

ESTIMACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DE UN POLICRISTAL A PARTIR DE UNA MICROESTRUCTURA SIMULADA PARA ACEROS DE BAJO CARBONO

Autor: MsC. Manuel Ramón Madrigal Cano

Coautores: Prof. Dr. José .Manuel Hallen López, Prof. Dr. Francisco Caleyó Cereijo (fcaleyo@gmail.com), Dr. Tu Le Manh, Lic. Luis G. Hernández Maya.

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, ESIQIE,-Instituto Politécnico Nacional, UPALM Edif. 7, Zacatenco, Ciudad de México CP 07738, México

e-mail: mrmcano@hotmail.com, j_hallen@yahoo.com, fcaleyo@gmail.com, letuprofesor@gmail.com, luisgerardo.hm2016@gmail.com

Resumen

En este trabajo se presenta, por primera vez, un método para estimar la energía superficial en un policristal a partir de la simulación de una microestructura de un acero con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y su relación con las orientaciones cristalográficas. La construcción de la microestructura del acero se realizó tomando como base los diagramas de Voronoi, los cuales ayudan a simular el tamaño y forma de grano. Los granos de la microestructura simulada fueron asociados con las orientaciones cristalográficas de manera estocástica. Los resultados de la estimación de energía superficial a partir de la microestructura construida por simulación estocástica fueron consistentes con los experimentales. Este resultado permitió, además, la posibilidad de predecir el comportamiento de fenómeno de corrosión como la disolución anódica asociada a la superficie de aceros.

Palabras claves: Energía superficial, Rugosidad Superficial, Microestructura, Diagramas de Voronoi, Simulación estocástica,

Introducción

El conocimiento de la microestructura de los aceros, es muy importante ya que permite hacer una mejor elección sobre el material a utilizar según sea su aplicación. Conocer la microestructura de los aceros permite identificar: propiedades del material, las diferentes fases presentes, distribución de fronteras de grano así como el tamaño de grano. Por otro lado, tener noción de la textura cristalográfica de los aceros permite optimizar sus propiedades físicas y en algunos casos, conocer mecanismos asociados a estos materiales que dependan de la textura cristalográfica.

Algunos trabajos de investigación se han dado a la tarea de construir, mediante el uso de geometrías computacionales, policristales para diferentes metales, algunas de estas microestructuras han sido utilizadas para conocer el efecto del tamaño de grano durante el proceso de corrosión (Taleb *et al.* 2011). También han sido utilizadas, para conocer la deformación de la textura cuando es sometida a esfuerzos (Quey *et al.* 2011). En el presente trabajo se pretende construir un policristal, para el hierro alfa, mediante los diagramas de Voronoi y mediante este policristal estimar la energía superficial.

La energía superficial en metales, depende de la orientación cristalográfica y determina la estabilidad de los planos cristalográficos. Diferentes trabajos han mostrado que los planos compactos tienen energías superficiales bajas (Blonski *et al.* 2007), lo que implica que planos cristalográficos con menor energía superficial tengan una mayor anisotropía química, es decir, una mayor susceptibilidad a la disolución anódica (Venegas *et al.* 2015).

En la última década se han hecho muchas estimaciones de energía superficial para distintos metales, para ello, han usado un limitado número de planos cristalográficos, dicha estimación se hizo mediante métodos semi-empíricos lo que proporciona una buena descripción de estas energías (Vitos 1998; Blonski 2007). Otras investigaciones han hecho estudios sobre la rugosidad superficial para un limitado número de planos cristalográficos y han mostrado que aquellos planos con mayor rugosidad superficial son más susceptibles a la disolución anódica, esto implica, que exista una relación entre la rugosidad

superficial, la energía superficial y la disolución anódica en aceros (Venegas *et al.* 2015).

Por otro lado se sabe que la disolución anódica afecta directamente los dispositivos que usamos en la vida cotidiana, disminuyendo su vida útil (Valor *et al.* 2007). En la industria de los hidrocarburos, la disolución anódica en aceros grado tubería es una de las principales causas de falla. En México, hay más de 60 mil kilómetros de tuberías de transporte para el traslado de hidrocarburos por lo que las fallas en los ductos de transporte asociadas a la disolución anódica, específicamente a la relacionada con la corrosión por picadura, la cual genera grandes pérdidas económicas, daños al medio ambiente y pérdidas de vidas humanas. Cerca del 65% de fallas en ductos de transporte están asociadas al deterioro del material por corrosión (Valor 2007; Venegas 2015).

Diferentes estudios han mostrado que la corrosión por picadura es un proceso que se describe como aleatorio y estocástico y la predicción del momento de su inicio así como su localización y la evolución en su tamaño es extremadamente difícil (Yuan *et al.* 2009). Sin embargo, no existen modelos sobre la disolución anódica en aceros grado tubería que asocie parámetros físicos, químicos y metalúrgicos responsables del carácter estocástico del proceso. Poner a punto y validar modelos que permitan involucrar el total de ellos es un problema muy complejo (Malki y Baroux 2005), ya que mantener un control sobre todos ellos en el laboratorio es muy complicado.

De los modelos que existen sobre la disolución anódica, pocos consideran la textura cristalográfica del metal como un factor que interviene en el proceso de disolución. Sin embargo, modelos que consideren la energía superficial para predecir la disolución anódica en aceros grados tubería no existen. Se sabe por diversas publicaciones que la disolución anódica está relacionada con las propiedades del metal, con su estructura y la interacción con los iones de la solución con la cual está en contacto el metal (Vautrin *et al.* 2008). Sin embargo, en recientes años dentro del grupo de trabajo se ha establecido un modelo sobre la disolución anódica en uno monocristal, para el hierro alfa, el

cual contemple la evaluación para cualquier plano cristalográfico expuesto al medio corrosivo.

En el presente trabajo, se pretende simular un policristal mediante geometrías computacionales para establecer un modelo que ayude a predecir las energías superficiales en función de la orientación cristalográfica y con esta información sea la base para simular la disolución anódica y así identificar la influencia de los aspectos físicos, químicos y metalúrgicos del material sobre la disolución anódica. La modelación de la disolución anódica en un monocristal se puede utilizar para estudiar el caso en un policristal.

Objetivo

Establecer una metodología para construir un policristal aleatorio, mediante geometrías computacionales, el cual debe considerar la orientación cristalográfica de un sistema cúbico. Establecer un modelo para estimar la energía superficial en aceros grado tubería que contemple cualquier orientación cristalográfica de un sistema BCC. Correlacionar los resultados de la energía superficial con resultados experimentales.

Objetivos específicos

Construir un policristal a partir de los diagramas de Voronoi. La metodología debe considerar aspectos como el tamaño de grano y distribución de fronteras de granos, así como la textura cristalográfica.

Mediante la orientación cristalográfica para aceros con una estructura BCC, establecer un modelo que relacione la orientación cristalográfica y la rugosidad superficial para evaluar la energía superficial para los aceros grado tubería.

Validar el modelo con datos experimentales.

1. Modelación

1.1 Construcción de la Microestructura

Taleb A. (2011) consideró un policristal y usó los diagramas de Voronoi para construir el tamaño de grano de ese policristal, lo que le permitió establecer el efecto del tamaño de grano dentro del proceso de disolución anódica. R. Quey (2011) construye un policristal para una aleación de aluminio, usando los diagramas de Voronoi y el método de elemento finito, para mostrar el efecto de la deformación de la textura cristalográfica. En el presente trabajo se muestra una metodología sencilla, tomando como base los diagramas de Voronoi, para la construcción de un policristal de aceros grado tubería con una estructura BCC.

La metodología para construir un policristal en un espacio bidimensional se describe a continuación. Primero se debe construir un plano con las dimensiones del policristal a simular. Después se deben generar un número finito de puntos aleatorios, no co-lineales, sobre el plano. Usando la definición de los diagramas de Voronoi, los cuales se definen matemáticamente como se muestra a continuación: Si $P := \{p_1, p_2, p_3, \dots, p_n\}$ es un conjunto con n puntos distintos en un plano en R^2 Se define los diagramas de Voronoi de P si tienen una subdivisión de n celdas, uno para cada sitio de P con la propiedad de que un punto $q = (q_x, q_y)$ pertenece a la celda correspondiente $p_i = (p_{ix}, p_{iy})$ entonces

$$\sqrt{(q_x - p_{ix})^2 + (q_y - p_{iy})^2} < \sqrt{(q_x - p_{jx})^2 + (q_y - p_{jy})^2} \quad \forall p_j \in P \text{ con } i \neq j \quad (1)$$

Una vez contruidos los diagramas de Voronoi, se requiere de sitios elementales, en el presente trabajo, estos sitios se definieron como sitios hexagonales centrados en una malla triangular ya que conllevan una menor anisotropía espacial.

Una vez que se tienen la construcción del mallado hexagonal, con sus respectivos diagramas de Voronoi, se debe considerar la figura de polo inversa para un sistema cubico, el cual representa la orientación cristalográfica y

mediante una asignación aleatoria, cada uno de los diagramas de Voronoi tendrá una orientación y así el policristal queda construido.

1.2 Modelación de la Energía Superficial

Venegas (2015) Estableció una función de la resistencia a la disolución anódica (CR) que depende del plano cristalográfico $\{h, k, l\}$ expuesto al medio corrosivo y cuya relación se determinó mediante la siguiente relación:

$$CR_{\{hkl\}} = \frac{\rho_{\{hkl\}}}{\rho_{\{110\}}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \forall h + k + l = 2n \text{ con } n \in N \quad (2)$$

Donde $\rho_{\{hkl\}}$ es la densidad del plano $\{h, k, l\}$; $\rho_{\{110\}}$ es la densidad del plano más compacto para el plano $\{110\}$, y la densidad del plano $\rho_{\{hkl\}}$ está definida por la siguiente relación:

$$\rho_{\{hkl\}} = \frac{2}{a_0^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \forall h + k + l = 2n \text{ con } n \in N \quad (3)$$

Donde $a_0 = 2.866 \text{ \AA}$, es el parámetro de red para el hierro alfa.

Blonski (2007), mostró que existe una relación entre la orientación cristalográfica, de los planos más compactos del sistema BCC, y la rugosidad superficial, y que a partir de esta rugosidad superficial se puede determinar la energía superficial del material. De estas relaciones se desprende que un mejor indicador para la resistencia a la corrosión sería la rugosidad superficial (RS) del plano $\{h, k, l\}$ que sale a la superficie del material, debido a la capacidad de absorber moléculas de agua dada su mayor porosidad a nivel atómico. La relación que Blonski propone es la siguiente:

$$RS = \frac{A_{2D}}{A_{Fe}} \quad (4)$$

Donde A_{2D} es el área de superficie de la celda unitaria; A_{Fe} es área de la sección transversal para un átomo de hierro definida en una estructura BCC.

$$A_{2D} = \frac{a_0^2}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{1}{\rho_{\{hkl\}}} \forall h + k + l = 2n \text{ con } n \in N \quad (5)$$

$$A_{Fe} = \frac{3}{16} \pi a_0^2 \quad (6)$$

Sustituyendo (5) y (6) en la ecuación (4).

$$RS = \frac{A_{2D}}{A_{Fe}} = \frac{8}{3\pi} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \forall h + k + l = 2n \text{ con } n \in N \quad (7)$$

Blonski estima la energía superficial mediante la siguiente relación:

$$\gamma = 2.3(RS)^{0.08} \quad (8)$$

Nótese que de la ecuación (2) la densidad del plano más compacto para el plano $\{110\}$ es constante. De la relación (4) y (5) se deduce que la resistencia a la disolución es inversamente proporcional a la rugosidad superficial, es decir:

$$CR_{\{hkl\}} \propto \frac{1}{RS} \quad (9)$$

Por otro lado Shahyari (2009) Mostró que la susceptibilidad del inicio de la picadura, en un acero inoxidable del tipo 316LVM, depende fuertemente de la orientación cristalográfica de los planos cristalográficos paralelos a la superficie del metal. También mostró que las orientaciones planares $\{111\}$ y $\{100\}$ tienen una alta resistencia a la corrosión por picadura para sistemas FCC. Además determinaron un índice de susceptibilidad a la picadura (PSI) que está en función de la orientación (β, φ) del vector h , la cual representa la dirección normal al plano cristalográfico, dicho índice está representada como una serie de funciones de armónicos esféricos de superficie generalizados mediante la siguiente relación.

$$PSI(h) = \sum_{l=4}^{l_{max}} \sum_{\mu=1}^{M(l)} A_l^\mu k_l^\mu(h) \quad (10)$$

Donde A_l^μ es una serie de valores constantes y $k_l^\mu(h)$ son las funciones de los armónicos de superficie.

En este trabajo se propone estimar una función de disolución anódica $E(h)$, en un monocristal, para cualquier plano cristalográfico expuesto a un medio corrosivo. Dicha función se construyó a partir de los armónicos esféricos de superficie simetrizados para una estructura cubica y el inverso de la rugosidad superficial, la cual está determinada mediante la siguiente expresión:

$$\frac{1}{SR(h)} \approx E(h) = E(\phi, \beta) = \sum_{l=4}^{l_{max}} \sum_{\mu=1}^{M(l)} e_l^\mu k_l^{i\mu}(h) \quad (11)$$

Donde e_l^μ son constantes para valores de l ; $k_l^{i\mu}(h)$ son los esféricos armónicos de superficie con simetría cubica con ϕ ($0^\circ \leq \phi \leq 45^\circ$) y β ($0^\circ \leq \beta \leq 53^\circ$)

Usando la ecuación (8) y la ecuación (10) se puede observar que la energía superficial es inversamente proporcional a la función de disolución anódica para estructuras BCC es decir:

$$\gamma(h) = 2.8(SR(h))^{0.08} \approx 2.8 \left(\frac{1}{E(h)} \right)^{0.08} \quad (12)$$

$$\gamma(h) \approx 2.8 \left(\frac{1}{E(h)} \right)^{0.08} \quad (13)$$

La relación (12) muestra que la energía superficial se puede estimar a partir de la energía de la función de disolución anódica, para una estructura BCC.

2. Resultados y Discusión

2.1 La microestructura

A continuación se describirá el proceso para construir la microestructura y como es empleada para estimar la energía superficial. En un espacio real de dos dimensiones, se simula un arreglo de 250 micrómetros de ancho (Nwidth) por 50 de alto (Nheight) y por medio de círculos se pretende cubrir la mayor cantidad de área del rectángulo, esto para garantizar que los puntos que se generen no sean colineales.

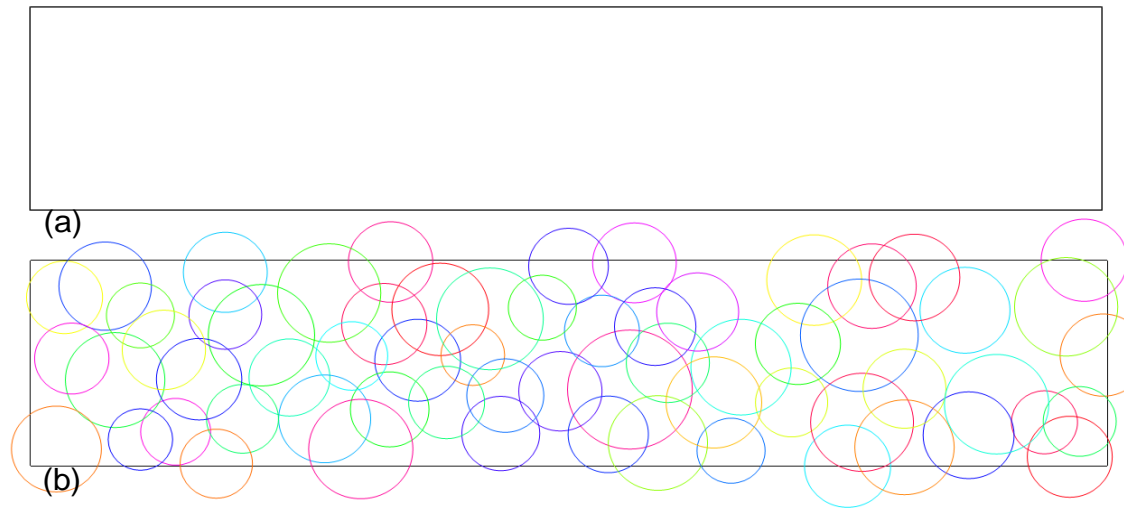


Fig. 1 (a) Muestra el arreglo de la microestructura a simular usando un rectángulo con un ancho y alto definido por $N_{width} \times N_{height}$. (b) Muestra como se cubre la mayor cantidad de área del rectángulo.

Los círculos que cubren el rectángulo, generarán puntos aleatorios los cuales se distribuyen dentro de rectángulo, según la definición de los diagramas de Voronoi los puntos aleatorios son requeridos para seccionar el rectángulo los cuales representarán los granos del policristal. Al discretizar los diagramas de Voronoi mediante sitios hexagonales elementales, el mallado hexagonal queda construido y así se podrá conocer el tamaño de grano y la distribución de los mismos, si este mallado se le agrega un sistema de referencia, la microestructura resultante se muestra en la siguiente figura.

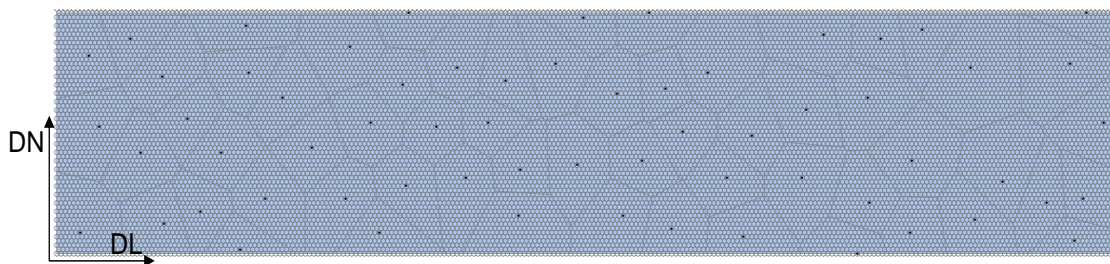


Fig. 2 Muestra una la microestructura construida mediante los diagramas de Voronoi, DN se refiere la Dirección Normal y DL se refiere a la Dirección de Laminado.

Para continuar con la construcción de un policristal para una estructura BCC, fue necesario considerar la figura inversa de polos (IPF) del sistema cristalino cúbico, es decir debe de cumplir que $h + k + l = 2n$ con $n \in \mathbb{N}$ y $\{h, k, l\}$ como los índices de Miller, el triángulo de la figura inversa de polos (IPF) está limitado por los polos $\{002\}$, $\{101\}$, $\{222\}$. La figura inversa de polo, se puede describir mediante una escala de colores, cada color está asociado a un plano

cristalográfico del sistema cristalino cubico. Finalmente la construcción del policristal debe tomar en cuenta esta orientación cristalográfica y se debe establecer una relación entre la orientación y la microestructura de la figura 2. Esta relación fue de forma aleatoria y el resultado final del policristal construido se muestra en la siguiente figura.

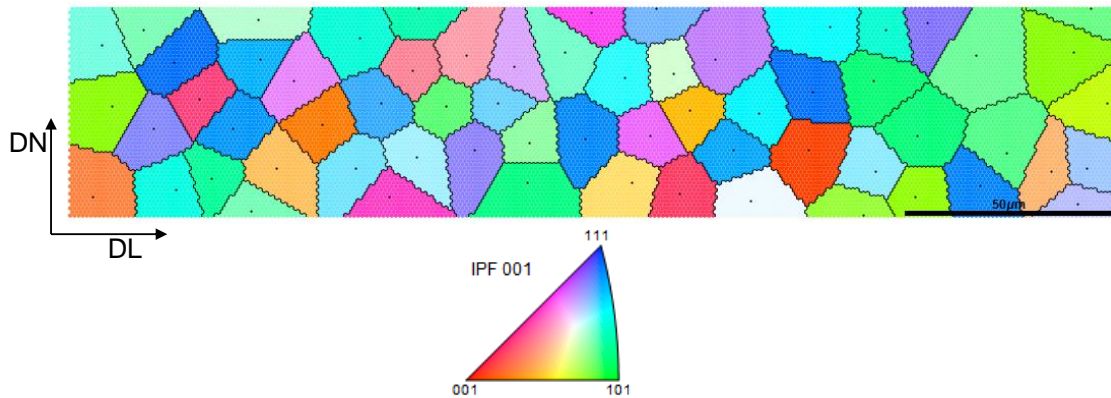


Fig. 3 Muestra un policristal donde se puede observar la distribución de la orientación cristalográfica. DN se refiere la dirección Normal y DL se refiere a la dirección de laminado.

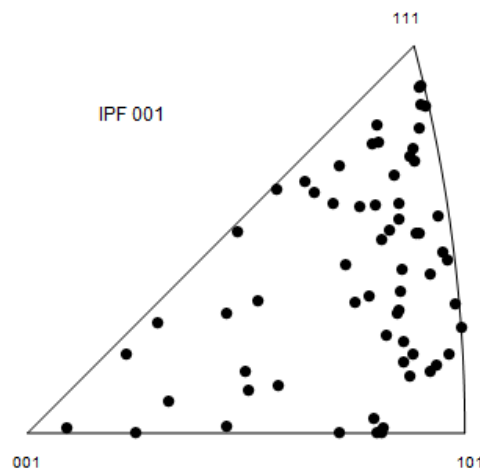


Fig. 4 Muestra la distribución de las orientaciones cristalográficas simuladas

2.2 La función de disolución

La estimación de la función de disolución (Ecuación 10), Se realizó mediante la evaluación de la resistencia a disolverse anódicamente para cada plano $\{h, k, l\}$ usando el inverso de la rugosidad superficial (RS) mediante la Ecuación 7. Utilizando esa idea, se estimó el valor de resistencia al inicio de la corrosión

para los planos más densos del sistema BCC si se consideran índices menores a 4, los cuales son los siguientes planos $\{1,0,1\}$, $\{0,0,2\}$, $\{1,1,2\}$, $\{1,0,3\}$, $\{2,2,2\}$, $\{2,1,3\}$, $\{1,1,4\}$, $\{2,0,4\}$, $\{3,2,3\}$ y $\{3,1,4\}$. La resistencia al inicio de la corrosión para estos planos, mediante el uso de la ecuación 7 muestra una resistencia que cambia drásticamente de un plano a otro, para evitar este problema y encontrar un modelo que se apegue más a un sistema físico se debe de considerar la ecuación 10. Para poder estimar esta nueva función a la resistencia a la disolución anódica, es necesario estimar los coeficientes e_l^μ de los armónicos esféricos con simetría cubica. El desarrollo es expresado para valores de l del orden de 20 a 24. En nuestro caso se está utilizando un desarrollo hasta $l = 22$. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

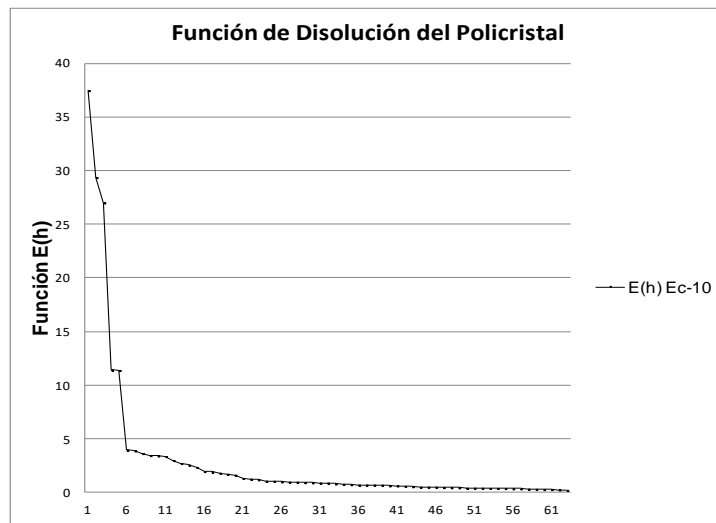
Tabla 1.- Valor de los coeficientes e_l^μ para los armónicos esféricos de superficie con simetría cubica.

-0.2372	-0.1709
0.3983	-0.6354
0.1897	0.4291
-0.2120	0.0489
0.0553	1.7860
0.9512	-0.2691
1.8360	-0.1178
1.6180	0.6643

2.3 La energía superficial

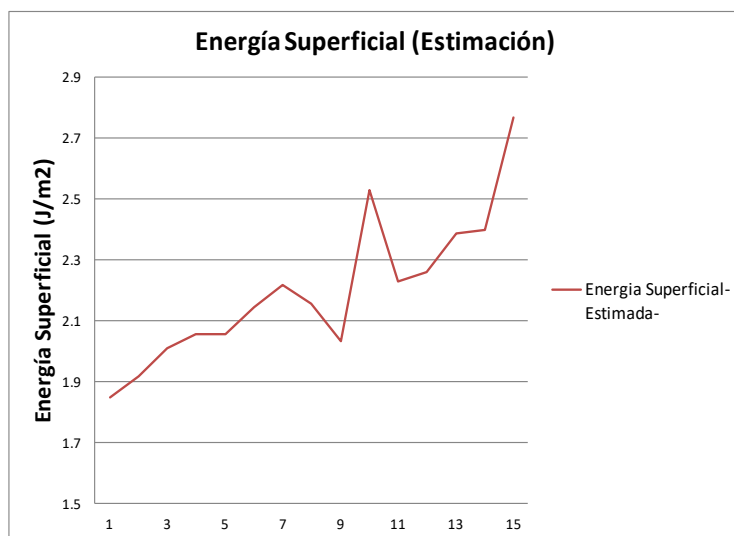
Con la información que se obtiene a partir de la ecuación (10) se estimó la función de disolución para las orientaciones que se simularon en el policristal, los resultados para esta función de disolución se muestran en la grafica 1, si esta información se acompaña de la figura 3, se puede observar que la mayoría de las orientaciones cristalográficas del policristal simulado muestra que son del tipo $\{110\}$ y $\{111\}$ de trabajos previos se sabe que estos tienen una mayor resistencia a la corrosión [Venegas], no así los del tipo $\{001\}$.

Grafica 1.- Muestra la función de disolución para los planos del policristal



A partir de la función de disolución, es posible estimar la energía superficial (γ), aplicando la ecuación 8. Con la finalidad de poder comparar con datos ya publicados, se estimó la energía superficial para los planos más densos del sistema BCC y los resultados se muestran en la gráfica 2. Estos resultados son consistentes con los publicados por Blonski en 2007 y Venegas en 2015, cuando el plano es más compacto la energía superficial asociada este plano es menor debido a que la rugosidad superficial asociada es menor. Por otro lado, cuando el plano es menos compacto la energía superficial es mayor porque tiene una mayor rugosidad superficial.

Gráfica 2.- Muestra la estimación de la energía superficial para los planos más densos del sistema BCC



3. Conclusiones

El presente trabajo muestra una nueva metodología para construir una microestructura, en un espacio bidimensional, usando los diagramas de Voronoi y la figura inversa de polos para un sistema cúbico. Este trabajo propone estimar la energía superficial usando la función de disolución anódica. A partir de esta función de disolución, pone de manifiesto que la orientación cristalográfica tiene una gran relación con la energía superficial, en el sentido que los planos cristalográficos con mayor densidad de átomos tienen una menor energía superficial debido a que estos poseen una menor rugosidad superficial.

Referencias

Bartosik Lukasz; Dung Dicaprio; Janusz Stafiej. 2013: Cellular automata approach to corrosion and passivity. *Pure Appl. Chem.* 85(1): 247-256.

Bin Lin, Ronggang Hu, Chenqing Ye, Yan Li, Changjian Lin. 2010: A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scanning electrochemical probes. *Electrochemical Acta.* 55: 6542-6545.

Blonski P.; Kiejna. 2007: Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces. *Surface Science.* 601: 123-133.

Malki B.; B. Baroux. 2005: Computer simulation of the corrosion pit growth. *Corrosion Science* 47: 171-182.

Quey, R.; P. Dawson; F. Barbe; 2011: Large-scale 3D random polycrystals for the finite element method: Generation, meshing and remeshing. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 200: 1729-1745.

Shahyari Arash; A Jerzy; Szpunar; Shasha Omanovic; 2009: The influence of crystallographic orientation distribution on 316LVM stainless steel pitting behavior. *Corrosion Science.* 51: 677-682.

Taleb A.; J. Stafiej.; 2001: Numerical simulation of the effect of grain size on corrosion processes: Surface roughness oscillation and cluster detachment *Corrosion Science* 53: 2508-2513.

Valor, A.; F Caleyó; L. Alfonso; D. Rivas; J.M. Hallen; 2007: Stochastic modeling of pitting corrosion: A new model for initiation and growth of multiple corrosion pits. *Corrosion Science*. 49: 559-279.

Vautrin-UI C.; H. Mendy; A. Taleb; A. Chausse; J. Stafiej; J.P. Badiali. 2008: Numerical simulations of spatial heterogeneity formation in metal Corrosion. *Corrosion Science*. 50: 2149-2158.

Venegas, V.; F Caleyó; L. Vázquez; T. Baudin; J.M. Hallen. 2015: On the Influence of Crystallographic Texture on Pitting Corrosion in Pipeline Steels *International Journal of Electrochemical Science*. 10: 3539-3552.

Vitos L.; A.V. Ruban; H.L. Skriver; J. Kollár. 1998: The surface energy of metals. *Surface Science*. 411: 186-202.

Yuan X.-X.; D. Mao; M.D. Pandey. 2009: A Bayesian approach to modeling and predicting pitting flaws in steam generator tubes. *Reliability Engineering and System Safety*. 94: 1838-1847.