

Teoría cinética de los procesos solapados

M. Ronda, N. Galeano, C. Lariot, H. López, T. Galeano, E. Valencia
CIQ, UH, CENIC, UPI-CEN, EIGAM, ISPC

RESUMEN

Numerosos estudios se han realizado concernientes a seguir la cinética de las transformaciones de fase en las aleaciones. Algunos de estos trabajos se han dirigido a eliminar la influencia de segundas transformaciones, teniendo en cuenta una realidad práctica muy frecuente de la ocurrencia simultánea de diferentes transformaciones de fase, no aportándose ningún dato sobre la segunda transformación desde el punto de vista cinético, a pesar de que se caracterizan sus mecanismos, es decir, el estudio cinético se presenta de esta manera incompleto. (1, 3, 4).

Con vistas a salvar lo anterior se desarrolla en el presente trabajo

ABSTRACT

Numerous studies were made concerning the tracking of kinetic of the phase transformations in the alloys. Some of these works were directed to the elimination of the influence of second transformation,

la teoría cinética de procesos solapados (CPS), caracterizándose la cinética tanto del primer proceso como la del segundo, que ocurre simultáneamente a menor velocidad.

Se demuestra así para influencia no muy fuerte del segundo proceso, que en los instantes iniciales todos los parámetros cinéticos que se miden corresponden al primer proceso, mientras que en los instantes finales del segundo proceso se miden los correspondientes a este. Como manifestación de la ley de unidad y lucha de contrarios, al final del primer proceso, se mezclan los parámetros cinéticos, midiéndose la energía de activación del primer proceso, mientras que el índice n de Johnson-Mehl-Avrami corresponde al segundo.

taking into account a practical reality very frequent of the simultaneous occurrence of different phase transformations not giving any data about the second transformations from the kinetic point of view, even though its mechanism are characterized i.2., the kinetic

study is presented in this case incomplete (1, 3, 4).

In order to solve this, the kinetic theory of lapped process (LPK) is developed in the present work, characterizing the kinetic of the first as well as of the second process, that takes place simultaneously at a lower rate.

For influence not too strong of the second process it is thus

demonstrated, that in the initial moments all the kinetic parameters that are measured correspond to the first process, whilst in the final instants of the second process those corresponding to this are measured at the end of the first process, as a manifestation of the Law of the unity and struggle of opponents, the kinetic parameters are mixed, measuring the activation energy of the first process, whilst the n Index of Johnson-Mehl-Avrami correspond to the seconds.

I. INTRODUCCIÓN

Es frecuente en el estado sólido, la presencia de transformaciones de fase simultáneas, ocurriendo una más rápidamente que otra, pero que de alguna manera se afecta el parámetro medido para seguir la cinética de cualquiera de los procesos. Interesa separar estos para poder hacer una evaluación correcta de la cinética de ambos. Esta problemática es la que discutiremos a continuación.

II. CINÉTICA DE LOS PROCESOS SOLAPADOS

2.1. Cálculo de la fracción transformada medida experimentalmente.

En la práctica se mide la fracción transformada asociada a un proceso según vimos en (1) como:

$$w = \frac{D(0) - D(t)}{D(0) - D(\infty)} = \frac{\Delta D(t)}{\Delta D(\infty)}$$

Ahora bien, existiendo dos procesos los experimentadores escogen automáticamente como el fin de la reacción ($t = \infty$) el correspondiente al fin del primer proceso ($t = t_{\text{fin de 1}}$), aún cuando en la medida del parámetro cinético influye el segundo proceso. Resulta así, que tanto el numerador como el denominador de la expresión anterior están afectados por la ocurrencia del segundo proceso, por lo que si no se elimina la influencia de este, no se puede medir la verdadera cinética del primer proceso. Interesaría además evaluar la cinética del segundo proceso y hacer así el estudio cinético completo.

Supongamos que los procesos son independientes, es decir:

$$\Delta D(t) = \Delta D_1(t) + \Delta D_2(t) \quad \dots\dots\dots (1')$$

donde:

$\Delta D_1(t)$ - Aporte a la variación del parámetro que se mide sólo debido al proceso 1 (como si no existiera el proceso 2)

$\Delta D_2(t)$ - Aporte a la variación del parámetro que se mide

debido sólo al proceso 2 (como si no existiera el proceso 1)

Esto es una aproximación ya que se eliminan efectos de correlación, lo que equivale a no tener en cuenta el hecho de que el soluto pueda ser compartido entre los dos procesos, es decir, se elimina el choque "blando" entre los precipitados de distinta naturaleza química. Si el soluto que controla ambos procesos es de distinta naturaleza, entonces, evidentemente este término es cero y la suposición es exacta. No tener en cuenta el choque "blando", por otro lado, no significa dejar de considerar que los procesos se solapan, pues esto depende de dos factores:

1. De la influencia simultánea de ambos procesos en el parámetro que se mide, utilizando o no ambos procesos el mismo soluto.
2. Del solapamiento de las regiones de drenaje de soluto (choque "blando"), que solamente tiene lugar si el soluto que controla ambos procesos coincide.

Queda claro, entonces, que no tener en cuenta el efecto de correlación es equivalente a eliminar el segundo factor antes señalado y esto es lo que significa que los procesos son independientes.

Más adelante se expondrá otro argumento en favor de esta aproximación según el resultado de la teoría, la medida de los parámetros cinéticos.

Por otro lado, se tiene que la fracción transformada asociada a ambos procesos sigue las siguientes relaciones:

$$w_1 = \frac{\Delta D_1(t)}{\Delta D_1(t_{\text{fin de 1}})} \dots\dots\dots (2')$$

$$w_2 = \frac{\Delta D_2(t)}{\Delta D_2(t_{\text{fin de 2}})} \dots\dots\dots (3')$$

Teniendo en cuenta las expresiones vistas anteriormente se obtiene:

$$w(t) = \frac{w_1(t) + \alpha w_2(t)}{1 + \alpha \bar{w}_2} \dots\dots\dots (4')$$

donde

$$\alpha = \frac{\Delta D_2(t_{\text{fin de 2}})}{\Delta D_1(t_{\text{fin de 1}})} \dots \text{1er. parámetro de solapamiento}$$

$$\bar{w}_2 = w_2(t_{\text{fin de 1}}) \dots\dots \text{2do. parámetro de solapamiento}$$

Los parámetros α y \bar{w}_2 evidentemente no son independientes. En el caso de efecto de solapamiento muy débil, $\alpha \ll 1$ y $\bar{w}_2 \approx 0$, el segundo proceso no tiene tiempo de desarrollarse mientras ocurre el primer proceso. Para $0 < \alpha < 0,5$ tendremos efecto de perturbación y para $\alpha \approx 1$, efecto fuerte. El caso de $\alpha > 1$ no es de interés puesto que cambios de denominación de los

procesos volverían a los señalados anteriormente.

Es importante el peso que tiene el término $\alpha \bar{w}_2$, ya que aunque $\alpha \approx 1$ se tendrá, que si $\bar{w}_2 < 0,1$ se asegura $\alpha \bar{w}_2 \ll 1$, por lo que nos encontraremos en condiciones de solapamiento no muy fuerte. Es decir, α y \bar{w}_2 están correlacionados, no son independientes en su efecto y de ahí sus denominaciones.

2.2. Cinética del primer proceso

Analicemos las características del proceso 1 para los instantes inicial y final del mismo y cualquier tiempo, es decir, para el intervalo $(0 \leq t \leq t_{\text{fin de 1}})$.

De la ecuación (4') resulta:

a) Instante inicial ($t = 0$)

$$w(0) = w_1(0) = 0$$

b) Instante final del proceso 1 ($t = t_{\text{fin de 1}}$)

$$w(t_{\text{fin de 1}}) = \frac{1 + \alpha w_2(t_{\text{fin de 1}})}{1 + \alpha \bar{w}_2} = 1 = w_1(t_{\text{fin de 1}})$$

Los resultados anteriores demuestran que si se mide la energía de activación del proceso en los instantes cercanos a los iniciales (t tendiente a cero) o cercanos al final del proceso 1 (t tendiente a $t_{\text{fin de 1}}$) estas se corresponden con la del primer proceso.

c) Para $0 < t < t_{\text{fin de 1}}$, escribamos la ecuación (4') en una forma más cómoda para su análisis.

$$w = w_1 + \alpha(w_2 - \bar{w}_2) \quad \dots \dots \dots (4'')$$

En caso de solapamiento no muy fuerte w_2 varía más lentamente que w_1 , por lo tanto $w_2 < \bar{w}_2$ y el paréntesis son negativos, por lo que la fracción transformada es menor (la medida experimentalmente), que la que se desea medir. Este resultado influye en la medida de la energía de activación empírica, lo cual veremos a continuación.

Teniendo en cuenta la expresión del tiempo de reacción fraccionaria (1,2) $\ln t_{w_0} = \ln \theta(w_0) - \ln A + E/KT$, es posible calcular la energía de activación como:

$$\frac{E}{K} = \frac{d \ln t}{d 1/T} = \frac{\Delta \ln t}{\Delta 1/T} \quad \dots \dots \dots (5')$$

lo cual nos conduce, para el proceso 1, a:

$$\frac{E_1}{K} = \frac{\ln t_0 - \ln t_1}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}} \quad \dots \dots \dots (6')$$

y para la energía E que se mide experimentalmente se obtiene:

$$\frac{E}{K} = \frac{\ln t_0 - \ln t}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}}$$

Como $\ln t > \ln t_1$ (ver figura 1) o lo que es lo mismo $-\ln t < -\ln t_1$, por lo que sumando $\ln t_0$ a ambos miembros de la desigualdad, resulta:

$$\ln t_0 - \ln t < \ln t_0 - \ln t_1$$

y dividiendo ambos miembros de la desigualdad por:

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} > 0$$

resulta:

$$\frac{\ln t_1 - \ln t}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}} < \frac{\ln t_0 - \ln t_1}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}}$$

o sea: $E < E_1$ (7')

Este resultado es inmediato de la observación de la figura 1 ya que E se corresponde con la pendiente de la recta que se determina experimentalmente en el gráfico $\ln t$ vs $1/T$, mientras que E_1 con la que se desea determinar.

Analicemos los valores de dw/dt obtenidos de la ecuación (4'), de donde es posible evaluar en índice n:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{1}{1+\alpha w_2} \left[\frac{dw_1}{dt} + \alpha \frac{dw_2}{dt} \right] = \frac{dw_1}{dt} + \frac{dw_2}{dt} \dots\dots\dots (8')$$

en los casos de solapamiento no muy fuerte.

Para los instantes iniciales ($t \rightarrow 0$) se obtiene:

$$dw/dt = dw_1/dt$$

por lo que, de la data experimental se debe calcular n_1 para $t \rightarrow 0$ (anteriormente vimos que se evaluaba E_1).

Ahora bien, para los instantes finales del proceso 1 ($t \rightarrow t_{\text{fin de 1}}$): $dw/dt = \alpha dw_2/dt$, que puede escribirse como: $dw/d\ln t = \alpha dw_2/d\ln t$ y según referencia (2): $dw/d\ln t = \alpha Z(w_2)n_2$ con:

$$Z(w_2) = \left\{ \frac{d[\ln \ln 1/(1-w_2)]}{dw_2} \right\}^{-1}$$

pero esta función $Z(w_2)$ difiere de la $Z(w)$ obtenida en (2), pues esta última es válida cuando la fracción transformada sigue una ley de Johnson-Mehl-Avrami, pero al tratar de ajustar una línea recta a la data experimental en el plano de $\ln \ln 1/1-w$ vs $\ln t$, se obliga a que $Z(w_2) \equiv Z(w)$. Todo lo anterior demuestra que para $t \rightarrow t_{\text{fin de 1}}$ se debe medir un índice $n = \alpha n_2$.

Los resultados anteriores demuestran que si se mide la energía de acti-

vación del proceso en los instantes cercanos a los iniciales ($t \rightarrow 0$) o cercanos al final del proceso 1 ($t \rightarrow t_{\text{fin de 1}}$), esta se corresponde con la del primer proceso (E_1). Mientras que para $t \rightarrow 0$, de la data experimental se debe calcular n_1 y para $t \rightarrow t_{\text{fin de 1}}$ se debe medir un índice $n = \alpha n_2$.

Todo esto nos demuestra que los procesos, aunque independientes y opuestos en ocasiones, se interrelacionan evidenciando cierta unidad, lo cual demuestra que en estos procesos está presente la unidad y lucha de contrarios, ley determinante en el desarrollo de los fenómenos.

2.3. Cinética del segundo proceso

Para instantes prolongados, en los instantes de tiempo

$t_{\text{fin de 1}} \leq t \leq t_{\text{fin de 2}}$, para los cuales ha culminado el proceso 1, ocurre la redisolución parcial del precipitado, por lo que $w_1 \approx 1$, ya que se producen variaciones en los valores de fracción transformada, al hacer $w_1 = 1$ nos encontramos en una aproximación que será mejor a medida que nos alejamos de los instantes iniciales del proceso 2 para que w_1 se mantenga constante.

Por lo que la ecuación (4') tomará la forma de:

$$w = \frac{1 + \alpha w_2}{1 + \alpha \bar{w}_2} \dots\dots\dots (9')$$

De la ecuación anterior, para efecto no muy fuerte, se obtiene que:

$w \approx 1 + \alpha w_2$ luego: $w_2 = \frac{w-1}{\alpha}$ lo que nos permite seguir la cinética del segundo proceso.

Al cambiar el mecanismo de precipitación, el segundo proceso generalmente influye de manera diferente en el parámetro D, que se mide experimentalmente. Considerando linealidad entre el parámetro que sigue la evolución de la fracción transformada (D) y la concentración C y teniendo en cuenta que como ha ocurrido un cambio de mecanismo, es de esperar que las constantes involucradas no sean las mismas por lo que plantearemos las ecuaciones siguientes:

$$\left. \begin{aligned} D &= a C(t) + b \\ \bar{D} &= \bar{a} C(t) + \bar{b} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (10')$$

Evaluando las expresiones anteriores para el instante inicial ($t = 0$), para el instante final del proceso 1 ($t_{\text{fin de 1}}$) y para los instantes $t > t_{\text{fin de 1}}$, tendremos:

$$\begin{aligned} D(0) &= a C(0) + b \\ D(t_{\text{fin de 1}}) &= a C(\infty) + b \\ \bar{D}(t) &= \bar{a} C(t) + \bar{b} \end{aligned}$$

Sustituyendo estas ecuaciones en la ecuación de la fracción transformada (referencia 2), tendremos:

$$\frac{D(0) - \bar{D}(t)}{D(0) - D(\text{fin de 1})} = \frac{aC(0) - \bar{a}C(t) + b - \bar{b}}{a[C(0) - C(\infty)]} \dots\dots\dots (11')$$

Como para $t_{\text{fin de 1}}$, los valores del parámetro que sigue la variación de la fracción transformada coinciden para ambos procesos, tendremos:

$$a C(\infty) + b = \bar{a} C(\infty) + \bar{b} \dots\dots\dots (12')$$

Sustituyendo la ecuación (12') en (11') obtendremos:

$$\frac{C(0) - \bar{D}(t)}{D(0) - D(\text{fin de 1})} = 1 - \frac{\bar{a}}{a} (1-w) \dots\dots\dots (13')$$

Para los instantes $t < t_{\text{fin de 1}}$, como influye significativamente un solo proceso, tendremos que $\bar{a} = a$, y la ecuación (13') se convierte en:

$$\frac{D(0) - D(t)}{D(0) - D(\text{fin de 1})} = w$$

Expresión utilizada para evaluar la fracción transformada del primer proceso como caso particular de la ecuación (13').

La ecuación (13') no tiene forma propiamente de fracción transformada, luego la escribiremos como:

$$H(t) = 1 - \frac{\bar{a}}{a} (1-w) \dots\dots\dots (14')$$

Como para efecto no muy fuerte, $w = 1 + \alpha w_2$, tendremos que:

$$H(t) = 1 + \alpha p w_2 \dots\dots\dots (15')$$

donde $p = \frac{\bar{a}}{a}$

$$H(t) = \frac{D(0) - \bar{D}(t)}{D(0) - D(\text{fin de 1})}$$

Esta ecuación (15') nos permite evaluar la fracción transformada del proceso 2.

Para $t = t_{\text{fin de 2}}$, $w_2 = 1$ y sustituyendo en la ecuación (15'), tendremos:

$$H(t_{\text{fin de 2}}) = 1 + \alpha p \dots\dots\dots (16')$$

de donde, conocido el valor de α , se evaluará el valor de p , luego entonces, se podrá medir la cinética del segundo proceso a través de:

$$w_2 = \frac{H(t) - 1}{\alpha p}, \text{ para } t_{\text{fin de 1}} \leq t \leq t_{\text{fin de 2}} \dots\dots (17')$$

Un resumen de los resultados fundamentales de esta teoría se presenta en la tabla que se expone en las conclusiones.

Como se ve allí, los parámetros se evalúan o bien para los instantes iniciales o para los finales del primero o segundo proceso. Para los ins-

tantes iniciales es conocido que puede despreciarse el choque blanco, es decir, que no se considera competencia en el drenaje de soluto por los precipitados. De igual manera, en el fin del primer proceso, como éste concluye, no puede considerarse competencia entre el mismo y el segundo proceso; con mucha más razón aún, cuando sólo se desarrolla el segundo proceso. Estos argumentos prueban la validez de no considerar el factor de correlación en la ecuación (1').

III. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado una teoría para la cinética de procesos solapados (CPS), teniendo en cuenta diferentes grados de solapamiento. La cinética de uno u otro proceso se puede medir como se representa en la siguiente tabla para grados de solapamiento de perturbación y no muy fuertes.

Proceso	Índice n	Energía de activación
1	A partir de $\lim_{t \rightarrow 0} w(t)$ se evalúa n_1	$t \rightarrow 0$ se evalúa E_1
	A partir de $\lim_{t \rightarrow t_{\text{fin de 1}}} w(t)$ se evalúa n_2 donde $w(t) = H(t)$	$t \rightarrow t_{\text{fin de 1}}$ se evalúa E_1
2	A partir de $H(t) = 1 + \alpha pw_2$ se evalúa n_2	$t \rightarrow t_{\text{fin de 1}}$ se evalúa E_1
	Para $t_{\text{fin de 1}} < t$ y $t \leq t_{\text{fin de 2}}$	$t \rightarrow t_{\text{fin de 2}}$ se evalúa E_2

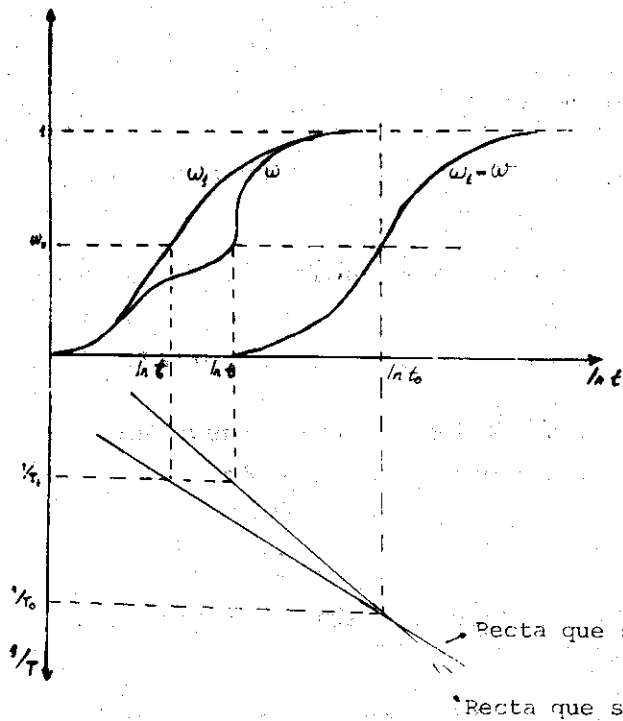


Fig. 1. Determinación de la energía de activación por el método del tiempo de reacción fraccionaria en el caso de efecto no muy fuerte de la segunda transformación de fase.

IV. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Ronda, M.; H. López; N. Galeano y otros
Cinética de las transformaciones de fase de aceros ligeramente aleados de producción nacional. IV Conferencia Científica de Ingeniería y Arquitectura. Palacio de las Convenciones, 28 de noviembre a 2 de diciembre de 1984.
- (2) García, J.R.
Cinética y Precipitación en Aleaciones ligeramente aleadas de producción nacional. Trabajo de Diploma. Universidad de La Habana. Julio de 1983.
- (3) Ronda, M.; H. López; N. Galeano y otros
Revenido a Temperaturas medias de un Acero bajo en Carbono ligeramente aleado. Revista Cubana de Física. Vol. II, No. 2, 1982.
- (4) Almiñaque, M. del C.
Segundas Transformaciones de Fase y su Influencia en los Procesos de Precipitación y posterior Coalescencia. Tesis para obtener el Grado de Candidato a Dr. en Ciencias. CENIC. Junio de 1984.
- (5) Christian, J.
The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Edit. Pergamon Press, Nueva York, 1975.