétrica, definen diferentes ángulos de giro ϕ (*tilt angle*), que producirán diferentes desorientaciones θ . La elección de esta familia de fronteras es muy conveniente por dos motivos fundamentales. El primero es que las aleaciones ODS creados por aleación mecánica tienen una marcada textura $\langle 110 \rangle$ [5]; por tanto sus granos tienen dicha dirección cristalográfica en común. Así pues, esta familia de fronteras es parte de las observadas en estas aleaciones. El segundo motivo es que dicha familia contiene LAGB, HAGB, fronteras singulares (coherentes y no coherentes) y sus vecinas (que contienen dislocaciones secundarias) [40]. Por lo tanto contiene una gran diversidad de fronteras, que combinado con el hecho de que las fronteras giradas representan más del

80% de todas las fronteras que se dan en los materiales metálicos [36], le confiere una gran capacidad descriptiva.

Una frontera simétrica inclinada se genera girando dos estructuras BCC un ángulo $\phi/2$ con respecto a un eje $\langle abc \rangle$ en direcciones opuestas y conectando ambas estructuras con un plano definido por los índices de Miller (hkl). El resultado es una frontera de grano con un ángulo de giro ϕ . En este caso, el eje de giro es el $\langle 110 \rangle$ y los índices de Miller (hkl) definen giros desde $\phi = 0^\circ$ hasta $\phi = 180^\circ$ (en notación). Dos cristales con estructura cúbica no pueden estar desorientados más de $\sim 62.8^\circ$, pero es práctico usar el ángulo de giro para describir las fronteras.

El estudio de la estructura y energía de la frontera de grano están intrínsecamente relacionadas, ya que la posición atómica que ofrece menor energía al sistema domina la estructura y, por lo tanto, estructuras similares tienen energías parecidas. No obstante, la energía de la frontera de grano es un concepto amplio que debe ser descrito con detalle en función de los potenciales termodinámicos: la energía interna, la entalpía, la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs. La energía interna, comúnmente denominada U es la suma de la energía cinética y la energía potencial. Ésta cantidad es la más fácilmente calculable, ya que los potenciales interatómicos están bien descritos, y una simulación por Dinámica Molecular calcula dicha magnitud. La entalpía H se calcula como la suma de la energía interna U y la presión P por el volumen V del sistema. La energía libre de Helmholtz está definida como $F = U - T S$, donde T es la temperatura absoluta y S es la entropía del sistema, y finalmente la energía libre de Gibbs G se define como $G = H - T S = F + P V$. El siguiente cuadro muestra claramente su relación:

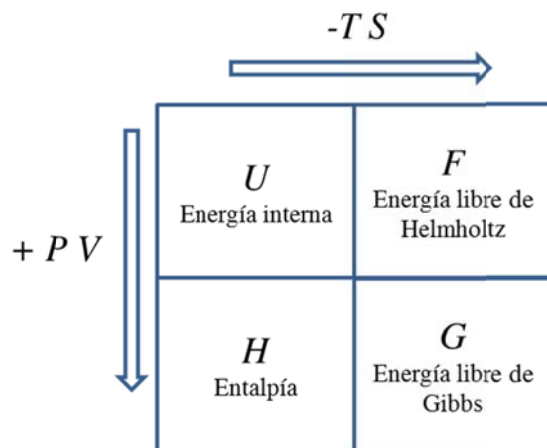


Figura 2: Relación de las energías relativas a las fronteras de grano.

No obstante, dada la naturaleza de los sistemas definidos por las fronteras de grano, en términos de energías y movibilidades, no hay presiones externas o son despreciables, por lo que las magnitudes termodinámicamente relevantes se reducen comúnmente a la energía interna U y a la energía libre de Helmholtz F . Se detallará más adelante, que la variación entre ambas es pequeña, por lo que generalmente se calcula la energía interna como indicador de la energía del sistema.

En este trabajo se ha realizado un cálculo de la energía interna para un amplio conjunto de fronteras de grano de la familia de fronteras simétricas giradas $\langle 110 \rangle$, mientras que para el cálculo de la energía libre y de la movilidad, se ha seleccionado un menor número de estas fronteras. Estos cálculos se detallan a continuación.

2.2 ENERGÍA INTERNA DE FRONTERA DE GRANO

Tomando la estructura cristalina BCC como referencia, la energía de frontera de grano es la energía libre extra asociada a la desviación de las posiciones atómicas de los átomos de la frontera con respecto a dicha estructura cristalina ordenada. Al no estar éstos átomos en equilibrio, su energía es mayor que la de la estructura cristalina. Considerando la frontera como una superficie, la energía de frontera de grano es la cantidad de energía extra por unidad superficie.

Debido a la importancia de esta magnitud, en la comunidad científica se han realizado numerosas investigaciones con el objetivo de estudiar la relación entre las propiedades de las fronteras de grano y su propia energía. En este sentido, destacan los trabajos de Wolf [41,42], Sutton [22] y Gottstein [11] entre otros. Los resultados de estas investigaciones permiten concluir que las fronteras de ángulo bajo presentan baja energía ($\sim 0.5-1 \text{ J/m}^2$), mientras que las de ángulo alto tienen alta energía ($\sim 1-1.5 \text{ J/m}^2$). La evolución entre una y otra sigue la relación de Read-Shockley [12] (ecuación (1)), en la que la energía es función del ángulo de desorientación.

En el caso de estructuras BCC en hierro puro, destacan los trabajos de Shibuta [40], en los que se han estudiado varias familias de fronteras de grano simétricas con Dinámica Molecular usando el potencial de Finnis-Sinclair en hierro [43]. En la Figura 3 se muestran los resultados de energía de frontera de grano, obtenidos por simulación en las familias simétricas inclinadas $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y $\langle 112 \rangle$. El rango de temperaturas estudiado no supera el de transformación a fase FCC (0.65 de la temperatura de fusión del hierro). Dado que el potencial de Finnis-Sinclair no predice ningún cambio de fase, no sería estrictamente correcto calcular la energía de frontera de grano en hierro puro a temperaturas donde el hierro transforma a FCC.

Como se puede observar en esta figura, el comportamiento de todas las familias para ángulos de desorientación bajos (LAGB) responde a la relación de Read-Shockley [12]. El comportamiento de los HAGB es, en general, similar con estructuras de fronteras de grano que producen valor de energía interna en torno a 1.5 J/m^2 . Es fácilmente observable el carácter especial de la familia $\langle 110 \rangle$ (Figura 3b), en la que la aparición de las fronteras singulares $\Sigma 3$ pone de manifiesto su especial naturaleza. No siempre una frontera singular muestra baja energía, puesto que depende del plano de corte, pero al revés, una baja energía de un HAGB sí corresponde a una frontera singular o a sus vecindades.

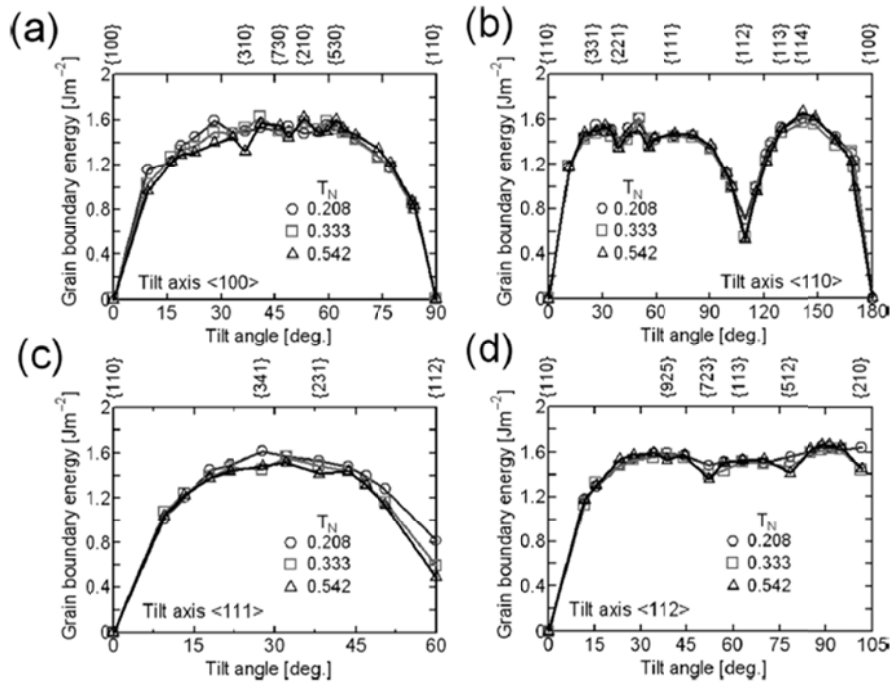


Figura 3: Energía de frontera de grano de la fase BCC en las familias simétricas giradas (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$, (c) $\langle 111 \rangle$ y (d) $\langle 112 \rangle$. Extraído del trabajo de Shibuta [40].

Según puede apreciarse en el diagrama de fases de la Figura 4, en el caso de las aleaciones Fe-Cr con contenidos en Cr superiores al 13%, la fase austenita (FCC), estable a altas temperaturas con menores contenidos en Cr, se suprime en todo el rango de temperaturas.

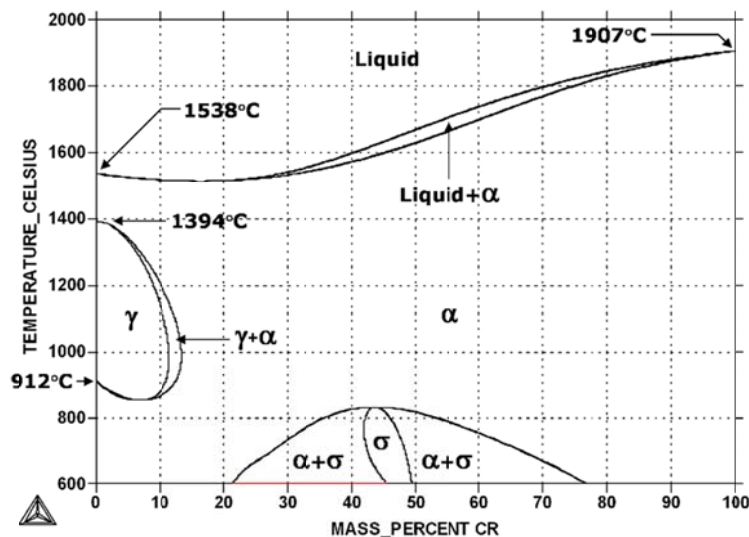


Figura 4: Diagrama de fases para el sistema Fe-Cr calculado con Thermo-Calc y acoplado con la base de datos termodinámica PBIN.

Los átomos de hierro y cromo tienen características parecidas, con masa atómica y energía cohesiva muy parecidas y en una estructura BCC muestran un parámetro de red similar [44]. Esto produce que la distorsión de la estructura atómica al introducir Cr en solución sólida en Fe-BCC sea muy pequeña, manteniéndose prácticamente inalterables las características de la frontera de grano en comparación con el Fe puro o Cr puro. Este

hecho se puede observar en la Figura 5 extraída del trabajo de Shibuta [44], donde se ha estudiado la familia de fronteras de grano giradas simétricas $\langle 110 \rangle$ para diferentes composiciones del sistema Fe-Cr a una temperatura de 1°K. La variación entre los resultados obtenidos es pequeña y por lo tanto se espera poca variación en el sistema Fe-20Cr a altas temperaturas. Los resultados expuestos en las Figura 3 y Figura 5 se tomarán como referencia para el estudio en detalle del sistema Fe-20Cr.

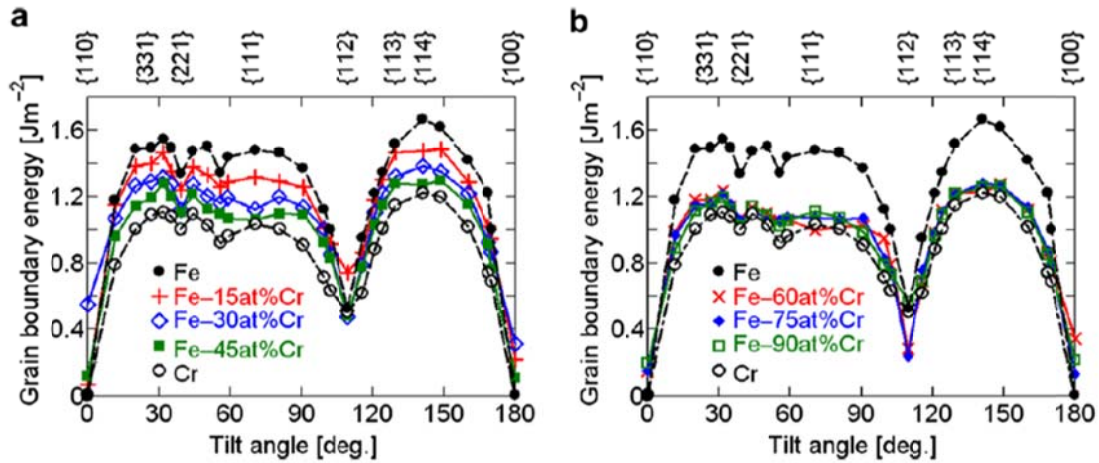


Figura 5: Energía de frontera de grano de la aleación Fe-Cr para diferentes contenidos de Fe y Cr para la familia simétrica girada $\langle 110 \rangle$. Extraído del trabajo de Shibuta [44]

2.2.1 CÁLCULO DE LA ENERGÍA INTERNA. SIMULACIÓN POR DINÁMICA MOLECULAR.

A nivel atómico, la investigación experimental es posible pero extremadamente complicada y la información extraída cuando se estudian complejos conjuntos de átomos es limitada debido a que son sistemas dinámicos. Queda mucho camino todavía por recorrer en su comprensión. Con la idea de atacar este problema, nace la Dinámica Molecular, capaz de estudiar enormes y complejos sistemas moleculares con precisión, y así comprender y explicar estos procesos que ocurren en estos sistemas. Las primeras simulaciones nacieron en la década de 1960. En décadas posteriores se establece como una disciplina bien definida capaz de responder a las primeras preguntas que se le formulan. La capacidad computacional actual no tiene comparación con la disponible en décadas anteriores, y las simulaciones actuales ofrecen resultados de un gran interés. En este sentido, la Dinámica molecular ha permitido a la metalurgia abordar el estudio de sistemas de millones de átomos y sus interacciones, aunque sin llegar a un nivel microestructural debido al enorme número de átomos que serían necesarios para su simulación, sí permiten extraer conclusiones sobre la dinámica de grandes masas de átomos.

La dinámica molecular es el estudio del movimiento de átomos, resolviendo numéricamente las leyes del movimiento de Newton y usando potenciales interatómicos

definidos por la energía potencial de los campos de fuerza moleculares. El porqué de la simulación y no del estudio teórico radica en la complejidad de los sistemas de estudio y a la ausencia de una solución exacta de estos sistemas complejos. Esto quedó patente en la demostración de no resolubilidad del problema de tres cuerpos en dinámica orbital, cuyo análisis y estudio ocupó gran parte del siglo XIX y que finalmente Poincaré consiguió resolver a finales de siglo. A pesar del resultado negativo obtenido, se creó una gran teoría de la dinámica, gracias a la cual (a diferencia de los potenciales) se ha podido avanzar enormemente y aplicar todos sus resultados para crear la Dinámica Molecular. El uso de las ecuaciones de Newton a nivel atómico para aproximar el movimiento de átomos es correcto siempre y cuando las propiedades del sistema no estén relacionadas con el movimiento de átomos ligeros o vibraciones de alta frecuencia [27]. Para casos de equilibrio, las trayectorias atómicas corresponden a la colectividad o ensamblaje microcanónico de la mecánica estadística, en el que el número de partículas, volumen y energía son fijos (NVE) pero no la presión. No obstante, para sistemas en los que la energía es una magnitud de estudio, la presión tiene que ser nula (o residual) y los ensamblajes deben ser barostáticos (NPT), con lo que la presión se modifica a través de un cambio de volumen.

Para llevar a cabo la simulación de los sistemas se ha hecho uso del paquete de simulación molecular DL_POLY [35] desarrollado en el laboratorio de Daresbury por I.T. Todorov y W. Smith. Está escrito en el lenguaje de programación Fortran y su implementación con MPI (*Message Passing Interface*) permite el uso de grandes servidores para cálculos masivos en paralelo. Así mismo, el paquete de simulación permite la elección de una variedad de ensamblados entre el que se encuentra el requerido para las simulaciones de frontera de grano.

De todos los potenciales usados en Dinámica Molecular, los más utilizados para fronteras de grano son los EAM (*Embedded Atom Model*), basados en la descripción de la energía entre dos átomos. Usando las leyes hamiltonianas, su derivación permite el cálculo de las fuerzas que actúan en cada átomo. Así pues, el potencial usado para la simulación es un EAM en la forma desarrollada por Finnis-Sinclair [43], que resulta muy adecuado por la correcta descripción de las propiedades del material y a su forma funcional simple. Es un potencial de corto alcance, donde la interacción de cada átomo con sus vecinos no supera los 6.5 Å de distancia, por lo que el coste computacional es razonable para sistemas con decenas de miles de átomos. Dicho potencial relaciona la interacción átomo-átomo a través de la energía potencial E , y viene descrito por la expresión:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j V_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i) \quad (3)$$

Donde V_{ij} representa el potencial de pares $\{i, j\}$ e incorpora interacciones repulsivas electrostáticas y de superposición. Está descrito por un polinomio cuártico que depende de la distancia entre dos átomos r :

$$V(r) = \begin{cases} (r - c)^2(c_0 + c_1r + c_2r^2) & ; \text{ si } (r \leq c) \\ 0 & ; \text{ si } (r > c) \end{cases} \quad (4)$$

Aquí, c representa un parámetro de corte (*cutoff parameter*) relativo a la distancia de dos átomos. Es decir, si dos átomos están a una distancia mayor que c , no interactúan. Aunque en un sistema físico real dos átomos siempre tienen atracción independientemente de su distancia, su interacción puede considerarse nula ya que su fuerza de interacción es despreciable. Por ello, la definición de un parámetro de corte es realista y a la vez necesaria ya que simplifica drásticamente el cálculo de grandes sistemas. El polinomio se completa con los parámetros c_1 , c_2 y c_3 que ajustan el potencial para cada tipo de átomo. La densidad de carga electrónica total en el átomo i se denota como ρ_i y es descrita por:

$$\rho_i = \sum_{j=1, j \neq i} \rho_{ij}(r_{ij}) \quad (5)$$

Donde

$$\rho_{ij}(r) = \begin{cases} (r - d)^2 + \beta \frac{(r - d)^3}{d} & ; \text{ si } (r \leq d) \\ 0 & ; \text{ si } (r > d) \end{cases} \quad (6)$$

Un parámetro de corte d diferente al del potencial de pares define el rango de esta función que describe la energía embebida a través de:

$$F(\rho_i) = -A\sqrt{\rho_i} \quad (7)$$

Los parámetros para la interacción Fe-Fe y Cr-Cr se muestran en la Tabla 1 y fueron definidos en el trabajo original de Finnis y Sinclair [43,45]. La interacción Fe-Cr ha sido calculada usando la regla de Lorentz–Berthelot [46] que define los parámetros del potencial de Finnis-Sinclair a través de reglas simples descritas, tal como se describe en la Ecuación (8), a partir de los parámetros originales de Fe-Fe y Cr-Cr. A pesar de que esta regla fue diseñada originalmente para el potencial de Lennard-Jones su adaptación en el potencial de Finnis-Sinclair es adecuada puesto que se ha visto que describe correctamente las propiedades del sistema Fe-Cr [44]. Además, estos parámetros mantienen estable la estructura BCC hasta temperatura de fusión, por lo que son adecuados para la simulación de aleaciones monofásicas como el sistema Fe-20Cr. Las relaciones que definen el potencial interatómico están descritas a continuación:

$$\left\{ \begin{array}{l} c^{Fe Cr} = \frac{c^{Fe} + c^{Cr}}{2} \\ d^{Fe Cr} = \frac{d^{Fe} + d^{Cr}}{2} \\ \beta^{Fe Cr} = \frac{\beta^{Fe} + \beta^{Cr}}{2} \\ A^{Fe Cr} = \frac{A^{Fe} + A^{Cr}}{2} \\ c_0^{Fe Cr} = \sqrt{c_0^{Fe} c_0^{Cr}} \\ c_1^{Fe Cr} = \frac{c_1^{Fe} c_0^{Cr} + c_1^{Cr} c_0^{Fe}}{2 \sqrt{c_0^{Fe} c_0^{Cr}}} \\ c_2^{Fe Cr} = \frac{c_2^{Fe} c_0^{Cr} + c_2^{Cr} c_0^{Fe}}{2 \sqrt{c_0^{Fe} c_0^{Cr}}} \end{array} \right. \quad (8)$$

La Figura 6 muestra el comportamiento de las funciones que definen el potencial de Finnis-Sinclair, descritas en las ecuaciones (4)(5)(6)(7), con los parámetros correspondientes a las interacciones Fe-Fe, Cr-Cr, extraídos del trabajo original de Finnis y Sinclair [43,45]) y las interacciones Fe-Cr, calculados con las relaciones de la ecuación (8), cuyos valores se muestran en la Tabla 1. Con estos parámetros, la temperatura de fusión de la aleación simulada (Fe-20Cr) fue calculada por Shibuta en [44] y su valor aproximado es 2400 K. Esta temperatura está sobreestimada ya que la temperatura de fusión en un sistema Fe-Cr ronda los 1800 K [44] (ver Figura 4). Es por tanto necesario normalizar la temperatura de trabajo a la de fusión del material T_m . por lo que se referirá siempre como fracción de T_m .

Tabla 1: Parámetros del potencial de Finnis-Sinclair para las interacciones Fe-Fe, Cr-Cr y Fe-Cr

	Fe*	Cr*	Fe-Cr**	
A	1.828905	1.453418	1.6411615	eV
β	1.8	1.8	1.8	(adimensional)
c_0	1.2371147	29.1429813	6.00443257	(adimensional)
c_1	-0.3592185	-23.3975027	-3.28208303	(adimensional)
c_2	-0.0385607	-4.757897	0.39655764	(adimensional)
c	3.4	2.9	3.150	Å
d	3.569745	3.915720	3.7427325	Å

*Extraídos del trabajo original de Finnis y Sinclair [43] [45]

** Calculados según la regla de Lorentz–Berthelot [46]

a)

b)

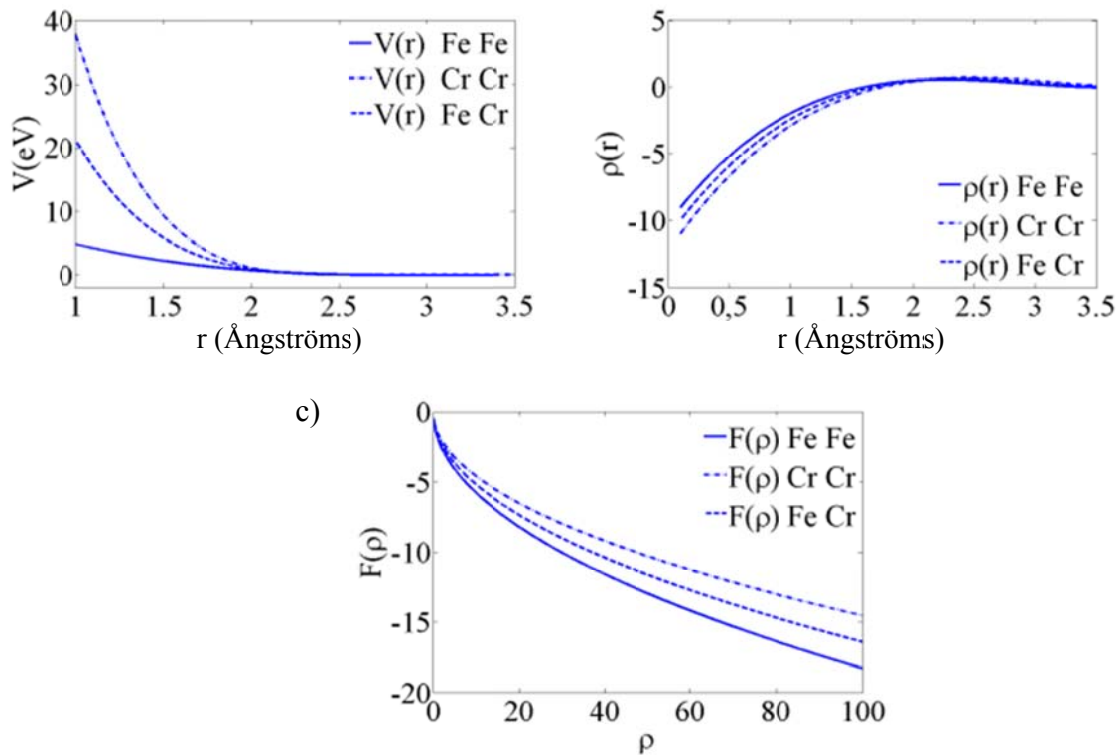


Figura 6: Funciones de la energía potencial E , a) Función $V(r)$, b) Función $\rho(r)$ y c) Función $F(\rho)$ para las interacciones Fe-Fe, Cr-Cr y Fe-Cr

Las simulaciones por dinámica molecular son factibles gracias al uso de condiciones de contorno periódicas. Éstas hacen posible la simulación de un número finito de átomos, tal y como si su número fuera infinito. Así, todos los átomos involucrados en la simulación están bajo las mismas condiciones. Es decir, no hay efectos de borde, y por lo tanto, incluso los átomos situados en los límites exteriores actúan y reciben la influencia del resto de átomos, independientemente de si están en el centro del modelo de simulación o no. Este modelo, comúnmente referido como caja de simulación, está contenido en un paralelepípedo de forma que su repetición y traslación en las tres direcciones espaciales, cuyo desplazamiento de traslación corresponde exactamente sus proporciones, permite crear dichas condiciones de contorno periódicas. Una representación gráfica bidimensional se encuentra en la Figura 7, donde la caja de simulación se encuentra en el centro, y su repetición en las dos direcciones espaciales del plano representado hace posible la simulación de un modelo infinito con dimensiones finitas.

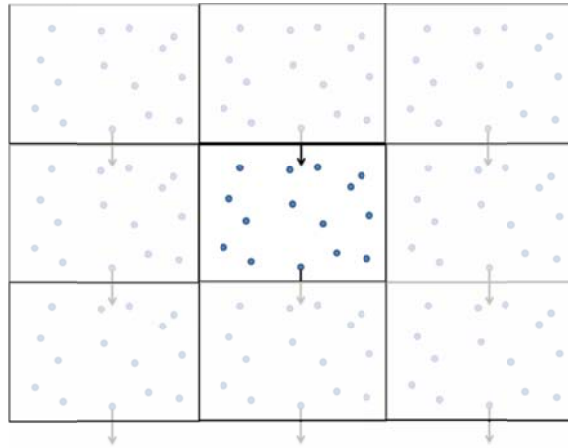


Figura 7: Representación gráfica de las condiciones de contorno periódicas

El cálculo de las condiciones de contorno periódicas está definido por las características geométricas del sistema a simular y debe tratarse con cuidado, pues afectan intensamente al resultado final de la simulación. En el caso más simple de una estructura BCC cuyas caras son paralelas a las de la caja de simulación, las condiciones periódicas coinciden con un múltiplo del parámetro de celda a de forma que su repetición asegura que la estructura cristalina sea continua, como muestra la Figura 8.

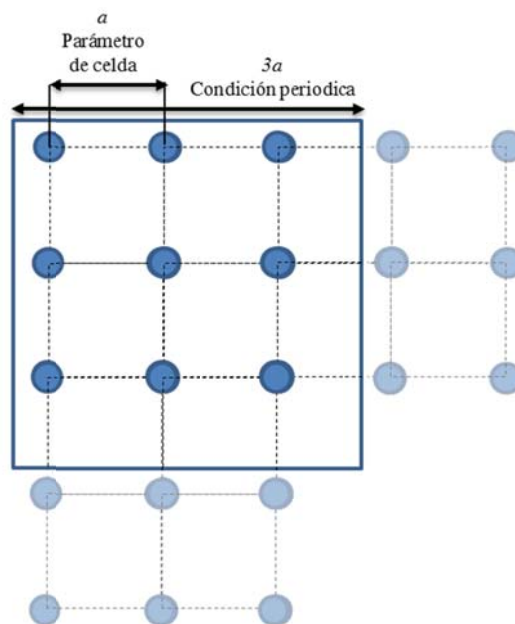


Figura 8: Ejemplo de condiciones de contorno periódicas.

La creación del modelo para el caso de una frontera de grano presenta una particularidad, puesto que la superficie correspondiente a la frontera de grano debe ser paralela a una de las caras de la caja de simulación. De otra manera, la repetición del modelo producido por la imposición de las condiciones de contorno periódicas produciría un desajuste en la continuidad de dicha frontera y, por lo tanto, el cálculo de su energía o cualquier otra magnitud sería incorrecto (Figura 9):

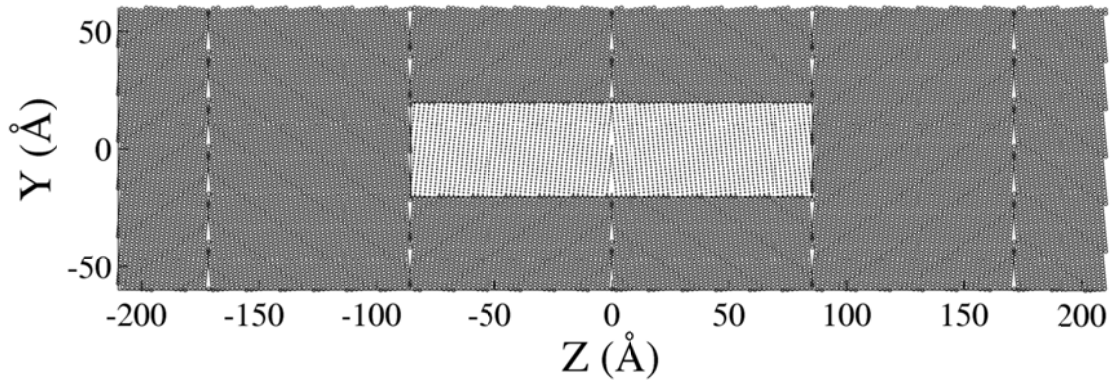


Figura 9: Condiciones de contorno periódicas con fronteras de grano. Ejemplo con ángulo de desorientación $\theta = 11^\circ$.

Una vez ha sido creado el modelo, las posiciones atómicas iniciales no tienen ninguna desviación con respecto a la estructura BCC ideal, y por tanto la frontera de grano no está relajada, mostrando así una energía superior a su estado de equilibrio. Este modelo se denomina pre-relejado, y su energía es mayor que la correspondiente a su estado de equilibrio. La simulación por Dinámica Molecular relaja la estructura desplazando los átomos para acomodarse a una estructura desordenada, característica de una frontera de grano. Una vez que el sistema alcanza su equilibrio, la energía total permanece aproximadamente constante y por tanto es posible la estimación de la energía interna de frontera de grano, denotada por γ_u .

$$\gamma_U = \frac{U_{tot} - n E_{coh}}{2A} \quad (9)$$

Donde la energía del sistema U_{tot} es la suma de la energía de todos los átomos que lo conforman, E_{coh} es la energía cohesiva de un átomo en equilibrio, n es el número de átomos de la simulación y A es el área de la superficie simulada. El factor 2 se debe a las condiciones de contorno periódicas, pues en la simulación aparecen dos fronteras equivalentes.

2.2.2 ENERGÍA INTERNA EN EL SISTEMA FE-20CR A ALTAS TEMPERATURAS

Como complemento a los trabajos de Shibuta, donde se estudió el comportamiento de la energía de frontera de grano en el sistema Fe-Cr para temperaturas de 1° K [44] y su variación con la temperatura hasta 0.6 la temperatura de fusión en el caso de hierro puro [40], en este trabajo abordaremos la simulación de sistemas Fe-Cr a altas temperaturas, que no se ha realizado con anterioridad y debe ser estudiado con detalle.

Las fronteras de grano $\langle 110 \rangle$ se generan girando dos estructuras cristalinas con respecto al eje $\langle 110 \rangle$ un ángulo $\phi/2$ en sentidos opuestos y uniendo ambas estructuras

mediante un plano definido por los índices de Miller (h,k,l) . Por lo tanto, el ángulo de giro que define la frontera es ϕ y se define como:

$$\cos(\phi) = \frac{|bh - ak|}{\sqrt{(a^2 + b^2)(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (10)$$

donde $\langle h,k,l \rangle = \langle 1,1,0 \rangle$. No debe confundirse el ángulo de giro ϕ con el ángulo de desorientación θ , que aunque coincidan en muchos casos, no tienen por qué ser iguales. La relación entre ambos para la familia de fronteras estudiadas se muestra en la Tabla 2.

Al rotar una red cristalina sobre otra se observa que, bajo ciertos ángulos, los puntos de la red 1 coinciden con los de la red 2. Estos puntos coincidentes forman una superestructura denominada *coincident site lattice* (CSL). El recíproco del número de lugares de coincidencia se describe como el parámetro Σ de la teoría CSL. Así pues, cuando más bajo sea el número, más coincidencias en posiciones atómicas de ambas estructuras tiene la frontera de grano. Todas las simulaciones de fronteras de grano (con condiciones periódicas en las 3 direcciones espaciales) están ligadas a la teoría del CSL pues solo fronteras descritas a través del formalismo CSL tienen la periodicidad requerida para la creación de condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones espaciales. El índice Σ no debe tener un valor muy elevado, pues la simulación requeriría condiciones de contorno periódicas con unas dimensiones de simulación impracticables por el número de átomos involucrados. La simetría de la familia estudiada permite encontrar fronteras con índices Σ razonables y que posibilitan cubrir ángulos de 0° a 180° con diferencias no superiores a 5° . Los índices del CSL así como las dimensiones de cada frontera de grano se encuentran reportadas en el trabajo de Shibuta [40] y están resumidas en la Tabla 2. A modo de ejemplo, la Figura 10 muestra la estructura de las fronteras de grano para desorientaciones de ángulo bajo $\phi \approx 11^\circ \Sigma 99$, $\phi \approx 168^\circ \Sigma 99$, frontera de ángulo alto $\phi \approx 44^\circ \Sigma 57$, $\phi \approx 35^\circ \Sigma 89$ y frontera singular $\phi \approx 109^\circ \Sigma 3$, descritas en la Tabla 2.

Tabla 2: Desorientación, Angulo de giro, índices de Miller, índice Σ , dimensiones de las simulaciones y número de átomos para la familia simétrica $\langle 110 \rangle$.

Desorientación θ (°)	Ángulo de giro ϕ (°)	(hkl)	Σ	Periodo X (Å)	Periodo Y (Å)	Periodo Z (Å)	Numero de átomos
11.5	11.5	(7 7 1)	99	40.5879	40.3845	171.3368	23760
20.05	20.05	(4 4 1)	33	40.5879	46.632	164.8689	26400
26.5	26.5	(3 3 1)	19	32.4703	35.3837	125.1004	12160
31.5	31.5	(5 5 2)	27	28.4116	29.8259	126.5406	9072
34.8	34.8	(9 9 4)	89	28.4116	27.0755	114.8717	7476
38.9	38.9	(2 2 1)	9	24.3528	36.5291	137.76	10368
44.00	44.00	(7 7 4)	57	40.5879	43.336	183.8593	27360
50.4	50.4	(3 3 2)	11	36.5291	38.0749	134.6149	15840
55.8	55.8	(4 4 3)	41	28.4116	25.989	110.2618	6888
58.9	58.9	(5 5 4)	33	32.4703	32.9738	139.8959	12672
60	70.5	(1 1 1)	3	32.4703	35.1502	119.3037	11520
60.7	80.6	(5 5 6)	43	36.5291	37.6397	159.6917	18576
62.6	90.5	(7 7 10)	99	28.4116	28.5561	161.5379	11088
60.7	99.3	(3 3 5)	43	28.4116	26.6153	112.9191	7225
60.4	102.1	(4 4 7)	81	36.5291	36.5291	103.32	11664
60	109.4	(1 1 2)	3	34.7969	32.4703	140.6007	13260
60.3	115.6	(4 4 9)	113	40.5879	43.1456	183.0511	27120
58.9	121.01	(2 2 5)	33	40.5879	46.632	197.8427	31680
55.9	124.1	(3 3 8)	41	36.5291	36.7539	155.9337	17712
50.4	129.5	(1 1 3)	11	40.5879	40.3845	152.2994	21120
38.9	141.05	(1 1 4)	9	32.4703	34.44	121.7638	11520
31.6	148.4	(1 1 5)	27	40.5879	42.1802	149.1296	21600
20.05	159.9	(1 1 8)	33	32.4703	32.9738	139.8959	12672
11.5	168.4	(1 1 14)	99	28.4116	28.5561	161.5379	11088
10.1	169.8	(1 1 16)	129	32.4703	32.5969	184.3961	16512

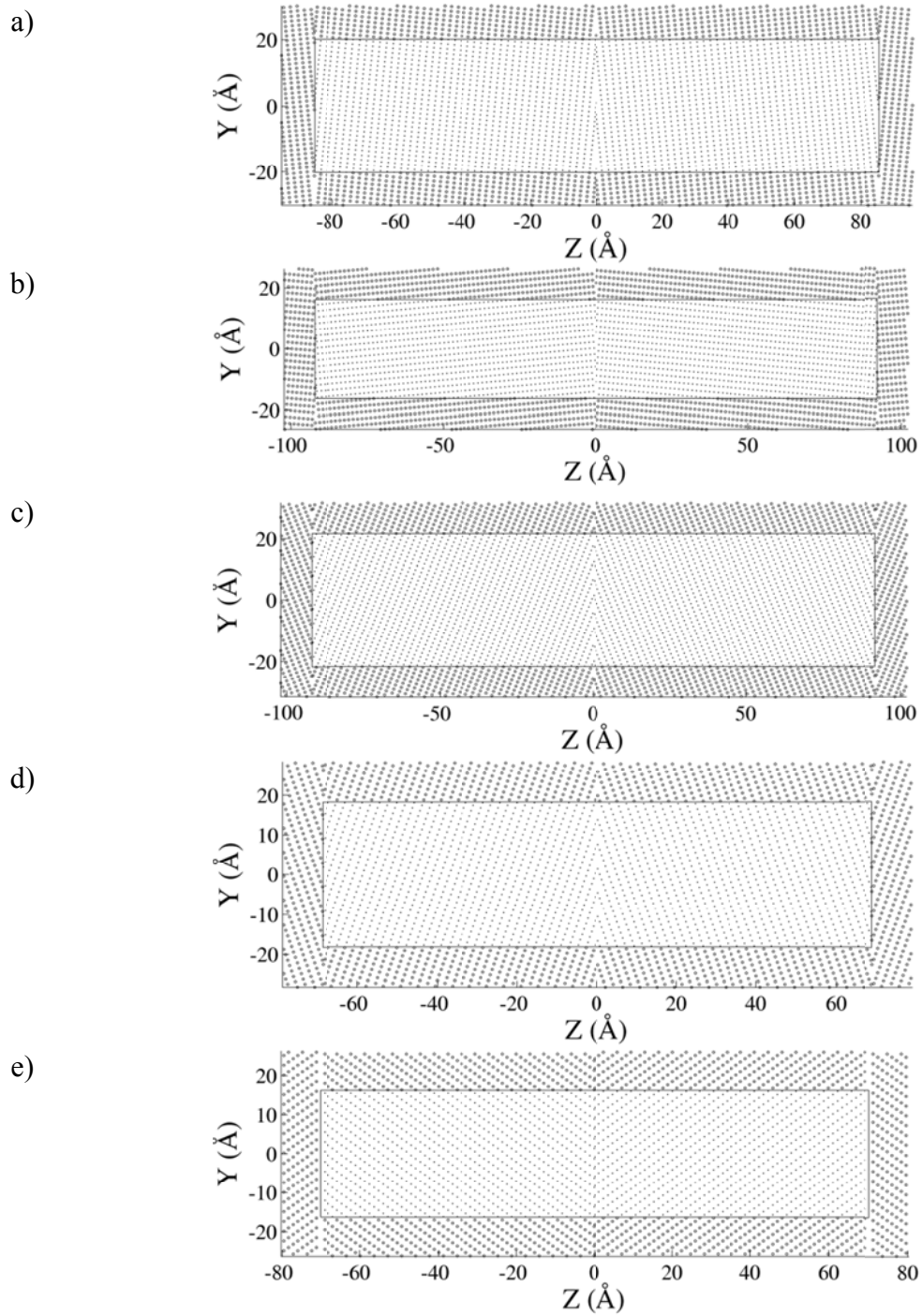


Figura 10: Condiciones de contorno periódicas con fronteras de grano para los casos simulados. a) Frontera de ángulo bajo $\theta \approx 11^\circ$ $\Sigma 99$, b) Frontera de ángulo bajo $\theta \approx 168^\circ$ $\Sigma 99$ c) Frontera de ángulo alto $\theta \approx 44^\circ$ $\Sigma 57$, d) Frontera de ángulo alto $\theta \approx 35^\circ$ $\Sigma 89$, e) Frontera de ángulo alto singular $\theta \approx 109^\circ$ $\Sigma 3$

2.2.3 RESULTADOS DEL CÁLCULO DE LA ENERGÍA INTERNA

Los resultados del cálculo de la energía interna de una frontera de grano deben tener como referencia el cálculo de la energía de un sistema libre de defectos y así poder obtener el valor de la energía cohesiva por átomo E_{coh} como se indica en la Ecuación (9). Esto implica la simulación de la estructura cristalina BCC a diferentes temperaturas. Su cálculo es sencillo, pues una vez alcanzado el equilibrio, la energía cohesiva es el valor medio de la energía de cada átomo $E_{coh} = E_{tot}/n$, donde E_{tot} es la energía del sistema y n el número de átomos simulados. La simulación de este sistema no presenta efectos de tamaño y por lo tanto una celda de dimensiones reducidas es suficiente para asegurar el correcto cálculo de la energía del sistema. Aun así, estas dimensiones deben ser suficientes para asegurar que la interacción de un átomo consigo mismo, debido a las condiciones de contorno periódicas, no ocurra. Por ello, las dimensiones de esta simulación son $10 a \approx 28.7 \text{ \AA}$ en cada dirección espacial, con a el parámetro de red. Esto hace que la distancia de interacción mínima entre un átomo consigo mismo es mucho mayor que el parámetro de corte $c = 6.5 \text{ \AA}$ del potencial interatómico, asegurando así la no interacción. El número de átomos con estas dimensiones es 2000. Las temperaturas simuladas cubren desde $0^\circ \text{ K} = 0 T_m$ hasta la temperatura de fusión $\sim 1800 \text{ K} = 1 T_m$, en pasos de $150 \text{ K} = 0.083 T_m$.

La evolución de la energía cohesiva E_{coh} con respecto a la temperatura homóloga se muestra en la Figura 11 y corresponde a los datos expuestos en la Tabla 3, Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6. La figura muestra cómo la energía por átomo aumenta linealmente hasta la temperatura de fusión (temperatura homóloga $T_h = 1$). La estructura cubica desaparece cuando el material funde, aumentando bruscamente la energía del sistema.

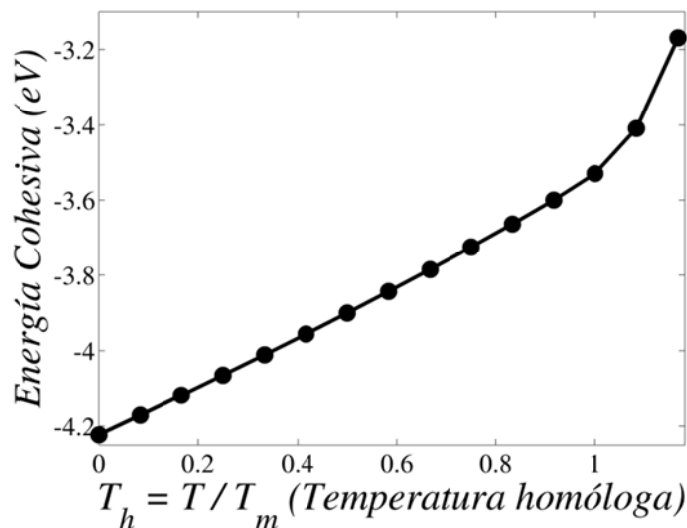


Figura 11: Energía cohesiva del sistema Fe-20Cr con respecto a la temperatura homóloga.

Este cambio de fase se observa al estudiar el sistema por medio de las funciones de distribución radial $F_\rho(r)$ [27] calculadas para cada temperatura en la Figura 12. Estas

funciones, que aparecen con frecuencia en la Mecánica estadística, muestran la densidad de átomos con respecto a un átomo de referencia. Al ser una distribución espacial, la integración bajo la curva representa la densidad atómica. Se puede observar cómo para un átomo a $0 T_m$ (curva azul), sus 8 átomos más cercanos se encuentran a una distancia $\sqrt{a^3} \approx 2.43 \text{ \AA}$, y los seis siguientes a la distancia correspondiente al parámetro de red $a \approx 2.87 \text{ \AA}$. Dada la baja temperatura, los átomos no presentan casi variación en su posición con respecto a la estructura cristalina ideal, por lo que los picos son muy pronunciados. A medida que la temperatura sube, las curvas se suavizan dejando más movilidad a los átomos. Al llegar a temperatura de fusión (curva roja) el potencial atractivo-repulsivo mantiene un cierto número de átomos en las cercanías del átomo de referencia, pero el desorden en posiciones atómicas es tal que la probabilidad de encontrar un átomo en distancias iguales o superiores a 4 \AA es aproximadamente constante.

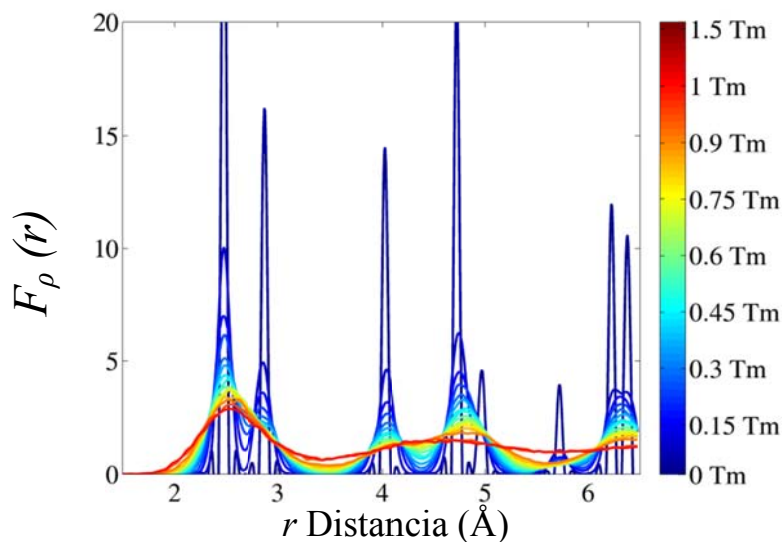


Figura 12: Funciones de distribución radial para el del sistema Fe-20Cr con respecto a la temperatura homóloga.

El cálculo de la estructura BCC ideal en todo el rango de temperaturas, permite estimar el coeficiente de expansión térmica de esta aleación como comprobación de la confiabilidad del potencial interatómico considerado. La expansión térmica en el sistema está producida por un aumento en la presión en simulación debida al incremento de temperatura. El ensamblaje barostático expande la celda para corregir el exceso de presión. Una medida de la expansión con la temperatura permite estimar el coeficiente de expansión térmica con un valor de $9.44 \mu\text{m/m K}$ [4], mientras que el calculado por regresión lineal de los resultados de la simulación es de $9.25 \mu\text{m/m K}$, lo que supone un buen ajuste. Esta precisión es importante pues en el proceso de cálculo de energía interna, el área de la superficie definida por la frontera de grano debe estar correctamente calculada a cada temperatura.

Una vez obtenidos los resultados para este caso de referencia, se han simulado las fronteras de grano descritas en la Tabla 2 para las temperaturas homólogas $T_h = 0 T_m$,

0.08 T_m , 0.16 T_m , 0.25 T_m , 0.33 T_m , 0.41 T_m , 0.5 T_m , 0.58 T_m , 0.66 T_m , 0.75 T_m , 0.83 T_m y 0.91. El cálculo de la energía interna de frontera de grano γ_U para cada caso y temperatura necesitan del cálculo del área de la superficie definida por la frontera A y la energía total del sistema U_{tot} . Éstos parámetros y magnitudes junto con el cálculo final de la energía interna de frontera de grano γ_U aplicando la Ecuación (9) para cada caso y temperatura queda descrito en la Tabla 3, Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6 . Los resultados de la energía interna de frontera de grano se muestran en la Figura 13.

Tabla 3: Resultados de las simulaciones para el cálculo de la energía de frontera de grano de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$: ángulo de giro, área y energía a temperatura definida. Parte 1: $0 T_m - 0.16 T_m$. La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.

		$0 T_m$			$0.08 T_m$			$0.16 T_m$		
		E_{coh}								
BCC		-4.2231			-4.1711			-4.1182		
ϕ (°)	Área (Å ²)	U_{tot} (eV)	γ_U (J/m ²)	Área (Å ²)	U_{tot} (eV)	γ_U (J/m ²)	Área (Å ²)	U_{tot} (eV)	γ_U (J/m ²)	
11.5	1668	-100120	1.056	1672	-98884	1.064	1677	-97622	1.087	
20.05	1927	-111150	1.408	1932	-109780	1.401	1938	-108390	1.371	
26.5	1171	-51135	1.487	1174	-50511	1.432	1177	-49875	1.381	
31.5	864	-38156	1.443	866	-37680	1.484	868	-37202	1.465	
34.8	784	-31434	1.406	786	-31049	1.369	788	-30659	1.312	
38.9	907	-43624	1.419	909	-43095	1.333	911	-42549	1.31	
44.00	1791	-115230	1.399	1796	-113810	1.392	1801	-112360	1.402	
50.4	1418	-66643	1.414	1421	-65831	1.351	1425	-64994	1.344	
55.8	753	-28961	1.356	755	-28613	1.249	756	-28252	1.213	
58.9	1091	-53343	1.26	1094	-52684	1.263	1097	-52017	1.237	
70.5	1163	-48447	1.396	1166	-47852	1.37	1169	-47248	1.331	
80.6	1400	-78224	1.279	1404	-77262	1.26	1407	-76279	1.262	
90.5	826	-46698	1.234	828	-46118	1.272	831	-45532	1.264	
99.3	771	-30388.5	1.235	772	-30021	1.154	775	-29645	1.088	
102.1	1360	-49058	1.177	1363	-48480	1.011	1367	-47870	0.968	
109.4	1140	-55913	0.589	1143	-55223	0.599	1146	-54531	0.537	
115.6	1782	-114315	0.961	1786	-112900	0.989	1791	-111469	0.972	
121.01	1927	-133513	1.135	1932	-131872	1.114	1937	-130222	1.009	
124.1	1367	-74573	1.322	1371	-73628	1.467	1375	-72707	1.372	
129.5	1670	-88887	1.458	1674	-87792	1.446	1678	-86680	1.42	
141.05	1140	-48443	1.452	1143	-47841	1.475	1146	-47237	1.435	
148.4	1744	-90911	1.41	1749	-89788	1.412	1753	-88649	1.395	
159.9	1090	-53301	1.57	1093	-52644	1.558	1096	-51973	1.56	
168.4	826	-46702	1.196	828	-46129	1.166	831	-45529	1.293	
169.8	1077	-69590	1.05	1080	-68738	1.006	1083	-67861	1.032	

Tabla 4: Resultados de las simulaciones para el cálculo de la energía de frontera de grano de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$: ángulo de giro, área y energía a temperatura definida. Parte 2: $0.25 T_m - 0.41 T_m$. La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.

		$0.25 T_m$			$0.33 T_m$			$0.41 T_m$		
		E_{coh}								
BCC		-4.0648			-4.0107			-3.9558		
ϕ (°)	Área (Å ²)	U_{tot} (eV)	γ_U (J/m ²)	Área (Å ²)	U_{tot} (eV)	γ_U (J/m ²)	Área (Å ²)	U_{tot} (eV)	γ_U (J/m ²)	
11.5	1682	-96348	1.104	1687	-95060	1.111	1692	-93755	1.113	
20.05	1943	-106980	1.364	1949	-105560	1.324	1955	-104110	1.325	
26.5	1180	-49228	1.358	1184	-48567	1.373	1188	-47903	1.346	
31.5	871	-36722	1.416	874	-36230	1.42	876	-35734	1.4	
34.8	791	-30258	1.322	793	-29856	1.292	795	-29442	1.326	
38.9	914	-41998	1.279	917	-41445	1.204	919	-40877	1.193	
44.00	1806	-110910	1.345	1811	-109430	1.338	1817	-107930	1.327	
50.4	1429	-64159	1.276	1433	-63293	1.321	1437	-62420	1.338	
55.8	758	-27891	1.135	761	-27516	1.154	763	-27140	1.13	
58.9	1100	-51339	1.24	1103	-50655	1.223	1106	-49960	1.217	
70.5	1173	-46632	1.329	1176	-46012	1.302	1180	-45384	1.269	
80.6	1412	-75286	1.259	1416	-74284	1.236	1420	-73262	1.247	
90.5	833	-44941	1.246	835	-44346	1.195	838	-43736	1.205	
99.3	777	-29257	1.105	779	-28872	1.041	781	-28475	1.044	
102.1	1371	-47248	0.958	1375	-46614	0.971	1379	-45972	0.979	
109.4	1150	-53821	0.542	1153	-53102	0.554	1157	-52372	0.563	
115.6	1796	-110027	0.936	1802	-108545	0.999	1807	-107094	0.831	
121.01	1943	-128541	0.956	1948	-126830	0.937	1954	-125090	0.943	
124.1	1379	-71771	1.306	1383	-70816	1.282	1387	-69820	1.417	
129.5	1683	-85554	1.403	1688	-84417	1.37	1693	-83258	1.366	
141.05	1149	-46627	1.392	1153	-46008	1.356	1156	-45373	1.371	
148.4	1758	-87497	1.38	1764	-86329	1.371	1769	-85146	1.356	
159.9	1100	-51304	1.495	1103	-50646	1.289	1107	-49948	1.303	
168.4	833	-44945	1.208	835	-44343	1.223	838	-43740	1.166	
169.8	1086	-66981	1.012	1089	-66092	0.975	1093	-65199	0.875	

Tabla 5: Resultados de las simulaciones para el cálculo de la energía de frontera de grano de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$: ángulo de giro, área y energía a temperatura definida. Parte 3: $0.5 T_m - 0.66 T_m$. La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.

		$0.5 T_m$			$0.58 T_m$			$0.66 T_m$		
BCC		E_{coh}								
		-3.9			-3.8431			-3.7850		
ϕ (°)	Área (Å ²)	U_{tot} (eV)	γ_U (J/m ²)	Área (Å ²)	U_{tot} (eV)	γ_U (J/m ²)	Área (Å ²)	U_{tot} (eV)	γ_U (J/m ²)	
11.5	1698	-92427	1.118	1703	-91079	1.1	1710	-89694	1.113	
20.05	1961	-102630	1.348	1968	-101130	1.338	1975	-99591	1.351	
26.5	1191	-47225	1.338	1196	-46520	1.423	1200	-45811	1.432	
31.5	879	-35229	1.383	882	-34711	1.397	885	-34182	1.408	
34.8	798	-29028	1.289	801	-28601	1.302	804	-28164	1.322	
38.9	922	-40301	1.166	925	-39710	1.174	929	-39097	1.258	
44.00	1823	-106400	1.336	1829	-104840	1.349	1836	-103230	1.429	
50.4	1442	-61545	1.283	1447	-60642	1.291	1452	-59733	1.221	
55.8	765	-26757	1.112	768	-26366	1.1	771	-25968	1.071	
58.9	1110	-49255	1.196	1113	-48536	1.181	1117	-47800	1.173	
70.5	1184	-44745	1.238	1187	-44084	1.274	1192	-43417	1.251	
80.6	1425	-72226	1.239	1430	-71167	1.249	1435	-70091	1.223	
90.5	841	-43118	1.192	844	-42487	1.192	847	-41840	1.211	
99.3	784	-28063	1.13	787	-27660	1.046	789	-27240	1.044	
102.1	1383	-45328	0.936	1388	-44663	0.942	1393	-43982	0.956	
109.4	1160	-51634	0.549	1164	-50868	0.628	1169	-50107	0.557	
115.6	1813	-105544	0.987	1819	-104033	0.846	1826	-102428	0.967	
121.01	1960	-123319	0.951	1967	-121508	0.985	1974	-119677	0.937	
124.1	1391	-68857	1.266	1396	-67847	1.277	1401	-66820	1.257	
129.5	1699	-82079	1.363	1705	-80874	1.376	1711	-79633	1.433	
141.05	1160	-44732	1.353	1164	-44073	1.375	1168	-43395	1.428	
148.4	1775	-83937	1.367	1781	-82701	1.397	1787	-81446	1.39	
159.9	1110	-49239	1.312	1114	-48507	1.389	1118	-47774	1.358	
168.4	841	-43117	1.202	843	-42507	1.004	847	-41863	0.994	
169.8	1096	-64261	0.992	1100	-63321	0.996	1104	-62377	0.877	

Tabla 6: Resultados de las simulaciones para el cálculo de la energía de frontera de grano de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$: ángulo de giro, área y energía a temperatura definida. Parte 4: $0.75 T_m - 0.91 T_m$. La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.

		$0.75 T_m$			$0.83 T_m$			$0.91 T_m$		
BCC		E_{coh}			E_{coh}			E_{coh}		
		-3.7256			-3.6641			-3.6003		
ϕ (°)	Área (Å ²)	U_{tot} (eV)	γ_U (J/m ²)	Área (Å ²)	U_{tot} (eV)	γ_U (J/m ²)	Área (Å ²)	U_{tot} (eV)	γ_U (J/m ²)	
11.5	1717	-88266	1.182	1724	-86781	1.295	1733	-85169	1.724	
20.05	1983	-97999	1.437	1991	-96330	1.621	2002	-94507	2.159	
26.5	1205	-45076	1.508	1210	-44296	1.72	1216	-43457	2.121	
31.5	888	-33634	1.482	893	-33048	1.731	897	-32425	2.112	
34.8	807	-27702	1.492	810	-27228	1.632	814	-26708	2.042	
38.9	932	-38479	1.269	937	-37820	1.451	941	-37131	1.672	
44.00	1843	-101600	1.44	1851	-99878	1.612	1860	-98030	2.036	
50.4	1458	-58796	1.191	1463	-57817	1.22	1471	-56705	1.759	
55.8	774	-25558	1.073	777	-25121	1.212	781	-24660	1.421	
58.9	1122	-47039	1.223	1127	-46235	1.399	1133	-45375	1.749	
70.5	1197	-42718	1.341	1202	-41996	1.431	1208	-41235	1.591	
80.6	1440	-68967	1.329	1446	-67814	1.39	1454	-66570	1.698	
90.5	850	-41181	1.206	853	-40494	1.257	857	-39757	1.519	
99.3	792	-26808	1.066	796	-26349	1.214	800	-25875	1.334	
102.1	1399	-43278	1.013	1404	-42560	1.018	1411	-41773	1.251	
109.4	1173	-49301	0.681	1177	-48481	0.712	1183	-47622	0.789	
115.6	1833	-100818	0.956	1840	-99158	0.928	1849	-97405.6	1.01	
121.01	1982	-117767	1.045	1990	-115796	1.14	1998	-113773	1.134	
124.1	1407	-65753	1.333	1413	-64640	1.469	1421	-63409.9	2.017	
129.5	1718	-78364	1.491	1726	-77002	1.784	1735	-75555	2.227	
141.05	1173	-42699	1.499	1179	-41947	1.792	1184	-41151	2.191	
148.4	1795	-80125	1.549	1802	-78759	1.717	1812	-77258	2.243	
159.9	1123	-47000	1.5	1128	-46207	1.597	1133	-45343	1.975	
168.4	850	-41186	1.159	854	-40497	1.228	857	-39773	1.37	
169.8	1108	-61390	0.914	1113	-60366	0.98	1118	-59287	1.149	

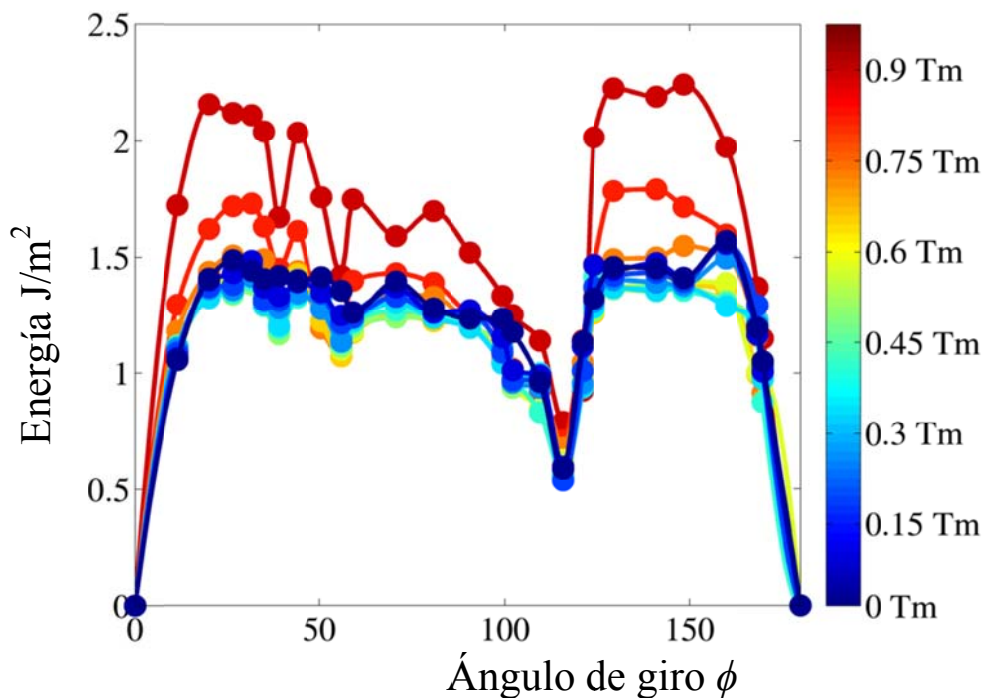


Figura 13: Energía interna de frontera de grano para la familia simétrica $\langle 110 \rangle$ en el sistema Fe-20Cr.

En esta figura, se muestra cómo las fronteras de ángulo bajo que corresponden a $\phi \in [0^\circ, 15^\circ]$ y $\phi \in [165^\circ, 180^\circ]$ tienen baja energía y, a medida que crece el ángulo, las dislocaciones que las forman se aproximan y forman las de ángulo alto. La Figura 14 muestra una representación gráfica de tres LAGB que nos permite concluir que las fronteras de ángulo bajo son, efectivamente, una serie de dislocaciones alineadas a lo largo de la frontera. En la parte de la izquierda de la figura se han dibujado las posiciones atómicas, de manera que el eje normal del plano que contiene a la frontera de grano coincide con el eje horizontal. Los átomos han sido representados con círculos de color sólidos, donde el color responde a la energía de cada átomo, calculado con el potencial de Finnis-Sinclair. En la parte derecha de la figura, se muestra el perfil energético de cada frontera correspondiente a la de la parte izquierda, cuyo eje horizontal coincide con esta, es decir, la dirección normal al plano de la frontera. Aquí, el eje vertical y la leyenda de colores representan la misma magnitud. Es fácil ver donde se encuentra la frontera, no solo por el desorden en las posiciones atómicas, sino por su elevada energía. Todas las figuras muestran la estructura a 1° K .

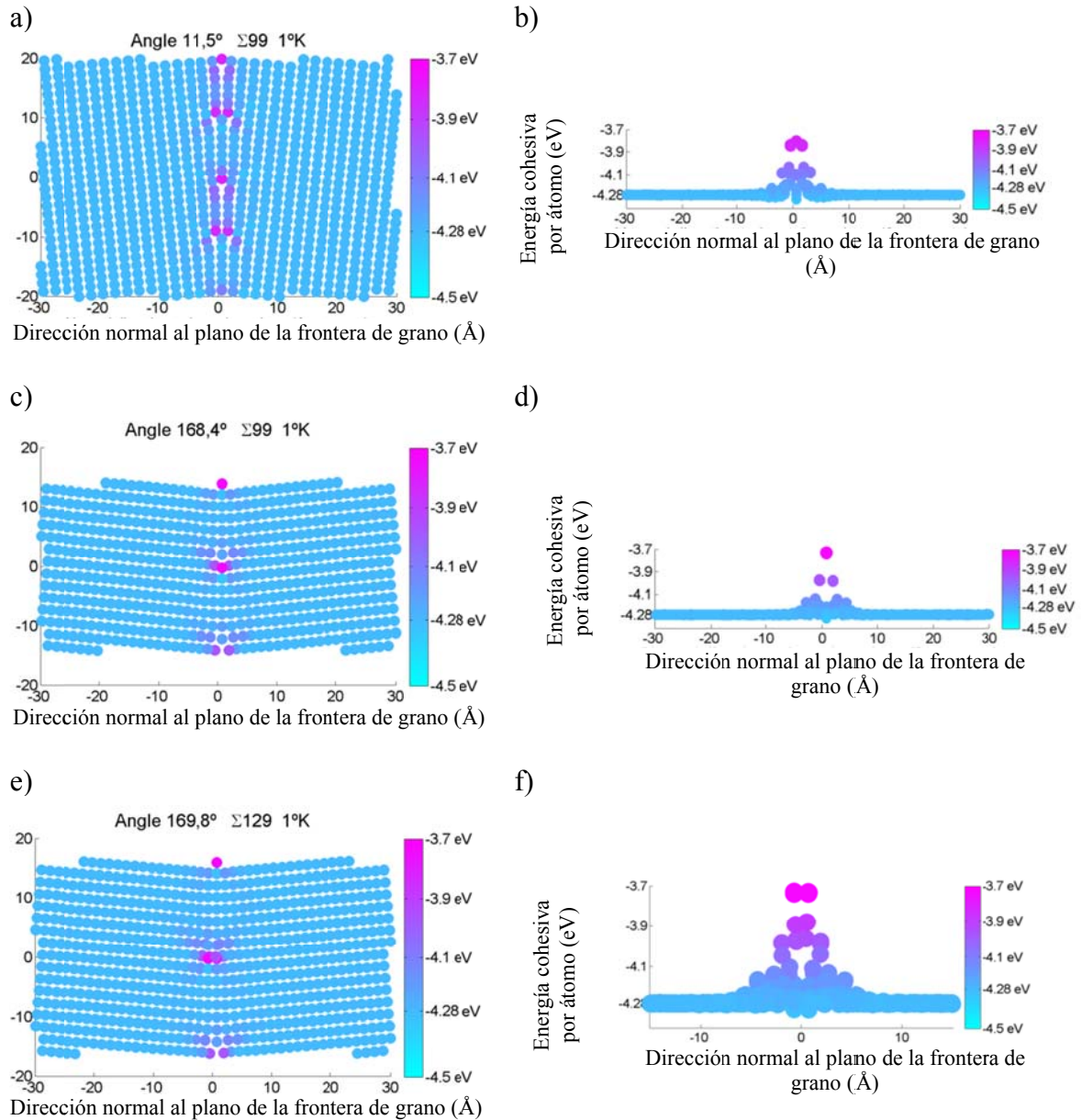


Figura 14: Estructura y energía de fronteras de ángulo bajo. a) Estructura $\langle 110 \rangle (771)$ $11.5^\circ \Sigma 99$, b) Perfil energético $\langle 110 \rangle (771)$ $11.5^\circ \Sigma 99$ c) Estructura $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 14)$ $168.46^\circ \Sigma 99$, d) Perfil energético $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 14)$ $168.46^\circ \Sigma 99$, e) Estructura $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 16)$ $169.9^\circ \Sigma 129$, f) Perfil energético $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 16)$ $169.9^\circ \Sigma 129$

Para desorientaciones entorno a los 15° - 20° , las dislocaciones están tan próximas unas a otras que se genera una estructura en la frontera de forma que la desviación con respecto a la estructura BCC es constante a lo largo de toda su longitud. Esto no es estrictamente desorden, sino desviación de la estructura cristalina, ya que existe un determinado patrón. La consecuencia es una mayor energía almacenada en la frontera. Esta estructura se puede observar en la Figura 15 para los casos de HAGB $\langle 110 \rangle (331)$ $26.53^\circ \Sigma 19$, $\langle 110 \rangle (332)$ $50.48^\circ \Sigma 11$, $\langle 110 \rangle (115)$ $148.4^\circ \Sigma 27$. El hecho observado en los resultados de la simulación es que, a pesar de la existencia de diferentes estructuras de HAGB,

todas ellas muestran un valor de energía de frontera similar, como se observa en la Figura 13.

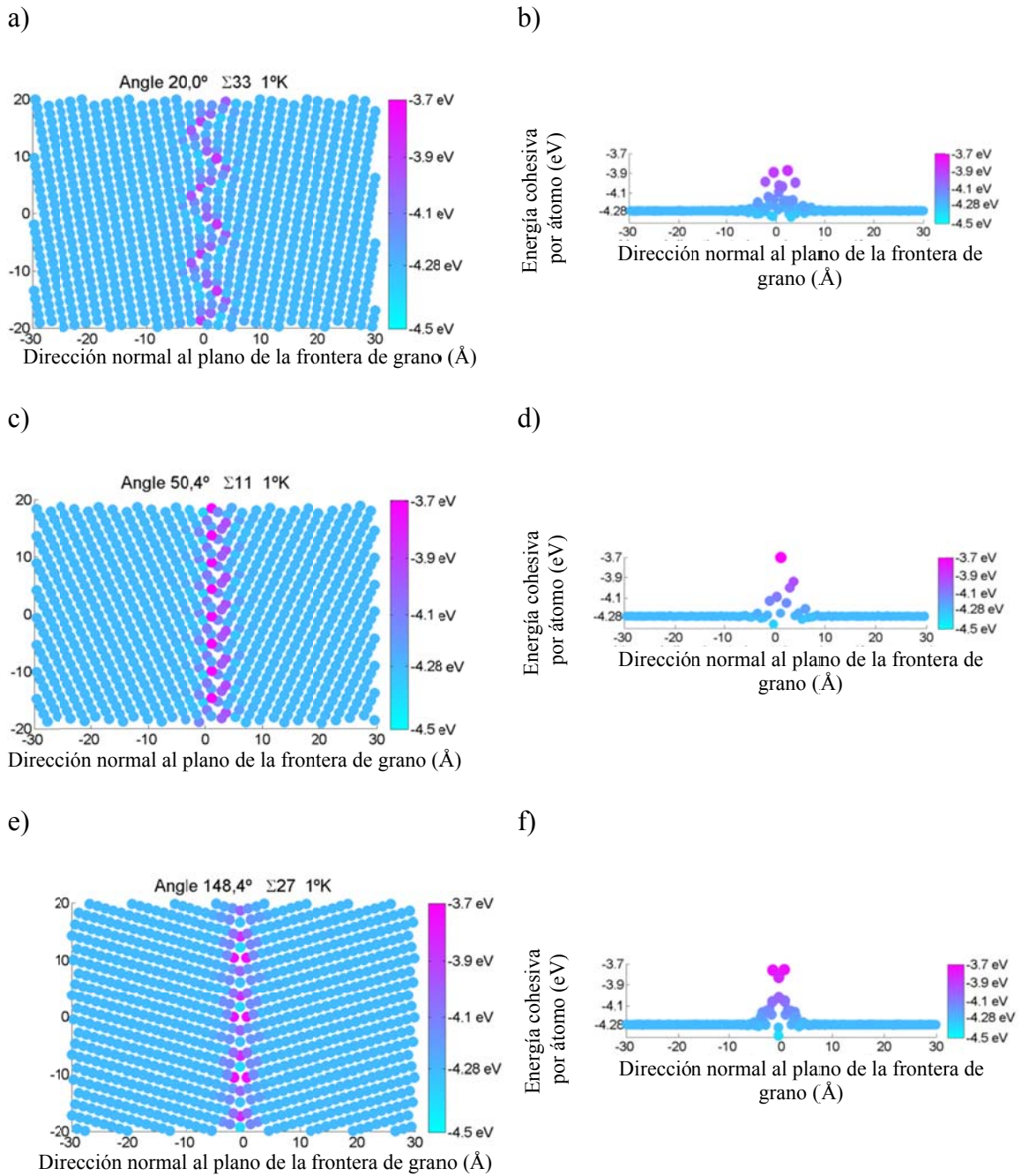


Figura 15: Estructura y energía de fronteras de ángulo alto. a) Estructura $\langle 110 \rangle (331) 26.53^\circ \Sigma 19$, b) Perfil energético $\langle 110 \rangle (331) 26.53^\circ \Sigma 19$, c) Estructura $\langle 110 \rangle (332) 50.48^\circ \Sigma 11$, d) Perfil energético $\langle 110 \rangle (332) 50.48^\circ \Sigma 11$, e) Estructura $\langle 110 \rangle (115) 148.4^\circ \Sigma 27$, f) Perfil energético $\langle 110 \rangle (115) 148.4^\circ \Sigma 27$

Las fronteras singulares muestran resultados igualmente interesantes. Estas fronteras corresponden con la notación $\langle 110 \rangle (112) 109.47^\circ \Sigma 3$ y $\langle 110 \rangle (111) 70.53^\circ \Sigma 3$, siendo la primera coherente y la segunda incoherente. La singularidad se debe al bajo índice Σ que tienen. La Figura 16 muestra claramente el porqué del carácter coherente de la frontera $\langle 110 \rangle (112) 109.47^\circ \Sigma 3$. Su configuración es tal que los átomos de la frontera apenas muestran energía superior a la que tienen aquellos en equilibrio en estructura BCC. Este hecho corresponde con el drástico descenso en el valor de energía que muestra la Figura 13 para el ángulo $\phi = 109^\circ$, para el cual su energía corresponde con valores similares a los de un LAGB. Sin embargo, la condición de frontera singular no implica una menor energía de frontera de grano. El caso $\langle 110 \rangle (111) 70.53^\circ \Sigma 3$ es también una frontera singular y tiene una energía similar al resto de fronteras de ángulo alto, pues es una frontera singular incoherente. Ambas fronteras singulares tienen la misma desorientación, es decir, el mismo vector de giro $\langle abc \rangle$ y ángulo de desorientación θ , pero sus correspondientes planos de separación (hkl) son diferentes, con un ángulo entre ellos de 90° . Este hecho puede observarse en la Figura 16, donde se muestran las estructuras de ambas fronteras singulares. Allí se muestra que la orientación relativa a ambos lados de cada frontera es común en los dos casos y que los planos de separación forman 90° , tal y como se ha representado en la Figura 16c con una superposición gráfica de las dos fronteras, de manera que una de ellas se ha girado 90° .

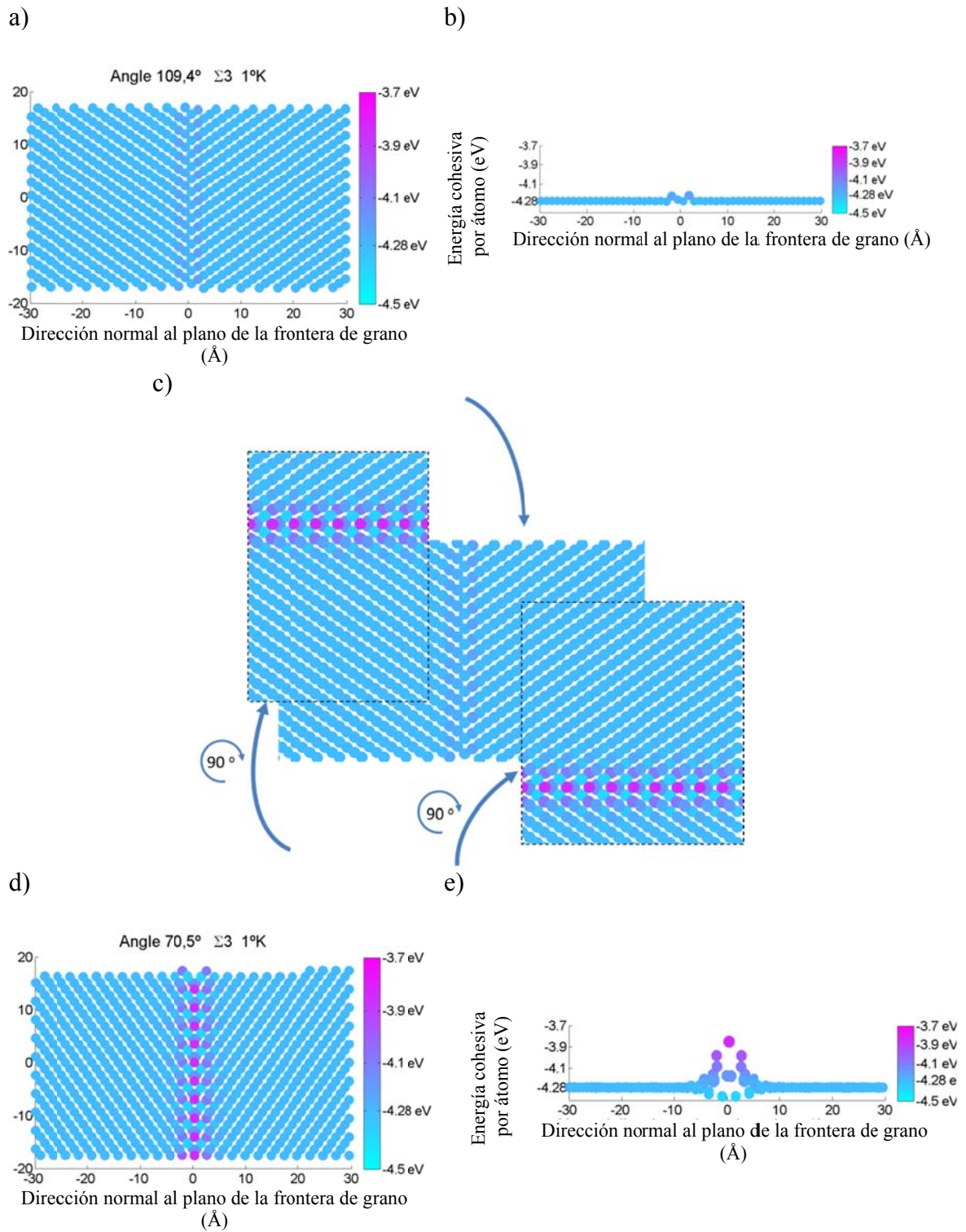


Figura 16: Estructura y energía de fronteras de fronteras singulares (ángulo alto). a) Estructura $\langle 110 \rangle(112)$ $109.47^\circ \Sigma 3$, b) Perfil energético $\langle 110 \rangle(112)$ $109.47^\circ \Sigma 3$, c) Superposición visual de las dos fronteras singulares $\langle 110 \rangle(112)$ $109.47^\circ \Sigma 3$ y $\langle 110 \rangle(111)$ $70.53^\circ \Sigma 3$ para mostrar la relación angular de los planos de corte entre ambas d) Estructura $\langle 110 \rangle(111)$ $70.53^\circ \Sigma 3$, e) Perfil energético $\langle 110 \rangle(111)$ $70.53^\circ \Sigma 3$

Finalmente, se ha estudiado también la estructura de las fronteras cercanas a la singular $\langle 110 \rangle (112) 109.47^\circ \Sigma 3$, como son las $\langle 110 \rangle (447) 102.12^\circ \Sigma 81$ y $\langle 110 \rangle (449) 115^\circ \Sigma 113$. Un hecho destacable es su comportamiento energético, mostrado en la Figura 13, donde se pone de manifiesto el brusco incremento en energía, con desorientaciones muy pequeñas con respecto a la referencia de $\theta = 60^\circ$. Mientras que en la relación de Read-Shockley, la energía de las fronteras de grano alcanza el valor de las HAGB a los 15° de desorientación. En el caso de la frontera singular y sus vecinas, este valor se alcanza rápidamente, con desorientaciones de 1° - 2° con respecto a la de referencia $\theta = 60^\circ$. Una explicación a este comportamiento queda clara al visualizar la estructura de estas fronteras resaltando la energía de cada átomo en la Figura 17. Aparecen allí explícitamente las dislocaciones secundarias, donde se concentra prácticamente toda la energía, y que están separadas por la frontera singular coherente. El efecto de aumentar el ángulo de desorientación θ y así alejarse de la frontera singular coherente, es la aproximación de las dislocaciones secundarias y el consecuente aumento de la energía de frontera de grano. Esto representa el mismo efecto observado en la transición de LAGB a HAGB puesto de manifiesto en la relación Read-Shockley.

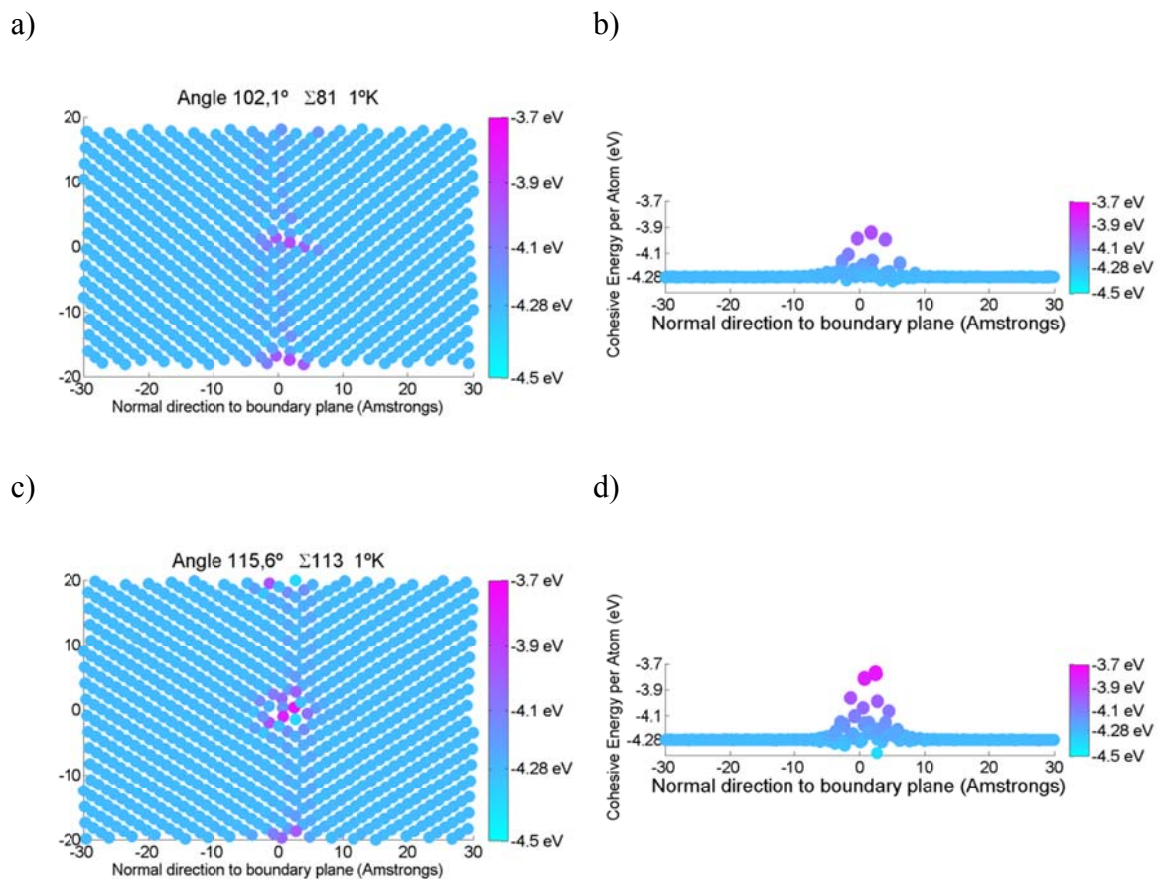


Figura 17: Estructura y energía de fronteras de fronteras cercanas a las singulares (ángulo alto). a) Estructura $\langle 110 \rangle (112) 109.47^\circ \Sigma 3$, b) Perfil energético $\langle 110 \rangle (112) 109.47^\circ \Sigma 3$, c) Estructura $\langle 110 \rangle (111) 70.53^\circ \Sigma 3$, d) Perfil energético $\langle 110 \rangle (111) 70.53^\circ \Sigma 3$

Como complemento a esta investigación, se ha estudiado el comportamiento a temperaturas de fusión de las fronteras de grano. En la Figura 13 se muestra la evolución de la energía cohesiva de los átomos en la frontera con la temperatura en línea discontinua, y se muestra junto con la evolución de la energía de los átomos en equilibrio en la estructura BCC (denotados $\Sigma 1$). Es sencillo relacionar la energía de frontera de grano como función de la temperatura, mostrada en la Figura 13, con la diferencia entre ambas curvas. Esta diferencia en la energía se mantiene aproximadamente constante hasta temperaturas cercanas a $0.8 T_m$, y a partir de ese punto su diferencia empieza a aumentar. Este hecho concuerda con el comportamiento de la energía interna de grano mostrada en la Figura 13, pues se observa allí que la energía no varía con la temperatura hasta valores cercanos a $0.8 T_m$. Se puede deducir que la estructura de una frontera de grano es independiente de la temperatura, pues al aumentar ésta, los átomos se excitan pero mantienen la geometría de la frontera.

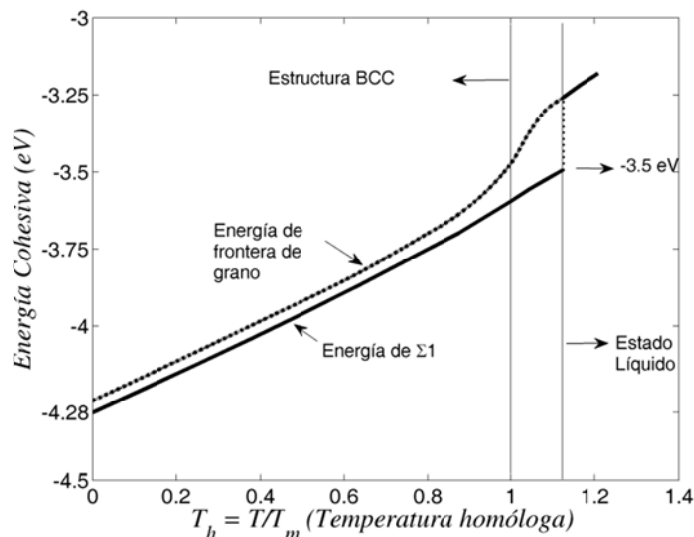


Figura 18: Evolución de la energía de las fronteras de grano y estructura BCC pura ($\Sigma 1$) con respecto a la temperatura

La variación de la energía de los átomos en la frontera con la temperatura presenta una particularidad que merece ser mencionada. La energía por átomo en frontera tiene una mayor diferencia con la de referencia $\Sigma 1$ para temperaturas mayores a $0.8 T_m$. A su vez, la estructura cristalina $\Sigma 1$ se mantiene estable para temperaturas entre $1 T_m - 1.1 T_m$ y en este último valor de temperatura la energía cohesiva de $\Sigma 1$ alcanza un valor cercano a -3.5eV . Este valor de la energía es el mismo alcanzado por los átomos de la frontera a temperatura $1 T_m$. Es decir este valor marca una barrera energética necesaria para la fusión del material. Con base en este hecho observado y en representaciones gráficas captadas a intervalos cortos en simulaciones donde una frontera funde, se puede suponer que una vez que una serie de átomos en la frontera obtiene esta energía, comienza una reacción en cadena que excita sus átomos vecinos y produce la destrucción de la estructura cristalina, pasando a fase líquida. Esta reacción se propaga en la dirección normal a la frontera, introduciéndose en la matriz del material. Una secuencia de dicho proceso se encuentra en la Figura 19, donde la fusión del material comienza en ambas fronteras (centro y laterales), y continúa avanzando hacia el interior del grano. La

conclusión es que la fusión del material empieza en las fronteras y se propaga rápidamente por todo el interior del grano. Este hecho ya se ha observado experimentalmente, en particular en aleaciones ODS Fe-Cr [47,48]. La consecuencia es que un material ideal y sin defectos tendría una temperatura de fusión un 10% mayor que con defectos.

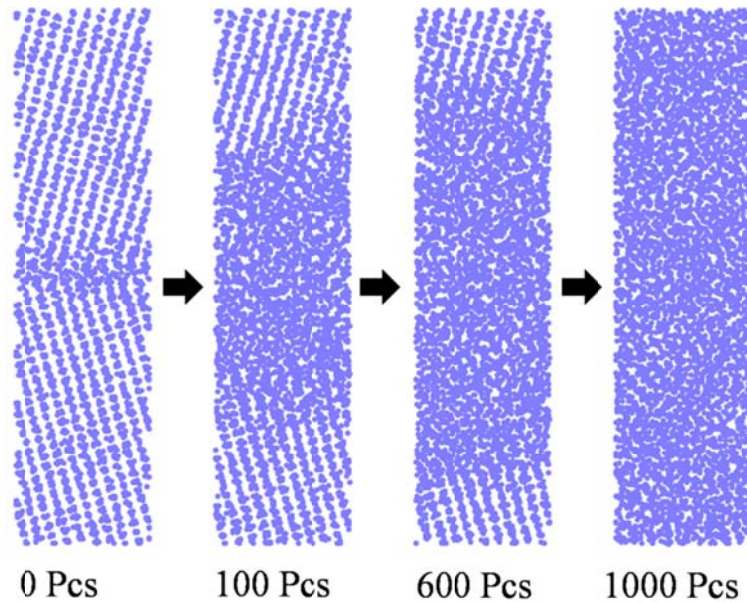


Figura 19: Secuencia de fusión del material comenzando en la frontera de grano.

2.3 ENERGÍA LIBRE DE UNA FRONTERA DE GRANO

En la sección previa, se ha estudiado la energía interna de las fronteras de grano utilizando un modelo de Dinámica molecular, y cuyo cálculo es directo usando el mencionado paquete de simulación DL-POLY. Esto ha permitido el estudio de las estructuras de las fronteras de grano y de su detallada descripción y caracterización. A su vez, se han podido conectar estas estructuras con el comportamiento energético de las fronteras de grano de una manera preliminar, a través de la energía interna. Sin embargo, no puede aplicarse para estudiar procesos dinámicos activados térmicamente, como es el análisis de la movilidad. En sustitución, la energía libre de la frontera es la magnitud apropiada para poder cumplir con este objetivo. No se han encontrado trabajos anteriores que hayan estudiado la energía libre de Helmholtz o de Gibbs en el sistema Fe-Cr para una determinada familia de fronteras de grano. La energía libre de Helmholtz puede ser calculada a través de la determinación de la función de partición vibracional canónica, la cual se deriva de la densidad de estados de los fonones [49]. Se puede deducir por medio de la aproximación cuasi-armónica para vibraciones atómicas [50], la cual asume que las frecuencias vibracionales pueden ser determinadas como si los átomos vibraran de una manera puramente armónica, es decir, su movimiento es la solución de un oscilador armónico simple, mientras que los parámetros de red son ajustados para minimizar la energía. Esta aproximación se considera adecuada para

temperaturas hasta $0.5 T_m$ [51]. Para temperaturas superiores, la precisión de su cálculo se considera cuestionable. Para este rango de temperaturas, se hace uso de la integración termodinámica que extiende el cálculo de la energía libre hasta la temperatura de fusión, ofreciendo mejores resultados para altas temperaturas que para bajas [52], lo cual hace que ambos métodos se complementen bien.

En las simulaciones de frontera de grano realizadas para este trabajo, se ha considerado un ensamblaje barostático, lo que significa que la presión en el sistema simulado es residual $P \approx 0$, una vez alcanzado el equilibrio. Este hecho permite relacionar directamente la energía libre de Helmholtz F con la energía libre de Gibbs $G = F + P \cdot V \equiv F$, y por tanto, el estudio de la energía libre de Helmholtz es suficiente para el estudio de movilidad en fronteras de grano. Denotaremos pues γ la energía libre de frontera de grano, independientemente de si procede del cálculo de la energía libre de Helmholtz o de Gibbs.

La energía libre de Helmholtz de frontera de grano γ fue descrita en el trabajo de Frolov y Mishin para el cálculo de intercaras [52] y su expresión queda plasmada en la siguiente ecuación:

$$(\gamma A)_T = (\gamma A)_{T_0} \left(\frac{T}{T_0} \right) + T \int_{T_0}^T \left[- \left(\frac{U_\gamma}{T'^2} \right) + \left(\frac{2\alpha\tau A}{T'} \right) dT' \right] \quad (11)$$

Donde T_0 es la temperatura de referencia, que en este estudio es la mayor a la que se ha calculado la energía libre por la aproximación cuasi-armónica $T_0 = 0.5 T_m$. El parámetro $\alpha = (\partial\alpha/\partial T)/\alpha$ está definido por el factor lineal de expansión térmica en la estructura cristalina libre de tensiones, τ es la tensión interfacial y A representa la superficie de la frontera, que varía con la temperatura, acorde al coeficiente de expansión térmico calculado. Así mismo $(\gamma A)_T$ corresponde al producto de ambas cantidades definidas a temperatura T . En el caso del producto $(\gamma A)_{T_0}$, el valor de γ_{T_0} es el obtenido mediante la aproximación cuasi-armónica para $T = T_0$ y es el valor de referencia para la integración termodinámica a temperaturas elevadas de la energía libre. Finalmente, U_γ es la energía interna, la cual se ha calculado con anterioridad para el estudio de las fronteras de grano. Igualmente, los parámetros α y τ , necesarios para el cálculo de γ han sido extraídos de las simulaciones por Dinámica molecular de las fronteras de grano y el cálculo de la energía interna. Como se ha comentado en párrafos anteriores, las simulaciones realizadas obtienen un valor de la presión residual, por lo que la tensión τ en la frontera también puede ser considerada nula.

Las dos siguientes subsecciones contienen, primero, el cálculo de la energía libre a través de la aproximación cuasi-armónica hasta temperatura homóloga $0.5 T_m$, y segundo, la integración termodinámica cuyo valor de energía libre de referencia es el obtenido en la primera parte del cálculo.

2.3.1 APROXIMACIÓN CUASI-ARMÓNICA E INTEGRACIÓN TERMODINÁMICA. RESULTADOS DE LA ENERGÍA LIBRE.

Los cálculos de la aproximación cuasi-armónica han sido realizados por medio del paquete de simulación GULP (*General Utility Lattice Program*) [53] en cajas de simulación de menores dimensiones que las utilizadas para las simulaciones de fronteras de grano iniciales con Dinámica molecular. Esto ha sido necesario debido al gran coste computacional y de uso de memoria que requiere esta clase de simulación. Las cajas cuentan con un número de átomos que varía entre los 700 y los 3000, que se traduce en un tiempo de cálculo razonable.

El trabajo realizado previamente para el estudio de la energía interna representa una aproximación cualitativa del cálculo que se plantea en esta sección. La influencia de la geometría de la frontera en la energía queda plasmada en la energía interna, y es esperable que la forma y características de la energía interna reflejadas en la Figura 13 sea similar a la relación de γ con respecto a ϕ . La diferencia estará en la magnitud de γ , cuyo valor con respecto al incremento de temperatura debe decrecer [50]. Aprovechando esta relación entre las energías, se ha reducido el número de fronteras de grano simuladas, de forma que se mantienen casos representativos de LAGB, HAGB, fronteras singulares y sus fronteras vecinas.

El cálculo se ha realizado usando una ecuación equivalente a la utilizada para la energía interna en Ecuación (9). En este caso, γ tiene la siguiente forma:

$$\gamma = \frac{F_{tot} - n F_{atomo}}{2A} \quad (12)$$

Donde F_{tot} es la energía libre de Helmholtz total, F_{atomo} es la energía libre de Helmholtz por átomo en equilibrio y A representa de nuevo el área de la superficie. La Tabla 7 muestra la relación de las fronteras de grano simuladas, junto con las magnitudes y parámetros necesarios para la aplicación de la Ecuación (12) en cada caso y temperatura.

Tabla 7: Resultados de las aproximación cuasi-armónica para el cálculo de la energía libre de frontera de grano de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$: ángulo de giro, área y energía a temperatura definida.

		$0 T_m$			$0.25 T_m$			$0.5 T_m$		
		F_{atomo}								
BCC		-4.24017			-4.34514			-4.46874		
ϕ (°)	Número Átomos	Área (Å ²)	F_{tot} (eV)	γ (J/m ²)	Área (Å ²)	F_{tot} (eV)	γ (J/m ²)	Área (Å ²)	F_{tot} (eV)	γ (J/m ²)
11.5	3168	655.6	-13363.3	0.85	661.5	-13703.5	0.75	667.5	-14105.6	0.617
20.05	4224	757.1	-17793.8	1.235	763.9	-18259.7	0.987	770.8	-18793.5	0.857
26.5	1824	574.5	-7641.5	1.291	579.6	-7852.4	1.01	584.8	-8087.1	0.875
50.4	3168	463.6	-13367.6	1.127	467.8	-13709.9	0.95	472.0	-14108.8	0.818
55.8	5248	843.9	-22136.4	1.101	851.5	-22717.2	0.81	859.1	-23378.4	0.686
58.9	6560	1054.8	-27680.3	1.027	1064.3	-28384.5	0.90	1073.9	-29208.9	0.791
70.5	720	342.4	-2998.3	1.277	345.5	-3080.2	1.12	348.6	-3171.9	1.047
102.1	5184	1186.1	-21844.8	0.92	1196.8	-22408.7	0.78	1207.6	-23056.8	0.724
109.4	1920	403.5	-8110.4	0.61	407.2	-8318.8	0.47	410.8	-8558.3	0.422
115.6	3616	700.5	-15256.4	0.87	706.8	-15645.8	0.75	713.1	-16093.0	0.741
148.4	3456	684.8	-14534.3	1.40	691.0	-14912.4	1.21	697.2	-15343.6	1.153
168.4	4752	695.4	-20075.5	0.85	701.7	-20591.2	0.65	708.0	-21194.4	0.464

Una vez que se ha realizado el cálculo de la energía libre hasta $0.5 T_m$, se usa esta última energía para proseguir su el cálculo a través del método de la integración termodinámica, haciendo uso de la Ecuación (11) hasta temperatura de fusión. Los parámetros extraídos de las simulaciones por Dinámica molecular se muestran en las Tabla 5 y Tabla 6. La integración numérica de la Ecuación (11) se lleva a cabo a través de la regla de Simpson [54]:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{b-a}{6} \left[f(a) + 4f\left(\frac{a+b}{2}\right) + f(b) \right] \quad (13)$$

Las Tabla 5 y Tabla 6 contienen los parámetros necesarios para la integración a temperaturas $0.5 T_m$, $0.58 T_m$, $0.66 T_m$, $0.75 T_m$, $0.83 T_m$, $0.91 T_m$. Esto permite el cálculo de la energía libre usando la regla de Simpson a temperaturas $T = 0.66 T_m$ (con $a = 0.5 T_m$, $(a+b)/2 = 0.58 T_m$, $b = 0.66 T_m$), $T = 0.75 T_m$ (con $a = 0.58 T_m$, $(a+b)/2 = 0.66 T_m$, $b = 0.75 T_m$) y $T = 0.91 T_m$ (con $a = 0.75 T_m$, $(a+b)/2 = 0.83 T_m$, $b = 0.91 T_m$). Los resultados se exponen en la Tabla 8:

Tabla 8: Resultados de las integración termodinámica para el cálculo de la energía libre de frontera de grano de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$: ángulo de giro, área y energía a temperatura definida. . La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.

	$0.66 T_M$	$0.75 T_M$	$0.91 T_M$
$\phi(^{\circ})$	$\gamma (J/m^2)$		
11.5	0.5560	0.4921	0.4205
20.05	0.7949	0.7289	0.6506
26.5	0.8032	0.7286	0.6408
50.4	0.7628	0.7156	0.6714
55.8	0.6366	0.5916	0.5415
58.9	0.7432	0.6951	0.6371
70.5	1.0225	0.9961	0.9614
102.1	0.7007	0.6745	0.6468
109.4	0.4100	0.3900	0.3500
115.6	0.7372	0.7335	0.7229
148.4	1.1256	1.0901	1.0387
168.4	0.3963	0.3230	0.2379

La energía libre para los casos estudiados y con respecto a la temperatura queda descrita en la Figura 20. Los puntos cuadrados denotan la simulación por la aproximación cuasi-armónica mientras que los puntos circulares representan la integración termodinámica. Como se puede ver en la figura, la energía libre disminuye con la temperatura, en concordancia con lo dicho anteriormente y conserva la estructura de la energía interna calculada inicialmente. Eso permite asumir que la energía libre de la frontera de grano puede aproximarse por interpolación a puntos intermedios no calculados, basándonos en la guía que proporciona la energía interna. Cabe esperar por tanto que las líneas mostradas en la Figura 20, sean una buena representación de todos los ángulos de giro ϕ considerados en este trabajo.

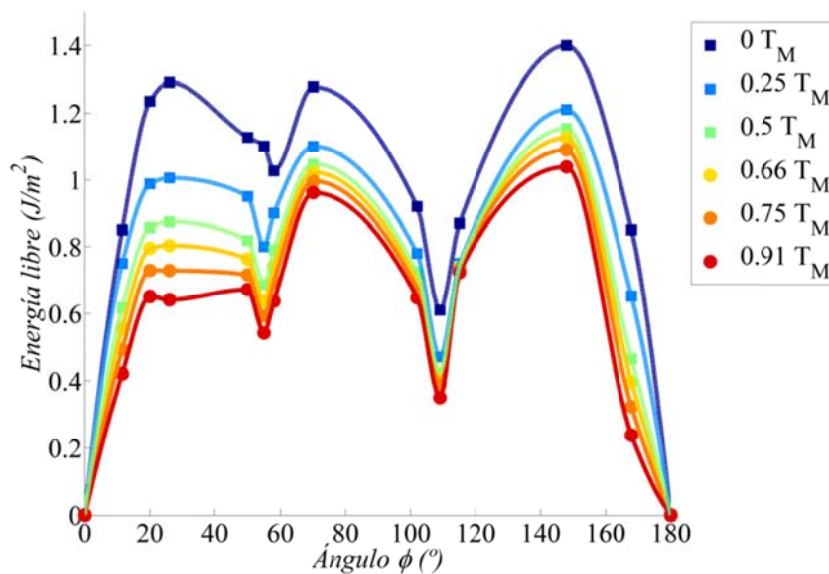


Figura 20: Energía libre de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$ en función de la temperatura usando la aproximación cuasi-armónica para temperaturas bajas (línea discontinua) y aplicando la integración termodinámica para temperaturas altas (línea sólida).

2.4 MOVILIDAD DE FRONTERA DE GRANO

Las secciones anteriores han permitido una caracterización de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$ por medio del estudio de la energía de frontera de grano, su comportamiento con la temperatura y su estructura geométrica. El siguiente paso es abordar el problema de su migración y movilidad. La migración de una frontera de grano está gobernada por dos aspectos fundamentales: la *fuerza motriz* ejercida sobre la frontera, y la *movilidad* de la frontera de grano, definida en gran medida por su geometría. La fuerza motriz, definida a través de la presión a la que es sometida la frontera de grano, representa la componente externa o extrínseca del movimiento. La movilidad es la componente intrínseca, y está definida por el mecanismo de migración de la frontera, es decir, la respuesta de la frontera a la presión ejercida sobre ella. La movilidad depende pues de la habilidad o facilidad que ofrece la estructura geométrica de la frontera para trasladar los átomos de una orientación cristalográfica a otra. Así pues, la fuerza motriz definirá cuándo y en qué dirección ocurre el movimiento, mientras que el cómo ocurrirá está definido por el mecanismo de migración.

La velocidad v a la que se mueve la frontera se ha definido tradicionalmente como el producto de la movilidad y la presión:

$$v = M \cdot P \quad (14)$$

Esta expresión es una simplificación práctica que debe ser matizada y explicada pues no resulta adecuada para el cálculo de la movilidad a nivel atómico. La velocidad de una frontera de grano está descrita por la denominada *rate theory* [55], cuya hipótesis es que el movimiento de una frontera se produce por saltos atómicos no independientes, en contradicción con la teoría clásica, en la que la frontera avanza perpendicularmente a su superficie con desplazamientos atómicos independientes, reorientando así la matriz. La relación de saltos atómicos no independientes es función de la frontera de grano, cuya estructura define el mecanismo de migración. En efecto, veremos que dichos mecanismos de migración, y por lo tanto la movilidad de la frontera, no son solo función del ángulo de desorientación, sino también del plano que separa ambas orientaciones. Dicha relación de saltos atómicos está motivada por la actuación de bloques de átomos que actúan juntos para migrar en lo que se podría definir como la unidad mínima de migración de una frontera. El cálculo de estas unidades es extremadamente difícil puesto que no existe herramienta analítica ni computacional definida para calcularlas. En este trabajo de tesis, se ha podido identificar algunos de los mecanismos de migración. Otros, aunque consecuencia también de la existencia de bloques, se han definido como un movimiento no correlacionado o incorrelado de átomos. La *rate theory* predice que la velocidad de la frontera de grano responde a la siguiente expresión [56]:

$$v = b_p v_0 e^{\frac{-H_{GBM}}{kT}} \left(e^{\frac{PV}{kT}} - 1 \right) \quad (15)$$

Donde b_p es la distancia de migración de la frontera, v_0 es el factor frecuencia de migración, que tiene una dependencia débil con la temperatura T y se suele asumir igual a la frecuencia de Debye ($\approx 10^{13}/s$) [57]. H_{GBM} es la entalpía de activación de la migración, k es la constante de Boltzmann, P es la presión ejercida y V es el volumen medio de saltos atómicos involucrado en la migración y que causa el movimiento de la frontera. Este volumen representa las unidades mínimas de migración antes mencionadas. En una microestructura común la presión P a la que las fronteras están sometidas son pequeñas y el término exponencial de la Ecuación (15) puede linealizarse sin más que usar la expansión en serie de Taylor de la función exponencial:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots \Rightarrow (e^x - 1) \sim x \text{ si } x \rightarrow 0 \quad (16)$$

Por lo que la última parte de la Ecuación (15) se puede simplificar quedando:

$$v = b_p v_0 e^{-\frac{H_{GBM}}{kT}} \frac{P V}{kT} \quad (17)$$

Agrupando términos, se llega a la expresión más conocida:

$$v = \left(b_p v_0 \frac{V}{kT} \right) e^{-\frac{H_{GBM}}{kT}} P = M_0 e^{-\frac{H_{GBM}}{kT}} P = M P \quad (18)$$

De esta forma, la movilidad M presenta una dependencia con la temperatura y la entalpía de activación H_{GBM} , quedando como una función de tipo Arrhenius. Merece la pena destacar que, aunque el factor pre-exponencial M_0 presenta una dependencia con la temperatura, en la mayoría de las observaciones y/o simulaciones, el rango de temperaturas es relativamente bajo, por lo que la variación de M_0 con la temperatura es pequeña y generalmente M_0 se considera constante. Aun así, debe ser tenido en cuenta para un cálculo realista.

Es importante conocer el rango de variación de la presión P involucrada en la ecuación (15), y ver si la linearización propuesta en la ecuación (18) representa el caso de estudio que aquí concierne. Suponemos pues una frontera bajo la presión de su curvatura, donde la presión P fue descrita por Burke and Turnbull [58-60] como:

$$P = \frac{\gamma + \gamma''}{R} \quad (19)$$

Aquí, R es la curvatura de la frontera de grano y γ su energía. El parámetro γ'' es su segunda derivada a lo largo de la curvatura de la frontera en ese punto y con respecto al ángulo del plano de corte. Esta cantidad se toma en valor absoluto puesto que su derivación es independiente del sentido de variación de dicho ángulo. La suma de ambas $\Gamma = \gamma + \gamma''$ representa la rigidez de la frontera. Para estimaciones del orden de magnitud de la presión, el valor de Γ se considerará similar al de γ . Podemos definir el umbral del valor de $P V / k T$ que permite linealizar la expresión de la ecuación (15), es decir, el valor de x en la Ecuación (16). Así pues, se puede definir la condición.

$$\begin{cases} \frac{\Gamma V}{R kT} \leq 0.1 \Rightarrow \textit{linealización} \\ \frac{\Gamma V}{R kT} > 0.1 \Rightarrow \textit{No linealización} \end{cases} \quad (20)$$

Así, el valor de linealización en su punto de máximo error es $(e^{0.1} - 1) = 0.1052 \approx 0.1$, que representa una aproximación razonable.

Con objeto de determinar el mínimo radio de curvatura para el cual la linealización de la Ecuación (15) es razonable, debemos estimar primeramente el valor del volumen de la frontera (V). En este sentido, y siguiendo el trabajo realizado por Zhou and Mohles [56] en Al, se asume que el mecanismo de migración se define por el movimiento colectivo de conjuntos de átomos [11,31,32], por lo que se puede simplificar V como el volumen de ese conjunto de átomos. Los valores de V varían desde 200 \AA^3 para el caso de la frontera simétrica $\langle 111 \rangle (1\ 2\ 1) \Sigma 3\ 60^\circ$ hasta 1000 \AA^3 para la frontera simétrica $\langle 111 \rangle (4\ 7\ 3) \Sigma 37\ 50.56^\circ$. Tomando el menor de estos volúmenes, y asumiendo un valor de energía de frontera en el orden de 1 J/m^2 , obtendremos el menor de los radios R y, por tanto, la mayor presión por encima de la cual no se puede linealizar. Para una temperatura de 1000 K , la condición (20) equivale a:

$$\begin{cases} R \geq 0.15 \mu\text{m} \Rightarrow \textit{linealización} \\ R < 0.15 \mu\text{m} \Rightarrow \textit{No linealización} \end{cases} \quad (21)$$

Esto equivale a decir que si existen presiones mayores a 7 MPa , la expresión (15) no debería ser linealizada. Este cálculo aproximado concuerda con el resultado obtenido por Zhou y Mohles [56] en el que 10 MPa es ya el límite para considerar la linealización. Por lo tanto, la movilidad y velocidad de fronteras en granos con áreas superiores a $0.03 \mu\text{m}^2$ puede ser descrita por (14). En el caso de las simulaciones atomísticas, la fuerza motriz proveniente de la curvatura de la frontera y tiene valores que están a órdenes de magnitud de este umbral, por lo que la linealización no es posible.

2.4.1 MÉTODO DE SIMULACIÓN DE LA MOVILIDAD

Existen dos tipos fundamentales de simulaciones de movilidad en fronteras de grano. Aquellas en las que se ejerce presión artificial sobre una frontera plana y aquellas en las que se define una frontera curva. En ambos casos el desplazamiento de la frontera se mide para estudiar su movilidad. El primer tipo de simulación tiene la clara ventaja de poder evitar la consideración de la rigidez de la frontera, al ser plana. No obstante, la introducción de presiones externas a la frontera está más relacionada con la recristalización, ya que un aumento de la energía en los átomos representa energía por deformación o por presencia de dislocaciones. Existen en la literatura numerosos trabajos con esta técnica [56,61-69] aplicados a fronteras con geometrías bicristalinas. Los resultados de estos extensos trabajos, así como las ventajas y limitaciones de este método se encuentran resumidos en el trabajo de Mishin [70]. Allí se alcanzan dos conclusiones principales; la primera es la relación no lineal que guardan la velocidad y

la presión como se ha comentado anteriormente. La segunda, son los diferentes mecanismos de migración observados, clasificados generalmente como movimiento de dislocaciones para fronteras de ángulo bajo, y como arrastre de bloques de átomos para ángulos altos. Dichos mecanismos se verán reflejados más adelante en las simulaciones realizadas para este trabajo, además de una descripción analítica.

Otras simulaciones de movilidad con fronteras planas utilizan la técnica del camino aleatorio [71] que monitoriza la posición media de la frontera plana a temperaturas elevadas que, a través de una relación de fluctuación-disipación, determina la movilidad absoluta de la frontera. La misma técnica ha sido adaptada para temperaturas bajas usando métodos estadísticos y fuerzas motrices pequeñas, con el resultado de encontrar mecanismos de migración dependientes de la temperatura [72]. Una segunda técnica analiza fluctuaciones estadísticas en la forma de una frontera casi plana a altas temperaturas para obtener movilidad absoluta y rigidez de la frontera de grano [73,74]. Todos estos métodos no tienen el problema de la rigidez en la frontera pero arrojan poca claridad acerca de los mecanismos de migración de las fronteras.

El segundo tipo de simulaciones considera una geometría curva, bien en forma de U [28,30,75-78] o en forma cilíndrica [79,80]. La principal magnitud de estudio en estas simulaciones es la movilidad reducida $M^* = M \Gamma$, producto de la movilidad M y la rigidez de la frontera. La dependencia de la temperatura en forma de la ecuación de Arrhenius de la movilidad y su variación con la desorientación son sus principales conclusiones. Esta geometría está más relacionada al crecimiento de grano, pues la fuerza motriz tiene la misma naturaleza. No se han encontrado en la literatura estudios de mecanismos de migración en fronteras sometidas a diferentes fuerzas motrices (fronteras planas o fronteras curvas), por lo que no sabemos si la fuerza motriz afecta o no al mecanismo de migración. El uso de fronteras curvas no ofrece dudas al respecto, y permite ligar los resultados obtenidos con procesos de crecimiento de grano. A su vez, en este trabajo de tesis se ha desarrollado un método indirecto de estimación de la rigidez de la frontera a través de herramientas analíticas, como se verá más adelante. Esto ha permitido realizar un cálculo aproximado también de la movilidad absoluta y no solo de la movilidad reducida, y así salvar el principal problema de las simulaciones con curvatura.

Las simulaciones realizadas en este trabajo tienen una geometría en forma de U, como se muestra en la Figura 21, donde la curvatura, en la parte superior del eje Z, ejerce presión por capilaridad sobre la frontera curva, mientras que las fronteras planas de los laterales, perpendiculares al eje Y, no ejercen ninguna presión. Las medidas del grano en la parte interna de la U (representado con átomos rojos) mostradas en la Figura 21 son comunes para todas las simulaciones. Estas configuraciones tienen un ancho (eje Y) de 100 Å, una longitud de 350 Å (eje Z) y un espesor de 40 Å (eje X). Esto produce un grano interior con unos 120000 átomos. Las dimensiones de la caja de simulación son variables para ajustarse a las condiciones de contorno periódicas necesarias para evitar presiones provenientes de los límites de la caja y están elegidas de forma que las fronteras no interfieran consigo mismas debido a la periodicidad de la simulación. Se

toma una distancia mínima de 50 Å entre la frontera y el límite de la celda de simulación. Por otro lado, la condición de contorno periódica en el eje Z produciría una frontera de grano plana en los planos $Z = 0$ Å y $Z = 450$ Å de la Figura 21. Así pues, la dirección Z no tiene impuestas condiciones de contorno periódicas, creando así dos superficies libres que disipan la presión ejercida por la finitud de la caja de simulación, en la dirección definida por el eje Z, que coincide con la del movimiento de la frontera.

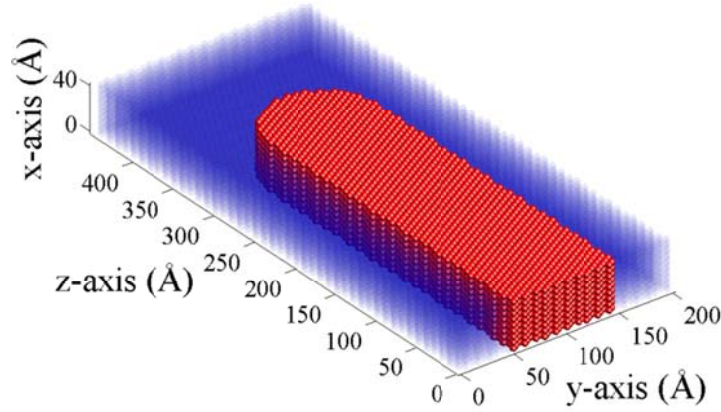


Figura 21: Representación de la geometría definida para la simulación de la movilidad en el sistema Fe-20C, familia simétrica $\langle 110 \rangle$. La forma de U separa dos cristales con orientaciones diferentes (rojo y azul)

El estudio de la evolución de la frontera curva en forma de U se hace a través de dos parámetros fundamentales: la energía cohesiva de cada átomo y el grado de periodicidad de la estructura cristalina. El primero, haciendo uso de la energía cohesiva de cada átomo, que en conjunto con el resto de átomos, proporciona información de donde está la frontera y su estructura a medida que se mueve. El segundo, un parámetro de orden, está encaminado a encontrar la ausencia de periodicidad dentro de una estructura cristalina, como es una frontera de grano. Este parámetro de orden S_i , se define relativo a una de las dos orientaciones cristalográficas, y tiene la expresión [81]:

$$S_i = \frac{1}{n^2} \left\{ \sum_j \cos \left(\frac{k r_i - k r_j}{a} 2\pi \right) \right\} \quad (22)$$

Donde n es el número de átomos vecinos del átomo i , j recorre los valores $j = 1, \dots, n$, r_i y r_j son las posiciones atómicas de los átomos i y j , a es el parámetro de celda cristalina y k es un vector de orientación con respecto a la orientación cristalográfica de uno de los dos granos. Éste parámetro estará cercano a 1 para átomos en la orientación cristalográfica definida como referencia, y se alejará de 1 (generalmente cercano a 0.6) para los de la otra orientación. Los átomos de la frontera suelen mostrar valores entre 1 y 0.6 en el lado de la frontera de la orientación de referencia, y menores de 0.6 para los átomos de la frontera del lado de la otra orientación cristalográfica. Aun así, no hay una regla general, por lo que la energía y la transición de un bloque de $S_i = 0.6$ a $S_i = 1$

marca la frontera. Un ejemplo del comportamiento del parámetro S_i puede ser observado en la Figura 22:

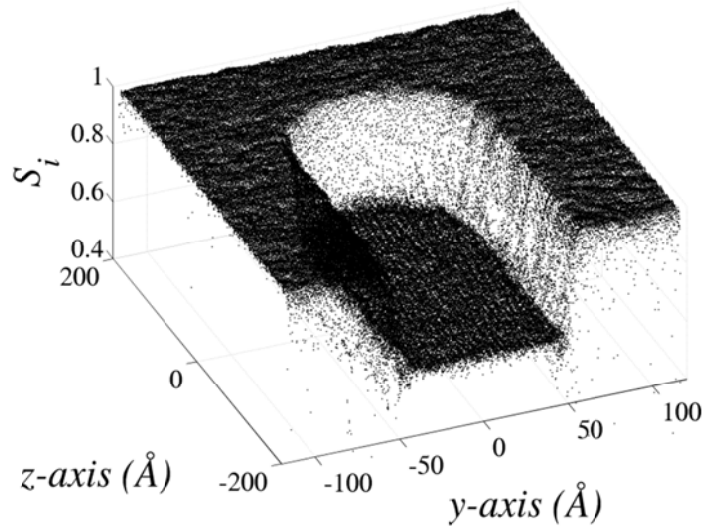


Figura 22: Parámetro de orden S_i para la geometría en forma de U.

La energía cohesiva de cada átomo se calcula con el potencial de Finnis-Siclair (Ecuación (3)). La comparación con la energía cohesiva de los átomos en equilibrio permite cuantificar su desviación con respecto al equilibrio. El código de colores elegido representa los átomos de baja energía (equilibrio) en azul, los átomos de media energía en amarillo y los átomos de alta energía en rojo. Dos tonalidades de azul se usan para representar los átomos con $S_i = 0.6$ y $S_i = 1$, representando así los átomos que pertenecen a las dos orientaciones diferentes.

Ambos parámetros, energía cohesiva y parámetro de orden, deben ser calculados congelando instantáneamente desde la temperatura de simulación hasta $10^{-4} T_m$ para poder observarlos claramente. Así, los parámetros muestran la estructura y forma de la frontera de grano en el instante requerido. Las simulaciones se han realizado concatenando periodos de ejecución, de forma que el comienzo de un periodo coincide con el final del anterior. Para cada transición, en una operación aparte del flujo de la simulación, se congela la microestructura para calcular ambos parámetros. Esto permite seguir la evolución de la frontera en su movimiento, así como el mismo movimiento, lo que produce el cálculo de la velocidad de la frontera.

2.4.2 RESULTADOS. EVOLUCIÓN DE LA FORMA DE LA FRONTERA.

Dada la especial geometría de la frontera en forma de U, una misma simulación contiene una variedad de fronteras diferentes. Esto es debido a los diferentes planos de corte que separa la frontera a lo largo de su curvatura. Para empezar, la frontera que describimos en cada simulación corresponde a la frontera localizada en el punto central del semicírculo definido por la forma de U. A lo largo de su curvatura, el plano de corte varía, con lo que la frontera en sí misma es diferente. Las fronteras planas en los laterales se denominan complementarias, y guardan una relación de 90° con respecto a

la de referencia. Por ejemplo, las fronteras simétricas $\langle 110 \rangle (7\ 7\ 1) \Sigma 99\ 11.5^\circ$ y $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 14) \Sigma 99\ 168.4^\circ$ son complementarias. Esto implica que en la simulación de la frontera $\langle 110 \rangle (7\ 7\ 1) \Sigma 99\ 11.5^\circ$, las fronteras planas en los laterales serán fronteras $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 14) \Sigma 99\ 168.4^\circ$ y viceversa. Por ese motivo los ángulos de giro que define las fronteras complementarias suman 180° .

La Figura 23 muestra tres instantes de ambas fronteras de ángulo bajo $\langle 110 \rangle (7\ 7\ 1) \Sigma 99\ 11.5^\circ$ y $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 14) \Sigma 99\ 168.4^\circ$ en su movimiento, ambas en posiciones equivalentes en el eje Z, cuyos intervalos son variables pero en torno a 500-1000 picosegundos. La primera observación es que la forma en U de la frontera se mantiene constante a lo largo de toda la simulación, tanto en la forma curva superior, como en las fronteras planas laterales. Se puede concluir que las fronteras complementarias no influyen en la movilidad de la frontera de referencia y, a su vez, la curvatura de la frontera se mantiene constante con el tiempo. En segundo lugar, los átomos con alta energía forman patrones periódicos que son fácilmente asociados con dislocaciones primarias. Una inspección detallada de las fronteras planas laterales de ambas simulaciones muestra distancias diferentes entre dislocaciones para cada frontera. Para la frontera $\langle 110 \rangle (7\ 7\ 1) \Sigma 99\ 11.5^\circ$ (Figura 23 derecha, fronteras verticales planas), la distancia entre dislocaciones está cercana a $10\ \text{Å}$, y las dislocaciones siguen un patrón en zig-zag. Por el contrario, la frontera $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 14) \Sigma 99\ 168.4^\circ$ muestra una distancia entre dislocaciones que está en torno a $14\ \text{Å}$, y los núcleos de las dislocaciones se alinean en el plano formando un patrón regular. Estos resultados pueden ser explicados a través de la disociación de dislocaciones y la fórmula de Frank [22]. El vector de Burgers de la dislocación en la frontera $\langle 110 \rangle (7\ 7\ 1) \Sigma 99\ 11.5^\circ$ debe ser $a[\bar{1}\ 1\ 0]$, que se puede desasociar en la forma $a[\bar{1}\ 1\ 0] = a/2[\bar{1}\ 1\ 1] + a/2[\bar{1}\ 1\ \bar{1}]$ para formar dislocaciones de tipo $\langle 111 \rangle$ en planos deslizantes. Ya que los vectores de Burgers de las dislocaciones disociadas no son normales a la frontera, sus campos de tensión forman un patrón en zig-zag muy similar al visto en la Figura 23 (derecha, fronteras verticales planas). Se ha observado el mismo patrón en simulaciones recientes de campos de tensión hidrostáticos en la misma frontera simétrica en tungsteno BCC [82]. Usando la fórmula de Frank, la distancia entre dislocaciones es de $10.7\ \text{Å}$, que concuerda muy bien con la estimada en la simulación. Para el caso de $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 14) \Sigma 99\ 168.4^\circ$ (Figura 23 izquierda, fronteras verticales planas), el vector de Burgers debe ser $a[1\ 0\ 0]$. No hay posibilidad de reacción para formar dislocaciones desasociadas, y el patrón de energía es regular y simétrico. La fórmula de Frank predice una distancia de $14.3\ \text{Å}$, que representa también la distancia calculada en la simulación. En la frontera curva de ambas simulaciones, las dislocaciones cambian para pasar de una frontera a otra, aunque predominan las de tipo $\langle 111 \rangle$.

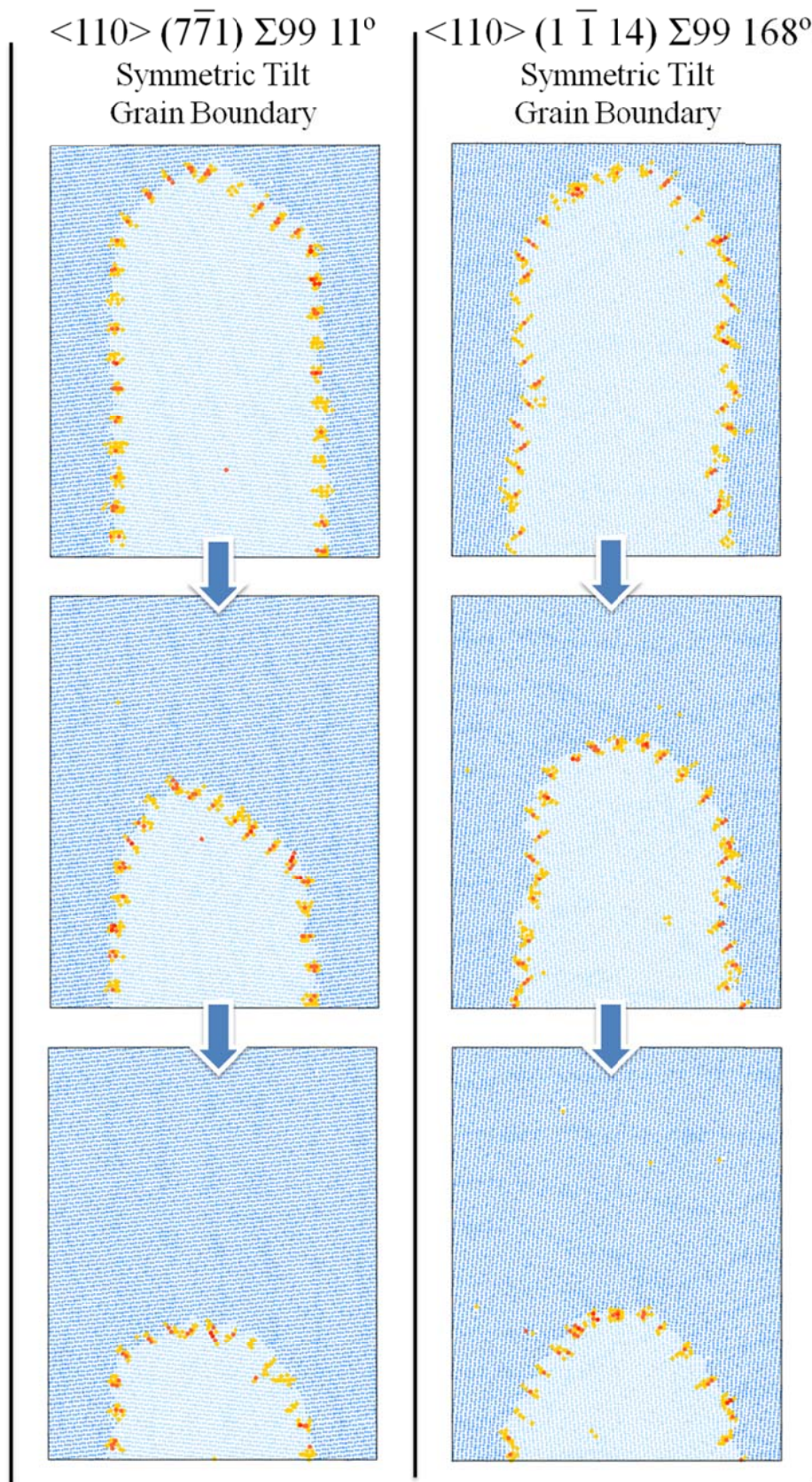


Figura 23: Resultados de la simulación de movilidad para las fronteras de ángulo bajo $\langle 110 \rangle (7\bar{7}1) \Sigma 99 11.5^\circ$ y $\langle 110 \rangle (1\bar{1}14) \Sigma 99 168.4^\circ$. Átomos en azul a representa equilibrio (diferentes tonos para diferencia las orientaciones), átomos en amarillo representa media energía y rojo para y alta energía

La Figura 24 muestra dos ejemplos de fronteras de ángulo alto, las fronteras $\langle 110 \rangle$ (3 3 1) $\Sigma 19$ 26.5° y $\langle 110 \rangle$ (3 3 2) $\Sigma 11$ 50.4° . En este caso, las fronteras no son complementarias. Las fronteras complementarias son la $\langle 110 \rangle$ (1 1 6) $\Sigma 19$ 153.5° y la $\langle 110 \rangle$ (1 1 3) $\Sigma 11$ 129.5° respectivamente. Ésta última forma parte del conjunto de fronteras simuladas para el estudio de la energía de frontera de grano. En ambos casos, la frontera se forma por una aglomeración de dislocaciones formando un conjunto continuo donde se concentra una gran energía. Coincide con la definición de frontera de ángulo alto ($>15^\circ$) comúnmente usada [12], por lo que se espera que sus propiedades de energía sean similares. La forma y curvatura de la frontera se mantiene constante a lo largo de todas las simulaciones. El comportamiento del resto de fronteras de ángulo alto no singulares (excluyendo las cercanas a las no singulares) es similar y nos permiten obtener idénticas conclusiones.

Las fronteras singulares de ángulo alto presentan resultados interesantes que merecen una atención especial. En la Figura 25 se muestran las fronteras singulares $\langle 110 \rangle$ (1 1 2) $\Sigma 3$ 109.4° (izquierda) y $\langle 110 \rangle$ (1 1 1) $\Sigma 3$ 70.5° (derecha), cuyos ángulos suman 180° . Dos particularidades llaman la atención. La primera es la diferente distribución de la energía a lo largo de la frontera, desde la frontera plana hasta la parte curva. En la parte de la izquierda de la Figura 25, la frontera $\langle 110 \rangle$ (1 1 2) $\Sigma 3$ 109.4° aparece en la parte superior con una energía muy baja, como le corresponde por los resultados obtenidos en el cálculo de energía interna de frontera de grano (Figura 13), mientras que la energía de la frontera planas en sus laterales muestran una apariencia similar a la de las fronteras de ángulo alto no singulares, en concordancia también con las simulaciones de energía interna de la frontera $\langle 110 \rangle$ (1 1 1) $\Sigma 3$ 70.5° . En la parte de la derecha, la frontera de baja energía $\langle 110 \rangle$ (1 1 2) $\Sigma 3$ 109.4° aparece en vertical en los laterales siguiendo una línea casi recta, consecuencia de la naturaleza misma de la frontera, es decir su bajo índice Σ con su alta coincidencia en posiciones atómicas. La parte superior corresponde a la frontera $\langle 110 \rangle$ (1 1 1) $\Sigma 3$ 70.5° mostrando la estructura que debe tener dicha frontera.

Más sorprendente es la forma y evolución que toman las fronteras singulares y que modifican su forma inicial en forma de U. En el caso de la frontera $\langle 110 \rangle$ (1 1 2) $\Sigma 3$ 109.4° (Figura 25 izquierda), la forma de la frontera evoluciona achatando la parte superior, en favor de la minimización de la energía del sistema, pues es esta frontera la que presenta una menor energía con respecto al resto de fronteras que se dan a lo largo de la curvatura y hasta la frontera complementaria en los laterales (ver Figura 20) y, como consecuencia, la superficie de esta frontera de baja energía aumenta. En el caso de su complementaria, la frontera $\langle 110 \rangle$ (1 1 1) $\Sigma 3$ 70.5° (Figura 25 derecha), las fronteras complementarias presentan la menor energía, con lo cual aumenta la superficie de la frontera de baja energía, y por tanto su forma se alarga con respecto a la original en forma de U. Aquí el parámetro de orden S_i juega un papel importante para poder seguir la evolución de la frontera de grano y así calcular su velocidad, pues los átomos de la frontera singular coherente no difieren energéticamente mucho con respecto al equilibrio, y por tanto, no se diferencian con claridad.

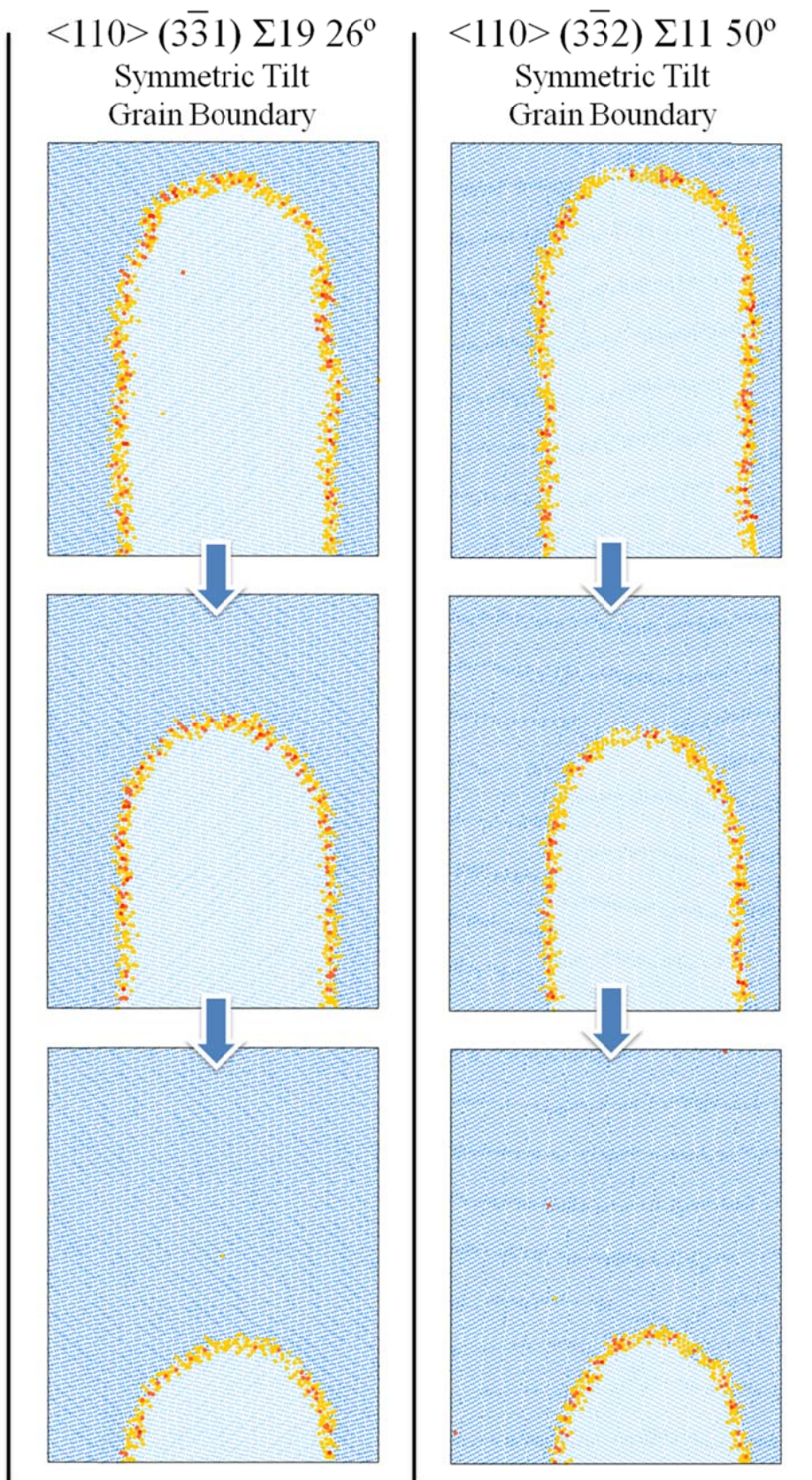


Figura 24: Resultados de la simulación de movilidad para las fronteras de ángulo alto $\langle 110 \rangle (3\bar{3}1) \Sigma 19 \ 26.5^\circ$ y $\langle 110 \rangle (3\bar{3}2) \Sigma 11 \ 50.44^\circ$. Átomos en azul a representa equilibrio (diferentes tonos para diferencia las orientaciones), átomos en amarillo representa media energía y rojo para y alta energía

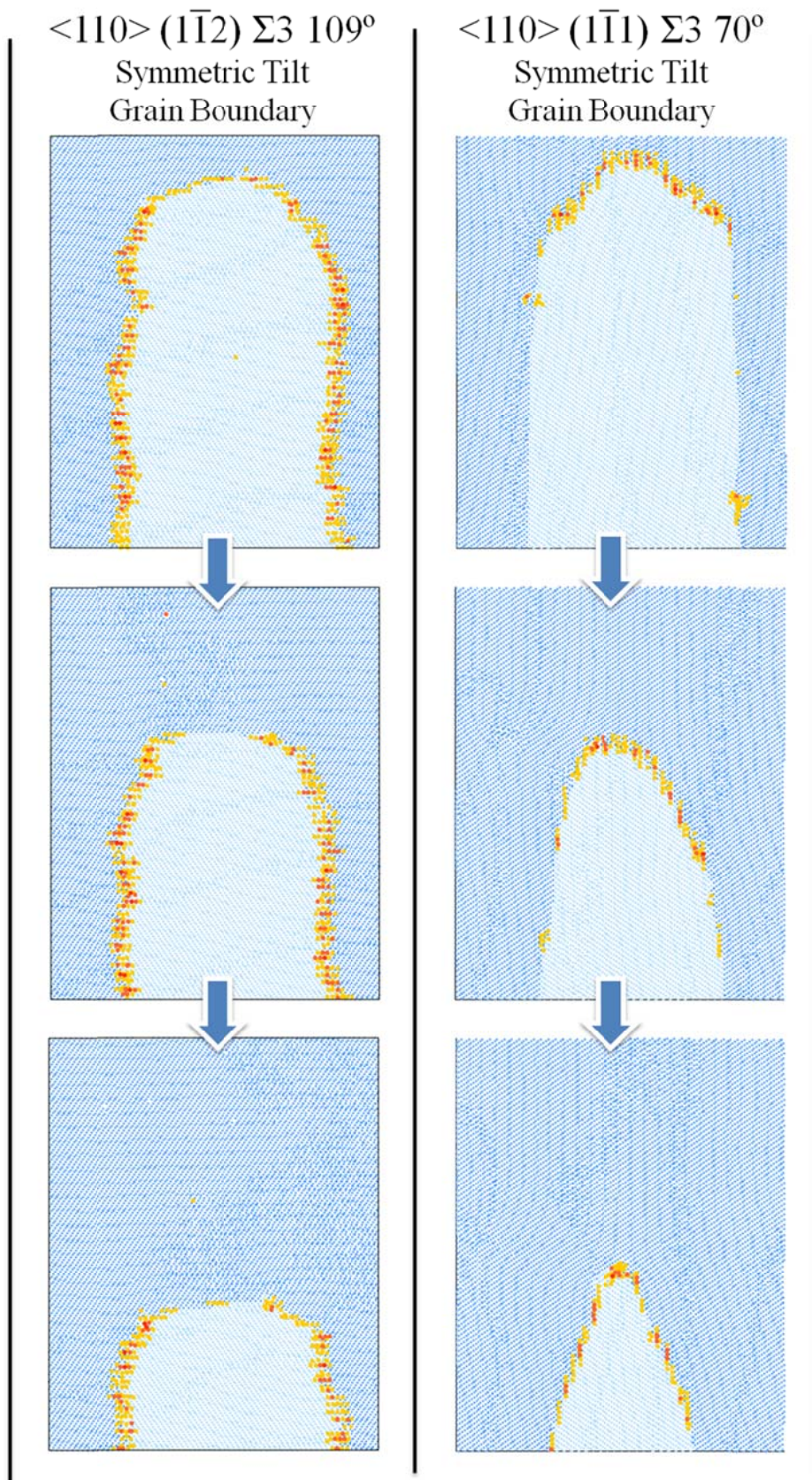


Figura 25: Resultados de la simulación de movilidad para las fronteras singulares de ángulo alto $\langle 110 \rangle (1\bar{1}2) \Sigma 3 109.4^\circ$ y $\langle 110 \rangle (1\bar{1}1) \Sigma 3 70.5^\circ$. Átomos en azul a representa equilibrio (diferentes tonos para diferencia las orientaciones), átomos en amarillo representa media energía y rojo para y alta energía

Por su cercana relación con las fronteras singulares, las fronteras vecinas a ellas también merecen ser analizadas de forma detallada. La Figura 26 muestra las dos fronteras con estas características que son la frontera $\langle 110 \rangle$ (4 4 7) $\Sigma 81$ 102.1° (izquierda) y la frontera $\langle 110 \rangle$ (4 4 9) $\Sigma 113$ 115.6° (derecha). La evolución de la forma de la frontera desde la forma en U hasta su achatamiento redondeado es similar al de la frontera singular $\langle 110 \rangle$ (1 1 2) $\Sigma 3$ 109.4° . El achatamiento es menos pronunciado pero igualmente destacable. No se ha llevado a cabo la simulación de la energía de frontera de grano para estas fronteras complementarias, pero éstas aparecen en vertical en la Figura 26. La disposición de la energía en los átomos de estas fronteras planas es similar a las de alto ángulo normal, y cabe esperar que la energía de frontera de grano sea parecida a las LAGB. Parece obvio que la motivación de este cambio de forma es común con el expresado para el caso de la frontera singular coherente.

Esta frontera singular coherente aparece separando las dislocaciones secundarias en estas simulaciones (átomos en rojo y amarillo). La distancia entre dislocaciones secundarias coincide con las mostradas por las simulaciones de energía interna realizadas anteriormente. Como se verá más adelante, los mecanismos de migración de estas fronteras comparten similitudes con las de la frontera singular coherente. Los resultados obtenidos en estas fronteras especiales fuerzan a un análisis más detallado para estudiar los motivos que provocan este comportamiento. Los resultados se muestran en la siguiente sección.

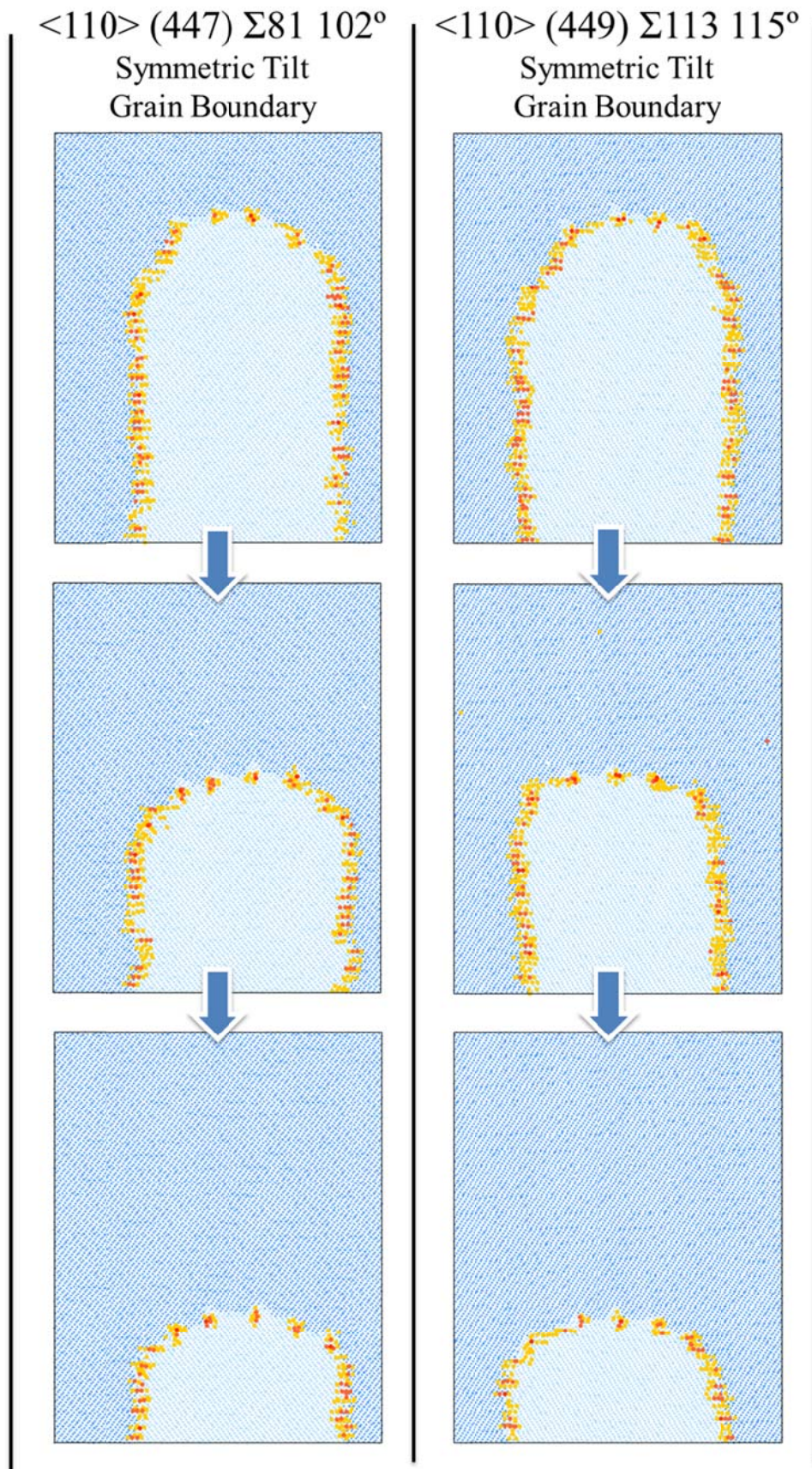


Figura 26: Resultados de la simulación de movilidad para las fronteras cercanas a las singulares de ángulo alto $\langle 110 \rangle$ (4 4 7) $\Sigma 81$ 102.1° y $\langle 110 \rangle$ (4 4 9) $\Sigma 113$ 115.6° . Átomos en azul a representa equilibrio (diferentes tonos para diferencia las orientaciones), átomos en amarillo representa media energía y rojo para y alta energía

2.4.3 ESTADO ESTACIONARIO DE LAS FRONTERAS DE GRANO

Las diferentes geometrías observadas en la forma de las fronteras durante las simulaciones de movilidad nos incitan a estudiar con detenimiento la dependencia angular de la energía (la rigidez) y la movilidad, y cómo influyen estas dos magnitudes en su estado estacionario. Se dice que una frontera alcanza su estado estacionario cuando su forma geométrica no varía con el tiempo durante el proceso de traslación. Es decir, una vez alcanzado el estado estacionario, la forma de la frontera se mantiene constante a medida que la frontera avanza. La elección de la frontera en forma en U ofrece grandes ventajas para realizar un estudio analítico, debido a la existencia de resultados en la literatura que describen la dependencia de la frontera de grano con la variación de energía y movilidad [11,83].

La Figura 27 ilustra el sistema de coordenadas usado para este análisis, donde el eje X representa la dirección del movimiento de la frontera, que se mueve a una velocidad v . El origen de v es una posición cualquiera (punto de referencia) de la frontera, pues toda en su conjunto se mueve a la misma velocidad. El vector v_n es la componente de v en la dirección normal a la frontera en el punto de referencia. Juntos forman el ángulo ϕ . Ambos vectores son los vectores normales de los planos de corte que definen la frontera en la punta de la semicircunferencia (plano normal a v) y la frontera en el punto de referencia (plano normal a v_n). Por la relación de ortogonalidad, ambos planos forman también un ángulo ϕ . Cuando el punto de referencia sea el de la punta de la semicircunferencia, el ángulo ϕ es 0° , y al alcanzar el punto las fronteras planas, su valor es 90° . Esta formulación es muy conveniente, pues ϕ es simplemente la inclinación del plano de corte en las simulaciones de movilidad con respecto al plano de corte de la frontera de referencia, en la punta de la semicircunferencia.

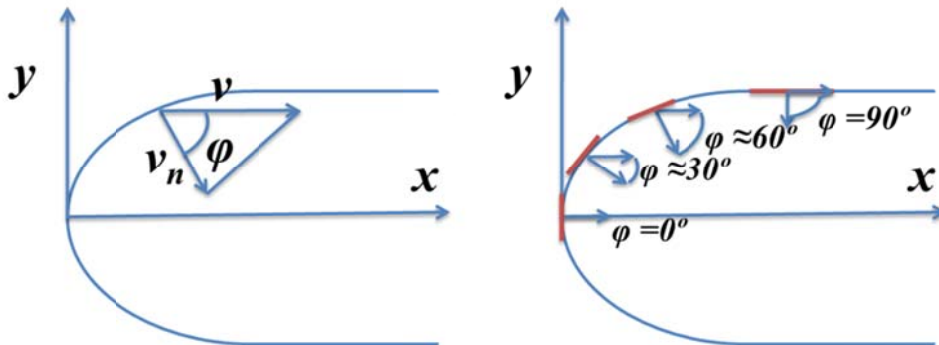


Figura 27: Forma de la frontera de grano con la geometría en forma de U. La dirección de movimiento de la frontera esta denotada por v mientras que un punto concreto muestra una velocidad v_n , que forma un ángulo ϕ con v .

Con este formalismo, la configuración de mínima energía expresada en función de ϕ queda [83]:

$$\begin{cases} x(\phi) = \int_0^\phi M \Gamma d\vartheta \\ y(\phi) = \int_0^\phi M \Gamma \tan(\vartheta) d\vartheta \end{cases} \quad (23)$$

Donde M es la movilidad absoluta y $\Gamma = \gamma + \gamma''$ es la rigidez de la frontera. La derivación de estas expresiones se encuentra con detalle en [11]. Estas ecuaciones se han aplicado en los citados trabajos asumiendo ambos parámetros como constantes, y comparando con éxito los resultados con experimentos de bicristales con forma de U. Los resultados ya obtenidos en el estudio de la energía de frontera de grano y las simulaciones de movilidad indican que Γ no es constante a lo largo de la frontera. A su vez, es obvio que existen diferentes mecanismos de migración para fronteras complementarias, por lo que la movilidad de cada una puede muy bien ser diferente. Por lo tanto, M también se considerará dependiente de la inclinación de la frontera φ .

Se plantean a continuación diferentes escenarios de dependencia de M y Γ con respecto a φ y se comparan los resultados del estudio analítico con los de la simulación. Sabemos, por los resultados obtenidos en el estudio de la energía de frontera de grano, que la variación de la energía con el ángulo φ de las fronteras no singulares es pequeño $< 0.2 \text{ J/m}^2$. Las fronteras singulares, sin embargo, no muestran este comportamiento, con variaciones de hasta $\sim 0.8 \text{ J/m}^2$. Por otro lado, la movilidad no parece tener definidos unos límites preliminares, por lo que debe cubrirse un rango de valores más amplio en la aplicación de la Ecuación (23).

Tomaremos como caso de referencia la primera suposición, de independencia de M y Γ con respecto a φ . La magnitud de M y Γ es irrelevante, en tanto se mantenga el valor relativo entre ambas. Por simplicidad y sin pérdida de generalidad, se escalan a 1 y son adimensionales en este estudio analítico. Los resultados de aplicar la Ecuación (23) con los valores de referencia $M(\varphi) = 1$ y $\Gamma(\varphi) = 1$ se muestran en la Figura 28:

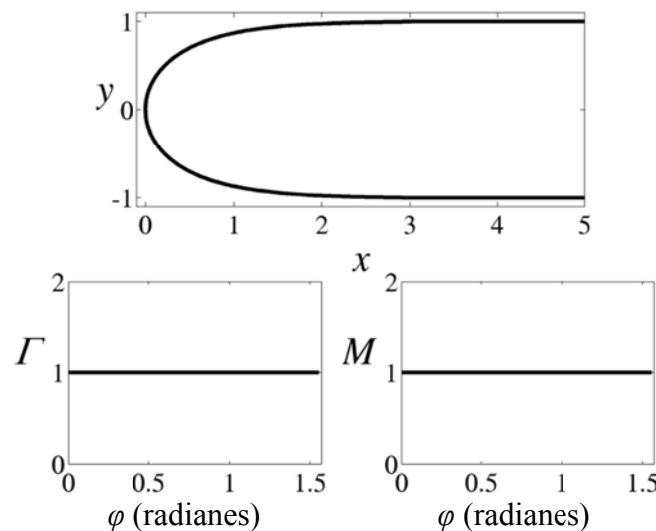


Figura 28: Forma de la frontera de grano con la geometría en forma de U con parámetros $M(\varphi) = 1$ y $\Gamma(\varphi) = 1$.

El estado estacionario coincide con el obtenido en las simulaciones por Dinámica molecular de LAGB (Figura 23) y de HAGB (Figura 24). En ambos casos, cada frontera y su complementaria muestran energías similares, por lo que la suposición de $\Gamma(\varphi)$ constante y con un valor igual a 1 es una buena aproximación. No se puede concluir

todavía que la movilidad sea constante con el ángulo φ , hasta que se haya resuelto la Ecuación (23) frente a diferentes escenarios de $M(\varphi)$.

Supondremos ahora que existe una dependencia fuerte de la movilidad con el ángulo φ . El caso más simple representa una variación lineal con respecto a φ de M . Las dos posibilidades de dependencia lineal directa e inversa se muestran en la Figura 29, donde el estado estacionario de referencia se ha representado con línea de puntos. En el caso de la izquierda, la movilidad crece con el ángulo, lo que provoca que la parte de la frontera cercana a las fronteras laterales planos se muevan más rápido que las de la parte central de la semicircunferencia (izquierda en el sistema de referencia usado). Por el contrario, en la parte derecha de la figura, una movilidad más alta en el punto central de la curva ($\varphi = 0^\circ$) provoca un ligero achatamiento de la frontera. Sin embargo, diferencias con respecto a la referencia son pequeñas y no pueden por si solas explicar lo observado en los casos de fronteras singulares.

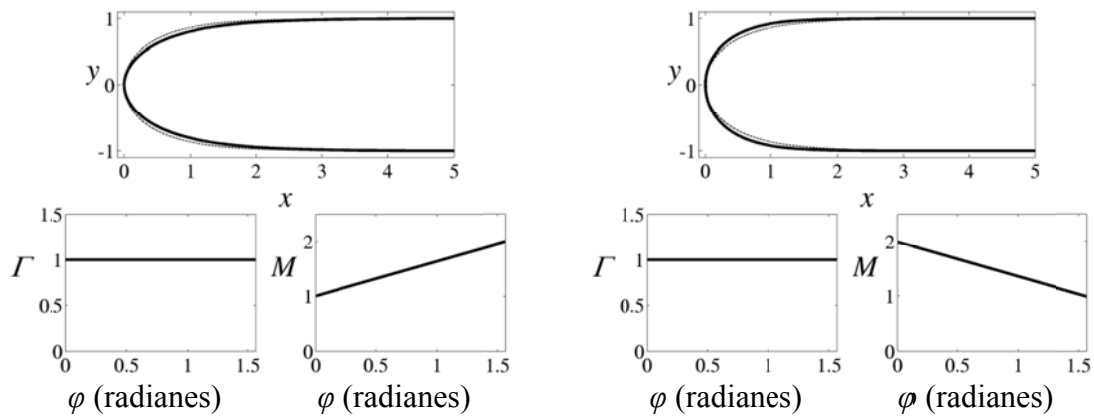


Figura 29: Forma de la frontera de grano con la geometría en forma de U con dependencia lineal de M y $\Gamma(\phi) = 1$.

Suponemos ahora que la diferencia en movilidad es mayor que en el caso anterior. Tomamos un orden de magnitud de diferencia en el valor de la movilidad entre las fronteras complementarias. Los resultados para una relación lineal directa e inversa se puede observar en la Figura 30. La forma estacionaria varía ligeramente, alejándose de la de referencia y además, ya no coincide estrictamente con lo observado en las simulaciones. Sin embargo, las simulaciones tienen un tamaño relativamente pequeño que no permite medir con absoluta precisión la forma estacionaria. La desviación de los resultados con esta suposición de dependencia de la movilidad es suficientemente pequeña con respecto al caso de referencia, como para aceptar que entre fronteras complementarias de LAGB o HAGB, puedan existir variaciones de movilidad suaves (lineales) y con diferencias en el valor de la movilidad de hasta un orden de magnitud.

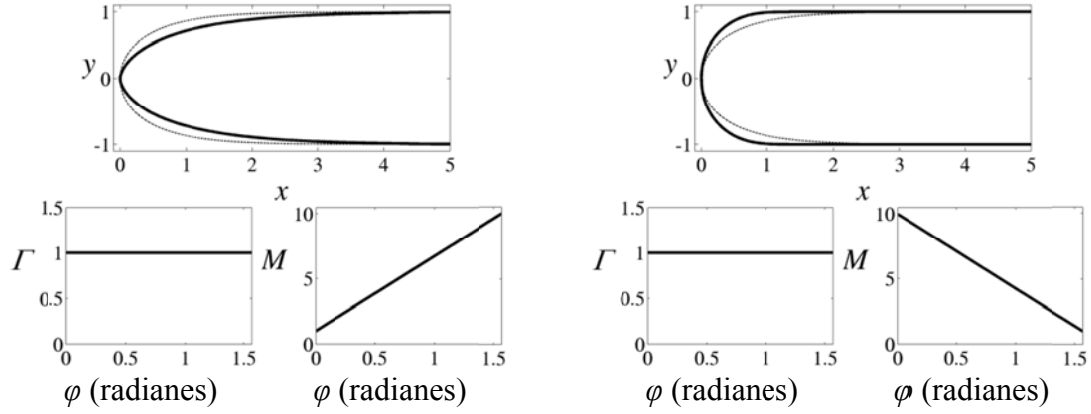


Figura 30: Forma de la frontera de grano con la geometría en forma de U con dependencia lineal de M y $\Gamma(\phi) = 1$.

Por otra parte, la forma del estado estacionario de ambos escenarios iniciales descritos anteriormente difiere mucho de la observada en las simulaciones para fronteras singulares (Figura 25) y cercanas a las singulares (Figura 26). Para analizar estas discrepancias vamos a suponer tres escenarios bien diferenciados que habrá que estudiar por separado. Éstos corresponden, primero, a una dependencia de la movilidad directa con el ángulo ϕ , segundo una dependencia inversa y, finalmente, la independencia con este ángulo. En estos tres casos, la energía de frontera de grano con el ángulo ϕ tendrá que ser consecuente con lo mencionado hasta ahora acerca de la energía de las fronteras singulares. Como consecuencia del cálculo de energía libre (ver Tabla 8), sabemos que en el caso de la frontera $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 2) \Sigma 3$ 109.4° y su complementaria $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 1) \Sigma 3$ 70.5° , el factor que relaciona ambas energías libres varía entre 2 y 3 veces. Se tomará 3 como caso de referencia entre las fronteras singulares $\Sigma 3$ y su complementaria. El caso de las fronteras vecinas a las singulares, las fronteras $\langle 110 \rangle (4\ 4\ 7) \Sigma 81$ 102.1° y $\langle 110 \rangle (4\ 4\ 9) \Sigma 113$ 115.6° también entran dentro de un escenario similar ya que su energía es también menor que la de sus complementarias. Su valor de energía, aunque no han sido calculado en el estudio de energía de frontera de grano, debe estar muy cercanas a la frontera complementaria de $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 2) \Sigma 3$ 109.4 , es decir la frontera $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 1) \Sigma 3$ 70.5° , y por lo tanto su energía será similar a ésta última. El factor que diferencia la energía entre fronteras complementarias es aproximadamente 2 en valor absoluto, que aunque no tiene un valor tan grande como en el caso de las fronteras $\Sigma 3$, es suficiente para considerarlo dentro de estos casos atípicos.

Teniendo en cuenta los máximos valores de variación en energía entre las fronteras singulares $\Sigma 3$ (y sus vecinas más próximas) y sus complementarias respectivas, calculados anteriormente, vamos a suponer que la variación de la energía con respecto a ϕ queda representada por un polinomio del tipo:

$$\gamma \equiv p(\phi) = L_s - \phi^n \frac{(L_s - 1)}{\left(\frac{\pi}{2}\right)^n} \quad (24)$$

Donde φ está expresado en radianes, L_s representa el valor máximo del polinomio y n es el exponente que modifica la suavidad de la transición entre el valor de la energía en $\varphi = 0$ y $\varphi = \pi/2$. De esta forma, $M(0) = L_s$ y $M(\pi/2) = 1$. La Figura 31 muestra su forma para el caso $L_s = 3$ con diferentes valores de n . Esta familia de funciones representa los posibles casos de la energía de las fronteras de grano de la familia $\Sigma 3$. En el caso de la parte izquierda de la figura, correspondería con el caso en el que la frontera $\langle 110 \rangle$ (1 1 1) $\Sigma 3$ 70.5° queda en la parte central de la semicircunferencia y su complementaria, la frontera $\langle 110 \rangle$ (1 1 2) $\Sigma 3$ 109.4° queda en los laterales planos. La figura de la derecha es el caso contrario.

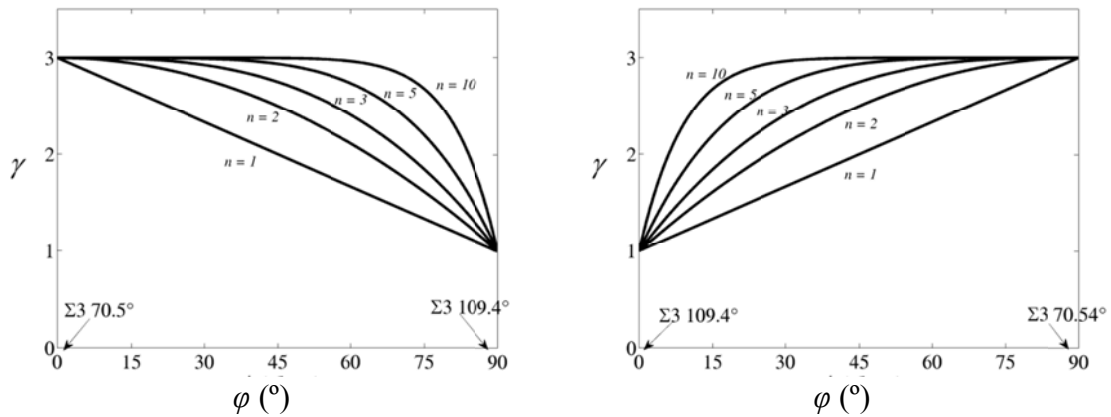


Figura 31: Representación de la Ecuación (24) para diferentes casos de n y $L_s = 3$. Izquierda $\gamma(\varphi)$, derecha $\gamma(\pi/2-\varphi)$.

Los tres casos de estudio son aquellos en los que M no depende de φ (caso 1), $M(\varphi)$ tiene una forma similar a $\gamma(\varphi)$ (caso 2) y aquellos en los que M tienen una dependencia inversa a $\gamma(\varphi)$ (caso 3).

- Caso 1: Suponemos pues que la movilidad no sufre cambios a lo largo de la curvatura de la frontera y que es independiente de la orientación del plano de corte. En cada caso, la energía γ se presenta con línea de puntos y la rigidez $\Gamma = \gamma + \gamma''$ con línea sólida. Los resultados se muestran en la Figura 32. El resultado tiene una desviación muy leve con respecto al caso de referencia y no corresponde a lo observado en las simulaciones.

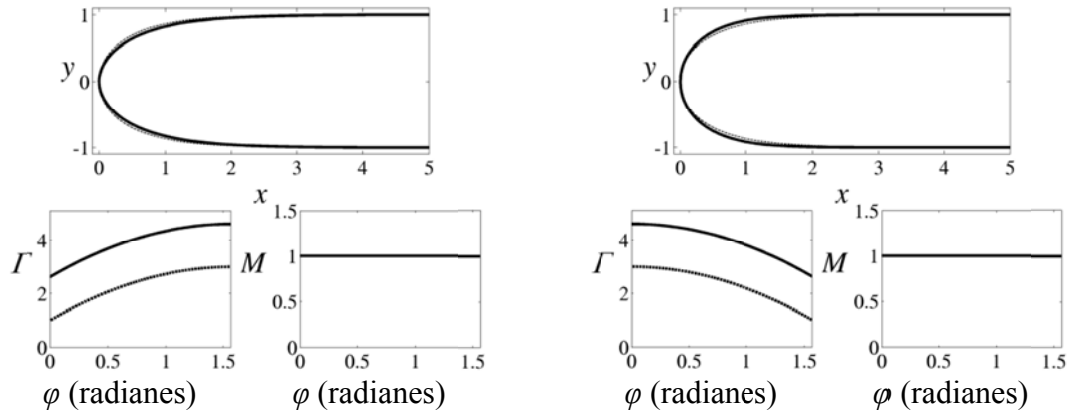
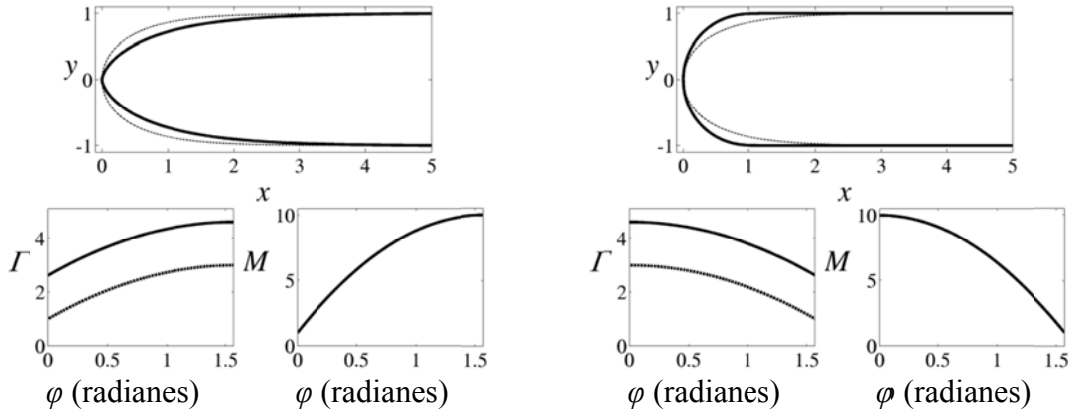


Figura 32: Forma estacionaria de la frontera de grano con movilidad constante y parámetros de la Ecuación (24) $n = 2$ y $L_s = 3$. Izquierda $\gamma(\varphi)$, derecha $\gamma(\pi/2-\varphi)$.

- Caso 2: Asumimos ahora el caso donde frontera de baja energía es estable, y por lo tanto tiene una baja movilidad. Por lo tanto la dependencia de M con el ángulo es similar a la de la energía. Para esto, usamos el polinomio de la Ecuación (24) para describir la movilidad con respecto a φ . La Figura 33 muestra los resultados de suponer una variación de M entre los valores $M(0)$ y $M(\pi/2)$ de un orden de magnitud, es decir $L_s = 10$, y para valores de $n=2$ y $n=10$. Exponentes n o L_s mayores no cambian el resultado obtenido para $n = 10$ y $L_s = 10$, por lo que se puede concluir que una la frontera singular de baja energía $\langle 110 \rangle$ (112) $\Sigma 3$ 109.4° no tiene baja movilidad, como se había pensado hasta ahora.

$n = 2$



$n = 10$

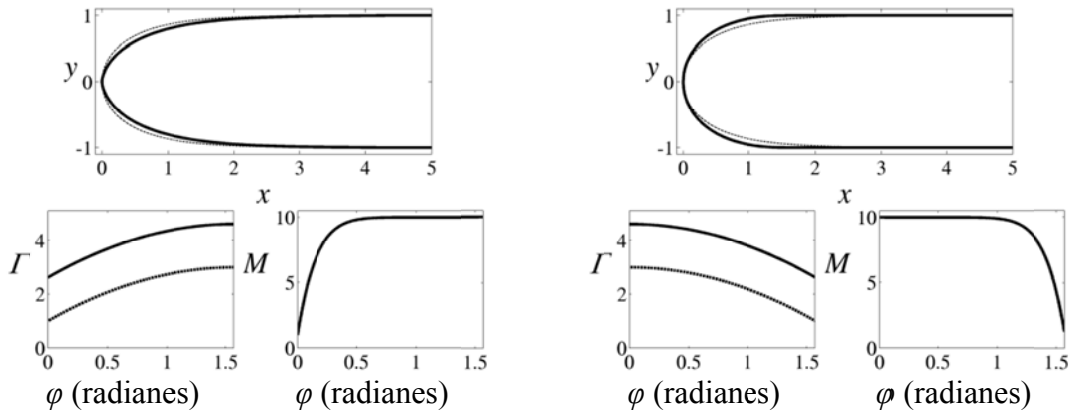


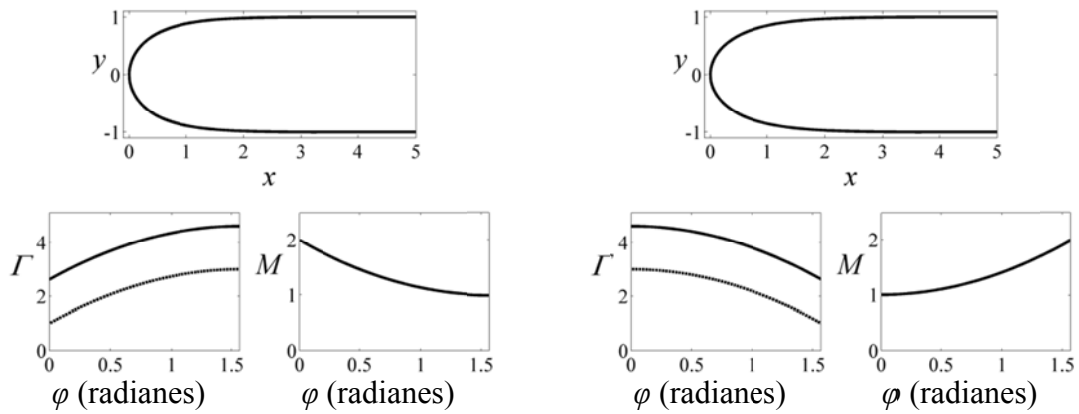
Figura 33: Forma estacionaria de la frontera de grano con movilidad similar en comportamiento a γ . Parámetros de γ de la Ecuación (24) para $n = 2$ y $L_s = 3$. Izquierda $\gamma(\varphi)$, derecha $\gamma(\pi/2-\varphi)$. Parámetros de M para Ecuación (24) $n = \{2, 10\}$ y $L_s = 10$.

- Caso 3: Se supone aquí una dependencia inversa de M con respecto a φ que la que tiene γ . Por lo que el polinomio equivalente a utilizar queda como:

$$M \equiv p(\varphi) = 1 + \varphi^n \frac{(L_s - 1)}{\left(\frac{\pi}{2}\right)^n} \quad (25)$$

Se ha realizado el cálculo para los casos $(n = 2 - L_s = 2)$, $(n = 10 - L_s = 2)$, $(n = 2 - L_s = 10)$, $(n = 10 - L_s = 10)$. Se ha hecho así para poder discernir qué parámetro es el responsable del comportamiento obtenido en las simulaciones. Los resultados del caso $(n = 2 - L_s = 2)$ y $(n = 10 - L_s = 2)$ se muestran en la Figura 34. Son diferentes formas de la función de movilidad M pero la misma magnitud. Aquí se ve que el estado estacionario apenas difiere del obtenido en el caso de referencia. Esto es debido al hecho de que se están multiplicando dos funciones inversas en su comportamiento y con un orden de magnitud similar, lo que hace que una contrarresta a la otra y el producto final es una función suave.

$n = 2$



$n = 10$

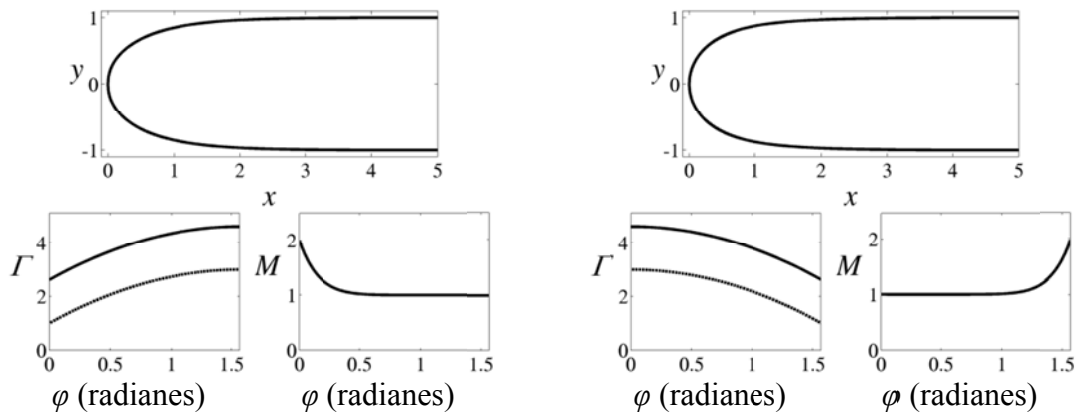
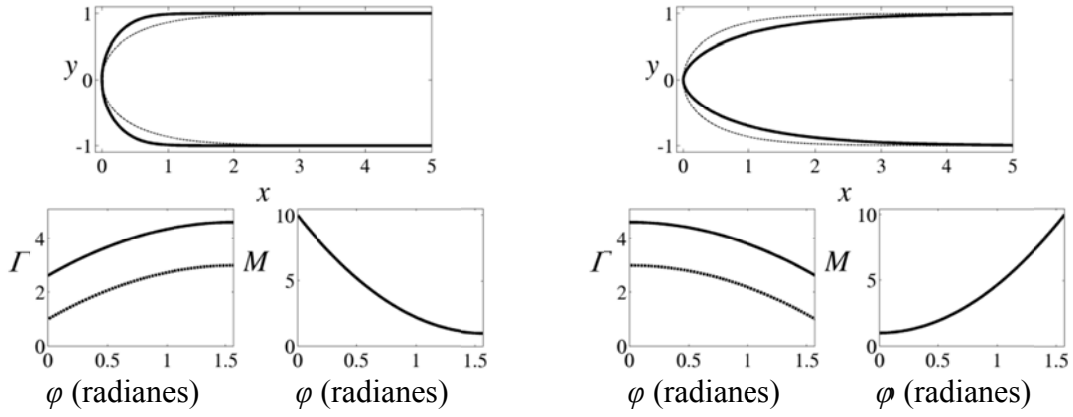


Figura 34: Forma estacionaria de la frontera de grano con movilidad inversa a la energía de frontera de grano y parámetros de la Ecuación (25) $n = \{2, 10\}$ y $L_s = 2$. Izquierda $\gamma(\varphi)$, derecha $\gamma(\pi/2-\varphi)$.

Siguiendo con la misma línea argumental, pero aumentando el orden de magnitud de L_s empieza a surgir el efecto que se ha observado previamente en la simulaciones por dinámica molecular, como muestran los resultados de la Figura 35, donde se han calculado los casos ($n = 2 - L_s = 10$) y ($n = 10 - L_s = 10$).

$n = 2$



$n = 10$

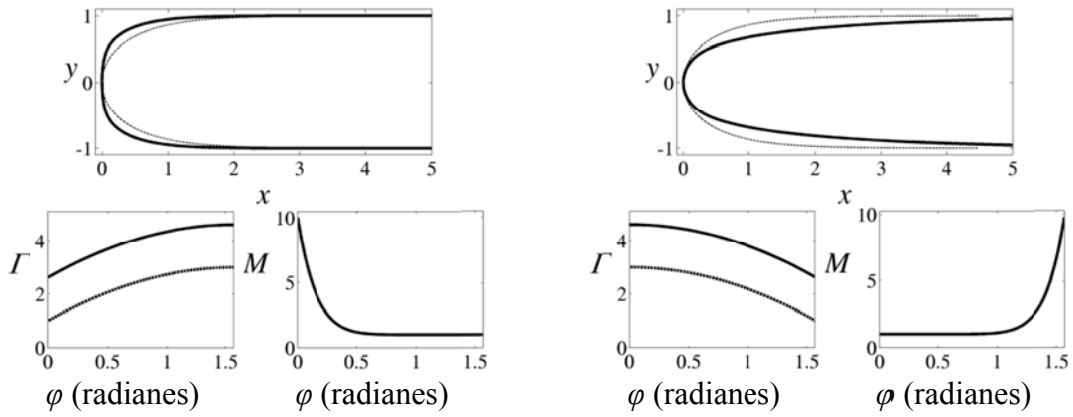


Figura 35: Forma estacionaria de la frontera de grano con movilidad inversa a la energía de frontera de grano y parámetros de la Ecuación (25) $n = \{2, 10\}$ y $L_s = 10$. Izquierda $\gamma(\varphi)$, derecha $\gamma(\pi/2 - \varphi)$.

La conclusión de este estudio es que la única manera de explicar la forma de las fronteras de grano singulares durante su movimiento obtenida por dinámica molecular, es suponer una dependencia angular de la rigidez y movilidad de las fronteras por medio de las ecuaciones (23) y (24) con valores altos de n y L_s , y para una dependencia de la movilidad del ángulo φ inversa con respecto a la energía. Este efecto se ha representado en la Figura 36 con los parámetros ($n = 10 - L_s = 100$) para la función de M . Así se consigue reproducir los resultados mostrados en la Figura 25 y la Figura 26. Queda demostrado así que la movilidad de las fronteras singulares coherentes y cercanas a éstas es varios órdenes de magnitud mayor que las de sus correspondientes fronteras complementarias, que serán, en general, fronteras de ángulo alto normales. Es necesario comentar que, una vez que se han alcanzado los valores de n y L_s indicados para conseguir este efecto, los cambios en su magnitud no representan ya modificación sustancial en el estado estacionario. Esto indica que el resultado obtenido aquí es cualitativo, y explica el motivo por el que sucede el achatamiento de las simulaciones, pero no es suficientemente preciso para ofrecer valores numéricos acerca de la magnitud relativa de la movilidad entre fronteras complementarias. La consecuencia más importante de este estudio es la refutación de que las fronteras de baja energía (incluso las singulares de ángulo alto) son poco móviles [22]. Este argumento se basa en suponer

que una baja energía corresponde a un sistema estable, y por tanto, poco móvil. Generalmente, la baja movilidad de estas fronteras singulares es difícil de demostrar, ya que la presencia de la segregación en fronteras de grano es prácticamente constante en cualquier material y tiene mayor presencia en las fronteras no singulares. Es decir, las fronteras de baja energía tienen menos segregación, y por lo tanto su ralentización debida al arrastre de soluto es menor. A su vez, es bien sabido que pequeñas variaciones en la cantidad de segregación en la frontera pueden disminuir en órdenes de magnitud la velocidad final. Se ha visto ocasionalmente que la velocidad de las fronteras singulares es mayor que en las no singulares [11], en concordancia a lo visto en esta tesis. Y sin embargo, se asume que la baja energía produce una baja movilidad, y se justifica usando el argumento de que estas fronteras que se mueven más rápido tienen menos segregación y, por lo tanto, sería posible que su movilidad fuera menor que las no singulares, que se mueven más despacio.

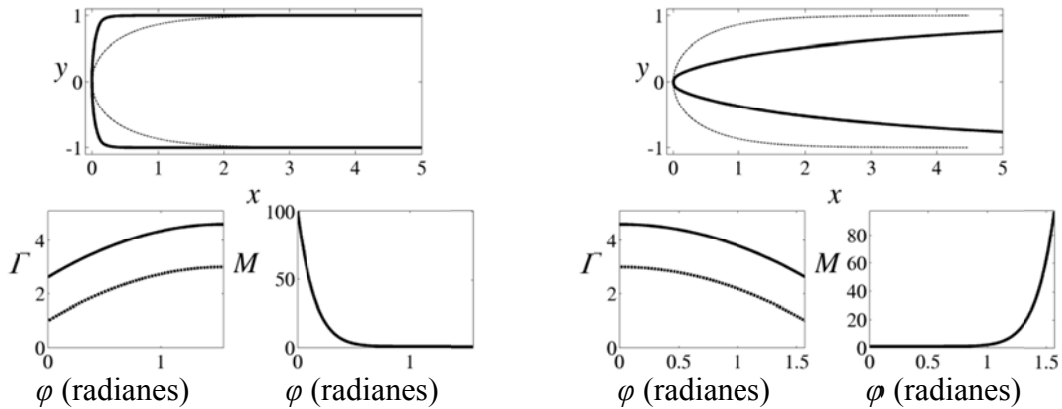


Figura 36: Forma estacionaria de la frontera de grano con movilidad inversa a la energía de frontera de grano y parámetros de la Ecuación (25) $n = 10$ y $L_s = 100$. Izquierda $\gamma(\phi)$, derecha $\gamma(\pi/2-\phi)$.

2.4.4 RIGIDEZ DE LAS FRONTERAS DE GRANO

Como se ha visto en la Ecuación (19) y los resultados obtenidos para la forma de estado estacionario, la rigidez de la frontera es un parámetro importante para el cálculo apropiado de la movilidad. Este parámetro incluye la variación de la energía libre con respecto a la curvatura de la frontera en la expresión de la presión que ésta ejerce. No obstante, dada la similitud encontrada entre la energía interna (Figura 13) y la energía libre (Figura 20) para la familia $\langle 110 \rangle$, sin pérdida de generalidad podemos usar un cálculo basado en energía interna para representar la rigidez de la frontera.

Las fronteras complementarias tienen desorientaciones idénticas, y es el plano de corte el que varía. A su vez, la relación de Read-Shockley para LAGB y HAGB [12] apoya la hipótesis de que iguales desorientaciones tendrán energías similares. Se puede generalizar que para éstas fronteras no singulares la energía a lo largo de una frontera curva es aproximadamente constante. Este hecho también se apoya en las simulaciones realizadas tanto para energía interna como libre. Asumiremos pues que $\Gamma \approx \gamma$ para estas

fronteras, pues la segunda derivada de la energía es despreciable. Por contra, las fronteras singulares no tienen esta dependencia por lo que deben ser estudiadas aparte. Se ha realizado una serie de simulaciones de energía interna de frontera de grano a temperatura $T = 0^\circ \text{ K}$ en la familia de fronteras Σ_3 , desde la frontera $\langle 110 \rangle (112) 109.47^\circ \Sigma_3$ hasta la frontera $\langle 110 \rangle (111) 70.53^\circ \Sigma_3$.

La metodología para la creación del modelo de cada una de las fronteras de la familia se explica a continuación. El factor fundamental para simulación es conocer la distancia de repetición en la posición atómica que permite crear las condiciones de contorno periódicas. La Figura 37a muestra la superposición de dos orientaciones cristalográficas (rojo y azul) que produce un índice Σ_3 . Cada rectángulo representa la unidad mínima para este índice Σ_3 que permite construir toda la figura a partir de su repetición. La frontera $\langle 110 \rangle (112) 109.47^\circ \Sigma_3$ se produce si el plano de corte tiene como vector normal la dirección vertical, y la frontera $\langle 110 \rangle (111) 70.53^\circ \Sigma_3$ si el plano de corte tiene como vector normal la dirección horizontal. La creación de una frontera cuyo plano de corte tenga un ángulo intermedio entre estas dos fronteras se produce al unir cualesquiera dos esquinas del conjunto de rectángulos de la Figura 37a. En la Figura 37b se muestran las líneas que representan los planos de corte de la familia de fronteras Σ_3 simuladas. Así definidos, los ángulos de corte ϕ recorren el intervalo $(0^\circ, 90^\circ)$ en pasos de entre 3° a 5° .

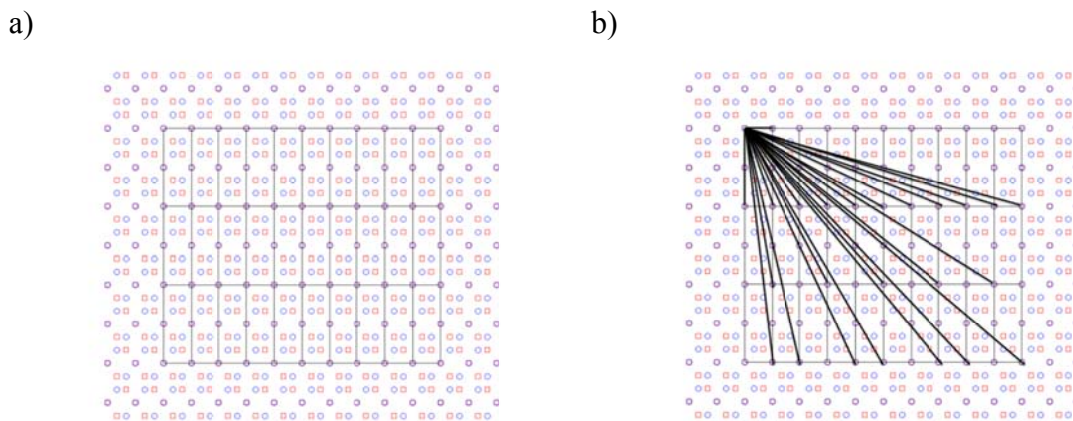


Figura 37: Geometría para crear la familia de fronteras singulares desde $\phi = 0^\circ$ hasta $\phi = 90^\circ$

El cálculo de la energía de frontera de grano de este conjunto de fronteras se realiza de la misma manera que para la energía interna en la sección 2.2.3. El objetivo no es tanto calcular el valor de la energía sino ver la evolución de la energía con respecto al ángulo ϕ . Los resultados se muestran en la Figura 38 junto con una curva con la forma descrita en la Ecuación (24) para $n = 2$. El resultado es consecuente con la suposición del análisis de la sección anterior, acerca de la dependencia de la energía con el ángulo.

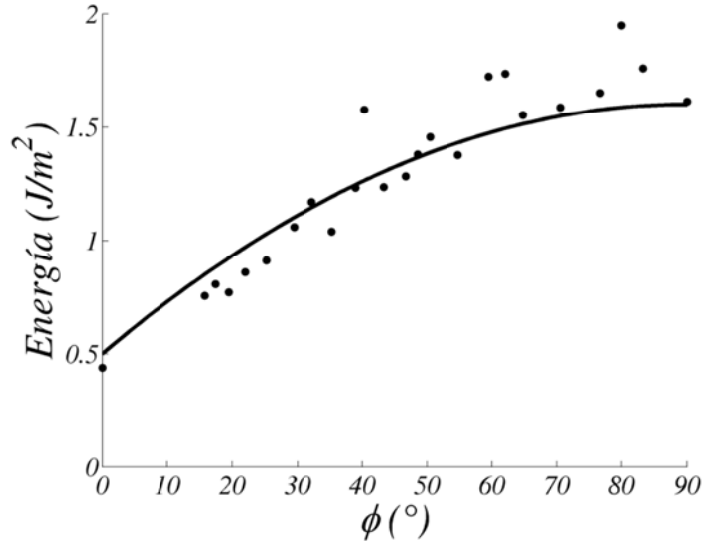


Figura 38: Energía de frontera de grano para la familia de fronteras singulares con planos de corte desde $\varphi = 0^\circ$ hasta $\Sigma 3 = 90^\circ$ y polinomio cuadrático de la ecuación (26)

Finalmente la función de energía libre para el caso en el que la frontera singular $\langle 110 \rangle (111) 70.4^\circ \Sigma 3$ queda en la parte central de la forma en U queda expresado en la ecuación (26). En el análisis inicial de la ecuación (24), se tomaba una relación de 1 a 3 de las energías en 0° y 90° respectivamente. Ahora, se particulariza para los valores de energía de las fronteras singulares $\Sigma 3$, con un valor aproximado de 0.5 J/m^2 y 1.5 J/m^2 , por lo tanto la variación de la energía φ queda:

$$\gamma(\varphi) = 1.5 - \varphi^2 \frac{(1.5 - 0.5)}{\left(\frac{\pi}{2}\right)^2} = 1.5 - \frac{\varphi^2}{\left(\frac{\pi}{2}\right)^2} \quad (26)$$

Y por lo tanto, la función cuando la frontera $\langle 110 \rangle (112) 109.5^\circ \Sigma 3$ es la de referencia queda como $\gamma(\pi/2 - \varphi)$. La rigidez para ambas fronteras está definida de manera simplificada por la siguiente expresión:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma(\varphi) = \frac{8}{\pi^2} + 1.5 - \frac{\varphi^2}{\left(\frac{\pi}{2}\right)^2} \quad ; \quad \text{para } \langle 110 \rangle (111) 70.4^\circ \Sigma 3 \\ \Gamma(\varphi) = \frac{8}{\pi^2} + 1.5 - \frac{\left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right)^2}{\left(\frac{\pi}{2}\right)^2} \quad ; \quad \text{para } \langle 110 \rangle (112) 109.5^\circ \Sigma 3 \end{array} \right. \quad (27)$$

Por extensión del resultado y sin pérdida de generalidad, las fronteras cercanas a las singulares exhibirán un resultado similar, aunque la magnitud de la variación no sea tan alta. La rigidez de las fronteras $\langle 110 \rangle (4 4 7) \Sigma 81 102.1^\circ$ y $\langle 110 \rangle (4 4 9) \Sigma 113 115.6^\circ$ se modela como:

$$\Gamma(\varphi) = \frac{4}{\pi^2} + 1.5 - \frac{1}{2} \frac{\varphi^2}{\left(\frac{\pi}{2}\right)^2} \quad (28)$$

En el resto de los casos, la rigidez es considerada constante e igual a la energía de frontera de grano.

2.4.5 MECANISMOS DE MIGRACIÓN

El método de estudio empleado para el análisis de los mecanismos de migración se basa en la comprobación visual de la evolución de la frontera durante la simulación. Las posiciones de cada átomo se registran a intervalos de 50 picosegundos y se comparan sus posiciones iniciales y finales. Se generan una serie de figuras que ilustran el movimiento de los átomos en las que, en la parte izquierda de cada figura, se plasma la posición inicial de los átomos con las posiciones atómicas en gris. A la derecha las nuevas posiciones atómicas en rojo superpuestas a las posiciones iniciales en gris, donde ambas posiciones, inicial y final, de cada átomo han sido unidas por una línea azul. El desplazamiento de la frontera es de arriba abajo y la frontera se ha resaltado con una línea negra discontinua.

El primer caso estudiado son las LAGB. En la Figura 39 se muestra la frontera $\langle 110 \rangle (7771) \Sigma 99$ 11.5° , siendo el resto de fronteras de ángulo bajo similares en su comportamiento. En este caso se puede ver como las dislocaciones $\langle 111 \rangle$ se deslizan desde la parte superior de la frontera curva hacia el centro geométrico de la misma e intersectan dos a dos, aniquilándose una de ellas. Este movimiento provoca la coalescencia de bloques de átomos que giran en torno a átomos centrales, que quedan fijos. Estos átomos centrales quedan en el espacio intermedio del camino marcado en el movimiento de las dislocaciones. Se ha resaltado un bloque con el rectángulo que lo contiene en la Figura 39 junto con los giros de los bloques que aparecen en la simulación. Así pues, el efecto topológico de la dislocación en su movimiento es la rotación de bloques de átomos, que deben girar sincronizados con el resto de bloques para que la frontera avance. Este hecho impide un rápido desplazamiento de la frontera y, por lo tanto, produce una baja movilidad. El motivo de esta baja movilidad es el mecanismo de migración y no la baja energía de la frontera.

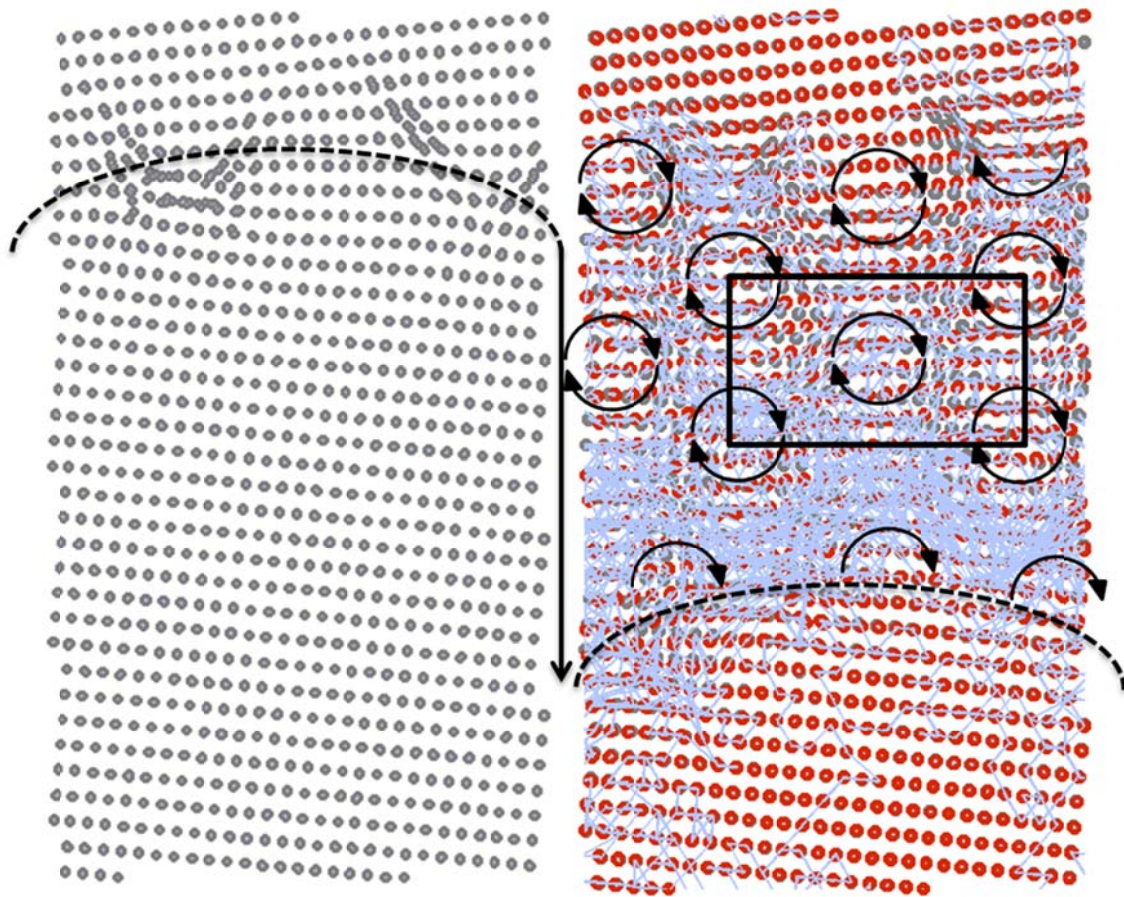


Figura 39: Mecanismo de migración de una frontera de ángulo bajo. $\langle 110 \rangle (7\ 7\ 1) \Sigma 99\ 11.5^\circ$. Izquierda: posiciones atómicas antes de que la frontera se mueva. Derecha: Posiciones atómicas inicial (gris) y final (rojo) unidos por líneas en azul.

El siguiente caso son las HAGB, descrito a través del caso de la frontera $\langle 110 \rangle (3\ 3\ 1) \Sigma 19\ 26.5^\circ$. Los patrones de movimiento aquí son mucho menos claros, y aun así se pueden observar algunas trayectorias muy cortas. Las dislocaciones que forman la frontera están tan cercanas entre ellas que se superponen unas a otras resultando en lo que se describe como un movimiento incorrelado de átomos [11].

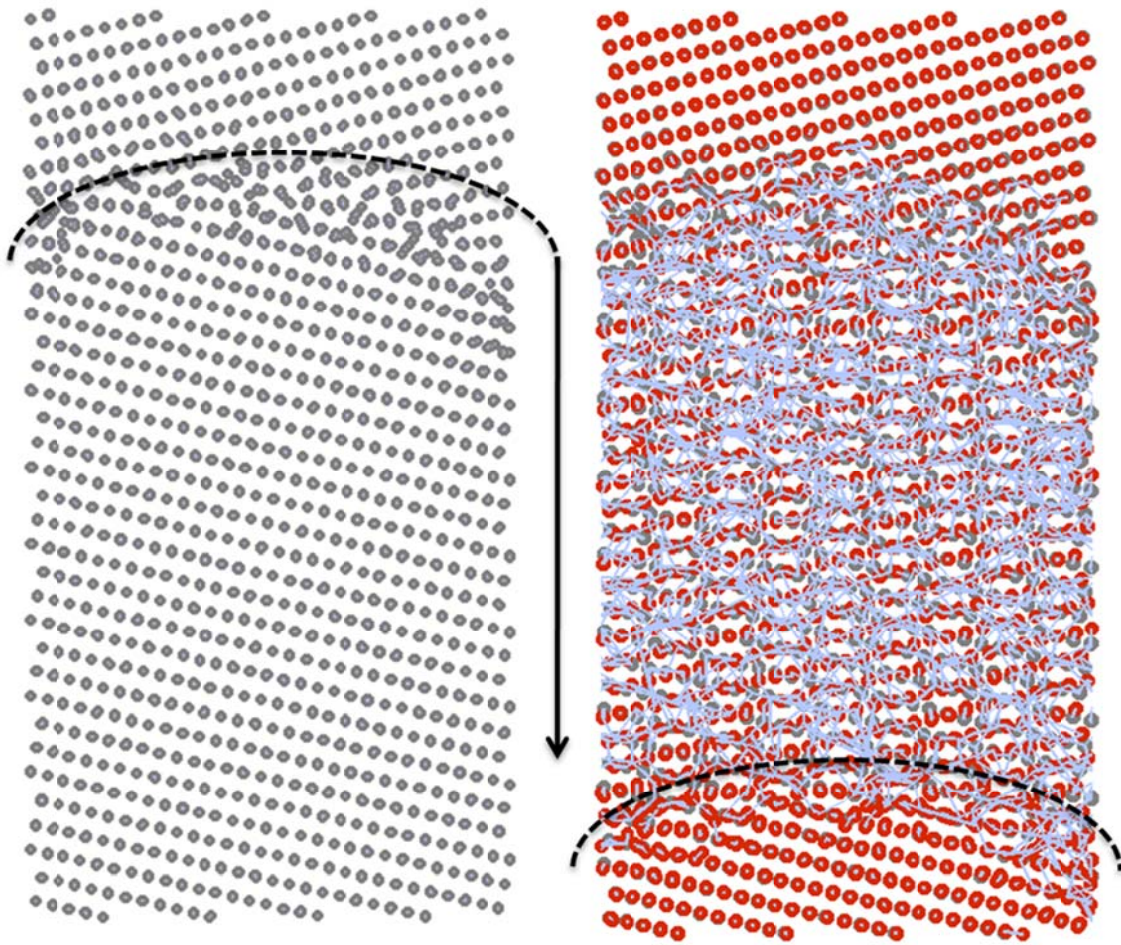


Figura 40: Mecanismo de migración de una frontera de ángulo alto. $\langle 110 \rangle (3\ 3\ 1) \Sigma 19\ 26.5^\circ$. Izquierda: posiciones atómicas antes de que la frontera se mueva. Derecha: Posiciones atómicas inicial (gris) y final (rojo) unidos por líneas en azul.

Se considera ahora el caso de la frontera singular coherente $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 2) \Sigma 3\ 109.5^\circ$. En este caso su mecanismo de migración no involucra rotaciones sino que está definido por traslaciones cortas y coordinadas, como se puede observar en la Figura 41. Dada la coincidencia en posiciones atómicas de la frontera $\Sigma 3$, una de cada tres capas horizontales de átomos queda fija, por lo que $1/3$ de átomos no se mueven. Un movimiento coordinado de las otras dos capas de la forma $a/6[1\ 1\ 1]$ y $-a/6[1\ 1\ 1]$ en el plano $(1\ 1\ 2)$ provoca la creación de la nueva orientación cristalográfica, sin desplazamiento de dislocaciones de ningún tipo. El mecanismo observado coincide con el propuesto de manera teórica en la literatura [84].

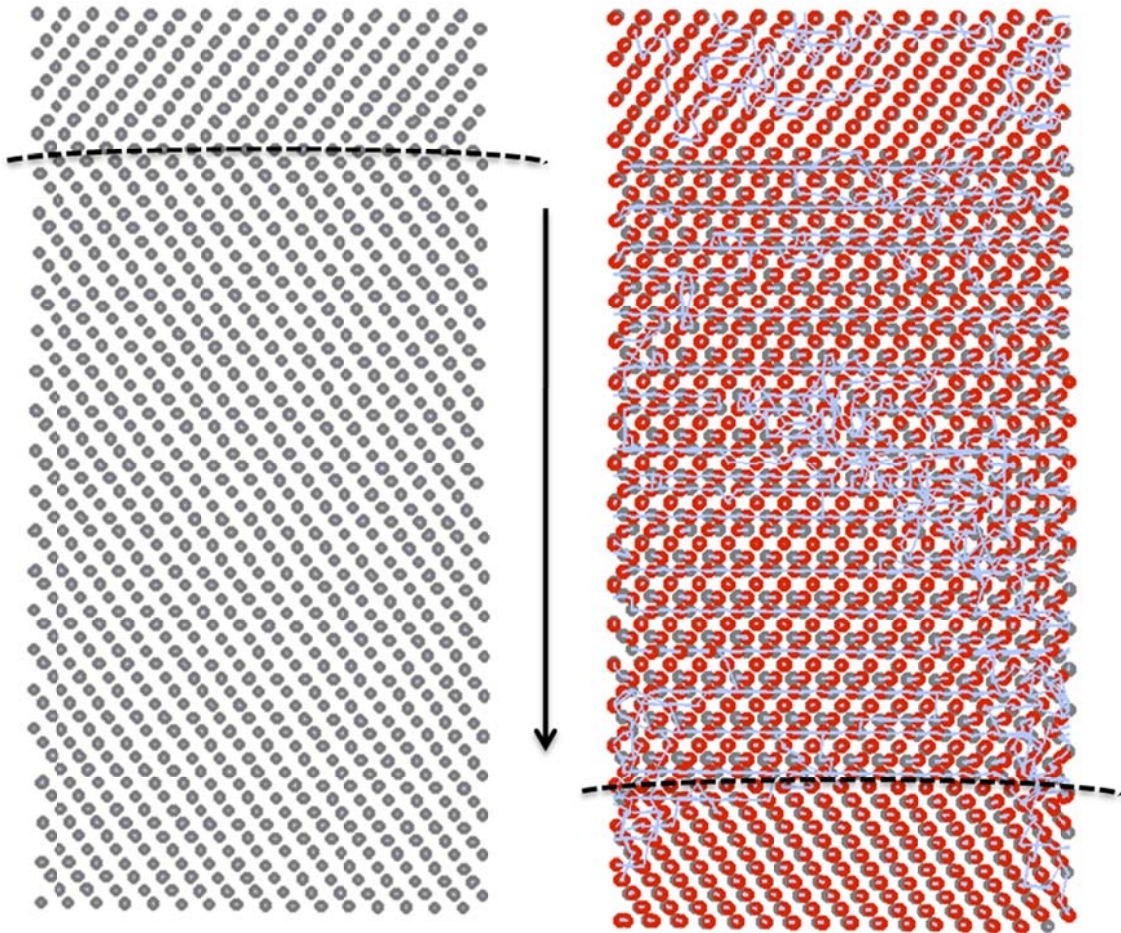


Figura 41: Mecanismo de migración de una frontera singular coherente. $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 2) \Sigma 3\ 109.5^\circ$. Izquierda: posiciones atómicas antes de que la frontera se mueva. Derecha: Posiciones atómicas inicial (gris) y final (rojo) unidos por líneas en azul.

La Figura 42 muestra el mecanismo de migración de la frontera singular incoherente. Aquí, la forma en la que los átomos se desplazan es mucho más compleja que en la de su complementaria debido a que entran en competición el mecanismo descrito para las HAGB, debido a la acumulación de dislocaciones en la frontera y el mecanismo de migración de su frontera complementaria, la frontera $\langle 110 \rangle (1\ 1\ 2) \Sigma 3\ 109.5^\circ$, que se mueve desde la parte lateral de la simulación hacia el interior. Este hecho es debido a la presencia cercana de esta frontera coherente. Es posible que el mecanismo de migración de esta frontera, si las dimensiones de la simulación fueran mucho mayores, pudiera ser como el descrito para las HAGB.

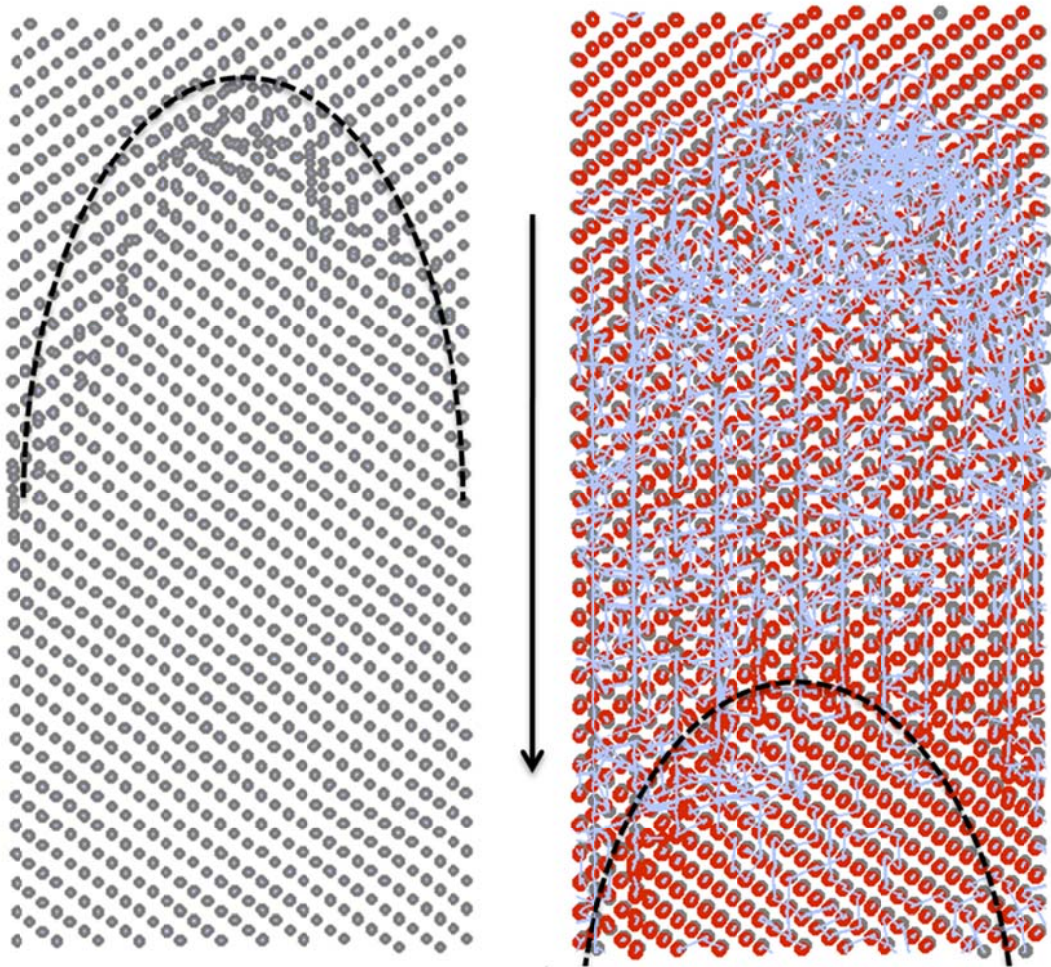


Figura 42: Mecanismo de migración de una frontera singular incoherente. $\langle 110 \rangle (111) \Sigma 3 70.4^\circ$. Izquierda: posiciones atómicas antes de que la frontera se mueva. Derecha: Posiciones atómicas inicial (gris) y final (rojo) unidos por líneas en azul.

El último caso estudiado es el de las fronteras cercanas a las singulares, y queda reflejado en la Figura 43 con el movimiento de una frontera $\langle 110 \rangle (449) \Sigma 113 115.5^\circ$. Esta frontera está formada por dislocaciones secundarias separadas por frontera coherente $\langle 110 \rangle (112) \Sigma 3 109.5^\circ$. El mecanismo de migración es la combinación del correspondiente a la frontera coherente y del desplazamiento en la dirección del movimiento de la frontera de las dislocaciones secundarias. Las dislocaciones secundarias no se comportan como las primarias, que experimentan un movimiento en diagonal que aniquila una dislocación de cada dos como se ha observado en el caso de LAGB. En este caso, no hay más dislocaciones que las dislocaciones secundarias presentes en la frontera achatada de la parte superior de la simulación, y por lo tanto, su mecanismo no puede aniquilar ninguna dislocación. Las dislocaciones secundarias son entonces independientes en su movimiento, permitiendo así un avance más rápido. Esta independencia de las dislocaciones permite la creación de escalones en la frontera debido a que las zonas de frontera coherente están desconectadas entre sí. Este efecto ya ha sido observado con anterioridad y recibe el nombre de desconexiones [85] o dislocaciones zonales [86,87]. Por lo tanto, la frontera migra por un mecanismo de

movimientos atómicos incorrelados separado por zonas de movimientos coordinados (Figura 43).

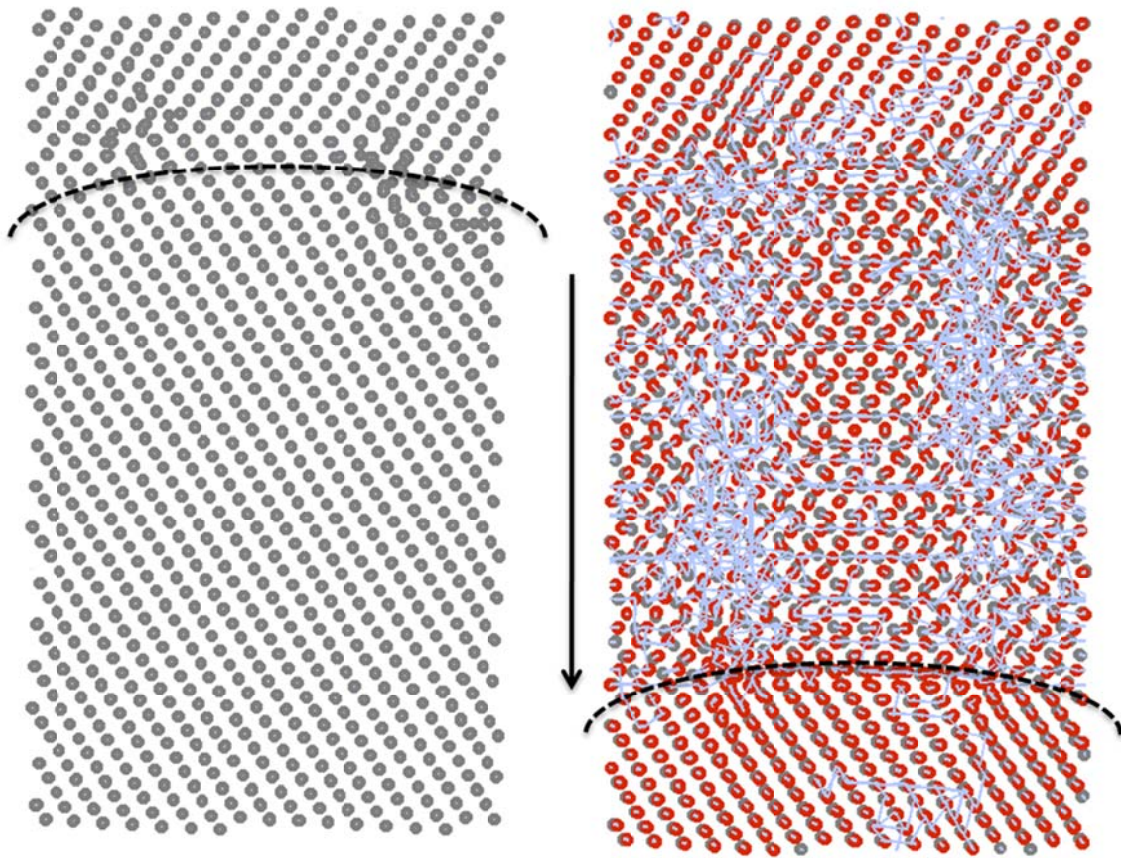


Figura 43: Mecanismo de migración de una frontera cercana a la singular coherente. $\langle 110 \rangle (4 4 9)$ $\Sigma 113$ 115.5° . Izquierda: posiciones atómicas antes de que la frontera se mueva. Derecha: Posiciones atómicas inicial (gris) y final (rojo) unidos por líneas en azul.

2.4.6 CÁLCULO DE LA MOVILIDAD DE FRONTERA DE GRANO

Como se ha visto al principio de la sección 2.4, la movilidad surge como concepto al linealizar la expresión de la velocidad descrita en la Ecuación (15)), y que se deriva de la denominada *rate theory* [56]. En el caso de las simulaciones realizadas para este trabajo, la condición de linealización mostrada en la expresión (21) sugiere que dicha linealización no es adecuada, ya que la curvatura de las simulaciones es mucho menor que el límite propuesto. A partir de la Ecuación (15) se pueden estimar los valores de b_p , V y H_{GBM} , y así usar la expresión de la Ecuación (18) para calcular la movilidad M y su simplificación a través de una ecuación de tipo Arrhenius como $M = M_0 \exp(-H_{GBM}/kT)$. Se han realizado las simulaciones a tres temperaturas, lo que permite formar un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas que puede ser resuelto:

$$\begin{cases} v_1 = b_p v_0 e^{\frac{-H_{GBM}}{kT_1}} \left(e^{\frac{PV}{kT_1}} - 1 \right) \\ v_2 = b_p v_0 e^{\frac{-H_{GBM}}{kT_2}} \left(e^{\frac{PV}{kT_2}} - 1 \right) \\ v_3 = b_p v_0 e^{\frac{-H_{GBM}}{kT_3}} \left(e^{\frac{PV}{kT_3}} - 1 \right) \end{cases} \quad (29)$$

Existen evidencias computacionales de que los mecanismos de migración pueden variar con la temperatura [31]. En los casos estudiados aquí, todas las temperaturas son altas, perteneciendo a un mismo rango de valores, y las trayectorias atómicas estudiadas para los mismos casos y diferentes temperaturas no muestran indicios de que exista dependencia con la temperatura en la forma de migrar. Por ello, podremos suponer que b_p y V son constantes para cada frontera a diferentes temperaturas. Así, el sistema (29) está bien definido, una vez despreciado el menor efecto de dilatación térmica en estos parámetros. El sistema ha sido resuelto numéricamente por medio de métodos de minimización basados en análisis de la derivada. Los resultados de la resolución de este sistema se muestran en la Tabla 9, donde se puede observar un orden de magnitud similar al calculado para el sistema $\langle 111 \rangle$ en Al [56]. El caso de la frontera $\langle 110 \rangle$ (1 1 1) $\Sigma 3$ 70.5° tiene valores que destacan con respecto al resto. Esto se puede deber al hecho de que el mecanismo de migración de esta frontera está influenciado por la cercana presencia de su frontera complementaria. Simulaciones con mayor número de átomos podrían clarificar este mecanismo de migración y permitir cálculos más preciso de b_p y V para esta frontera. A su vez, la curvatura de la frontera en la simulación es extremadamente alta debido a un radio de curvatura minúsculo y difícil de cuantificar. Es necesario destacar también que el movimiento de las fronteras de ángulo bajo no es constante. Se combinan el desplazamiento de la frontera con periodos de tiempo cortos donde la frontera se para y se activa más tarde. Este hecho se ha reportado ya en la literatura [11,56] y su motivo es incierto, debido bien a la naturaleza de la frontera, bien a las condiciones particulares necesarias para la simulación. La explicación que se ha ofrecido en este trabajo de tesis se basa en la observación del mecanismo de migración, que se compone de una coordinación concreta de bloques de átomos que giran en torno a un átomo central. Esta necesaria coordinación es la que podría producir esta velocidad variable.

Tabla 9: Valores de la distancia interplanar b_p y el volumen V de átomos involucrados en el movimiento de la frontera. La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.

ϕ (°)	b_p (Å)	V (Å ³)
11.5	11.3	525
20.05	6.8	517
26.5	5.2	511
50.4	27.5	502
55.8	57.1	490
58.9	48.6	513
70.5	0.32	387
102.1	63.6	460
109.4	8.9	660
115.6	10.65	507
148.4	16.7	501
168.4	14.6	506

De más importancia para su aplicación en otros trabajos son los parámetros H_{GBM} , M_0 y M que se derivan de la resolución de la Ecuación (29). Sus resultados se muestran en la Tabla 10 y en la Figura 44. De ambas se puede concluir la especial naturaleza que muestran la frontera singular y sus vecinas, con bajas energías de activación y altas movilidades. Así mismo, las fronteras de ángulo bajo muestran en general altas energías de activación y por lo tanto bajas movilidades con respecto a las fronteras de ángulo alto. Este resultado concuerda con lo reportado comúnmente en la bibliografía [12] para materiales metálicos en general. No existen referencias en la literatura a cálculos de movilidad en sistemas base hierro. En sistemas Fe, solo son conocidas las energías de activación para la difusión en la frontera Q_b que pueden ser tomadas como referencia para localizar el orden de magnitud. El valor de Q_b para hierro se ha reportado como $Q_b = 174$ kJ/mol [12]. A falta de una comparación más rigurosa, si la energía de difusión en frontera de Al $Q_b = 84$ kJ/mol [12] y su energía de activación para migración es $H_{GBM} = 63$ kJ/mol [12], podemos suponer que la energía de activación para la migración en sistemas Fe debe ser algo inferior a su energía de difusión. Los datos mostrados en la Tabla 10 son coherentes con este argumento, aunque algo menores que lo que dicha comparación parece concluir. Además, las fronteras de grano en materiales reales suelen tener presencia de solutos que ralentizan su movimiento y por lo tanto, aumentan su energía de activación, de ahí que un sistema simulado, libre de impurezas, tenga una energía de activación menor.

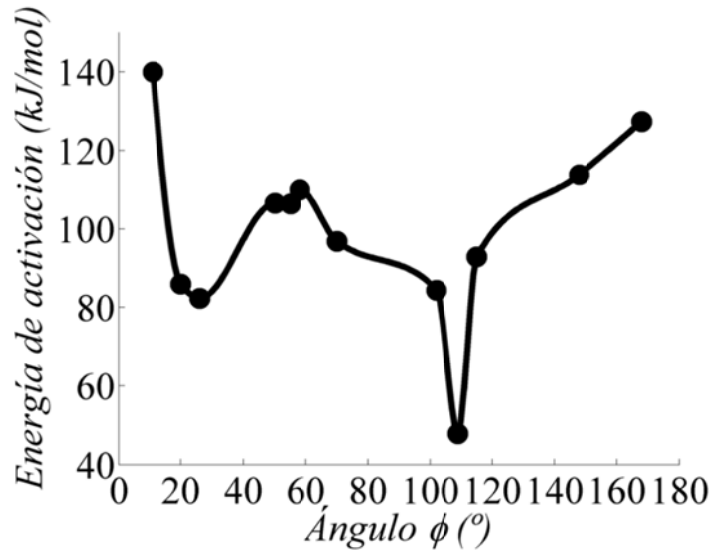
También hay que tener en cuenta que el hecho de usar el formalismo de Zhou, expresado en la Ecuación (15) produce un valor estimado de la movilidad menor que al usar la aproximación clásica de la Ecuación (14). Esto se puede observar al comparar trabajos donde se ha usado la aproximación clásica con aquellos en los que se ha usado el formalismo usado también en este trabajo de tesis. Estas simulaciones han sido llevadas a cabo en el sistema Al, mucho más prolífico en resultados publicados, por su mayor facilidad de cálculo y de comprobación experimental. Gran parte de ellos se

resume en el trabajo de Trautt [71]. Se extrae de allí que para geométricas planas, la movilidad calculada varía entre $4.4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^4/\text{J s}$ y $6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^4/\text{J s}$ para temperaturas homologas cercanas a $0.85 T_m$ y presiones hasta 100 MPa. En estos trabajos, generalmente se toma un valor intermedio de las simulaciones obtenidas para diferentes orientaciones. Por otro lado, en el trabajo realizado por Zhou [56] también en Al, se ha usado la no linealidad de la velocidad con la presión, y los resultados muestran una movilidad de $8.4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^4/\text{J s}$, menor que los cálculos citados inicialmente por Trautt. Es coherente que el resultado sea mayor en las simulaciones que se han resuelto con la formulación clásica de la Ecuación (14) en vez del propuesto por Zhou, ya que sobreestima el valor de M .

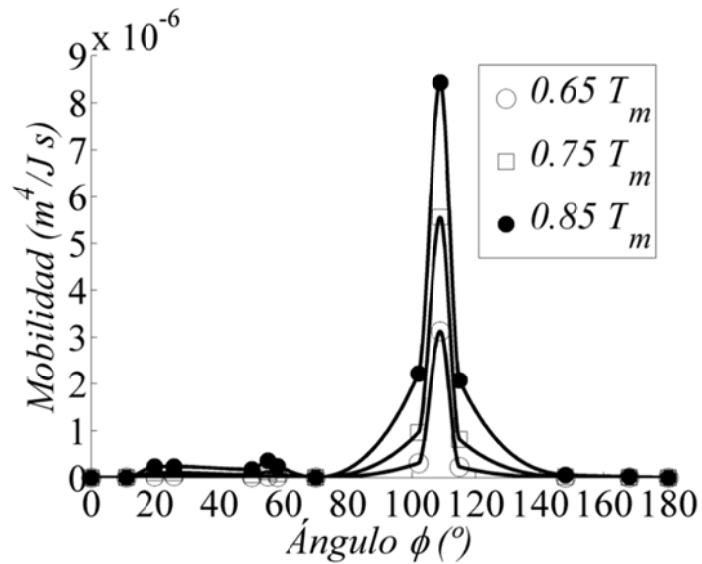
Tabla 10: Energía de activación, factor pre-exponencial y movilidad de las fronteras de grano simuladas en la familia simétrica $\langle 110 \rangle$. La desorientación asociada al ángulo de giro de cada frontera se encuentra en la Tabla 2.

$\phi(^{\circ})$	$H_{GBM} \text{ (kJ/mol)}$	$0.65 T_m$		$0.75 T_m$		$0.85 T_m$	
		M_0 ($\text{m}^4/\text{J s}$)	M ($\text{m}^4/\text{J s}$)	M_0 ($\text{m}^4/\text{J s}$)	M ($\text{m}^4/\text{J s}$)	M_0 ($\text{m}^4/\text{J s}$)	M ($\text{m}^4/\text{J s}$)
11.5	139.89	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-9}$
20.05	85.93	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-8}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$
26.5	82.34	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-8}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$
50.4	106.58	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-8}$	$9.2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$
55.8	106.39	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$
58.9	109.95	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-8}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$
70.5	96.87	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-8}$	$9.4 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$8.3 \cdot 10^{-6}$	$3.4 \cdot 10^{-9}$
102.1	84.40	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$
109.4	47.83	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$8.4 \cdot 10^{-6}$
115.6	92.87	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$8.1 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$
148.4	113.85	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-9}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-8}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-8}$
168.4	127.39	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{-10}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-9}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-8}$

a)



b)



c)

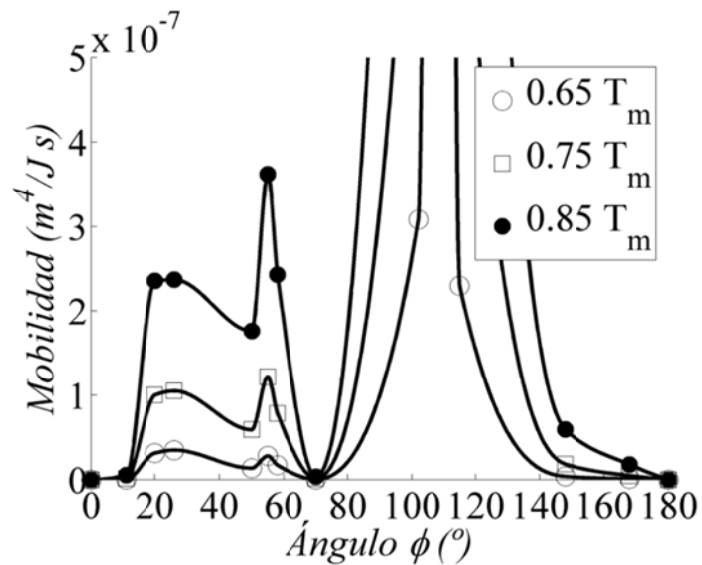


Figura 44: a) Energía de activación de la familia simétrica $\langle 110 \rangle$ para la migración de frontera, b) Movilidad a las temperaturas definidas c) Detalle de la movilidad a las temperaturas definidas.

Para poder abordar la simulación del crecimiento de grano, es de una gran importancia profundizar conceptualmente en el entendimiento y comprensión de este proceso. En los últimos años, se han desarrollado diversas técnicas de simulación que permiten su estudio detallado. Entre las más populares se encuentran los métodos Monte Carlo Potts [14,88], Phase Field [18], Curvature driven front tracking [89] y Vértex [19]. Una pequeña revisión de todos ellos permite discutir las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos, y así explicar la elección del método usado para este trabajo.

Los métodos Monte Carlo están basados en la generación aleatoria de soluciones, de entre las cuales se elige la mejor en cada paso de simulación, según el criterio seleccionado. En el caso de crecimiento de grano, el criterio corresponde con aquella evolución microestructural que muestre una menor energía. Su nombre proviene de la aleatoriedad de los juegos de azar. Estos métodos tratan de resolver problemas deterministas a través de un proceso aleatorio (no determinista). Su implementación es sencilla y el núcleo de su teoría se basa en suponer que dicho proceso aleatorio converge a la solución determinista. En muchos casos, la obtención de esta solución por otros métodos no es posible o es extremadamente compleja, por lo que la simplicidad de los métodos Monte Carlo garantiza el éxito de su aplicación. Los pasos de simulación no están relacionados con el tiempo de la simulación, ni representan el tiempo transcurrido hasta la convergencia. Este hecho representa su principal desventaja, sumado al gran número de pasos requeridos para la convergencia.

Por otro lado, los modelos de Phase Field son deterministas y están propuestos para resolver problemas de evolución de intercaras. Se basan en el uso de una variable que describe la intercara a través de un campo auxiliar (*field*) que toma valores continuos entre -1 y 1. Estos valores representan las fases u orientaciones a un lado y otro de la intercara. El movimiento de las fronteras es dependiente de la energía libre y la movilidad de esa intercara. Este hecho representa una ventaja con respecto al método Monte Carlo, unido al hecho de una dependencia temporal correcta. Su desventaja es el uso de ecuaciones en derivadas parciales que producen un gran coste computacional.

El método de Curvature front tracking, es también determinista, y parte de la base de que el tamaño de grano evoluciona según una ley parabólica o de n-exponente. Por lo tanto, su aplicación ya asume esta ley y su deducción es una simple comprobación de su implementación. De dicha ley se deriva la expresión que modifica la frontera y gobierna su evolución.

Por último, los métodos Vértex resuelven problemas de capilaridad donde una superficie curva ejerce presión sobre toda su extensión. Cada frontera de grano se divide en segmentos que unen nodos, también llamados vértices (*Vértex*). En cada paso de simulación, se calcula el desplazamiento de todos los nodos bajo la presión de la curvatura de la frontera a la que pertenece cada uno de ellos, y así, la microestructura evoluciona. Su coste computacional y complejidad de resolución es menor que Phase

Field y Curvature Front Tracking, pero también permite introducir los parámetros de energía y movilidad, lo cual representa una ventaja fundamental en comparación con Monte Carlo. Por todos estos motivos, este es el método de simulación utilizado en este trabajo para simular crecimiento de grano.

Los principios físicos del método de simulación se basan en los trabajos iniciales de Burke y Turnbull [58,59] cuyo principal resultado es la descripción de la fuerza motriz que ejerce presión sobre las fronteras como proporcional a la rigidez de la frontera e inversamente proporcional al radio de curvatura de la misma, tal como describe la ecuación (19). Es asumible suponer que las fronteras muestran una curvatura tal que la rigidez coincide con la energía libre y, por lo tanto, se entiende como proporcional a esta energía, tal como muchos autores consideran. Como consecuencia de esta ley, se enuncia una de las leyes más utilizadas en el estudio del crecimiento de grano, la denominada ley de crecimiento parabólico (*parabolic growth law*) [12]. Asumiendo la linealización realizada en la Ecuación (18) y la expresión de la presión de la Ecuación (19), su expresión general para un grano circular aislado con respecto al tiempo t queda:

$$\frac{A(t)}{\pi} = R(t)^2 = 2 M \Gamma t + R(0)^2 \quad (30)$$

En este caso, el radio de curvatura es el propio radio del grano, que se entiende como derivación directa del área del grano $R = \sqrt{A/\pi}$. Cuando un grano forma parte de una microestructura, el grano no es circular y el radio de curvatura de sus fronteras no responde a la relación $R = \sqrt{A/\pi}$ de la que se deriva Ecuación (30). Su presión es por tanto diferente y la Ecuación (30) se suele sustituir por una expresión simplificada:

$$\frac{A(t)}{\pi} = R(t)^2 = C t + R(0)^2 \quad (31)$$

Donde C se suele tomar como un parámetro de ajuste y su valor real es $C = 2 M \Gamma /c$, donde c es una constante que relaciona directamente la curvatura real de la frontera y lo que se denomina el radio del grano $R = \sqrt{A/\pi}$. Es decir, la presión ejercida es $P = \Gamma / (R \cdot c) = \Gamma / R_c$ donde R_c es la curvatura real de la frontera. Este efecto se puede observar en la Figura 45, donde un grano se representa con línea sólida negra, la circunferencia que comparte la curvatura con sus fronteras R_c en línea negra discontinua y la circunferencia con curvatura R en línea roja. Se verá más adelante que, en las simulaciones realizadas en este trabajo, el parámetro c varía entre los valores 5 y 7 aproximadamente.

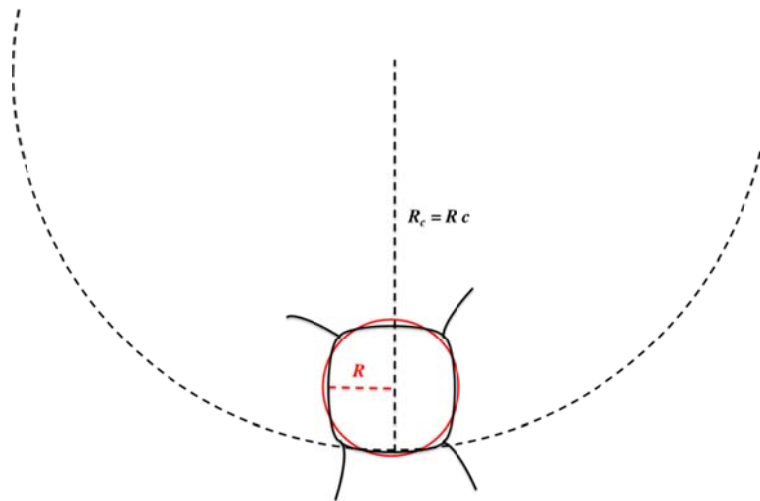


Figura 45: Ilustración del radio de curvatura real que actúa sobre un grano definido por su tamaño R

No obstante, esta ecuación es muy simplista y no contiene el efecto de otras presiones en las fronteras de grano que modifican el crecimiento parabólico. Las más comunes son las producidas por presencia de partículas secundarias (presión de Zener) [21] y el efecto de átomos de soluto en las fronteras (presión por arrastre de soluto) [90]. Ambos ejercen una presión contraria al movimiento, ralentizando y modificando la evolución del tamaño de grano $R(t)$ descrita en (30). Es común modificar dicha ley de crecimiento parabólico, cambiando el exponente 2 por otro exponente n , cuyo ajuste se realiza usando los datos experimentales de cada caso, generalmente en presencia de pinzamiento de partículas. En general, a mayor fuerza de pinzamiento, mayor exponente. Dicho ajuste sólo caracteriza la evolución de $R(t)$ pero no describe en modo alguno la física que el proceso involucra. Es por tanto parte de este trabajo explicar la evolución del tamaño de grano medio desde un punto de vista físico y su dependencia con el tiempo, diferentes fuerzas motrices y presiones aplicadas.

Otra herramienta frecuentemente utilizada en el estudio del crecimiento de grano es la descripción de su distribución de tamaños de grano a través de distribuciones estadísticas, como la Normal-logarítmica (LogNormal) [12]. La combinación de este tipo de descripción con un método simulación de la evolución de la microestructura, permite un estudio detallado de este fenómeno, de las posibles distribuciones estadísticas usadas y cuáles de ellas son más apropiadas.

3.1 MÉTODO VÉRTEX

Esta sección contiene la descripción del método Vértex, con la intención de revisar los principales trabajos de la literatura y, a su vez, explicar cómo éste método se puede modificar para incluir diferentes presiones ejercidas en las fronteras de grano. El método fue enunciado originalmente por Kawasaki [19] y su uso se extendió rápidamente. Entre los principales trabajos cabe destacar el extenso trabajo de Weygand, Bréchet y Lépinoux [91-94], tanto en recristalización como en crecimiento de grano bajo diferentes condiciones, muy centrado en el efecto de las partículas. Destacan otros trabajos en crecimiento de grano con Vértex como simulaciones en tres

dimensiones [95], crecimiento de grano bajo la influencia de campos magnéticos [96], recristalización [97] o la generalización al caso estocástico [98].

La deducción de sus principios se basa en el uso de una función potencial y una función disipativa de Rayleigh, que expresan el balance de la fuerza de fricción con la fuerza estática de las fronteras de grano. Las ecuaciones finales actúan sobre los vértices que describen las estructuras de grano. El movimiento de los vértices en pequeños intervalos de tiempo, hace que la microestructura evolucione con el tiempo acorde con la presión descrita por Burke y Turnbull [58,59] en la Ecuación (30). La velocidad \vec{v}_i a la que se mueve cada vértice i , queda descrito por la Ecuación (32):

$$D_i \vec{v}_i = \vec{f}_i - \frac{1}{2} \sum_j^{(i)} D_{ij} \vec{v}_j \quad ; \quad i = 1, \dots, N \quad (32)$$

Donde N es el número de vértices, (i) hace referencia a los vértices unidos con el vértice j y los términos disipativos D_{ij} y D_i y la fuerza \vec{f}_i quedan descritos por las siguientes relaciones:

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{ij} = \frac{1}{3M_{ij} \|\vec{r}_{ij}\|} \begin{pmatrix} y_{ij}^2 & x_{ij}y_{ij} \\ -x_{ij}y_{ij} & x_{ij}^2 \end{pmatrix} \\ D_i = \sum_j^{(i)} D_{ij} \\ \vec{f}_i = - \sum_j^{(i)} \gamma_{ij} \frac{\vec{r}_{ij}}{\|\vec{r}_{ij}\|} \end{array} \right. \quad (33)$$

Aquí, M_{ij} y γ_{ij} son la movilidad y energía libre respectivamente de la frontera que describe el segmento $\{i, j\}$. Las posiciones de dicho segmento quedan descritas por (x_i, y_i) y (x_j, y_j) por lo que el vector y posiciones relativas se definen como $\vec{r}_{ij} = (x_{ij}, y_{ij}) = (x_i - x_j, y_i - y_j)$. El sistema de ecuaciones (32) es un sistema implícito pues cada velocidad \vec{v}_i se encuentra en el sumatorio de la derecha para otra velocidad \vec{v}_j siempre que $\{i, j\}$ sea un segmento de la simulación. Para resolverlo de una manera rápida y eficaz, se puede suponer que la velocidad en cada nodo es una variable continua, y que para pasos de simulación cortos, su valor no varía mucho. Por lo tanto, se toma el valor de las velocidades del paso previo para estimar los valores de las velocidades del sumatorio de la derecha del sistema (32). Si denotamos t el tiempo y un incremento de tiempo Δt , el sistema (32) queda resuelto con el proceso iterativo propuesto a continuación:

$$D_i \vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{f}_i - \frac{1}{2} \sum_j^{(i)} D_{ij} \vec{v}_j(t) \quad ; \quad i = 1, \dots, N \quad (34)$$

La geometría asociada al proceso iterativo y sus restricciones es una de las principales características del método. En primer lugar, se restringe a un máximo de tres segmentos salientes o entrantes en cada nodo o vértice (nodo de orden 3), con un mínimo obvio de dos (nodo de orden 2). En el caso de interacción de dos nodos de orden 2, se define una

distancia mínima entre nodos adyacentes. Cuando dos nodos superan la barrera definida de distancia mínima, uno de los dos desaparece y el otro permanece, como se muestra en la Figura 46a. El caso equivalente de interacción entre un nodo de orden 2 y otro de orden 3 se resuelve de la misma manera. Se puede optar por no modificar la posición del nodo remanente o definir la nueva posición como la posición intermedia entre las posiciones originales de los dos nodos. Si la distancia mínima definida es pequeña, este hecho carece de relevancia. La interacción de dos nodos de orden 3 es diferente y requiere el uso del proceso de recombinación definido gráficamente en la parte superior de la Figura 46b. El último caso lo representa el acercamiento de tres nodos de orden 3, lo que equivale a un grano de tamaño muy pequeño. Esto conlleva su desaparición a través del proceso de aniquilación, como se esquematiza gráficamente en la parte inferior de la Figura 46b.

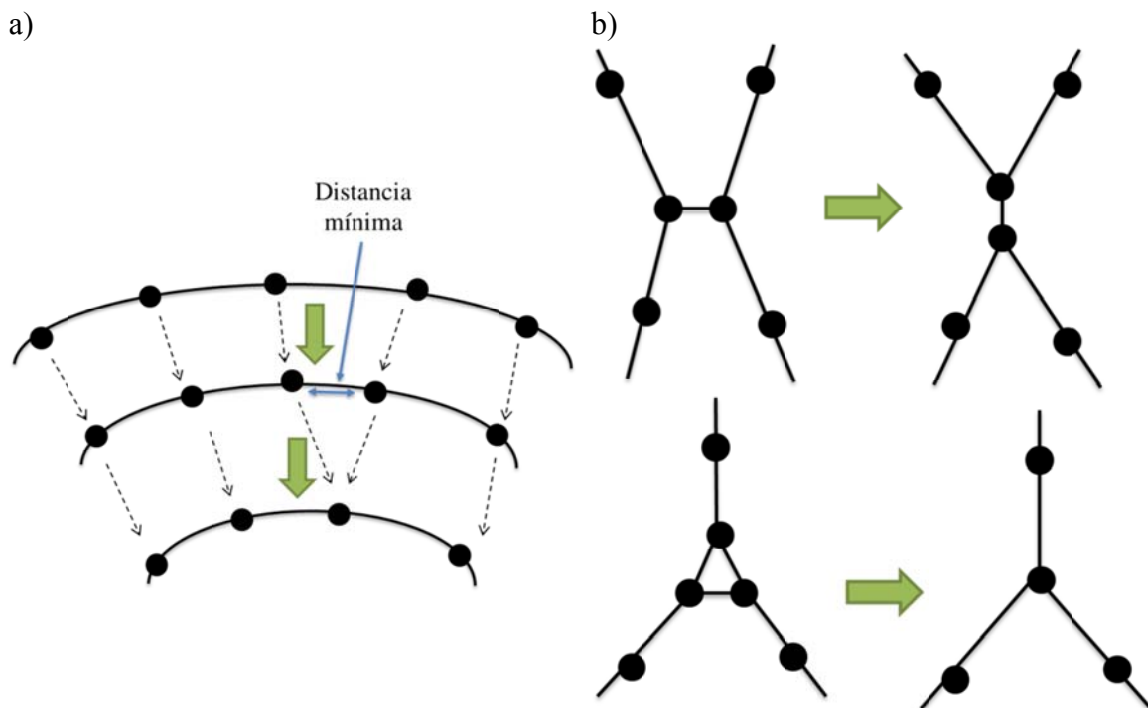


Figura 46: Representación de las restricciones geométricas impuesta en el método Vértex. a) aniquilación de dos vértices, b) recombinación (arriba) y aniquilación de grano (abajo)

El método ha sido programado e implementado a través del software Matlab[®] imponiendo condiciones de contorno periódicas en ambas direcciones planares. De esta forma, se evita el efecto de tamaño de la simulación y la creación artificial de superficies externas a la microestructura. Las fronteras quedan ligadas en ambas direcciones y por ello no hay inconsistencias en la simulación. La Figura 47 muestra un instante de una microestructura simulada, en la que la misma celda o caja de simulación ha sido duplicada y trasladada en ambas direcciones de periodicidad. Se puede observar como los granos en el lado izquierdo continúan con los granos del lado derecho. Igualmente sucede en la dirección vertical. Debido a su relativa complejidad, el

procedimiento para conseguir dichas condiciones de contorno periódicas se describe en detalle en la siguiente subsección.

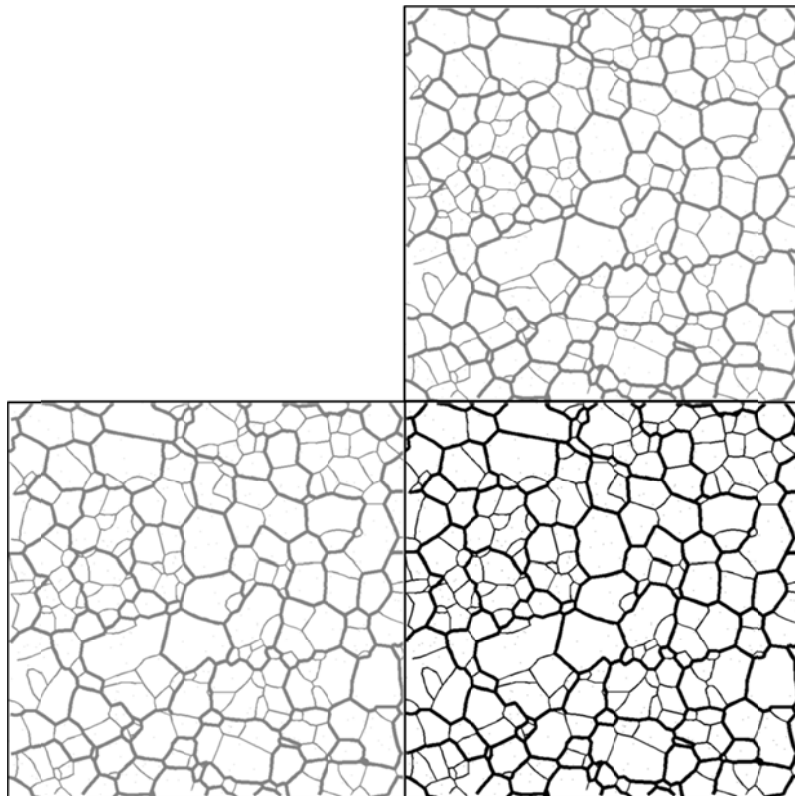


Figura 47: Representación de las condiciones de contorno periódicas aplicadas al método Vértex en una microestructura donde las líneas gruesas representan fronteras de ángulo alto y las líneas finas fronteras de ángulo bajo. La celda o caja de simulación original se encuentra en la parte de abajo a la derecha. La celdas de arriba (en transparencia) e izquierda (en transparencia) muestran la coincidencia de los granos en su lado opuesto.

A modo de ejemplo ilustrativo del funcionamiento del método Vértex, la Figura 48 contiene una secuencia en la que una frontera de grano en forma de U discretizada en nodos muestra su evolución. Las flechas en azul muestran cada vector \vec{v}_i , su dirección y longitud, donde su inicio coincide con la posición del nodo. Esta figura tiene una doble intención, pues representa una frontera en forma de U separando dos orientaciones, tal como se ha realizado en las simulaciones con Dinámica Molecular. En esta figura, la energía y movilidad son constantes e independientes del plano de corte que separa ambas orientaciones. La frontera de grano inicial tiene una forma semicilíndrica y a su vez, en la figura se muestra con línea de puntos discontinua la forma del estado estacionario calculado por la Ecuación (23) cuya solución se muestra en la Figura 28 para un caso equivalente. Esta sencilla simulación representa una comprobación de la fiabilidad del método, a través de la simple comprobación de la forma de estado estacionario de la frontera de grano. Como se puede observar, en efecto la frontera evoluciona bajo la presión debida a la curvatura hacia el estado estacionario predicho, y su forma permanece constante desde ese momento a medida que la frontera avanza.

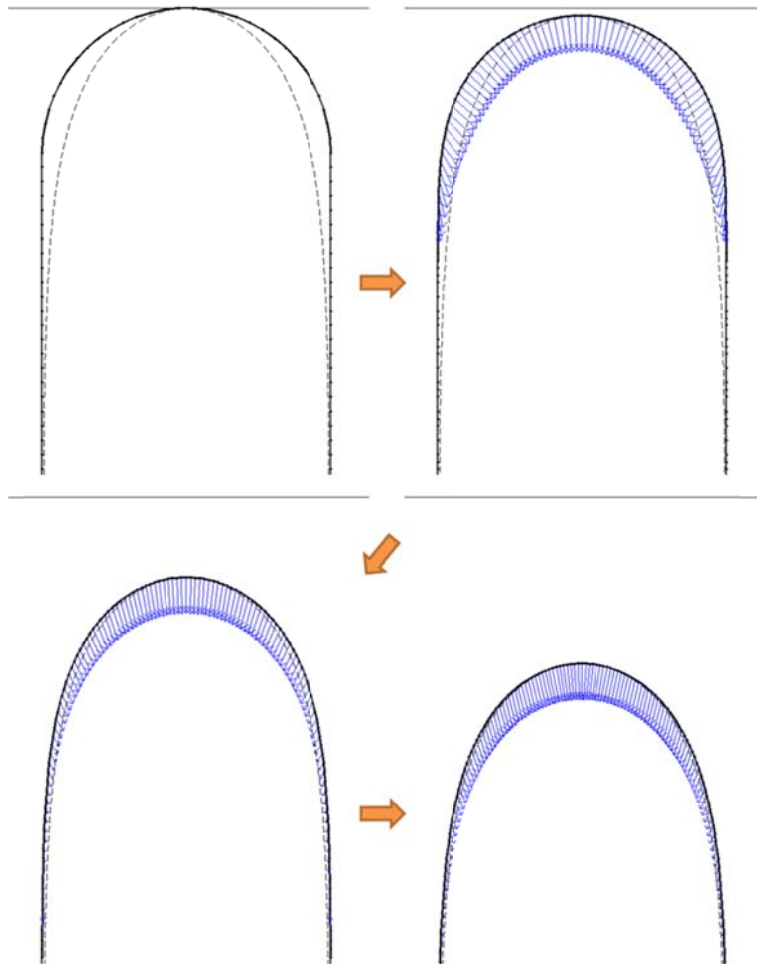


Figura 48: Secuencia de estados en una simulación *Vértex* con energía y movilidad constante a lo largo de toda la frontera que separa dos orientaciones cristalográficas. Las flechas muestran la dirección y magnitud de la velocidad aplicada en cada nodo. La línea discontinua muestra el estado estacionario.

A su vez, asumiendo una dependencia del ángulo de corte entre ambas orientaciones, se puede incluir dicha dependencia en la simulación para ver el estado estacionario de la frontera bajo esas condiciones. A modo de comparación cualitativa, la Figura 49 corresponde con las condiciones empleadas en la Figura 36 (izquierda) para la integración de la Ecuación (23) con resultados satisfactorios, mostrando su estado estacionario en la simulación. De igual manera, la Figura 50 equivale a la Figura 36 (derecha) para la integración de la Ecuación (23) con iguales resultados.

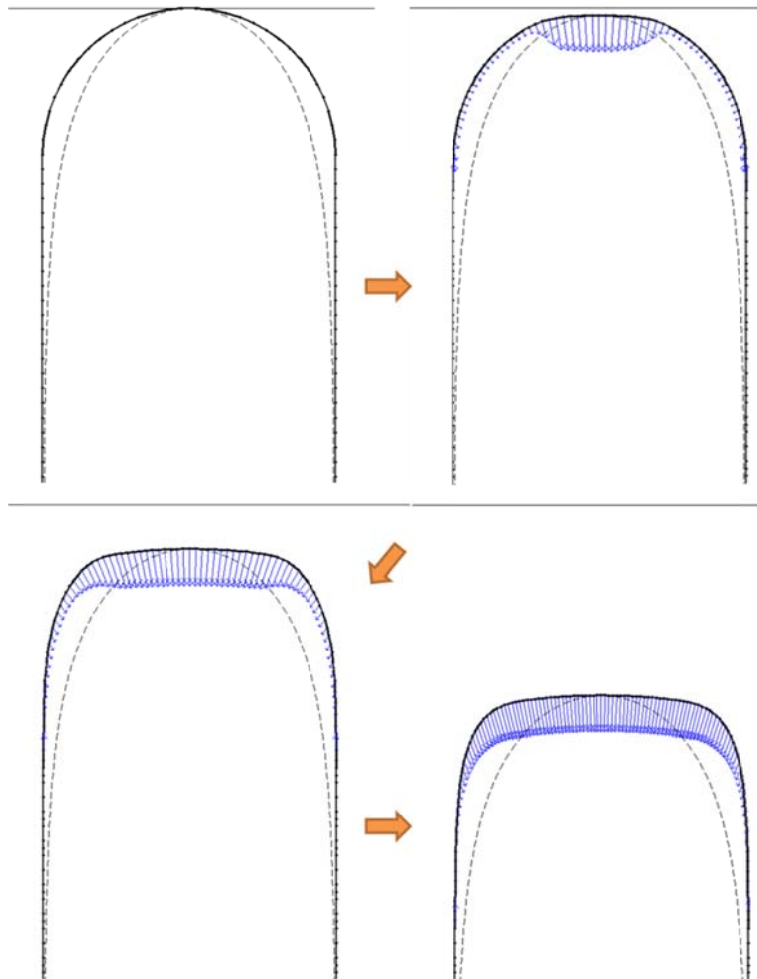


Figura 49: Secuencia de estados en una simulación *Vértex* con Γ y M dependiente del ángulo del plano de corte a lo largo de toda la frontera que separa dos orientaciones cristalógraficas definido en la Ecuación (25) con alta movilidad en la parte superior de la curva. Las flechas muestran la dirección y magnitud de la velocidad aplicada en cada nodo. La línea discontinua muestra el estado estacionario.

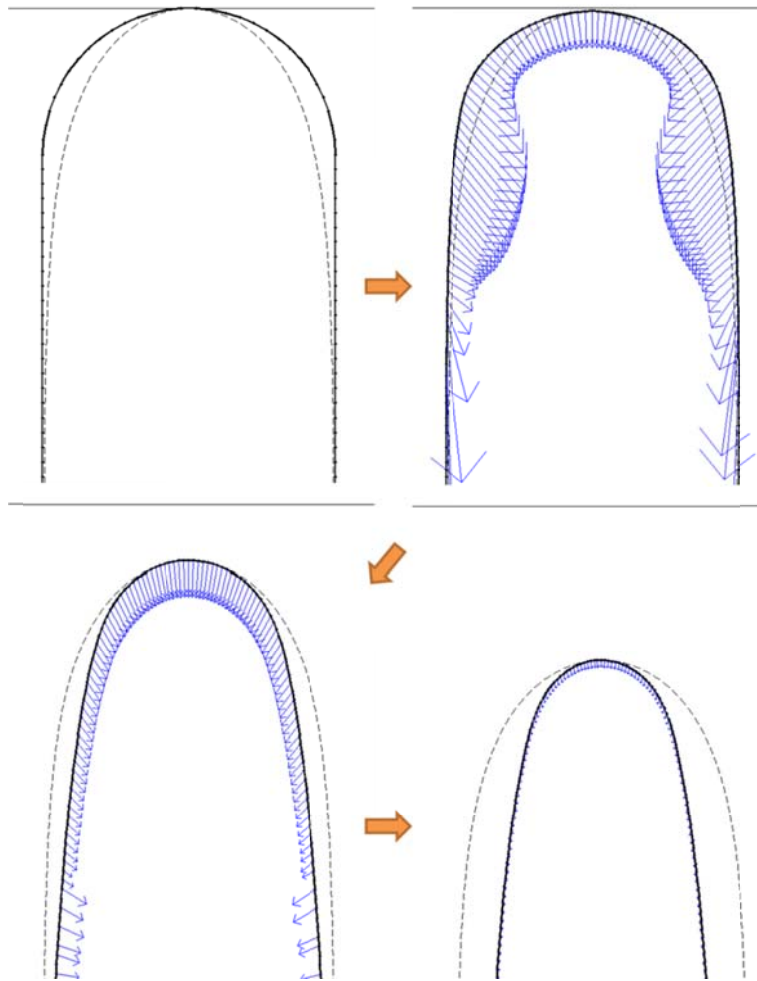


Figura 50: Secuencia de estados en una simulación *Vértex* con Γ y M dependiente del ángulo del plano de corte a lo largo de toda la frontera que separa dos orientaciones cristalográficas definido en la Ecuación (25) con alta movilidad en las fronteras laterales. La línea discontinua muestra el estado estacionario del caso de referencia.

3.1.1 CONDICIONES INICIALES PARA LA SIMULACIÓN. VORONOI Y TESELACIONES.

Las simulaciones Vértex se han realizado con condiciones iniciales generadas por un procedimiento basado en las estructuras o diagramas Voronoi. Los diagramas de Voronoi son creados como solución a una partición del espacio definido por una serie de puntos contenidos en el plano. La estructura Voronoi separa los puntos cercanos por una línea normal al segmento que los une y crea polígonos que contienen a un solo punto. Un ejemplo de una estructura Voronoi se muestra en la Figura 51 para una distribución de puntos aleatoria.

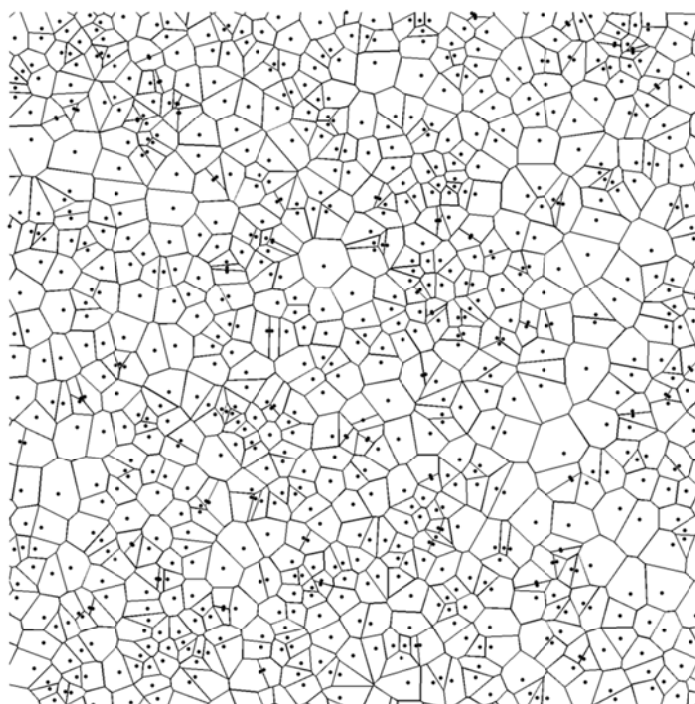


Figura 51: Ejemplo de estructura Voronoi para una distribución de puntos aleatoria.

No obstante, la creación de estructuras manejables y que cumplan las condiciones de contorno periódicas requeridas son difíciles usando la estructura Voronoi tal y como está definida originalmente ya que en su definición no se contempla el concepto de condiciones de contorno periódicas. Además, la condición requerida de tres segmentos incidentes por nodo no está asegurada, por lo que su aplicación no es adecuada. Por lo tanto se ha optado por crear un método sencillo basado en la idea de la estructura Voronoi, y que permita generar microestructuras (o un germen de ellas) cumpliendo la condición de periodicidad y de nodos de orden máximo 3. Para ello se ha usado inicialmente el concepto de teselación, cuya aplicación para este problema permite crear una microestructura inicial con condiciones de contorno periódicas. Una teselación es una figura geométrica cuya repetición llena completamente el espacio. Por ejemplo, en el plano, las formas regulares más simples de las teselaciones son cuadrados, triángulos

y hexágonos. A modo de curiosidad y para ayudar a su entendimiento, las teselaciones son omnipresentes en el arte decorativo árabe, donde las paredes quedan cubiertas por figuras geométricas, repetición de una sola figura (Figura 52, izquierda). Su extensión al ámbito de arte gráfico fue de la mano de M.C. Escher, tal como se ve en la Figura 52 (derecha) en una de sus grafías.



Figura 52: Teselaciones en la Alhambra (izquierda) y obras de Escher (derecha).

Su aplicación a este problema es fácil pero no inmediata. Hay que tener en cuenta que el uso de cuadrados o triángulos no cumplen la restricción de máximo orden 3 permitido por nodo. Sólo el uso de hexágonos cumple esta condición, y sin embargo su aplicación conlleva una desventaja. Se induce una anisotropía en la microestructura al haber direcciones preferentes. Si la dirección X (el eje horizontal) tiene paralelo uno de los lados del hexágono, la dirección Y (vertical) no contiene ningún lado paralelo. Al llenar el plano de esta manera, se asigna a cada hexágono una orientación, de manera que varios hexágonos adyacentes tienen la misma orientación, creando granos de distinto tamaño. Así, los lados que separan hexágonos de la misma orientación desaparecen. Debido a esta direccionalidad del hexágono hay ejes que muestran un mayor alargamiento en los granos, y de ahí procede la anisotropía en la microestructura. Para evitar este problema, se ha creado la teselación dibujada en la Figura 53a. Su repetición se muestran en la Figura 53b, y crea una estructura poligonal que llena el espacio, donde todos los nodos tienen dos o tres segmentos incidentes. A su vez, el número de lados paralelos al eje horizontal (X) y eje vertical (Y) son iguales, además de las direcciones $\{X,Y\}$, $\{-X,Y\}$, $\{X,-Y\}$ y $\{-X,-Y\}$, pues contienen lados paralelos a éstas. Existen pues 8 direcciones preferentes que cubren en ángulos iguales todo el contorno del grano. El efecto anisotrópico es mínimo.

La Figura 53c muestra la teselación completa, donde las líneas gruesas muestran las fronteras finales de los granos. Es decir, las líneas finas desaparecerán, como se observa en la microestructura generada en la Figura 53d. Hay que tener en cuenta que esta microestructura al inicio de la simulación presenta una estructura con un gran exceso de

energía, debido a la curvatura irregular de la forma de sus fronteras. Los primeros pasos de la simulación disipan este exceso de energía y relajan la microestructura, tal como ocurre en las simulaciones de Dinámica molecular.

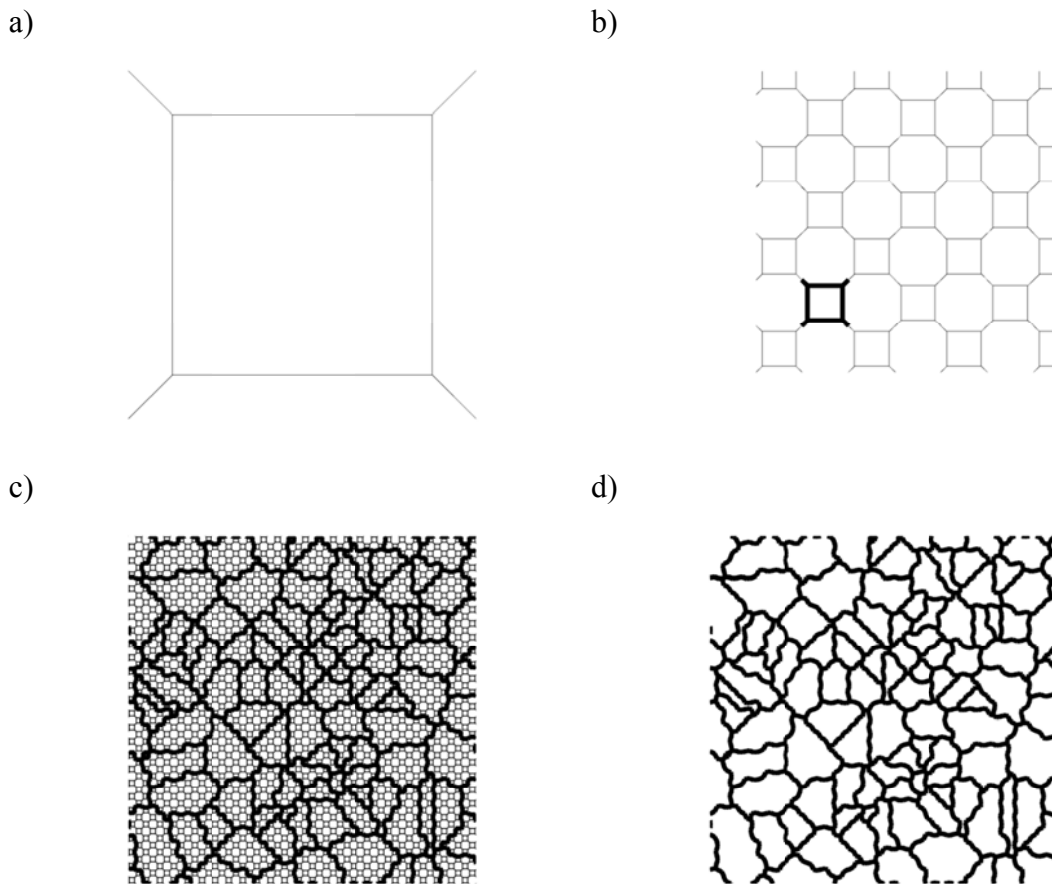


Figura 53: Teselaciones para la creación de microestructuras.

La estructura de granos se genera por una distribución aleatoria de puntos en el espacio, y las fronteras son consecuencia de la separación de cada punto usando los mismos principios de las estructuras de Voronoi. Esta técnica es sencilla y a su vez representa el mecanismo de creación real de una microestructura. Esto es debido a que los puntos representan los núcleos de generación de nuevos granos, de creación aleatoria, que se encuentran rodeados por material líquido. La intercara sólido-líquido avanza en favor del sólido en todos los núcleos hasta llenar el espacio, creando así la microestructura. Las líneas de la estructura Voronoi, que separan los puntos aleatorios dos a dos, son un buen estimador de la morfología final de la microestructural. En el caso del uso de teselaciones, esto equivale a eliminar todas aquellas fronteras que no separan puntos y que no corresponden a la posición estimada de la estructura Voronoi.

3.2 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN VÉRTEX EN EL SISTEMA DE REFERENCIA Y DESCRIPCIÓN ESTADÍSTICA

Ya se ha comprobado que la forma estacionaria de una frontera de grano en forma de U coincide con la solución analítica de la Ecuación (23) y a su vez, con las simulaciones realizadas con Dinámica molecular para la misma geometría. En esta sección vamos a estudiar el crecimiento de una microestructura sin presiones adicionales, para comparar los resultados con la ley de crecimiento parabólico, lo que permitirá definir la constante c de la Ecuación (31) y podemos comprobar que el método de simulación cumple los principios fundamentales del crecimiento de grano.

Las simulaciones se han tomado con un tamaño de grano medio de $1 \mu\text{m}^2$ que corresponde con $\bar{R} = 0.56 \mu\text{m}$ con dimensiones de simulación de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ lo que equivale a tener 1600 granos inicialmente. Dicho modelo se ha repetido en 10 simulaciones realizadas paralelamente, en las mismas condiciones y generando aleatoriamente 10 escenarios iniciales diferentes, lo que ayuda a evitar resultados incorrectos debido a posibles particularidades en una simulación particular. En conjunto, el tamaño de la simulación equivaldrá a $125 \times 125 \mu\text{m}^2$ con 16000 granos inicialmente.

La energía y movilidad se expresan según una formulación comúnmente usada en las simulaciones de crecimiento de grano. Dicha formulación fue inicialmente desarrollada por Humphreys [34] y relaciona ambos parámetros con la desorientación entre granos adyacentes, sin tener en cuenta la influencia del plano de corte en dichos parámetros. En general, el resultado se usa en simulaciones en materiales con estructura FCC [98-101] pero su razonamiento es válido para Fe (BCC) ya que se basa en la premisa de materiales con alta energía de apilamiento como los aceros ferríticos con contenidos de cromo entre 12% y 18%, en los que ha tenido lugar deformaciones a altas temperaturas o restauración a bajas temperaturas. Su expresión queda definida en la ecuación:

$$\begin{cases} \gamma(\theta) = \gamma_m \frac{\theta}{\theta_m} \left(1 - \log \frac{\theta}{\theta_m}\right) \\ M(\theta) = M_m \left(1 - \exp\left(-m \left(\frac{\theta}{\theta_m}\right)^n\right)\right) \end{cases} \quad (35)$$

Donde γ_m y M_m son los valores de γ y M para fronteras de ángulo alto $\theta > 15^\circ$, asumiendo entonces que γ y M son constantes para dichas fronteras. Los valores de $m = 5$ y $n = 4$ son los más comunes y la forma de $\gamma(\theta)$ y $M(\theta)$ forma queda descrita en la Figura 54:

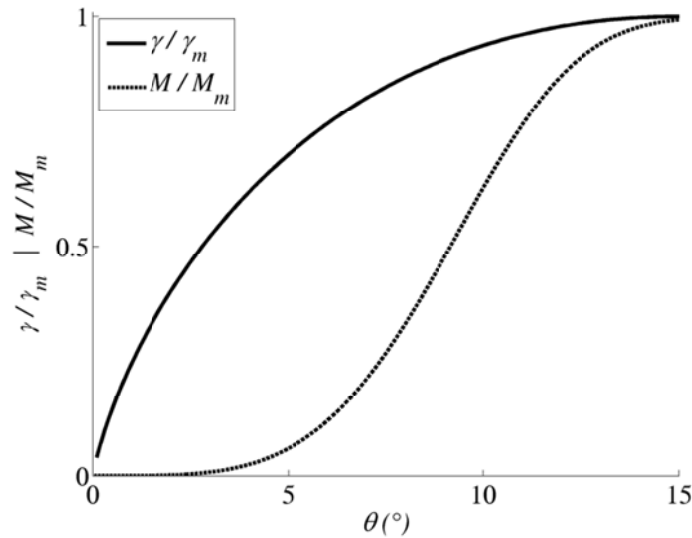


Figura 54: Funciones de la energía de frontera de grano y movilidad utilizadas en la simulación Vértex.

Los valores de γ_m y M_m usados aquí son los relativos a la energía libre calculada por integración termodinámica $\gamma_m \approx 1 \text{ J/m}^2$ (sección 2.3.1 pág. 56) y a la movilidad calculada por dinámica molecular (sección 2.4.6, pág. 89) a temperaturas normales de crecimiento de grano $T \approx 500\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ [102]. Se toma el valor $M_m = 3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^4/\text{J}\cdot\text{mol}$ derivado de tomar una energía de activación $Q_m \sim -120 \text{ kJ/mol}$ que actúa como cota superior de las energías de activación de fronteras de ángulo alto a la temperatura $T = 500^\circ\text{C}$. Esto equivale a un valor de movilidad reducida $M^* = \gamma M = 3 \text{ } \mu\text{m}^2/\text{s}$ cuya magnitud es coherente con el rango de valores generalmente asumido de M^* para muchas aleaciones, entre 1 y $10 \text{ } \mu\text{m}^2/\text{s}$ [103].

La siguiente secuencia de figuras muestra un ejemplo del comportamiento que la microestructura tiene bajo las condiciones de energía y movilidad descritas en el párrafo anterior. En ella se puede observar como la microestructura parte de un tamaño de grano pequeño y aumenta a medida que granos unos van desapareciendo a favor de otros, por lo que el tamaño medio de grano aumenta.

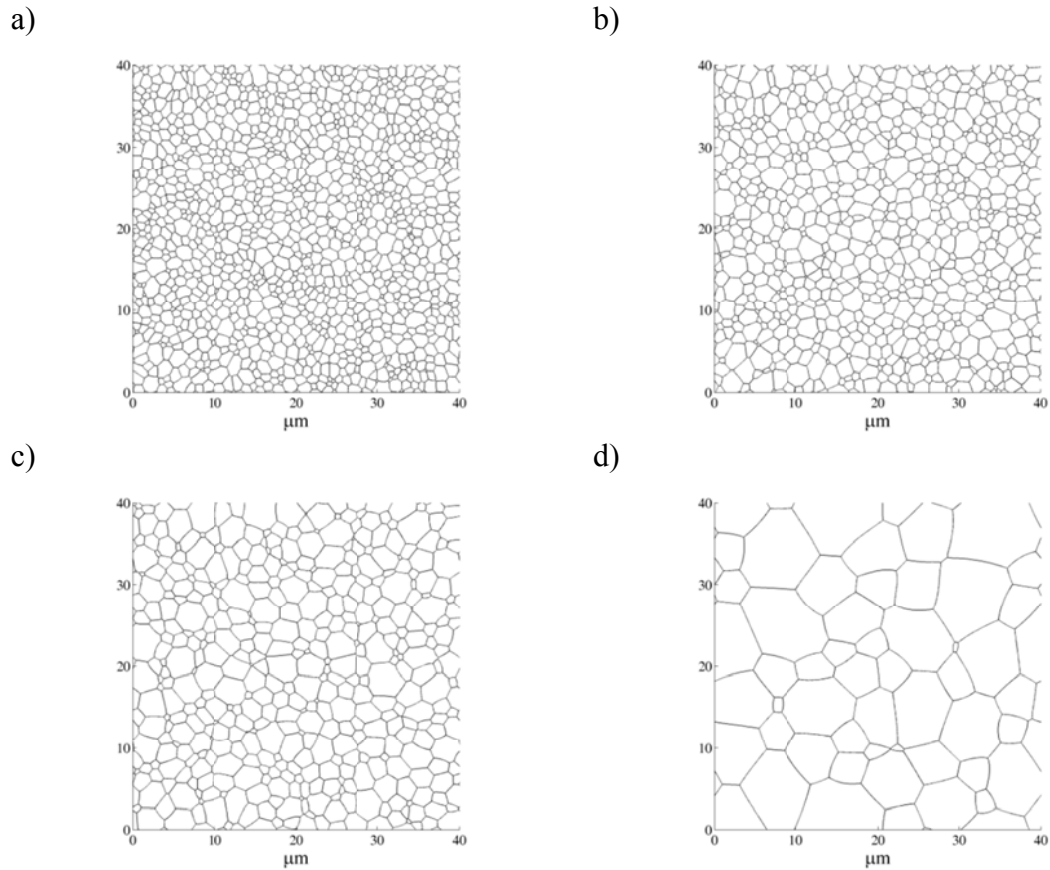


Figura 55: Secuencia de evolución de microestructura en condiciones normales a) $T = 0$ s, b) $T = 0.5$ s, c) $T = 1$ s, d) $T = 10$ s.

Los resultados de la simulación junto con la solución a la Ecuación (31) se muestran en la Figura 56. El valor de c obtenido varía entre 5 y 7 para diferentes granos, por lo que se ha tomado como valor medio $c = 6$. Como se puede observar, la evolución del grano medio concuerda con la ley de crecimiento parabólico, con lo que la evolución es efectivamente fruto de una presión inversa a la curvatura de la frontera.

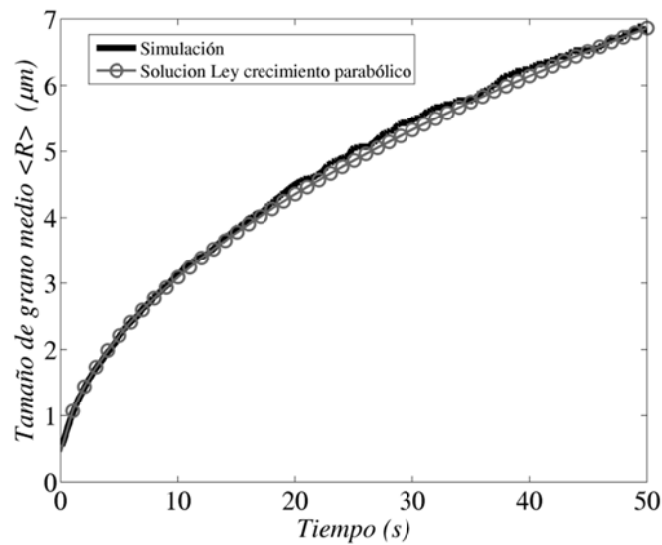


Figura 56: Evolución del tamaño de grano medio y solución predicha por la ley de crecimiento parabólico.

En segundo lugar, se ha analizado la distribución de tamaños de grano y se ha comparado con las distribuciones estadísticas más comunes. Existe una gran controversia acerca de qué función describe mejor la naturaleza de la distribución de tamaños de grano presente en una microestructura. Se han desarrollado diferentes aproximaciones, como la que hizo Louat usando la distribución de Rayleigh [104], que representa un caso particular de la distribución de Weibull [105], la distribución de Hillert [106] y la más comúnmente usada LogNormal [107], de la que si se toman logaritmos sobre los datos se transforma en una distribución Normal con los mismos parámetros. Sus expresiones se muestran a continuación y se representan en la Figura 57:

- Rayleigh:

$$f_R(x; \sigma) = \frac{x}{\sigma^2} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} ; x \geq 0 \quad (36)$$

- Weibull:

$$f_W(x; \lambda, k) = \frac{k}{\lambda} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^{k-1} e^{-\left(\frac{x}{\lambda}\right)^k} ; x \geq 0 \quad (37)$$

- Hillert:

$$f_H(x; \beta) = (2e)^\beta \frac{\beta x}{(2-x)^{2+\beta}} e^{-\frac{2\beta}{2-x}} ; 0 \leq x \leq 2 \quad (38)$$

- LogNormal:

$$f_L(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{x \sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\log(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}} ; x \geq 0 \quad (39)$$

A partir de estas ecuaciones podemos deducir que la distribución de Rayleigh puede ser expresada en función de la distribución de Weibull si $\sigma^2 = \lambda$ y $k = 2$. La razón de que la distribución LogNormal es tan común es debido a que proporciona una descripción aceptable de la forma que muestran los histogramas generados con datos experimentales y la facilidad de estimación de sus parámetros, ya que para estimar μ y σ solamente es necesario tomar logaritmos sobre los datos y calcular la media y varianza muestrales, pues son los mejores estimadores para la media y varianza poblacional. Por otra parte, la distribución de Hillert trata de describir el tamaño de grano normalizado R/\bar{R} , que es considerado invariante con el tiempo. Esta invariabilidad temporal fue descrita inicialmente por mismo Hillert [106]. En su distribución, se toma $\beta = 2$ para medidas en dos dimensiones y $\beta = 3$ para tres dimensiones. Como se verá más adelante, la distribución normalizada es efectivamente estática, pero diferente en cada situación (diferentes presiones), por lo que la distribución de Hillert es difícilmente aplicable para casos más complejos que la situación ideal que estudiamos en esta sección.

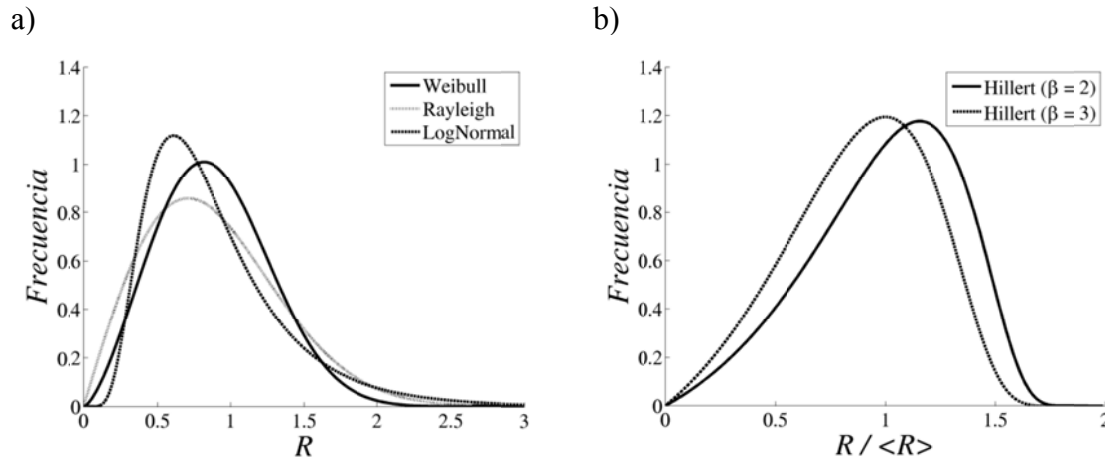


Figura 57: Ejemplos de las distribuciones de tamaño de grano más comunes para un tamaño medio de grano equivalente.

Los datos obtenidos con las simulaciones han sido comparados con las distribuciones propuestas para determinar cuál de éstas describe mejor los resultados de la evolución de la microestructura. Esto se puede llevar a cabo mediante un test estadístico de comparación de distribuciones. Existen varios test que permiten estas comparaciones y cuyas conclusiones fundamentales no difieren. Todos ellos determinan probabilidad de que dos conjuntos de datos pertenezcan a la misma distribución estadística, y por lo tanto, se puedan modelar y describir según su función de distribución. Uno de los test más comúnmente usados es el test de dos muestras de Kolmogorov-Smirnov [108]. El resultado se mide en función de la función de distribución F de Snedecor que determina la probabilidad de que ambas distribuciones estadísticas sean significativamente similares. El p-valor determina si la hipótesis H nula (“son iguales”) es cierta ($H = 0$) o no ($H = 1$). El nivel de significación $\alpha = 0.05$ suele ser el más usado. Su significado es sencillo: si el p-valor es mayor que α la hipótesis nula no se rechaza, si es menor se rechaza. Este test es, por tanto, un estimador imparcial y fiable de la posibilidad de uso de distribuciones estadísticas para la descripción de conjuntos de datos. Los resultados del test para el caso de referencia se muestran en la Tabla 11. Para la distribución Weibull, todos los instantes que corresponden con una microestructura relajada que se han comparado tienen p-valores superiores al valor α , por lo que la hipótesis nula no se rechaza, salvo en el instante inicial. El instante inicial, con una microestructura no relajada, es el único escenario que no corresponde a ninguna distribución estadística. El resto de distribuciones rechazan la hipótesis nula ampliamente. La conclusión es que la distribución Weibull sí describe el comportamiento recogido de los datos.

Tabla 11: Valores estadísticos del test de Kolmogorov-Smirnov para la distribución de tamaños de grano.

Tiempo (s)	Weibull		Rayleigh		LogNormal	
	H	p-valor	H	p-valor	H	p-valor
1	1	3.20E-03	1	7.80E-295	1	1.22E-48
2	0	1.50E-01	1	2.50E-19	1	8.69E-13
3	0	5.30E-01	1	5.90E-08	1	2.90E-08
4	0	7.90E-01	1	7.30E-08	1	4.54E-05
5	0	7.70E-02	1	1.20E-05	1	7.36E-08
6	0	3.30E-01	1	1.80E-05	1	3.34E-04
7	0	7.80E-01	1	3.10E-06	1	1.22E-02
8	0	1.20E-01	1	2.60E-04	1	2.91E-02
9	0	8.40E-01	1	4.50E-02	1	2.69E-03
10	0	7.90E-01	1	1.30E-02	1	3.68E-03
20	0	7.20E-01	1	3.50E-03	1	4.26E-02
30	0	3.90E-01	0	3.90E-01	0	2.25E-01
40	0	8.90E-01	0	1.00E-01	0	1.05E-01
50	0	1.50E-01	0	3.50E-01	0	7.68E-01

Una comparación visual de las tres distribuciones con el histograma de tamaños de grano de las simulaciones realizadas en el caso de referencia, descrito al principio de esta sección puede observarse en la Figura 58a para el instante de tiempo $t = 5$ s. La estimación de los parámetros λ y k para f_W , σ para f_R y μ y σ para f_L se ha determinado por el método de máxima verosimilitud [109]. Dicha figura muestra que el comportamiento cualitativo puede ser descrito por la distribución LogNormal, aunque cuantitativamente su descripción falla. A pesar de todo, debido a su extendido uso, se ha considerado obligatorio incluir la distribución LogNormal en el análisis que prosigue por motivos comparativos. La distribución de tamaños de grano normalizada R/\bar{R} se puede observar en la Figura 58b para las distribuciones de Weibull, Rayleigh, LogNormal y Hillert. Sirva la comparación visual para concluir que la distribución de Hillert no describe la distribución de tamaños normalizada.

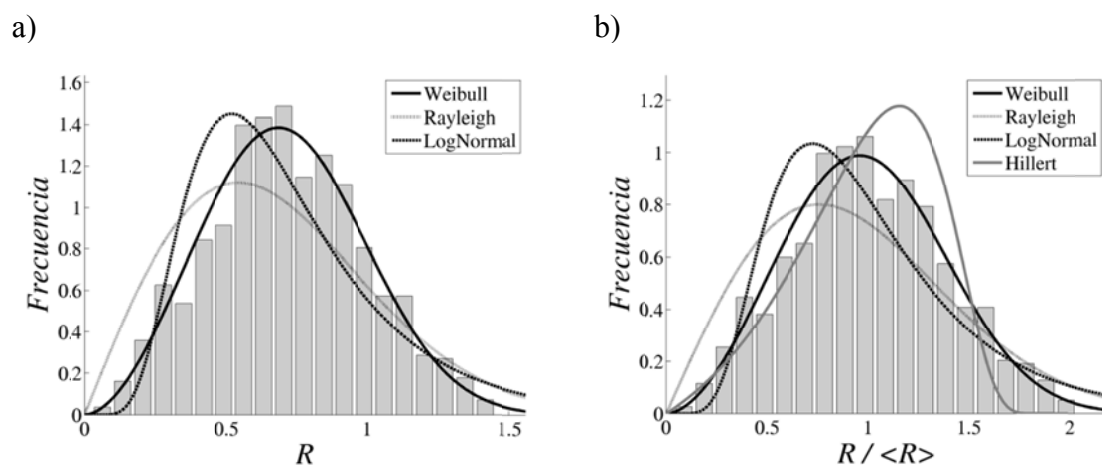


Figura 58: a) Histograma de tamaños de grano con las distribuciones Weibull, Rayleigh y LogNormal. b) Histograma de tamaños de grano normalizado con las distribuciones Weibull, Rayleigh y LogNormal y Hillert

El siguiente paso ha sido realizar un estudio de la variación que los parámetros de las distribuciones Weibull y LogNormal muestran con el tiempo. Una vez que el histograma se puede caracterizar por su distribución, esto permite conocer la evolución de la distribución de tamaños de grano de manera directa y bien definida. Los resultados se muestran en la Figura 59. De esta figura se puede concluir que el comportamiento aproximadamente constante de los parámetros k de Weibull y σ de LogNormal está en contraste con el comportamiento creciente y monótono de los parámetros λ de Weibull y μ de LogNormal. Este hecho no tiene una explicación directa en la literatura por lo que se ha realizado un estudio analítico de las distribuciones Weibull y LogNormal para explicar este fenómeno que se detalla a continuación. Las conclusiones permiten dar una interpretación al carácter constante de ambos parámetros k y σ . Además, este mismo estudio ha sido ampliado para relacionar los principales formatos en los que se presentan los datos en la literatura. Es común encontrar distribuciones de grano en la literatura mostradas en función de la distribución de grano, la distribución normalizada o incluso el logaritmo de la distribución normalizada. Todas ellas contienen la misma información, de diferentes maneras y es a veces inaccesible comparar resultados sin la herramienta adecuada. Los resultados aquí obtenidos y que se resumen en la Tabla 12 contienen las claves para realizar esta comparación.

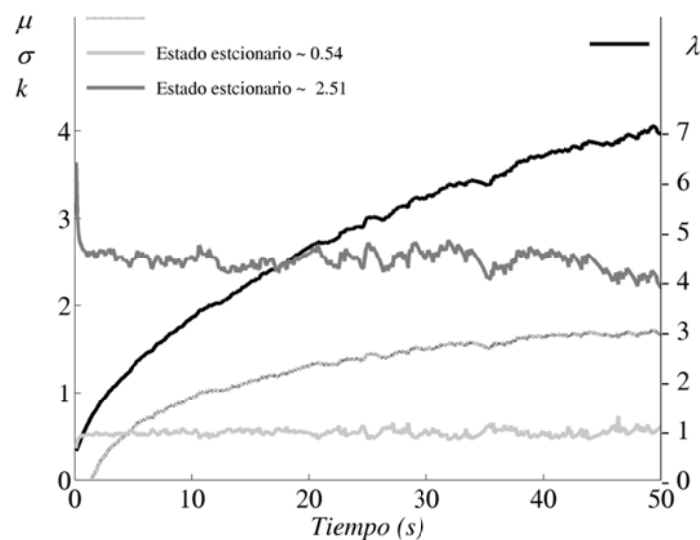


Figura 59: Evolución de los parámetros λ y k relativos a la distribución Weibull y μ y σ relativos a la distribución LogNormal

Para empezar, hay que recopilar la información de los momentos de las distribuciones con lo que se podrá concretar que comportamiento tienen los parámetros λ de Weibull y σ de LogNormal. Las distribuciones Weibull y LogNormal junto con sus respectivos momentos, expresados en función de la media y la varianza, se muestran a continuación:

- Weibull:

$$\begin{cases} f_W(x; \lambda, k) = \frac{k}{\lambda} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^{k-1} e^{-\left(\frac{x}{\lambda}\right)^k} ; x \geq 0 \\ \bar{x} = \lambda \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right) \\ \text{Var}[x] = \lambda^2 \Gamma\left(1 + \frac{2}{k}\right) - \bar{x}^2 \end{cases} \quad (40)$$

Donde Γ es la función matemática gamma, extensión al caso continuo de la operación factorial, que no guarda ninguna relación con la rigidez de una frontera de grano, y que se denota con el mismo símbolo. Para evitar la confusión, la función gamma se denota Γ , mientras que la rigidez se denota con letra cursiva Γ .

- LogNormal:

$$\begin{cases} f_L(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{x \sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\log(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}} ; x \geq 0 \\ \bar{x} = e^{\mu+\sigma^2/2} \\ \text{Var}[x] = (e^{\sigma^2} - 1) e^{2\mu+\sigma^2} \end{cases} \quad (41)$$

Es fácil ver ahora que si el parámetro λ de Weibull es constante y \bar{x} tiene un comportamiento parabólico, λ será también parabólico, lo cual es consistente con la Figura 59. Es decir:

$$\lambda(t) = \bar{x} \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)^{-1} = \sqrt{\frac{M \Gamma}{c} t + R(0)^2} \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)^{-1} \quad (42)$$

Por otra parte, si el parámetro σ de LogNormal es constante y \bar{x} es parabólico, la evolución de μ debe ser logarítmica:

$$\mu(t) = \log(\bar{x}) - \frac{\sigma^2}{2} = \mu = \frac{1}{2} \log\left(\frac{M \Gamma}{c} t + R(0)^2\right) - \frac{\sigma^2}{2} \quad (43)$$

Su variación en la simulación puede verse en la Figura 59 donde el carácter parabólico de λ y logarítmico de μ queda patente.

La explicación del carácter constante de λ y σ es algo más compleja y se detalla a continuación. Para ello se ha usado un resultado conocido: la distribución de tamaños de grano normalizada R/\bar{R} es invariante con el tiempo. Este resultado fue descrito por Hillert en su teoría del crecimiento normal y anormal de grano [106], cuyo resultado se basa en fuerzas provenientes de la curvatura de las fronteras y se ha comprobado experimentalmente en multitud de trabajos [34,110-113] (principalmente en Al, Mg y Fe) por citar solo algunos de ellos. Además, técnicas computacionales como *Phase field* [114], *Cellular automata* [115], *MonteCarlo Potts* [116-118], *Curvature driven front tracking* [89] y *Continuum diffuse-interface field* [119] lo confirman. Para poder relacionar λ y σ con este resultado es necesario calcular la distribución estadística de

R/\bar{R} que equivale a hacer el cambio de variable $y = g(x) = x/\bar{x}$ en f_W y f_L . Se hace uso pues del teorema del cambio de variable [109], denotando $\bar{f}_W(y)$ y $\bar{f}_W(y)$ las distribuciones normalizadas, para alcanzar:

$$\bar{f}_W(y) = \left| \frac{d}{dy}(g^{-1}(y)) \right| f_W(g^{-1}(y); \lambda, k) = \bar{x} f_W(y \bar{x}; \lambda, k) \quad (44)$$

De la Ecuación (40) sabemos que $\bar{x} = \lambda \Gamma(1 + 1/k)$ por lo que queda:

$$\begin{aligned} \bar{f}_W(y) &= \lambda \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right) f\left(\lambda \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)y; \lambda, k\right) = \\ &= \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right) k \left(y \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)\right)^{k-1} e^{-\left(y \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)\right)^k} = \\ &= f\left(y; \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)^{-1}, k\right) \end{aligned} \quad (45)$$

Es decir, la distribución normalizada de una Weibull(λ, k) es una también Weibull con parámetros Weibull($\Gamma(1+1/k)^{-1}, k$), función que solamente depende de k . Este resultado implica que si k muestra un valor constante en las simulaciones, la distribución de granos normalizada es constante y descrita únicamente por el parámetro k . La implicación metalúrgica de este hecho matemático concuerda con las conclusiones de la Teoría de Hillert de crecimiento normal y anormal de grano, en la que se afirma que la distribución normalizada de tamaños de grano es invariante con el tiempo, es decir, k debe ser constante. Así pues, el resultado encontrado en las simulaciones es correcto y respalda este resultado teórico. Debido a la sencillez del cambio de variable, el cálculo de sus momentos se basa en las propiedades de la media y varianza [109]:

$$\begin{cases} E[A \cdot x] = A E[x] \\ Var[A \cdot x] = A^2 Var[x] \end{cases} \quad (46)$$

Donde A es una constante y $E[x]$ es la esperanza matemática de x , es decir, su media. La expresión completa de $\bar{f}_W(y)$, denotando $\Gamma_k = \Gamma(1+1/k)$, queda después de unas sencillas simplificaciones, como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{f}_W(y; k) = k \Gamma_k (\Gamma_k y)^{k-1} e^{-(\Gamma_k y)^k}; \quad x \geq 0 \\ \left[\begin{array}{l} \bar{y} = 1 \\ Var[y] = 2 k \frac{\Gamma\left(\frac{2}{k}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{k}\right)} - 1 \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (47)$$

Si centramos nuestra atención en la Figura 58a veremos la distribución de tamaños de grano en el histograma en gris donde la línea sólida en negro representa la distribución Weibull con parámetros ajustados según estimación de máxima verosimilitud $\lambda = 2.2907$ y $k = 2.547719$. A su derecha (Figura 58b) el histograma de la misma distribución normalizada y la distribución Weibull con parámetros ajustados según estimación de máxima verosimilitud $\lambda = 1.125234$ y $k = 2.547719$ donde ahora debe

cumplirse que $\lambda = \Gamma(I+I/k)^{-I}$ cuyo valor es $\Gamma(I+I/k)^{-I} = 1.126509$. Es decir, la estimación de λ coincide con la expresión en función de k .

El caso de la distribución LogNormal se resuelve de una manera similar. Denotamos \bar{f}_L la distribución LogNormal normalizada:

$$\begin{aligned}\bar{f}_L(y) &= \frac{1}{y \sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\log(y e^{\mu+\sigma^2/2})-\mu)^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{y \sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\log(y)+\mu+\sigma^2/2-\mu)^2}{2\sigma^2}} = \\ &= \frac{1}{y \sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\log(y)+\sigma^2/2)^2}{2\sigma^2}} = f_L\left(y, -\frac{\sigma^2}{2}, \sigma\right)\end{aligned}\quad (48)$$

Con un razonamiento similar, si la distribución de tamaños de grano es LogNormal(μ, σ), entonces la distribución de tamaños de grano normalizada es LogNormal($-\sigma^2/2, \sigma$). Por la misma razón, esta distribución es invariante con el tiempo, por lo que el parámetro σ debe ser constante, tal como las simulaciones muestran. Su expresión completa con sus momentos queda:

$$\begin{cases} \bar{f}_L(y; \sigma) = \frac{1}{y \sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\log(y)+\sigma^2/2)^2}{2\sigma^2}} ; x \geq 0 \\ \bar{y} = 1 \\ [Var[y]] = e^{\sigma^2} - 1 \end{cases}\quad (49)$$

Tomando el mismo ejemplo de la Figura 58a vemos la distribución LogNormal en negro con línea discontinua, cuyos parámetros son $\mu = 0.59513546$ y $\sigma = 0.5353124$. Igualmente, en la Figura 58b los parámetros estimados son $\mu = -0.1157459$ y $\sigma = 0.5353124$. Si aplicamos ahora la relación $-\sigma^2/2 = -0.1432797$. La diferencia en este caso se debe a que los datos del histograma no son una LogNormal, y la estimación varía.

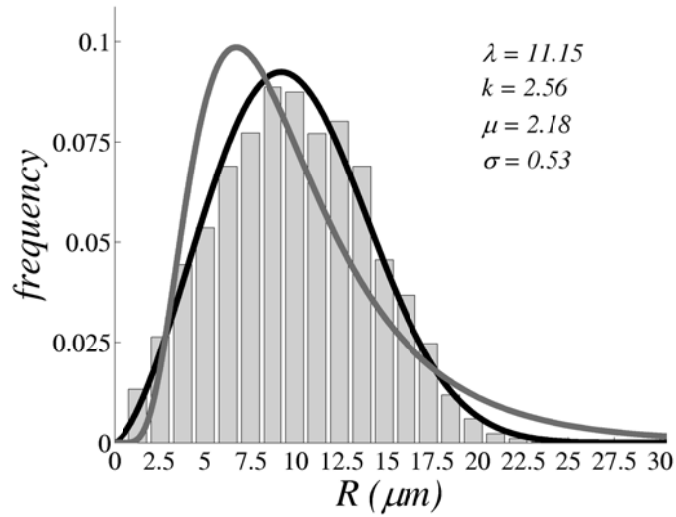
El siguiente paso a realizar es el cálculo de la distribución de tamaños de grano normalizada en la que se han tomado logaritmos $\log(R/\bar{R})$, comúnmente mostrada en la literatura. Esta transformación es muy común, ya que se suele asumir que la distribución inicial es LogNormal, por lo que al tomar logaritmos, se convierte en una distribución Normal, y la estimación de los parámetros es muy sencilla. La transformación equivale a hacer el cambio de variable $z = h(y) = \log(y)$ en \bar{f}_W (Ecuación (47)). Su inversa ahora es también sencilla $h^{-1}(z) = \exp(z)$. En el caso de la distribución Weibull y aplicando el teorema del cambio de variable, el logaritmo de la distribución de tamaños de grano normalizada $\bar{f}_{W,\log}(z)$ queda:

$$\begin{aligned}
\bar{f}_{W,\log}(z) &= \exp(z) f_N(\exp(z), \lambda) = \\
&= k \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)^k \exp(z)^k \exp\left(-\left(\exp(z) \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)\right)^k\right) = \\
&= k \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)^k \exp(kz) \exp\left(-\exp(kz) \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)^k\right) = \\
&= \Gamma_k^k \exp\left(kz - \frac{\exp(kz)}{k} \Gamma_k^k\right)
\end{aligned} \tag{50}$$

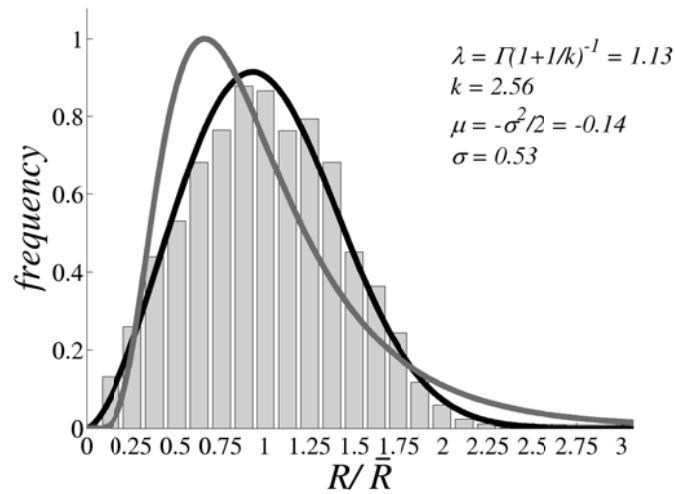
Donde $\Gamma_k^k = k \Gamma(1+1/k)^k$.

Para un instante determinado en la simulación, el histograma de tamaños de grano \bar{R} ha sido comparado con las funciones $f_W(x)$ y $f_L(x)$ con los correspondientes parámetros ajustados, donde su comportamiento se encuentra en la Figura 60a. Se puede comprobar como la distribución Weibull parece en efecto ajustar la distribución de tamaños de grano. Con los parámetros ajustados para la distribución R , se han calculado las funciones derivadas $\bar{f}_W(y)$ y $\bar{f}_L(y)$ y se comparan con la distribución R/\bar{R} en la Figura 60b. Finalmente, las funciones $\bar{f}_{W,\log}(z)$ y Normal derivadas se comparan con la distribución $\log(R/\bar{R})$ en la Figura 60c. Este histograma mostrado en la Figura 60c muestra una asimetría con respecto a su media, lo que justifica porqué la distribución LogNormal no es totalmente adecuada para describir la distribución de tamaños de grano R . Esta desviación asimétrica es bien conocida y se puede ver en la literatura, tanto experimentalmente [12,118,120] como resultado de diferentes simulaciones [18,115,121].

a)



b)



c)

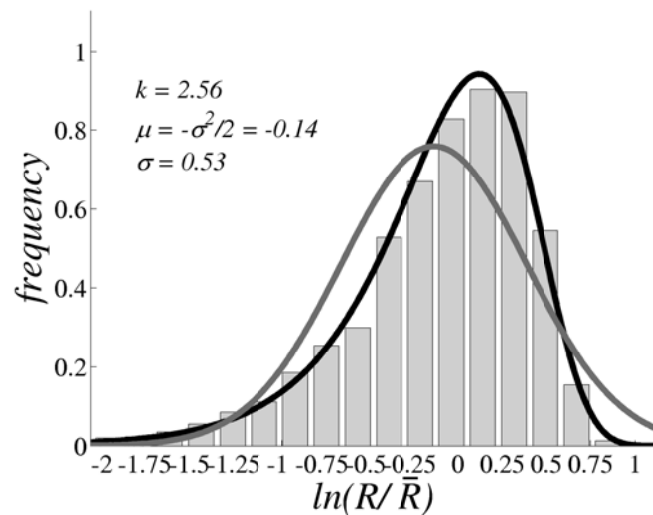


Figura 60: a) Histograma de la distribución de tamaños de grano, distribuciones Weibull $f_W(x)$ y LogNormal $f_L(x)$ asociadas. b) Histograma de la distribución de tamaños de grano normalizado, distribuciones Weibull $\bar{f}_W(y)$ y LogNormal $\bar{f}_L(y)$ asociadas. c) Histograma del logaritmo de la distribución de tamaños de grano, distribuciones $\bar{f}_{W,\log}(z)$ y Normal asociadas.

Ahora, los momentos de $\bar{f}_{W,log}(z)$ no son calculables por las propiedades de la media y varianza y su integración directa es obligatoria. Sus expresiones se muestran a continuación:

$$\left[\begin{aligned} \bar{z} &= - \left(\frac{\gamma_E}{k} + \log(\Gamma_k) \right) \\ Var[z] &= \frac{\pi^2 + 6 \gamma_E^2 + 6 k \log(\Gamma_k) (2 \gamma_E + k \log(\Gamma_k))}{6 k^2} - \bar{z}^2 \end{aligned} \right. \quad (51)$$

Un último paso, meramente informativo pero que completa el estudio estadístico, podrá describir la distribución de tamaños de área $A = \pi R^2$. Partiendo de la distribución de Weibull y con el cambio de variable $s = \delta(x) = \pi x^2$, su inversa queda $\delta^{-1}(s) = (s/\pi)^{1/2}$, la nueva distribución $f_{W,A}(s)$ queda:

$$\begin{aligned} f_{W,A}(s) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi s}} \frac{k}{\lambda} \left(\frac{(s/\pi)^{1/2}}{\lambda} \right)^{k-1} \exp \left(- \left(\frac{(s/\pi)^{1/2}}{\lambda} \right)^k \right) = \\ &= \frac{k}{2} \frac{1}{\lambda^2 \pi} \left(\frac{s}{\lambda^2 \pi} \right)^{k/2-1} \exp \left(- \left(\frac{s}{\lambda^2 \pi} \right)^{k/2} \right) = f_W(s, \lambda^2 \pi, \frac{k}{2}) \end{aligned} \quad (52)$$

Por lo que vuelve a ser una distribución Weibull($\lambda^2 \pi, k/2$). A su vez, partiendo de la distribución LogNormal, su distribución de área es:

$$\begin{aligned} f_{L,A}(s) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi s}} \frac{1}{\sqrt{s/\pi} \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left(- \left(\frac{\log((s/\pi)^{1/2}) - \mu}{2 \sigma^2} \right)^2 \right) = \\ &= \frac{1}{s 2\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left(- \left(\frac{\log(s) - (\log(\pi) + 2\mu)}{2 (2\sigma)^2} \right)^2 \right) = \\ &= f_L(s, \log(\pi) + 2\mu, 2\sigma) \end{aligned} \quad (53)$$

Por lo que es otra vez una LogNormal($\log(\pi)+2\mu, 2\sigma$). La siguiente tabla muestra un resumen de las relaciones que unen las distribuciones, tomando como referencia la distribución de tamaños de grano R y las distribuciones Weibull(λ, k) y LogNormal(μ, σ)

Tabla 12: Relación paramétrica de las distribuciones estadísticas asociadas.

Distribución	$A = R^2 \pi$	R	R/\bar{R}	$\log(R/\bar{R})$
Distribuciones asociadas	Weibull	Weibull	Weibull	$\bar{f}_{W,log}$
	$(\lambda^2 \pi, k/2)$	(λ, k)	$(\Gamma(1+1/k)^{-1}, k)$	
	LogNormal	LogNormal	LogNormal	Normal
	$(\log(\pi)+2\mu, 2\sigma)$	(μ, σ)	$(-\sigma^2/2, \sigma)$	$(-\sigma^2/2, \sigma)$

El resultado obtenido aquí permite comparar y relacionar distribuciones de tamaño de grano reportadas en la literatura expresadas de diferente manera, ya sea a través del tamaño de grano (área A o radio del grano R) del tamaño normalizado (R/\bar{R}) o tomando

logaritmos ($\log(R/\bar{R})$). La relación que existe entre todas ellas queda patente en la Tabla 12, donde los parámetros descriptivos de cada distribución queda en función de la distribución de tamaños de grano R (tomada como distribución de referencia) tanto para el caso de una descripción en base a la distribución LogNormal o la distribución Weibull.

Así pues, podemos tomar directamente los resultados de distintos métodos de simulación, expresados de diversas maneras, aplicando esta tabla y compararlos con los resultados obtenidos en este trabajo. La distribución R en [89] predice un valor de $k = 2.5$ con una variación del 4% y, a su vez, [100] obtiene un valor de $k = 2.34$ en similares condiciones, lo cual concuerda con los resultados de las simulaciones Vertex presentadas aquí. Por otro lado, *Continuum field model* [122] sin fuerzas de pinzamiento calcula $\log(R/\bar{R})$ con un máximo en torno a 0.9, lo que equivale a un parámetro $k = 2.45$. A su vez, *Energy minimization method* [122] calcula un máximo de R/\bar{R} cercano a 0.9, que corresponde a $k = 2.5$. Finalmente, *Phase field* [123] muestra su máximo de R/\bar{R} en 0.86, es decir $k = 2.4$. Todos ellos concuerdan con las simulaciones en el sistema Vértex.

3.3 PRESIÓN POR PINZAMIENTO DE PARTÍCULAS

La presencia de partículas en la microestructura representa el factor que más afecta al crecimiento de grano. Los primeros trabajos y descripción del fenómeno de pinzamiento se remontan a 1948 [21], donde se definió lo que hoy se conoce ampliamente como la presión de Zener. La presión de Zener o de pinzamiento se basa en una disminución de la superficie de la frontera de grano al coincidir con una partícula. Dada una partícula de radio r , la máxima fuerza F_s ejercida por la partícula se origina cuando el ángulo de incidencia de la frontera en la partícula con respecto a la frontera misma es de 45° . Existen varias maneras de derivar esta fuerza [124], pero en general el resultado queda descrito por:

$$F_s = \pi r \gamma \quad (54)$$

Donde γ es la energía de la frontera. El efecto de un conjunto de partículas en la frontera se construye a partir de la fracción de volumen de las partículas F_v (aleatoriamente distribuidas y esféricas) que resulta con el número de partículas por unidad de volumen N_v :

$$N_v = \frac{3 F_v}{4 \pi r^3} \quad (55)$$

Asumiendo una frontera plana, el número de partículas que intersectan la frontera es:

$$N_s = 2 r N_v \quad (56)$$

Por lo que la fuerza de pinzamiento P_z por unidad de área es:

$$P_z = F_s N_s = \frac{3 F_v \gamma}{2 r} \quad (57)$$

El razonamiento deductivo puede verse en detalle en [12]. Usando la Ecuación (57) se deduce de las ecuaciones (14) y (19) que la velocidad de una frontera en presencia de partículas corresponde a:

$$v = M (P - P_z) = M \left(\frac{\gamma}{R} - \frac{3 F_v \gamma}{2 r} \right) \quad (58)$$

Debido a que, de manera local, la frontera puede considerarse plana, la energía de frontera de grano se toma como γ sin tener en cuenta la rigidez Γ . Sin pérdida de generalidad, se usará esta notación en adelante. La implementación de esta presión, tal como está aquí definida, en las ecuaciones que definen el método Vértex no es adecuada, Esto se debe a que el método Vértex calcula el movimiento de cada nodo bajo la presión de la curvatura. La presión definida por la Ecuación (58) se aplica a toda la frontera en promedio. Es necesario conocer cuando una partícula está en contacto con una frontera y el efecto que ejerce sobre la misma. Este problema fue resuelto en el trabajo de Weygand [91] y representa la adaptación de la fuerza de pinzamiento por partículas en el método Vértex. Su definición se basa en el uso de un “ángulo de despinzamiento” ϕ_{cr} que representa el ángulo crítico en el que se alcanza la máxima

fuerza F_s (fuerza crítica) que la partícula puede ejercer en contra del movimiento de la frontera. Su definición, en función de la energía de frontera de grano γ es:

$$\sin(\phi_{cr}) = \frac{1}{2} \frac{F_s}{\gamma} \quad (59)$$

Una representación gráfica del funcionamiento del ángulo ϕ_{cr} en el método Vértex se muestra en la Figura 61. A medida que la frontera avanza, ésta se cruza con una partícula y queda pinzada por ella. Su curvatura aumenta hasta que el ángulo ϕ entre los segmentos a ambos lados de la partícula alcanza su valor crítico ϕ_{cr} . En ese punto la frontera se despinza y sigue su movimiento

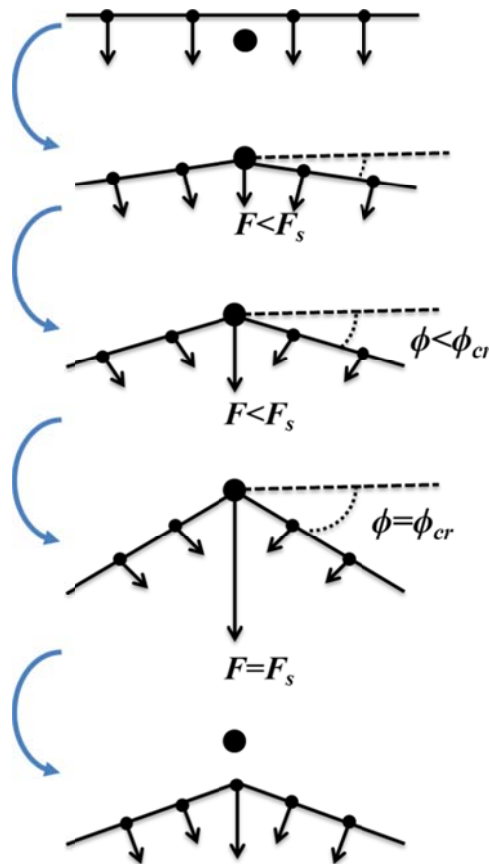


Figura 61: Representación gráfica del proceso de pinzamiento y despinzamiento descrito por Weygand [91]. Cuando la frontera se curva hasta alcanzar un ángulo crítico, se produce un despinzamiento y la frontera avanza libremente.

Dicho ángulo ϕ_{cr} está relacionado con el tamaño de la partícula r . Por lo general, el pinzamiento de partículas es mayor cuanto menor es la partícula. Esto es consecuencia de la Ecuación (58), por lo que el ángulo ϕ_{cr} y r están inversamente relacionados. Generalmente la distribución de tamaños de partículas corresponde a una distribución Normal. Se asume su tamaño medio como representación del efecto que esta produce. De la misma manera, se puede asumir en una simulación que el ángulo ϕ_{cr} es constante para todas las partículas, aunque se puede asociar diferentes ángulos a cada partícula. Así pues, la presión de Zener definida a través de este formalismo queda:

$$P_z = F_s N_s = 2 \gamma \sin(\phi_{cr}) N_s \quad (60)$$

Por lo que la Ecuación (58) queda expresada según el formalismo de Weygand de manera equivalente:

$$v = M (P - P_z) = M \left(\frac{\gamma}{R} - 2 \gamma \sin(\phi_{cr}) N_s \right) \quad (61)$$

Debido a la equivalencia de la formulación, los resultados se describirán a través de la formulación de Weygand por motivos comparativos.

3.3.1 RESOLUCIÓN ANALÍTICA DE LA PRESIÓN DE ZENER

Debido la dramática influencia de las partículas en la evolución de la microestructura, su estudio ha sido foco de atención en numerosos trabajos y diversos sistemas, generalmente en función del tamaño medio de grano. No obstante, la gran mayoría tienen en común el tratamiento de dicha evolución como una extensión de la ley de crecimiento parabólico, donde el exponente 2 de la Ecuación (30) se sustituye por el exponente n , donde este n -exponente se ajusta experimentalmente. Dicho ajuste tiene como objetivo caracterizar el crecimiento de grano, pero en modo alguno explica la física que lo gobierna. En esta sección se resuelve la ecuación que describe el movimiento de las fronteras en presencia de partículas.

Independientemente de la formulación que se use, siempre que la presión de pinzamiento sea constante o función débil del tiempo, la ecuación diferencial a resolver deducida de la Ecuación (61) queda:

$$\frac{dR}{dt} = M \left(\frac{\gamma}{c R} - P_z \right) \quad (62)$$

Su resolución no es inmediata y no puede expresarse como combinación de funciones cerradas. Los pasos para resolver la ecuación quedan detallados a continuación. Primero, es necesario hacer uso de la función de Lambert $W(z)$ [125] que se define como la solución a la ecuación $z = W \exp(W)$. Su propiedad más interesante para este estudio es su derivada, cuya expresión es necesaria para resolver la Ecuación (62):

$$\frac{dW(z)}{dt} = \frac{W(z)}{z (1 + W(z))} \frac{dz}{dt} \quad (63)$$

Ahora, proponemos una solución del tipo $R(t) = A (1+W(z))$, donde $z \equiv z(t)$ es una función a definir y A una constante todavía por calcular. Denotamos $M_z^* = M \gamma/c$ y $P_z^* = cP_z/\gamma$ y aplicando la solución $R(t)$ propuesta y (63) en (62) queda:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= A \left(\frac{W(z)}{z (1 + W(z))} z' \right) = M_z^* \left(\frac{1}{A(1 + W(z))} - P_z^* \right) \\ &\quad \downarrow \\ A \frac{z'}{z} \left(\frac{W(z)}{(1 + W(z))} \right) &= M_z^* P_z^* \left(\frac{1}{A P_z^* (1 + W(z))} - 1 \right) \end{aligned} \quad (64)$$

Haciendo $A = P_z^*$ queda:

$$\begin{aligned} \frac{1}{P_z^*} \frac{z'}{z} \left(\frac{W(z)}{(1+W(z))} \right) &= M_z^* P_z^* \left(\frac{1}{(1+W(z))} - 1 \right) \\ &\Downarrow \\ \frac{1}{P_z^*} \frac{z'}{z} \left(\frac{W(z)}{(1+W(z))} \right) &= M_z^* P_z^* \left(\frac{-W(z)}{(1+W(z))} \right) \end{aligned} \quad (65)$$

Y aparece una sencilla ecuación diferencial

$$\begin{aligned} \frac{1}{P_z^*} \frac{z'}{z} \left(\frac{W(z)}{(1+W(z))} \right) &= M_z^* P_z^* \left(\frac{1}{(1+W(z))} - 1 \right) \\ &\Downarrow \\ \frac{z'}{z} &= -M_z^* P_z^{*2} \end{aligned} \quad (66)$$

Cuya solución es bien conocida:

$$z(t) = B e^{-t M_z^* P_z^{*2}} \quad (67)$$

Con B constante de integración. La solución general queda:

$$R(t) = \frac{1 + W \left(B e^{-t M_z^* P_z^{*2}} \right)}{P_z^*} \quad (68)$$

Ahora B debe cumplir la condición inicial $R(0) = R_0$, por lo que:

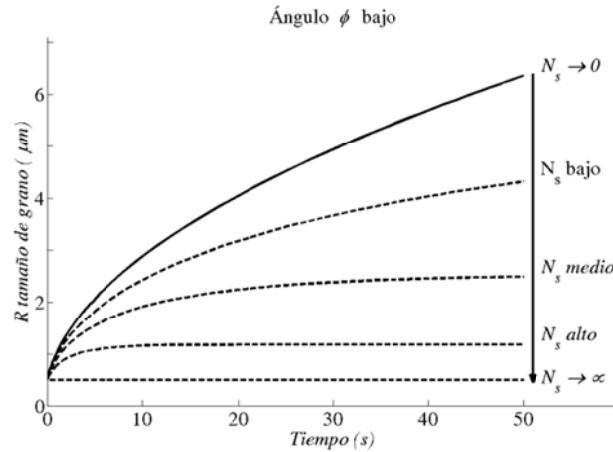
$$\begin{aligned} R(0) = R_0 &= \frac{1 + W(B)}{P_z^*} \\ &\Downarrow \\ B &= (R_0 P_z^* - 1) e^{R_0 P_z^{*2} - 1} \end{aligned} \quad (69)$$

La solución $R(t)$, cuando $t \rightarrow \infty$ convierte en nulo el termino B , y por las propiedades de la función de Lambert $W(0) = 0$, por lo que $R(t)$ tiene una asíntota horizontal $R_{max} = 1 / P_z^*$ que representa el estancamiento (*stagnation*) de la microestructura. La Ecuación (69) se puede expresar entonces en función del tamaño de grano medio inicial (R_0) y final (R_{max}):

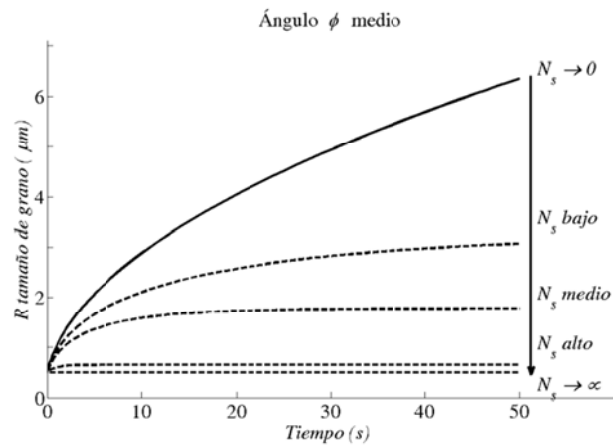
$$R(t) = R_{max} + R_{max} W \left(\left(\frac{R_0}{R_{max}} - 1 \right) e^{\left(\frac{R_0}{R_{max}} - 1 \right)} e^{-t \frac{M\gamma}{c R_{max}^2}} \right) \quad (70)$$

Esta ecuación explica de manera física el comportamiento del crecimiento de grano, y por tanto lo caracteriza. La Figura 62 ilustra algunos ejemplos del comportamiento de esta función $R(t)$ para diferentes valores de N_s y ϕ :

a)



b)



c)

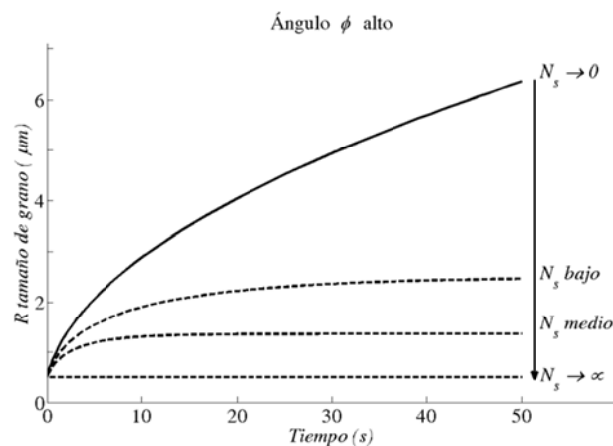


Figura 62: Ejemplos del comportamiento de la solución $R(t)$ en presencia de partículas para varios casos de ángulo ϕ y N_s .

De la Figura 62 se deduce como $R(t)$ es sensible tanto a la densidad de partículas (N_s) en la microestructura, como al ángulo ϕ de despinzamiento. Así, para igualdad de densidad de partículas, un ángulo de pinzamiento ϕ alto produce una ralentización sustancial del proceso de crecimiento de grano.

3.3.2 RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES CON PRESENCIA DE PARTÍCULAS

Se ha visto como la Ecuación (68) describe la evolución del tamaño medio de grano con el tiempo cuando el sistema está bajo presión por pinzamiento de partículas. No obstante, la descripción del sistema no es completa pues la distribución de tamaños de grano queda indefinida, y por lo tanto su explicación es parcial. Por ello, las simulaciones Vértex con presencia de partículas garantizan un conocimiento completo del sistema. Con el mismo escenario descrito en la sección 3.2 e incluyendo partículas en la microestructura, se han llevado a cabo una serie de simulaciones con diferentes condiciones de pinzamiento y densidad de partículas para estudiar la distribución de tamaños de grano y su evolución. Las condiciones que se han tomado tratan de reflejar una variedad suficiente de situaciones, donde la densidad de partículas se divide en baja ($0.5 \mu\text{m}^{-2}$), media ($1 \mu\text{m}^{-2}$) y alta ($2.5 \mu\text{m}^{-2}$). Las simulaciones permiten a posteriori conocer el valor de N_s en cada caso. Los ángulos de despinzamiento también cubren los valores bajo ($\phi = 15^\circ$), medio ($\phi = 30^\circ$) y alto ($\phi = 45^\circ$). Dichas condiciones quedan reflejadas, junto con el cálculo $N_s \sin(\phi)$ en la Tabla 13, donde la nomenclatura de cada caso quede reflejada en la primera columna:

Tabla 13: Relación de parámetros en la simulación Vértex con pinzamiento de partículas.

Caso	Densidad de partículas (μm^{-2})	N_s (μm^{-1})	ϕ ($^\circ$)	$N_s \cdot \sin(\phi)$ (μm^{-1})	
Z1	0.5	~ 0.025	Bajo	15°	6.5×10^{-3}
Z2			Medio	30°	1.2×10^{-2}
Z3			Alto	45°	1.8×10^{-2}
Z4	1	~ 0.08	Bajo	15°	2.1×10^{-2}
Z5			Medio	30°	4.0×10^{-2}
Z6			Alto	45°	5.7×10^{-2}
Z7	2.5	~ 0.25	Bajo	15°	6.5×10^{-2}
Z8			Medio	30°	1.25×10^{-1}

El caso con una densidad de partículas $2.5 \mu\text{m}^{-2}$ y ángulo alto de 45° no se ha tenido en cuenta, pues la fuerza de pinzamiento es tan elevada que la microestructura no evoluciona, produciendo $R_0 \equiv R_{max}$.

La Figura 63 muestra tres secuencias de microestructuras para los casos Z2, Z4 y Z7 en tiempos de simulación $t = 0$ s, 1 s, 20 s. Estos casos han sido elegidos por ser ilustrativos de los 8 casos estudiados.

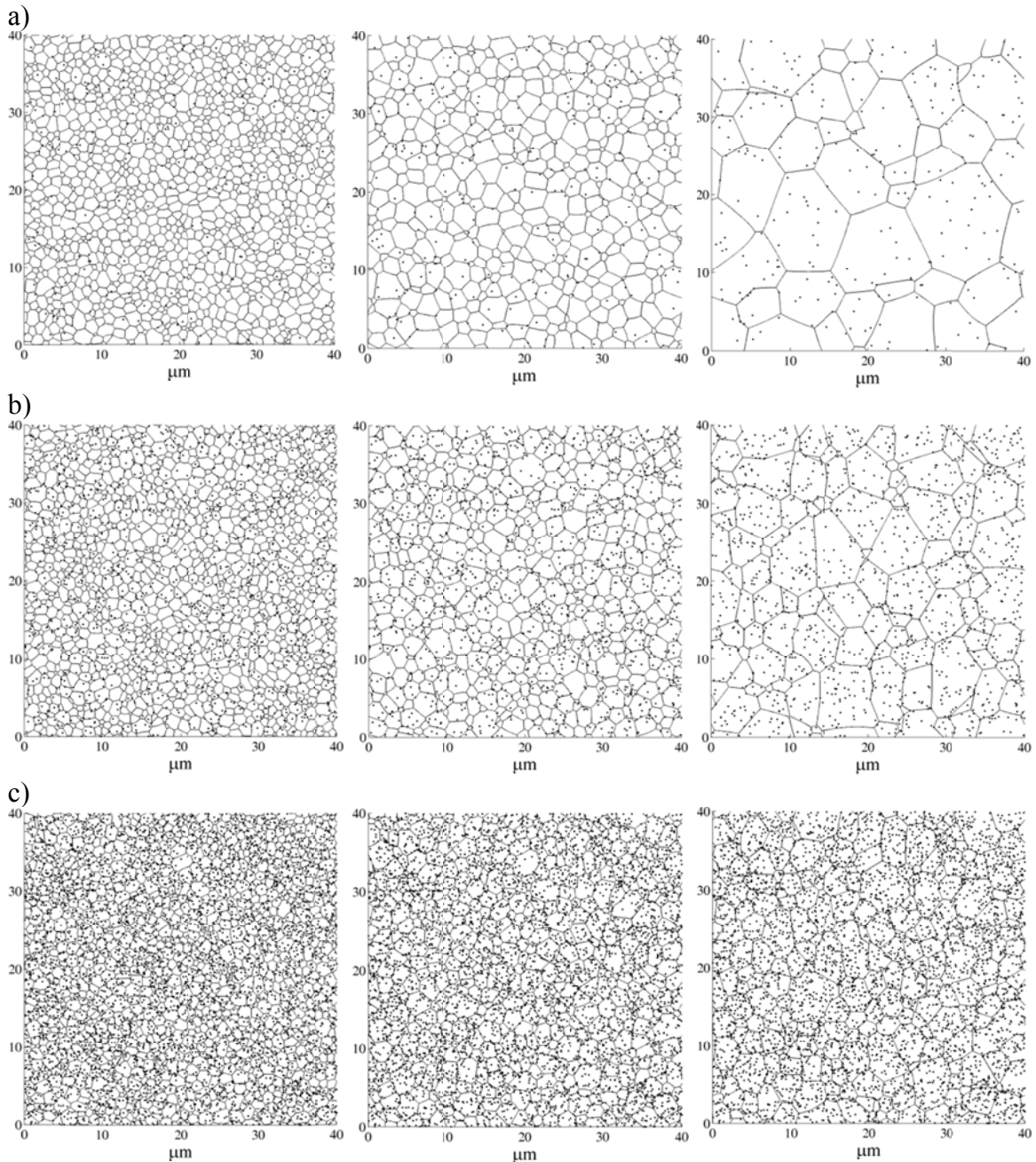


Figura 63: Ejemplos de la evolución del método Vértex con pinzamiento de partículas para los casos a) Z2 ($t=0,1,20$ s) b) Z4 ($t=0,1,20$ s) c) Z7 ($t = 0,1,20$ s)

Más ilustrativo desde el punto de vista analítico es la evolución de la distribución del tamaño de grano de estas mismas microestructuras. El estudio estadístico detallado de la sección 3.2 para el caso de referencia es aplicable para este conjunto de resultados. La Figura 64 muestra la evolución del tamaño de grano en los casos Z2, Z4 y Z7 junto con las distribuciones Weibull f_W y LogNormal f_L y sus parámetros ajustados en tiempos de simulación $t = 0$ s, 1 s, 20 s:

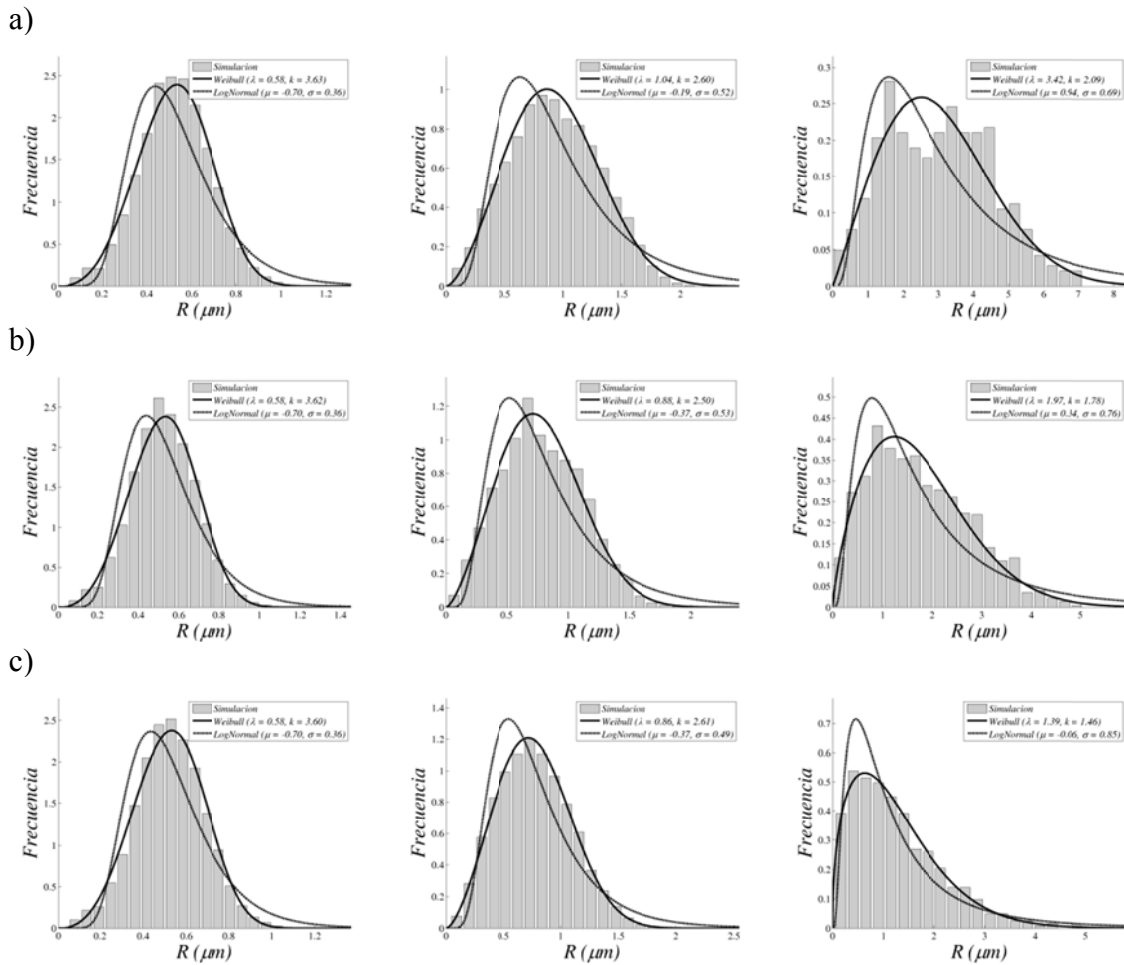


Figura 64: Evolución de la distribución de tamaños de grano y comparación con la distribución Weibull y LogNormal para los casos a) Z2 ($t=0, 1, 20$ s) b) Z4 ($t=0, 1, 20$ s) c) Z7 ($t=0, 1, 20$ s)

Como se puede observar, la distribución Weibull describe mejor el comportamiento general de la microestructura. Aun así, es más adecuado hacer uso del test de Kolmogorov-Smirnov para discernir cual es más adecuada. Los resultados se muestran en la siguiente tabla para un conjunto de intervalos de tiempo, donde el parámetro p representa el p-valor y H la hipótesis nula. En general los resultados del test muestran una mejor descripción de la función de distribución de Weibull con respecto a la LogNormal.

Tabla 14: Valores estadísticos del test de Kolmogorov-Smirnov para la distribución de tamaños de grano con fuerzas de pinzamiento.

		Z1		Z2		Z3	
Tiempo (s)		Weibull (H, p)	LogNormal (H, p)	Weibull (H, p)	LogNormal (H, p)	Weibull (H, p)	LogNormal (H, p)
0		(1, 2e-3)	(1, 1e-42)	(1, 1e-2)	(1, 2e-36)	(1, 3e-3)	(1, 2e-47)
5		(0, 2e-1)	(1, 2e-12)	(0, 6e-2)	(1, 3e-15)	(1, 5e-3)	(1, 5e-12)
10		(0, 7e-1)	(1, 3e-4)	(0, 9e-2)	(1, 1e-7)	(0, 7e-1)	(1, 9e-6)
25		(0, 4e-1)	(1, 1e-2)	(1, 3e-2)	(1, 4e-3)	(0, 6e-1)	(1, 4e-5)
50		(0, 6e-1)	(1, 1e-3)	(0, 2e-1)	(1, 6e-3)	(0, 3e-1)	(1, 5e-3)
		Z4		Z5		Z6	
Tiempo (s)		Weibull (H, p)	LogNormal (H, p)	Weibull (H, p)	LogNormal (H, p)	Weibull (H, p)	LogNormal (H, p)
0		(1, 1e-4)	(1, 8e-34)	(1, 7e-5)	(1, 4e-49)	(1, 5e-3)	(1, 1e-50)
5		(1, 8e-3)	(1, 4e-17)	(1, 4e-2)	(1, 6e-16)	(1, 3e-2)	(1, 7e-20)
10		(0, 3e-1)	(1, 1e-3)	(0, 2e-1)	(1, 4e-6)	(1, 3e-3)	(1, 9e-15)
25		(1, 1e-2)	(0, 1e-1)	(0, 4e-1)	(1, 1e-2)	(0, 7e-2)	(1, 7e-7)
50		(0, 2e-1)	(0, 9e-1)	(0, 2e-1)	(1, 1e-2)	(0, 1e-1)	(1, 5e-7)
		Z7		Z8			
Tiempo (s)		Weibull (H, p)	LogNormal (H, p)	Weibull (H, p)	LogNormal (H, p)		
0		(1, 3e-2)	(1, 7e-042)	(1, 2e-004)	(1, 5e-43)		
5		(1, 2e-2)	(1, 5e-023)	(1, 7e-5)	(1, 4e-40)		
10		(1, 1e-2)	(1, 1e-011)	(0, 6e-2)	(1, 1e-19)		
25		(1, 6e-3)	(1, 1e-012)	(0, 7e-2)	(1, 5e-13)		
50		(1, 2e-2)	(1, 2e-008)	(0, 6e-1)	(1, 1e-17)		

La Figura 65 muestra las distribuciones invariantes R/\bar{R} y $\log(R/\bar{R})$ de los casos Z2, Z4 y Z7, donde se continúa apreciando también la asimetría de la distribución $\log(R/\bar{R})$ y que la función de distribución Normal no puede captar. Sin embargo, las funciones Weibull($\Gamma(1+1/k)^{-1}, k$) y $\bar{f}_{W,\log}(z)$ ofrecen una buena descripción de R/\bar{R} y $\log(R/\bar{R})$ respectivamente. Este hecho, junto con los datos obtenidos del test de Kolmogorov-Smirnov, redunda en el uso de la distribución Weibull para describir la distribución de tamaños de grano R .

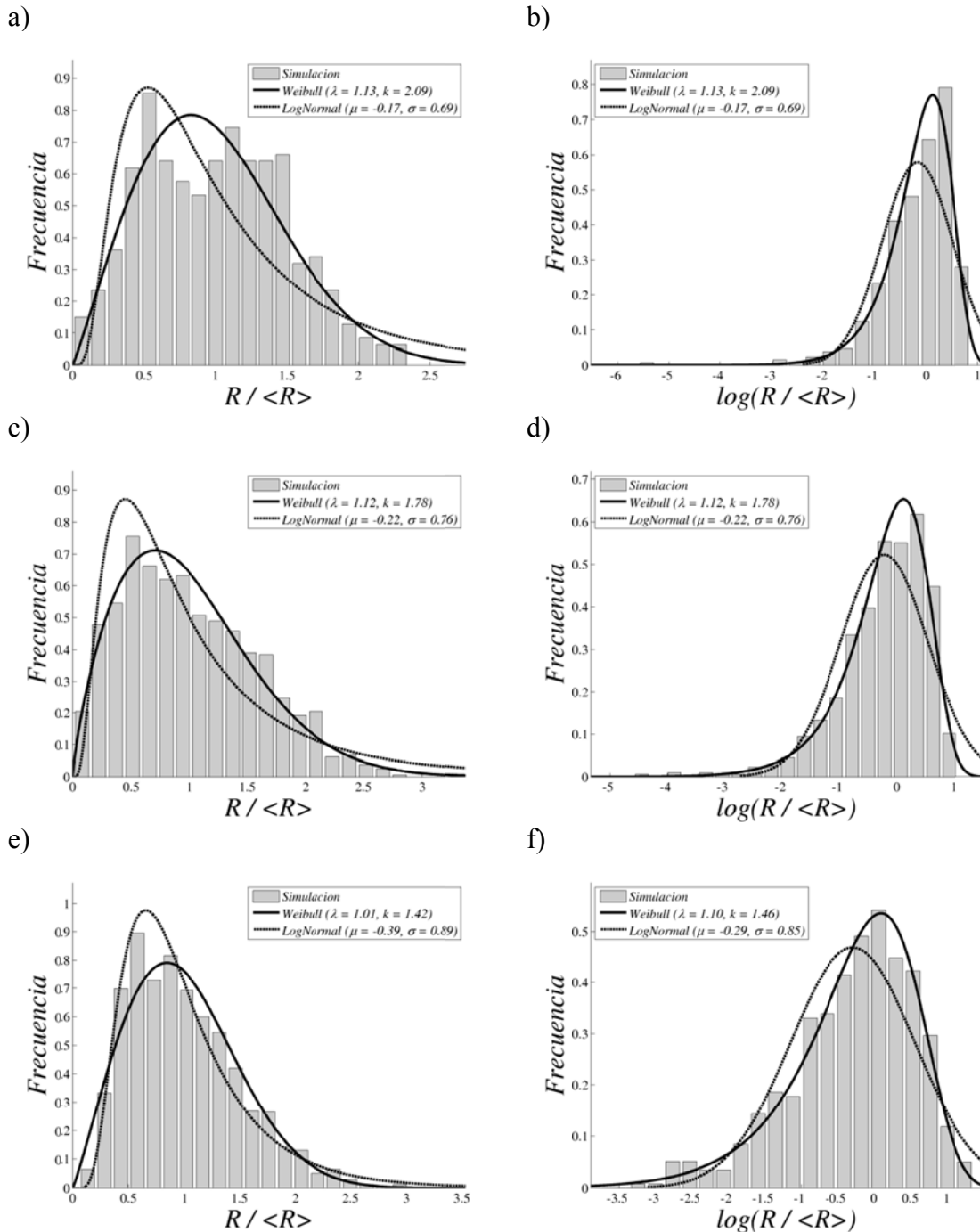
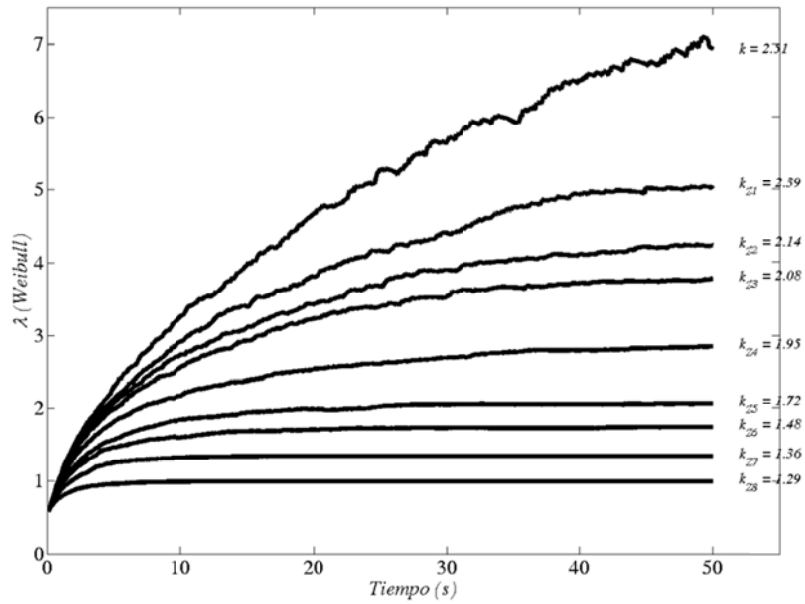


Figura 65: Distribuciones normalizada y logarítmico normalizada de tamaños de grano y comparación con la distribución Weibull, LogNormal, $f_{W,\log}(z)$ y Normal para los casos a) Z2 normalizada b) Z2 logarítmico normalizada c) Z4 normalizada d) Z4 logarítmico normalizada e) Z7 normalizada f) Z7 logarítmico normalizada

El resultado más importante de esta sección, es la dependencia que el parámetro k de la distribución Weibull tiene con la presión por presencia de partículas. Al igual que en las simulaciones de referencia, el parámetro k se mantiene constante en cada uno de las situaciones simuladas Z1-Z8 durante la simulación, pero muestra un valor diferente para cada caso. La Figura 66a muestra la evolución del parámetro λ con el tiempo para cada caso de Z1-Z8. En la parte de la derecha de la figura se muestra el valor de k constante asociado a cada simulación. Como se puede observar claramente, el valor de k decrece

desde $k = 2.51$ en el caso de referencia hasta $k = 1.29$ en el caso de máxima fuerza de pinzamiento. La Figura 66b muestra los mismos sistemas para el ajuste LogNormal, donde el parámetro σ , igual que en el caso de referencia, permanece constante en la simulación. La figura muestra la evolución de μ con el tiempo y en la parte de la derecha aparece el valor constante de σ . Equivalentemente, el parámetro σ crece con la presión de Zener.

a)



b)

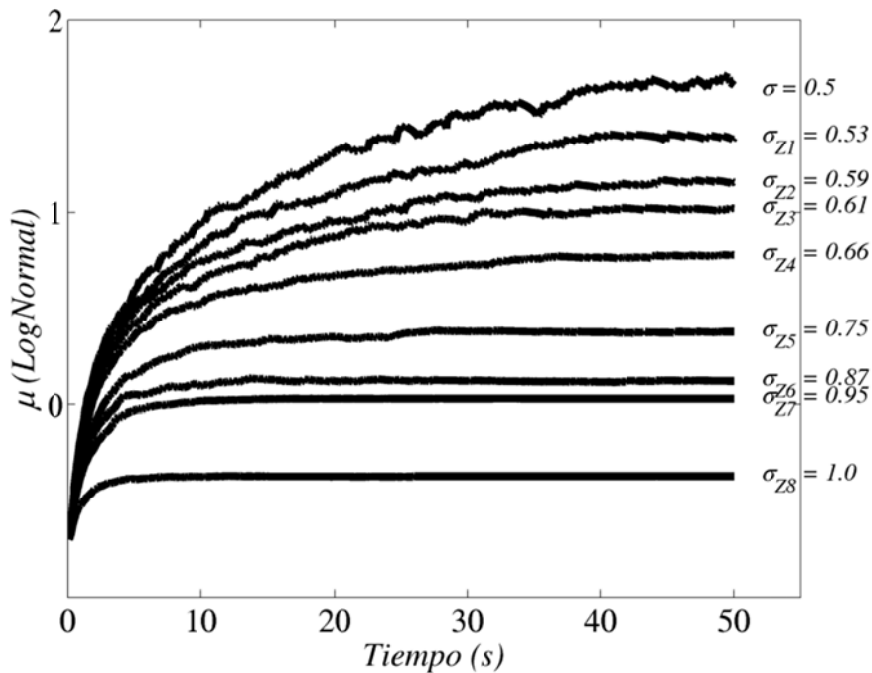


Figura 66: Evolución de los parámetros de las distribuciones Weibull y LogNormal en las simulaciones con pinzamiento de partículas

La Figura 67 muestra la dependencia de los parámetros k y σ con respecto a la fuerza de pinzamiento, donde se ha visto que un ajuste exponencial caracteriza ambos comportamientos. Para valores mayores que la máxima presión estudiada $N_s \cdot \sin(\phi) = 0.125 \mu\text{m}^{-1}$, la microestructura tiene una evolución mínima, y por lo tanto ambos parámetros muestran un valor límite.

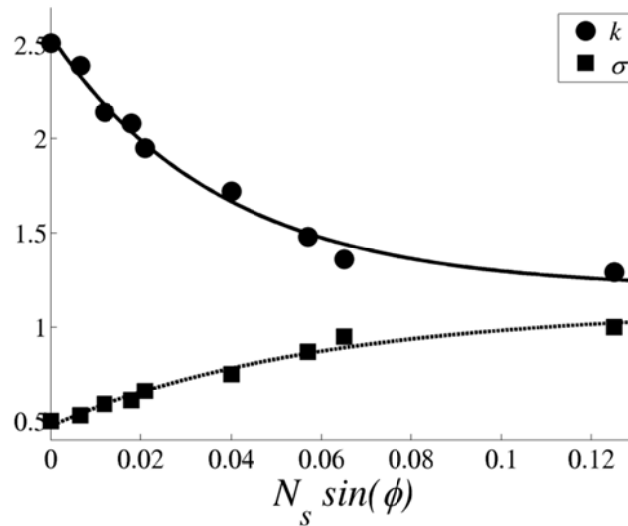


Figura 67: Relación de la fuerza de Zener (expresada en función del parámetro $N_s \sin(\phi)$) y los parámetros constantes k y σ de las distribuciones Weibull y LogNormal en simulaciones con pinzamiento de partículas

Por motivos meramente comparativos con el método comúnmente usado en la literatura, se expresan a continuación los resultados obtenidos en función del ajuste del n-exponente. Se ha realizado un ajuste tomando logaritmos [126] de la evolución de cada caso hasta su estancamiento. A su vez, la integración de la Ecuación (62) que da como resultado la función de la Ecuación (68) que predice el crecimiento de grano medio ha sido comparada con la obtenida por simulación con Vértex en las mismas condiciones de pinzamiento con resultados muy satisfactorios. Todos estos resultados se muestran en la Figura 68 donde el exponente n calculado se muestra en la parte derecha para cada caso.

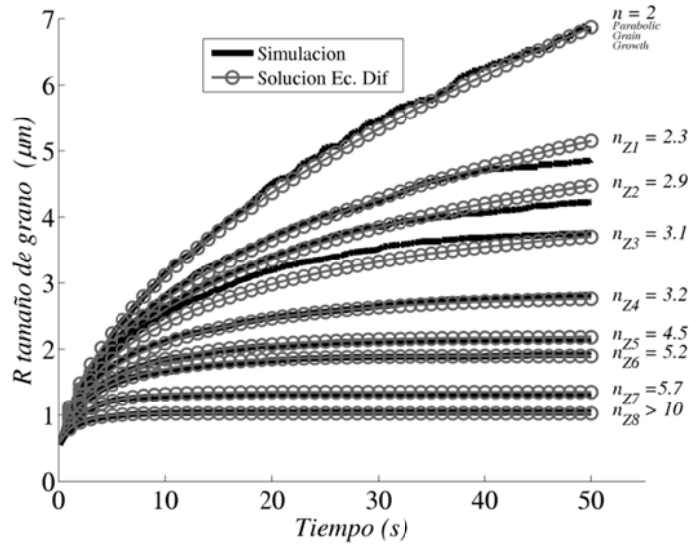


Figura 68: Evolución del tamaño medio de grano en las simulaciones con pinzamiento de partícula, solución analítica y n-exponente derivado

Esta figura demuestra que la función de la Ecuación (68) resulta adecuada para describir el crecimiento de grano medio en función de la presión de Zener. Aprovechando la rápida resolución de esta Ecuación en comparación con la costosa solución del método Vértex, se puede derivar el n-exponente para cada situación y obtener la relación directa entre la presión y el exponente. Esta relación se expresa en función de los parámetros N_s y ϕ del formalismo de Weygand en forma de superficie de contorno en la Figura 69:

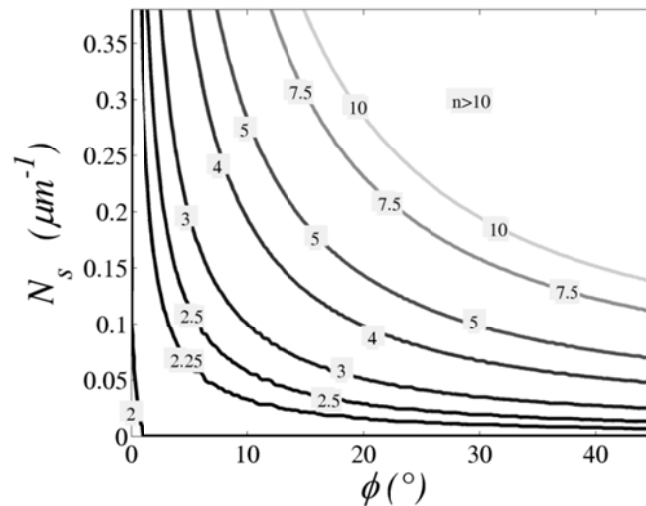
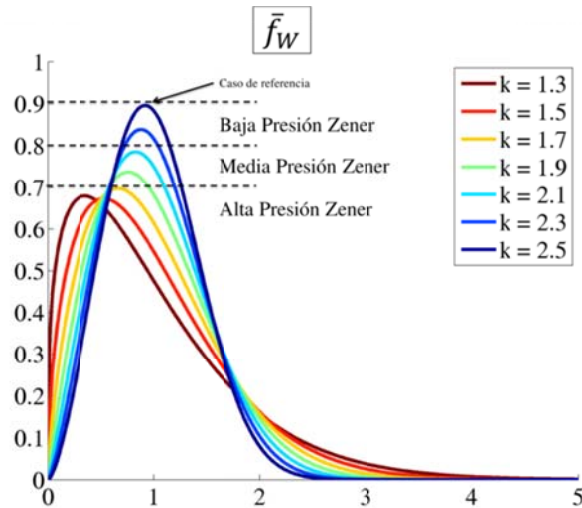


Figura 69: Superficie de contorno de la relación de la presión de Zener, expresado en función de los parámetros N_s y ϕ del formalismo de Weygand y el n-exponente derivado

De igual manera que para el caso de referencia, finalmente se pueden usar las funciones invariantes \bar{f}_W y $\bar{f}_{W,log}$ dependientes de k , para relacionar los resultados obtenidos (simulación o experimento) con la magnitud de la fuerza de pinzamiento en cada caso. La forma que cada distribución adquiere para cada valor de k y la relación que hay en la Figura 67, permiten definir una relación cualitativa entre los histogramas obtenidos para R/\bar{R} y $\log(R/\bar{R})$ con las fuerzas de pinzamiento que están actuando. Así pues, en la literatura se pueden encontrar trabajos que reportan histogramas de tamaños medio de

grano normalizado con valor máximo de R/\bar{R} de 0.785 [123] con un valor de 0.02 de fracción de área de partículas, lo que equivale a un valor de $k = 2.1$. A su vez, en [114] los valores máximos con presencia de partículas de R/\bar{R} van de 0.8-0.9, lo que supone valores de $k = 2.2-2.5$. Como herramienta comparativa, la Figura 70 muestra la variación con el parámetro k de las funciones distribución \bar{f}_W relativa a R/\bar{R} y $\bar{f}_{W,\log}$ relativa a $\log(R/\bar{R})$. El estudio realizado en este trabajo permite relacionar directamente un histograma obtenido experimentalmente con la fuerza de pinzamiento, y valorar así su magnitud. Es decir, una aportación importante del trabajo presentado en esta Tesis es poder determinar, a partir de la distribución de tamaños de grano medidos experimentalmente, el grado de pinzamiento de Zener a partir, únicamente, del parámetro k de la función de distribución de Weibull que corresponde a los datos experimentales.

a)



b)

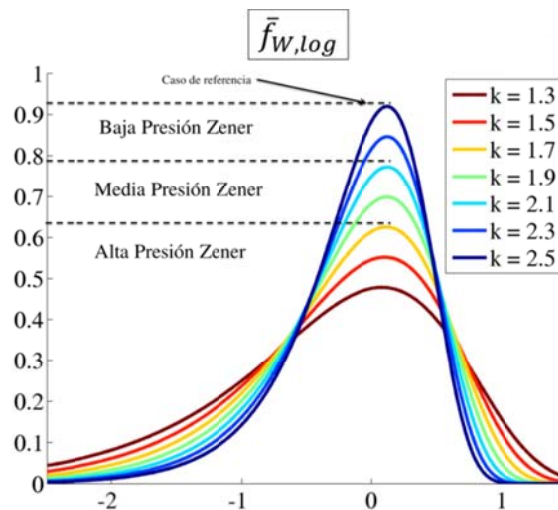


Figura 70: Relación de las funciones de distribución \bar{f}_W relativa a R/\bar{R} y $\bar{f}_{W,\log}$ relativa a $\log(R/\bar{R})$ con la presión de Zener en relación al parámetro k

3.4 PRESIÓN POR ARRASTRE DE SOLUTO

Es común que las fronteras de grano avancen mucho más despacio en aleaciones o incluso en sistemas binarios que en materiales puros. Se sabe que esto es debido a la presencia de átomos de soluto en la frontera de grano [20,90,127] ya que el arrastre de dicho soluto ejerce una presión inversa al movimiento. Si la energía de un átomo de soluto en la frontera es menor que la energía del mismo átomo en la matriz, el átomo tiende a segregarse en la frontera. Al moverse la frontera debido a la presión de curvatura, el átomo tiende a seguir a la frontera en su movimiento, pues su energía es menor allí. La difusión de este átomo es más lenta que el movimiento de la frontera, y por lo tanto, el átomo ejerce una fuerza en la frontera opuesta a su movimiento. El resultado puede ser tan drástico que variaciones menores al 0.01% de soluto en aleaciones de altísima pureza de Al pueden modificar la velocidad en varios ordenes de magnitud [11,12,22].

3.4.1 RESOLUCIÓN NUMÉRICA DE LA PRESIÓN POR ARRASTRE DE SOLUTO

De la misma manera que para el caso de la presión por pinzamiento de partículas, se ha planteado la ecuación con presencia de soluto en la frontera. Esto se ha realizado haciendo uso de la muy conocida teoría de Chan del arrastre de soluto [90]. En ella, se predice una fuerza de arrastre en la forma:

$$P_{drag} = -N_v \int_{-\infty}^{\infty} (C - C_0) \frac{dE(x)}{dx} dx \quad (71)$$

Donde $N_v = 2/a^3$ es el número de átomos por unidad de volumen, y $E(x)$ es el potencial de interacción energética entre un soluto y la frontera, que es función de la distancia normal a la misma. El perfil de concentración $C(x)$ con respecto a la distancia al centro de la frontera x es:

$$C(x, v) = C_0 v \exp\left(-\frac{E(x)}{kT} - v \int_{x_0}^x \frac{d\mu}{D(\mu)}\right) \cdot \int_{-\infty}^x \exp\left(\frac{E(\xi)}{kT} + v \int_{x_0}^{\xi} \frac{d\mu}{D(\mu)}\right) \frac{d\xi}{D(\xi)} \quad (72)$$

Siendo C_0 la concentración en la matriz, k la constante de Boltzmann, T la temperatura, $D(x)$ el coeficiente de difusión, también con respecto x , y v la velocidad de la frontera. La teoría del arrastre de soluto separa muy claramente los casos de baja velocidad de migración y alta velocidad de migración. La fuerza total en el caso de alta velocidad queda:

$$P_{drag} = \frac{C_0 N_v}{k T v} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{dE(x)}{dx}\right) D(x) dx \quad (73)$$

Mientras que para bajas velocidades de migración:

$$P_{drag} = 4 N_v C_0 v k T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sinh^2 \left(\frac{E(x)}{2kT} \right)}{D(x)} dx \quad (74)$$

Ambos comportamientos quedan plasmados en una ecuación que combina ambos regímenes.

$$P_{drag} = \frac{C_0 \alpha v}{1 + \beta^2 v^2} \quad (75)$$

Donde las expresiones de ambos parámetros α y β quedan definidas como:

$$\begin{cases} \alpha = \frac{N_v (kT)^2}{E_0 D} \left(\sinh \left(\frac{E_0}{kT} \right) - \frac{E_0}{kT} \right) \\ \beta^2 = \frac{\alpha k T \delta}{2 N_v E_0^2 D} \end{cases} \quad (76)$$

Esta expresión predice la máxima presión en la velocidad $v = 1/\beta$ con un punto de inflexión en la velocidad $v = \beta^{-3/2}$, por lo que β representa el parámetro de forma. La presión esta escalada por α y por lo tanto domina su magnitud. Un ejemplo del comportamiento de esta función queda descrito en la Figura 71.

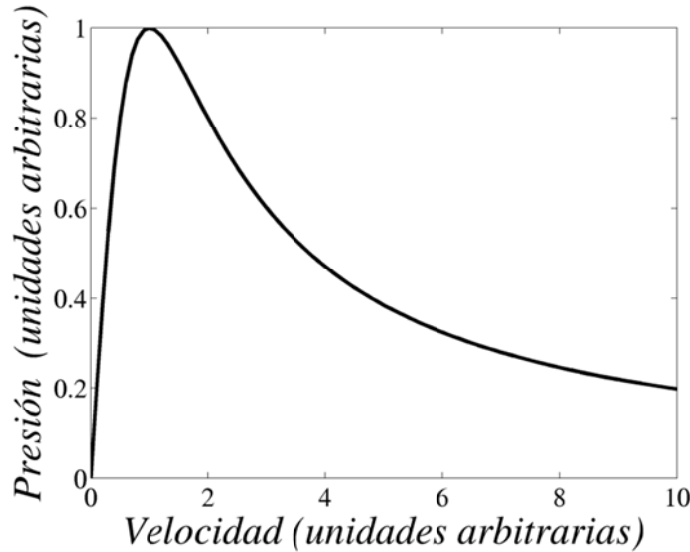


Figura 71: Comportamiento de la presión de arrastre de soluto.

Finalmente, la implementación de estos parámetros en la expresión de la velocidad de frontera de grano queda:

$$v = M \left(\frac{\gamma}{c R} + \frac{C_0 \alpha v}{1 + \beta^2 v^2} \right) \quad (77)$$

O si existen partículas en la microestructura

$$v = M \left(\frac{\gamma}{c R} - P_z + \frac{C_0 \alpha v}{1 + \beta^2 v^2} \right) \quad (78)$$

Esto produce una ecuación diferencial implícita donde $v = R'$ aparece a ambos lados de la ecuación, involucrada en la expresión que contiene α y β .

$$\begin{cases} R'(t) = M \left(\frac{\gamma}{c R(t)} - P_z + \frac{C_0 \alpha R'(t)}{1 + \beta^2 R'(t)^2} \right) \\ R(0) = R_0 \end{cases} \quad (79)$$

Para poder resolver esta ecuación diferencial, hay que expresar la Ecuación (79) de manera explícita. Por tanto, hay que resolver la Ecuación (77) de la forma $v = v(M, \gamma, R, P_z, C_0, \alpha, \beta)$. Su resolución es sencilla ya que es fácilmente convertible en un polinomio de orden 3. Sin embargo, esto presenta un gran problema, pues un polinomio de orden 3 tiene 3 soluciones. Denotando $P_d = \gamma/R - P_z$, las tres soluciones quedan:

$$\begin{cases} v_1 = \frac{1}{6} \left(-\frac{\mathcal{L}}{\mathcal{H}} + 2 M P_d - \frac{\sqrt[3]{4} \mathcal{H}}{\beta^2} \right) \\ v_2 = \frac{1}{12} \left(\frac{\mathcal{L} (1 + i\sqrt{3})}{\mathcal{H}} + 4 M P_d + \frac{\sqrt[3]{4} \mathcal{H} (1 - i\sqrt{3})}{\beta^2} \right) \\ v_3 = \frac{1}{12} \left(\frac{\mathcal{L} (1 - i\sqrt{3})}{\mathcal{H}} + 4 M P_d + \frac{\sqrt[3]{4} \mathcal{H} (1 + i\sqrt{3})}{\beta^2} \right) \end{cases} \quad (80)$$

Donde las funciones \mathcal{G} , \mathcal{H} y \mathcal{L} son:

$$\begin{cases} \mathcal{G} = \left[-4\beta^6 (-3 + 3C_0 M \alpha + M^2 P_d^2 \beta^2)^3 + M^2 P_d^2 \beta^8 (18 + 9C_0 M \alpha + 2M^2 P_d^2 \beta^2)^2 \right]^{1/2} \\ \mathcal{H} = [\mathcal{G} - 18M P_d \beta^4 - 9C_0 M^2 P_d \alpha \beta^4 - 2M^3 P_d^3 \beta^6]^{1/3} \\ \mathcal{L} = [-3 + 3C_0 M \alpha + M^2 P_d^2 \beta^2] \sqrt[3]{16} \end{cases} \quad (81)$$

Así pues, la solución de la Ecuación diferencial (79) puede tener, en principio, una solución real y dos complejas complementarias o tres soluciones reales y positivas. Esto presenta un gran problema de resolubilidad, pues la velocidad real solo tomará un único valor. Esta singularidad se debe a la unificación de la teoría de Cahn para bajas y altas velocidades de migración en una sola ecuación, y es inherente a ella. Para poder elegir un criterio de solución se ha estudiado el plano fase $\{R, R'\}$ de la ecuación diferencial (79). Este tipo de estudio plasma el comportamiento que tiene la solución y la relación que guarda la velocidad R' y el radio R , que queda plasmado en la Figura 72. En esta figura se muestra en el eje horizontal el radio R y en el vertical su variación R' . El caso en el que tanto la fuerza de pinzamiento como la de arrastre de soluto son nulas se muestran con línea negra continua a modo de referencia, y cuya integración daría el conocido crecimiento parabólico. La figura muestra otras seis curvas, donde el mismo color representa la misma relación de los parámetros de arrastre de soluto, siendo la línea continua el sistema sin fuerzas de pinzamiento y la línea discontinua el sistema con fuerzas de pinzamiento, tal como describe Ecuación (79). Como se puede observar, existen casos en los que la curva dibujada muestra tres velocidades reales y positivas, para una curvatura R dada. Estas se han denotado como (R'_1, R'_2, R'_3) . Dada la forma de la curva en este caso, es fácil saber qué condición se debe cumplir para tener estas tres

soluciones reales. Solo hay que considerar el polinomio $R(M, \gamma, R', P_z, C_0, \alpha, \beta)$ y buscar los casos en los que dicho polinomio tenga un máximo y un mínimo locales, lo que equivale a buscar los dos ceros de su derivada con respecto a R' .

$$R = M\gamma \left(R' + MP_z - M \frac{C_0 \alpha R'}{1 + \beta^2 R'^2} \right)^{-1} \quad (82)$$

Su derivada con respecto a la variable R' queda:

$$\frac{dR}{dR'} = - \frac{M\gamma (C_0 M \alpha (-1 + R'^2 \beta^2) + (1 + R'^2 \beta^2)^2)}{(R' + R'^3 \beta^2 + M (P_z - C_0 R' \alpha + P_z R'^2 \beta^2))} \quad (83)$$

Al igualar a cero esta expresión, los puntos R' donde existan ceros reales mostrarán la condición para que haya tres soluciones. Después de sencillas operaciones algebraicas, la condición se describe como:

$$\frac{dR}{dR'} = 0 \Leftrightarrow -(2 + C_0 M \alpha + \sqrt{C_0 M \alpha} \sqrt{8 + C_0 M \alpha}) > 0 \quad (84)$$

Conviene recordar aquí que $\alpha < 0$. La expresión (84) solo es positiva cuando

$$C_0 M \alpha < -8 \Leftrightarrow |\alpha| > \frac{8}{C_0 M} \quad (85)$$

Merece la pena resaltar que la condición es independiente de la presencia de partículas y por tanto, del valor de P_z . Así pues, el comportamiento del sistema para valores $\alpha C_0 M > 8$, $\alpha C_0 M = 8$ (el caso límite) y $\alpha C_0 M < 8$ se presentan en la Figura 72 donde el parámetro α se toma en valor absoluto. Cada caso se dibuja en línea sólida y asociado, los mismos parámetros en presencia de fuerzas de pinzamiento.

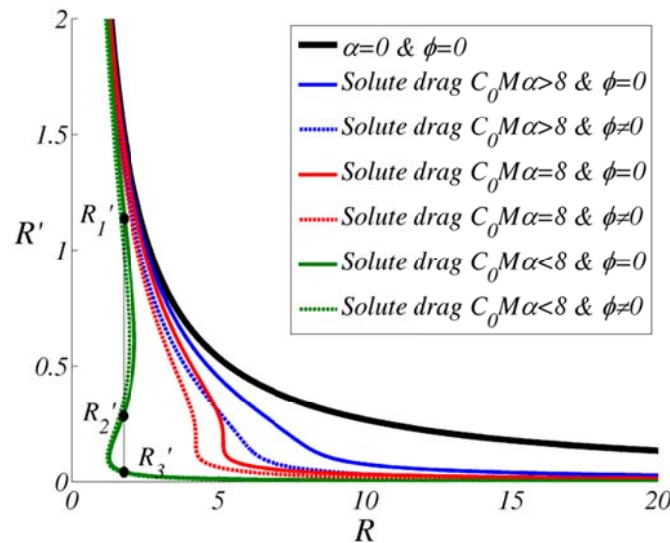


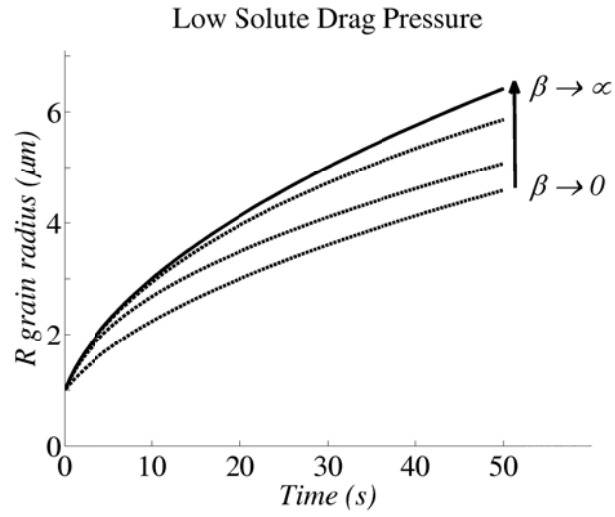
Figura 72: Plano fase $\{R, R'\}$ de la Ecuación (79).

Ahora, es posible elegir un criterio cuando tres soluciones reales y positivas están presentes. Por continuación con el caso límite, se ha elegido $R' = \max(R'_1, R'_2, R'_3)$ y por lo tanto, se usará este criterio cuando se resuelva la Ecuación diferencial (79).

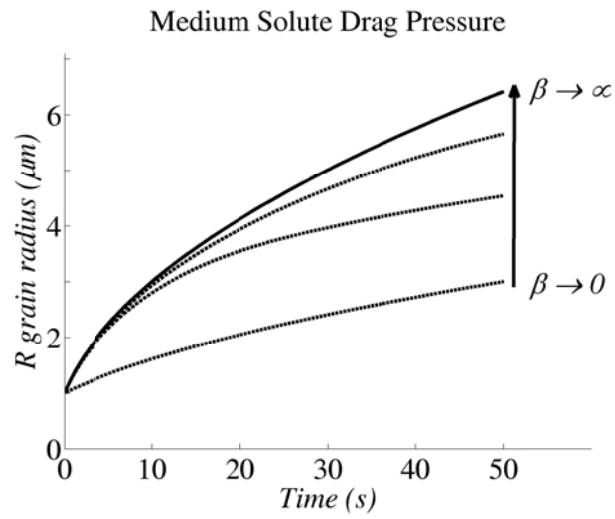
No se ha encontrado solución analítica a la Ecuación diferencial (79), por lo que se ha procedido a la integración numérica con un integrador Runge-Kutta (RK) de paso variable (RK57). Dado que el espacio fase no muestra divergencias, un RK convencional garantiza la solución a la ecuación. En la Figura 73 se muestran algunos ejemplos del comportamiento del sistema en presencia de presión por arrastre de soluto.

Como se puede observar, dado un valor de α , el valor de β mueve la solución de la variación de R con el tiempo entre una solución mínima $\beta = 0$ que actúa de cota inferior, y máxima $\beta = \infty$, que es el caso de crecimiento parabólico. Todas las curvas con valores de β entre $(0, \infty)$ están contenidas entre ambas cotas. Para el caso donde el valor de α es mayor, se pueden observar una forma de la curva con un cambio muy drástico en su variación. Esto es consecuencia de la singularidad de la ecuación conjunta de Cahn y del posterior criterio de selección de soluciones. Se da allí el paso brusco de un régimen de velocidad rápido a otro lento.

a)



b)



d)

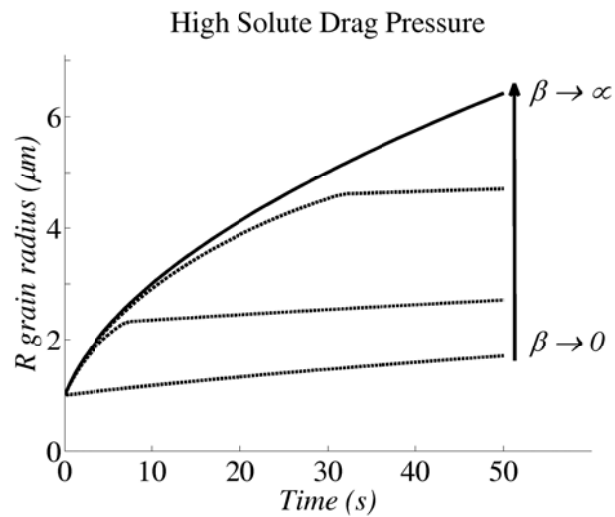


Figura 73: Soluciones de la Ecuación (79) con el criterio de elección definido $R' = \max(R'_1, R'_2, R'_3)$ con a) α bajo y variación de β , a) α medio y variación de β a) α alto y variación de β

3.4.2 RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES CON ARRASTRE DE SOLUTO

La inclusión del efecto de arrastre de soluto en una simulación Vértex ha sido desarrollada por primera vez para este trabajo. Su implementación es consecuencia directa del estudio analítico propuesto en la sección anterior. La resolución algebraica de la Ecuación (77) es la clave para modificar el método Vértex, cuyos pasos se detallan a continuación.

Para ello se necesitan realizar dos suposiciones. Primero, que la segregación en una frontera es constante y se presenta de manera homogénea a lo largo de toda su extensión. Si esto no fuera así, habría zonas de una misma frontera con mayor segregación que en otras, lo que contradiría el hecho de que exista una concentración de equilibrio. La segunda suposición, es que la dirección hacia donde evoluciona la frontera no se ve afectada por la presencia de segregación, siendo solo la magnitud de la velocidad la que sufre un cambio. Esto es coherente con la teoría propuesta por Cahn, pues supone una fuerza de arrastre de soluto perpendicular a la frontera, por lo que no hay pérdida de generalidad.

Partimos del hecho de que el método Vértex calcula la velocidad y dirección a la que la frontera se debería mover únicamente bajo la presión por curvatura. Denotamos pues \vec{v}_i la velocidad del nodo i . Tomado ésta como referencia y su magnitud v_i , la presión en el nodo i por la curvatura es $P_i^0 = v_i/M_i$ donde M_i denota su movilidad. Aplicando esta presión en la Ecuación (77) solo hay que resolver el sistema:

$$v_i^s = M_i \left(P_i^0 - \frac{C_0 \alpha v_i^s}{1 + (\beta v_i^s)^2} \right) \quad (86)$$

Tal como se propone en la solución planteada en (80) y el criterio de selección de soluciones múltiples descrito anteriormente. Por lo tanto, la solución de la velocidad que se debe aplicar al modelo Vértex con arrastre de soluto para cada nodo es:

$$\vec{v}_i^s = v_i^s \langle \vec{v}_i \rangle \quad (87)$$

Donde $\langle \vec{v}_i \rangle$ denota el vector unitario de \vec{v}_i , es decir, su dirección.

Las simulaciones realizadas con esta técnica tienen condiciones similares a las descritas para el caso de referencia con varios valores de ambos parámetros. La relación de casos se muestra en la Tabla 15 clasificándose en función del parámetro α en bajo, medio y alto. Cada una, con valores de β que cubren todo el espectro representativo. La nomenclatura de cada caso aparece en la primera columna.

Tabla 15: Relación de parámetros en la simulación Vértex con arrastre de soluto.

Caso	α ($J s/\mu m^4$)	β ($s/\mu m$)
S1	Bajo 2.5×10^{-12}	Bajo 0.1
S2		Medio 10
S3		Alto 25
S4	Medio 10×10^{-12}	Bajo 0.1
S5		Medio 30
S6		Alto 50
S7	Alto 50×10^{-12}	Bajo 0.1
S8		Medio 50
S9		Alto 100

La Figura 74 muestra una selección representativa de los casos expuestos en la Tabla 15 y su evolución microestructural. Los casos seleccionados son los S3, S5 y S7 en los tiempos $t = 0, 1, 20$ s. La primera observación es, efectivamente, que el crecimiento de grano es mucho más lento al incrementar el valor de α . Pero, en comparación con el crecimiento normal de grano (caso de referencia Figura 55) no ofrece diferencias significativas. Es decir, la morfología de los granos no cambia sustancialmente por la presencia de soluto, sino solamente la velocidad a la que avanza. Este hecho se estudiara con los histogramas y la evolución de los parámetros de las distribuciones estadísticas, tal como se ha realizado en las secciones anteriores.

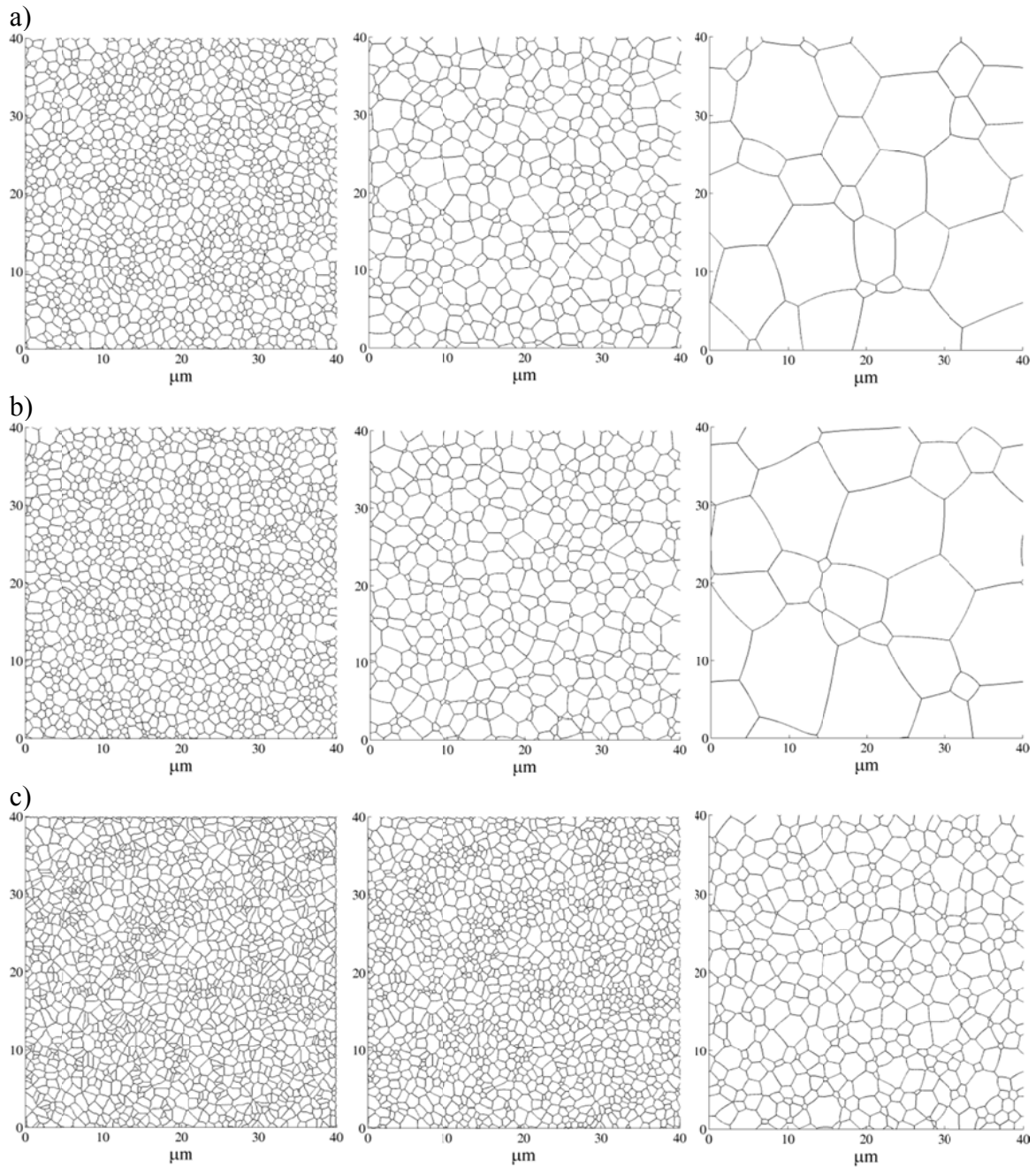


Figura 74: Ejemplos de la evolución del método Vértex con segregación en las fronteras para los casos a) S3 ($t=0,1,20$ s) b) S5 ($t=0,1,20$ s) c) S7 ($t = 0,1,20$ s)

La secuencia de la Figura 75 muestra los histogramas de los casos S3, S5 y S7 para los tiempos $t = 0, 1, 20$ s. Como se puede observar, la secuencia de histogramas sigue mostrando preferencia por la gráfica descrita por la función de distribución de Weibull aunque, como siempre, de manera cualitativa la función LogNormal describe el comportamiento general.

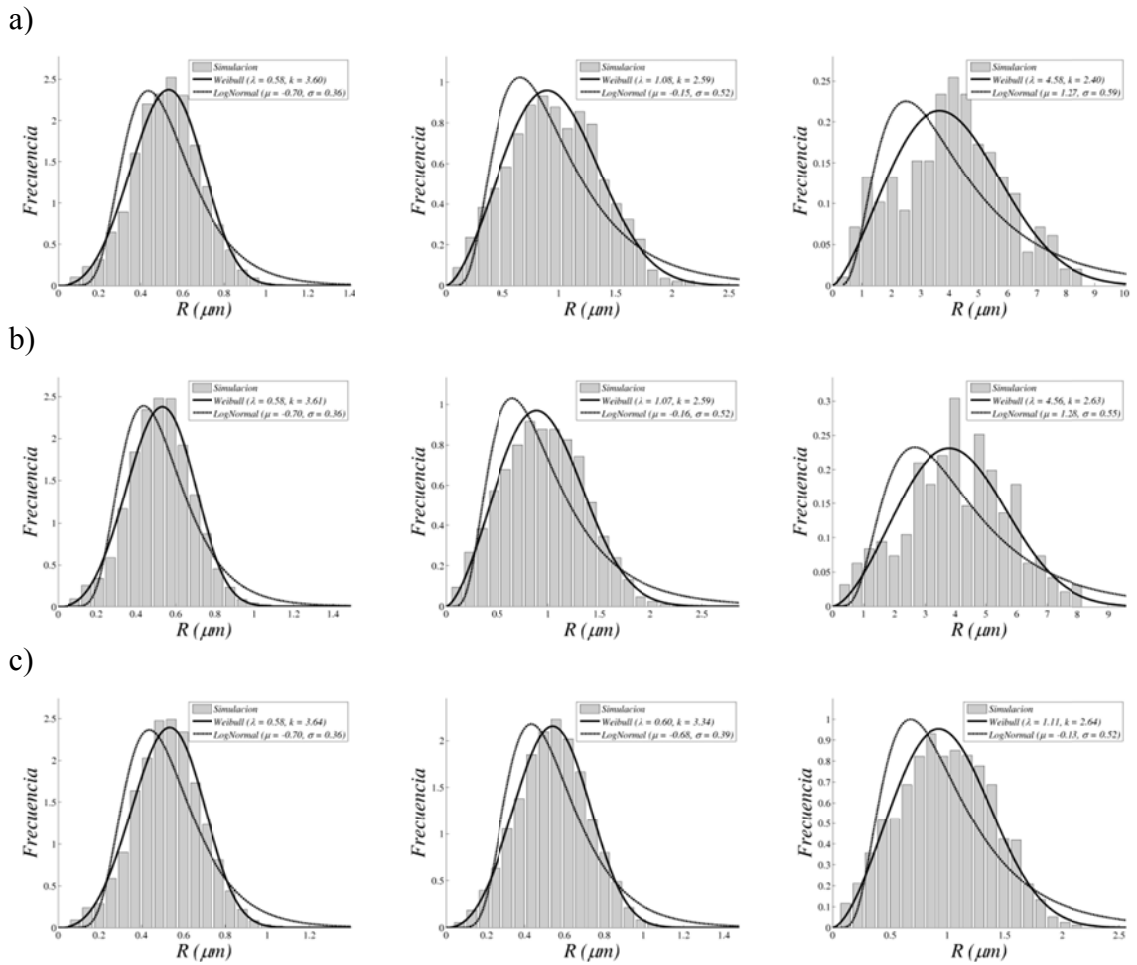


Figura 75: Evolución de la distribución de tamaños de grano y comparación con la distribución Weibull y LogNormal para los casos a) S3 ($t=0, 1, 20$ s) b) S5 ($t=0, 1, 20$ s) c) S7 ($t=0, 1, 20$ s)

Como se ha hecho anteriormente, el estudio comparativo a través del test de hipótesis de Kolmogorov-Smirnov se ha llevado a cabo también para este caso. Los resultados se muestran en la Tabla 16. Queda plasmado en esta tabla la diferencia numérica que hay entre ambas distribuciones Weibull y LogNormal.

Tabla 16: Valores estadísticos del test de Kolmogorov-Smirnov para la distribución de tamaños de grano con arrastre de soluto.

		<i>S1</i>		<i>S2</i>		<i>S3</i>	
Tiempo (s)		<i>Weibull</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>LogNormal</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>Weibull</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>LogNormal</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>Weibull</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>LogNormal</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)
0		(1, 6e-3)	(1, 2e-50)	(1, 1e-3)	(1, 5e-44)	(1, 2e-4)	(1, 8e-39)
5		(1, 1e-3)	(1, 6e-15)	(1, 6e-4)	(1, 1e-16)	(0, 4e-1)	(1, 1e-21)
10		(0, 4e-1)	(1, 2e-5)	(0, 3e-1)	(1, 2e-6)	(0, 3e-1)	(1, 2e-11)
25		(0, 8e-1)	(1, 5e-4)	(0, 5e-1)	(1, 1e-2)	(0, 3e-1)	(1, 5e-5)
50		(0, 2e-1)	(0, 8e-1)	(0, 5e-1)	(0, 2e-1)	(0, 6e-1)	(0, 4e-1)
		<i>S4</i>		<i>S5</i>		<i>S6</i>	
Tiempo (s)		<i>Weibull</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>LogNormal</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>Weibull</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>LogNormal</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>Weibull</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>LogNormal</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)
0		(1, 2e-3)	(1, 5e-40)	(1, 1e-3)	(1, 3e-43)	(1, 4e-5)	(1, 8e-47)
5		(1, 1e-2)	(1, 2e-16)	(1, 4e-2)	(1, 4e-17)	(0, 2e-1)	(1, 5e-38)
10		(1, 3e-2)	(1, 5e-4)	(0, 7e-1)	(1, 1e-4)	(1, 1e-2)	(1, 1e-17)
25		(0, 4e-1)	(0, 6e-1)	(0, 9e-1)	(0, 3e-1)	(0, 6e-1)	(1, 2e-6)
50		(0, 4e-1)	(0, 8e-2)	(0, 6e-1)	(0, 1e-1)	(0, 8e-1)	(1, 5e-2)
		<i>S7</i>		<i>S8</i>		<i>S9</i>	
Tiempo (s)		<i>Weibull</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>LogNormal</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>Weibull</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>LogNormal</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>Weibull</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)	<i>LogNormal</i> (<i>H</i> , <i>p</i>)
0		(1, 3e-3)	(1, 1e-49)	(1, 1e-3)	(1, 2e-39)	(1, 2e-4)	(1, 1e-38)
5		(0, 9e-2)	(1, 3e-13)	(1, 2e-2)	(1, 1e-13)	(0, 5e-1)	(1, 5e-40)
10		(1, 2e-2)	(1, 6e-9)	(0, 3e-1)	(1, 1e-3)	(1, 3e-2)	(1, 2e-28)
25		(0, 8e-1)	(1, 2e-2)	(0, 2e-1)	(1, 2e-3)	(1, 4e-3)	(1, 3e-10)
50		(0, 9e-1)	(0, 1e-1)	(0, 5e-1)	(1, 3e-2)	(0, 2e-1)	(1, 3e-6)

Las distribuciones normalizadas y logarítmico-normalizada también se han comprobado que permanecen invariantes con el tiempo. Dichas distribuciones se pueden observar en la Figura 76 para los casos S3, S5 y S7, donde las funciones de distribución Weibull y LogNormal con sus parámetros ajustados se muestran para la distribución normalizada, y las funciones de distribución $\bar{f}_{W,log}(z)$ y Normal. Los resultados son muy similares a los obtenidos en el caso de referencia, por lo que se puede concluir que la influencia que la fuerza de arrastre de soluto ejerce sobre la microestructura es principalmente la ralentización de su evolución.

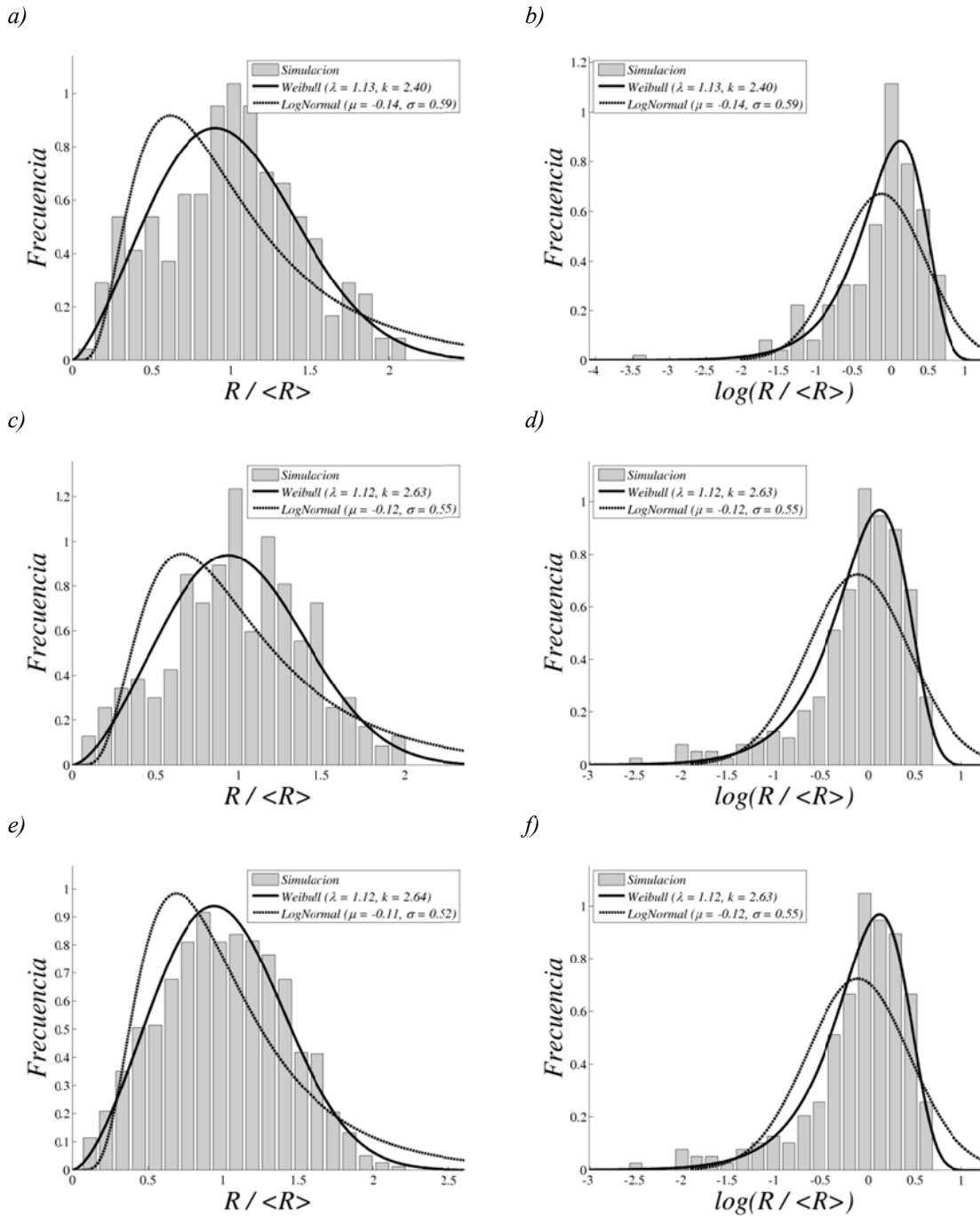


Figura 76: Distribuciones normalizada y logarítmico normalizada de tamaños de grano y comparación con la distribución Weibull, LogNormal, $\tilde{f}_{W, \log}(z)$ y Normal para los casos a) S3 normalizada b) S3 logarítmico normalizada c) S5 normalizada d) S5 logarítmico normalizada e) S7 normalizada f) S7 logarítmico normalizada.

Al igual que en los casos anteriormente estudiados, un análisis importante lo constituye la evolución que los parámetros de las distribuciones de tamaño de grano tienen con el tiempo, y el valor que toman los parámetros constantes k de la distribución Weibull y σ de la distribución LogNormal. En las siguientes figuras se muestran la evolución de dichos parámetros. Para ganar en claridad, las figuras se han separado en los grupos (S1, S2, S3) correspondiente al valor α bajo, (S4, S5, S6) correspondiente al valor α medio y

(S7, S8, S9) correspondiente al valor α alto. Así pues, para los casos (S1,S2,S3), la Figura 77a muestra la evolución del parámetro λ de la distribución Weibull con el valor constante asociado de k , y la Figura 77b las mismas simulaciones con la evolución del parámetro μ de la distribución LogNormal con el valor constante asociado de σ . Para los casos (S4, S5, S6), la Figura 78a muestra la evolución del parámetro λ de la distribución Weibull con el valor constante asociado de k , y la Figura 77b las mismas simulaciones con la evolución del parámetro μ de la distribución LogNormal con el valor constante asociado de σ . Finalmente, Para los casos (S7, S8, S9), la Figura 79a muestra la evolución del parámetro λ de la distribución Weibull con el valor constante asociado de k , y la Figura 77b las mismas simulaciones con la evolución del parámetro μ de la distribución LogNormal con el valor constante asociado de σ . Como se puede observar, la presencia de segregación en las fronteras cambia los valores de λ y μ pues están relacionados con el crecimiento de grano, y deja invariantes los parámetros de forma k y σ con un valor significativamente similar al del caso de referencia. Se puede concluir que la distribución de tamaños de grano permanece invariante con la presencia de soluto en las fronteras, y solamente su crecimiento medio se ve afectado.

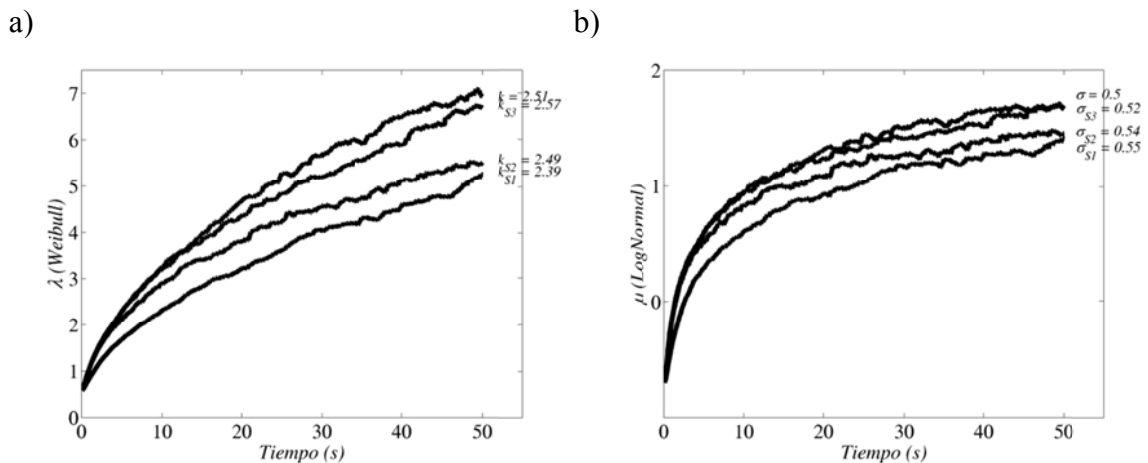


Figura 77: Evolución de los parámetros de las distribuciones Weibull y LogNormal en las simulaciones con segregación en la fronteras de grano para los casos S1, S2 y S3 (α bajo)

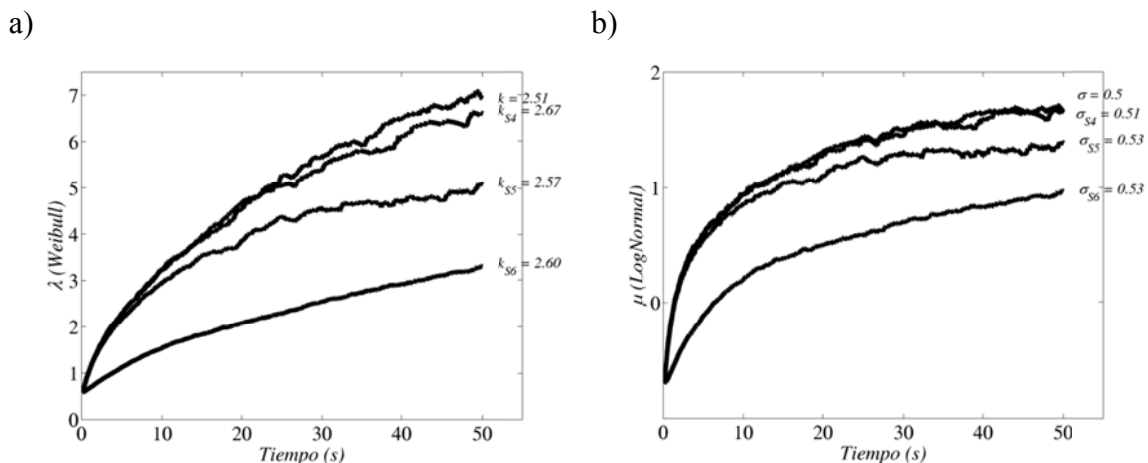
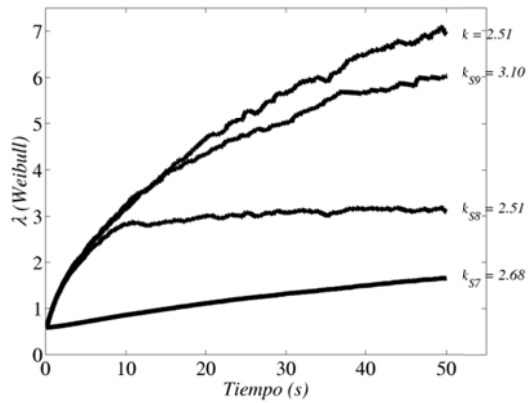


Figura 78: Evolución de los parámetros de las distribuciones Weibull y LogNormal en las simulaciones con segregación en la fronteras de grano para los casos S4, S5 y S6 (α medio)

a)



b)

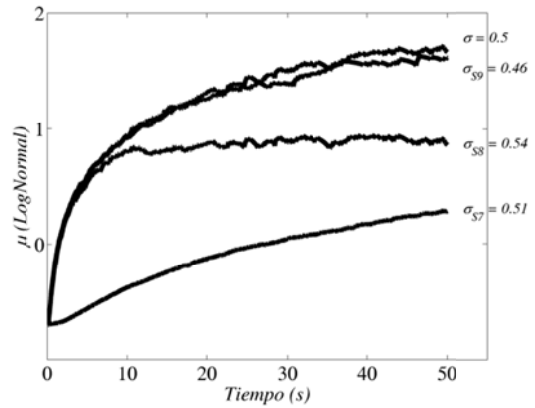
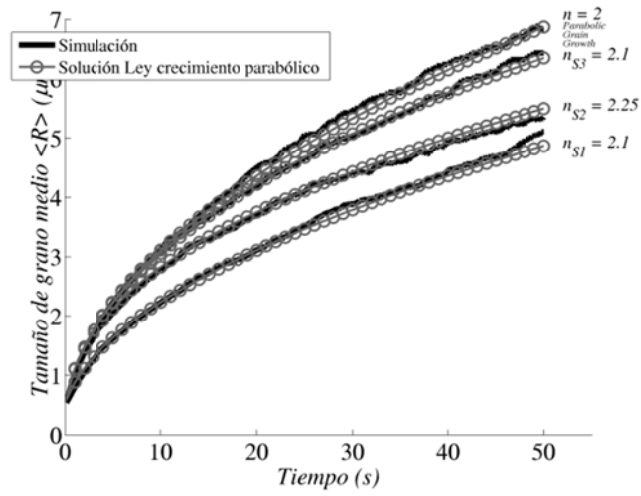


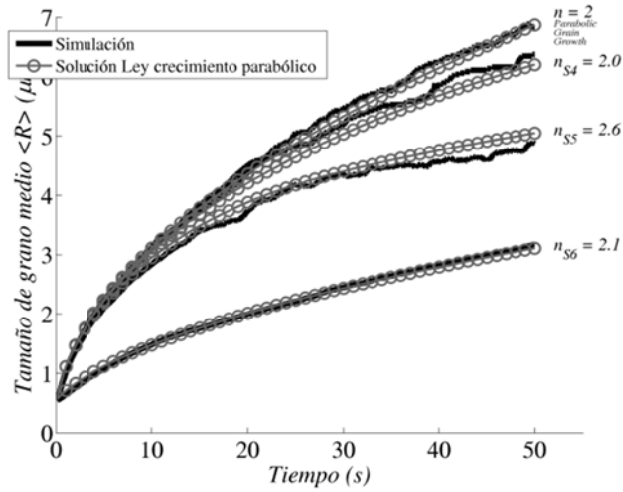
Figura 79: Evolución de los parámetros de las distribuciones Weibull y LogNormal en las simulaciones con segregación en la fronteras de grano para los casos S7, S8 y S9 (α alto)

Finalmente, la evolución del tamaño medio de grano se ha estudiado comparándola con la solución numérica de la Ecuación diferencial (79) con $P_z = 0$. La teoría del arrastre de soluto fue enunciada para el caso unidimensional, mientras que la aplicación de la Ecuación (79) corresponde al caso bidimensional. Para poder asegurar que la solución numérica propuesta es correcta, se ha de comparar con la solución obtenida a través de la simulaciones, que aplica en cada nodo la solución unidimensional y produce un resultado bidimensional al representar una microestructura en dos dimensiones. Como se puede observar en la Figura 80, los resultados son satisfactorios y por lo tanto se puede usar la solución de la diferencial (79) para estudiar toda la variedad de casos en los que α y β puede variar.

a)



b)



c)

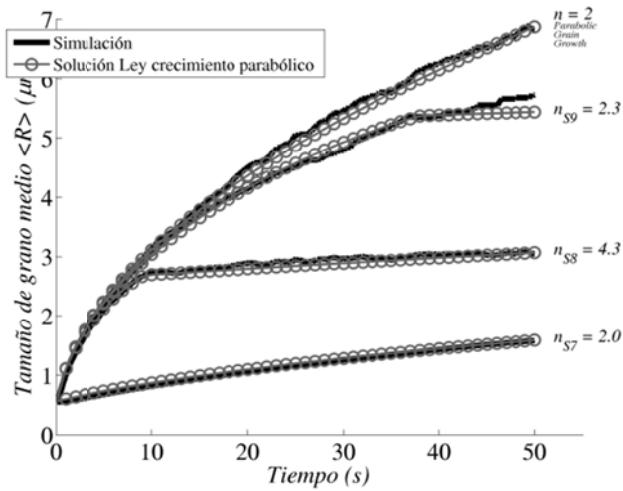


Figura 80: Evolución del tamaño medio de grano en las simulaciones con arrastre de soluto, solución analítica y n -exponente derivado a) casos S1, S2 y S3, b) casos S4, S5 y S6, c) casos S7, S8, S9

Esta conclusión nos permite generar superficie de contorno del exponente n ajustado asociada a la variación de α y β sin más que usar la solución numérica. Los resultados se pueden observar en la Figura 81. El comportamiento aquí es muy diferente al obtenido por presencia de partículas. Los exponentes mayores se deben a simulaciones en las que está presente el cambio del régimen entre baja velocidad de migración y alta velocidad de migración, por lo que la forma en la que el tamaño medio de grano evoluciona sufre un cambio drástico (ver ejemplos en la Figura 80c) obteniéndose como resultado exponentes mayores. A su vez, debido a que los polinomios del ajuste del exponente n no pueden describir fielmente ese comportamiento, los errores en el ajuste son mayores que en los casos donde el crecimiento es más suave. Es decir, el ajuste del n -exponente no es adecuado en estos casos tan extremos. No es común encontrar crecimientos de grano con cambios tan drásticos en la literatura. Esto se debe probablemente, a que el crecimiento estudiado pertenece a uno de los dos regímenes de velocidad, sin que cruce de uno a otro, o bien, el cambio es mucho más suave que el predicho por Cahn. Por lo tanto, se puede esperar que los exponentes n en presencia de segregación y sin partículas estén cercanos a 2.

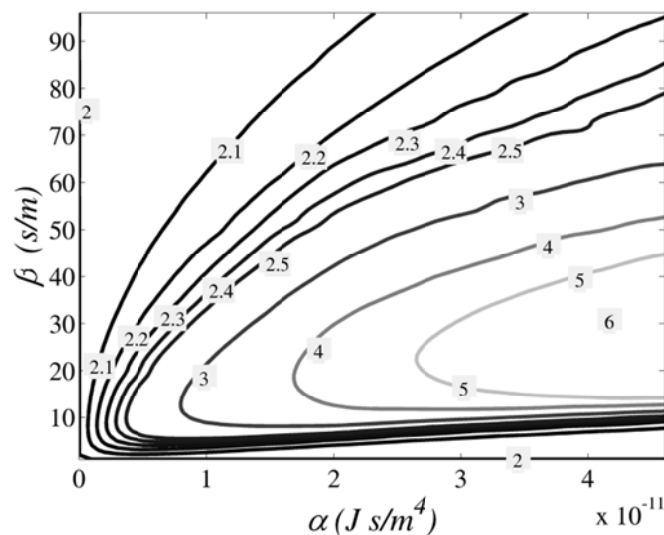


Figura 81: Superficie de contorno de la relación de la presión de arrastre de soluto, expresado en función de los parámetros α y β y el n -exponente derivado

El hecho de estudiar por separado los fenómenos que inducen cambios en el crecimiento permite sacar conclusiones aisladas y por tanto más precisas que en situaciones donde todos los efectos se introducen en la misma simulación. Como principales conclusiones de esta sección, se puede asegurar que la evolución de la microestructura en presencia de soluto es invariante con el tiempo, similar en distribución al caso de referencia y con una variación del tamaño medio de grano cercano al crecimiento parabólico. Esto permite justificar la existencia del concepto de la “movilidad extrínseca” en contraposición con la “movilidad intrínseca”. La movilidad intrínseca es aquella calculada por dinámica molecular, y responde a sistemas ideales sin arrastre de soluto, donde la componente de la estructura de grano, su geometría, juega el principal papel.

La inclusión del arrastre de soluto retrasa el movimiento, y por los resultados obtenidos aquí, el efecto se puede considerar constante cuando las características de la microestructura permiten suponer que pertenece a uno solo de los dos regímenes de velocidad. Aparece ahora el concepto de la movilidad extrínseca: la microestructura evoluciona tal y como ocurre en el caso de referencia (sin arrastre de soluto), pero con otro valor de la movilidad mucho más reducido, es decir, con el valor de la movilidad extrínseca. Así, se puede asumir que la Ecuación (77) se sustituye por una expresión más sencilla:

$$v = M \left(\frac{\gamma}{R} + \frac{C_0 \alpha v}{1 + \beta^2 v^2} \right) \quad \Rightarrow \quad v = M^* \frac{\gamma}{R} \quad (88)$$

Donde M es la movilidad intrínseca y M^* es la movilidad extrínseca debida a la presencia de arrastre de soluto que puede ser varios ordenes de magnitud menor. Con esta simplificación, quedan descritos los casos $\{\alpha$ bajo, β alto $\}$ y $\{\alpha$ alto, β bajo $\}$ (ver Figura 81), ya que su n-exponente es razonablemente correcto y la distribución de tamaños de grano esta descrita correctamente.

Los resultados obtenidos en crecimiento de grano han sido comparados a lo largo de este trabajo de tesis con resultados experimentales en diversos sistemas y diferentes tipos de simulaciones. Esto ha permitido afianzar la confianza en los métodos de simulación utilizados y comprobar que los resultados obtenidos por medio de integraciones analíticas, representan, efectivamente, la realidad de un proceso físico. Dichas comparaciones han tenido un carácter genérico y no se han centrado en un sistema concreto de aleación. Por ello, para ilustrar la aplicación final los modelos descritos en esta Tesis, se ha seleccionado el sistema Fe-Cr, y por lo tanto, merece un capítulo aparte.

Ha sido imposible encontrar en la literatura datos accesibles de crecimiento de grano en sistemas ferríticos de la aleación Fe-Cr. La mayoría de los datos en sistemas Fe o Fe-Cr, pertenecen a aceros auténticos, por lo que ni la energía de frontera de grano, ni la movilidad pueden ser utilizadas. Por ello, se ha procedido al análisis de experimentos propios, y así disponer de primera mano de los datos. Hay que resaltar que el autor de esta tesis, por su formación y tipología de su investigación, no ha realizado directamente la parte correspondiente al trabajo en el laboratorio y que ha sido el diseño, análisis de los resultados y búsqueda bibliográfica, las tareas realizadas.

La aleación elegida para este propósito es la denominada PM2000 (0.01C-20Cr-5Al-0.5Ti-0.5Y₂O₃), nombrada al inicio de esta tesis, y cuyo contenido en cromo produce que la estructura ferrítica se mantenga estable hasta temperatura de fusión. Tiene una dispersión de partículas itria, incoherentes con la matriz y segregación en las fronteras de grano. Dichas características la definen como el material adecuado para la aplicación de los resultados analíticos y simulados.

4.1 RESULTADOS EN LA ALEACIÓN PM2000

La aleación PM2000 es un material producido por aleación mecánica [128], cuya composición se muestran en la Tabla 17. Se produce usando un molino de alta energía, con la consecuente consolidación isostática a alta presión y extrusión [2,129]. Muestras dilatométricas de 4mm de diámetro por 10 mm de longitud han sido mecanizadas en la dirección de la extrusión.

Tabla 17: Composición química de la aleación PM2000 (wt%)

Fe	Cr	Al	Ti	Y ₂ O ₃
73,5	20	5,5	0,5	0,5

Los ensayos de crecimiento de grano han sido realizadas en un dilatómetro de alta resolución Bähr 508D [130,131]. Este equipo garantiza una excelente eficacia controlando la temperatura y tiempo para tratamientos isotérmicos así como un rápido enfriamiento. Las muestras de PM2000 han sido calentadas a 5 °C/s hasta 1350 °C. El crecimiento de grano ha sido monitorizado a través de enfriamientos cíclicos en el rango de tiempo de 0 a 1200s. Después de cada enfriamiento en helio, las muestras fueron

pulidas usando técnicas estándares de preparación metalográfica, hasta un acabado de $0.05\ \mu\text{m}$ utilizando suspensión de sílice coloidal para su observación en un microscopio electrónico de barrido (FEG-SEM). La Figura 82 muestra la morfología de la aleación PM2000, y dónde se encuentran las partículas de óxido [132,133] en la microestructura después de 360 s de tratamiento isotérmico a $1350\ ^\circ\text{C}$. Resulta clara la dispersión de partículas de 20nm en promedio en las fronteras de grano [134], lo que indica que las fronteras quedan pinzadas por las partículas.

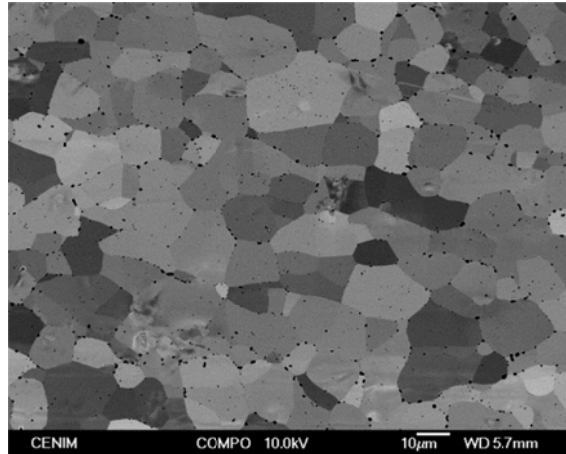


Figura 82: Imagen del microscopio electrónico de barrido en microestructura de la PM2000 después de 360s de tratamiento a 1350°C . Las partículas de óxido se muestran en negro.

El análisis de la microestructura en el estado deformado y parcialmente recrystalizado se ha realizado por la técnica de electrones secundarios retrodispersados (EBSD). Los patrones EBSD han sido recolectados desde diversas localizaciones en secciones transversales y longitudinales. Los patrones de EBSD fueron generados con voltaje de $20\ \text{kV}$ y recogidos con un detector CRYSTAL de Oxford Instruments. La indexación de las líneas de Kikuchi y la determinación de las orientaciones cristalográficas fueron hechas con el software CHANNEL 5 desarrollado por HKL Technology. Los resultados se muestran en función de mapas de polos invertidos, que dan la orientación de la dirección macroscópica con respecto a la dirección del cristal. Para determinar las fronteras de ángulo alto se ha usado el criterio de los 14° como umbral de desorientación. El tamaño de grano se ha determinado con el software Channel 5. Los resultados de la microestructura después de tratamientos térmicos a $1350\ ^\circ\text{C}$ durante varios tiempos se muestran en la Figura 83:

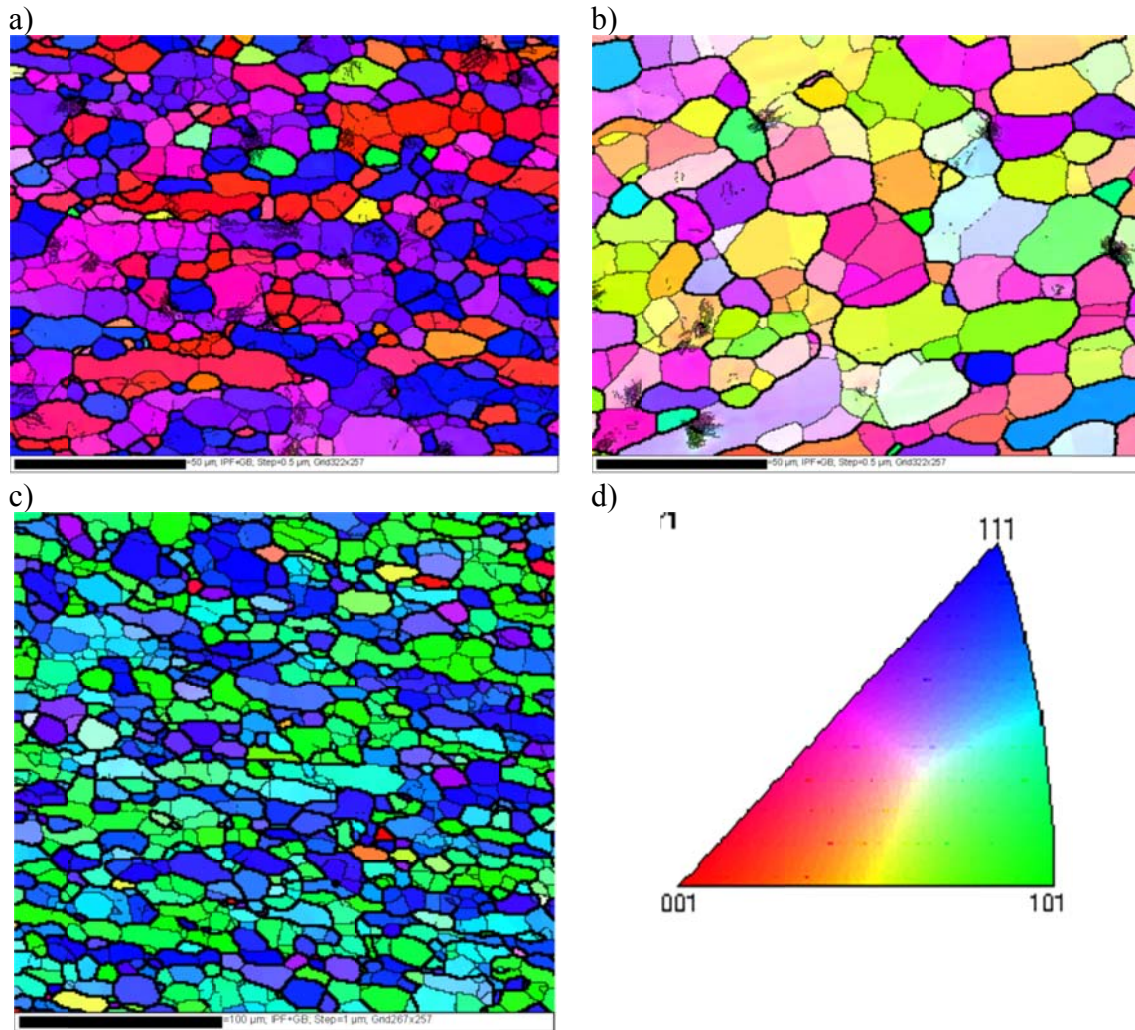


Figura 83: Mapas IPF de muestras de PM2000 después de tratamientos térmicos de 1350°C para a) 360s, b)780 s, c) 900s. d).Leyenda de colores IPF

La evolución del tamaño de grano se ha estudiado en los tiempos de mantenimiento isotérmico de $t = 180, 360, 780$ y 900 s. El tamaño de grano medio inicial tiene un área estimada de $1 \mu\text{m}^2$, que equivale a un radio inicial $R_0 = 0.56 \mu\text{m}$. En 15 minutos el grano alcanza rápidamente un valor de $R_{max} = 2.6 \mu\text{m}$, donde se produce el estancamiento de la microestructura, debido al pinzamiento de partículas. La estimación del n-exponente se ha realizado por el habitual procedimiento de ajuste por logaritmos [126], obteniéndose un valor de $n = 4.9$, lo cual indica que las partículas pinzan el movimiento de las fronteras.

Antes de poder aplicar los resultados obtenidos previamente, es necesario adoptar algunas consideraciones. Primero, la presencia de partículas se ha visto experimentalmente y su efecto es patente por el estancamiento de la microestructura. Por lo tanto, podemos aplicar la Ecuación (62) por la que la presión de Zener queda $P_z = \gamma/c R_{max} \approx (1 \text{ J/m}^2)/(c \cdot 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}) = 6.4 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ (donde $c = 6$). La naturaleza y dispersión de las partículas se ha visto invariante durante el crecimiento de grano. No hay por tanto engrosamiento de partículas, y se considera que la presión de Zener es constante, requisito indispensable para aplicar la solución obtenida en la Ecuación (70).

En segundo lugar, la presión por arrastre de soluto debe examinarse con detenimiento. El principal candidato a segregarse en las fronteras de grano en la aleación PM2000 es el Cr por su alto contenido en la composición química (20%). La segregación ocurre cuando la energía de segregación (E_s) es negativa. La energía de segregación es la diferencia entre la energía de un átomo de soluto (Cr en este caso) en la frontera y la energía del mismo átomo en la matriz. En este sistema, algunos autores reportan valores de energía de segregación en familias de fronteras de grano $\langle 111 \rangle E_s = -0.1$ eV, $\langle 210 \rangle E_s = -0.09$ eV [135] o $\langle 001 \rangle E_s = -0.15$ eV [136]. Cada familia de fronteras tiene asociada una geometría, y por lo tanto mostrará diferentes valores de la energía de segregación. Sin embargo, es esperable que la energía sea negativa en todas ellas y que su valor no varíe en gran medida. Asumiremos que el valor de la energía de segregación está contenida en el intervalo $[-0.9, -0.15]$ eV. Para calcular el estado de equilibrio de segregación a la temperatura de crecimiento de grano, se usa el isotérmico de McLean [137], cuya expresión queda descrita en la Ecuación (89), donde la concentración de equilibrio en la frontera se denota por C_b , mientras que la concentración de soluto en la matriz es C_0 .

$$C_b = \frac{C_0 e^{\frac{E_s}{kT}}}{1 - C_0 + C_0 e^{\frac{E_s}{kT}}} \quad (89)$$

Aquí, k y T representan la constante de Boltzmann y temperatura, respectivamente. El comportamiento de C_b con la temperatura viene descrito en la Figura 84. En esta figura se puede ver como la concentración en la frontera decrece con la temperatura siempre con una cota inferior igual al valor de la concentración en la matriz. El valor de C_b a la temperatura de tratamiento y concentración $C_0 = 0.2$ es cercana a $C_b = 0.4$. No se han encontrado datos de energías de segregación de Al o Ti en la frontera, pero es asumible que también muestren preferencia por segregarse, al ser átomos tan diferentes con respecto al de Fe. El análisis nos permite asegurar presencia de arrastre de soluto en la frontera.

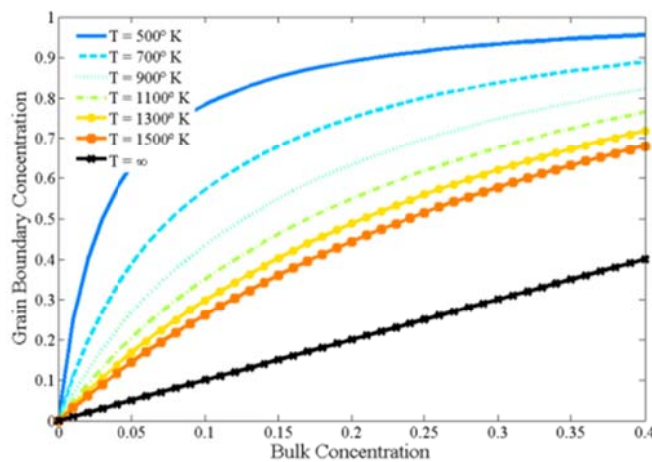


Figura 84: Concentración de soluto en la frontera como función de la temperatura y la concentración en la matriz.

Finalmente, hay que definir el régimen de velocidad al que está sujeta la. La transición de regímenes se ha definido previamente en el rango $[10^{-5} - 10^{-3}]$ m/s de una manera general [90]. El máximo de velocidad (al inicio del crecimiento de grano) toma valores en torno a $3 \cdot 10^{-8}$ m/s, lo cual permite asegurar que el régimen de velocidad bajo, relativo al comportamiento lineal del formalismo de Chan (Ecuación (74)). Por lo tanto, la presión por arrastre de soluto (Ecuación (75)) se puede simplificar a una relación lineal con la velocidad, y la velocidad de la frontera de grano queda finalmente descrita como:

$$\begin{aligned}
 v &= M \left(\frac{\gamma}{R} - P_z - C_0 \alpha v \right) \\
 &\quad \Downarrow \\
 v(1 + C_0 \alpha M) &= M \left(\frac{\gamma}{R} - P_z \right) \\
 &\quad \Downarrow \\
 v &= \frac{M}{(1 + C_0 \alpha M)} \left(\frac{\gamma}{R} - P_z \right) = M_{ext} \left(\frac{\gamma}{R} - P_z \right)
 \end{aligned} \tag{90}$$

Donde la movilidad extrínseca de la frontera (M_{ext}) queda como función de la movilidad intrínseca M , de la concentración de soluto C_0 y el parámetro α , todos ellos constantes.

Se puede aplicar ahora la Ecuación (70), solución de esta Ecuación (90), para estimar la movilidad extrínseca de la aleación PM2000, ajustando la curva obtenida a los datos experimentales. El valor óptimo se da para $M_{ext} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^4 / \text{J s}$. Por otro lado, las simulaciones por Dinámica molecular realizadas en secciones anteriores permiten aproximar los valores de la movilidad intrínseca a la temperatura de experimentación, cuyo rango está definido por los límites $M \in [5 \cdot 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-7}] \text{ m}^4 / \text{J s}$ para fronteras no singulares, las más comunes y por tanto las que dominan el crecimiento de grano. Existen evidencias experimentales [11,22] de que muy pequeñas concentraciones de soluto en fronteras de grano modifican la velocidad de la frontera en varios órdenes de magnitud. Un simple análisis permite estimar si las movilidades intrínseca y extrínseca puedan estar relacionadas únicamente por la presencia de soluto en la frontera de grano.

Para que la movilidad extrínseca estimada ($10^{-13} \text{ m}^4 / \text{J s}$) responda a la Ecuación (90), y por tanto, consecuencia de la de la movilidad intrínseca calculada ($5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^4 / \text{J s}$ tomando un valor promedio) y la segregación en la frontera, el valor de α debe ser aproximadamente de $\alpha \approx 2.5 \cdot 10^{13} \text{ J s/m}^4$. Ahora, la expresión de la Ecuación (76) presenta una compleja aplicación para el cálculo, ya que los mismos parámetros que la definen son a menudo difíciles de estimar, pero permite aproximar el orden de magnitud final del parámetro α . El potencial de interacción química $E(x)$ y su valor en $x = 0$ puede asumirse igual a la energía de segregación ya calculada $E_0 \approx 0.15 \text{ eV}$, y el valor de N_v es sencillo de calcular, pues es el número de átomos por unidad de volumen $N_v = 2/2.85^3 \text{ \AA}^{-3} \approx 8.6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. El más impreciso es el coeficiente de difusión D en la frontera. No obstante, se puede conocer su valor de literatura [138] de donde se puede estimar que a la temperatura de $T = 1350^\circ \text{ C}$, el coeficiente de difusión de Cr en Fe está dentro del intervalo $D \in [8.3 \cdot 10^{-6}, 4.5 \cdot 10^{-5}] \text{ m}^2/\text{s}$. Aplicando los datos recopilados, el intervalo de

variación de α es de $\alpha \in [9.5 \cdot 10^{12} - 5.2 \cdot 10^{13}] \text{ J s/m}^4$, que contiene el valor de α estimado. Se puede concluir entonces que las simulaciones sí reflejan la movilidad intrínseca del sistema Fe-20Cr, y que la aparición de segregación en la frontera induce una movilidad extrínseca órdenes de magnitud menor, consecuencia de la presión que el soluto ejerce en la frontera.

Los datos experimentales obtenidos de la evolución del tamaño de grano con sus correspondientes barras de error debidas al tamaño de la muestra, junto con la curva obtenida con la solución analítica de la Ecuación (70) y la curva del ajuste n-exponente pueden observarse en la Figura 85. La figura muestra también el crecimiento parabólico con la movilidad estimada (sin presencia de partículas). La descripción de la evolución del tamaño de grano medio con el tiempo no solo es mejor en los puntos experimentales obtenidos con la solución analítica que con el ajuste n-exponente, si no que capta la naturaleza física de la propia evolución al predecir el estancamiento de la microestructura. Además, el ajuste n-exponente no ofrece herramienta alguna para estimar la movilidad, ya que es un ajuste funcional sin justificación física.

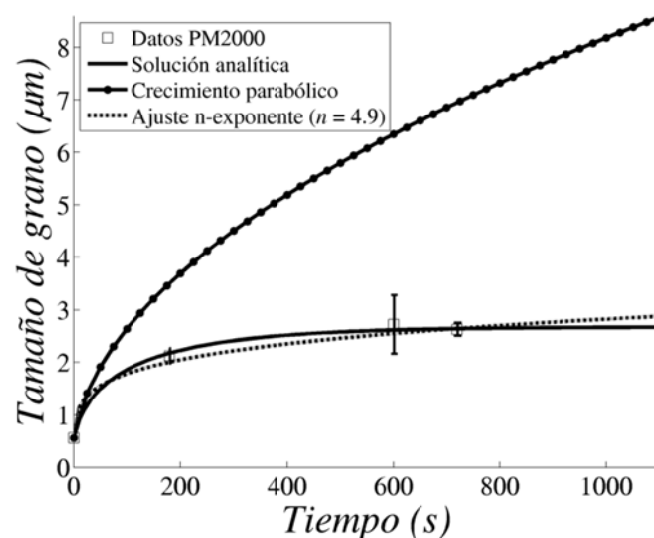
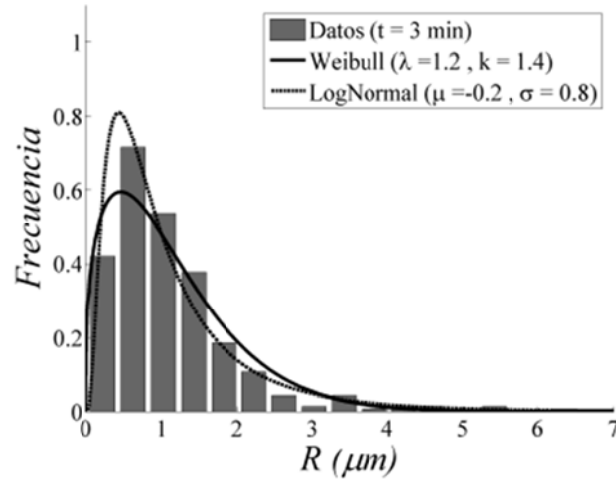


Figura 85: Resultados del crecimiento de grano en PM2000 y comparación con el modelo físico obtenido en este trabajo, el ajuste n-exponente y el correspondiente crecimiento parabólico.

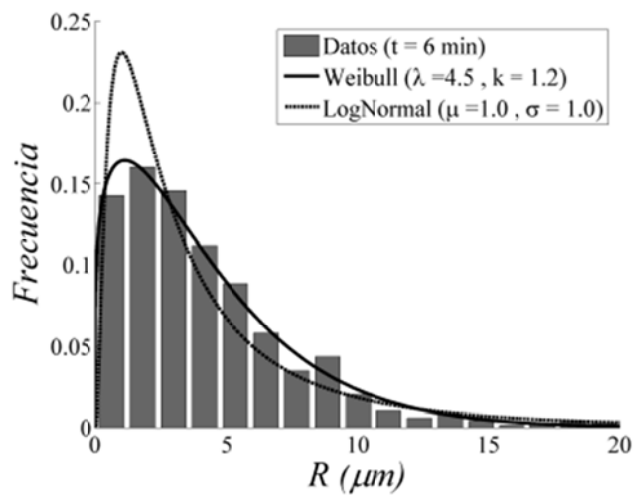
A su vez, el histograma de frecuencias de tamaños de grano obtenidos en las muestras permite realizar una comparación con los resultados obtenidos mediante simulación con Vértex y las distribuciones de tamaño de grano estudiadas. Así pues, la Figura 86 muestra los instantes $t = 3 \text{ min}$, 6 min y 15 min (el tiempo $t = 12 \text{ min}$ es equivalente al $t = 15 \text{ min}$ por el estancamiento de la microestructura) junto con las distribuciones Weibull y LogNormal. Cada figura muestra los parámetros estimados de cada una de las distribuciones. Se deben recalcar dos aspectos de igual importancia. Primero se puede observar que la distribución Weibull muestra el parámetro k constante, lo que indica que la distribución normalizada es invariante con el tiempo. A su vez, a medida que avanza el tiempo, la distribución queda mejor caracterizada por la distribución Weibull que con

la LogNormal. Segundo, su valor es de $k = 1.3$, lo que indica según el modelo que existe un pinzamiento de partículas fuerte (ver Figura 67). Esto es coherente con la información de la aleación [139] en la que es conocida una dramática influencia de las partículas en la aleación, desde la recrystalización hasta el crecimiento de grano.

a)



b)



c)

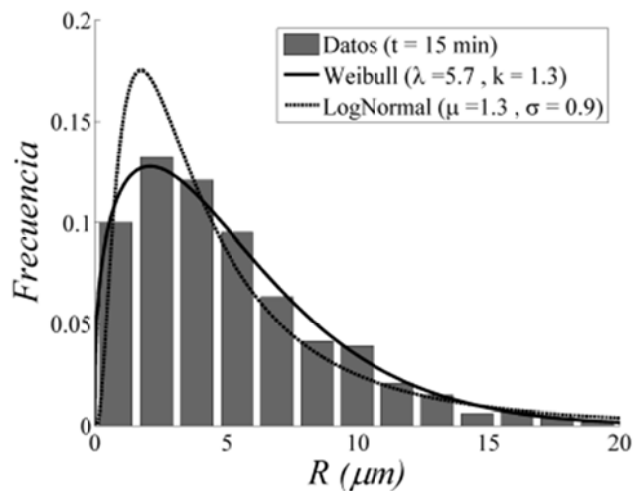
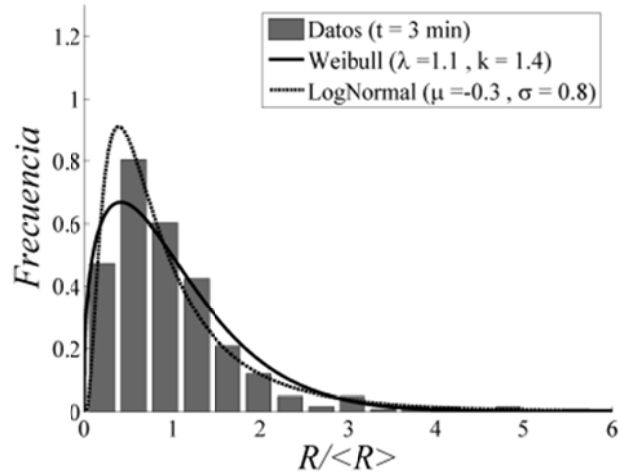


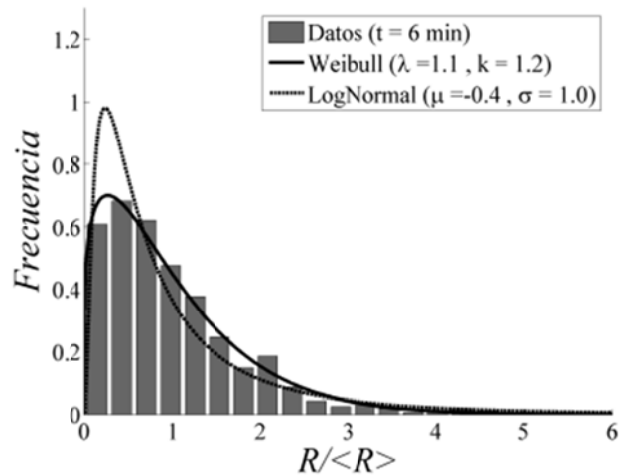
Figura 86: Histograma de frecuencias de tamaños de grano en los tiempos y distribuciones Weibull y LogNormal asociadas en los tiempos a) $t = 3$ min, b) 6 min, c) 15 min.

A su vez, la distribución de tamaños de grano normalizada, invariante con el tiempo se muestran en la Figura 87. Allí se puede ver cómo, efectivamente, el histograma no difiere significativamente con el tiempo de mantenimiento isotérmico, y que la distribución Weibull ajusta mejor la distribución normalizada, especialmente en los instantes $t = 6$ min y $t = 15$ min.

a)



b)



c)

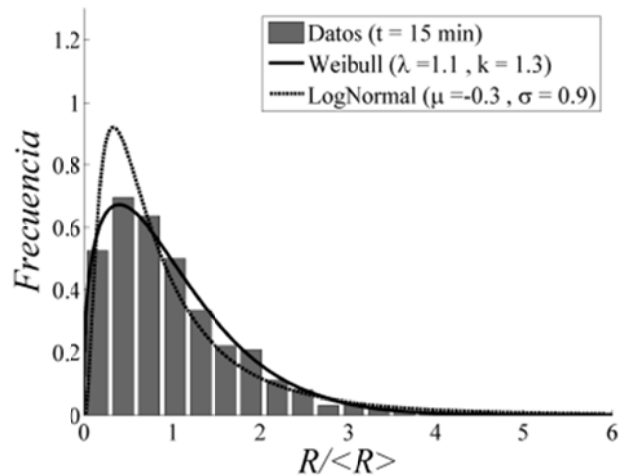
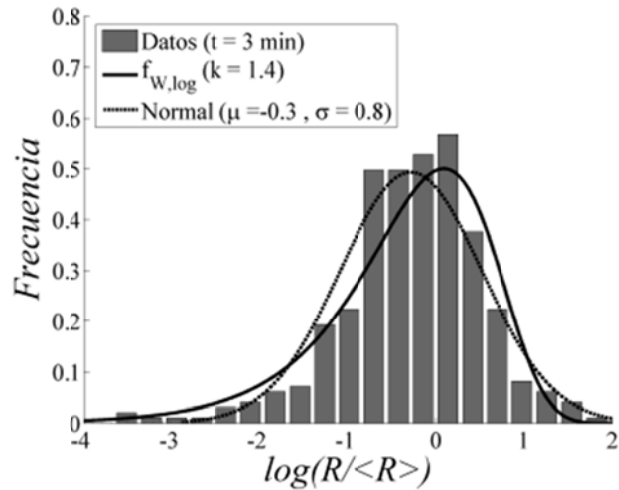


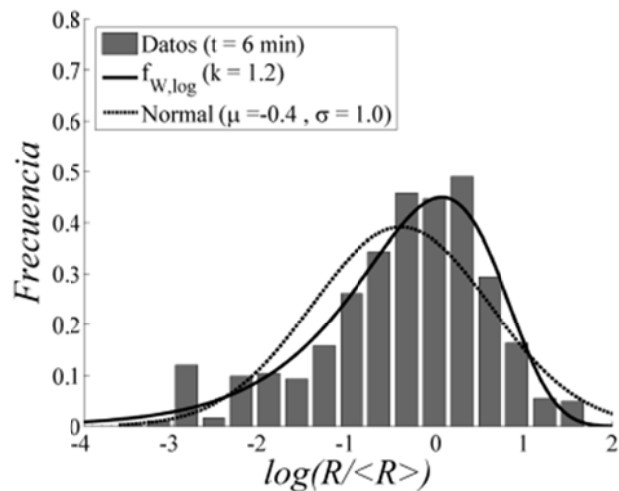
Figura 87: Histograma de frecuencias de tamaños de grano normalizados en los tiempos y distribuciones Weibull y LogNormal asociadas en los tiempos a) $t = 3$ min, b) 6 min, c) 15 min.

Finalmente, las distribuciones logarítmico-normalizadas quedan reflejadas en la Figura 88 junto con las distribuciones $\bar{f}_{W,\log}$ y Normal, donde los parámetros son los mismos que en las distribuciones normalizadas. En esta figura se puede ver como el histograma es asimétrico, tal como se reporta en muchos trabajos citados a lo largo del texto, y la función descrita en la Ecuación (50) sí contiene la asimetría mostrada por los datos.

a)



b)



c)

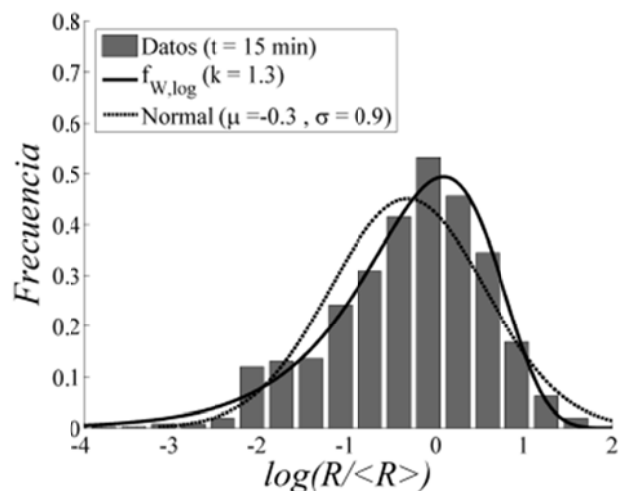


Figura 88: Histograma de frecuencias de tamaños de grano logarítmico normalizados en los tiempos y distribuciones $\bar{f}_{W,\log}$ y Normal asociadas en los tiempos a) $t=3$ min, b) 6 min, c) 15 min.

En este trabajo se han revisado las principales técnicas de simulación que permiten estudiar el crecimiento de grano desde diferentes escalas, y cómo éstas se concatenan para definir un método completo de estudio de este importante proceso bajo diferentes supuestos y condiciones. En este sentido, por medio de la Dinámica molecular, se han determinado parámetros intrínsecos de las fronteras de grano en sistemas Fe-Cr como son la movilidad y la energía. En una segunda parte se ha abordado el problema del crecimiento de grano y los factores que lo afectan más fuertemente, como son el pinzamiento de partículas y el arrastre de soluto. No obstante, las dos partes del trabajo realizado, aunque interrelacionadas aquí, pueden ser consideradas como partes separadas, ya que contienen resultados sólidos e independientes. Por esto, las conclusiones de cada uno de los dos bloques se discuten a continuación por separado:

- 1- Se ha calculado la energía interna en la familia $\langle 110 \rangle$ en el sistema Fe-20Cr como función de la temperatura hasta la fusión del material. Los resultados, efectivamente, muestran el comportamiento de la relación de Read- Shockley para fronteras de ángulo bajo, cuya dependencia con la temperatura es débil. Se ha visto que la energía de las fronteras singulares coherente es mucho menor que las fronteras no singulares y se mantiene en valores bajos al aumentar la temperatura.
- 2- El cálculo de la energía libre ha mostrado un comportamiento con la variación del ángulo de giro ϕ similar a la que muestra la energía interna. Esto permite asegurar que el cálculo de energía interna, mucho más sencillo, es guía para conocer la energía libre de frontera de grano, cuyo conocimiento o estimación es fundamental para el cálculo de la movilidad.
- 3- El cálculo de la movilidad en fronteras en forma de U ha permitido estimar la movilidad en el sistema Fe-Cr, donde se ha visto que los resultados relativos a la movilidad de fronteras de ángulo bajo y ángulo alto concuerdan con el resultado general de Read-Shockley. Un estudio comparativo entre estas simulaciones y la solución analítica de su estado estacionario para distintos escenarios de dependencia funcional de la movilidad, ha permitido garantizar que el comportamiento hallado en la fronteras singulares coherentes $\langle 110 \rangle (112) \Sigma 3$ 109° se debe a una movilidad órdenes de magnitud mayor que la del resto de su familia. El estudio detallado de los mecanismos de migración ha posibilitado explicar el porqué de este comportamiento. Este resultado desmiente la creencia largamente aceptada de que las fronteras singulares tienen una baja movilidad.
- 4- Se han estudiado en detalle los mecanismos de migración de todas las fronteras de grano de la familia $\langle 110 \rangle$, y se ha visto que las fronteras de ángulo bajo se mueven por traslación y aniquilación de dislocaciones, en cuyo avance es necesario el giro en bloque de conjuntos enteros de átomos. Esto hace que la frontera avance de manera no lineal, en una combinación concatenada de avances y estados inmóviles, con lo que la velocidad es baja, y por tanto su movilidad también. Por contra, las fronteras de ángulo alto presentan unos

mecanismos de migración que se definen como movimientos de conjuntos de átomos no correlacionados.

- 5- Los resultados obtenidos en el estudio del estado estacionario de las fronteras de grano induce a pensar que la rigidez de las fronteras de ángulo bajo y ángulo alto no singulares es igual a la energía libre. Se obtiene, sin embargo, un resultado diferente al estudiar el caso singular $\Sigma 3$. Esta dependencia se ha visto que es cuadrática, lo cual permite un cálculo sencillo de la rigidez. Además, dada la naturaleza extrema de esta frontera singular, es razonable pensar que aquellas que no muestren un comportamiento tan especial, tengan una dependencia cuadrática o lineal.
- 6- Los resultados finales de movilidad han sido calculados usando el formalismo propuesto por Zhou y Mohles, en el que la relación de velocidad y presión no es lineal. Los resultados muestran una energía de activación sensiblemente menor que las obtenidas experimentalmente y que puede ser debido a dos factores. El primero es la escala de la simulación, que puede inducir efectos de tamaño y por tanto introducir cierto error de estimación. No obstante, no hay indicios de que otras simulaciones realizadas en sistemas diferentes merezcan esta duda. En segundo lugar, es probable que la presencia de una serie de factores externos a la movilidad intrínseca modifique los resultados experimentales. Entre ellos, está el efecto de la segregación en la frontera, cuya presencia no se da en las simulaciones, por lo que no se conoce el efecto geométrico en la misma. Se asume que la movilidad calculada corresponde a la del material puro, sin factores externos. Es la segregación e impurezas en la frontera la que se asume que modifica el valor de la movilidad calculada a través del formalismo de Cahn.
- 7- Los resultados obtenidos con dinámica molecular se han utilizado para simular el crecimiento de grano con el método Vértex, donde las principales fuerzas que retardan el movimiento se han introducido en el modelo para estudiar sus consecuencias. Los resultados obtenidos muestran la idoneidad del método descrito en esta tesis para estudiar el crecimiento de grano, y cómo coincide con la muy conocida ley de crecimiento parabólico. Esto ha permitido el estudio desde un punto de vista estadístico de las distribuciones de tamaño de grano. Se ha podido demostrar la invariabilidad de la distribución normalizada de tamaños de grano y se ha derivado con éxito una distribución estadística que describe la asimetría que la distribución logarítmica normalizada suele mostrar en la literatura en todo tipo de sistemas. Esta asimetría demuestra que la distribución de tamaños de grano no puede ser LogNormal sino Weibull, donde el parámetro k (de forma) se mantiene constante en torno a un valor de 2.5. Este hecho se ha validado con test estadísticos que comparan distribuciones y pueden llegar a medir la similitud de dos distribuciones de datos. La conclusión demuestra que la distribución Weibull describe mejor la naturaleza de la distribución de tamaños de grano que la LogNormal. A su vez, se han determinado las interrelaciones de las distribuciones y sus parámetros desde un punto de vista

- estadístico, y cómo las distribuciones normalizadas solo dependen del parámetro k para el caso Weibull) o σ para el caso LogNormal.
- 8- Las simulaciones en las que se ha incluido las fuerzas de pinzamiento muestran la misma invariabilidad de su distribución normalizada, y el parámetro k decrece conforme la fuerza de pinzamiento aumenta. Dicha relación ha sido caracterizada de forma que definida una relación entre la presencia de partículas (fracción de volumen y radio) y la forma que el histograma de tamaños de grano muestra en su estado estacionario. Este resultado ha sido comparado con otros calculados con diferentes técnicas de simulación en diferentes sistemas. Por lo tanto, el parámetro k es indicador de la presencia de partículas, pues está directamente relacionado con las fuerzas de pinzamiento.
 - 9- Finalmente, las fuerzas de arrastre de soluto han sido incluidas en el método Vértex por primera vez en este trabajo. La resolución de la teoría del arrastre de soluto de Cahn, con el criterio de elección de soluciones en el caso de la singularidad con tres soluciones reales, ha servido para estudiar su efecto en la microestructura. En todos los casos, el parámetro k se mantiene cerca de 2.5, por lo que la presencia de soluto no modifica la distribución de tamaños de grano, sino solo la velocidad a la que evoluciona. Este resultado redunda en la caracterización del parámetro k por presencia de partículas, ya que la implicación {partículas $\Rightarrow k$ decrece} se convierte en una implicación en ambos sentidos {partículas $\Leftrightarrow k$ decrece}.
 - 10- Todos los resultados importantes del trabajo de tesis se han aplicado con éxito a la aleación PM2000, donde se ha visto que la movilidad intrínseca calculada representa realísticamente su valor, así como el cálculo según la teoría de Cahn de la movilidad extrínseca, comúnmente medida por experimentación. A su vez, la invariabilidad de la distribución de granos normalizada, así como el carácter constante del parámetro k de la distribución Weibull han sido estudiados con resultados satisfactorios sobre los datos. Finalmente, la relación encontrada entre la presencia de partículas y el valor del parámetro k , se ha comprobado como cierta en esta aleación. Por tanto, la presencia de partículas puede ser localizada y descrita a través del estudio del histograma de frecuencia de tamaños de grano.

El trabajo de tesis realizado ha planteado dos grandes bloques de trabajo futuro, tanto por las preguntas que quedan abiertas, como por las técnicas aprendidas y desarrolladas que permitirán abordar nuevas investigaciones.

El primer bloque de tesis, cuya técnica fundamental es la simulación por Dinámica molecular, ha permitido estimar el valor de la energía de frontera de grano y su movilidad en la familia de fronteras giradas $\langle 110 \rangle$ en el sistema Fe-20Cr. Este último parámetro es el que plantea más dificultad y, a su vez, el que ofrece más variabilidad en sus resultados, como se ha explicado a lo largo del Capítulo 2 de la tesis. Hay tres subbloques de trabajo bien diferenciados dentro de este ámbito. El primero tratará de profundizar en uno de los resultados más sorprendentes de la tesis: la alta movilidad de la frontera coherente singular $\Sigma 3$. Se ha demostrado que la movilidad está gobernada por su mecanismo de migración, y no por la energía de la frontera de grano, lo que significa que el mecanismo de migración permite este rápido movimiento. Se tratará pues de estudiar los mecanismos de migración de otras fronteras singulares y en otros sistemas (en FCC con los potenciales interatómicos de Sutton-Chen [140]) para generalizar este resultado.

Un segundo subbloque trata de dar una respuesta más precisa a la descripción de la rigidez de la frontera (*grain boundary stiffness*). Este parámetro representa una de las claves para la determinación final de la movilidad. La aplicación la técnica que combina las celdas mínimas de simulación, se ha visto muy efectiva para estudiar este parámetro.

Finalmente, se hace necesario realizar un estudio analítico cuyo objetivo es el planteamiento de la propia definición de presión en una frontera con curvatura y de la formulación que permite el cálculo final de la movilidad. Esto es, la descripción de la presión como función de la rigidez de la frontera de grano. Dicha descripción original se basa en la definición de una frontera cuya variación es continua a lo largo de su curvatura, y por tanto no muestra pasos discontinuos en estructura ni en energía. Una frontera de grano curva con un radio relativo a un grano real ($R \sim 1-50 \mu\text{m}$) se puede asumir que es una concatenación de fronteras planas, cuya inclinación varía de manera suave. En simulaciones con dimensiones como las estudiadas en este trabajo, la variación puede ser continua dentro de unos límites, pero no se sabe qué fronteras (planas) están contenidas en la frontera curva, ni si su transición es suave. Una revisión conceptual es por tanto necesaria. Como resultado final, se permitiría cerrar un capítulo importante en el que el procedimiento completo de estimación de movilidades de fronteras de grano quedaría definido.

El segundo gran bloque del trabajo de tesis está centrado en el proceso de crecimiento de grano desde un punto de vista computacional y analítico. Se ha realizado un análisis detallado del comportamiento de la media del tamaño de grano, pero no de su desviación típica (o varianza). Esta descripción es importante ya que, este parámetro completa la descripción estadística de la distribución de tamaños de grano. La inclusión

de fuerzas de arrastre o pinzamiento en esta formulación es un reto que merece un dedicado esfuerzo.

Es necesario también extender los modelos analíticos obtenidos en este trabajo de tesis acerca de la evolución de tamaño de grano medio, donde las fuerzas de pinzamiento se han considerado constantes. Las partículas que pinzan el crecimiento de grano pueden sufrir engrosamiento debido a la difusión de átomos, donde se puede asumir una dependencia temporal del tipo $r(t) \sim t^{1/3}$, siendo $r(t)$ el radio de las partículas, si el proceso de difusión se produce a través de la matriz o $r(t) \sim t^{1/4}$ si ocurre a través de las fronteras de grano [12]. Por tanto el valor de la presión P_z es variable y la solución planteada no comprende este comportamiento.

Finalmente, el paquete de simulación de crecimiento de grano que incluye el método Vértex, va a ser utilizado para simular diferentes situaciones de crecimiento y recristalización donde las soluciones analíticas no puedan describir correctamente el proceso. Esto es debido a inhomogeneidades en el material, como pueden ser una marcada textura, pinzamiento no uniformemente distribuido o las grandes diferencias en movilidad encontradas por Dinámica molecular en la primera parte de esta tesis. Una vez simulados los procesos bajo diferentes condiciones, será posible desarrollar modelos simples que los describan y que permitan realizar inferencias en otros sistemas.

- Neural network design with combined backpropagation and creeping-random-search learning algorithms applied to the determination of retained austenite in TRIP steels.
I. Toda-Caraballo , T. De Cock , C. Capdevila, C. García de Andrés
Proceedings of II Symposium of Computational Intelligence, Zaragoza (España), 2007
- Modelling of recrystallization of ODS PM2000 alloy by Cellular Automata and Genetic Algorithms
I. Toda-Caraballo, C. Capdevila, C. García de Andrés
Proceedings of the X National Congress of Materials, San Sebastian (España), 2009
- Effect of residual stress on recrystallization behavior of mechanically alloyed steels.
I. Toda-Caraballo, J. Chao, L.E. Lindgren, C. Capdevila
Scripta Materialia 62(1), 2010, pp 41-44
- Applying multiobjective RBFNNs optimization and feature selection to a mineral reduction problem.
A. Guillén, G. Rubio, I. Toda, A. Rivera, H. Pomares, I. Rojas
Expert Systems with Applications 37 (6), (2010) pp. 4050-4057
- Influence of plastic deformation on recrystallized microstructure of Fe-base ODS alloy.
C. Capdevila, I. Toda, J. Chao, C. Garcia De Andrés
Materials Science Forum 638-642, (2010) pp. 2209-2214
- Determination of grain boundary mobility in the Fe-Cr system by molecular dynamics simulation
I. Toda-Caraballo, C. Capdevila, C. García de Andrés
Proceedings of the XI National Congress of Materials, Zaragoza (España), 2010
- Modelling and Validation of the microstructural evolution of Fe-Cr systems.
I. San Sebastian, J. Aldazabal, I. Toda-Caraballo, C. Capdevila, C. Garcia-Mateo
Proceedings of the XI National Congress of Materials, Zaragoza (España), 2010
- Simulation of Spinodal Decomposition at atomic level.
I. San Sebastian, G. Erkizia, I. Toda-Caraballo, C. Capdevila, C. Garcia-Mateo, J. Aldazabal
Proceedings of the XI National Congress of Materials, Zaragoza (España), 2010
- Influence of plastic deformation in the microstructure of ODS PM20000 tube for biomass power plants
C. Capdevila, I. Toda-Caraballo, J. Chao y C. García de Andrés
Proceedings of the XI National Congress of Materials, Zaragoza (España), 2010

- Neural network design with combined backpropagation and creeping-random-search learning algorithms applied to the determination of retained austenite in TRIP steels.
Revista de Metalurgia 46 (2010) pp.499-510
I. Toda-Caraballo, C. Garcia-Mateo and C. Capdevila
- Influence of the α - α' phase separation on the tensile properties of Fe-base ODS PM 2000 alloy.
C. Capdevila, M. K. Miller, I. Toda, and J. Chao
Materials Science & Engineering A 527 (2010) pp. 7931–7938
- A molecular dynamics study of grain boundary free energies, migration mechanisms and mobilities in a bcc Fe–20Cr alloy.
I. Toda-Caraballo, P.D. Bristowe, C. Capdevila
Acta Materialia 60 (2012) pp. 1116–1128
(Elegido “Artículo del mes” (Mayo 2012) en el Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia de la Universidad de Cambridge).
- Role of strain heterogeneity on recrystallisation of oxide dispersion strengthened Fe–Cr–Al alloys for high-temperature applications.
G. Pimentel, I. Toda-Caraballo, J. Chao, C. Capdevila
Journal of Materials Science 47 (2012) pp. 5605–5616
- Determination of hot and cold rolling textures of steels: combined Bayesian neural network model.
C. Capdevila, I. Toda, F. G. Caballero, C. Garcia-Mateo, C. G. de Andres
Materials Science and Technology 28 (2012) pp.321-333
- Influence of Plastic Deformation on Recrystallized Microstructure of Fe-Base Ods Alloy.
C. Capdevila, I. Toda-Caraballo, G. Pimentel, J. Chao
Metals and Materials International 18 (2012), pp. 799-804
- Drag effects on grain growth dynamics
I. Toda-Caraballo, C. Capdevila, G. Pimentel, C.G. De Andrés
Computational Materials Science 68 (2013) pp. 95–106
- Unravelling the materials genome: Symmetry relationships in alloy properties
I. Toda-Caraballo, E. I. Galindo-Nava, P. E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo
Journal of Alloys and Compounds 566 (2013) pp. 217–228
- Symmetry in material property relationships: A tool for the discovery of new alloys
I. Toda-Caraballo, E.I. Galindo-Nava, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo
2013 TMS Annual Meeting, pp. 311-318
- Strength/elongation optimisation in alloys: A case for accelerated metallurgy research
E.I. Galindo-Nava, I. Toda-Caraballo, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo
2013 TMS Annual Meeting , pp. 319-326

- [1] C. Capdevilla and H. K. D. H. Bhadeshia, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 2, p. 647, 2001.
- [2] C. Capdevila, U. Miller, H. Jelenak and H. K. D. H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 316, pp. 161-165, 2001.
- [3] S. Ukai and M. Fujiwara, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 307, pp. 749-757, 2002.
- [4] R. L. Klueh and D. R. Harries, *High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications*, West Conshohocken: ASTM, 2001.
- [5] C. Capdevila, Y. L. Chen, N. C. K. Lassen, A. R. Jones and H. K. D. H. Bhadeshia, *Materials Science and Technology*, vol. 17, pp. 693-699, 2001.
- [6] P. Hosemann, T. H. T., A. L. Johnson, S. Maloy and L. N., *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, p. 246–253, 2008.
- [7] E. O. Hall, *Proceedings of the Physical Society*, vol. B64, p. 747, 1951.
- [8] N. Petch, *Journal of Iron and Steel Institute*, vol. 174, p. 25, 1953.
- [9] J. Morris Jr., *Lawrence Berkeley National Laboratory*, p. <http://escholarship.org/uc/item/88g8n6f8>, 2001.
- [10] Z. F. Zhang and Z. G. Wang, *Progress in Materials Science*, vol. 53, pp. 1025-1099, 2008.
- [11] G. Gottstein and L. S. Shvindlerman, *Grain boundary migration in metals*, Boca Raton: FL: CRC Press, 2010.
- [12] F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, second ed., Oxford: Elsevier, 2004.

- [13] J. P. Hirth and J. Lothe, Theory of dislocations, Malabar, Florida: Krieger publishing company, 1982.
- [14] C. V. Thompson, F. H. J. and F. Spaepen, *Acta Metall*, vol. 35, pp. 887-890, 1987.
- [15] L. Q. Chen, *Annual Review for Materials Science*, vol. 35, pp. 113-140, 2002.
- [16] H. W. Hesselbarth and I. R. Gobel, *Acta Metall. et Mater.*, vol. 39, pp. 2135-2143, 1991.
- [17] A. D. Rollett, D. J. Srolovitz and M. P. Anderson, *Acta Metall.*, vol. 37, pp. 1227-1240, 1989.
- [18] D. Fan, C. Geng and L. Q. Chen, *Acta mater.*, vol. 45, pp. 611-622, 1997.
- [19] K. Kawasaki, T. Nagai and K. Nakashima, *Phil. Mag. B*, vol. 60, pp. 399-421, 1989.
- [20] K. Lücke and K. Detert, *Acta Metallurgica*, vol. 5, pp. 628-637, 1957.
- [21] C. S. Smith, *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.*, vol. 175, p. 15, 1948.
- [22] A. P. Sutton and R. W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, New York: Oxford University Press, 2003.
- [23] W. T. Read and W. Shockley, *Physical Review*, vol. 78, p. 275, 1950.
- [24] J. G. Byrne, *Recovery, Recrystallization and Grain Growth*, New York: McMillan, 1965.
- [25] P. Cotterill and M. P. R., *Recrystallization and Grain Growth in Metals*, London: Surrey Univ. Press, 1976.
- [26] V. Novikov, *Grain Growth and control of microstructure and texture in polycrystalline materials*, Boca Raton: CRC Press, 1997.

- [27] D. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*, Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [28] R. J. Jhan and P. D. Bristowe, *Scripta Metall. Mater.*, vol. 24, p. 1313, 1990.
- [29] M. Upmanyu, D. Srolovitz, L. Shvindlerman and G. Gottstein, *Acta Mater.*, vol. 47, pp. 3901-3914, 1999.
- [30] M. Upmanyu, D. J. Srolovitz, L. S. Shvindlerman and G. Gottstein, *Acta Mater.*, vol. 50, p. 1405, 2002.
- [31] J. W. Cahn, Y. Mishin and A. Suzuki, *Acta Mater.*, vol. 54, p. 4953, 2006.
- [32] A. Suzuki and Y. Mishin, *Mater. Sci. Forum*, vol. 502, p. 157, 2005.
- [33] V. A. Ivanov and Y. Mishin, *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 064106, 2008.
- [34] F. J. Humphreys, *Acta Mater.*, vol. 45, pp. 4231-4240, 1997.
- [35] I. T. Todorov, W. Smith, K. Trachenko and M. T. Dove., *J. Mater. Chem.*, vol. 16, p. 1611, 2006.
- [36] A. Morawiec, *Scripta Materialia* 61, pp. 438-440, 2009.
- [37] K. T. Aust and J. W. Rutter, *Trans. AIME*, vol. 221, p. 758, 1961.
- [38] M. Kronberg and F. Wilson, *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.*, vol. 185, p. 501, 1949.
- [39] J. K. Mackenzie, *Biometrika*, vol. 45, pp. 229-240, 1958.
- [40] Y. Shibuta, S. Takamoto and T. Suzuki, *ISIJ International*, vol. 48, no. 11, p. 1582-1591, 2008.
- [41] D. J. Wolf, *Appl. Phys.*, vol. 69, p. 185, 1991.

- [42] D. Wolf, *Philos. Mag. A*, vol. 62, p. 447, 1990.
- [43] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, *Philos Mag A*, vol. 50, p. 45, 1984.
- [44] Y. Shibuta, S. Takamoto and T. Suzuki, *Computational Materials Science*, vol. 44, p. 1025–1029, 2009.
- [45] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, *Philos Mag A*, vol. 53, p. 161, 1986.
- [46] M. P. Allen and D. J. Tildersley, *Computer simulation of liquids*, Oxford: Oxford University Press, 1989.
- [47] T. Chou and H. Bhadeshia, *Materials Science and Technology*, vol. 9, pp. 890-898, 1993.
- [48] T. Chou and H. Bhadeshia, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 189, pp. 229-233, 1994.
- [49] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Sausalito - USA: University Science Books, 2000.
- [50] S. M. Foiles, *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 14930, 1994.
- [51] J. M. Rickman and R. LeSar, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 32, p. 195, 2002.
- [52] T. Frolov and Y. Mishin, *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 045430, 2009.
- [53] J. D. Gale, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, p. 629, 1997.
- [54] K. E. Atkinson, *An Introduction to Numerical Analysis*, John Wiley & Sons., 1989.
- [55] H. Gleiter, *Acta Metall.*, vol. 17, pp. 853-862, 1969.
- [56] J. Zhou and V. Mohles, *Acta Mater.*, vol. 59, p. 5997, 2011.

- [57] R. E. Smallman, *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*, Oxford: Butterworth Heinemann, 2007.
- [58] J. E. Burke, *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.*, vol. 180, pp. 73-91, 1949.
- [59] J. Burke and D. Turnbull, *Prog. Metal. Phys.*, vol. 3, pp. 220-292, 1952.
- [60] C. Herring, *Surface tension as a motivation for sintering. The physics of powder metallurgy*, New York: McGraw-Hill, 1951.
- [61] B. Schonfelder, G. Gottstein and L. S. Shvindlerman, *Acta Mater.*, vol. 53, p. 1597, 2005.
- [62] B. Schonfelder, G. Gottstein and L. S. Shvindlerman, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, p. 1757, 2006.
- [63] B. Schonfelder, D. Wolf, S. R. Phillpot and M. Furtkamp, *Interf. Sci.*, vol. 5, p. 245, 1997.
- [64] H. Zhang, M. I. Mendeleev and D. J. Srolovitz, *Acta Mater.*, vol. 52, p. 2569, 2004.
- [65] R. B. Godiken, S. Schmidt and D. J. Jensen, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 16, p. 065002, 2002.
- [66] R. B. Godiken, Z. T. Trautt, M. Upmanyu, J. Schiotz, D. J. Jensen and S. Schmidt, *Acta Mater.*, vol. 55, p. 6383, 2007.
- [67] K. G. F. Janssens, D. Olmsted, E. A. Holm, S. M. Foiles and S. J. Plimpton, *Nat. Mater.*, vol. 5, p. 124, 2006.
- [68] D. L. Olmsted, S. M. Foiles and E. A. Holm, *Scripta Mater.*, vol. 57, p. 1161, 2007.
- [69] D. L. Olmsted, E. A. Holm and S. M. Foiles, *Acta Mater.*, vol. 57, p. 3704, 2009.

- [70] Y. Mishin, M. Asta and J. Li, *Acta Mater.*, vol. 58, pp. 1117-1151, 2010.
- [71] Z. T. Trautt, M. Upmanyu and A. Karma, *Science*, vol. 314, p. 632, 2006.
- [72] C. Deng and C. A. Schuh, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 045503, 2011.
- [73] S. M. Foiles and J. J. Hoyt, *Acta Mater.*, vol. 54, p. 3351, 2006.
- [74] J. J. Hoyt, Z. T. Trautt and M. Upmanyu, *Math. Comput. Simul.*, vol. 80, p. 1382, 2010.
- [75] M. Upmanyu, R. W. Smith and D. J. Srolovitz, *Interf Sci*, vol. 6, p. 41, 1998.
- [76] M. Upmanyu, D. Srolovitz, L. Shvindlerman and G. Gottstein, *Interf. Sci.*, vol. 6, p. 287, 1998.
- [77] M. Upmanyu, D. J. Srolovitz, L. S. Shvindlerman and G. Gottstein, *Acta Mater.*, vol. 47, p. 3901, 1999.
- [78] H. Zhang, M. Upmanyu and D. J. Srolovitz, *Acta Mater.*, vol. 53, p. 79, 2005.
- [79] M. Upmanyu, D. J. Srolovitz, A. E. Lobkovsky, J. A. Warren and W. C. Carter, *Acta Mater.*, vol. 54, p. 1701, 2006.
- [80] N. Bernstein, *Acta Mater.*, vol. 56, p. 1106, 2008.
- [81] R. M. Lynden-Bell, *Surf. Sci.*, vol. 230, p. 311, 1990.
- [82] Y. Cheng, D. Weygand and P. Gumbsch, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 45, p. 783, 2009.
- [83] V. E. Fradkov and L. S. Shvindlerman, *Phys. Chem. Mech. Surf.*, vol. 1, p. 180, 1982.
- [84] R. J. Wasilewski, *Metall. Trans.*, vol. 1, p. 2641, 1970.

- [85] J. P. Hirth, *Acta Mater.*, vol. 93, p. 104, 2000.
- [86] P. D. Bristowe and A. G. Crocker, *Philos. Mag.*, vol. 33, p. 357, 1976.
- [87] P. D. Bristowe and A. G. Crocker, *Acta Metall.*, vol. 25, p. 1361, 1977.
- [88] M. P. Anderson, G. S. Grest, D. J. Srolovitz and P. S. Sahni, *Acta Metall.*, vol. 32, pp. 783-791, 1984.
- [89] W. Fayad, C. V. Thompson and H. J. Frost, *Scripta Mater.*, vol. 40, p. 1199–1204, 1999.
- [90] J. W. Cahn, *Acta Metall.*, vol. 10, pp. 789-798, 1962.
- [91] D. Weygand, Y. Bréchet and J. Lépinoux, *Phil. Mag.*, vol. 78, pp. 329-352, 1998.
- [92] D. Weygand, Y. Bréchet and J. Lépinoux, *Acta Mater.*, vol. 47, no. 3, pp. 961-970, 1999.
- [93] D. Weygand, Y. Bréchet and J. Lépinoux, *Interface Sci.*, vol. 9, pp. 311-317, 2001.
- [94] J. Lépinoux, D. Weygand and M. Verdier, *C. R. Physique*, vol. 11, p. 265–273, 2010.
- [95] L. A. Barrales Mora, G. Gottstein and L. Shvindlerman, *Acta Mater.*, vol. 56, pp. 5915-5926, 2008.
- [96] L. A. Barrales Mora, *Mathematics and Computers in Simulation*, vol. 80, no. 7, pp. 1411-1427, 2010.
- [97] K. Piekos, J. Tarasiuk, K. Wierzbowski and B. Bacroix, *Computational Materials Science*, vol. 42, no. 1, pp. 36-42, 2008.
- [98] K. Piekos, J. Tarasiuk, K. Wierzbowski and B. Bacroix, *Com. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 584-594, 2008.

- [99] P. S. De and R. S. Mishra, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527 , pp. 7719-7730, 2010.
- [100] S. Raghavan and S. S. Sahay, *Materials Science and Engineering A*, vol. 445–446, p. 203–209, 2007.
- [101] S. Raghavan and S. S. Sahay, *Computational Materials Science*, vol. 46, pp. 92–99, 2009.
- [102] R. .. Gupta, S. Ramana, R. K. and C. C. Kochb, *Materials Sci. and Engeneering A*, vol. 494, pp. 253-256, 2008.
- [103] J. M. Feppon and W. B. Hutchinson, *Acta Mater.*, vol. 50 , pp. 3293-3300, 2002.
- [104] N. P. Louat, *Acta Metall.*, vol. 22, pp. 721-724, 1974.
- [105] W. Weibull, *J. Appl. Mech.-Trans. ASME*, Vols. 18-3, p. 293–297, 1951.
- [106] M. Hillert, vol. 13 , pp. 227-238, 1965.
- [107] P. Feltham, *Acta Metall.*, vol. 5, pp. 97-105, 1957.
- [108] R. M. Feldman and C. Valdez-Flores, *Applied Probability and Stochastic Processes*, Heidelberg: Springer, 2010.
- [109] V. K. Rohatgi, *Statistical Inference* 1st edition, New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [110] M. Ferry and N. Burhan, *Materials Science Forum*, Vols. 558-559, pp. 729-734, 2007.
- [111] M. Ferry and N. Burhan, *Acta Mater.*, Vols. 3479-3491, p. 55, 2007.
- [112] S. H. Lee, J. S. Choi and D. Y. Yoon, *Research and Advanced Techniques*, vol. 92, pp. 655-662, 2001.

- [113] S. S. Sahay and K. B. Joshi, *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 12, pp. 157-164, 2002.
- [114] Y. Suwa, *ISIJ Int.*, vol. 52, p. 582–591, 2012.
- [115] Y. Liu, T. Baudin and R. Penelle, *Scripta Mater.*, vol. 34, pp. 1679-1683, 1996.
- [116] Q. Yu and S. K. Esche, *Materials Letters*, vol. 56, p. 47–52, 2002.
- [117] P. Streitenberger and D. Zöllner, *Acta Mater.*, vol. 59, p. 4235–4243, 2011.
- [118] S. Hore, S. K. Das, S. Banerjee and S. Mukherjee, *Materials Science and Technology*, vol. 28, pp. 711-718, 2012.
- [119] D. Fan, C. Geng and L. Q. Chen, *Acta mater.*, vol. 45, pp. 1115-1126, 1997.
- [120] D. A. Aboav and T. G. Langdon, *Metallography*, vol. 1, pp. 333-340, 1969.
- [121] F. Wakai, N. Enomoto and H. Ogawa, *Acta mater.*, vol. 48, pp. 1297-1311, 2000.
- [122] K. Marthinsen, O. Hunderi and N. Ryum, *Acta Mater.*, vol. 44, pp. 681-1689, 1996.
- [123] N. Moelans, B. Blanpain and P. Wollants, *Acta Mater.*, vol. 54, p. 1175–1184, 2006.
- [124] E. Nes, in *Proc. Symp. on Microstructural Control During Processing of Aluminium Alloys*, New York, 1985.
- [125] E. M. Wright, *Bull. Amer. Math. Soc.*, vol. 65, pp. 89-93, 1959.
- [126] H. Hsun and B. B. Rath, *Metall. Trans.*, vol. 1, pp. 3181-3184, 1970.
- [127] K. Lücke and H. P. Stüwe, *Acta Metallurgica*, vol. 19, pp. 1087-1099, 1971.

- [128] D. Sporer and O. Lang, in *Materials for Advanced Power Engineering Part II*, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1994, p. 1469–1488.
- [129] C. Capdevila, F. G. Caballero and C. G. De Andrés, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 581-586, 2003.
- [130] C. Capdevila, F. G. Caballero and C. G. De Andrés, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, pp. 661-669, 2001.
- [131] A. Garcia-Junceda, C. Capdevila, Caballero, F.G. and C. de Andres, *Scripta Materialia*, vol. 58, pp. 134-137 , 2008.
- [132] C. Capdevila, M. Miller, K. Russell, Chao, J. and J. L. González-Carrasco, *Materials Science and Engineering A*, vol. 490 , pp. 277-288, 2008.
- [133] C. Capdevila, M. K. Miller, I. Toda and J. Chao, *J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 527, p. 7931, 2010.
- [134] C. Capdevila, *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science* , vol. 36A, pp. 1547-1555 , 2005.
- [135] E. Wachowicz, T. Ossowski and A. Kiejna, *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 094104, 2010.
- [136] D. Farkas, R. Nogueira, M. Ruda and B. Hyde, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36, p. 2067, 2005.
- [137] D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, London : Oxford University Press, 1957.
- [138] G. Neumann and C. Tuijn, *Self-Diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals*, Oxford : Pergamon, 2008.
- [139] C. Capdevila, Y. L. Chen, A. R. Jones and H. K. D. H. Bhadeshia, *ISIJ International*, vol. 43, pp. 777-783, 2003.
- [140] A. Sutton and J. Chen, *Philosical. Magazine Letters*, vol. 61, p. 139, 1990.

