



Instituto Politécnico Nacional

**Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas**

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

**“Estudio de la precipitación en
aleaciones Fe-Ni-Al mediante el Método
del Gradiente de Composición
Macroscópico”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO:
DOCTOR EN CIENCIAS EN
METALURGIA Y MATERIALES**

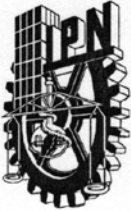
**Presenta:
M en. C Edgar Contreras Piedras**

Directores de TESIS:

**Dr. Héctor J. Dorantes Rosales
Dr. Felipe Hernández Santiago**



México, D. F. 2012



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 04 del mes de Julio del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

"Estudio de la precipitación en aleaciones Fe-Ni-Al mediante el método del gradiente de composición macroscópico."

Presentada por el alumno:

CONTRERAS
Apellido paterno

PIEDRAS
Apellido materno

EDGAR
Nombre(s)

Con registro:

B	0	8	1	7	3	4
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

DR. FELIPE HERNÁNDEZ SANTIAGO

DR. RAMÓN ESQUIVEL GONZÁLEZ

DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO

DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

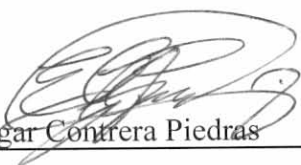


INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 20 del mes de Junio del año 2012, el (la) que suscribe Edgar Contreras Piedras alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales con número de registro B081734, adscrito a la sección de estudios de posgrado e investigación- E.S.I.Q.I.E., manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales y cede los derechos del trabajo intitulado "Estudio de la precipitación en Aleaciones Fe-Ni-Al mediante el Método del Gradiente de Composición Macroscopico", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección edgarcontrerasp@yahoo.com.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Edgar Contreras Piedras

Nombre y firma

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional, a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas y al Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Por la formación profesional y personal.

Al CONACYT, al Fondo Sectorial para la Educación-CONACYT, GAID, IPN, COFAA y PIFI por el apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto.

A los sinodales por sus sugerencias y consejos durante la realización y culminación de este trabajo.

Dra. Lucia Téllez Jurado

Dr. Víctor Manuel López Hirata

Dr. José Antonio Romero Serrano

Dr. Ramón Esquivel González

A mis Asesores:

Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales

Dr. Felipe Hernández Santiago

Y al Dr. Diego I. Rivas López

Por ofrecerme su amistad, por brindarme toda su paciencia y comprensión durante la realización de este trabajo

Gracias

Dedicatorias

A mi madre:

Bertha Piedras Hernández

Por ser un claro ejemplo de lucha incansable, de superación y por enseñarme que todo se puede lograr con trabajo, esfuerzo y dedicación. Gracias por tu apoyo incondicional y tu sacrificio.

A mi hermano, cuñada y sobrinos:

Por brindarme todo su apoyo y cariño.

A Adriana:

Por todo su amor y apoyo que me ha brindado lo cual me ha dado fuerzas para seguir adelante y poder terminar este proyecto.

A mis amigos:

Alfredo Flores (Castras), Liliana Cosmes, Juan (Chore), Bernardo Alberto (Jamón), Ceci, Israel (Quick), Eduardo (Astro), Esau, Jorge, Carlo, Joel. Por todo esos momentos compartidos porque sin ellos que seria de la vida y por su sincera amistad.

Gracias

CONTENIDO

Resumen	
Abstract.....	
Lista de Figuras	i
Lista de Tablas.....	iv
I. Introducción.....	1
II. Consideraciones Teóricas.....	3
2.1 Teoría Clásica de Transformaciones de Fase.....	3
2.2 Teoría Clásica Sobre la Maduración de Ostwald (Teoría LSW).....	6
2.3 Ecuación Gibbs-Thomson.....	7
2.4 Crecimiento Controlado por la Difusión.....	9
2.5 Crecimiento Controlado por la Intercara.....	14
2.6 Efecto de la Fracción Volumétrica en el Engrosamiento.....	16
2.7 Metaestabilidad e inestabilidad.....	18
2.8 Fuerza motriz para la difusión.....	20
2.9 Mecanismos atómicos para la difusión.....	21
2.9.1 Difusión de átomos sustitucionales.....	21
2.10 Método de gradiente de composición macroscópico.....	25
2.11 Precipitación en aleaciones Fe-Ni-Al.....	29
III. Desarrollo Experimental.....	31
3.1 Material y equipo empleado.....	31
3.2 Fabricación de los pares difusores.....	32
3.3 Tratamientos Térmicos de Envejecido.....	33
3.4 Medición de Microdureza Vickers (MDV).....	33
3.5 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido y de Alta Resolución (MEB y MEB-AR).....	33
IV. Resultados y Discusión.....	34
4.1. Pares difusores.....	34
4.2. Evolución de la precipitación.....	35
4.3. Cinética de crecimiento del engrosamiento de precipitados.....	45
4.4. Distribución del tamaño de precipitados.....	47
4.5. Comportamiento del endurecimiento por precipitación.....	49
VI. Conclusiones.....	51
VI. Bibliografía.....	52

Resumen

En el presente trabajo se desarrolló el método del gradiente de composición macroscópico para el estudio de la precipitación de la fase β' en aleaciones del sistema Fe-Ni-Al durante tratamientos térmicos de envejecido isotérmico. El método consistió en fabricar pares difusores de Fe-8%Ni-12%Al/Fe-25%Ni-25%Al (A1/A2) y Fe-25%Ni-25%Al/Fe (A1/Fe) mediante tratamiento térmico de difusión a 1100°C durante 4 días y enfriados a temperatura ambiente. Con la finalidad de inducir la precipitación de fases se realizaron tratamientos térmicos de envejecido a 850°C por diferentes tiempos para el par difusor A1/Fe. Mientras que para el par difusor A1/A2, los envejecidos fueron a 850, 900 y 950°C durante 5h. Las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de barrido de alta resolución (MEB-AR) y mediciones de microdureza Vickers. Los resultados de DRX mostraron la formación de una solución sólida sobresaturada (α_{ss}) posterior al recocido de difusión, y la presencia precipitación de la fase β' y la matriz α (rica en Fe) durante los tratamientos térmicos de envejecido. El análisis por MEB muestra la generación del gradiente de composición para ambos pares difusores en estudio. La precipitación de la fase β' se observó desde la intercara hacia la aleación A1 y en ambos lados desde la intercara hacia las aleaciones A1 y A2, para los pares difusores A1/Fe y A1/A2, respectivamente. La fracción volumétrica de los precipitados incrementa con el aumento en contenido de Ni y Al para todos los casos. El cambio de la morfología de los precipitados fue de cubos redondeados a placas alargadas y finalmente a interconectadas como se incrementa el tiempo de envejecido. La cinética de engrosamiento de los precipitados está de acuerdo a las teorías modificadas de Lifshitz, Slyosov y Wagner (LSW). La resistencia al engrosamiento de los precipitados disminuye con el aumento en la fracción volumétrica.

Abstract

The macroscopic composition gradient was used to study the precipitation process of the β' phase in Fe-rich Fe-Ni-Al alloys by aging treatments. The diffusion couples of Fe-8%Ni-12%Al/Fe-25%Ni-25%Al (A1/A2) and Fe-25%Ni-25%Al/Fe (A1/Fe) were fabricated by the diffusion heat treatment at 1100°C during 4 days. For the A1/Fe diffusion couple, the aging treatments were made at 850°C for different times. For the A1/A2 diffusion couple, the aging treatments were made at 850, 900 and 950°C for 5h. Samples were characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), high resolution scanning electron microscopy (HRSEM) and hardness Vickers measurements. XRD results showed the formation of a supersaturated solid solution (α_{SSS}) after the diffusion heat treatment, while the appearance of the XRD peaks corresponding to the NiAl- β' phase are evident in the XRD pattern after the aging treatments. SEM results showed confirmed the formation of composition gradients in both diffusion couples. The precipitation of β' phase was observed in the Al alloy side for the A1/Fe diffusion couple, and for both sides for the A1/A2 diffusion couple. The morphology of precipitates was rounded cuboids and it changed to elongated plates as the aging progressed the precipitate coarsening kinetics followed the modified LSW theories. The precipitate coarsening resistance decrease with the increase in the volume fraction of precipitates. In order to evaluate the effect of the precipitation process on the mechanical properties of the alloy tested, microhardness Vickers was measured, showing an increase of hardness on the Al and Ni content increased.

Lista de Figuras

Figura		Página
1	Diagrama de fase esquemático de una aleación binaria exhibiendo una región de inmiscibilidad [1].	4
2	Variación de la distribución de soluto durante a) una reacción de nucleación y crecimiento y b) una reacción continua de descomposición espinodal, ambas al inicio (t_1) y al final (t_3) de la reacción de descomposición [1].	5
3	Diagrama de fases binario [18].	6
4	Precipitados esféricos β de radios r_1 y r_2 en una matriz α , donde el flujo difusivo ocurre de 1 a 2[25].	9
5	a) Arreglo de precipitados alrededor de un precipitado de radio r y b) variación de la concentración desde el centro de los precipitados.	10
6	Variación de la velocidad de crecimiento dr/dt con el radio del precipitado r para el crecimiento controlado por la difusión de dos partículas con diferentes valores de radio medio \bar{r} , para la curva más baja \bar{r} es 50% mayor [23].	13
7	Distribución del tamaño de partícula en función del radio normalizado controlado por el mecanismo de difusión durante el proceso de engrosamiento.	14
8	Representación de la energía libre en función de la composición para una aleación binaria con solubilidad limitada [29].	19
9	Cambios de energía libre y potencial químico durante la difusión a) y b) difusión abajo de la colina y c) y d) arriba de la colina [2].	21
10	Par difusor de Kirkendall [2].	22
11	Perfil de concentración de un par difusor [2].	22
12	Movimiento de los marcadores en un par de Kirkendall [2].	23
13	Mecanismo de difusión por vacancias [2].	24
14	Mecanismo de difusión por intercambio directo [2].	24

15	Mecanismo de anillo de Zener para difusión [2].	24
16	Ilustración esquemática mostrando cómo se alcanza la composición de equilibrio en las partículas de la intercara c_e , de cuyo diámetro es $2r^*$ [12].	27
17	Relación entre el tamaño crítico r^* y la composición de soluto c_a para las aleaciones a) Cu-Ti y b) Cu-Co y c) Ni-Si, respectivamente [12].	28
18	Diagramas de fases ternario del sistema Fe-Ni-Al a 850 °C.	31
19	Pasos para la fabricación del par difusor.	32
20	a) Micrografías del los pares difusores a) A1/Fe y b) A1/A2 y con sus respectivos perfiles de concentración del Fe, Ni y Al del par difusor.	34
21	Mapeo de los elementos de los pares difusores a) A1/Fe y b) A1/A2.	35
22	Micrografías del par difusor A1/Fe después de ser envejecido a 900 °C por 5, 10, 25 y 50 h.	38
23	Micrografías del par difusor A1/A2 del lado izquierdo después de ser envejecido a 850, 900 y 950 °C por 5 h. (continúa).	39
23	(continuación) Micrografías del par difusor A1/A2 del lado derecho después de ser envejecido a 850, 900 y 950 °C por 5 h	40
24	Patrón de difracción de rayos-X del par solubilizado a 1100 °C y envejecido a 850 °C por 150 h.	41
25	Distribución atómica de la fase β' (Fe, Ni)Al (B2): ● Aluminio, ○ Hierro o Níquel.	42
26	Diagrama de equilibrio de fases Fe-Ni-Al a 950 °C para las composiciones seleccionadas del par difusor A1/Fe.	43
27	Diagrama de equilibrio de fases Fe-Ni-Al a 850 950 °C para las composiciones seleccionadas del par difusor A1/A2.	44
28	Mapeo elemental del los precipitados y de la matriz.	45

29	Grafica del $\ln t$ contra $\ln r$ para los precipitados en C ₁ -C ₄ .	46
30	Grafica del $r^3-r_0^3$ contra t para los precipitados en C ₁ -C ₄ .	46
31	Distribución del tamaño de partícula para el par difusor A1/Fe envejecida a 900 °C por 5, 10 y 25 h.	48
32	Grafica de dureza Vickers vs. Distancia para el par difusor A1/Fe envejecida a 900 °C por diferentes tiempos.	50
33	Grafica de dureza Vickers vs. Distancia para el par difusor A1/A2 envejecida a 850, 900 y 950 °C por 5h.	50

Lista de Tablas

No.	Contenido	Pág.
1	Características y composición.	31
2	Composición química de los puntos seleccionados del par difusor A1/Fe	36
3	Composición química de los puntos seleccionados del par difusor A1/A2.	36

I. Introducción

Las propiedades físicas y mecánicas de las aleaciones endurecibles por precipitación dependen en gran medida de forma, tamaño y distribución de los precipitados [1]. Generalmente, los precipitados son compuestos intermetálicos en una matriz dúctil, donde los que producen el mayor endurecimiento son aquellos que se encuentran distribuidos finamente y son coherentes con la matriz [1,2]. Aunado a esto, las características de los precipitados pueden ser controladas a partir de tratamientos térmicos de envejecido. El estudio convencional para conocer el efecto del tamaño, forma y distribución de precipitados involucra obtener una solución sólida sobresaturada de la aleación y tratarla térmicamente mediante un envejecido por debajo de la temperatura de “*solvus*”. Este procedimiento permite obtener cinéticas de crecimiento, energías de activación y evolución de las propiedades mecánicas bajo una composición definida [3]. Otro fenómeno interesante de análisis es el conocido como engrosamiento, el cual se presenta posterior a la nucleación y crecimiento de los precipitados. El fenómeno de engrosamiento inicia cuando el precipitado agota todo el soluto de la matriz y crecen a expensas de los vecinos más cercanos. Adicionalmente, existen muchas teorías sobre este fenómeno siendo la pionera la desarrollada por Lifshitz, Slyosov y Wagner, conocida como la teoría LSW. Es conocido que, las etapas finales durante el engrosamiento es la degradación de las propiedades mecánicas de una aleación, lo cual ha sido tema de estudio para poder retardarlo o controlarlo [4-5].

Un ejemplo de los materiales endurecibles por precipitación son las superaleaciones base Ni [6], Fe-Ni-Al [7], Ti-Al [8], Al-V [9], Al-Cu [10], entre otras. En el caso de las superaleaciones base Ni, el endurecimiento se produce por la presencia de precipitados Ni_3Al (γ') finamente distribuidos y coherentes embebidos en una matriz rica en Ni (α). Por su parte, en las aleaciones Fe-Ni-Al pueden ser endurecidas por precipitados NiAl (β') en una matriz rica en Fe (α). En ambos sistemas, las excelentes propiedades de resistencia a altas temperaturas dependen del tipo de precipitados. Recientes investigaciones han mostrados que es factible realizar un seguimiento de la precipitación en el sistema Fe-Ni-Al mediante microscopía electrónica de barrido [11],

Por otra parte, Toru Miyazaki [12] propuso un método para el análisis del proceso de precipitación, llamado método del gradiente de composición macroscópico. Este método puede analizar varios fenómenos dependientes de la composición, particularmente en las cercanías de un límite de fase utilizando un microscopio electrónico de transmisión. El método, permite analizar límites de solubilidad de precipitados coherentes e incoherentes, transformaciones de fase de orden-desorden, el límite morfológico entre la descomposición espinodal y la descomposición de fases nucleación y crecimiento y la dependencia de la solubilidad de soluto en el tamaño de partículas; es decir la relación Gibbs-Thomson.

El propósito del presente estudio es aplicar el método del gradiente de composición en la caracterización microestructural de la precipitación en aleaciones ternarias del sistemas Fe-Ni-Al utilizando pares difusores para formar el gradiente de composición. Asimismo, se obtendrán cinéticas de crecimiento, energías de activación, mecanismos de descomposición y análisis de los fenómenos de engrosamiento de este tipo de aleaciones.

II. Consideraciones Teóricas

2.1 Teoría Clásica de Transformaciones de Fase.

Cuando se enfría una solución sólida desde una región monofásica, de tal modo que al pasar por una región bifásica en el diagrama de fases, esta solución sólida queda sobresaturada, se forma una nueva fase por una reacción de precipitación de estado sólido. La nueva fase se forma debido a que disminuye la energía libre del sistema. Por consiguiente, es necesario comprender cómo varía la energía libre del sistema al cruzar los límites de fase del diagrama de fases. Tal como se indica en el diagrama de fases binario esquematizado en la figura 1, la fase α es una solución sólida con composición C_o y es térmicamente estable sólo a temperaturas elevadas. A temperaturas menores, la energía libre del sistema disminuye a través de la descomposición o separación de la fase α en dos fases α' y β [1].

Para iniciar una reacción de precipitación en orden, la aleación es homogeneizada en una región monofásica a T_H y entonces ya sea que: a) Se enfríe lentamente hasta la región bifásica α y β o b) Se enfríe rápidamente en un baño para posteriormente envejecerla isotérmicamente a una temperatura T_A dentro de la región de dos fases ilustrado en la figura 1.

En ambos casos, el equilibrio termodinámico es alcanzado si la sobresaturación Δc definida como:

$$\Delta c(t) = \bar{c} - c_{\alpha}^e \dots\dots(1)$$

llega a ser cero. Aquí $\bar{c}(t)$ es la composición media de la matriz para un tiempo t con $\bar{c}(t=0) \equiv c_o$. Para el caso a) el cual prevalece frecuentemente durante el proceso industrial, la temperatura de envejecido y el límite de solubilidad de equilibrio asociado con c_{α}^e disminuye continuamente. El equilibrio puede ser alcanzado si la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente menor al intervalo de temperatura en el cual la difusión (D) de los átomos de soluto es adecuadamente alta. La fracción de volumen de la fase precipitada (f_p) y la dispersión de las partículas de segunda fase pueden ser controladas por la velocidad de enfriamiento.

El Procedimiento b) es frecuentemente usado para estudios de cinética de descomposición bajo condiciones las cuales son fáciles de controlar y describir teóricamente ($T = T_A = constante$; $D = constante$) que para el caso a). Esto conduce a una microestructura de precipitación cuya fracción volumétrica y dispersión de partículas dependen de $\Delta c(T)$ y del tiempo de envejecido. Las reacciones de descomposición involucran la difusión de las especies atómicas mediante mecanismos intersticiales y/o vacancias. Entonces la evolución microestructural de los precipitados conducen al equilibrio termodinámico como una función del tiempo y la temperatura [1].

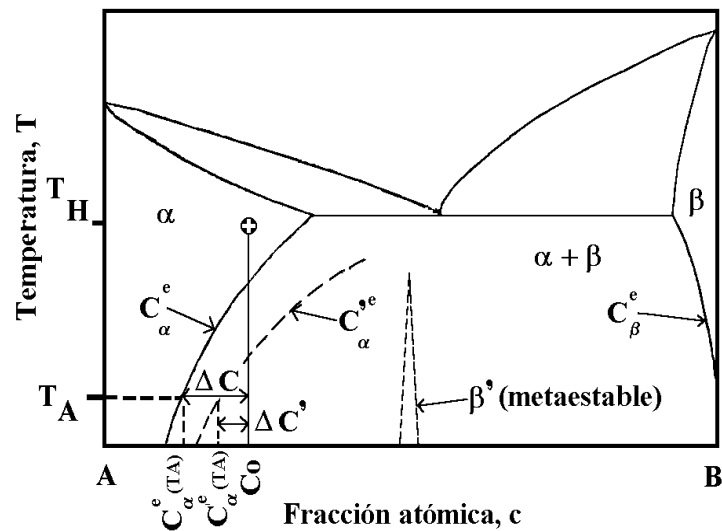


Figura 1. Diagrama de fase esquemático de una aleación binaria exhibiendo una región de inmiscibilidad [1].

La precipitación de una nueva fase a partir de una solución sólida sobresaturada en una o más fases puede ser dividida en tres diferentes etapas: (1) Nucleación de la nueva fase, (2) Crecimiento de los núcleos hasta alcanzar la concentración de equilibrio en la matriz y (3) Engrosamiento de los precipitados debido al crecimiento competitivo sin cambio en su fracción volumétrica [13-15]. Las primeras etapas pueden ocurrir por dos mecanismos diferentes: Si las fluctuaciones en concentración son inestables y tienden al equilibrio, la reacción de precipitación ocurre por nucleación y crecimiento (ver Figura 2a). Mientras que, si existen pequeñas fluctuaciones en la concentración la energía libre disminuye y la reacción de precipitación ocurre espontáneamente vía descomposición espinal (ver figura 2b) [13, 16].

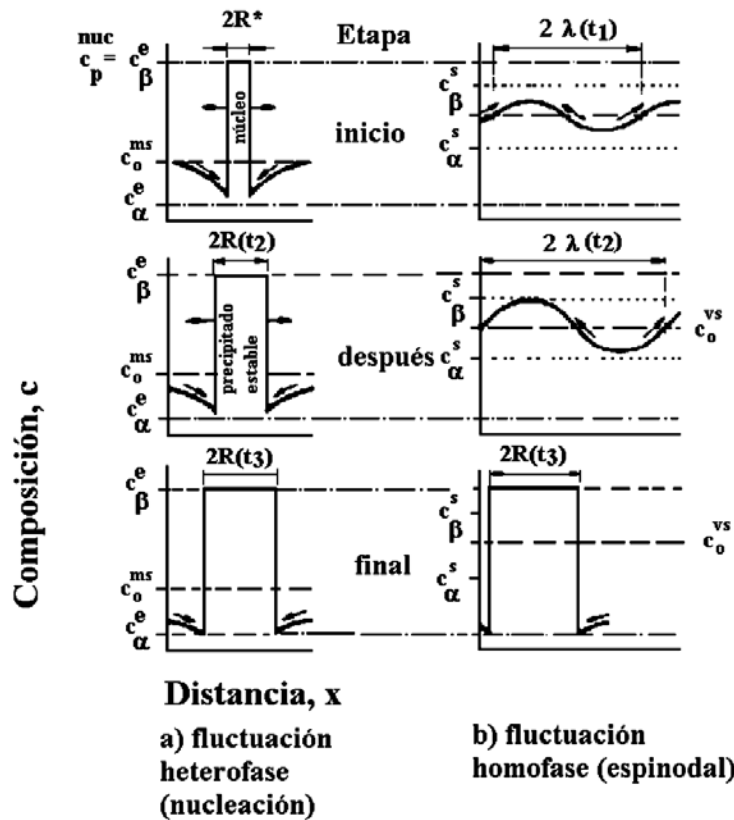


Figura 2. Variación de la distribución de soluto durante a) una reacción de nucleación y crecimiento y b) una reacción continua de descomposición espinodal, ambas al inicio (t_1) y al final (t_3) de la reacción de descomposición [1].

La fuerza motriz para el cambio microestructural es la disminución de soluto en la matriz. Por lo que después de completarse la formación de la nueva fase no hay fuerza motriz para la precipitación durante envejecidos posteriores. Por esta razón, el engrosamiento de las partículas toma lugar y la estructura bifásica cambia gradualmente. Este tipo de engrosamiento de partículas es un crecimiento cooperativo porque la fracción volumétrica permanece constante. A este tipo de cambio microestructural se le conoce como engrosamiento o maduración de Ostwald. El engrosamiento de las partículas es muy importante prácticamente desde el inicio al final de la microestructura pues las propiedades se ven disminuidas considerablemente [17].

En la mayoría de las transformaciones de fase en el estado sólido los esfuerzos elásticos ocurren en ambas fases debido a los cambios en forma y volumen en las regiones cercanas a los núcleos. El diagrama de la figura 3 indica que el tamaño de los precipitados disminuye cuando se incrementa el contenido de soluto a una temperatura dada. Esa mayor sobresaturación conduce a un tamaño crítico más fino del núcleo, por lo tanto, un precipitado final más finamente distribuido en la matriz [18].

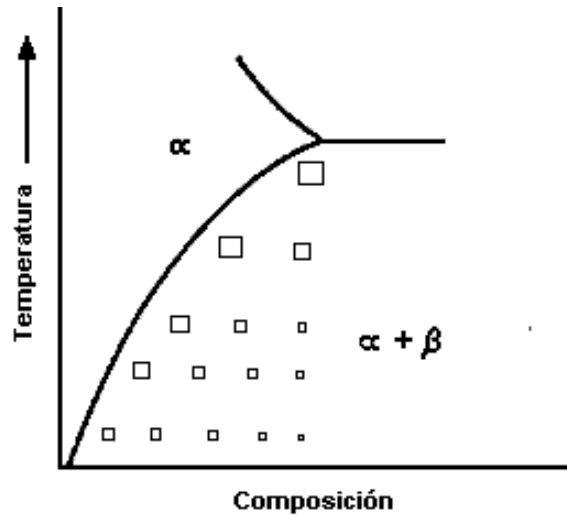


Figura 3. Diagrama de fases binario[18].

2.2 Teoría Clásica Sobre la Maduración de Ostwald (Teoría LSW).

La teoría que explica más ampliamente la *maduración de Ostwald* es llamada comúnmente teoría LSW, la cual fue propuesta inicialmente por Lifshitz y Slyozov e independientemente por Wagner. Esta teoría considera partículas esféricas de segunda fase con una fracción volumétrica f_v infinitesimal, las cuales engrosan en un sistema libre de esfuerzos. Es decir, la teoría LSW solamente es aplicable a sistemas diluidos (f_v cercana a cero) y fluidos, [19, 20].

La teoría LSW predice que el radio promedio del tamaño de partículas $\bar{r}(t)$ a un tiempo de envejecido t esta expresado por la siguiente ecuación:

$$\bar{r}(t)^m - \bar{r}(0)^m = Kt \dots\dots(2)$$

Cuando $t = 0$ el radio promedio de la partícula $\bar{r}(0)$ es prácticamente igual a 0, así que la ecuación 1 se reduce a:

$$\bar{r}(t) = K t^{1/m} \dots\dots(3)$$

donde K es una constante de cinética dada por la siguiente expresión:

$$K = \frac{8\sigma DV_m^2 C_e}{9RT} \dots\dots(4)$$

donde σ es la energía interfacial entre la matriz y el precipitado, C_e es la concentración de equilibrio de soluto en la matriz, V_m es el volumen molar del precipitado, D es el coeficiente de difusión, T la temperatura absoluta y R la constante de los gases [17, 21].

Cuando el proceso de engrosamiento es controlado por el mecanismo de difusión, $m = 3$ y la cinética de engrosamiento obedece la ley temporal $t^{1/3}$. Si la reacción de engrosamiento de la partícula es controlada por la intercara entonces $m = 2$ y el tamaño promedio de las partículas se incrementa con $t^{1/2}$ [17,22]. Es decir,

$$r(t) = k t^{1/3} \quad \text{proceso controlado por la difusión}$$

$$r(t) = k t^{1/2} \quad \text{proceso controlado por la intercara}$$

2.3 Ecuación Gibbs-Thomson.

Con el fin de predecir y modelar las transformaciones de fase, como solidificación, precipitación o transformaciones masivas, es necesario evaluar con exactitud la energía libre de Gibbs de los sistemas multifásicos. La influencia de las interfaces en equilibrio (es decir la curvatura de la interfase) hay que tomarlas en cuenta. Este es el efecto llamado Gibbs-Thomson que modifica los limites de solubilidad dados por equilibrio termodinámicos (diagramas de fase). La mayoría de las veces tal efecto es muy pequeños, pero en algunos casos particulares, como la nucleación o el crecimiento, el efecto Gibbs-Thomson tiene que ser incorporado en los límites de solubilidad. La teoría LSW se basa en la ecuación de Gibbs-Thomson (G-T) que describe la concentración en la interfase de la matriz que rodea la partícula esférica: esta concentración es señalada como $c(r)$ cuando el radio de la partícula esférica es r . La ecuación indica que a una

temperatura T, la concentración cambia debido al cambio en la forma interfacial de plana a esférica la cual es inversamente proporcional al radio, r.

$$\Delta c(r) = c(r) - c(\infty) \cong \frac{2\sigma V_m c(\infty)}{RT} \frac{1}{r} \dots\dots(5)$$

donde, σ es la energía superficial, V_m es el volumen molar de la partícula, R es la constante de los gases, y $2\sigma V_m c(\infty)/(RT)$ es la longitud capilar. La ecuación también describe el efecto interfacial sobre la estabilidad de las partículas.

El comportamiento del soluto de un precipitado esférico en una matriz diluida infinita es descrito cuantitativamente por la ecuación (G-T) de la forma siguiente:

$$\ln \frac{C_\alpha(r)}{C_\alpha(\infty)} = \frac{2\sigma V_m}{RT r} \dots\dots(6)$$

si se consideran valores típicos y se sustituyen en la parte derecha de la ecuación anterior se obtiene lo siguiente:

$$\ln \frac{C_\alpha(r)}{C_\alpha(\infty)} = \frac{10^{-9}}{r} \dots\dots(7)$$

así, para cualquier precipitado cuyo radio sea mayor que unos nanómetros, entonces la ecuación de G-T se puede simplificar de la siguiente manera:

$$C_\alpha(r) = C_\alpha(\infty) \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{RT r} \right) \dots\dots(8)$$

Esta ecuación anterior indica que el exceso de concentración de soluto en las partículas pequeñas varía inversamente con el r de las partículas. La maduración de Ostwald indica que las partículas grandes pueden engrosar por absorción de las partículas pequeñas cuya solubilidad depende de sus radios y es descrita por la ecuación G-T. Consideremos un sistema simple de dos partículas esféricas de diferente radio r_1 y r_2 (ver figura 4). Si consideramos que el proceso está controlado por la difusión. Significa que la concentración de soluto en la matriz para cada precipitado podría estar en equilibrio según la ecuación G-T. Por lo que, el contenido de soluto en equilibrio del precipitado 1 podría ser más grande que en el precipitado 2, y así ocurriría el flujo masivo de los átomos de B a través de la matriz de 1 a 2 [23, 24].

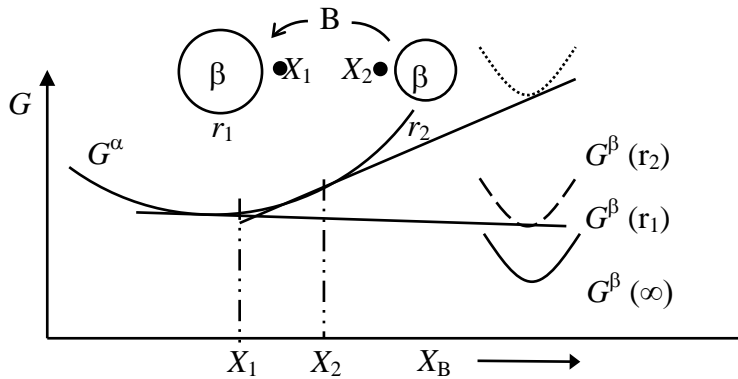


Figura 4. Precipitados esféricos β de radios r_1 y r_2 en una matriz α , donde el flujo difusivo ocurre de 1 a 2[25].

2.4 Crecimiento Controlado por la Difusión.

En la teoría LSW la fracción volumétrica de las partículas influye en el proceso de engrosamiento porque la cinética está controlada por la difusión del soluto a partir de la disolución de unas partículas y el crecimiento de otras. Como la fracción volumétrica incrementa el tamaño promedio de las partículas, la trayectoria para difusión del soluto entre ellas es más corta [26].

Si consideramos un arreglo de precipitados esféricos de radio r_i rodeado por partículas de diferente radio r . Suponiendo un arreglo de partículas distribuidas aleatoriamente de manera dispersas en la matriz como se muestra en la figura 5 donde el tamaño promedio de las partículas es \bar{r} y la concentración en la partícula muestreada cuyo radio es r , la distribución radial de soluto alrededor de este precipitado es C_β dentro del precipitado, $C_\alpha(r)$ para $R = r$, y se incrementa, a $R > r$, la concentración de soluto $C_\alpha(\bar{r})$ corresponde al radio promedio de las partículas.

El valor de $C_{\alpha}(r)$ es tomado como la relación de equilibrio Gibbs-Thomson, el cual se aplica si las dos fases están en equilibrio local. Es decir, si no hay una barrera significativa para la transferencia de átomos a través de la interfase matriz precipitado.

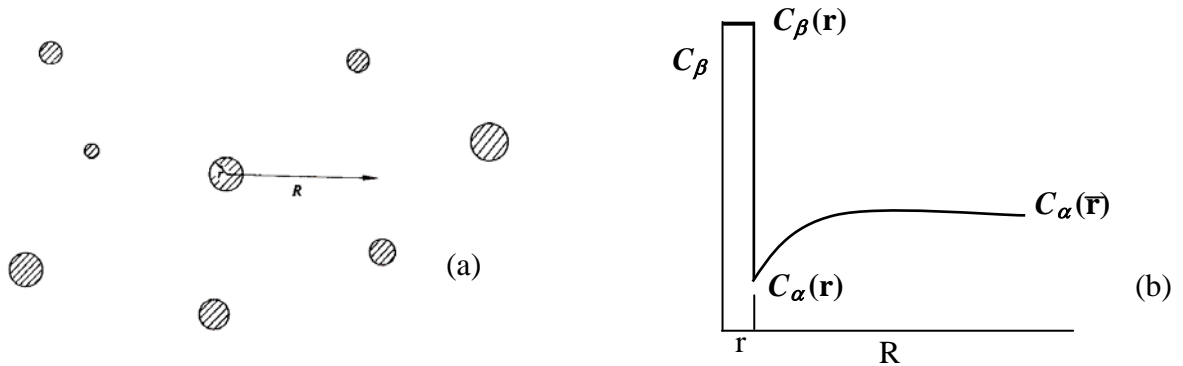


Figura 5. a) Arreglo de precipitados alrededor de un precipitado de radio r y b) variación de la concentración desde el centro de los precipitados.

El flujo difusivo, en moles por segundo, hacia el precipitado, a una distancia R desde el precipitado es:

flujo = área x coeficiente de difusión x gradiente de concentración a R

$$flujo = 4\pi R^2 D \frac{\partial C}{\partial R} \dots\dots(9)$$

donde C es la concentración en átomos por unidad de volumen. Esto es,

$$C = \frac{N}{V_m} = \frac{\text{fracción molar}}{\text{Volumen molar}}$$

$$flujo = -4\pi R^2 D \left(\frac{dC}{dR} \right) V_m \dots\dots(9.a)$$

este flujo negativo, en la dirección $-R$, dado el flujo positivo que alimenta el crecimiento de los precipitados, $\frac{dr}{dt}$ esto puede ser determinado desde el volumen del precipitado V dado por,

$$V = 4\pi r^3 / 3$$

y así, el número de moles, n, de soluto dentro del precipitado, $C_\beta - C_\alpha$ está dado por,

$$n = \frac{V}{V_m} = 4\pi r^3 (C_\beta - C_\alpha) / 3V_m$$

por la tanto,

$$\frac{dn}{dr} = 4\pi r^2 (C_\beta - C_\alpha) / V_m$$

y

$$\frac{dn}{dt} = (4\pi r^2 / V_m) (C_\beta - C_\alpha) dr / dt \dots\dots(10)$$

por simplicidad en el análisis se asumió que los precipitados β eran casi de soluto B puro, así $C_\beta \approx 1$ y la matriz es casi pura de A, $C_\alpha \approx 0$. Sobre esta simplicidad asumimos que $(C_\beta - C_\alpha) \approx 1$, así que la ecuación anterior usualmente está dada por,

$$\frac{dn}{dt} = (4\pi r^2 / V_m) dr / dt \dots\dots(10.a)$$

La ecuación anterior indica el flujo requerido para el crecimiento del precipitado, así, comparando las ecuaciones 9.a y 10.a se obtiene,

$$(4\pi r^2 / V_m) dr / dt = 4\pi R^2 D (dC / dR) V_m \dots\dots(11)$$

o

$$dR / R^2 = D dC / r^2 (dr / dt) \dots\dots(12)$$

integrando para el radio de los precipitados, r, donde $C = C_\alpha(r)$ para valores grandes de la distancia radial R, obtenemos,

$$\int_{R=r}^{R=\infty} dR / R^2 = \int_{C_\alpha(r)}^{C_\alpha(\bar{r})} D dC / r^2 (dr / dt) \dots\dots(12a)$$

C a $R = \infty$ es tomado como $C_\alpha(\bar{r})$, la composición de la solución en equilibrio de un precipitado de radio promedio \bar{r} . Integrando la ecuación anterior y asumiendo que las velocidades de crecimiento instantánea, dr/dt , y la del radio r , sean constantes, de modo que el perfil de composición no cambien durante el tiempo que le toma a un átomo de soluto difundirse hasta el precipitado. Si se integra la ecuación 20a se obtiene la siguiente ecuación,

$$1/r = D[C_\alpha(\bar{r}) - C_\alpha(r)]/r^2(dr/dt) \dots\dots(13)$$

haciendo un cambio en la ecuación anterior se obtiene,

$$dr/dt = (D/r)[C_\alpha(\bar{r}) - C_\alpha(r)] \dots\dots(13a)$$

y sustituyendo la ecuación G-T para partículas esféricas en la ecuación 22a se obtiene la ecuación de velocidad de crecimiento dada como,

$$dr/dt = (2D\sigma C_\alpha V_m / RT)(1/r - 1/\bar{r}) \dots\dots(14)$$

esto se representa gráficamente en la figura 6 para dos valores de \bar{r} . A partir de esta relación pueden ser vistos diferentes factores,

- i) Todas las partículas más pequeñas que \bar{r} se disolverán, la velocidad de disolución se incrementa rápidamente como r/\bar{r} hasta aproximarse a cero.
- ii) Todas las partículas más grandes que \bar{r} crecerán, pero la velocidad de crecimiento en términos de dr/dt se incrementa desde cero para $r = \bar{r}$ a un valor máximo hasta $r = 2\bar{r}$ y entonces disminuye.
- iii) Como \bar{r} incrementa, la velocidad de crecimiento de los precipitados más grandes que \bar{r} disminuye.

Estos factores podrían causar una dispersión inicialmente fina con un intervalo de partículas de diferente tamaño, las partículas pequeñas se volverán más pequeñas hasta desaparecer mientras que las grandes crecerán. La dispersión de las partículas se hará más gruesa y su radio medio \bar{r} se incrementará con el tiempo. Esto tendrá resultados fatales para aquellas partículas que inicialmente crecerán con $r \approx \bar{r}$ así su crecimiento será más lento que $d\bar{r}/dt$ hasta disolverse.

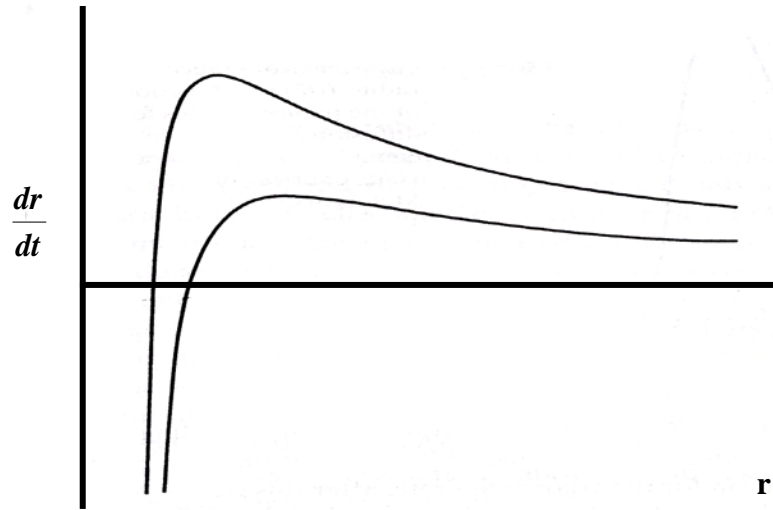


Figura 6. Variación de la velocidad de crecimiento dr/dt con el radio del precipitado r para el crecimiento controlado por la difusión de dos partículas con diferentes valores de radio medio \bar{r} , para la curva más baja \bar{r} es 50% mayor [23].

Los precipitados más grandes que $2\bar{r}$ podrían crecer, muy lentamente, pero estas partículas requieren mucho más soluto para crecer que las partículas con $r \approx 2\bar{r}$.

Una solución apropiada de la variación de \bar{r} con el tiempo puede suponerse que será igual al valor máximo de dr/dt para $r = 2\bar{r}$ esto es,

$$d\bar{r}/dt \approx \left(\frac{dr}{dt}\right)_{\max} = D\sigma N_{\alpha} V_m / 3RT \bar{r}^2$$

así

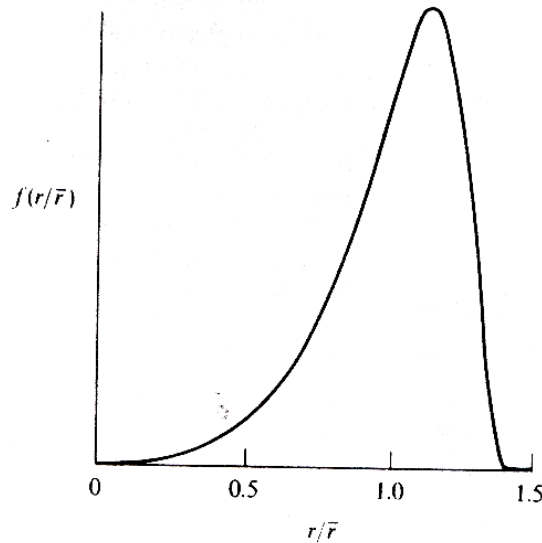
$$\bar{r}^2 d\bar{r} = D\sigma N_{\alpha} V_m \frac{dt}{2RT}$$

la integración de esta ecuación a partir de $\bar{r} = \bar{r}_0$ para un tiempo $t = 0$, para $\bar{r} = \bar{r}_t$ a un tiempo t , entonces,

$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = 3D\sigma N_{\alpha} V_m t / 2RT \dots\dots(15)$$

Un análisis muy riguroso de LSW da un resultado muy similar. El análisis de LSW demostró que una distribución Gaussiana inicialmente estrecha del tamaño del precipitado relaja a una distribución constante de los tamaños del precipitado (ver figura 7). La distribución de tamaño es usualmente graficada contra el radio normalizado (r/\bar{r}). La ecuación de la velocidad de engrosamiento LSW después que se haya alcanzado una distribución constante, es,

$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = 8D\sigma N_\alpha V_m t / 9RT \quad (16)$$



x

Figura 7. Distribución del tamaño de partícula en función del radio normalizado controlado por el mecanismo de difusión durante el proceso de engrosamiento.

2.5 Crecimiento Controlado por la Intercara.

Las condiciones bajo las cuales la etapa del proceso de engrosamiento es más lenta, es la transferencia de átomos a través de la interfase matriz precipitado, la difusión podría hacer que la concentración de soluto en la matriz alcance un valor casi constante cuando $r \rightarrow \infty$, que es $C = C_\alpha(\bar{r})$, la velocidad local de crecimiento del precipitado será determinada por la velocidad a la cual los átomos de soluto puedan moverse a través de la intercara, un proceso conducido por la desviación local del equilibrio. Esta desviación del equilibrio se puede calcular a partir del contenido de soluto en equilibrio en el precipitado de radio r , $C_\alpha(r)$, determinado por la ecuación G-T. La energía libre molar parcial de equilibrio (potencial químico) de átomos de soluto para un precipitado de radio r es,

$$G_{\alpha}(r) = G^{\circ} + RT \ln a(r) = G^{\circ} + RT \ln C_{\alpha}(r) + RT \ln \gamma_{\alpha}(r)$$

La diferencia entre la energía libre molar actual de $G_{\alpha}(\bar{r})$ y el valor de equilibrio de $G_{\alpha}(r)$ es por lo tanto,

$$G_{\alpha}(\bar{r}) - G_{\alpha}(r) = RT \ln [C_{\alpha}(\bar{r}) / C_{\alpha}(r)] \approx RT [C_{\alpha}(\bar{r}) - C_{\alpha}(r)] / C_{\alpha}(r) \dots\dots(17)$$

La ecuación anterior es válida puesto que $C_{\alpha}(\bar{r}) / C_{\alpha}(r) \approx 1$. La diferencia en el potencial químico, es la fuerza motriz para la transferencia de átomos a través de la intercara, y es proporcional a la diferencia en soluto: $C_{\alpha}(\bar{r}) - C_{\alpha}(r)$, así, si la velocidad, dr/dt , es linealmente dependiente de la fuerza motriz entonces la ecuación empleada será,

$$\frac{dr}{dt} = K [C_{\alpha}(\bar{r}) - C_{\alpha}(r)] \dots\dots(18)$$

Donde K es una constante de proporcionalidad que incluye la movilidad de la intercara desconocida. Esto puede ser comparado con la expresión dr/dt para el engrosamiento controlado por la difusión.

Para un control interfacial, podemos sustituir los valores de la ecuación G-T en la ecuación anterior y obtener lo siguiente,

$$dr/dt = (2K\sigma C_{\alpha} V_m / RT) [(1/\bar{r}) - 1/r] \dots\dots(18a)$$

sobre la base de esta relación y de la sustitución previa que

$$d\bar{r}/dt \approx dr/dt \text{ para } r = 2\bar{r}$$

Obtenemos

$$\bar{r}d\bar{r} = K\sigma C_{\alpha} V_m dr / RT$$

La integración de esta expresión para obtener \bar{r} como una función del tiempo produce la siguiente relación,

$$\bar{r}_1^2 - \bar{r}_0^2 = 2K\sigma C_{\alpha} V_m t / RT \dots\dots(19)$$

Wagner proporcionó la siguiente relación

$$\bar{r}_1^2 - \bar{r}_0^2 = (64/81)K\sigma C_{\alpha} V_m t / RT \dots\dots(20)$$

2.6 Efecto de la Fracción Volumétrica en el Engrosamiento.

La teoría de engrosamiento (LSW), trata principalmente casos donde las partículas se encuentran dispersas en una matriz de fase líquida interactuando escasamente entre ellas y su fracción volumétrica f_v es prácticamente igual a cero. Sin embargo, muchos investigadores han modificado la teoría LSW con respecto al efecto que provoca la fracción volumétrica finita de partículas en sistemas sólidos.

La fracción volumétrica de las partículas influye en el proceso de engrosamiento, ya que la cinética es controlada por la difusión del soluto a través de la matriz. Conforme la f_v se incrementa la separación media entre las partículas disminuye y la trayectoria para la difusión de los átomos de soluto se hace más corta. Por consiguiente la velocidad de engrosamiento debe incrementar con el incremento de la fracción volumétrica. Sin embargo la f_v no es un parámetro en la teoría LSW.[26]

Ardell modifico por primera vez la teoría LSW con respecto a la fracción volumétrica de las partículas. Esta teoría fue llamada “Teoría MLSW”. Él presentó la relación entre \bar{r} y t de la siguiente forma:

$$\bar{r}(t)^3 - \bar{r}(0)^3 = \mathbf{K}(f_v)t \dots\dots(21)$$

puede notarse que la constante \mathbf{K} esta en función de la f_v y se mantiene la ley $t^{1/3}$. La cinética de engrosamiento depende por si misma de la f_v a través de $\mathbf{K}(f_v)$: es decir, el engrosamiento se incrementa cuando se incrementa la f_v . La distribución de tamaño de partícula llega a ser rápidamente más amplia con el aumento de la f_v incluso cuando el valor de la f_v es pequeño.

La teoría MLSW con una $f_v=0$ predice que el comportamiento de engrosamiento es igual a la propuesta por la teoría LSW. La teoría MLSW sobreestima el efecto de la fracción volumétrica en el comportamiento del engrosamiento: la cinética de engrosamiento es muy sensible a la f_v y la distribución de las partículas es mucho más amplia que la distribución real.

Brailsford y Wynblantt (BW), tomaron en consideración el ambiente de crecimiento de las partículas. Ellos aplicaron una teoría de carácter químico para el crecimiento de las partículas. También propusieron que la velocidad de crecimiento de las partículas de cierto tamaño están en función de la distribución de tamaño de las partículas y de los gradientes de concentración que existen alrededor de las partículas. La teoría BW predice la relación $\overline{r}(t)^3 \approx Kt$, donde K es una constante en función de f_v . Esta teoría también predice la dependencia f_v de K la cual es compatible con los resultados de los experimentos actuales: los valores de K son poco sensibles a f_v que los derivados por la teoría MLSW. Cuando la f_v es alta, una partícula al tocarse con otra crece y coalesce. Tal fenómeno es llamado “*encuentro*” [17, 27, 28].

Davis, Nash y Stevens (LSEM) consideraron el efecto de encuentro en la maduración de Ostwald. Su teoría es conocida como; la teoría Modificada de Encuentro Lifshitz-Slyozov (LSEM). Los procesos de formación de crecimiento competitivo fueron estudiados por Marqusee y Ross: ellos investigaron el efecto de la fracción volumétrica en base a un sistema estadístico. En esta teoría la ley temporal $t^{1/3}$ se considera buena aunque ocurra el encuentro entre las partículas engrosadas. Durante el proceso de engrosamiento de una cantidad de partículas presentes, las interacciones entre los campos de difusión alrededor de dos partículas puede atraer sus superficies causando así una coalescencia entre ambas partículas. Cuando se acerca una partícula grande a una pequeña, el campo de difusión de la partícula grande es mayor, como resultado hay una rápida disolución y coalescencia de la partícula pequeña. Cuando la fracción volumétrica de las partículas se incrementa, la constante K se incrementa y por lo tanto la velocidad de engrosamiento es más rápida. Al mirar la distribución de tamaño de las partículas, la teoría LSEM predice un comportamiento de ensanchamiento y achatamiento en la distribución que lo predicho por LSW.

Voorhees y Glicksman (VG) consideraron una simulación por computadora, también estudiaron la difusión estándar de las multipartículas para varios valores de f_v . El número máximo de las partículas en la simulación fue de 320 lo cual es demasiado pequeño para obtener una cantidad promedio tal como la función de distribución de tamaño de las partículas. Ellos desarrollaron una

teoría que describe por simulación numérica, el crecimiento y desaparición de una fase dispersada aleatoriamente en la matriz. Esta teoría menciona una descripción de las interacciones entre partículas durante el engrosamiento con varias f_v .

Las modificaciones a la teoría LSW han tratado de obtener una teoría con las siguientes características:

1. Una ley cinética de engrosamiento que no dependa de la fracción volumétrica.
2. Una constante cinética de engrosamiento, K , que dependa de la fracción volumétrica f_v de precipitado.
3. Una distribución universal de tamaño de precipitados para tiempos largos. Sin embargo, la distribución es más amplia y simétrica que la predicha por la teoría LSW [17, 20, 26].

2.7 Metaestabilidad e inestabilidad.

Considere una aleación binaria de N_A átomos solventes A y N_B átomos de soluto B , con $N_A + N_B = N$, o, en términos de las fracciones atómicas, $C_A = N_A / N$ y $C_B = N_B / N$, con $C_A + C_B = 1$. Como solo una variable permanece independiente, se puede representar la composición de la aleación como $c \equiv c_B$ [29].

La separación de fases de una aleación monofásica sobresaturada a un estado bifásico, comúnmente ocurre a temperatura y presión constantes, y se lleva a cabo por la reducción de la energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS \dots\dots\dots(22)$$

con la entalpia definida como:

$$H = U + PV \dots\dots\dots(23)$$

El equilibrio termodinámico se logra cuando dG ha alcanzado un valor mínimo, es decir:

$$d_{G,T,P} = dU + PdV - TdS = 0 \dots\dots\dots(24),$$

Usualmente, para la separación de fases en sólidos el termino PdV puede ser despreciado con respecto a los otros dos en la ecuación (24). Así, una buena aproximación para G está dada por la energía libre de Helmholtz:

$$F = U - TS \dots\dots(25),$$

la cual puede ser usada como la función termodinámica relevante para el estudio de transformaciones de fase en metales sólidos. El equilibrio se logra si F o la correspondiente densidad de energía libre (F por unidad de volumen) es minimizada.

La separación de fases ocurre si la transición del estado monofásico disminuye la energía libre; es decir, si $dF < 0$ [26]. Para una temperatura, volumen y concentración de soluto dadas para una aleación binaria, el equilibrio entre las dos fases α y β sólo puede lograrse si las concentraciones de A y B en las dos fases han sido establecidas de tal forma que:

$$\left(\frac{\partial F^\alpha}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial F^\beta}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \dots\dots(26).$$

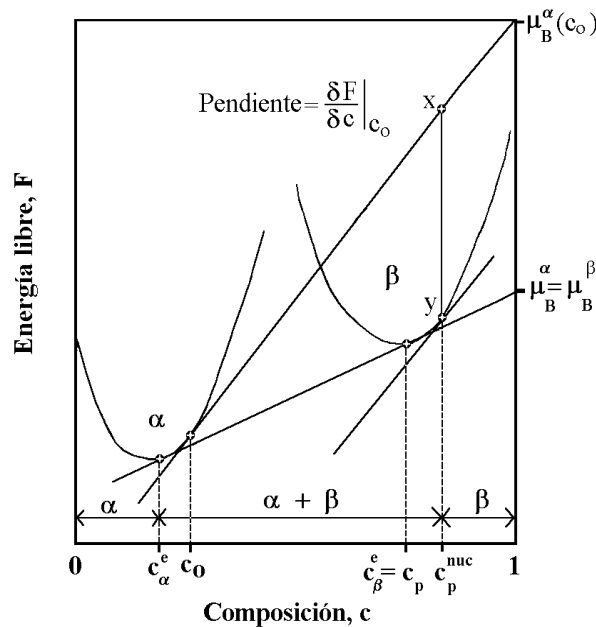


Figura 8. Representación de la energía libre en función de la composición para una aleación binaria con solubilidad limitada [29].

En otras palabras, en el equilibrio los potenciales químicos $\mu_i^\alpha = \frac{\partial F^\alpha}{\partial n_i}$ y $\mu_i^\beta = \frac{\partial F^\beta}{\partial n_i}$ del componente i (ya sea A o B) en las dos fases deben ser iguales y que las dos fases tengan una tangente común a las curvas de energía libre asociadas. Esto es ilustrado en la figura 8. Para una solución sólida sobresaturada de composición c_o , la cual se separa en una fase α pobre en B y en una fase β rica en B de composiciones c_α^e y c_β^e , respectivamente, los valores de c_α^e y c_β^e se fijan por la tangente común a las curvas de energía libre de las fases, así, $c_\alpha^e - c_\beta^e$ representa la región de solubilidad limitada.

2.8 Fuerza motriz para la difusión.

La difusión ocurre ya que ésta origina una disminución de la energía libre. Como una simple ilustración considere la figura 9. Dos bloques de la misma solución sólida A-B pero con diferentes composiciones se soldaron juntos formando un “par difusor”, el cual, se calentó a una temperatura dada por un tiempo largo para que la difusión ocurriese. Este tratamiento térmico se conoce como “recocido de difusión”. Si el diagrama de energía libre molar es como el mostrado en la figura 9 (b), la energía libre molar de cada parte de la aleación será dada por G_1 y G_2 , e inicialmente la energía libre del bloque total será G_3 ; sin embargo, si la difusión ocurre como se indica en a figura 9 (a) para eliminar las diferencias en concentración la energía libre disminuirá hacia G_4 , la energía libre de la aleación homogénea. Así en este caso, la disminución de la energía libre es producida por la difusión de átomos A y B de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración; es decir, en gradientes de concentración hacia abajo o difusión “abajo de la colina”. Sin embargo, este no siempre es el caso y en los sistemas de aleación que contienen una laguna de inmiscibilidad, las curvas de energía libre tienen una curvatura negativa a bajas temperaturas como se muestra en la figura 9 (d) los átomos A y B se difundirán de las regiones de baja a alta concentración; es decir, en gradientes de concentración hacia arriba o difusión “arriba de la colina”. Sin embargo, este tipo de difusión es un proceso natural ya que reduce la energía libre de G_3 a G_4 . Como puede observarse de la figura 9 (d), los átomos A y B se difunden de las regiones de potencial químico alto a donde es bajo.

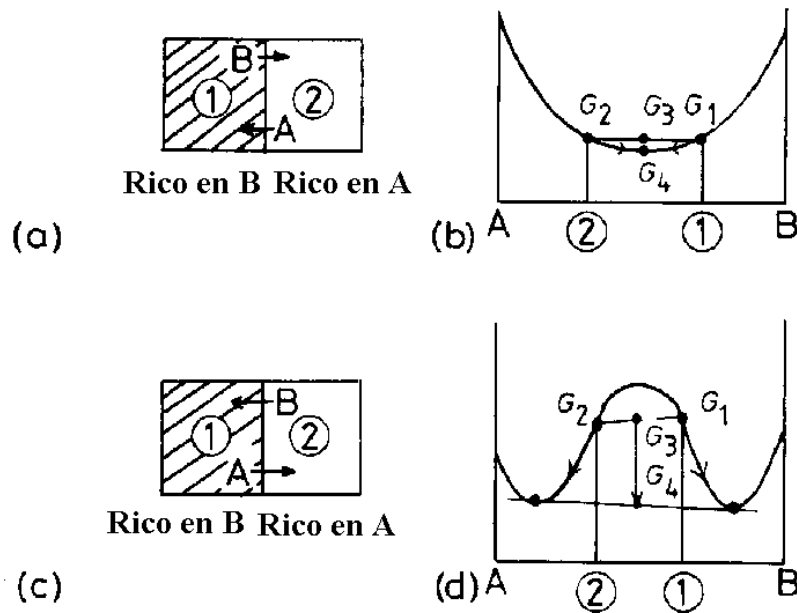


Figura 9. Cambios de energía libre y potencial químico durante la difusión a) y b) difusión abajo de la colina y c) y d) arriba de la colina [2].

2.9 Mecanismos atómicos para la difusión

Hay dos mecanismos comunes por los cuales los átomos pueden difundirse a través de un sólido y el mecanismo operativo depende del tipo de sitio ocupado en la red cristalina. Los átomos sustitucionales usualmente se difunden por un mecanismo de vacancias mientras que los átomos intersticiales se mueven forzando su camino entre los átomos más grandes; es decir, en una forma intersticial.

2.9.1 Difusión de átomos sustitucionales

Smigelskas y Kirkendall mediante sus experimentos mostraron que los átomos de cada especie que componen una solución sólida se mueven a una velocidad diferente. Su estudio consistió en la difusión de cobre en zinc en la zona de composición donde el zinc se disuelve en el cobre y la aleación retiene la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (zona del latón alfa).

La figura 10 es una representación esquemática de un par difusor de Kirkendall: una vista tridimensional de un bloque metálico formado al soldar dos metales unidos de composiciones diferentes. En el plano de la soldadura se ha incorporado cierto número de alambres finos de un metal refractario, el cual no se disolverá en el metal de estudio. Estos sirven como señales que permiten estudiar el proceso difusivo.

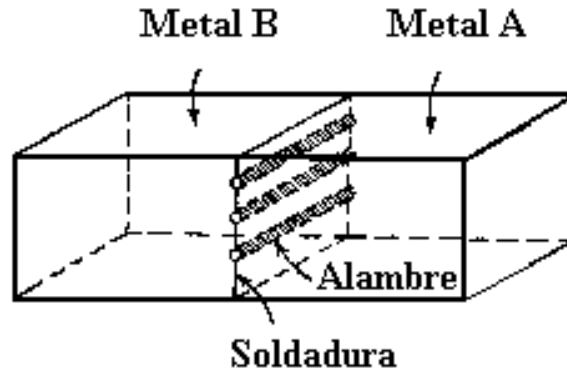


Figura 10. Par difusor de Kirkendall [2].

Suponiendo que este par difusor está formado por un metal A y otro B, después de efectuar un recocido de difusión a una temperatura donde el movimiento de los átomos sea considerable y enfriar, se extraen secciones delgadas. Estas se analizan químicamente y se grafican como una función a lo largo de la barra, gráfico que se le conoce como perfil de concentración, figura 11.

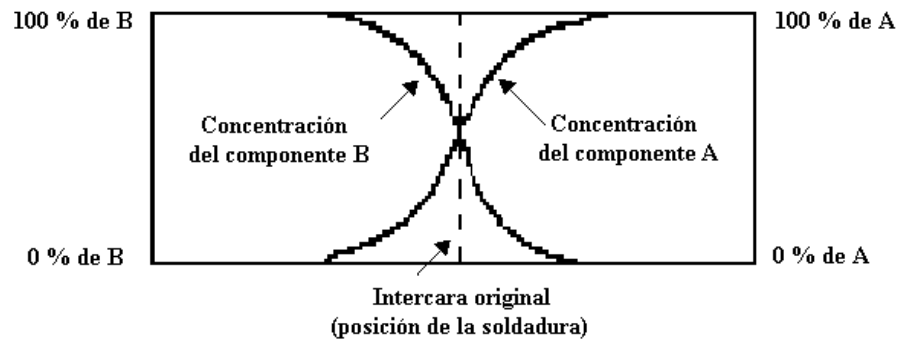


Figura 11. Perfil de concentración de un par difusor [2].

El resultado más importante del experimento de Kirkendall fue la observación del movimiento de los marcadores durante la difusión. La figura 12 ilustra este movimiento. En esta figura los alambres se han movido hacia la derecha a través de una distancia x . Esta pequeña distancia es perfectamente medible y varía según la raíz cuadrada del tiempo, durante el cual se mantuvo la probeta a la temperatura. La única forma de explicar el movimiento de los marcadores es que los átomos de A se difunde con una mayor rapidez que los de B.

El efecto Kirkendall puede tomarse como una confirmación del mecanismo de difusión por lugares vacantes a través de los años se ha propuesto cierto número de mecanismos para explicar el movimiento de los átomos dentro de la red cristalina. Estos mecanismos se pueden agrupar aproximadamente en dos clasificaciones: los que implican el movimiento de un solo átomo a un tiempo y los que implican el movimiento cooperativo de dos o más átomos [2].

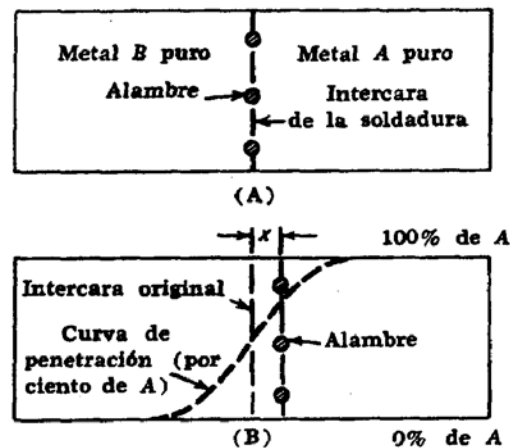


Figura 12. Movimiento de los marcadores en un par de Kirkendall [2].

Dentro del primero está el mecanismo de vacancia ilustrado en la figura 13 y dentro de los segundos, el más simple es el de intercambio directo mostrado en la figura 14.

Sin embargo, cálculos teóricos de la energía requerida para hacer un intercambio directo indican que es mucho más grande que la requerida para que un átomo salte a un lugar vacante. Otro posible mecanismo en soluciones sólidas sustitucionales es el mecanismo de anillo de Zener. El cual se muestra en la figura 15. En este caso se supone que las vibraciones térmicas son suficientes para causar que cierto número de átomos formen un anillo natural en el cristal y

salten simultáneamente en una forma coordinada en el cristal avanzando su posición alrededor del anillo. Sin embargo, en base a cálculos, Zener ha sugerido que este mecanismo sería factible en una estructura cristalina abierta como la bcc pero no en una compacta. Además la principal objeción para la aceptación de estos dos últimos mecanismos, es el efecto de Kirkendall que implica que la especie atómica con menor punto de fusión se mueve más rápidamente que la de mayor alto punto de fusión en un par, y esto no es satisfecho por los mecanismos de anillo de Zener y de intercambio directo. Debido al efecto Kirkendall, porosidad puede presentarse del lado del par difusor que tienen a la especie atómica con mayor movilidad.

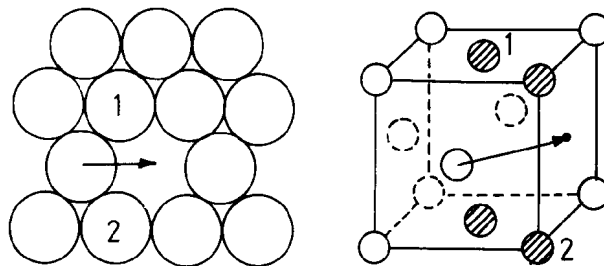


Figura 13. Mecanismo de difusión por vacancias [2].

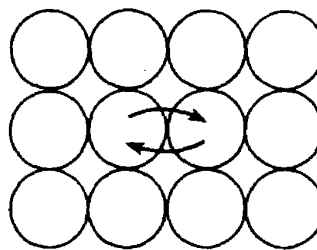


Figura 14. Mecanismo de difusión por intercambio directo [2].

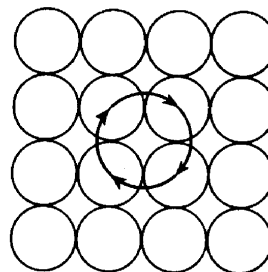


Figura 15. Mecanismo de anillo de Zener para difusión [2].

2.10 Método de gradiente de composición macroscópico

El método del gradiente de composición macroscópico fue propuesto por Toru Miyazaki [30] donde la composición de un soluto cambia continuamente desde un límite de fase. Usando éste método experimental se demostró exitosamente varios fenómenos críticos en la cercanía de un límite de fase, entre los que destacan, el límite de solubilidad de la precipitación coherente e incoherente, transiciones de fase orden-desorden, morfología de los límites entre las descomposiciones de nucleación y crecimiento, y descomposición espinodal, y la dependencia del tamaño de partícula con la solubilidad del soluto (tamaño crítico). Es decir, éste método permite estudiar las transformaciones de fase en sistemas de aleación endurecibles por precipitación provenientes de nucleación y crecimiento, y/o descomposición espinodal. Asimismo, al presentarse éste gradiente de concentración, sería equivalente a tener una serie de aleaciones con diferentes composiciones envejecidas a una misma temperatura y tiempo de envejecido, lo cual, presenta una gran ventaja en el estudio de transformaciones de fase.

Existen varios métodos para inducir en la muestra un gradiente de composición macroscópico: (a) pares difusores, (b) fusión imperfecta por arco eléctrico de un sándwich de dos metales y (c) homogeneización imperfecta de precipitados grandes y discontinuos.

El método de gradiente de composición macroscópica ha sido inducido en los sistemas Ni-Al [12, 31], Cu-Ti [12, 30], Cu-Co [12] y Ni-Si [12]. El caso (a) fue utilizado en un par difusor formado por Ni₃Al y Ni donde el gradiente se indujo mediante un tratamiento de recocido de difusión a 1073K por 95 ks y a 1173 K por 10.8 ks [31]; en el caso (b) se utilizó una aleación Ni-15%Al con Ni se indujo el gradiente mediante fusión de arco de corto tiempo [12]; y el caso (c) se ha utilizado en el sistema Cu-Ti donde la homogeneización imperfecta se aplicó en una aleación Cu-4%Ti formando grandes precipitados discontinuos de la fase Cu₃Ti a 973K por 86.4 ks seguido de una homogeneización a 1173 K por 10 a 15 s [12].

A continuación se presentan una serie de trabajos en los cuales se aplicó el método de gradiente de concentración macroscópico.

Watanabe y colaboradores [31] realizaron estudios en la interfase de un par difusor formado por Ni/Ni₃Al, usando un microscopio electrónico de transmisión equipado con espectrómetro de dispersión de energía de rayos-X y un microscopio electrónico de alta resolución. Los resultados mostraron que la solución sólida de la fase rica en Ni (fase γ), se transforma desde la fase intermetálica base Ni₃Al (fase γ') y que ésta se extiende en la fase γ' durante el recocido de difusión. Asimismo, se demuestra que no existe relación de orientación previa al recocido, y que la nueva fase formada γ posterior al recocido tiene la misma orientación que la fase intermetálica γ' . Esto permitió establecer que existe una coherencia a través del límite de fase de γ/γ' . Por otro lado, la posición del límite de equilibrio de fases no está bien definido. De sus observaciones microestructurales y el análisis de los patrones de difracción de área selecta de la interfase presente en el par difusor Ni/Ni₃Al da como resultado del envejecido una nueva fase γ transformada desde la fase original γ' mientras se mantenga su orientación casi idéntica a la de la fase γ' . Los poros de Kirkendall se formaron exclusivamente en la nueva fase γ , implicando que la difusión del Al fue más rápida que la difusión del Ni en la fase γ . Esto sugiere que la difusión del Al se retarda en la fase γ' .

T. Miyazaki y colaboradores [12] determinaron experimentalmente el tamaño mínimo de núcleo crítico de los precipitados estables en la vecindad de la laguna de inmiscibilidad para las partículas precipitadas de Ni₃Al en el sistema Ni-Al, usando el método de gradiente de concentración macroscópico por fusión imperfecta por arco eléctrico de un sándwich de Ni puro y la aleación Ni-7%Al (%peso). Los resultados obtenidos muestran que el tamaño de núcleo crítico se incrementa con la composición en la vecindad del límite de fase, mientras que una pequeña dependencia de la composición es revelada para el caso cuando la composición se aleja de el límite de fase. Este incremento marcado es observado en una región de composición muy angosta menor a 0.3 %at desde el límite de fase. El diámetro del núcleo crítico aumenta algunos nanómetros en la cercanía del límite de fase. Y los núcleos largos están energéticamente explicados por las teorías convencionales de nucleación, pero cinéticamente permanecen sin explicación.

T. Miyazaki [30] mediante la aplicación del método de gradiente de concentración macroscópico, determinó varios límites de fase, tales como, la línea bimodal coherente, la línea de transición orden/desorden para los sistemas aleación Ni-Al, Cu-Ti, Cu-Co y Ni-Si. Además, la composición de equilibrio en la interfase precipitado/matriz puede experimentalmente ser obtenida para varios tamaños de partículas, y entonces ser verificada por la relación de Gibbs-Thomson. El tamaño crítico mínimo de los precipitados estables en la cercanía de la laguna de inmiscibilidad fue experimentalmente obtenido para los sistemas de aleación binarios.

Una explicación de cómo se realiza el método del gradiente de concentración es utilizando la representación esquematizada en la figura 16. Donde son representadas esquemáticamente en las partes superior en medio y abajo de la figura un cambio en la composición promedio local c_e , un desarrollo microestructural con el tiempo de envejecido y los perfiles de composición alrededor de las partículas localizadas en las posiciones (1) y (2). La fracción volumétrica del precipitado con respecto a la matriz es dado por:

$$f = C_m - C_e / C_p - C_e \dots (27)$$

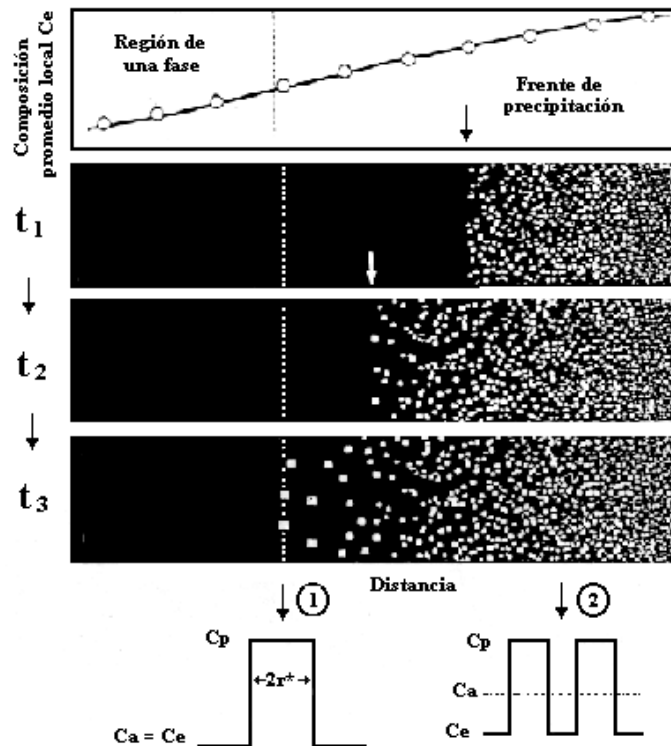


Figura 16. Ilustración esquemática mostrando como se alcanza la composición de equilibrio en las partículas de la intercara c_e , de cuyo diámetro es $2r^*$ [12].

El perfil de composición de una partícula que se encuentre en una área de gran composición puede ser medida por EDS, determinando así la composición de soluto a diferentes distancias de la interfase y a diferentes tamaños de partícula de los precipitados, tal como se muestra en la figura 17.

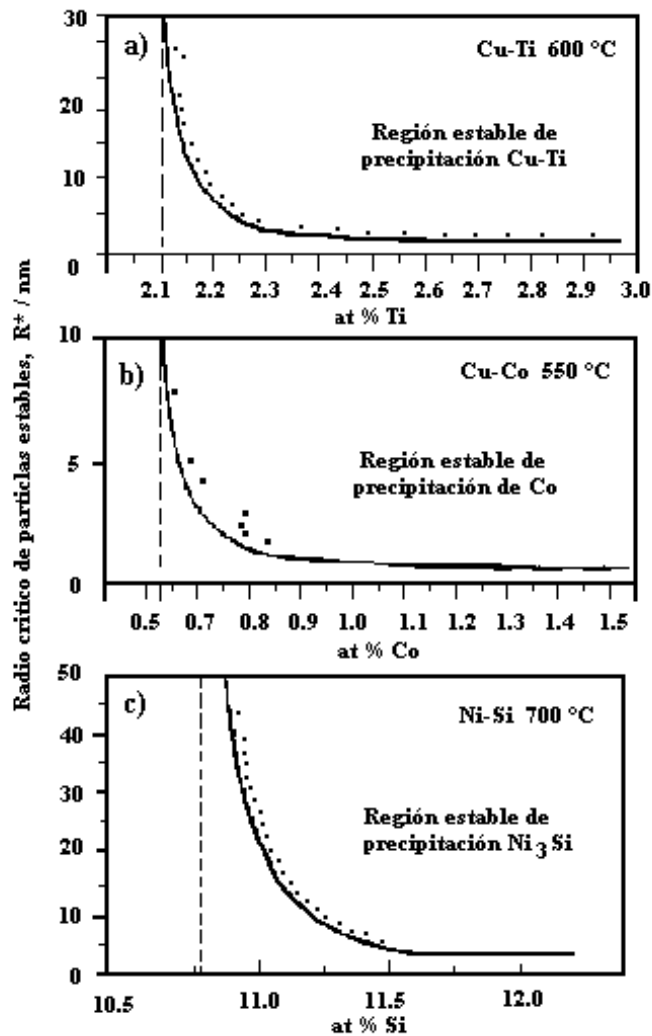


Figura 17. Relación entre el tamaño crítico r^* y la composición de soluto c_a para las aleaciones a) Cu-Ti y b) Cu-Co y c) Ni-Si, respectivamente [12].

Dayananda y colaboradores [32] midieron la difusividad en el sistema Fe-Al-Ni a 1000 °C usando un par difusor sólido-sólido uniendo aleaciones de una sola fase β (B2), γ (fcc) y aleaciones de dos fases ($\beta+\gamma$). Sobre la bases de la posición y la dirección de movimiento de la interfase y planos marcado, la interdifusión con aleaciones con dos fases ($\beta+\gamma$) se encontró que era mínima y las estructura de difusión observada resultó en el crecimiento de la fase β a expensas de la fase γ y de la región de dos fases ($\beta+\gamma$). También observaron que la difusión del Fe y Al es más rápida que la del Ni en la fase β . Mientras que las interacciones difusionales entre el Fe, Ni y Al son importantes y que los coeficientes de difusión varían apreciablemente como una función de la composición.

Kainuma y colaboradores [33] estudiaron el efecto de los elementos en la estabilidad morfológica de la interfase entre las fases γ' ($L1_2$) y β (B2) en el sistema Ni-Al-X usando un par difusor ternario de Ni-Al-X recocido en un rango de temperaturas de 1173 a 1573 K. Observaron intercaras planas en los pares Ni-Al-X con X= Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Si y V, mientras que las intercaras no planares con una estructura Witmanstätten fueron formadas con X= Mo, Nb, Ta Ti y W. Se encontró que la rugosidad de la interfase no solo depende del elemento aleante, sino también de la temperatura y tiempo de recocido.

2.11 Precipitación en aleaciones Fe-Ni-Al

Las aleaciones basadas en el sistema binario Ni-Al son de la clase de materiales intermetálicos más importantes y empleados [34]. Esto es debido a su resistencia a altas temperaturas, muchas de estas aleaciones son endurecibles por precipitación debido a la presencia de partículas finas coherentes γ' con una estructura del tipo- $L1_2$ (ordenada), en una matriz fcc rica en Ni. Por analogía, las aleaciones base Fe contienen partículas coherentes que pueden ser utilizadas para producir materiales de alta temperatura que podrían ser una alternativa para remplazar a las super aleaciones base-Ni [35].

Por otra parte, varios estudios han mostrado que las fases ferríticas y martensíticas en aceros inoxidables incluyendo los endurecidos por precipitación (PH por sus siglas en ingles) con

contenidos de níquel y aluminio pueden ser endurecidos por envejecido a temperaturas arriba de 400 °C. El reforzamiento reportado es debido a la fase ordenada B2-NiAl la cual tiene una estructura del tipo CsCl. Esta fase es de gran interés en el desarrollo de materiales a altas temperaturas, debido a su alto punto de fusión (~1680 °C) y su excelente resistencia a la oxidación, sin embargo es frágil a temperatura ambiente. Este problema puede ser evadido con la adición de las fases desordenadas α ricas en Fe (bcc desordenada) y γ (fcc desordenada) [2,36].

En años recientes, Munroe y colaboradores[33] estudiaron el efecto de la adición de Fe en la microestructura y propiedades mecánicas en aleaciones base Ni-Al con y sin una fase dúctil bcc. Los materiales estudiados tenían las mismas cantidades atómicas de Ni y Al, con adiciones del 10, 20, 30 y 44 % atómico. Las aleaciones con contenidos del 10 y 20 % hierro mostraron una sola fase con una estructura ordenada bcc (o estructura B2), mientras que las aleaciones con contenido del 30 y 44 % mostraron dos fases, una matriz B2 con precipitados finos bcc. La adición de hierro no tuvo un efecto significativo en la ductilidad, mientras que la dureza y la cedencia aumentaron con el contenido de Fe.

De manera similar Muñoz [37] estudio la microestructura y propiedades mecánicas antes y después de un tratamiento térmico de recocido en la aleación Fe-35 % Ni-20 % Al, observando cambios significativos en la estructura dendrítica inicial. El material de fusión presentó fragilidad debido al clivaje a través de la región B2, a pesar de la presencia de la fase dúctil interdendrítica fcc, la precipitación en el recocido suavizó el material, con llevando una notable ductilidad a temperatura ambiente.

Por otra parte, Calderón y colaboradores [39] estudiaron la cinética de engrosamiento de la fase coherentes β' en una aleación Fe-10% Ni-15% Al atómico después de ser envejecida a 1233 K y a diferentes tiempos, donde observaron la formación de grupos de partículas en las primeras etapas del envejecido, posteriormente a tiempos más largos de envejecido se producen partículas más grandes que se parten en partículas en forma de placas.

3.2 Fabricación de los pares difusores

Se fabricaron dos tipos distintos de pares difusores, el primero fue hecho de la aleación Fe-25Ni-25Al unido con Fe puro, y para mayor simplicidad será identificado por A1/Fe, mientras que, el otro se hizo a partir de las aleaciones Fe-25Ni-25Al y Fe-8Ni-12Al y será identificado por A1/A2. Las aleaciones y el hierro en forma de cilindro se desbastaron con lijas de carburo de silicio para obtener probetas rectangulares de 20 x 5 x 4 mm, posteriormente se pulió una de las caras de dos probetas con alúmina de 0.3 μm con la finalidad de facilitar la difusión, una vez pulidas se montaron en soportes de acero inoxidable uniando ambas caras como se muestra en la figura 19. Una vez que se tiene montado todo el mecanismo se llevó a cabo el tratamiento de recocido por difusión en una mufla a 1100 °C por 4 días, todo el mecanismo estaba encapsulado en tuvo de cuarzo con atmósfera controlada de argón para evitar que la oxidación del material.

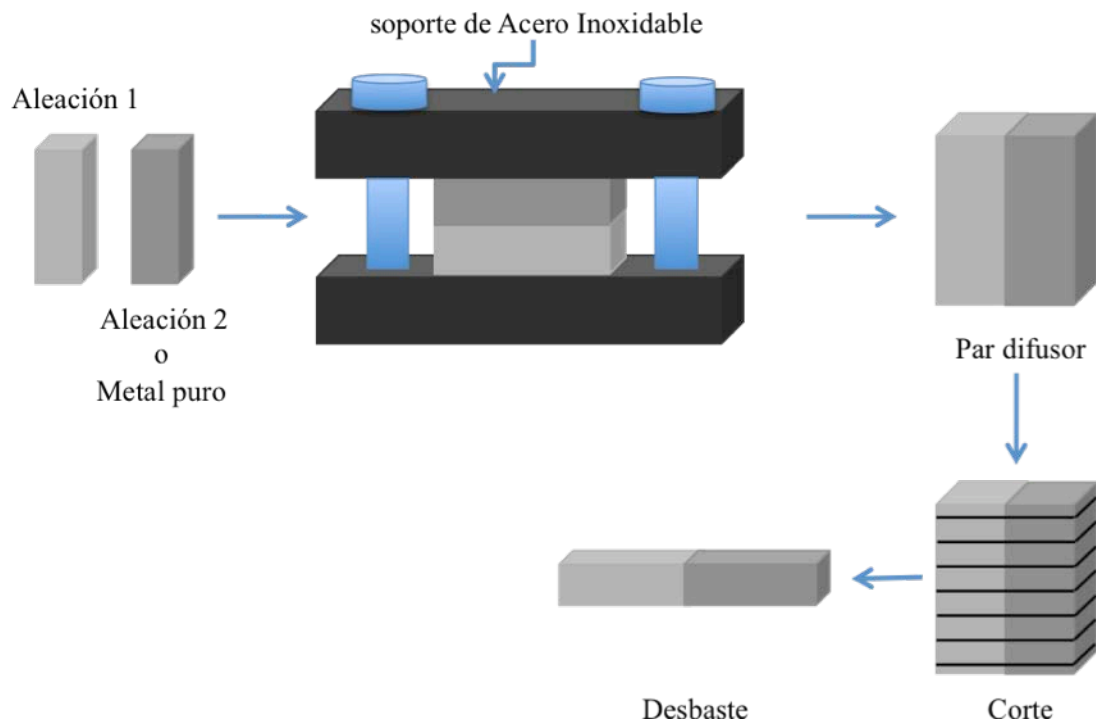


Figura 19. Pasos para la fabricación del par difusor.

3.3 Tratamientos Térmicos de Envejecido.

Se cortaron muestras de 1 mm de espesor y se encapsularon en tubos de cuarzo bajo una atmósfera de gas inerte. Posteriormente, el par difusor A1/Fe fue envejecido isotérmicamente a 900°C por 5, 10, 25 y 50 h mientras que las muestras del par difusor A1/A2 fue envejecido a 850, 900 y 950 °C por 5 h. La finalidad del tratamiento térmico fue la de inducir un endurecimiento por precipitación para analizar la cinética de descomposición.

3.4 Medición de Microdureza Vickers (MDV)

Las mediciones de la dureza durante los tratamientos térmicos de envejecido se realizaron en un microdurómetro Vickers marca Future-Tech, con una carga de indentación de 100 gf. Se realizaron varias mediciones por muestra por cada tratamiento.

3.5 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido y de Alta Resolución (MEB y MEB-AR)

Las muestras antes y después de ser tratadas térmicamente se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución en un microscopio JEOL 6701F equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS – Energy Dispersive Spectrometer). El MEB-AR se empleó para observar el tamaño de grano, morfología de los precipitados, y el cambio en composición por EDS. Para esto, las muestras se prepararon metalográficamente mediante el desbaste con lijas de grado 220, 320, 400, 600, 1000, 1500, 2000 y 4000, y se pulieron a espejo con alúmina 0.3 y 0.05µm. Por último, la microestructura se reveló para su observación mediante un ataque electroquímico con un reactivo basado en 10 % vol. de agua ácido clorhídrico y 90 % vol. de alcohol metílico.

IV. Resultados y Discusión

4.1. Pares difusores

La figura 20 muestra las micrografías de los dos pares difusores posteriores al tratamiento térmico de recocido de difusión a 1100 °C durante 4 días, con su respectivo análisis elemental mediante el modo “line scan” del EDS. La línea vertical punteada y las flechas en las micrografías y en los análisis indican la intercara de los pares difusores, mientras que la línea horizontal con puntos indica las mediciones de composición que fueron obtenidas mediante el EDS. Los perfiles de concentración indican que hay un gradiente de composición a ambos lados del par difusor. Es decir que las regiones ricas en Fe difunden hacia las regiones pobres en Fe hacia A1, mientras que el Ni y Al van de regiones de alta concentración (A1) hacia regiones de baja concentración (Fe y A2, respectivamente).

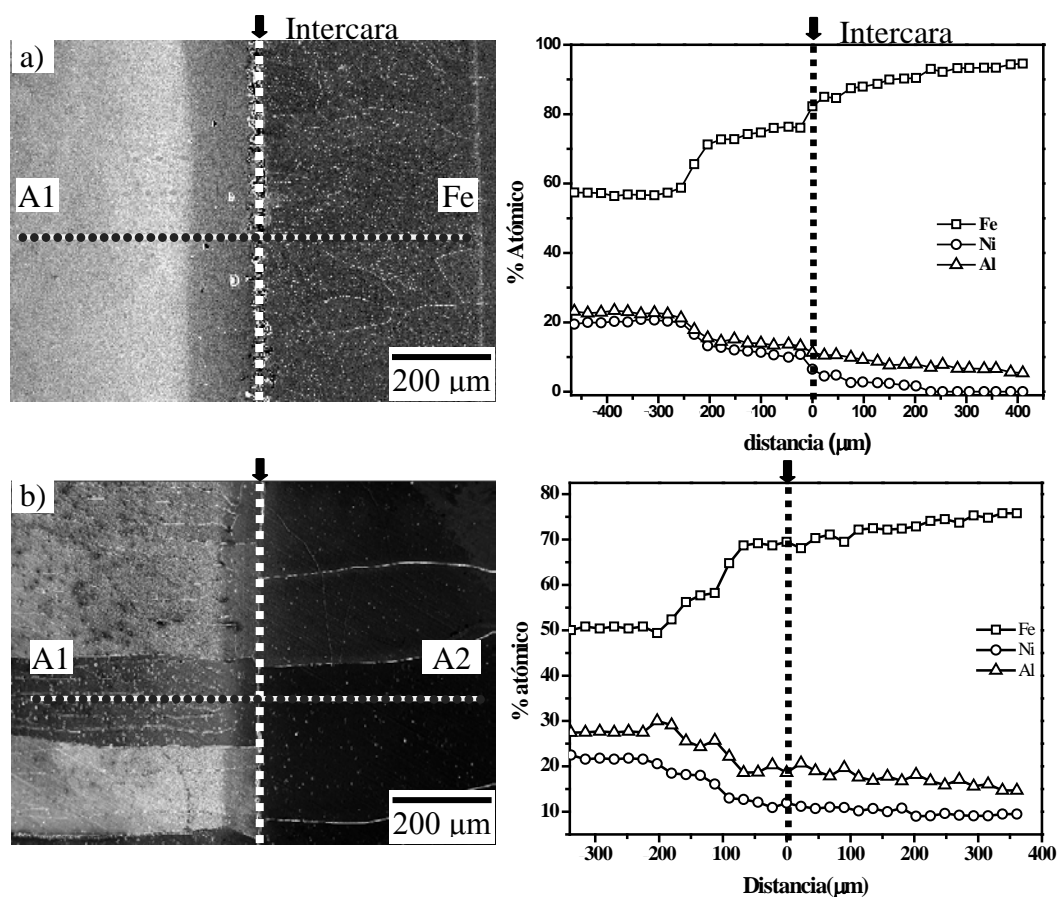


Figura 20. a) Micrografías de los pares difusores a) A1/Fe y b) A1/A2 y con sus respectivos perfiles de concentración del Fe, Ni y Al del par difusor.

En la figura 21 se muestran los mapeos realizados en las mismas regiones, los cuales indican la distribución de los elementos presentes en el par difusor, la línea vertical punteada como en la figura anterior indica la intercara de los pares difusores, en estas imágenes se puede apreciar más claramente que el lado derecho es más rico en Fe y que va disminuyendo conforme se acerca a la composición de la aleación A1, mientras que el Ni y Al va disminuyendo hacia el lado del Fe y de A2, respectivamente.

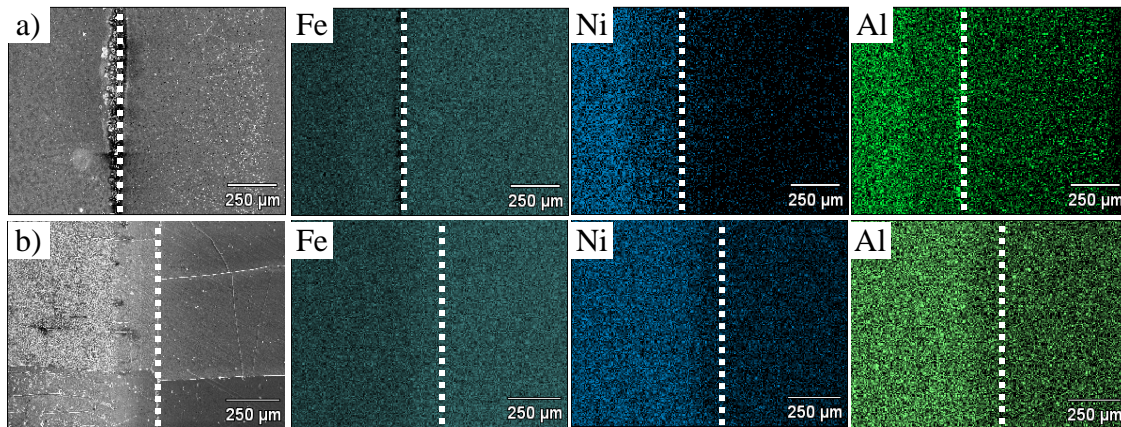


Figura 21. Mapeo de los elementos de los pares difusores a) A1/Fe y b) A1/A2.

4.2. Evolución de la precipitación

La tabla 2 muestra las composiciones seleccionadas para el par difusor A1/Fe después de ser envejecido isotérmicamente a 900 °C por diferentes tiempos, de todo el gradiente de composición se tomaron 6 puntos que están designados de C₁ a C₆ donde el cambio en tamaño, fracción y morfología son más evidentes. Cabe señalar que los puntos seleccionados fueron tomados desde la intercara hacia la aleación A1, debido a que solamente en éste gradiente se detectó la presencia de precipitación después del tratamiento de envejecido. Mientras que, la tabla 3 indica los 10 puntos seleccionados para las muestras del par difusor A1/A2 después de ser envejecidas isotérmicamente a las temperaturas de 850, 900 y 950 C por 5 h. Estos puntos fueron identificados como C_{I1}-C_{I5} para las que están de lado izquierdo de la intercara hacia A1 y C_{D1}-C_{D5} las que están a la derecha de la intercara hacia A2

Tabla 2. Composición química de los puntos seleccionados del par difusor Al/Fe.

Punto	Fe (at. %)	Ni (at. %)	Al (at. %)
C₁	81.88±0.522	9.84±0.526	8.28±0.352
C₂	76.87±0.262	11.98±0.538	11.16±0.380
C₃	72.71±0.135	13.39±0.422	13.91±0.692
C₄	70.12±0.587	14.88±0.509	15.09±0.570
C₅	61.67±0.537	18.33±0.462	20±0.549
C₆	54.26±0.349	22.5±0.520	23.24±0.599

Tabla 3. Composición química de los puntos seleccionados del par difusor Al/A2.

Punto	Fe (at. %)	Ni (at. %)	Al (at. %)
C_{I5}	56.98±0.352	20.46±0.562	22.55±0.325
C_{I4}	57.89±0.462	20.35±0.538	21.76±0.348
C_{I3}	60.58±0.267	18.44±0.325	20.98±0.491
C_{I2}	65.78±0.014	15.53±0.396	18.69±0.382
C_{II}	70.50±0.298	13.20±0.400	16.30±0.688
C_{D1}	71.66±0.255	11.97±0.420	16.37±0.192
C_{D2}	73.03±0.248	11.67±0.248	15.29±0.125
C_{D3}	75.36±0.384	10.33±0.727	14.31±0.348
C_{D4}	77.23±0.064	9.58±0.191	13.25±0.057
C_{D5}	78.12±0.057	9.13±0.148	12.75±0.092

Las micrografías de los puntos seleccionados de los pares difusores después de ser envejecidos a diferentes condiciones son mostradas en las figuras 22-23. La figura 22 muestra las imágenes del par difusor Al/Fe envejecido a 900 °C por 5, 10, 25 y 50 h. En dicha figura se muestra como referencia una micrografía correspondiente al tratamiento térmico de difusión a 1100 °C por 4 días, donde no existe ninguna fase precipitada (C₁). Adicionalmente, la figura 22 muestra claramente que después del envejecido existen dos fases con contraste oscuro y claro, las cuales corresponden a la matriz y los precipitados, respectivamente. Por otra parte, la fracción volumétrica de la fase precipitada incrementa desde C₁ (0.092±0.014) a C₆ (0.514±0.018). Es decir, el enriquecimiento del contenido de Ni y Al, y por consiguiente el empobrecimiento en el contenido de Fe promueve un incremento en la fracción volumétrica. Mientras que, la morfología de los precipitados cambia con respecto a la fracción volumétrica. Para las composiciones de C₁ a C₄ en los dos primeros tiempos de envejecido la morfología es de cubos con esquinas redondeadas conforme aumenta la fracción cambia a placas alargadas y finalmente a una morfología interconectada. Conforme aumenta el tiempo de envejecido los precipitados

van aumentando de tamaño y puede observarse que a la composición de C_4 la morfología cambia de cubos con esquinas redondeadas a placas alargadas y esta se mantiene hasta C_5 aunque también se pueden observar algunos interconectados. En todos los casos, existe una cierta alineación en ciertas direcciones cristalográficas. Muchos trabajos han demostrado que los precipitados esta alineados a lo largo de la direcciones $\langle 100 \rangle$ de la matriz. Este comportamiento es atribuido a las interacciones elásticas debido a pequeñas diferencias en los parámetros de red de la matriz y precipitados y ha sido observado en relación al engrosamiento en superaleaciones base Ni y también en aleaciones Fe-Ni-Al [11, 40].

Las micrografías del par difusor A1/A2 envejecido a 850, 900 y 950 °C por 5 h son mostradas en las figuras 23. A las dos primeras temperaturas al igual que para el otro par difusor la fracción volumétrica de la fase precipitada varía linealmente de 0.063 ± 0.025 para C_{D5} y de 0.545 ± 0.038 para C_{I5} . La morfología de los precipitados a 850 °C de los puntos C_{D5} a C_{D3} es de esferas finamente dispersas al azar, a composiciones posteriores la morfología cambia de esferas a cubos con esquinas redondeadas hasta que finalmente cambian a una morfología irregular o interconectada. A 900 °C de C_{D5} a C_{I1} la morfología es de cubos con esquinas redondeadas posterior a estas composiciones cambia la morfología a irregular. Por último para 950 °C de C_{D5} a C_{D5} no se ve ningún tipo de precipitado esto puede ser debido aque a esta temperatura no se este dentro de la laguna de precipitación, después de estas composiciones se puede observar una morfología de cuadrados con esquinas redondeadas hasta C_{D1} , posterior a esta composición se puede observar la morfología de placas a largadas y posterior la interconectadas. Sin embargo, a partir de la composición del punto C_{I3} , la fase precipitada es rica en Fe mientras que la matriz es Ni-Al. Esto concuerda con la microestructura observada por Baker y col. [41] para aleaciones Ni-Al-Fe ricas en Ni. Adicionalmente, es evidente que la temperatura tiene un fuerte efecto en el engrosamiento de las partículas precipitadas.

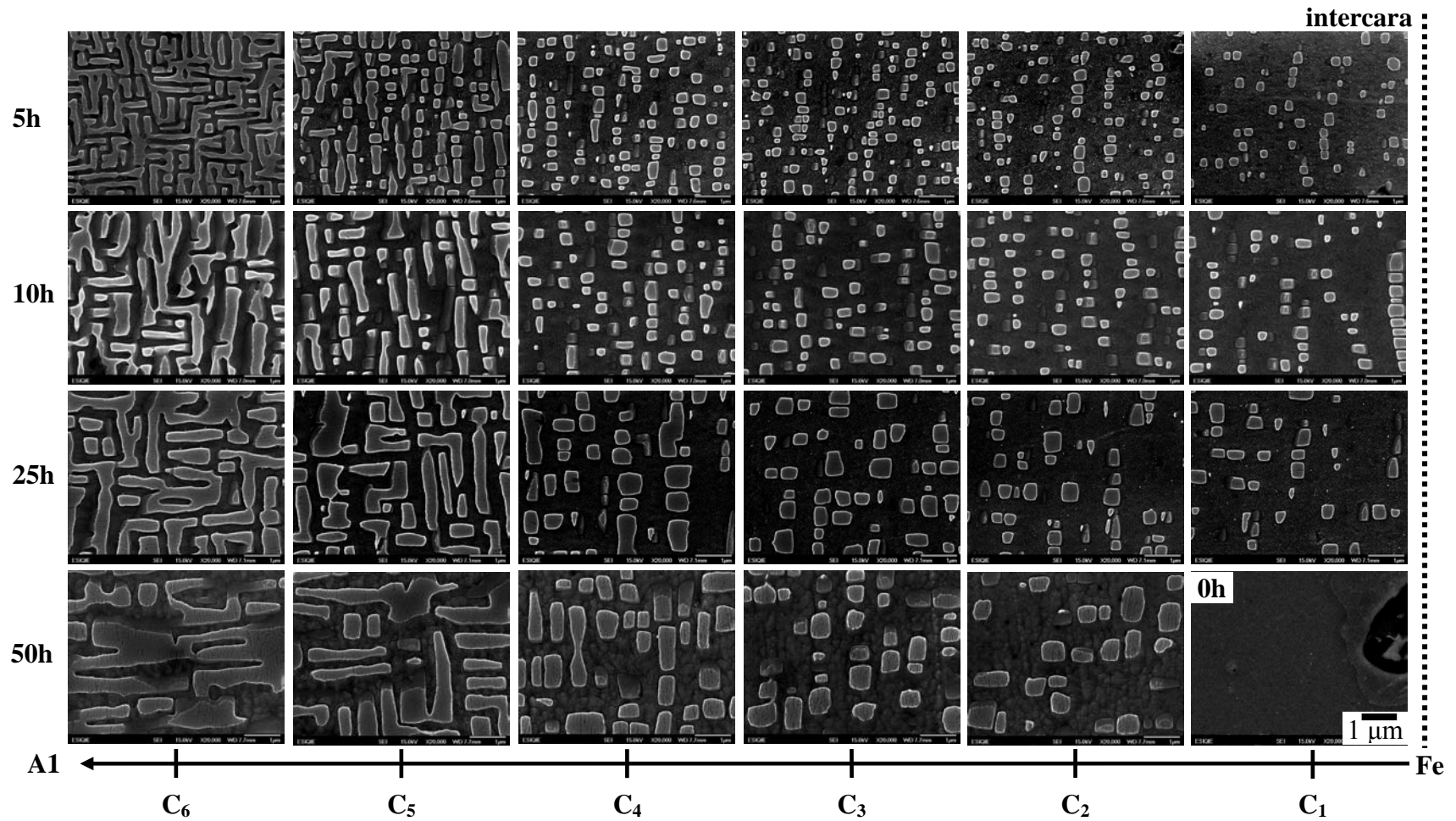


Figura 22. Micrografías del par difusor Al/Fe después de ser envejecido a 900 °C por 5, 10, 25 y 50 h.

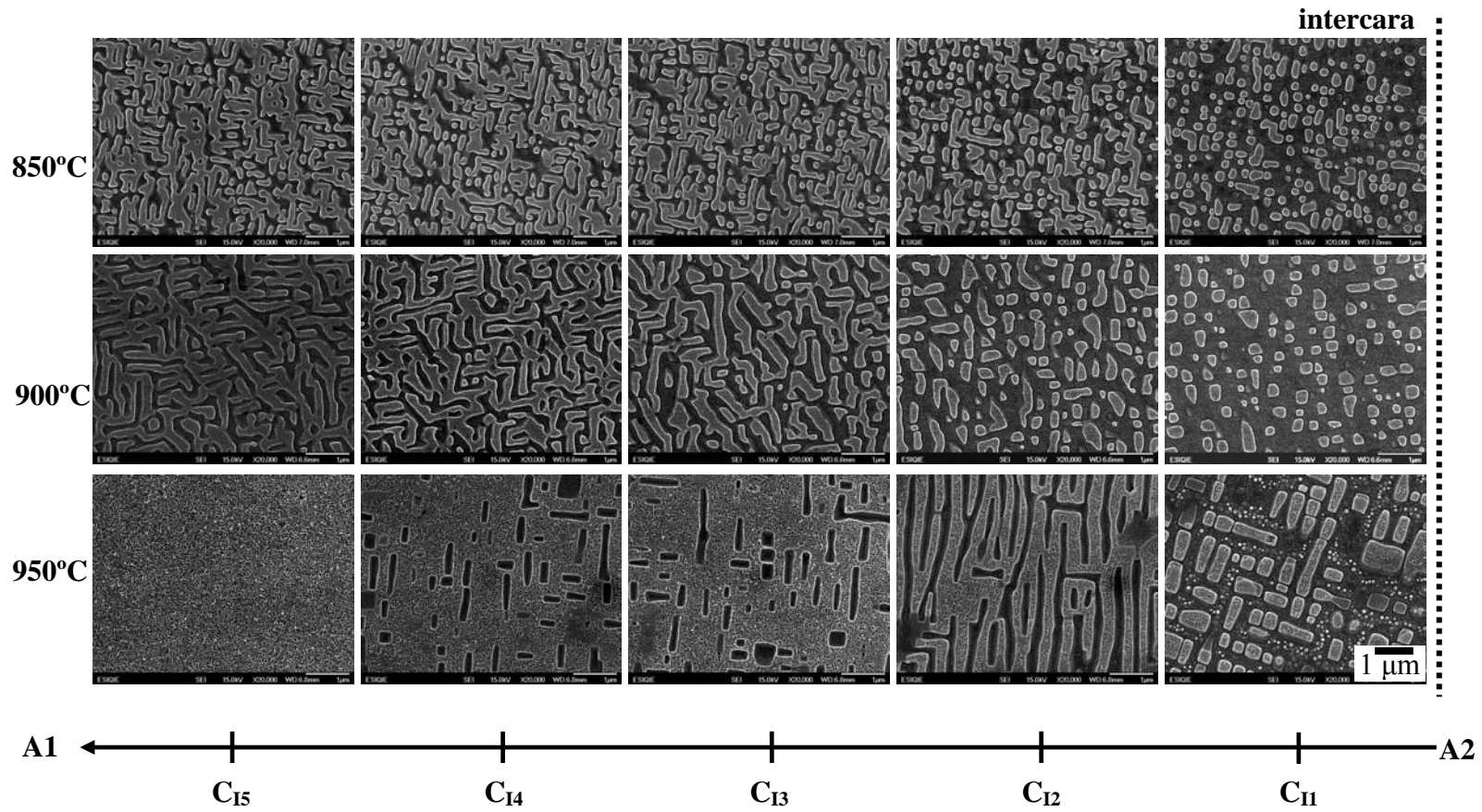


Figura 23. Micrografías del par difusor A1/A2 del lado izquierdo después de ser envejecido a 850, 900 y 950 °C por 5 h. (continúa)

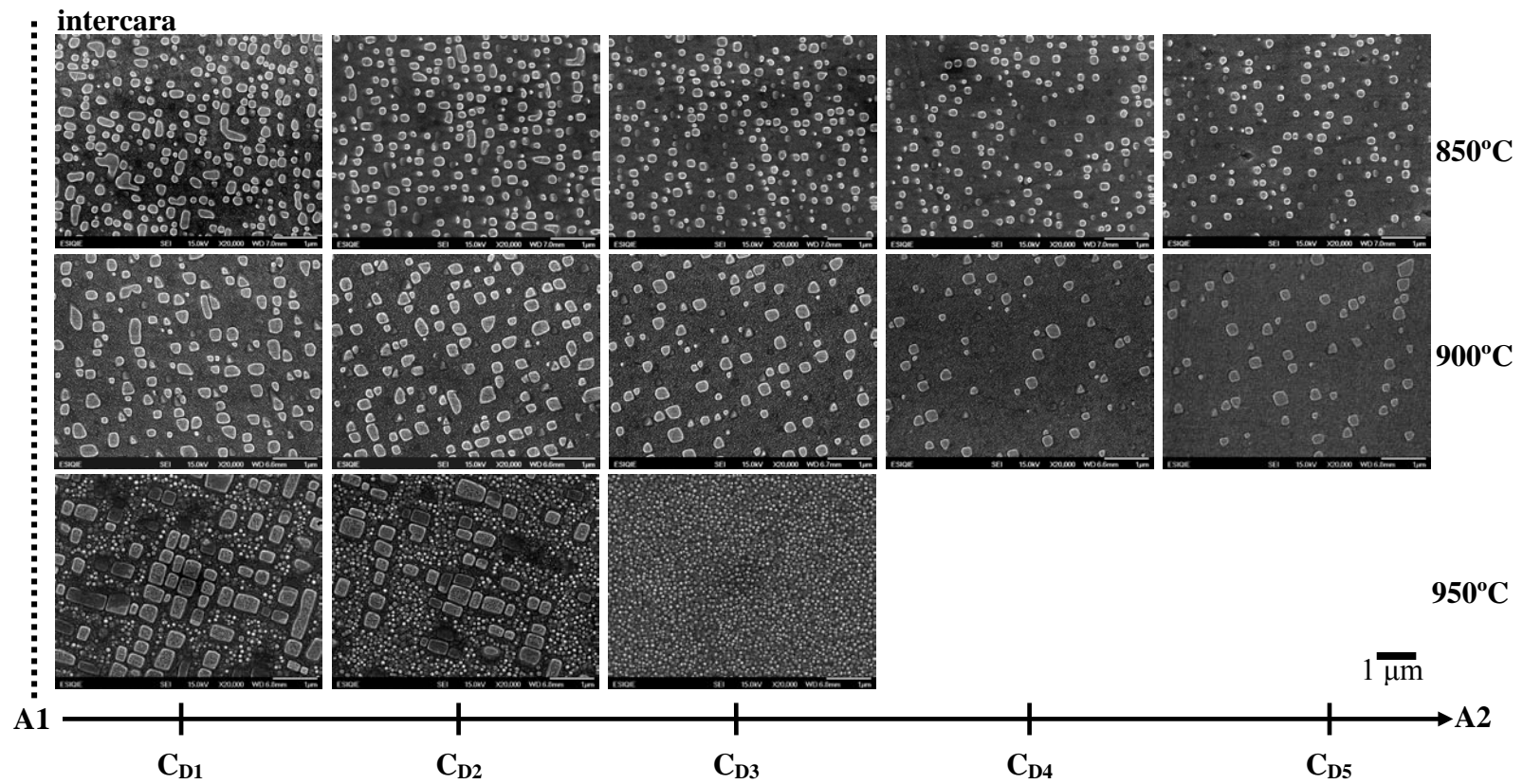


Figura 23 (continuación). Micrografías del par difusor A1/A2 del lado derecho después de ser envejecido a 850, 900 y 950 °C por 5 h.

En la figura 24 se muestran los resultados de difracción de rayos X (DRX) de una muestra solubilizada y una envejecida a 900 °C por 50 h. En el caso de la muestra solubilizada solamente se observan los picos correspondientes a la solución sólida sobresaturada, α_{ss} , con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*). En contraste, después de envejecer la muestra por 50 h a 900 °C, esta presenta los picos característicos de la fase ordenada (β' NiAl) también con una estructura *bcc*, pero con un pico de difracción adicional (100) que indica que β corresponde a una fase ordenada.

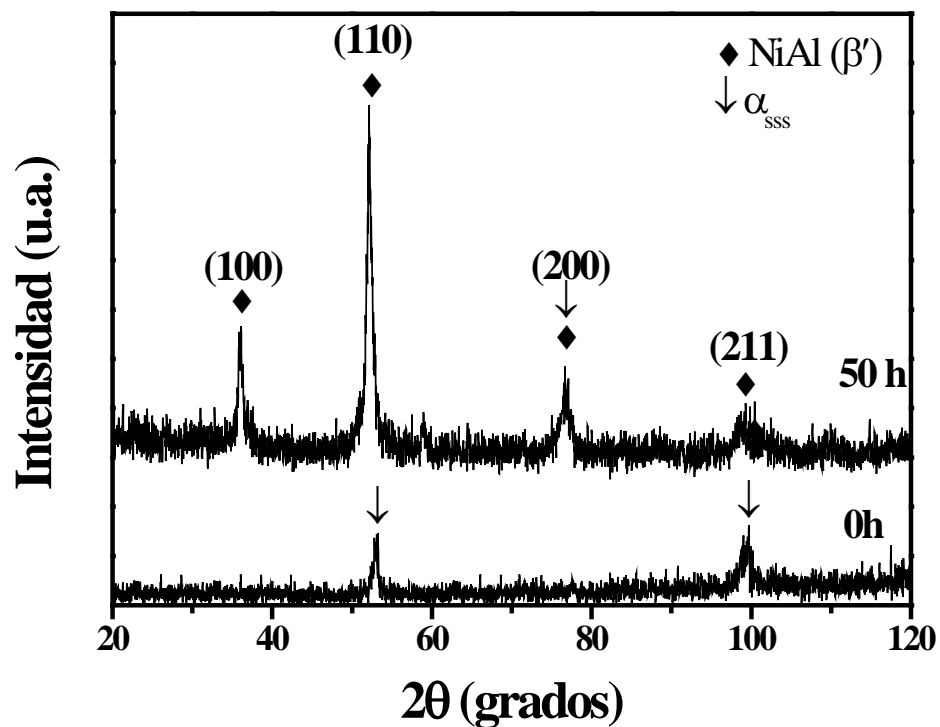
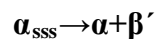


Figura 24. Patrón de difracción de rayos-X del par solubilizado a 1100 °C y envejecido a 850 °C por 150 h.

A partir de los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, el gradiente de concentración macroscópico no afecta la secuencia de precipitación durante el tratamiento térmico de envejecido a 900 °C, dicha secuencia de precipitación es la siguiente:



donde α_{ss} es la solución sólida sobresaturada α es la matriz menos rica en soluto y β' la fase precipitada (Fe,Ni)Al, la cual de acuerdo a la literatura [24] es una fase ordenada con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) del tipo B₂ (CsCl)[42]. La figura 25 muestra la distribución atómica del Fe, Ni y Al de la fase β' [43].

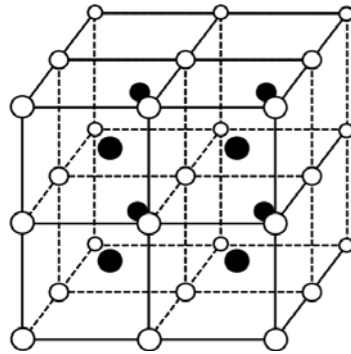


Figura 25. Distribución atómica de la fase β' (Fe, Ni)Al (B₂): ● Aluminio, ○ Hierro o Níquel.

Adicionalmente, la composición de los puntos de estudio mostrados en las tablas 2 y 3, fueron ubicados en cortes isotérmicos del diagrama ternario Fe-Ni-Al [44] como se muestra en las figuras 26 y 27. En el caso del par difusor A1/Fe envejecidas a 900°C, se utilizó el corte isotérmico a 950°C, ver figura 26. Las composiciones desde la intercara hacia la aleación A1 (de C₁ a C₆) atraviesan la región bifásica $\alpha+\beta'$ (BCC+B₂). Esto confirma el incremento en la fracción volumétrica de los precipitados conforme las aleaciones se encuentran en regiones más ricas en Ni y Al.

En el caso del par difusor A1/A2 envejecido a 850, 900 y 950°C (figura 27), las composiciones fueron ubicadas en los cortes isotérmicos a 850°C y 950°C. En dichos diagramas se muestra claramente que las composiciones se ubicaron encuentran dentro de la región bifásica a 850 y 950°C, excepto las composiciones de C_{D4} y C_{D5}, donde no hay precipitación.

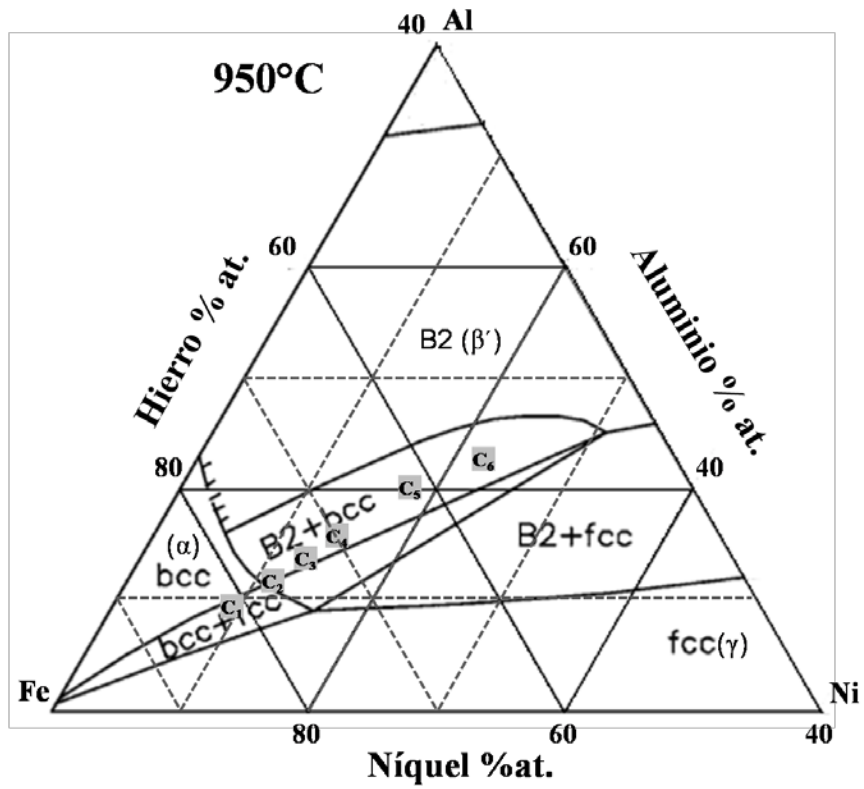


Figura 26. Diagrama de equilibrio de fases Fe-Ni-Al a 950 °C para las composiciones seleccionadas del par difusor Al/Fe

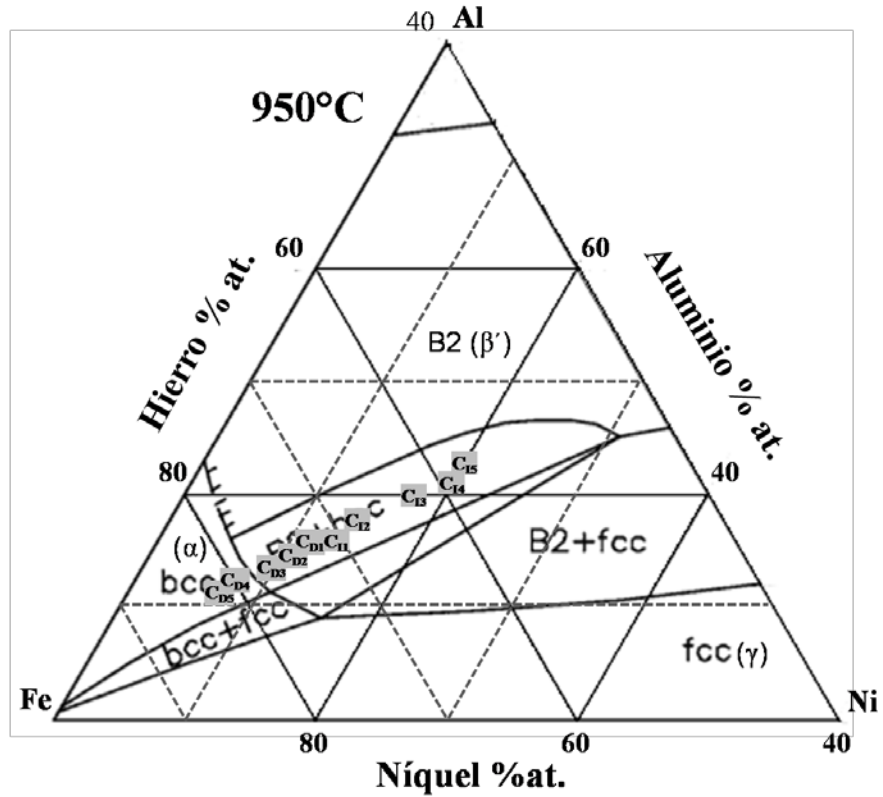
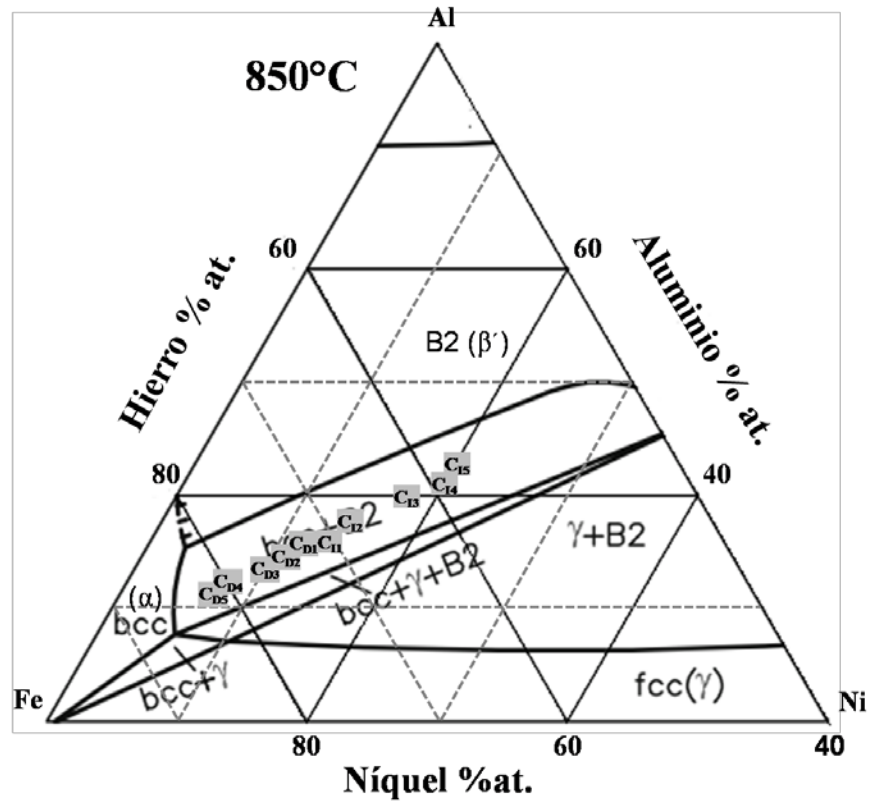


Figura 27. Diagrama de equilibrio de fases Fe-Ni-Al a 850 950 °C para las composiciones seleccionadas del par difusor A1/A2.

La figura 28 muestra un mapeo donde podemos apreciar cómo se está distribuyendo los elementos. Podemos observar claramente que los precipitados son formados por níquel y aluminio debido a que los colores son más intensos, mientras que la matriz está formada principalmente por hierro.

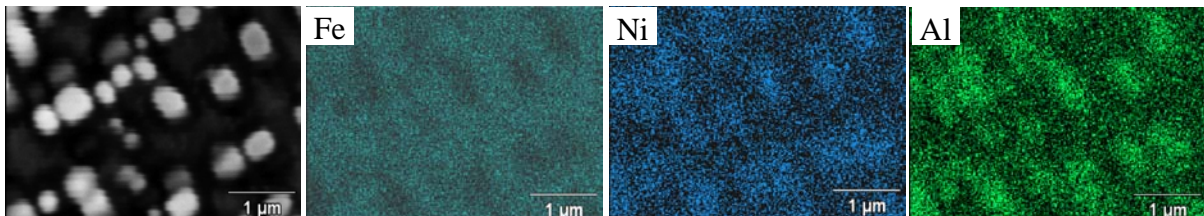


Figura 28. Mapeo elemental del los precipitados y de la matriz.

4.3. Cinética de crecimiento del engrosamiento de precipitados

A partir de las micrografías tomadas del par difusor Al/Fe se midió el tamaño de radio con el programa “SIGMASCAN PRO”, de las cuatro primeras composiciones C_1 - C_4 , solamente se tomaron en consideración los precipitados con morfología de cuadrados con esquinas redondeadas. La figura 29 muestra la gráfica $\ln t$ vs. $\ln r$, donde el ajuste lineal permitió obtener el valor de la pendiente. La cinética de engrosamiento es expresada por la siguiente ecuación [45]:

$$r = k_r t^n \dots\dots(27)$$

donde r es el radio de los precipitados y t el tiempo, k_r es la constante de velocidad y n es el exponente del tiempo. Los valores de la pendiente n pueden ser obtenidos de la figura 29 y estos valores fueron 0.270, 0.274, 0.274 y 0.280 para las composiciones C_1 - C_4 respectivamente. Estos valores son cercanos a $1/3$ lo cual se predice que el engrosamiento es controlado por la difusión de acuerdo a la teoría LSW [46] y la teoría modificada de la LSW para aleaciones ternarias [47]:

$$r^3 - r_o^3 = k_r t \dots\dots(28)$$

donde r_o y r son el radio promedio a un tiempo cero y el radio promedio, respectivamente, t es el tiempo y k_r es la constante cinética.

La figura 30 muestra la grafica de $r^3-r_o^3$ contra el tiempo t . La constante cinética, k_r , para el proceso de engrosamiento de la fase β' en la matriz ferrítica fue determinado mediante la pendiente y los valores son $2.47, 2.53, 3.02$ y $3.90 \times 10^{-5} \text{ nm}^3 \text{ h}^{-1}$ para las composiciones de C_1 - C_4 , respectivamente. Estos valores son similares a los reportados en la literatura [48].

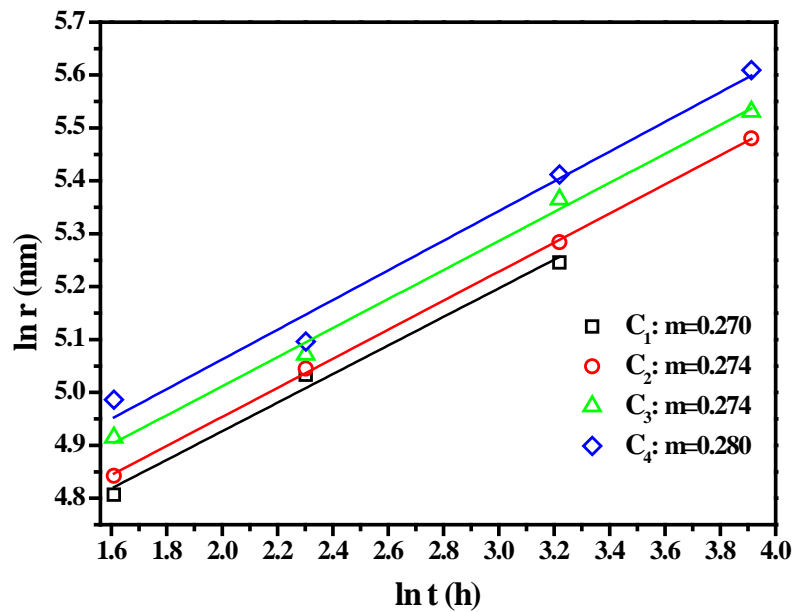


Figura 29. Grafica del $\ln t$ contra $\ln r$ para los precipitados en C_1 - C_4 .

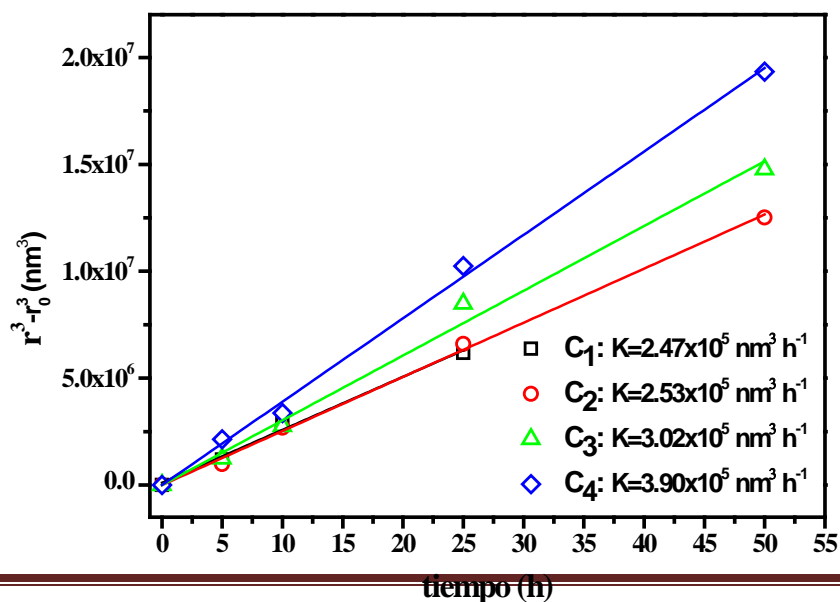


Figura 30. Grafica del $r^3-r_0^3$ contra t para los precipitados en C_1-C_4 .

4.4. Distribución del tamaño de precipitados

La figura 31 muestra las distribuciones del tamaño de partícula para las composiciones de C_1-C_4 a diferentes tiempos de envejecido con la función de distribución teórica predicha por la teoría LSW [1]. En esta figura el eje de las ordenadas es $\rho^2 f(\rho)$ donde ρ representa el tamaño de partícula normalizado definido por la teoría LSW. El valor empírico de $\rho^2 f(\rho)$ fue calculado de acuerdo a [49]

$$\rho^2(\rho) = (N_{(r,r+\Delta r)} / \sum N_{(r,r+\Delta r)}) (r^* / \Delta r) (9/4) \dots (28)$$

donde $N_{(r,r+\Delta r)}$ representa el número de partículas en un intervalo dado Δr . Las partículas medidas estuvieron entre un rango de 500-1500. La función de distribución predicha por la teoría LSW fue calculada de la siguiente ecuación [50]

$$h(\rho) = (81/2^{5/3}) (\rho^2/3/2 - \rho)^{1/3} (1/(3+\rho)^{7/3}) \exp[\rho/3/2 - \rho^2] \dots (29)$$

donde, $\rho = r/r^*$

La distribución de tamaños de precipitados son simétricas y obedecen la distribución propuesta por la teoría LSW durante los primeros tiempos de envejecido. Conforme se incrementa el tiempo de envejecido, las distribuciones muestran una mayor dispersión y menor altura. Este comportamiento ha sido descrito que ocurre en las primeras etapas en sistemas sólidos con volúmenes de fracción [51] como un resultado de las interacciones elásticas en sistemas policristalinos. Sin embargo, evidentemente, estos eventos son asociados con la formación periódica de grupos y la posible coalescencia de precipitados.

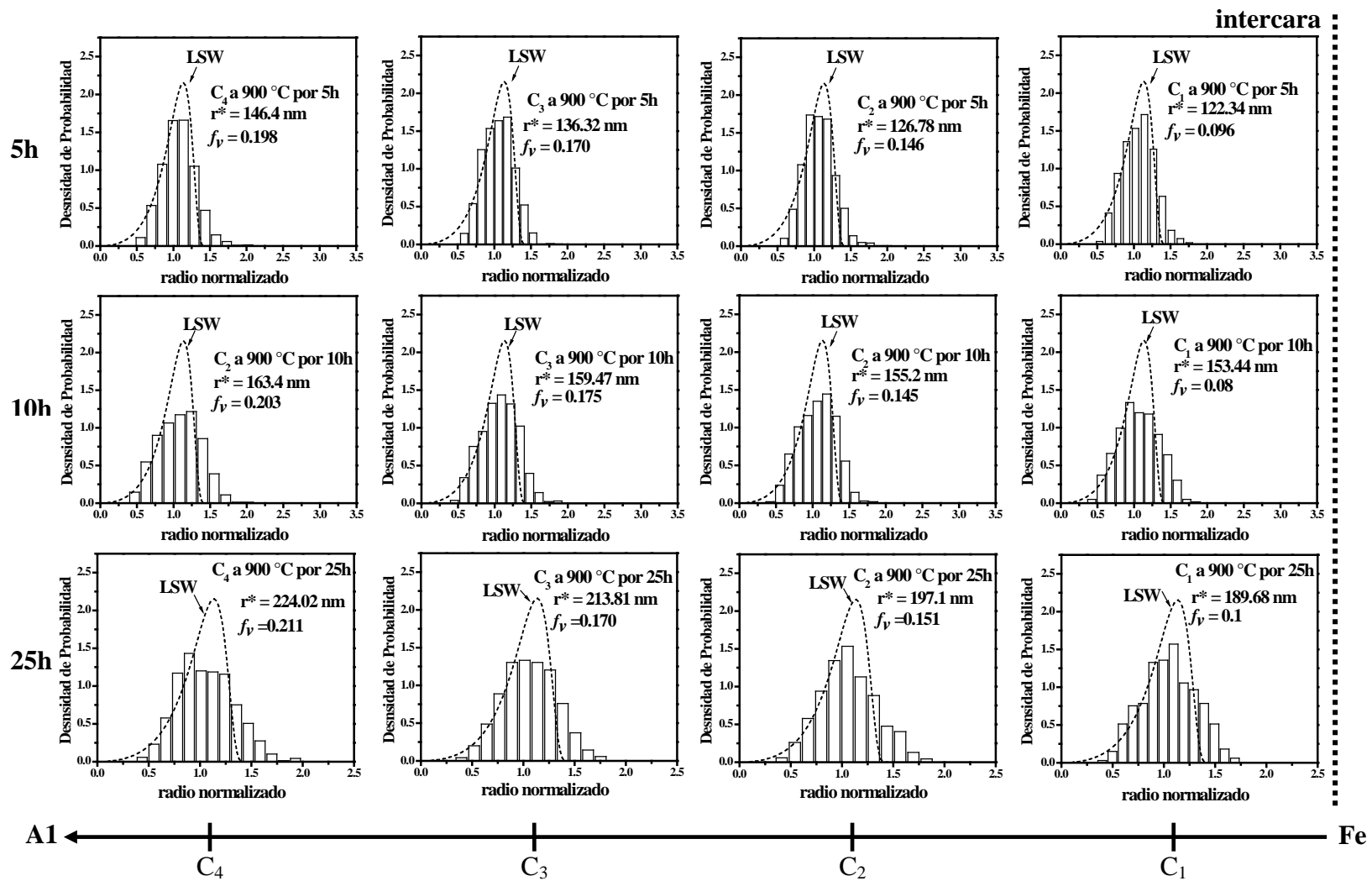


Figura 31. Distribución del tamaño de partícula para el par difusor A1/Fe envejecida a 900 °C por 5, 10 y 25 h.

4.5. Comportamiento del endurecimiento por precipitación

La figura 32 muestra la grafica de dureza Vickers contra la distancia para el par difusor Al/Fe envejecida a 900 °C por diferentes tiempos. Las barras de error representan la desviación estándar de las mediciones. La dureza va incrementando conforme nos alejamos de la intercara debido a que la fracción volumétrica de la fase β' aumentando esto es debido a que las cantidades de Ni y Al aumenta mientras que el Fe disminuye. La dureza del par difusor aumenta con el tiempo de envejecido debido a los precipitados coherentes formados durante el proceso de envejecido. Mientras que la figura 33 muestra la grafica de dureza para el par difusor Al/A2 envejecida a 850, 900 y 950 °C por 5 h. Las curvas de envejecido para 850 y 900 °C muestran el mismo comportamiento que el par difusor Al/Fe la dureza va aumentando debido a que las cantidades de Ni y Al aumenta y el Fe disminuye, el aumento se da hasta un pico máximo y posteriormente disminuye debido a que la fase β' engrosa. Para 950 °C podemos observar que la dureza es mucho menor esto es debido a que en ese punto no hay ningún precipitado, pero conforme va incrementando la fracción la dureza va aumentado en este caso no hay un una perdida en dureza porque a las últimas composiciones la fase β' prima se vuelve la matriz y los precipitados se vuelven ricos en Fe.

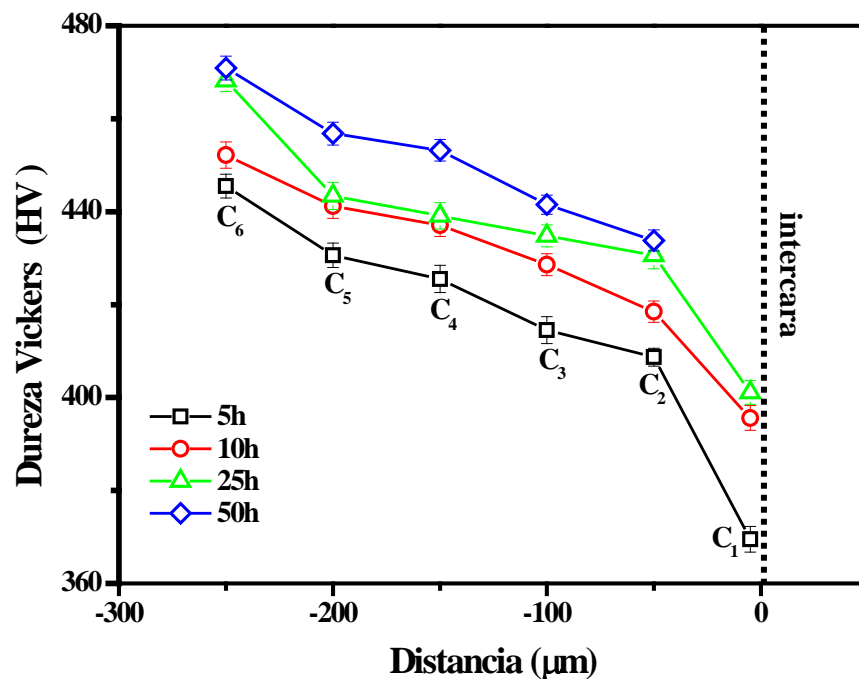


Figura 32. Grafica de dureza Vickers vs. Distancia para el par difusor Al/Fe envejecida a 900 °C por diferentes tiempos.

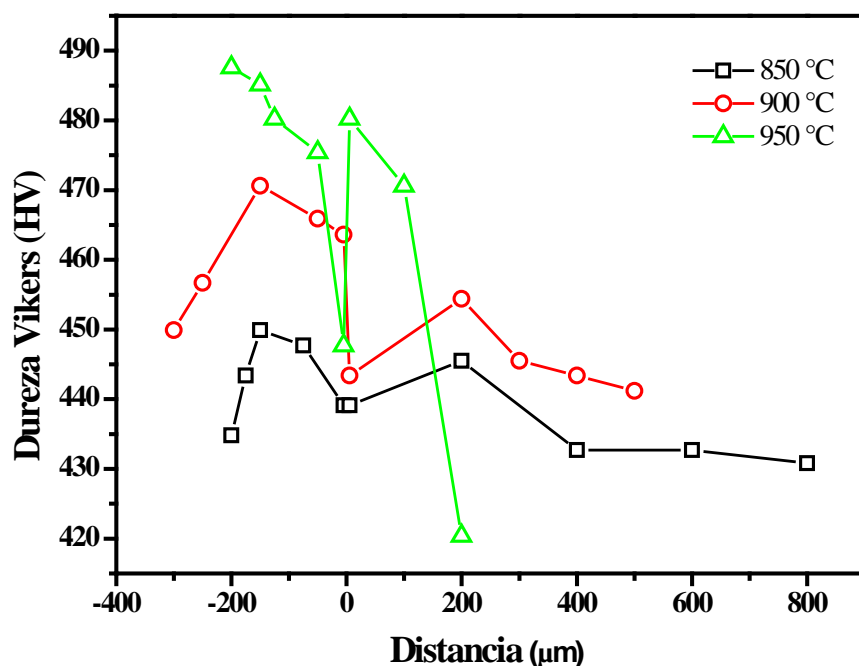


Figura 33. Grafica de dureza Vickers vs. Distancia para el par difusor A1/A2 envejecida a 850, 900 y 950 °C por 5h.

En resumen, los resultados muestran que la dureza de las aleaciones incrementa con el aumento en los contenidos de Ni y Al debido a la fracción volumétrica de los precipitados β' , sin embargo, la resistencia al engrosamiento disminuye rápidamente al aumentar los contenidos de Ni y Al debido al aumento en la fracción volumétrica de los precipitados β' . De manera que tenga una buena resistencia al engrosamiento y la dureza más alta en aleaciones Fe-Ni-Al ricas en Fe, los contenidos de Ni y Al deben ser menores al 15 % at. Ni y 15 % at. Al, de acuerdo a las figuras. Si fuera necesario contenidos de Ni y Al más altos, la cinética de engrosamiento podría ser más rápida. En este caso, sería mejor considerar las aleaciones Fe-Ni-Al ricas en Ni con austenita y precipitados β' , los cuales tienen buena resistencia al engrosamiento debido a que la fase austenítica tiene una baja difusión en comparación con la fase ferrítica bcc [44].

VI. Conclusiones

De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de barrido de alta resolución y mediciones de microdureza Vickers de los gradientes de composición generados a partir de los pares difusores FeNiAl/Fe y FeNiAl/FeNiAl se concluye que:

1. El método del gradiente de composición macroscópico aplicado en este trabajo permitió analizar diferentes composiciones del sistema ternario Fe-Ni-Al, así como, el seguimiento del proceso de engrosamiento de precipitados de la fase β' .
2. La fracción volumétrica de los precipitados incrementa con respecto al aumento en contenido de Ni y Al para todos los casos.
3. El engrosamiento de los precipitados es controlado por difusión con valores de n cerca de $1/3$ como lo predice las teorías LSW y las modificaciones de la LSW.
4. La distribución de tamaños de precipitados son simétricas y obedecen la distribución propuesta por la teoría LSW durante los primeros tiempos de envejecido. Conforme se incrementa el tiempo de envejecido, las distribuciones muestran una mayor dispersión y menor altura.
5. La cinética de engrosamiento de los precipitados β' aumenta conforme se incrementa la composición de Ni y Al en el gradiente de composición, desde 2.47 hasta $3.90 \times 10^{-5} \text{ nm}^3\text{h}^{-1}$. Es decir, la resistencia al engrosamiento de los precipitados disminuye con el aumento en la fracción volumétrica.
6. La evolución de la morfología en el gradiente de composición durante el proceso de engrosamiento fue de cubos redondeados a placas alargadas y finalmente a precipitados interconectados.
7. El aumento en fracción volumétrica de precipitados promueve una mayor dureza en las aleaciones en estudio.

VI. Bibliografía

1. Gernot Kostorz, “*Phase transformation in materials*”, Weinheim, Wiley-vch, 2001
2. D. A. Porter, “*Phase Transformations in Metals and Alloys*”, Second Edition, Chapman and Hall.
3. Z. Fang, B. R. Patterson y M. E. Turner, “*Influence of particle size distribution on coarsening*”, Acta Metallurgica, vol. 40, p.p. 713-722, 1992.
4. Weian Sun, “*Kinetics for coarsening co-controlled by difusión and a reversible interface reaction*”, Acta materialia, vol. 55, p.p. 313-320, 2007
5. J. J. L. Velázquez, “*On the dynamics of the characteristic curves for the LSW model*”, physica A, vol. 387, p.p. 3084-3092, 2008.
6. J. T. Guo, C. Y. Cui, Y. X. Chen, D. X. Li y H. Q. Ye, “*Microstructure, interface and mechanical property of the DS NiAl/Cr (Mo, Hf) composite*”, Intermetallics, vol. 9, p.p. 287-297, 2001.
7. Luiz Eleno, Karin Frisk, André Scheinder, “*Assessment of the Fe-Ni-Al*”, Intermetallics, vol. 14, p.p. 1276-1290, 2006.
8. Marsha E. Van Dalen, David C. Dunand y David N. Seidman, “*Precipitation strengthening in Al(Sc,Ti) alloys*”, MS&T 2003, Affordable Metal Matrix Composites for High Performance Applications II, p.p. 195-201
9. Ana Kostov y Dragana Zivkovic, “*Thermodynamic analysis of alloys Ti-Al, Ti-V, Al-V and Ti-Al-V*”, Journal of alloys and compounds, vol. 460, p.p. 164-171, 2008.
10. I. N. Khan, M. J. Starink y J. L. Yan, “*A model for precipitation kinetics and strengthening in Al-Cu-Mg alloys*”, Materials science and engineering A, vol. 472, p.p. 66-74, 2008.
11. N. Cayetano-Castro, H. J. Dorantes-Rosales, V. M. López-Hirata, J. J. Cruz-Rivera, J. Moreno-Palmerin y J. L. González-Velázquez, “*Coarsening kinetics of coherent precipitates in Fe-10%Ni-15%Al alloy*, rev. Metal. Madrid, vol. 44(2), p.p. 162-169, 2008.
12. T. Miyazaki, S. Kobayashi y T. Koyama, “*Determination of the Critical Nucleus Size of Precipitates Using the Macroscopic Composition Gradient Method*”, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 30A, p.p. 2783 – 2789, 1999.

-
13. Baldad, “*Review progress in Ostwald ripening theories and their application to the γ -precipitates in nickel base superalloys*”, Journal of Materials Science, vol. 37, p.p. 2379-2405, 2002.
 14. Y. Enomoto, M. Tokuyama y K. Kawasaki, “*Finite Volume Fraction Effects On Ostwald Ripening*”, Acta Metallurgica, Vol. 34, No. 11, p.p. 2119-2128, 1986.
 15. H. J. Ryo, S. H. Hong, “*Effect of Elastic Interaction Energy On Coarsening of γ Precipitates in a Mechanically Alloyed ODS Ni-Base Superalloy*”, Journal Of Materials Science, vol. 34, p.p. 329-336, 1999.
 16. D. Brailsford y P. Wynblatt, “*The Dependence of Ostwald Ripening Kinetics on Particle Volume Fraction*”, Acta Metallurgica, vol. 27, p.p. 489-497, 1979.
 17. M. Schwind and J. Agren, “*A Random Walk Approach to Ostwald Ripening*”, Acta Materialia, vol. 49, p.p. 3821-3828. 2001.
 18. P. W. Voorhees y M.E. Glicksman, “*Solution to the Multi-Particle Difusión Problem with Applications to Ostwald Ripening-I. Theory.*”, Acta Metallurgica, vol. 32, No. 11, p.p. 2001-2011, 1984.
 19. L. C. Brown, “*A New Examination of Volume Fraction Effects during Particle Coarsening*” Acta Materialia, vol. 40, No. 6, p.p. 1293-1303. 1992.
 20. J. J. Hoyt, “*On the Coarsening of Precipitates Located On Grain Boundaries and Dislocation*”, Acta Materialia, vol. 39, No. 9, p.p. 2091-2098. 1991.
 21. H. Su y P. W. Voorhees, “*The Dynamics of Precipitates Evolution in elastically Stressed Solids Part I. Inverse Coarsening*”, Department of Materials Science and Engineering Northwestern University, Evaston. IL 60208, 1995.
 22. P. W. Voorhees y M.E. Glicksman, “*Solution to the Multi-Particle Diffusion Problem with Applications to Ostwald Ripening-I. Theory*”, Acta Metallurgica, vol. 32, No. 11, p.p. 2001-2011, 1984.
 23. Baldan, part II “*Progress in Ostwald Ripening Theories and their Application to the γ -Precipitates in Nickel-Base Superalloys*”, Journal of Materials Science, vol. 37, p.p. 2379-2405. 2002

-
24. H. Calderón, y M. E. Fine, “*Coarsening Kinetics of Coherent NiAl-Type Precipitates in Fe-Ni-Al and Fe-Al-Mo Alloys*”, Materials Science and Engineering, vol. 63, pp. 197-208, 1984.
 25. K Davies, P. Nash y R. N. Stevens, “*The Effect of Volume Fraction of Precipitate on Ostwald Ripening*”, Acta Metallurgica, Vol. 28, pp 179-189, 1980.
 26. D. Sequeira, H. A. Calderon y G. Kostorz, “*Shape and Growth Anomalies of γ Precipitates in Ni-Al-Mo Alloys Induced by Elastic Interaction*”, Scripta Metallurgica and Materialia, vol. 30, pp. 7-12, 1994.
 27. P. Haasen y R. Wagner, “*High Resolution Microscopy and Early Stage Precipitation Kinetic*”, Metallurgical Transactions A, vol. 23A, p.p. 901-914, 1992.
 28. M. Doi, T. Miyazaky y T. Wakatsuki, “*The Effects of Elastic Interaction Energy On the γ Precipitate Morphology of Continuously Cooled Nickel-Base Alloys*”, ”, Materials Science and Engineering, vol. 74, p.p. 139-145, 1985.
 29. R. W. Cahn, P. Haasen y E. J. Kramer, “*Phase Transformations in Materials*”, Materials Science and Technology, VCH, vol. 5, Alemania, p.p. 213-303, 1991.
 30. T. Miyazaki, “*A New Evaluation Method of Phase Decomposition by Utilizing the Macroscopic Gradient in Alloys*”, Annales Physique, vol. 20, pp. 199-212, 1995.
 31. M. Watanabe, Z. Horita, D. J. Smith, M.R. McCartney, T. Sano y M. Nemoto, “*Electron Microscopy Study of Ni/Ni₃Al Diffusion-Couple interface-I. Microstructural Observation and Microchemical Analysis*”, Acta Metallurgical, vol. 42, p.p. 3381-3387, 1994
 32. M. A. Dayananda, Y. H. Sohn y A. Puccio, “*Interdiffusion Structures and paths for multiphase Fe-Ni-Al Diffusion Couples at 1000 °C*”, Materials science and engineering A, vol. 36A, p.p. 2361-2370, 2005.
 33. R. Kainuma, M. Ichinose, I. Ohnuma y K. Ishida, “*Formation of γ'/β interface morphologies in Ni-Al-X ternary diffusion couples*”, Materials science and engineering A, vol. 312, p.p. 168-175, 2001.
 34. E. Campbell, J. C. Zhao y M. F. Henry, “*Examination of Ni-base superalloy diffusion couples*”, Materials Science and Engineering A, vol. 407, p.p. 135-146, 2005.
 35. J. Z. Zhu, T. Wang, A. J. Ardell, S. H Zhou, Z. K. Liu y L. Q. Chen, “*Three-dimensional phase-field simulations of coarsening kinetics of γ particles in binary Ni-Al alloys*”, Acta Materialia, vol. 52, p.p. 2837-2845, 2004.
-

-
36. Z. Guo, W. Sha y d. Vaumousse, “*Microstructural evolution in PH13-8 stainless after ageing*”, Acta Materialia, vol. 51, p.p. 101-116, 2003.
 37. P. R. Munroe, M. George, I. Baker y F. E. Kennedy, “*Microstructure, mechanical properties and wear of Ni-Al-Fe alloys*”, Materials Science and Engineering A, vol. 325, p.p. 1-8, 2002.
 38. M. A. Muñoz-Morris y D. G. Morris, “*Microstructure and mechanical behavior of a Fe-Ni-Al alloys*”, Materials science and engineering A, vol. 444, p.p. 236-241, 2007.
 39. H. A. Calderon, G. Kostorz, Y. Y. Qu, H. J. Dorantes, J. J. Cruz y J. G. Cabañas-Moreno, “*Coarsening kinetics of coherent precipitates in Ni-Al-Mo and Fe-Ni-Al alloys*”, Materials science and engineering A, vol. 238, p.p. 13-22, 1997.
 40. C. Stallybrass y G. Sauthoff, “*Ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys whit coherent precipitates for high temperature application*”, Materials science and engineering A, vol. 387-389, p.p. 985-990, 2004.
 41. V. Raghavan, “*Al-Fe-Ni (Aluminum-Iron-Nickel)*”, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, vol. 30, p.p. 374-377, 2009.
 42. R. Banerjee a, S. Amancherla a, S. Banerjee b y H.L. Fraser, “*Modeling of site occupancies in B2 FeAl and NiAl alloys with ternary additions*”, Acta Materialia, vol. 50, p.p. 633-641, 2002.
 43. M. Rudy y G. Sauthoff, “*Dislocation Creep in the Ordered intermetallic (Fe, Ni)Al Phase*”, Materials science and engineering, vol. 81, p.p. 525-530, 1986.
 44. P. R. Munroe, M. George, I. Baker, F. E. Kennedy, “*Microstructure, mechanical properties and wear of Ni-Al-Fe alloys*”, Materials Science and Engineering A, vol. 325, p.p. 1-8, 2002.
 45. Li Hongyu, Zuo Lingli, Song Xiping, Wang Yanli, Chen Guoliang, “*Coarsening behavior of γ' particles in a nickel-base superalloy*, Rare Metals, vol. 28, p.p. 197-201, 2009.
 46. Oleg N. Senkov, “*Particle size distributions during diffusion controlled growth and coarsening*”, Scripta Materialia, vol. 59, p.p. 171-174, 2008.
 47. A. C. Lund, P. W. Voorhees, “*The effects of elastic stress on coarsening in the Ni-Al system*”, Acta Materialia, vol. 50, p.p. 2085-2098, 2002.

-
48. Y. Y. Qiu, “*Coarsening kinetics of γ' precipitates in Ni-Al and Ni-Al-Mo alloys*”, Journal Materials Science, vol. 31, p.p. 4311-4319, 1996.
 49. A. J. Ardell, R.B. Nicholson, “*The coarsening of γ' in Ni-Al alloys*”. Journal Physics and Chemistry of Solids, vol. 27, 1793-1794, 1966.
 50. L. Ratke, D. Uffelmann, W. Bender, P. W. Voorhees. “*Theory of Ostwald ripening due to a second-order reaction*”, Scripta Materialia, vol. 33, p.p. 363-367, 1995.
 51. A.C. Lund, P. W. Voorhees, “*The effects of elastic stress on coarsening microstructural development: the three-dimensional microstructure of a γ - γ' alloy*”, Acta Materialia, vol. 50, p.p. 2585-2598, 2002.