



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA  
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA**

***“Cinética de Engrosamiento de  
Precipitados Coherentes en Aleaciones  
Base Hierro”***

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD  
EN METALÚRGICA Y MATERIALES**

**PRESENTA:**

**NICOLÁS CAYETANO CASTRO**

**DIRECTORES DE TESIS:**

**DR. HÉCTOR J. DORANTES ROSALES  
Dr. JOSÉ DE J. CRUZ RIVERA**



**MÉXICO, D.F.**

**ENERO 2008**



# INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

## SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

### ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 14:00 horas del día 19 del mes de DICIEMBRE del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de La ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada:

**“CINETICA DE ENGROSAMIENTO DE PRECIPITADOS COHERENTES EN ALEACIONES BASE HIERRO”**

Presentada por el alumno:

**CAYETANO**  
Apellido paterno

**CASTRO**  
materno

**NICOLAS**  
nombre(s)

Con registro: B 

0	3	1	2	7	7
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de: **DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES**

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

#### LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

*[Signature]*  
**DR. HECTOR JAVIER DORANTES ROSALES**

Director de Tesis

*[Signature]*  
**DR. JOSE DE JESUS CRUZ RIVERA**

*[Signature]*  
**DRA. OLIMPIA SALAS**

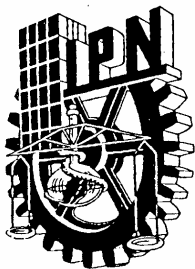
*[Signature]*  
**DR. VÍCTOR MANUEL LOPEZ HIRATA**

*[Signature]*  
**DR. JORGE LUIS GONZALEZ VELAZQUEZ**

*[Signature]*  
**DR. JOSE ANTONIO ROMERO SERRANO**



**EL PRESIDENTE DEL COLEGIO**  
**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA**  
**QUIMICA E INDUSTRIAS DETRACTIVAS**  
**SECCION DE ESTUDIOS DE**  
**POSGRADO E INVESTIGACION**  
**DR. JOSE ANTONIO ARELLANO**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México el día 19 del mes Diciembre del año 2007, el (la) que suscribe Nicolás Cayetano Castro alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales con número de registro B031277, adscrito a La sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Héctor J. Dorantes Rosales y cede los derechos del trabajo intitulado Cinética de Engrosamiento de precipitados Coherentes en Aleaciones Base Hierro, 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 nicolas\_cayetano@yahoo.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

---

Nicolás Cayetano Castro  
Nombre y firma

**ÍNDICE**

<b>CONTENIDO</b>	<b>Página</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	i
<b>LISTA DE TABLAS.</b>	vii
<b>RESUMEN</b>	
<b>ABSTRACT</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>CONSIDERACIONES TEORICAS.</b>	4
2.1 Maduración de Ostwald o Engrosamiento.	4
2.2 Ecuación Gibbs-Thomson.	4
2.3 Teoría clásica de engrosamiento LSW (Lifshitz - Slyozov - Wagner).	6
2.4 Crecimiento controlado por la difusión.	9
2.5 Crecimiento Controlado por la Intercara.	15
2.6 Efecto de la Fracción Volumétrica en el Engrosamiento.	19
2.7 Comparación de las Teorías VG, MLSW, LSEM y BW.	21
2.8 Efecto de las Interacciones Elásticas sobre el Proceso de la Cinética de Engrosamiento.	22
2.9 Teoría de Bifurcación.	28
2.10 Sistema Fe-Ni-Al.	31
<b>III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	34
3.1 Fabricación de las Aleaciones Fe-10Ni-15Al y Fe-10Ni-15Al-X (X= Cr, Cu).	34
3.2 Tratamientos Térmicos	35
3.2 Difracción de Rayos X.	35
3.4 Medición de Dureza Vickers.	35

---

3.5	Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).	36
3.6	Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	36
<b>IV</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>37</b>
4.1	Aleación Fe-10%Ni-15%Al	37
4.2	Difracción de Rayos X.	38
4.3	Microscopía Electrónica de Barrido.	39
4.3.1	Aleación Fe-10%Ni-15%Al	39
4.3.2	Aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr	43
4.3.3	Aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu	47
4.4	Cinética de Engrosamiento de los Precipitados $\beta'$ .	51
4.5	Medición de la Dureza.	62
4.5	Microscopía Electrónica de Transmisión.	64
<b>V.</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</b>	<b>67</b>
5.1	Difracción de Rayos x	67
5.2	Dureza.	67
5.3	Caracterización vía MEB.	70
5.4	Evolución de la morfología y distribución de precipitados en las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al, Fe-10%Ni- 15%Al-1%Cu y Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr.	71
5.5	Cinética de Crecimiento	77
<b>VI.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>86</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.</b>	<b>88</b>

## LISTA DE FIGURAS

No figura	Descripción	Página
1	Las partículas pequeñas con mayor energía libre de curvatura se disuelven dentro de la fase $\alpha$ (imagen izquierda). Gradiente de concentración que provoca la disolución de las partículas pequeñas y el crecimiento de las grandes (imagen derecha).	6
2	(a) dos precipitados esféricos $\beta'$ de radios $r_1$ y $r_2$ , en una matriz $\alpha$ .	7
3	Efecto del tipo de intercara sobre el crecimiento y morfología de un precipitado. (A) baja movilidad, intercara semicoherente, (B) alta movilidad, intercara incoherente.	9
4	a) Arreglo de precipitados alrededor de un precipitado de radio $r$ y b) variación de la concentración desde el centro de los precipitados.	10
5	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.	13
6	del tamaño de partícula en función del radio normalizado controlado por el mecanismo de difusión durante el proceso de engrosamiento [29].	15
7	Efecto de la fracción volumétrica sobre la distribución de tamaño de las partículas.	22
8	Evolución del radio promedio del precipitado $\bar{r}(t)/\bar{r}(0)$ con el tiempo de envejecido para una $f_v=0.01$ y $B=1$ .	25
9	Evolución del radio promedio del precipitado $\bar{r}(t)/\bar{r}(0)$ con el tiempo de envejecido para $f_v=0.01$ y $B=-1$ .	26

No figura	Descripción	Página
10	Velocidad de crecimiento isotrópico de la partícula $\dot{R}$ como una función del tamaño relativo de la partícula R, de partículas alineadas en la dirección [100], con una distancia entre partícula $D=2.5$ y una longitud capilar relativa $L_C=10^{-4}$ .	27
11	Velocidad de crecimiento isotrópico de la partícula $\dot{R}$ como una función del tamaño relativo de la partícula R, de partículas alineadas en la dirección [100]. El radio de la partícula mayor es el triple del radio menor.	28
12	Diagrama de bifurcación.	31
13	Diagrama ternario Fe-Ni-Al 750°C.	33
14	Diagrama ternario Fe-Ni-Al 850°C.	33
15	Diagrama ternario Fe-Ni-Al 950°C.	33
16	La micrografía de la aleación Fe-10%Ni-15%Al obtenida por MEB presenta una microestructura policristalina homogeneizada. Atacada químicamente.	37
17	Patrón de difracción de rayos X de la aleación Fe <sub>75</sub> -Ni <sub>10</sub> -Al <sub>15</sub> , solubilizada a 1100°C y envejecida a 850°C por 5 horas.	38
18	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 750°C por tiempos de a)25, b)50h, c)75, d)100, e)150, f)200, g)500, y h)750h.	40
19	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 850°C por tiempos de a)10, b)25, c)50, d)150, e)200 y f) 500h.	41
20	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 950°C por tiempos de a)0.25, b)0.5, c)1, d)10, e)25, f)50, g)75, h)100, i)200 y j)500h.	42

No figura	Descripción	Página
21	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 750°C por tiempos de a)50, b)150, c)200, d)500, e)750, f)1000 y g)1500h.	44
22	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 850°C por tiempos de a)75, b)150, c)200 y d)500h.	45
23	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 950°C por tiempos de a)25, b)50, c)75, d)100, e)150 y f)200h.	46
24	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 750°C por tiempos de a)25, b)50, c)100, d)200, e)500 y f)1500h.	48
25	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 850°C por tiempos de a)25, b)50, c)75, d)150, e)500, f)750 y g)1000h.	49
26	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 950°C por tiempos de a)25, b)75 y c)200h.	50
27	Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 750°C por diferentes tiempos.	53
28	Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 850°C por diferentes tiempos.	54
29	Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 950°C por diferentes tiempos.	55
30	Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 750°C por diferentes tiempos.	56
31	Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 850°C por diferentes tiempos.	57



<b>No figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
32	Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 950°C por diferentes tiempos.	58
33	Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 750°C por diferentes tiempos.	59
34	Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 850°C por diferentes tiempos.	60
35	Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 950°C por diferentes tiempos.	61
36	Evolución de la dureza con el tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-15%Al a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos.	63
37	Evolución de la dureza con el tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos.	63
38	Evolución de la dureza con el tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos.	64
39	Micrografías de MET de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 850°C por tiempos de a) 5h, b) 25h, c) 100 y d) 150h.	65
40	Patrón de difracción de MET de la muestra a 850 °C por 25 horas.	66
41	Distribución atómica de la fase $\beta'$ (Fe, Ni)Al (B2): ● Aluminio; Hierro ○ o Níquel.	67
42	Curvas de envejecido que muestran el comportamiento mecánico de las tres aleaciones a 750°C de envejecido.	68
43	Curvas de envejecido que muestran el comportamiento mecánico de las tres aleaciones a 850°C de envejecido.	69

No figura	Descripción	Página
44	Curvas de envejecido que muestran el comportamiento mecánico de las tres aleaciones a 950°C de envejecido.	69
45	Variación de la morfología y distribución de los precipitados en función de la temperatura y tiempo de envejecido.	72
46	Formas de equilibrio de un precipitado en un sistema homogéneo para (a) $L'=1$ , (b) $L'=3$ , (c) $L'=4$ y (d) $L'=8$	73
47	Evolución de los precipitados $\beta'$ en la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos.	74
48	Evolución de los precipitados $\beta'$ en la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos.	75
49	Evolución de los precipitados $\beta'$ en la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos.	76
50	Variación del radio normalizado vs tiempo de envejecido determinado vía MEB para la aleación Fe-10%Ni-15%Al.	78
51	Variación del radio normalizado vs tiempo de envejecido determinado vía MEB para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr.	78
52	Variación del radio normalizado vs tiempo de envejecido determinado vía MEB para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu.	79
53	Engrosamiento de los precipitados $\beta'$ de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 750, 850 y 950°C.	80
54	Engrosamiento de los precipitados $\beta'$ de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 750, 850 y 950°C.	80
55	Engrosamiento de los precipitados $\beta'$ de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 750, 850 y 950°C.	81

<b>No figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
56	Gráfica de K vs 1/T, para la aleación Fe-10Ni-15Al-1Cu envejecida a 750 850 y 950°C.	82
57	Gráfica de K vs 1/T, para la aleación Fe-10Ni-15Al-1Cr envejecida a 750 850 y 950°C.	82
58	Gráfica de K vs 1/T, para la aleación Fe-10Ni-15Al-1Cu envejecida a 750 850 y 950°C.	83
59	Densidad de partícula como función del inverso del tiempo, Fe-10%Ni-15%Al.	84
60	Densidad de partícula como función del inverso del tiempo, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr.	85
61	Densidad de partícula como función del inverso del tiempo, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu.	85

## LISTA DE TABLAS

<b>No Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1	Composición nominal de las aleaciones base Hierro	34
2	Valores de fracción área para las tres aleaciones a diferentes temperaturas.	77
3	Valores m, K y Q para los tres sistemas de aleaciones a diferentes temperaturas.	83

## RESUMEN

La cinética de engrosamiento y el cambio morfológico de precipitados coherentes  $\beta'$  (Fe, Ni)Al en una matriz ferrítica se estudió mediante envejecidos isotérmicos en las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al y Fe-10%Ni-15%Al-1%X (X =Cr, Cu). Las aleaciones fueron homogeneizadas a 1100°C durante 24h y envejecidas isotérmicamente a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos. La caracterización de los precipitados se realizó vía Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) y Microdureza Vickers (MV). Los resultados de DRX mostraron la formación de una solución sólida sobresaturada ( $\alpha_{SSS}$ ) posterior al tratamiento de homogeneizado y la precipitación de la fase  $\beta'$  durante los tratamientos de envejecido para los tres sistemas aleación. Las adiciones de 1% de Cu o de Cr no forman fases intermetálicas, es decir, se encuentran en solución sólida ya sea en la matriz o en los precipitados. Por lo que, la reacción de precipitación que ocurre en los tres sistemas es,  $\alpha_{SSS} \rightarrow \alpha + \beta'$ , donde la fase  $\alpha$  es la fase matriz rica en hierro y  $\beta'$  es el precipitado con un composición (Fe, Ni)Al. Ambas fases tienen una estructura cúbica centrada en las caras (bcc). La fase  $\beta'$  precipitó dentro de los granos y el cambio morfológico de los precipitados observada en las tres aleaciones cambia desde partículas esféricas con distribución aleatoria a partículas cúbicas con caras planas y esquinas redondeadas con cierto alineamiento preferencial. Posteriormente, los precipitados se agrupan formando arreglos de placas rectangulares manteniendo un alineamiento de sus caras planas en las direcciones  $\langle 100 \rangle$  de la matriz. Envejecidos prolongados provocaron el engrosamiento de las partículas  $\beta'$  con una morfología de paralelepípedo cuyas caras se vuelven irregulares. La cinética de engrosamiento de los precipitados  $\beta'$  obedece la ley temporal predicha por la teoría LSW. La dependencia de crecimiento con respecto al tiempo fue estimada como  $t_{750^\circ C}^{0.32}, t_{750^\circ C}^{0.29}, t_{750^\circ C}^{0.28}, t_{850^\circ C}^{0.27}, t_{850^\circ C}^{0.30}, t_{850^\circ C}^{0.29}, t_{950^\circ C}^{0.28}, t_{950^\circ C}^{0.32}, t_{950^\circ C}^{0.31}$ , para las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr y Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu, respectivamente. Es decir, la ley temporal  $t^{1/3}$  indica que el proceso de engrosamiento está controlado por el mecanismo de difusión. La distribución de precipitados está cercana a la predicha por la teoría LSW en las etapas iniciales de envejecido, mientras que, a tiempos prolongados, la distribución se vuelve más anchas y de menor intensidad, lo cual se ha confirmado mediante las modificaciones de la teoría LSW propuesta por Ardell, Brailsford y Wynblatt, a pesar de predecir la misma ley temporal de engrosamiento de partículas. La constante de engrosamiento (**K**) de las partículas  $\beta'$  se retarda con la adición del 1% de Cr o Cu al sistema Fe-10%Ni-15%Al. La energía de activación (**Q**), para el engrosamiento de las tres aleaciones se determinó a partir de una ecuación de tipo Arrhenius, las cuales fueron de 194.23 kJ mol<sup>-1</sup> para la aleación Fe-10%Ni-15%Al, 212.82 kJ mol<sup>-1</sup> para Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr y 247.94 kJ mol<sup>-1</sup> para Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu. Este valor de la energía de activación está cercano al determinado para interdifusión Fe-Al, Q=245.8 kJ mol<sup>-1</sup> en un intervalo de temperaturas de 920 a 1210°C. Por otra parte, las curvas de microdureza muestran un aumento en dureza con la disminución en la temperatura de envejecido. La aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu alcanzó la mayor dureza en las tres diferentes temperaturas. La degradación de las propiedades del material se atribuye a la formación de grupos de precipitados, su coalescencia y a la pérdida de coherencias de los mismos.

## ABSTRACT

The coarsening kinetics and the morphology evolution of the coherent  $\beta'$  (Fe, Ni)Al precipitates embedded in a ferritic matrix were studied in the isothermally aged Fe-10%Ni-15%Al and Fe-10%Ni-15%Al-1%X (X =Cr, Cu) alloys. Samples were solution treated at 1100°C for 24 hours and subsequently aged at 750, 850 and 920°C for different times. Precipitates characterization was made by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy and Vickers microhardness measurements. XRD results showed the formation of the supersaturated solid solution ( $\alpha_{SSS}$ ) and  $\beta'$  phase after the homogenized and aged treatments, respectively. The Cu or Cr addition does not form intermetallic compounds, it means that the Cu or Cr is in solid solution either with the matrix or the precipitates in the Fe-10%Ni-15%Al alloy. Then, the following decomposition reaction after aging treatment was observed,  $\alpha_{SSS} \rightarrow \alpha + \beta$  ((Fe,Ni)Al). Both  $\alpha$  and  $\beta$  phases have a face centered cubic structure. Intragranular particles distribution changes from a random to an aligned on the elastically soft  $\langle 100 \rangle$  crystallographic directions of the matrix. Additionally, the morphological evolution of the precipitates was as follows: spheres  $\rightarrow$  cuboids  $\rightarrow$  parallelepipeds  $\rightarrow$  plates. The variation of the cube of mean radius of particles,  $r^3$ , and the particle density as a function of time followed a linear relationship, as predicted by the Lifshitz, Slyosov and Wagner (LSW) theory for diffusion-controlled coarsening. The time dependence was estimated as  $t_{750^\circ\text{C}}^{0.32}, t_{750^\circ\text{C}}^{0.29}, t_{750^\circ\text{C}}^{0.28}, t_{850^\circ\text{C}}^{0.27}, t_{850^\circ\text{C}}^{0.30}, t_{850^\circ\text{C}}^{0.29}, t_{950^\circ\text{C}}^{0.28}, t_{950^\circ\text{C}}^{0.32}, t_{950^\circ\text{C}}^{0.31}$  for the Fe-10%Ni-15%Al, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr and Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu alloys, respectively. Also, it was founded that the particle distribution is closed to the predicted by the LSW theory, for the early stage of aging. For long aging time, the distribution becomes broader and shorter than the LSW theory as suggested by the modifications realized by Ardell, and Brailsford and Wynblatt. However, these modifications also predicted the same growth law during coarsening than the LSW theory. The kinetics constant of coarsening (**K**) of the  $\beta'$  phase was retarded with the Cu or Cr additions in the Fe-10%Ni-15%Al alloy. The activation energy (Q) for coarsening process was determined to be about 194.23, 212.82 and 247.94 kJ mol<sup>-1</sup> for Fe-10%Ni-15%Al, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr and Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu alloys, respectively. These values are closed to the Fe-Al interdiffusion which is about Q=245.8 kJ mol<sup>-1</sup> in the range temperatures of the 920-1210°C. On the other hand, the behavior in hardness was increased as the aging temperature decrease. The highest hardness and fastest transformation kinetics occurred at aging temperatures of 750 and 950°C, respectively. The highest peak hardness was observed in the Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu alloy. The drop in hardness for prolonged aging seems to be related to the formation of the groups of precipitates, their coalescence and subsequently the loss in coherency between matrix and precipitates.

## I. INTRODUCCIÓN

Las propiedades mecánicas tecnológicamente más importantes de las aleaciones endurecibles por precipitación están íntimamente relacionadas con la morfología, distribución espacial, fracción volumétrica y tamaño de las partículas de segunda fase embebidas en la matriz. Los tratamientos térmicos son un método efectivo e importante para controlar la microestructura y mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones reforzadas por precipitación. Generalmente, los precipitados que provocan el mayor endurecimiento en las aleaciones están finamente dispersos en la matriz y son coherentes o semi-coherentes con la matriz [1-13]. Un ejemplo, son las superaleaciones base Ni que presentan excelentes propiedades mecánicas a altas temperaturas, y su endurecimiento depende de la presencia de precipitados coherentes  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) los cuales son coplanares con la matriz de Ni [14-18]. En estas aleaciones, las propiedades están íntimamente relacionadas a la cinética de engrosamiento de dichos precipitados [19-23], así como a su distribución, tamaño, espaciamiento y fracción volumétrica [24, 25]. Por su parte, las aleaciones del sistema Fe-Ni-Al pueden ser endurecidas por la presencia de precipitados de la fase  $\beta'$  ordenados del tipo B2 (CsCl), los cuales también son coherentes y coplanares con la matriz. Estos precipitados proporcionan a las aleaciones base Fe excelentes propiedades de resistencia mecánicas y a la oxidación, cercanas a los  $1000^\circ\text{C}$ , lo que las hace fuertes candidatas para aplicaciones estructurales en ingeniería por su alto punto de fusión ( $T_f = 1638^\circ\text{C}$ ). Además, poseen una densidad ( $5.7 \text{ g/cm}^3$ ) menor que las superaleaciones base Ni ( $\sim 8 \text{ g/cm}^3$ ) [26-34]. Los aceros 17-7 PH, PH 13-8 Mo y Nitralloy-N son ejemplos de aceros comerciales endurecidos por la precipitación de la fase  $\beta'$  (NiAl) y son utilizadas en diferentes dispositivos tales como, componentes de reactores nucleares, partes de engranes del tren de aterrizaje de aviones, en aplicaciones petroquímicas que requieran resistencia a la fractura por corrosión bajo esfuerzos [35]. Sin embargo, alrededor de  $600^\circ\text{C}$ , estos aceros no poseen suficiente resistencia a la termofluencia para aplicaciones estructurales [23, 36]. Este comportamiento ha sido atribuido a la temperatura de transformación de  $\alpha$  (bcc) a  $\gamma$  (fcc) es relativamente baja, lo que impide su uso a elevadas temperaturas [35,36].

La degradación de las propiedades mecánicas en aleaciones endurecibles por precipitación (Fe-Ni-Al, Ni-Al, etc.) está relacionada con la cinética de engrosamiento de precipitados [19-23]. El proceso de engrosamiento o maduración de Ostwald implica un crecimiento competitivo en el cual, las partículas grandes crecen por la disolución de las partículas pequeñas; así la cinética de engrosamiento es controlada por el proceso de transferencia de masa difusional de regiones de alta curvatura interfacial a regiones de baja curvatura interfacial, a través de la matriz [37-45]. La teoría clásica para el engrosamiento de partículas desarrollada por Lifshitz y Slyozov [46], e independientemente por Wagner [47], teoría conocida como LSW, predice que el radio promedio al cubo de las partículas se incrementa linealmente con el tiempo  $t^{1/3}$ . Individualmente, las partículas contenidas en la matriz cambian gradualmente su tamaño, forma y distribución para disminuir su estado de energía [48-53].

Investigaciones del sistema Fe-Ni-Al endurecidas por precipitados  $\beta'$  (NiAl), se han enfocado principalmente al estudio de sus propiedades mecánicas bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo de envejecido [36]. Estos trabajos no muestran la evolución morfológica de la precipitación con el tiempo de envejecido a diferentes temperaturas. A pesar de ello, sus resultados muestran que la forma de distribución del tamaño de partícula no cambia significativamente con el tiempo de envejecido, atribuyéndolo a la baja fracción volumétrica observada. Por otra parte, existen pocos trabajos de engrosamiento de precipitados  $\beta'$  (NiAl) del sistema Fe-Ni-Al [28, 54], los cuales muestran que el engrosamiento de precipitados tiene una dependencia lineal de  $r^3$  con el tiempo de envejecido, como lo predice la teoría LSW. Sin embargo, no existe evidencia de la evolución de los precipitados y su relación con las propiedades mecánicas.

Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo principal determinar la evolución morfológica, tamaño y distribución de los precipitados  $\beta'$  (NiAl) en una matriz ferrítica bajo diferentes temperaturas y tiempos de envejecido. Asimismo, los resultados permitirán determinar la cinética de engrosamiento y la energía de activación del proceso de engrosamiento y su relación con las propiedades mecánicas.



Adicionalmente, la adición de 1% de Cr o Cu al sistema Fe-Ni-Al pretende retardar la cinética de engrosamiento de precipitados, y por lo tanto, mejorar sus propiedades mecánicas a altas temperaturas. La energía de activación para el proceso de engrosamiento con las adiciones cuaternarias no han sido reportadas en bibliografía. Además, dichas adiciones no forman fases intermetálicas, es decir, se encuentran en solución en la matriz o en los precipitados. Finalmente, los resultados obtenidos en este trabajo podrían guiar futuros desarrollos teóricos y tecnológicos en el entendimiento de los cambios cinéticos y morfológicos para un adecuado diseño y control de las propiedades mecánicas a altas temperaturas, en este sistema de aleación.

## II. CONSIDERACIONES TEORICAS

### 2.1 Maduración de Ostwald o Engrosamiento.

#### Introducción

Cuando una solución sólida sobresaturada es envejecida a una temperatura dentro de un campo bifásico en el cual la difusión atómica es lo bastante alta, aparecen las partículas de la nueva fase en la matriz las cuales incrementan su tamaño con el tiempo de envejecido. Después de la formación de la nueva fase. Las partículas individuales continúan creciendo absorbiendo los átomos de soluto alrededor de ellas. Debido a que las partículas crecen y el grado de sobresaturación disminuye, la concentración de soluto en la matriz decrece hasta alcanzar la concentración de equilibrio, es decir, alcanza el límite de solubilidad el cual corresponde a la concentración máxima soluble en la matriz. Entonces se dice que la formación de la nueva fase ha terminado y su fracción volumétrica permanece constante porque las partículas no pueden absorber los átomos de soluto lejanos en la matriz. Es evidente que la fuerza motriz para los cambios microestructurales es la disminución de la sobresaturación. Sin embargo, después de que la nueva fase agota el soluto de la matriz no hay más fuerza impulsora para la precipitación durante envejecidos adicionales. Entonces ocurre el proceso de engrosamiento de las partículas y la estructura bifásica cambia gradualmente [40, 55-58].

### 2.2 Ecuación Gibbs-Thomson.

La teoría LSW se basa en la ecuación Gibbs–Thomson (G-T), la cual describe la diferencia de concentración en la interfase entre la matriz en equilibrio y el precipitado. Esta concentración es señalada como  $C(r)$ , y están en función de su curvatura interfacial, es decir, la curvatura es inversamente proporcional al radio  $r$  de la partícula. La ecuación de G-T indica el exceso de energía interfacial debido a la curvatura interfacial de la interfase [41, 59].

El gradiente de concentración,  $\Delta C$ , alrededor del precipitado, es provocado por la diferencia de concentración en la matriz próxima a la interfase  $c(r)$  y lejos de la interfase  $c(\infty)$ , lo cual promueve una transferencia de soluto a través del gradiente [57]. La ecuación (1) 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,  $r$ .

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

donde,  $\sigma$  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 (1) también describe el efecto interfacial sobre la estabilidad de las partículas [59].

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

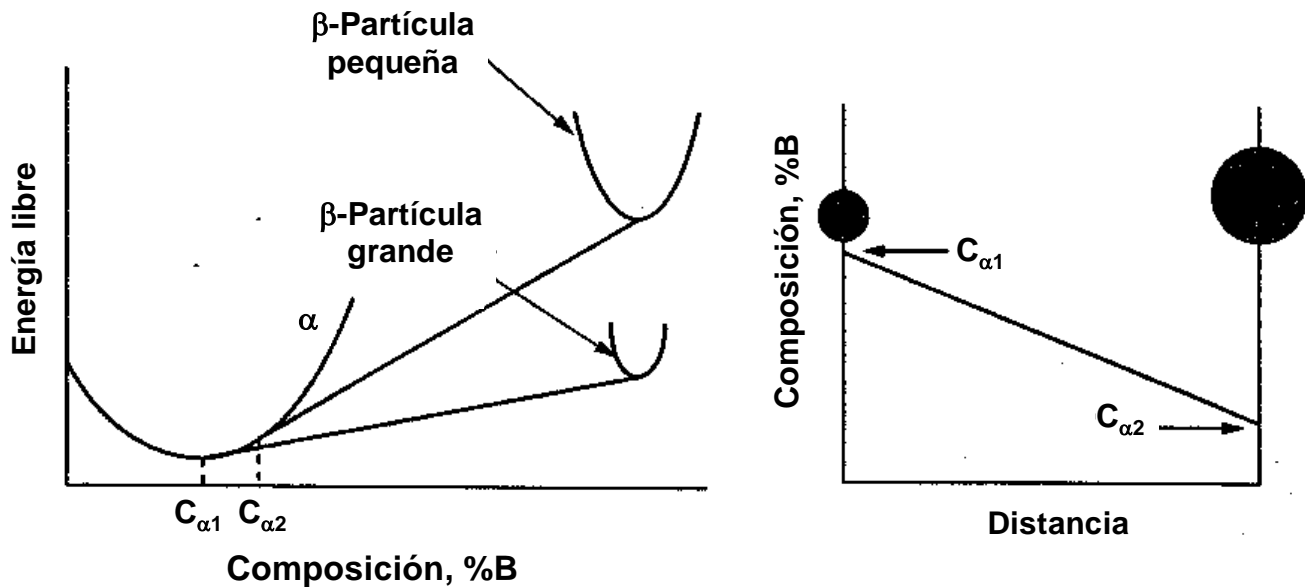
$$\ln \frac{C_\alpha(r)}{C_\alpha(\infty)} = \frac{2\sigma V_m}{RT r} \quad (2)$$

La concentración de la superficie se incrementa por encima del valor de equilibrio debido a la curvatura superficial de las partículas. Y esta concentración superficial  $C_\alpha(r)$  esta dada por la ecuación de G-T, la cual puede simplificarse de la siguiente manera:

$$C_\alpha(r) = C_\alpha(\infty) \left( 1 + \frac{2\sigma V_m}{RT r} \right) \quad (3)$$

donde  $C_\alpha(\infty)$  es la concentración de equilibrio. La 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 sus radios y es descrita por la ecuación G-T. Si consideramos que el proceso de engrosamiento esta 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 [40, 59]. Entonces, el contenido de soluto en equilibrio del precipitado pequeño con concentración  $C_{\alpha 1}$  podría ser mayor que en el precipitado grande con concentración  $C_{\alpha 2}$ , como se muestra en la figura 1 [56].



**Figura 1.** Las partículas pequeñas con mayor energía libre de curvatura se disuelven dentro de la fase  $\alpha$  (imagen izquierda). Gradiente de concentración que provoca la disolución de las partículas pequeñas y el crecimiento de las grandes (imagen derecha) [56].

### 2.3 Teoría clásica de engrosamiento LSW (Liftshitz - Slyozov - Wagner)

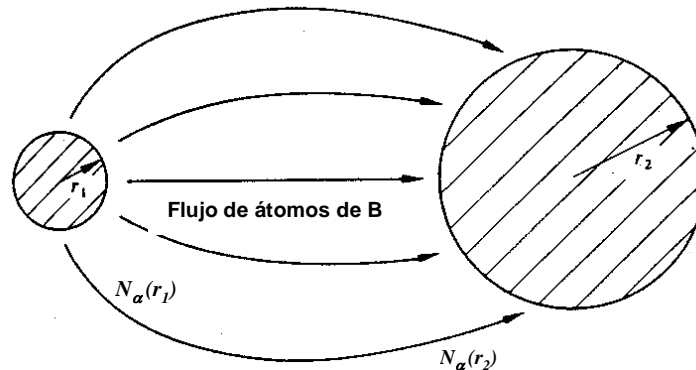
En sistemas polidispersos y en ausencia de esfuerzos elásticos, la energía interfacial total del sistema debe disminuir con el tiempo hasta que el sistema alcance su equilibrio termodinámico. La energía interfacial se reduce principalmente vía un proceso de transferencia de masa difusional a través de la matriz de regiones de alta curvatura interfacial a regiones con baja

curvatura interfacial. Esto se puede describir cualitativamente mediante la dependencia de la curvatura  $2/r$  del potencial químico  $\mu$ , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta\mu = V_m \sigma / r \quad (4)$$

donde  $\Delta\mu$  es el gradiente de potencial químico,  $V_m$  el volumen molar,  $\sigma$  la energía interfacial y  $2/r$  la curvatura de una superficie esférica [59].

Este proceso de transferencia de masa interfacial puede alterar significativamente la morfología de las fases presentes. Este cambio en la morfología ocurre como resultado de la disolución de las partículas pequeñas y la transferencia de su masa a las partículas grandes originando así un incremento en el tamaño promedio como se muestra en la figura 2. Este proceso de reducción de área interfacial es comúnmente llamado engrosamiento o maduración de Ostwald. Tal comportamiento ha sido predicho teóricamente por Lifshitz, Slyozov e independientemente por Wagner.



**Figura 2.** (a) dos precipitados esféricos  $\beta'$  de radios  $r_1$  y  $r_2$ , en una matriz  $\alpha$ . [57]

Lifshitz, Slyozov e independientemente Wagner desarrollaron una teoría para analizar el proceso de maduración de Ostwald. Donde las partículas grandes crecen a expensas de las partículas pequeñas. De tal modo que el número total de partículas disminuye y se incrementa el tamaño promedio de estas [41, 60]. 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 y fluidos, donde  $f_v$  es muy cercana a cero [46, 47, 61- 63].

La cinética de crecimiento se vuelve importante una vez que el embrión ha excedido el tamaño crítico y se convierte en un núcleo estable. Existen básicamente dos mecanismos mediante los cuales se lleva a cabo el crecimiento de las partículas, uno que indica que el crecimiento de las partículas puede ser controlado por la difusión y otro que indica que el crecimiento de las partículas es controlado por una reacción interfacial [60]. La figura 3 muestra que las intercaras coherentes o semicoherentes crecen lentamente controladas por la intercara y las intercaras incoherentes crecen más rápidamente cuando son controladas por difusión [64]. La teoría LSW considera una ecuación general donde muestra que después de un tiempo suficiente el radio promedio de las partículas se incrementa linealmente con el tiempo de envejecido de acuerdo a la siguiente ley temporal.

$$\langle \bar{R}_t \rangle^m - \langle \bar{R}_0 \rangle^m = Kt \quad (5)$$

donde  $\langle \bar{R}_t \rangle$  es el radio promedio de la partícula a un tiempo  $t=\infty$ ,  $\langle \bar{R}_0 \rangle$  es el radio promedio a un tiempo  $t=0$  y  $K$  es la constante cinética de engrosamiento,

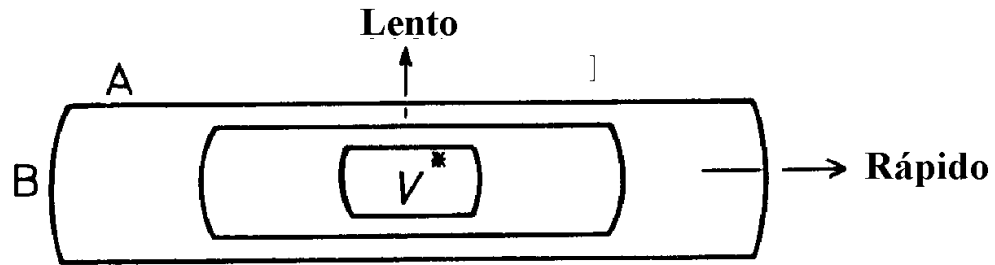
cuando  $t = 0$  el radio promedio de la partícula  $\bar{R}_0$  es prácticamente igual a 0, así que la ecuación 1 se reduce a:

$$\bar{R}(t) = K t^{1/m} \quad (6)$$

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 las partículas es controlada por las intercaras entonces  $m=2$  y el tamaño promedio de las partículas se incrementa con  $t^{1/2}$  [12]. Es decir,

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

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

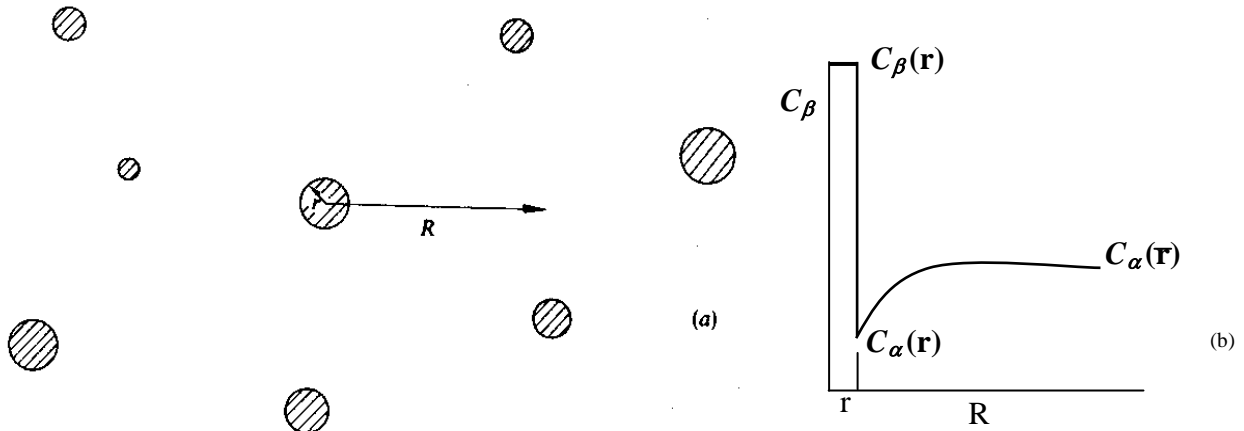


**Figura 3.** Efecto del tipo de intercara sobre el crecimiento y morfología de un precipitado. (A) baja movilidad, intercara semicoherente, (B) alta movilidad, intercara incoherente [64].

## 2.4 Crecimiento controlado por la difusión

En la teoría LSW la fracción volumétrica ( $f_v$ ) de las partículas influye sobre 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. La cinética de engrosamiento de las partículas precipitadas se incrementa conforme se tiene una mayor  $f_v$  contenida en la matriz, debido a que al incrementarse la  $f_v$  la separación entre las partículas de un tamaño promedio dado disminuye y la trayectoria para la difusión de soluto entre ellas es más corta.

Consideremos una partícula de radio  $R$  rodeada por una arreglo de precipitados esféricos de diferente radio  $r_i$  distribuidos de manera aleatoria y dispersa en la matriz como se muestra en la figura 4. La distribución radial de soluto alrededor de esta partícula es  $C_\beta$  (asumida  $\approx 1$ ) dentro del precipitado,  $C_\alpha(r)$  para  $R = r$ , y como se incrementa, para  $R \gg r$ , 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 4.** a) Arreglo de precipitados alrededor de un precipitado de radio  $r$  y b) variación de la concentración desde el centro de los precipitados [57].

La teoría LSW, indica que el crecimiento de los precipitados coherentes está controlado por difusión. Es decir, que el flujo de los átomos de una partícula esta controlada por la velocidad de transferencia de masa a través de la intercara matriz-precipitado o por la difusión desde la partícula hacia la matriz.

El flujo difusivo, en moles por segundo, a partir de una partícula de radio  $R$  es:

$$flujo = -4\pi R^2 D \frac{\partial C}{\partial R} \quad [=] m^2 \frac{m^2}{s} \frac{mol}{m^4} [=] \frac{mol}{s} \quad (7)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión de la matriz y  $(\partial C/\partial R)$  es el gradiente de concentración radial de los átomos del precipitado en la superficie matriz.-precipitado Esto es que:

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

$$flujo = -4\pi R^2 D \left( \frac{dC}{dR} \right) V_m \quad [=] \frac{mol}{s} \frac{m^3}{mol} \quad [=] \frac{m^3}{s} \quad (8)$$



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

$V = \frac{4}{3} \pi r^3$ . 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

$$\frac{dn}{dt} = (4\pi r^2 / V_m) (C_\beta - C_\alpha) dr / dt \quad (9)$$

Por simplicidad en el análisis, se consideró que los precipitados  $\beta$  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 estaría dada por,

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

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

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

o

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

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

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

$C$  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  $r$ , son 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 12a se obtiene la siguiente ecuación,

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

rearrreglando la ecuación anterior se obtiene,

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

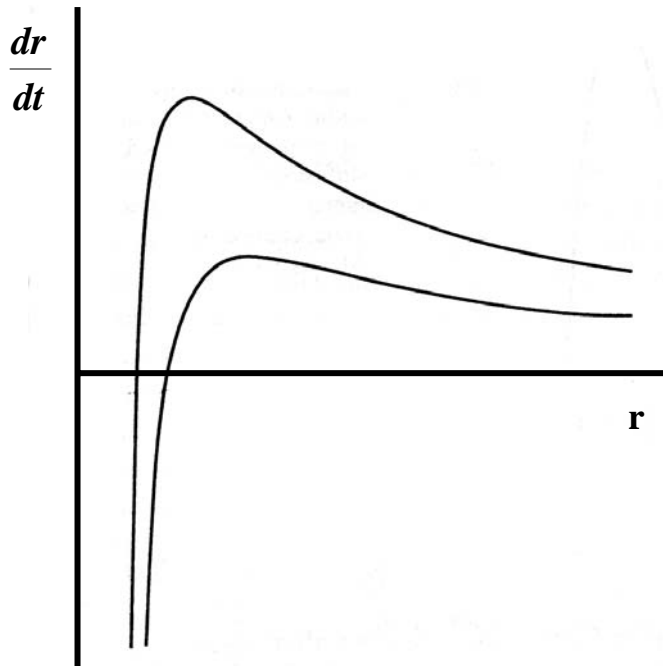
y sustituyendo la ecuación G-T para partículas esféricas en la ecuación 13a se obtiene la ecuación de velocidad de crecimiento dada como,

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

esto se representa gráficamente en la figura 5 para dos valores de  $\bar{r}$ . A partir de esta relación se pueden vislumbrarse diferentes situaciones,

- 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  $\bar{r}$  se incrementa, la velocidad de crecimiento de los precipitados más grandes que  $\bar{r}$  disminuye.

Estas situaciones podrían provocar 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. Así para aquellas partículas que inicialmente crecerán con  $r \approx \bar{r}$  su crecimiento será más lento que  $d\bar{r}/dt$  hasta disolverse completamente.



**Figura 5.** 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 [57].

Los precipitados mayores a  $2\bar{r}$  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,

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

así

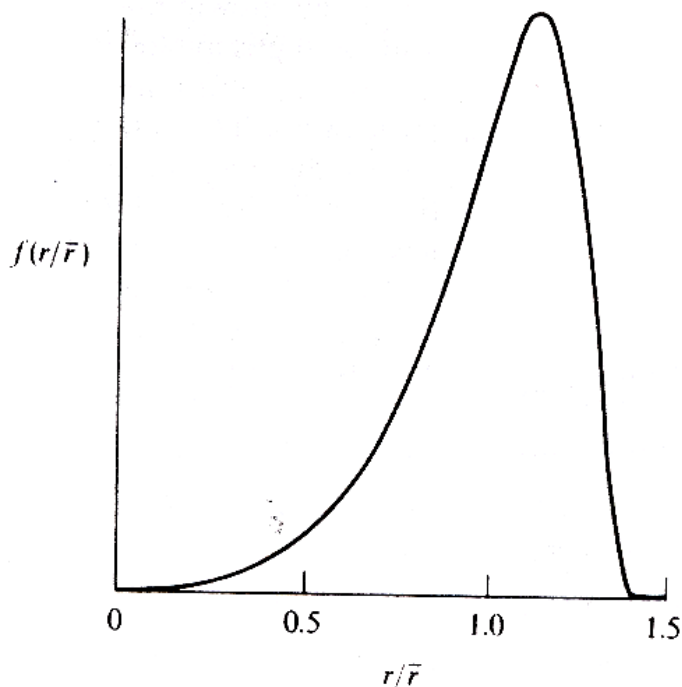
$$\bar{r}^2 d\bar{r} = D\sigma C_{\alpha} V_m \frac{dt}{2RT}$$

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,

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

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 6). 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;

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



**Figura 6.** Distribución del tamaño de partícula en función del radio normalizado controlado por el mecanismo de difusión durante el proceso de engrosamiento [57].

## 2.5 Crecimiento Controlado por la Intercara.

Las condiciones bajo las cuales el proceso de engrosamiento es más lento, es cuando la transferencia de átomos está controlada a través de la interfase matriz precipitado. En este caso, la difusión podría hacer que la concentración de soluto en la matriz alcance un valor casi constante cuando  $r \rightarrow \infty$ , que es  $C = C_\alpha(\bar{r})$ . Entonces, 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, 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 Gibbs-Thomson. La energía libre molar parcial de equilibrio (potencial químico) de átomos de soluto para un precipitado de radio  $r$  es,

$$G_{\alpha}(r) = G^{\circ} + RT \ln a(r) = G^{\circ} + RT \ln C_{\alpha}(r) + RT \ln \gamma_{\alpha}(r) \quad (17)$$

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,

$$G_{\alpha}(\bar{r}) - G_{\alpha}(r) = RT \ln [C_{\alpha}(\bar{r}) / C_{\alpha}(r)] \approx RT [C_{\alpha}(\bar{r}) - C_{\alpha}(r)] / C_{\alpha}(r) \quad (18)$$

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,

$$\frac{dr}{dt} = K [C_{\alpha}(\bar{r}) - C_{\alpha}(r)] \quad (19)$$

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 difusión.

Para un control interfacial, podemos sustituir los valores de  $C_{\alpha}(\bar{r})$  y  $C_{\alpha}(r)$  de la ecuación de Gibbs-Thomson en la ecuación anterior y obtener lo siguiente,

$$dr/dt = (2K\sigma C_{\alpha} V_m / RT) [(1/\bar{r}) - 1/r] \quad (20)$$

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

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

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,

$$\bar{r}_1^2 - \bar{r}_0^2 = 2K\sigma C_{\alpha} V_m t / RT \quad (21)$$

Wagner proporcionó la siguiente relación

$$\bar{r}_1^2 - \bar{r}_0^2 = (64/81)K\sigma C_{\alpha} V_m t / RT \quad (22)$$

La teoría LSW ha sido ampliamente adoptada para determinar los valores de la energía interfacial entre la matriz y la fase dispersada. Casi todas las distribuciones de tamaño observados ensanchan la distribución de tamaño de partícula comparada con la predicha por la teoría LSW.

De acuerdo a la revisión de la teoría clásica LSW (Voorhees) se pueden vislumbrar las siguientes situaciones:

- i) Las partículas de segunda fase son esféricas con radio  $r$ .
- ii) La distancia entre partículas es infinitamente mayor comparada con sus radios, lo cual significa que no hay interacción entre ellas, y la fracción volumétrica  $f_v$  de la fase dispersada es infinitamente pequeña.
- iii) Tanto la matriz como las partículas son fluidos.
- iv) Las partículas están formadas de 100% soluto.
- v) Los átomos de soluto difunden hacia las partículas esféricas bajo una condición de estado estacionario.

Sin embargo, en muchos de los trabajos teóricos y experimentales realizados recientemente sobre el proceso de engrosamiento de precipitados se ha observado que la distribución de tamaño de los precipitados son más amplias y simétricas que las predichas por la teoría LSW [57].

Por otra parte, la teoría LSW no toma en cuenta los eventos que ocurren en los sistemas sólidos tales como:

- i) Los efectos de los campos de interacción elástica entre los precipitados.
- ii) Una fracción volumétrica finita de los precipitados.
- iii) Una distribución de tamaño de los precipitados.

Muchos de los trabajos realizados recientemente sobre engrosamiento consideran sistemas con fracciones volumétricas infinitamente pequeñas. Las teorías de Marqusee y Ross, Brailsford y Wynblatt, y la simulación por computadora de Voorhees y Glicksman no toman en cuenta los efectos de la correlación espacial entre partículas que podrían desarrollarse durante la maduración, ya que las teorías de Marder, Tokuyama-Kawasaki, y Enomoto, consideran la influencia de estas correlaciones espaciales. Adicionalmente, las simulaciones de Beenakker y Abinandanan y Jonson también toman en cuenta los efectos de las correlaciones espaciales. Todos estos trabajos encontraron que la presencia de una fracción volumétrica diferente de cero no altera el exponente temporal predicho por la teoría LSW, pero que si altera las amplitudes de la ley de crecimiento [40, 41].

Adicionalmente, todas estas teorías predicen que existe una función de distribuciones de tamaño de las partículas la cual es independientes del tiempo y se vuelven más anchas y más simétricas que las que predice LSW conforme la fracción volumétrica aumenta [65-70].



## 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.[41, 71, 72]

Ardell modificó 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:

$$\bar{r}(t)^3 - \bar{r}(0)^3 = K(f_v)t \quad (23)$$

puede notarse que la constante  $K$  está en función de la  $f_v$  y la ley temporal de  $t^{1/3}$  se mantiene. La cinética de engrosamiento depende por si misma de la  $f_v$  a través de  $K$ , 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) [65], 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  $\bar{r}(t)^3 \approx Kt$ , 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**” [12].

Davis, Nash y Stevens (LSEM) [12] 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 con base en 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 analizar 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) [73] consideraron una simulación por computadora, y también estudiaron la difusión de 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  $f_v$ .

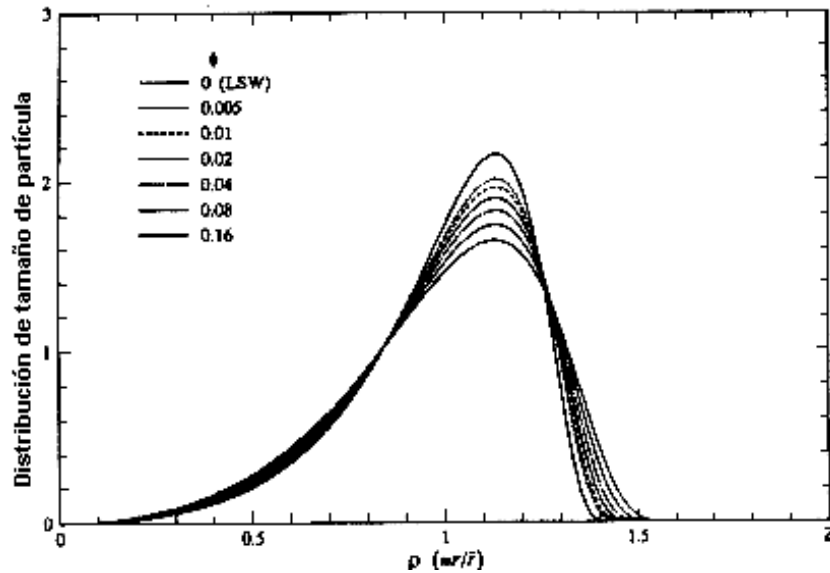
Las modificaciones a la teoría LSW [73-76] han tratado de obtener una teoría con las siguientes características:

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.

## 2.7 Comparación de las Teorías VG, MLSW, LSEM y BW

Las teorías MLSW, BW, LSEM [41] predicen las distribuciones en un estado estacionario con una fracción volumétrica diferente de cero. Una comparación precisa entre las teorías LSEM, BW y VG es posible para una fracción volumétrica de 0.1. Todas las formas funcionales de la distribución son similares (ver figura 7). Las tres predicen una distribución en estado estacionario que sea más amplia, con menos picos y más simétricas que LSW. Sin embargo, hay diferencias entre cada una de estas curvas. La teoría VG predice una distribución con una mayor altura en los picos que los picos de BW o LSW. La teoría VG concuerda con la teoría BW sobre la localización de la distribución de probabilidad para una alta  $\rho$  (radio normalizado) y no concuerda con la teoría LSEM. Las comparaciones entre estas teorías son posiblemente más directas cuando se tienen fracciones volumétricas altas; sin embargo, la teoría VG predice una distribución más amplia y los picos de mayor tamaño son menores a los que predicen LSEM y

BW. Generalmente, la teoría VG predice picos con distribuciones más altos a bajas fracciones volumétricas y más anchos a altas fracciones volumétricas que lo predicho por LSEM y BW.



**Figura 7.** Efecto de la fracción volumétrica sobre la distribución de tamaño de las partículas [41].

## 2.8 Efecto de las Interacciones Elásticas sobre el Proceso de la Cinética de Engrosamiento.

En muchos sistemas de aleación las interacciones elásticas influyen en el desarrollo microestructural de las partículas. La morfología de los precipitados es fuertemente influenciada por la energía elástica inducida por el desajuste reticular entre las partículas y la matriz, especialmente durante las etapas de crecimiento y engrosamiento en el proceso de transformación. Cuando los precipitados alcanzan cierto tamaño promueven un traslape entre los campos de deformación elástica a su alrededor. Este traslape genera una energía elástica la cual altera la morfología de equilibrio de las partículas incluso influye en la cinética de transformación. Eshelby, Khachatryan y Shatalov demostraron como las energías elásticas juegan un papel esencial en forma y distribución de las partículas [77].

Kelly y Nicholson [1] discutieron los efectos del desajuste reticular sobre las formas de las partículas. Ellos puntualizaron que las formas principales de las partículas que se consideran son cuatro: esféricas, cúbicas, placas y agujas. De acuerdo a sus discusiones, las partículas esféricas se forman cuando el desajuste reticular es igual o menor al 3%, mientras que las placas se forman cuando su desajuste es igual o mayor al 5%. Mencionaron que los cubos están en un estado intermedio y pueden ser considerados básicamente iguales a las esferas modificados levemente por anisotropía elástica.

El engrosamiento de las partículas ocurre realmente en sólidos tales como las aleaciones metálicas las cuales tienden a inducir esfuerzos elásticos. Es natural que una restricción elástica afecte el cambio morfológico de las partículas durante el engrosamiento en los sólidos. El desajuste del parámetro reticular  $\delta$  sobre la forma de las partículas coherentes en una matriz esta expresado por:

$$\delta \equiv \frac{a_p - a_m}{a_m} \quad (24)$$

Donde  $a_p$  y  $a_m$  son los parámetros reticulares de la partícula y de la matriz respectivamente [1].

Los resultados experimentales más importantes sobre el engrosamiento de partículas cuando un sistema es fuertemente influenciado por las interacciones elásticas son los siguientes:

- 1)  $m$  no es igual a 3, es decir, la ley  $t^{1/3}$  no se cumple.
- 2) La desviación estándar  $\sigma$  de la distribución del tamaño de partículas  $f(r, t)$  gradualmente disminuye con el tiempo de envejecido.
- 3) La desaceleración del engrosamiento y la disminución de  $\sigma$  ocurre simultáneamente, lo cual sugiere que el tamaño de las partículas se dispersen menos (es decir, uniformemente) y la microestructura converja en un estado particular.

Estos resultados no concuerdan por lo predicho por las teorías convencionales LSW y LSW-VFM sobre la maduración de Ostwald en las cuales la fuerza motriz para el engrosamiento de los precipitados es la energía superficial.

Enomoto y Kawasaki [78] introducen un método dinámico para simular la ecuación de engrosamiento que incluye el efecto de los campos elásticos a bajas fracciones volumétricas de precipitados, bajo las siguientes consideraciones: i) los precipitados son esféricos e inmóviles, ii) precipitado y matriz son isotrópicos elásticamente, iii) la interfase entre la matriz y el precipitado es coherente, iv) los efectos elásticos no son grandes, lo cual permite que las interacciones elásticas se puedan expresar como una superposición de interacciones entre pares de partículas. Los siguientes parámetros se utilizan en esta formulación.

B representa la resistencia en forma adimensional del desajuste elástico entre el precipitado y la matriz expresada por:

$$B = -\frac{3\alpha\beta}{8\pi\sigma} \quad (25)$$

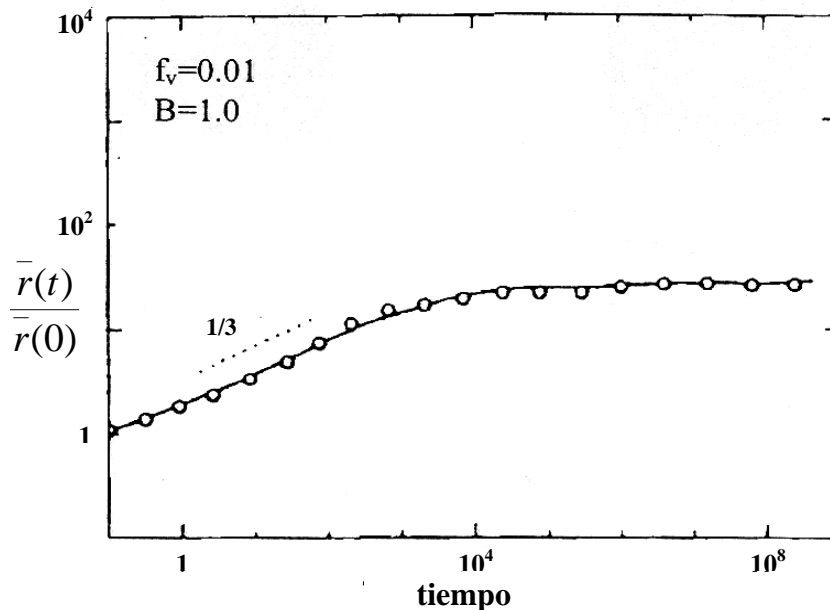
donde  $\alpha$  es la longitud capilar definida por la teoría LSW,  $\sigma$  es la tensión interfacial y  $\beta$  es una medida del desajuste reticular matriz-precipitado, y se define por:

$$\beta = \frac{8\pi}{81} \left[ \frac{1+\nu}{1-\nu} \right]^2 \delta^2 \Delta\mu \quad (26)$$

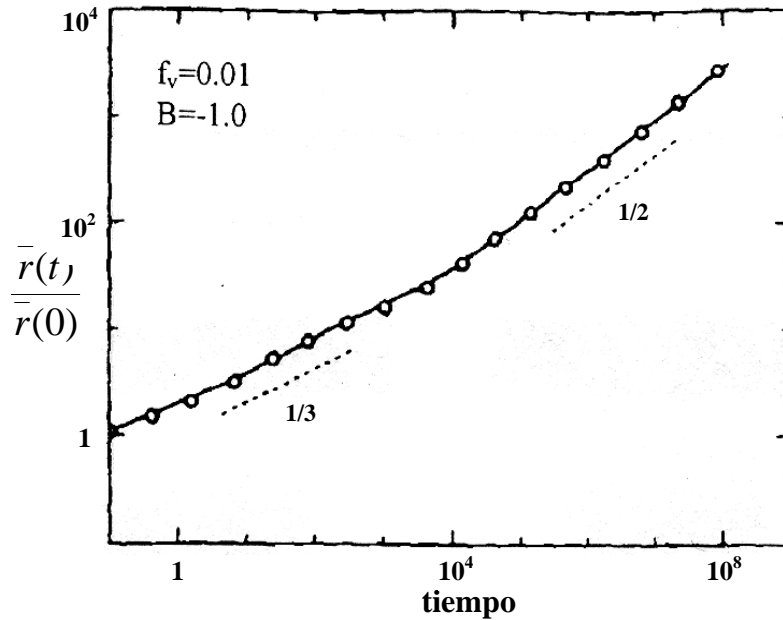
donde  $\Delta\mu$  es la diferencia entre los módulos de corte de la matriz y el precipitado,  $\delta$  es el desajuste reticular matriz-partícula,  $\nu$  es la relación de Poisson. Dos casos extremos se pueden presentar en función del valor del parámetro B.

- i) Interacciones atractivas entre precipitados cuando se tiene un parámetro B positivo, es decir,  $\Delta\mu$  es negativo.
- ii) Interacciones repulsivas entre precipitados cuando se tiene un parámetro B negativo, es decir,  $\Delta\mu$  es positivo.

Los autores mostraron que cuando las interacciones elásticas entre los precipitados son atractivas ( $B > 0$ ) el engrosamiento disminuye lentamente hasta detenerse y cambia el comportamiento cinético en función del tiempo de  $t^{1/3}$  a  $t^0$ , donde los precipitados pequeños crecen a expensas de los grandes como se muestra en la figura 8. Por otra parte, cuando las interacciones elásticas entre los precipitados son repulsivas ( $B < 0$ ) el engrosamiento aumenta lentamente y cambia el comportamiento cinético en función de  $t^{1/3}$  a  $t^{1/2}$ , etapa en la cual los precipitados grandes crecen a expensas de los pequeños a una velocidad mayor que la predicha por la teoría LSW como se observa en la figura 9 [78].



**Figura 8.** Evolución del radio promedio del precipitado  $\bar{r}(t)/\bar{r}(0)$  con el tiempo de envejecido para una  $f_v = 0.01$  y  $B = 1$  [78].



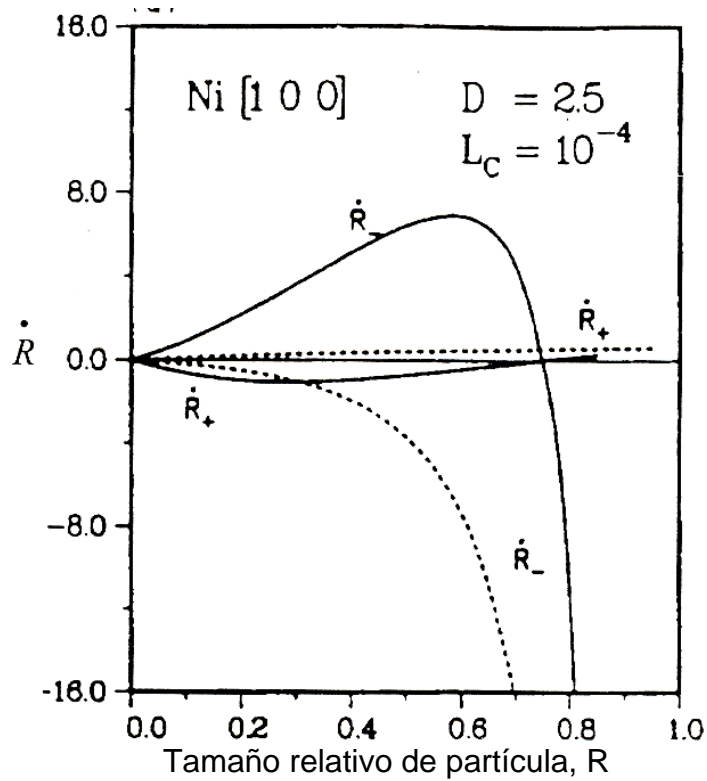
**Figura 9.** Evolución del radio promedio del precipitado  $\bar{r}(t)/\bar{r}(0)$  con el tiempo de envejecido para  $f_v=0.01$  y  $B= -1$ [78].

Johnson y colaboradores [79] realizaron un estudio de la influencia de los esfuerzos elásticos sobre el engrosamiento de dos partículas desajustadas que interactúan elástica y difusionalmente en un medio anisotrópico. Dichos autores calcularon las concentraciones de equilibrio en la interfase mediante la termodinámica de sólidos bajo esfuerzos[], con las cuales resuelven el problema de difusión alrededor de dos partículas coherentes con desajuste reticular matriz-precipitado en un medio elásticamente anisotrópico, para posteriormente determinar las velocidades de la interfase. Ellos demostraron en su trabajo que:

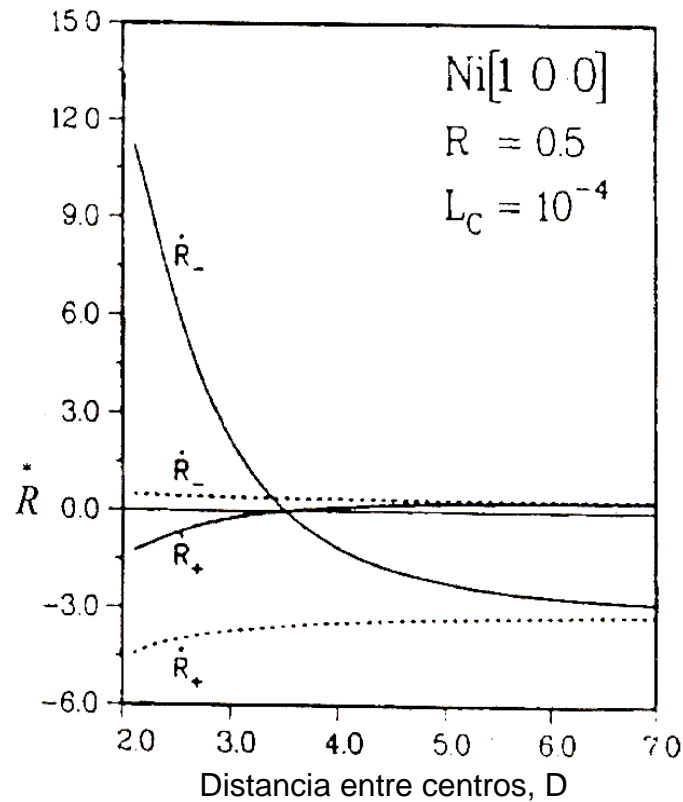
- i) Las partículas de menor tamaño pueden crecer a expensas de las de mayor tamaño cuando ambas están orientadas a lo largo de la dirección [100] y su tamaño relativo esta entre 0 y 0.78. La figura 10 muestra la velocidad de crecimiento isotrópico contra el tamaño relativo de partícula para  $D=2.5$  y  $L_c=10^{-4}$  en donde  $D$  es la distancia entre partículas y  $L_c$  es la longitud capilar relativa. Las líneas punteadas y continuas corresponden al engrosamiento sin esfuerzos elásticos y con esfuerzos elásticos, respectivamente.



- ii) Las partículas de menor tamaño pueden crecer a expensas de las de mayor tamaño cuando ambas están orientadas a lo largo de la dirección [100] y su distancia entre partículas  $D < 3.5$ . La figura 11 muestra la velocidad de crecimiento isotrópico contra la distancia entre partículas y  $L_c$  es la longitud capilar relativa. Las líneas punteada y continua corresponden al engrosamiento sin esfuerzo elástico y con esfuerzo elástico, respectivamente.



**Figura 10.** Velocidad de crecimiento isotrópico de la partícula  $\dot{R}$  como una función del tamaño relativo de la partícula  $R$ , de partículas alineadas en la dirección [100], con una distancia entre partícula  $D=2.5$  y una longitud capilar relativa  $L_c=10^{-4}$  [79].



**Figura 11.** Velocidad de crecimiento isotrópico de la partícula  $\dot{R}$  como una función del tamaño relativo de la partícula R, de partículas alineadas en la dirección [100]. El radio de la partícula mayor es el triple del radio menor [79].

## 2.9 Teoría de Bifurcación

Existen varios factores que afectan el desarrollo de engrosamiento de las partículas, tales como; la fracción volumétrica, esfuerzo elástico debido al desajuste del parámetro de red, las interacciones elásticas entre las partículas, tamaño, morfología, orientación y distancia entre partículas, etc [80-91]. Las aleaciones usualmente contienen un gran número de partículas precipitadas provocadas por la separación de fases. Estas partículas son clasificadas en más de una fase. De acuerdo a su microestructura y composición [1].

Johnson y Cahn fueron los primeros en introducir el concepto de bifurcación para la estabilidad microestructural o morfología de los precipitados. Johnson calculó la energía  $E_T$  para un sistema que contenía dos partículas esféricas;  $\alpha$  (de radio  $r_\alpha$  y volumen  $V_\alpha$ ) y  $\beta$  (de radio  $r_\beta$  y volumen  $V_\beta$ ). Las cuales están separadas por una distancia  $L$ . Asumiendo que el volumen total es constante entonces:

$$\begin{aligned} V &= V_\alpha + V_\beta & (27) \\ &= \frac{3}{8} \pi r^3 \\ &\equiv V_0 \text{ (cte)} \end{aligned}$$

El parámetro  $R$  definido por Johnson y Cahn es usado para describir las relaciones de tamaño, como:

$$R \equiv (r_\alpha - r_\beta) / (r_\alpha + r_\beta) \quad (28)$$

$|R| \leq 1$ . Cuando  $R = 0$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  son partículas del mismo tamaño, cuando  $R$  se incrementa de 0 a 1,  $\alpha$  crece y  $\beta$  desaparece, mientras que cuando  $R$  disminuye  $\alpha$  desaparece y  $\beta$  crece. Cuando  $R = \pm 1$ , cualquiera de las dos partículas  $\alpha$  o  $\beta$  pueden existir y adquieren el radio máximo  $\sqrt[3]{2r}$ . Una distancia normalizada entre dos centros,  $d$ , está definida como:

$$d \equiv \frac{L}{(3V/\pi)^{1/3}} = \frac{L}{2r} \quad (29)$$

donde  $(3V/\pi)^{1/3}$  es el diámetro de una partícula cuando los precipitados son del mismo tamaño,  $L$  es la distancia entre los centros de las partículas [21].

La naturaleza que el esfuerzo elástico induce al cambio de forma de los precipitados ha sido investigada por Johnson y Cahn [84] (1984) empleando una teoría de Bifurcación. En dos dimensiones ellos encontraron que para un tamaño crítico la forma de una partícula circular cambiará a una forma de elipse lentamente conforme el tamaño de la partícula se incrementa.

En tres dimensiones, cada bifurcación implica que los cambios discontinuos en la forma de las partículas podrían ocurrir al aumentar el tamaño de las partículas. Los resultados obtenidos empleando un modelo tridimensional se calcularon usando los mismos parámetros como se usaron en el sistema de dos dimensiones.

Khachatryan y colaboradores [81] realizaron el estudio sobre los cambio en la forma de un precipitado cúbico coherente durante el engrosamiento. El modelo teórico considera un precipitado de fase cúbica con un valor de anisotropía elástica negativa y desprecia cualquier diferencia entre las constantes elásticas del precipitado y la matriz. El factor de anisotropía elástica se expresa como  $\Delta = c_{11} - c_{12} - c_{44}$ , donde  $c_{ij}$  son las constantes elásticas. La energía elástica del precipitado se calcula como una función de su morfología e incluye e incluye la posibilidad de su descomposición en dobletes u octetos. Los autores demuestran que los precipitados cúbicos grandes son metaestables con respecto a los arreglos de subpartículas, aún cuando las constantes elásticas de los precipitados y de la matriz no presenten diferencias significativas. Los trabajos de Johnson y Cahn muestran claramente la importancia de las bifurcaciones en la morfología de las partículas para entender la evolución microestructural en sistemas con partículas desajustadas, pero su estudio se baso solo en partículas con forma elipsoidal. Sin embargo, Thompson y Voorhees (1999) en su trabajo consideraron el efecto de los esfuerzos elásticos sobre la morfología de las partículas y determinaron numéricamente la energía interfacial. Los resultados están expresados en términos del parámetro dimensional  $L$ , definido como  $L = \varepsilon^2 C_{44} l / \sigma$ . Donde  $C_{44}$  es una constante elástica,  $\varepsilon$  es una componente del tensor de deformación provocado por el desajuste reticular y  $\sigma$  es la energía interfacial,  $l$  es el tamaño de la partícula y es igual a  $l = 3V^{1/3} / 4\pi$ , donde  $V$  es el volumen de la partícula. Cuando la partícula es pequeña, la energía interfacial es el factor dominante y  $L$  se incrementa, entonces el efecto de los esfuerzos elásticos se vuelven importantes. Cuando  $L$  es pequeña la forma de equilibrio que resultará es un cubo con una morfología de esquinas redondeadas y lados redondeados. El parámetro  $L$  puede ser interpretado como la relación entre la energía elástica y la interfacial, que puede ser visto como una medida del tamaño del precipitado (ver figura 12). En esta figura se observan los cambios de forma cuando se incrementa  $L$ , desde una

forma circular hasta una cúbica, lo cual refleja la anisotropía de las constantes elásticas. Además los autores presentan un diagrama de bifurcación donde se grafica  $a_2^R$  como una función de  $L$ , donde  $a_2^R$  es un componente de los coeficientes de Fourier que definen la forma de la partícula. Este diagrama de bifurcación indica los cambios de forma de la partícula cuando  $a_2^R = 0$  desde esférica a cúbica. Conforme se incrementa el valor de  $L$  y  $a_2^R$  se observa que los precipitados adquieren una morfología en forma de placa alineadas a lo largo de las direcciones más suaves [81].

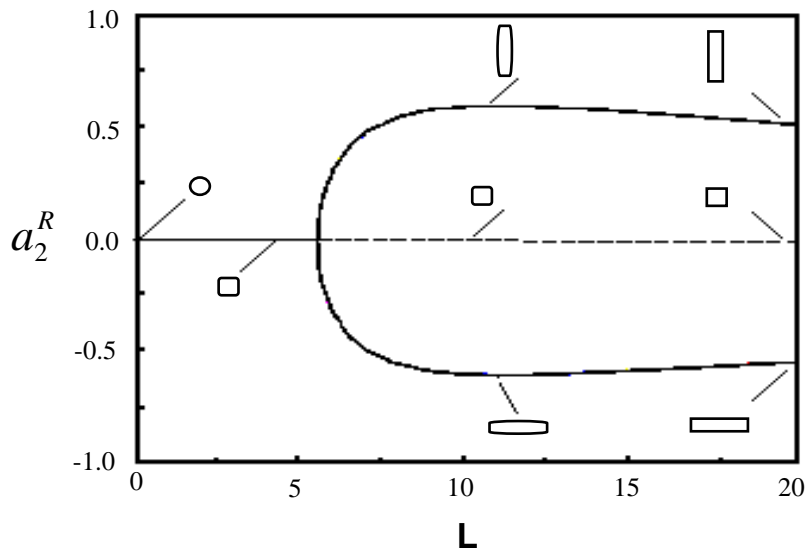


Figura 12. Diagrama de bifurcación [81].

## 2.10 Sistema Fe-Ni-Al.

Las superaleaciones base Ni dependen de la presencia de partículas intermetálicas precipitadas de forma ordenada  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) con estructura  $L1_2$  embebidas en la matriz, por sus excelentes propiedades mecánicas a elevadas temperaturas. Los precipitados  $\gamma'$  son coherentes con la matriz, así como termodinámicamente estables. Por analogía, nuevas aleaciones base Fe pueden ser desarrolladas para aplicaciones a elevadas temperaturas con características similares debido a los precipitados  $\beta'$  tipo  $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Al}$  los cuales tienen una estructura ordenada B2 (CsCl) satisfacen estos requerimientos en las aleaciones ferríticas bcc. Algunas aleaciones base hierro comúnmente más comerciales tales como: 17-7 PH (17Cr-7Ni-

1.2Al-0.07C, en % peso) y nitraloy-N (4.8Ni-1.9Al-0.5Cr-0.4Mn-0.2Mo-0.2C, en % peso) limitan sus aplicaciones a temperaturas moderadas. Estas aleaciones son solamente ferríticas relativamente a bajas temperaturas. Su baja temperatura de transformación de  $\alpha$  a  $\gamma$  impide su uso a elevadas temperaturas. El sistema Fe-Ni-Al ha tenido una importancia práctica y tecnológica para el desarrollo de aleaciones magnéticas y aceros inoxidable PH. Estas aleaciones tienen buenas propiedades mecánicas y excelentes niveles de resistencia a la corrosión cercana a los 1000°C. Además poseen buena ductilidad y dureza, ofrecen mejores condiciones de operación bajo ambientes severos superiores a los aceros PH-17, a las aleaciones base Ni y a los nitraloy-N y se han usado como materiales estructurales por sus aplicaciones a altas temperaturas, tales como componentes para reactores nucleares y aplicaciones petroquímicas que requieren resistencia a la corrosión bajo esfuerzos. Estas aleaciones basan sus buenas propiedades principalmente a la presencia de un componente intermetálico ordenado (Fe-Ni)Al. Bradley y Taylor [92,93] e independientemente Kiuti [94], determinaron mediante difracción de Rayos-X dos campos de fase ordenados,  $\alpha'$ (Ni<sub>3</sub>Al) y  $\beta'$ (Fe-Ni)Al. El sistema Fe-Ni-Al posee una región bifásica dentro de la cual coexisten las fases  $\beta$  desordenada, que corresponde a la fase matriz con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y la fase  $\beta'$  ordenada que corresponde a los precipitados. Estos autores mencionan que la fase  $\beta'$  precipita en un intervalo de temperaturas de 750 a 950°C. En las figuras 13-15 se muestran algunos cortes isotérmicos del diagrama de fases a 750, 850 y 950°C. En estas imágenes se puede ver que esta región se incrementa rápidamente conforme disminuye la temperatura.

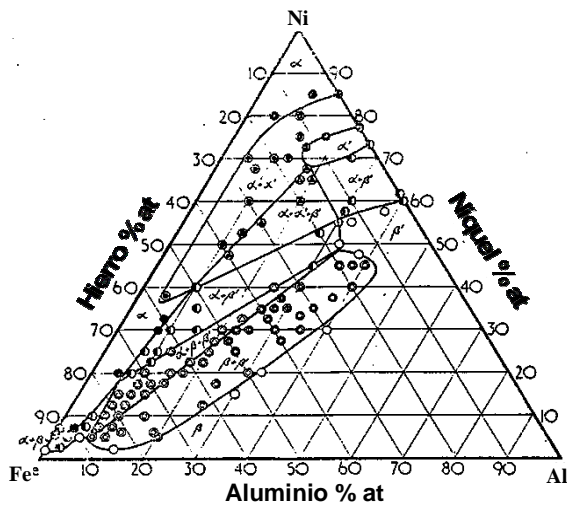


Figura 13. Diagrama ternario Fe-Ni-Al 750°C [93].

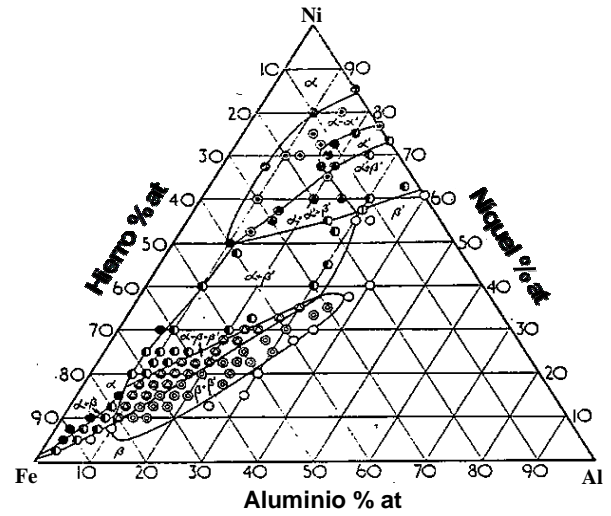


Figura 14. Diagrama ternario Fe-Ni-Al 850°C [93].

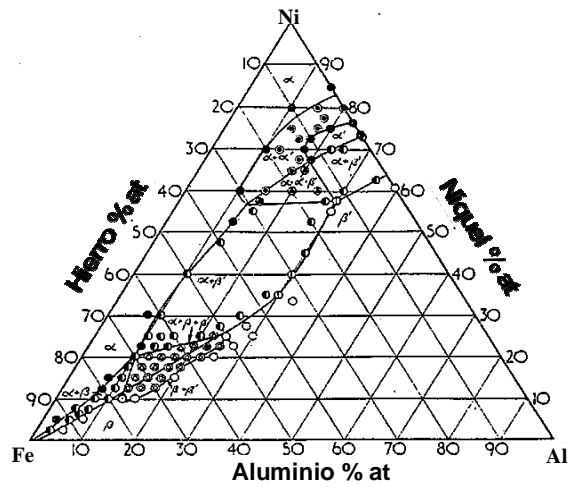


Figura 15. Diagrama ternario Fe-Ni-Al 950°C [93].

### III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Fabricación de las Aleaciones Fe-10Ni-15Al y Fe-10Ni-15Al-X (X= Cr, Cu).

Las aleaciones **10Ni-15Al** y **Fe-10Ni-15Al-X (X= Cr, Cu)** en porciento atómico, se prepararon a partir de la fusión de elementos de alta pureza (Fe 99.88%, Ni 99.95%, Al 99.9%, Cu 99.99% y Cr %99.95) empleando un mini horno de arco eléctrico bajo una atmósfera inerte de gas argón. Se obtuvieron muestras en forma de pequeños lingotes con dimensiones de 3cm de longitud por 0.8cm de diámetro. La preparación gravimétrica se realizó empleando una balanza digital marca SARTORIUS B120S. La tabla 1 indica las composiciones nominales de cada una de las aleaciones.

Tabla 1. Composición nominal de las aleaciones base Hierro

<b>Aleación</b>	<b>Elemento</b>	<b>% atómico</b>	<b>% peso</b>
<b>Fe-10%Ni-15% Al</b>	Fe	75	80.86
	Ni	10	11.34
	Al	15	7.8
<b>Fe-10%Ni- 15%Al-1%Cr</b>	Fe	74	79.84
	Ni	10	7.81
	Al	15	11.34
	Cu	1	1.01
<b>Fe-10%Ni- 15%Al-1%Cu</b>	Fe	74	79.84
	Ni	10	7.81
	Al	15	11.34
	Cr	1	1.01



### **3.2 Tratamientos Térmicos**

Los pequeños lingotes se sometieron a un tratamiento térmico de solubilizado con el propósito de destruir la microestructura de solidificación a una temperatura de 1100°C durante 24 horas en un tubo de cuarzo con una atmósfera controlada de gas argón para evitar la oxidación de las aleaciones. Se cortaron muestras en forma de rebanadas empleando una cortadora marca kkkk con un disco de diamante y aceite hhhhh como lubricante. Posteriormente las muestras se envejecieron a 750°C, 850°C y 950°C por tiempos de 0.5 horas hasta 1500 horas. Finalmente las muestras se prepararon metalográficamente hasta el pulido empleando papel abrasivo de carburo de silicio y un paño de pelo corto con una solución de alúmina y jabón líquido como lubricante, para su posterior caracterización por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Para revelar la microestructura de las aleaciones se empleó una solución de alcohol metílico con ácido nítrico al 2%.

### **3.3 Difracción de Rayos X.**

Posterior a cada tiempo de envejecido, las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro con radiación  $K_{\alpha}$  de Cu monocromada. Dicha caracterización se realizó empleando un difractómetro marca Bruker D8 Focus. Las condiciones de operación fueron las siguientes: velocidad de barrido 2°/min, incrementos de 0.02 cps, intervalo de ángulo  $2\theta$  de 20 a 120° a 35 kV y 25 mA.

### **3.4 Medición de Dureza Vickers.**

La medición de la dureza se realizó posterior a cada tiempo de tratamiento térmico. Las muestras fueron previamente pulidas a espejo con el propósito de medir dureza Vickers empleando un microdurómetro marca Future Tech, serie FM7249. Se tomaron 15 indentaciones por muestra utilizando una carga de penetración de 100 g.

### 3.5 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Para la caracterización por MEB se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL-6300 equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS) usando una distancia de trabajo de 15 mm. Las muestras se analizaron empleando una señal de electrones secundarios y retrodispersados para obtener un contraste superficial y composicional a un voltaje de 20 kV.

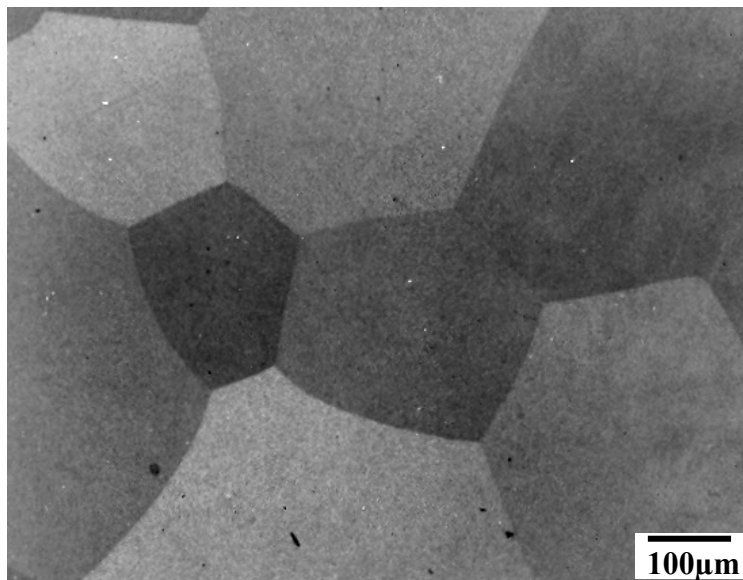
### 3.6 Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Las muestras empleadas para su caracterización por MET se prepararon a partir de placas con un tamaño de 8 mm de diámetro por 1 mm de espesor. Dichas placas fueron desbastadas manualmente de manera gradual empleando lijas de carburo de silicio hasta obtener un espesor de 200  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, se obtuvieron muestras de 3 mm de diámetro por electroerosión. Estas muestras se pulieron electrolíticamente mediante la técnica de doble chorro con un aparato *Fishione* de dos jets, empleando un reactivo con 75% metanol y 25% ácido nítrico a una temperatura de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  en baño con alcohol y  $\text{CO}_2$  sólido. Las observaciones se realizaron en un microscopio JEOL-2000FXII equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS) con un voltaje de 200 kV, empleando las técnicas convencionales de campo claro, campo oscuro y difracción de área selecta.

## IV RESULTADOS

### 4.1 Aleación Fe-10%Ni-15%Al

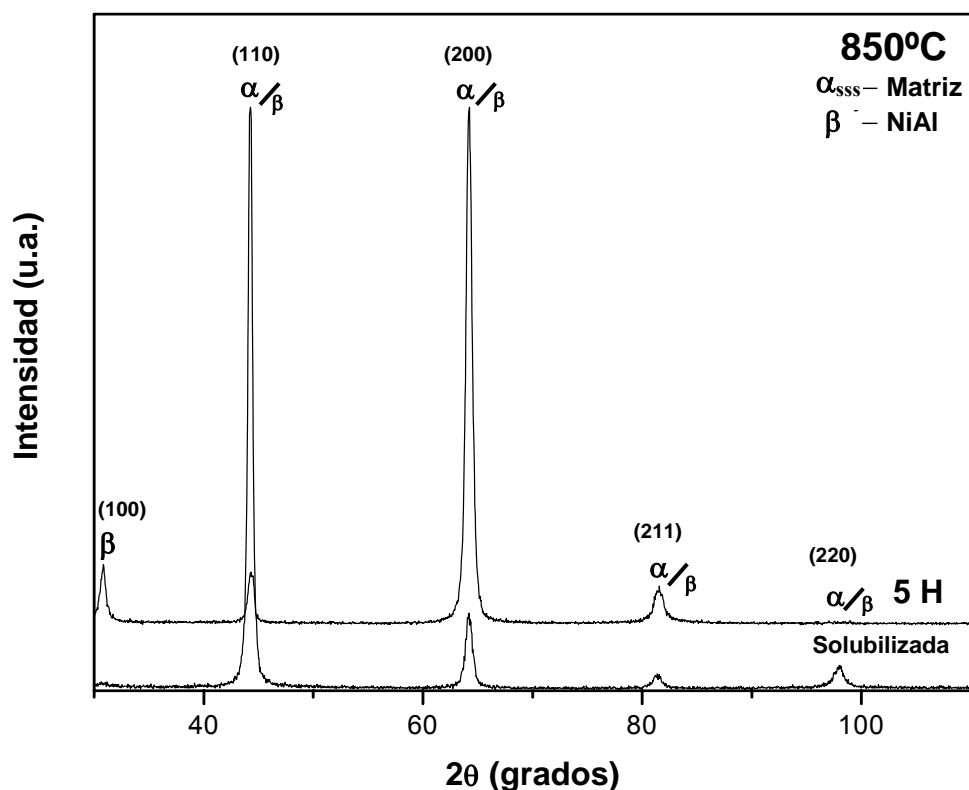
La figura 16 muestra la microestructura de la aleación Fe-10%Ni-15%Al después de un tratamiento térmico de solubilizado a 1100°C durante 24 horas y enfriada al aire. Esta imagen muestra una microestructura policristalina de grano grueso con una tamaño promedio de 400µm. Asimismo, se puede observar una fase homogénea en toda la muestra, tal como se esperaba después de llevar a cabo el tratamiento térmico de solubilizado. Los cambios en el contraste son debido a la diferencia en la orientación cristalina entre los granos.



**Figura 16.** La micrografía de la aleación Fe-10%Ni-15%Al obtenida por MEB presenta una microestructura policristalina homogeneizada.

## 4.2 Difracción de Rayos X.

En la figura 17 se muestran los resultados de difracción de rayos X de una muestra solubilizada y una envejecida a 850°C por 5 horas. En el caso de la muestra solubilizada solamente se observan los picos correspondientes a la solución sólida sobresaturada,  $\alpha_{SSS}$ , con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). En contraste, después de envejecer la muestra por 5 horas a 850°C, esta presenta los picos característicos de la fase ordenada  $\beta'$  (NiAl) también con una estructura bcc, pero con un pico de difracción adicional (100) que indica que  $\beta'$  corresponde a una fase ordenada. Sin embargo, los picos de difracción correspondientes a los planos (110), (200), (211) y (220) de la fase ordenada  $\beta'$  se traslapan con los de la matriz  $\alpha$  (rica en hierro). Por lo tanto, se puede establecer que la descomposición de fases se lleva a cabo de la siguiente manera;  $\alpha_{SSS} \rightarrow \alpha + \beta'$ .

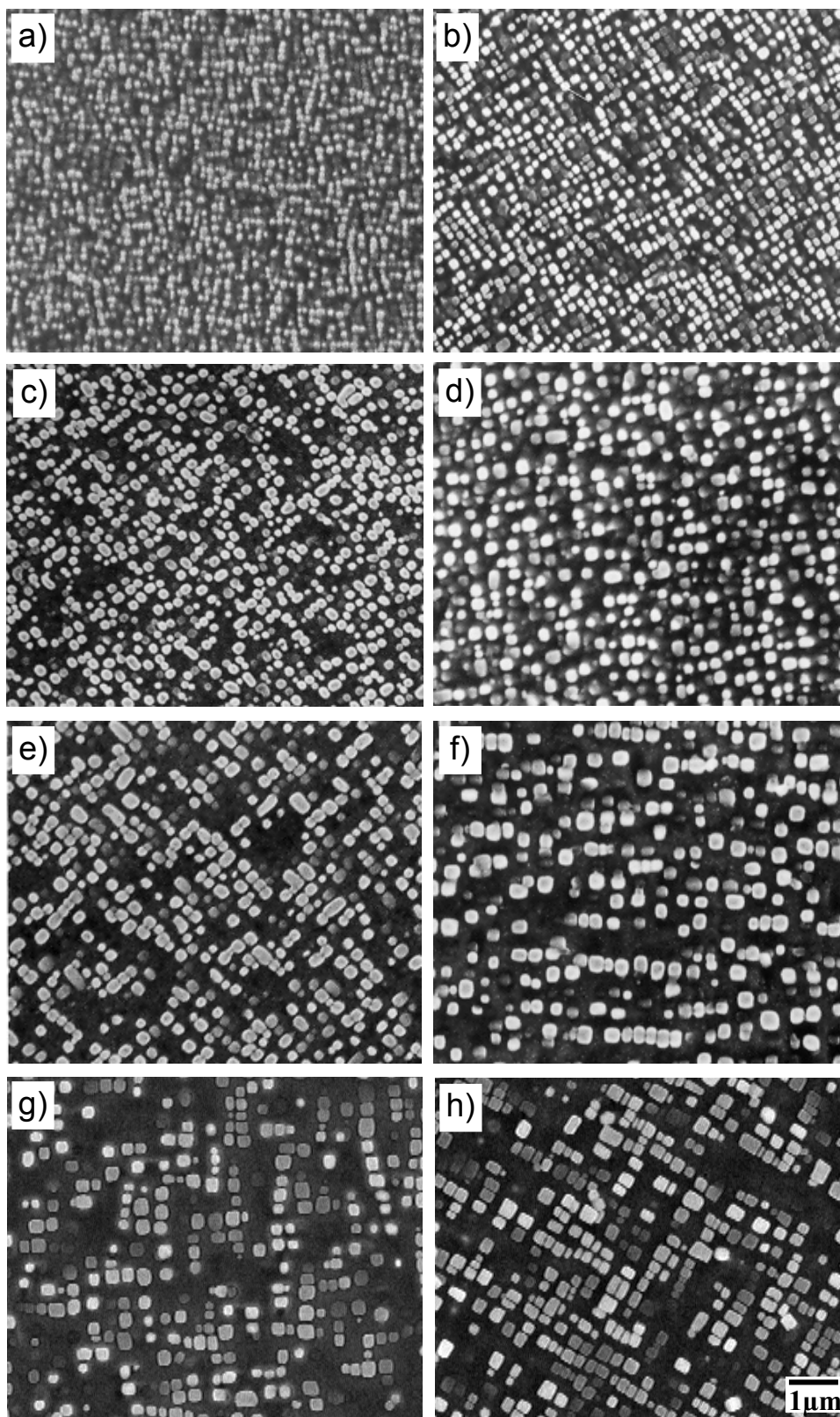


**Figura 17.** Patrón de difracción de rayos X de la aleación Fe<sub>75</sub>-Ni<sub>10</sub>-Al<sub>15</sub>, solubilizada a 1100°C y envejecida a 850°C por 5 horas.

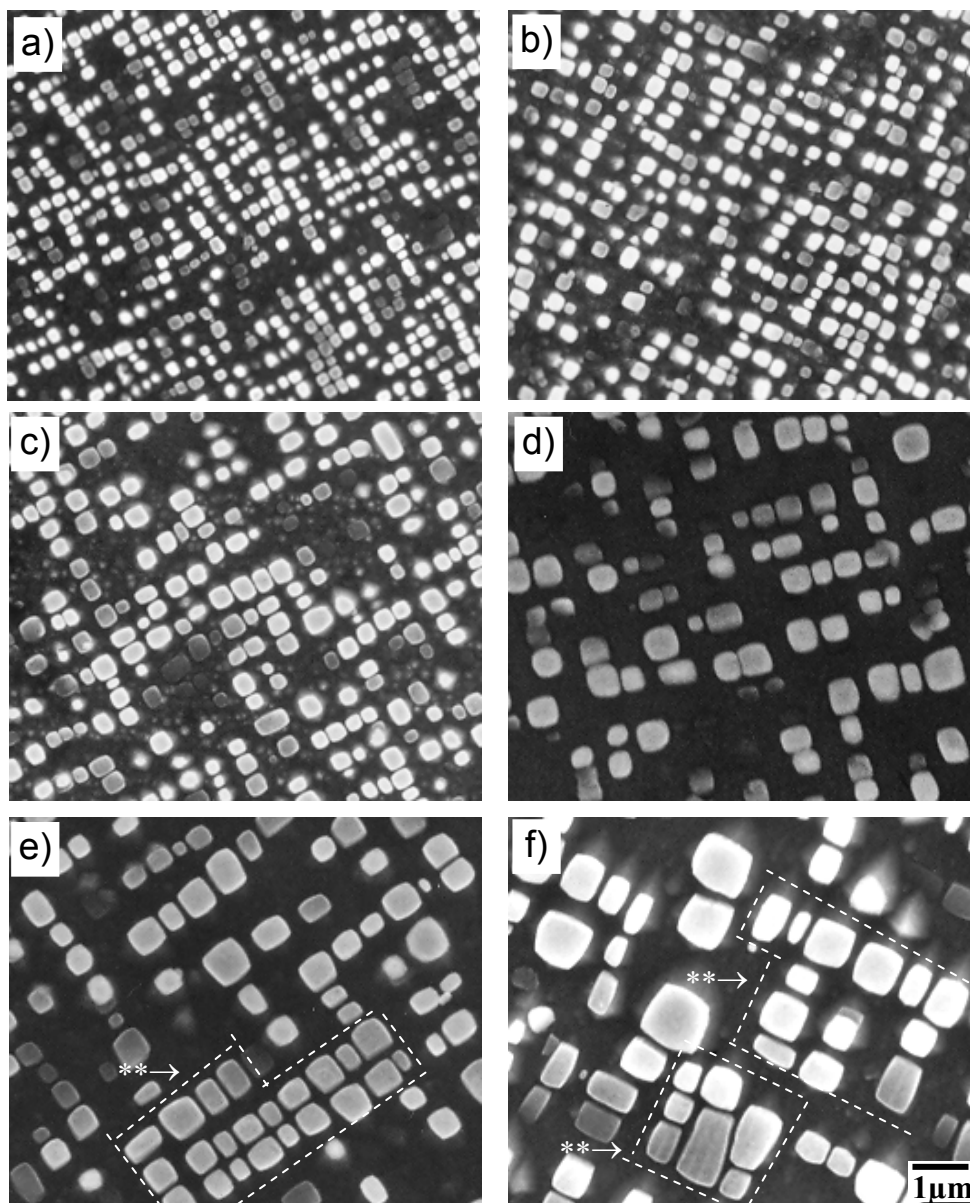
### 4.3 Microscopía Electrónica de Barrido.

#### 4.3.1 Aleación Fe-10%Ni-15%Al

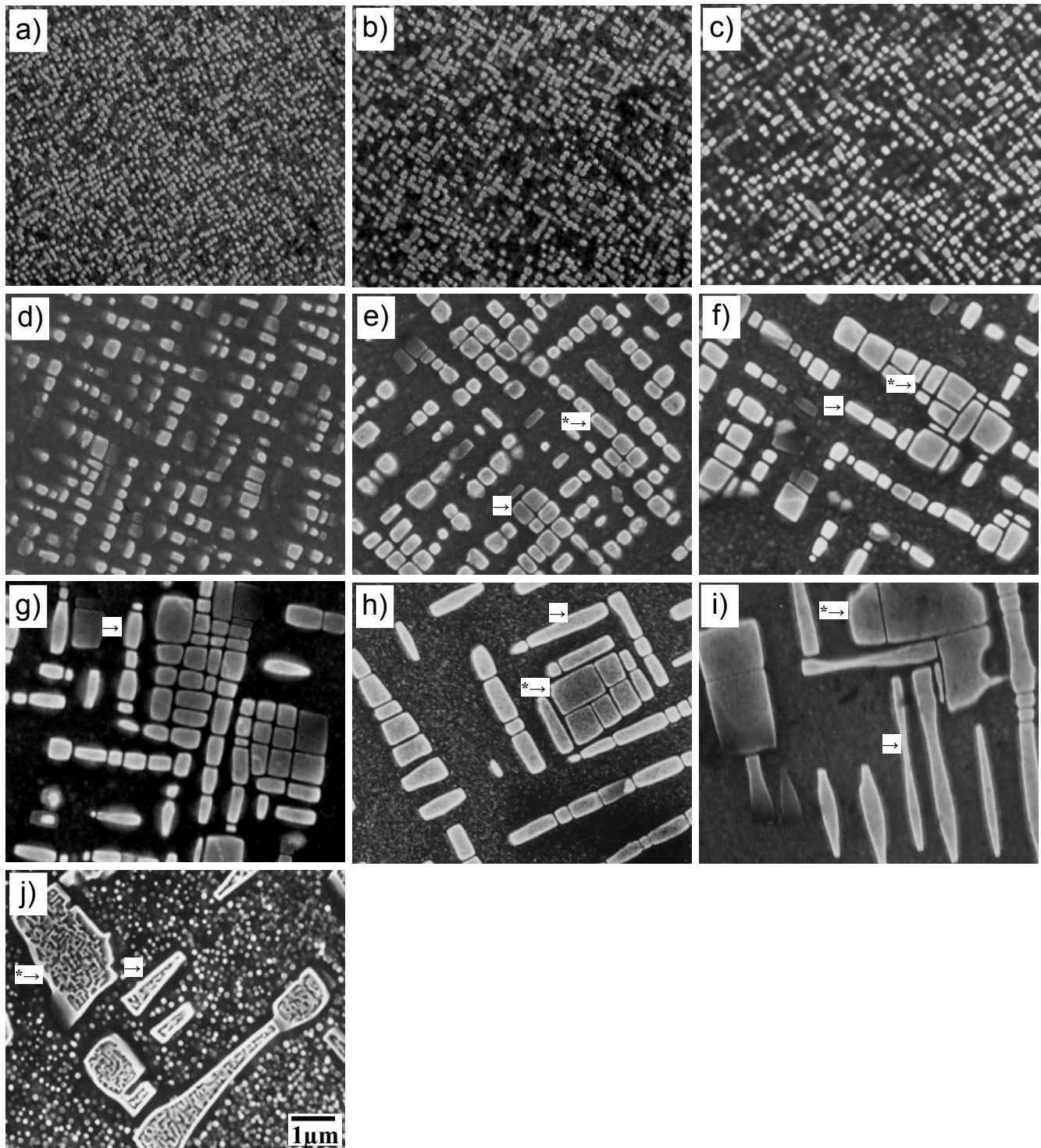
Las micrografías de MEB de las figuras 18-20 muestran la evolución morfológica de las partículas precipitadas  $\beta'$  (NiAl) después de envejecerlas térmicamente a 750, 850 y 920°C por diferentes tiempos. La fase blanca corresponde a las partículas precipitadas y la zona oscura corresponde a la fase matriz ( $\alpha$ ). En general, se puede observar que al incrementar la temperatura y el tiempo de envejecido, los precipitados crecen en tamaño y disminuyen en cantidad. A 750°C, se observa que en los primeros tiempos de tratamiento la distribución de las partículas en la matriz es aleatoria y uniforme, con una morfología casi esférica (figura 18a-d). En las figuras 18e-f se observa que después de 150 horas de envejecido, la forma de los precipitados es cúbica con las esquinas redondeadas sin orientación preferencial, sin embargo, algunos precipitados comienzan alinearse entre sí, predominando la distribución al azar. Después de 500 horas de envejecido, la forma de los precipitados es cúbica y la alineación preferencial entre los precipitados se hace más evidente (figuras 18g-h). A 850°C (figura 19a-c) se observa que después de envejecer la muestra por más de 10 horas y hasta 50 horas la mayoría de los precipitados tienen forma cúbica con esquinas redondeadas y presentan un alineamiento preferencial. Las figuras 19d-f muestran la formación de grupos de precipitados que mantienen la misma morfología cúbica con esquinas redondeadas y una orientación preferencial entre sí con respecto a sus caras planas (señalados por  $**\rightarrow$ ). Posterior al tratamiento a 950°C, los precipitados tienen una distribución uniforme en los primeros tiempos de envejecido (figuras 20a-b), y se alinean de manera preferencial (figuras 20c-d), para subsecuentes tratamientos se observa claramente la formación de grupos de precipitados, los cuales aumentan su distancia con el tiempo de envejecido (figura 20e-j). Adicionalmente, se puede observar que el alineamiento de precipitados, así como, los grupos de precipitados tienden a coalescer para formar paralelepípedos alargados (señalado por  $\rightarrow$ ) y placas (señalado por  $*\rightarrow$ ), respectivamente. Los resultados indican que ocurre una secuencia de cambios de forma durante los tratamientos de envejecido de la siguiente forma: esférico  $\rightarrow$  cúbico  $\rightarrow$  paralelepípedos  $\rightarrow$  placas. Finalmente, la fracción de área transformada ( $f_a$ ) de las partículas precipitadas  $\beta'$  en la matriz fue aproximadamente del 28, 27 y 26% a 750, 850 y 950°C, respectivamente.



**Figura 18.** Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 750°C por tiempos de a)25, b)50, c)75, d)100, e)150, f)200, g)500 y h)750h.



**Figura 19.** Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 850°C por tiempos de a)10, b)25, c)50, d)150, e)200 y f) 500h.

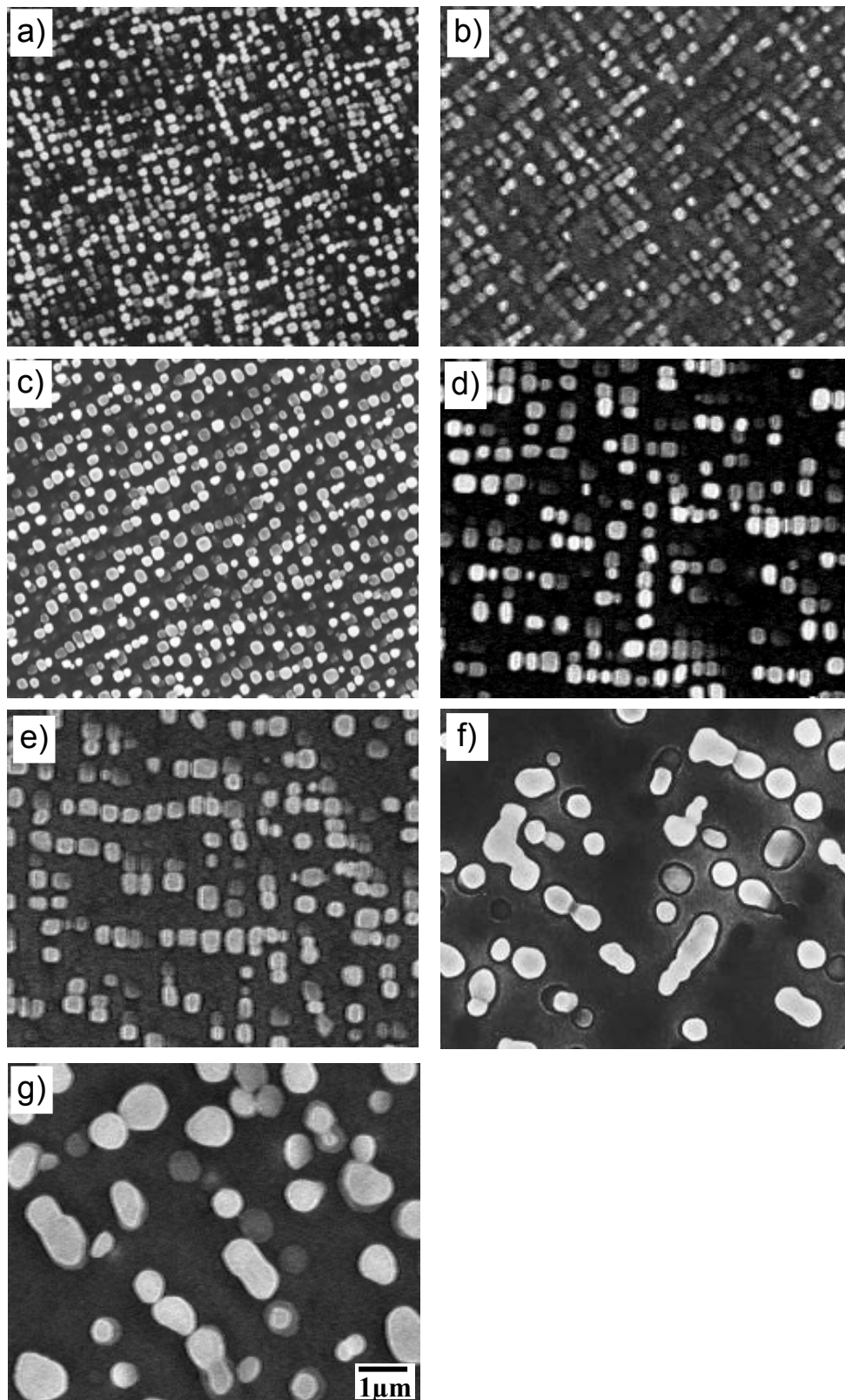


**Figura 20.** Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 950°C por tiempos de a)0.25, b)0.5, c)1, d)10, e)25, f)50, g)75, h)100, i)200 y j)500h

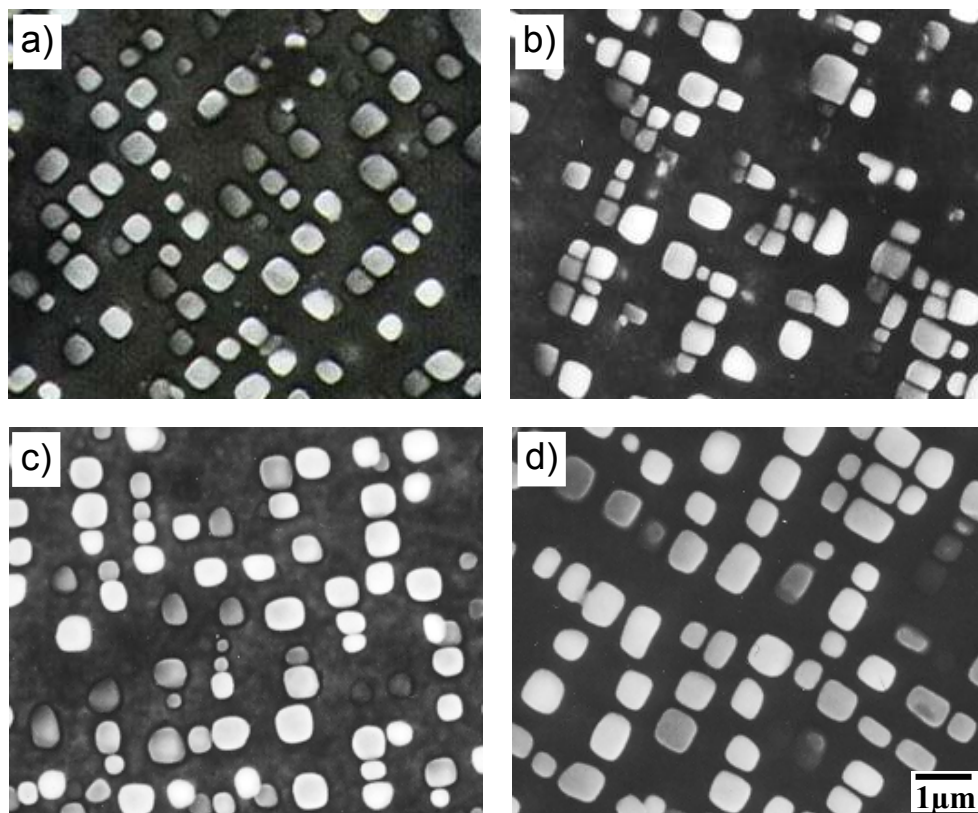


#### 4.3.2 Aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr

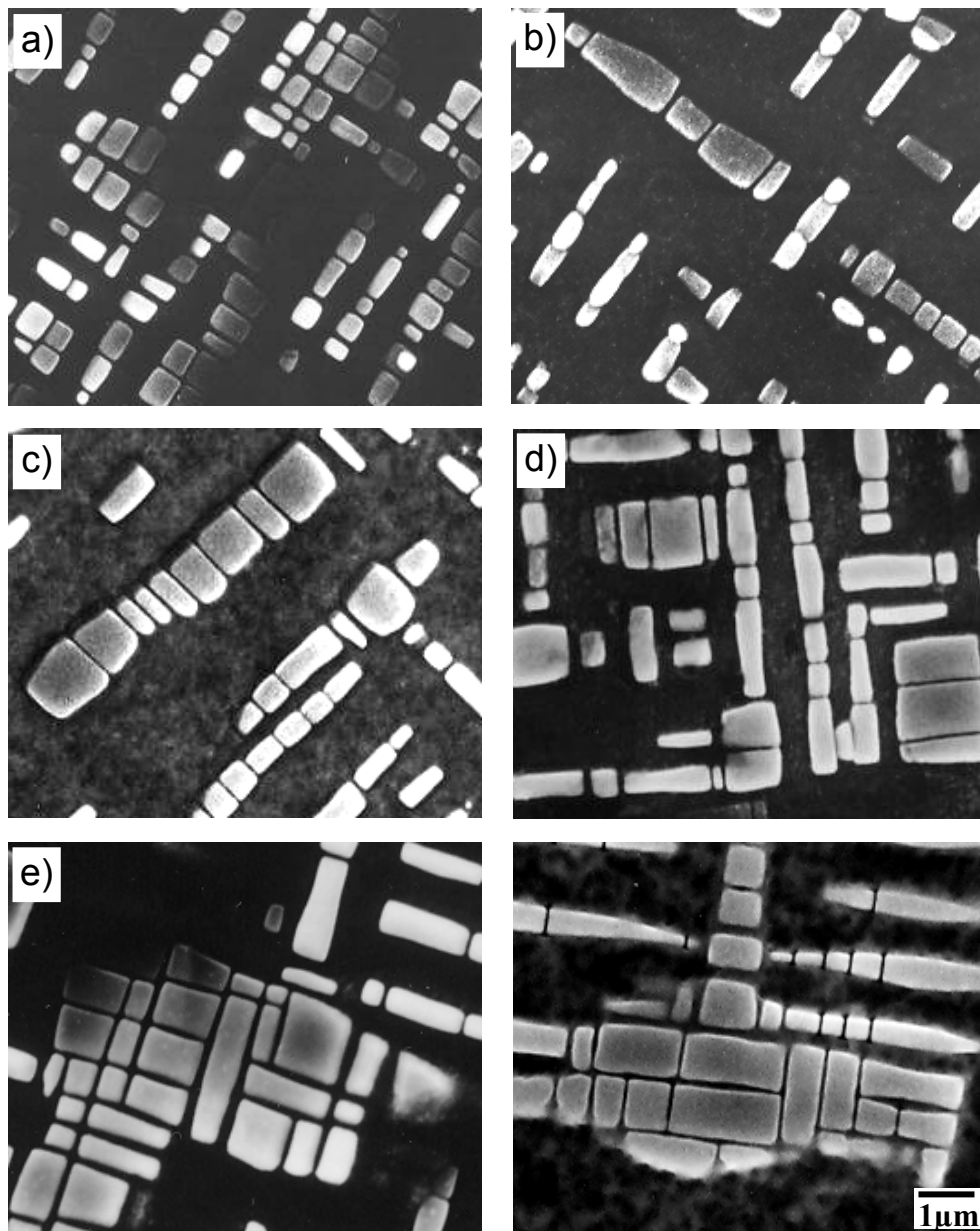
Las micrografías de la figura 21-23 muestran los cambios microestructurales después de envejecer térmicamente la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr por tiempos de 50 a 1500 horas a una temperatura de 750°C. En las imágenes se observa que la morfología de las partículas precipitadas obtenidas después de 50 horas de envejecidos es semiesférica y esta distribuida de manera aleatoria en toda la superficie de la matriz (figura 21a). Para tiempos posteriores de 150 horas de envejecido, la morfología de las partículas se vuelve cúbica con caras redondeadas y muestran un alineamiento preferencial (figura 21b), para tiempos de 200-750 horas de envejecido, la morfología no cambia, sin embargo, hay un incremento notable en el tamaño de las partículas (figuras 21c-e). A tiempos de 1000 y 1500 horas hay un cambio total en la forma y tamaño de las partículas, dichas partículas coalescen y adquieren una morfología incoherente e irregular, incrementando considerablemente su tamaño (figuras 21f-g). Para 850°C de tratamiento, las muestras envejecidas de 75-500 horas presentan una morfología cúbica con una orientación preferencial (figuras 22a-). A 950°C de envejecido por 25 horas, la aleación presenta una morfología cúbica con un alineamiento preferencial formando grupos de partículas (figura 23a). Para posteriores tratamientos de 50 a 150 la morfología de las partículas cambia de partículas alargadas a partículas en forma de placa con un alineamiento preferencial las cuales se agrupan y conservan su alineamiento (figuras 23b-e). Finalmente, a 200 horas de envejecido se muestran dos tipos de partículas unas alargadas y otras en forma de placas alineadas de manera preferencial con respecto a sus caras planas (figura 23g).



**Figura 21.** Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 750°C por tiempos de a)50, b)150, c)200, d)500, e)750, f)1000 y g)1500h.



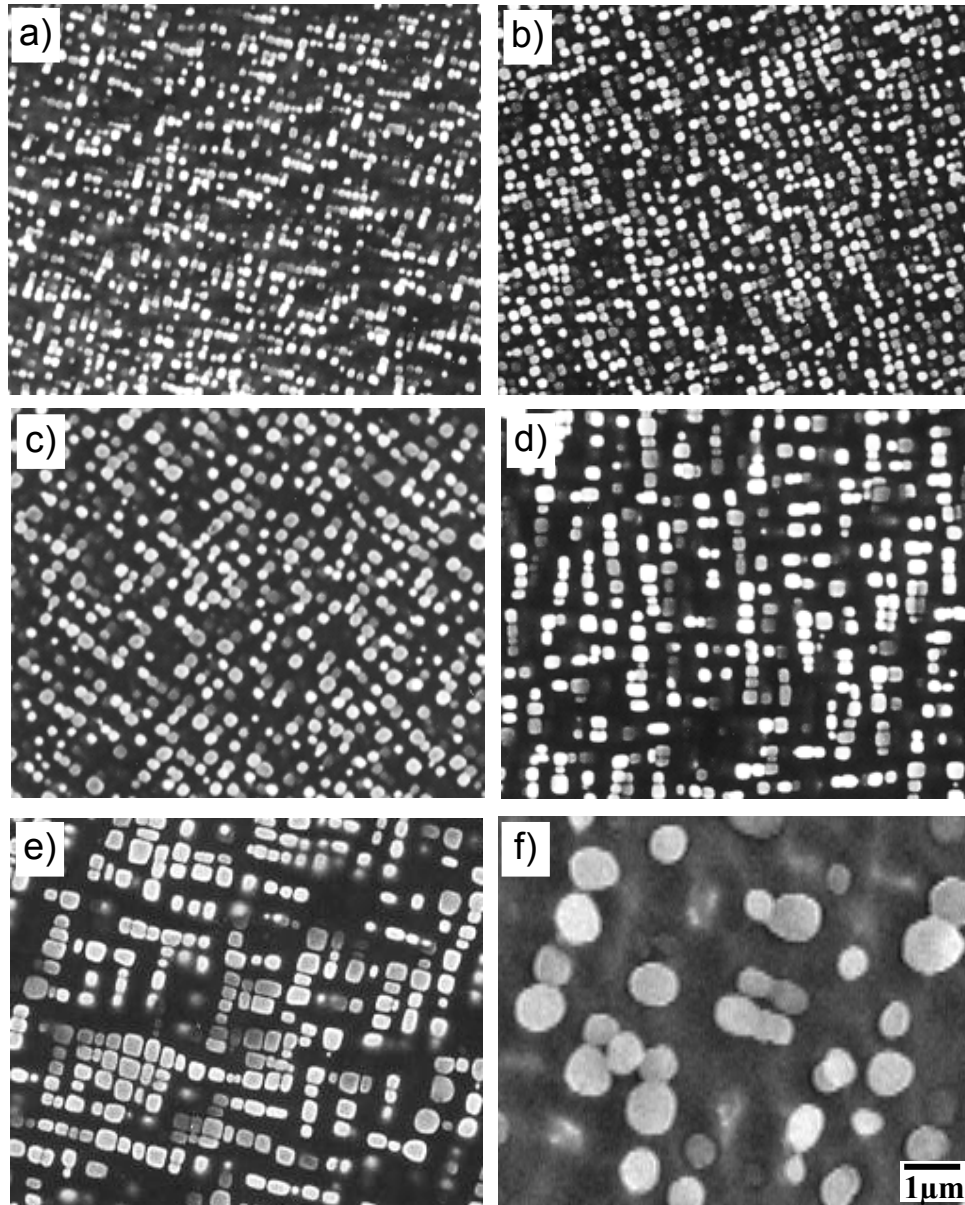
**Figura 22.** Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 850°C por tiempos de a)75, b)150, c)200 y d)500h.



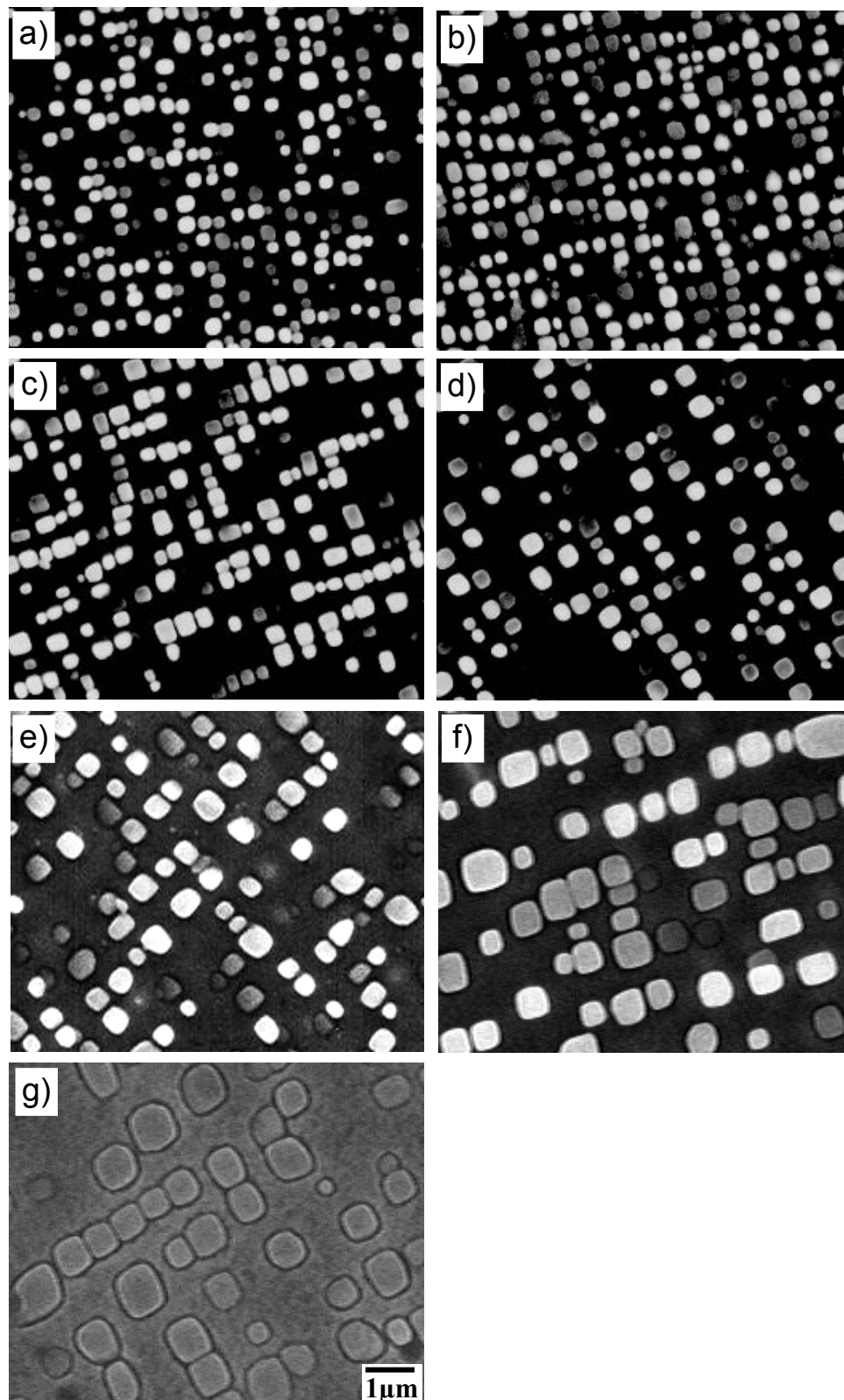
**Figura 23.** Micrograffías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 950°C por tiempos de a)25, b)50, c)75, d)100, e)150 y f)200h.

### 4.3.3 Aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu

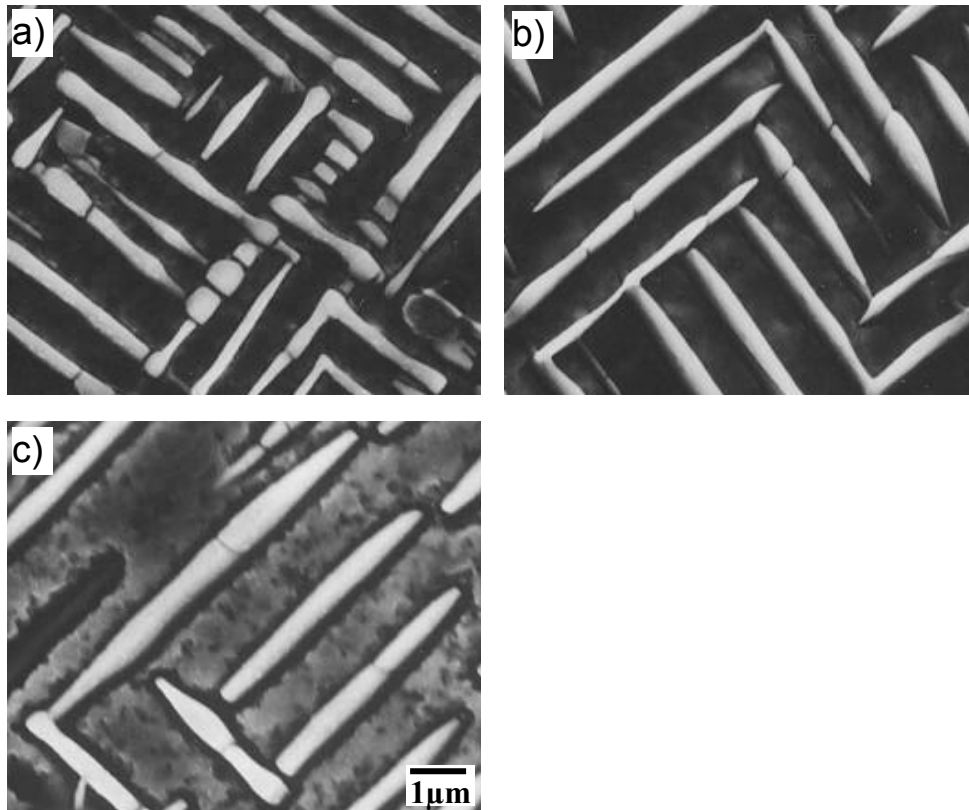
Las figuras 24-26 muestran las micrográficas obtenidas por MEB de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos. Las micrografías de figura 24 presentan la evolución microestructural de esta aleación después de envejecerla térmicamente por tiempos de 25 horas hasta 1500 horas a 750°C. Las imágenes muestran que a 25 y 50 horas de envejecido las partículas están aleatoriamente distribuidas en la matriz (figuras 24a y b). Para 100 horas de envejecido, las partículas comienzan alinearse entre sí (figura 24c). Posteriormente, a 200 y 500 horas de tratamiento se observa una alineación entre las partículas con respecto a sus caras planas, así como la formación de grupos de partículas (figuras 24d-e). Para tiempos de envejecido de 1500 horas la morfología de las partículas es irregular y redondeada, lo cual se atribuye a una posible pérdida de coherencia entre la matriz y los precipitados y coalescencia de los mismos. Puede apreciarse claramente que al incrementarse el tamaño de las partículas la distancia entre ellas aumenta y la densidad en número de partículas disminuye. A 850°C para 25 y 50 horas de envejecido las partículas aparecen aleatoriamente distribuidas en la matriz con una morfología semiesférica (figuras 25a y b). Posteriormente, a 75 y 150 horas de envejecido la mayoría de las partículas adquiere una morfología cúbica con caras planas y esquinas redondeadas, puede notarse que existe un alineamiento preferencial con respecto a dichas caras (figuras 25c y d). Para tratamientos de 500, 750 y 1000 horas de tratamiento la morfología de las partículas es cúbica con caras redondeadas (figuras 25c-g). A 950°C y 25 horas de envejecido las partículas adquieren una morfología alargada en forma de agujas las cuales presentan un alineamiento preferencial (figura 26a). Estas agujas alargadas incrementan rápidamente su tamaño sin perder su alineamiento durante los tratamientos térmicos subsecuentes (figuras 26b-c).



**Figura 24.** Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 750°C por tiempos de a)25, b)50, c)100, d)200, e)500 y f)1500h.



**Figura 25.** Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 850°C por tiempos de a)25, b)50, c)75, d)150, e)200, f)500 y g)750h.



**Figura 26.** Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 950°C por tiempos de a)25, b)75 y c)200h.



#### 4.4 Cinética de Engrosamiento de los Precipitados $\beta'$ .

La distribución de tamaño de las partículas se determinó experimentalmente a partir de las micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido. En las imágenes digitalizadas se midió el área de los precipitados mediante el software **SIGMASCAN PRO**. A partir de estas mediciones se obtuvo un radio equivalente que se usó como parámetro de tamaño. El número de precipitados medidos en cada tiempo de envejecido fue de varios cientos de partículas. La distribución de tamaños  $f(\rho)$  por MEB se determinó contando el número de precipitados con radio equivalente  $r$  en intervalos consecutivos  $(r, r + \Delta r)$  alrededor del radio promedio  $\bar{r}$ , la normalización se realizó usando la siguiente expresión:

$$\rho^2 f(\rho) = \frac{N_i(r, r + \Delta r) \bar{r}}{\sum N_i(r, r + \Delta r) \Delta r} \quad (30),$$

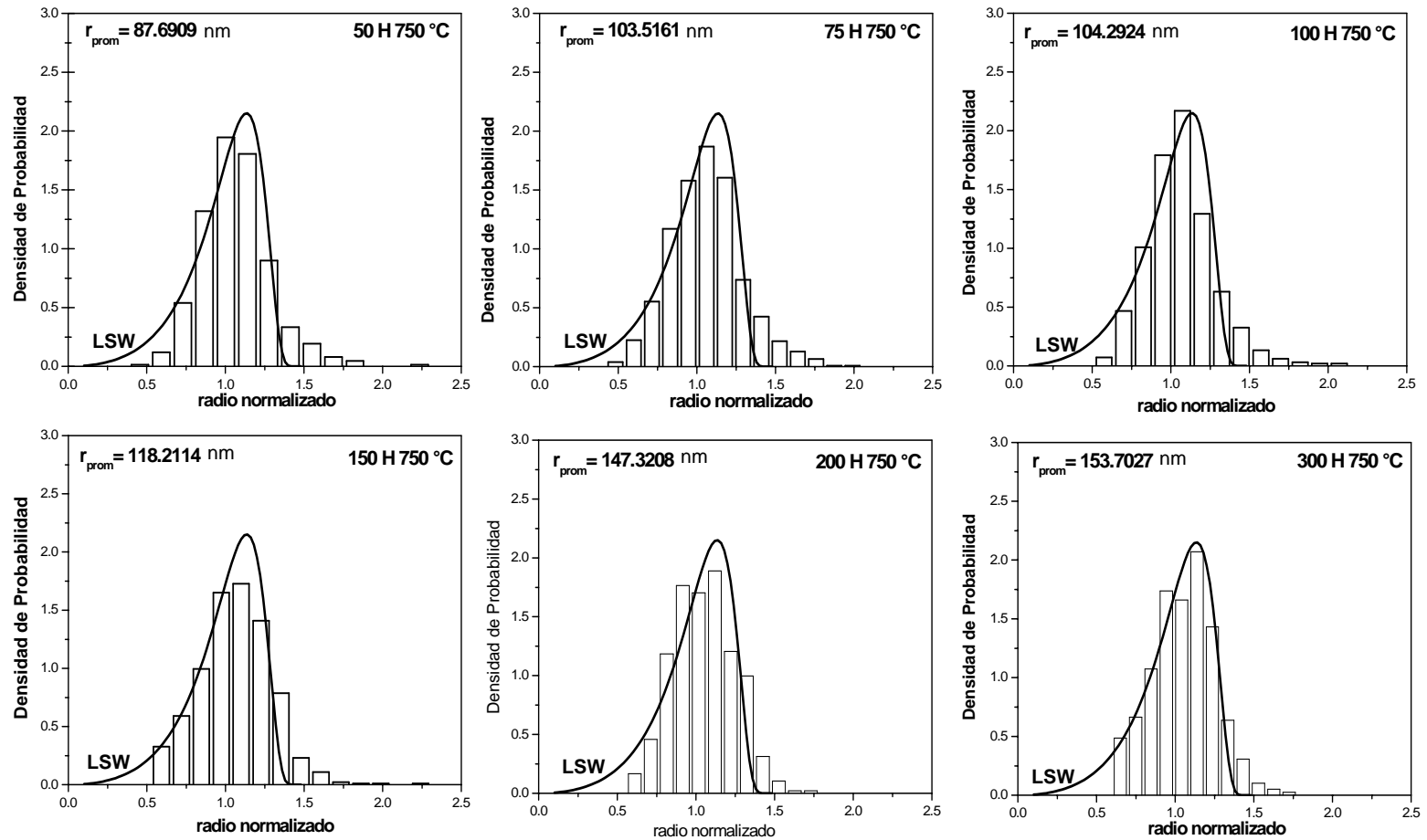
donde:  $\rho^2 f(\rho)$  es la densidad de probabilidad,  $r$  es el radio promedio de la partícula y  $N_i(r, r + \Delta r)$  es el número de partículas en un intervalo dado [95]. La curva LSW se obtuvo a partir de la relación de la densidad de probabilidad contra el radio normalizado empleando la siguiente ecuación:

$$h(\rho) = \frac{81}{2^{5/3}} \frac{\rho^2}{(3/2 - \rho)^{11/3}} \frac{1}{(3 + \rho)^{7/3}} \exp\left(-\frac{\rho}{3/2 - \rho}\right) \quad (31)$$

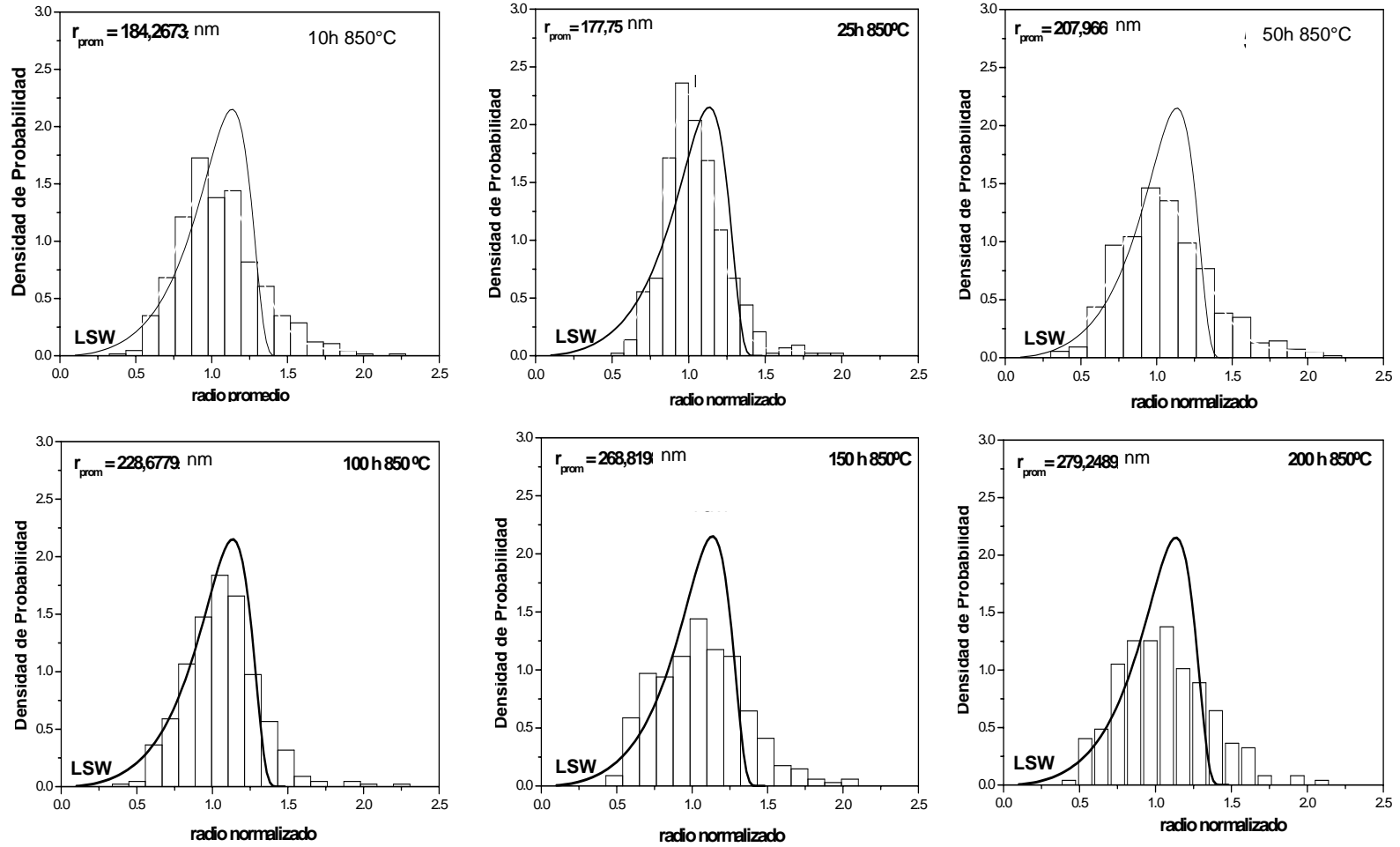
Las figuras 27-29 ilustran los resultados en las graficas de densidad de probabilidad contra el radio normalizado, en estas imágenes se representa la curva de la teoría de engrosamiento de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) para la aleación Fe-10%Ni-15%Al. En la figura 27 se observa que después de 50 horas de envejecido a 750°C, la curva presenta una tendencia similar a la curva LSW y presenta un tamaño de radio promedio de partícula  $r^*$  igual a 87.69 nm. A tiempos posteriores de 75, 100, 150, 200 y 300 horas de envejecido la distribución de tamaño de las partículas se mantiene dentro de la curva teórica, sin embargo, el radio promedio de las partículas  $r^*$  se incrementa continuamente hasta 153.70 nm. A 850°C (figura 28) después de 10 y 25 horas de envejecido se observa una distribución de tamaño simétrico y la tendencia de la curva es similar a la predicha por LSW.

A tiempos de envejecido subsecuentes de 50, 100, 150 y 200 horas se observa que la distribución de tamaño tiende a ensanchar la curva, y el tamaño de radio promedio de partícula se incrementa desde 184.26 hasta 279.24 nm. A 950°C (figura 29), la distribución de tamaño de los precipitados cae dentro de la curva teórica, cuando la aleación es envejecida entre 1 10 horas, sin embargo, a tiempos más prolongados de 25 a 150 horas las barras que indican la distribución de tamaño de las partículas se ensanchan y disminuyen de tamaño, y el radio promedio de las partículas se incrementa con respecto al tiempo de envejecido hasta alcanzar un tamaño  $r^*$  de 350.93 nm a 150 horas de envejecido.

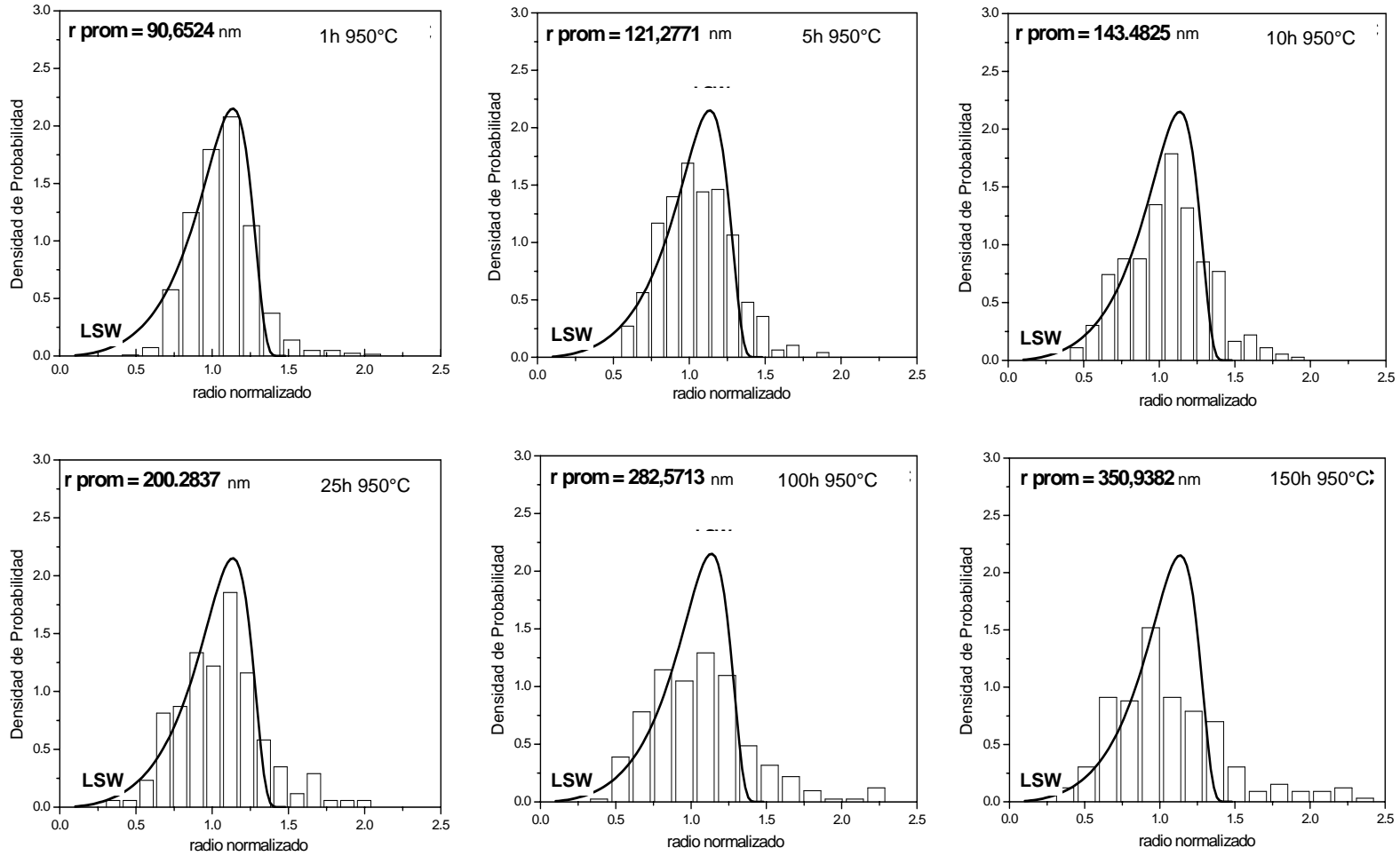
La distribución de tamaño de las partículas precipitadas de segunda fase se ha reportado frecuentemente durante el proceso de engrosamiento de las partículas en sistemas de aleación binaria con una fracción volumétrica considerable [68-70]. A partir de las figuras 27-29 se puede observar que al aumentar el tiempo de envejecido, se reduce la densidad de probabilidad y se aumenta el radio promedio de los precipitados. Estos eventos se han asociado al efecto de la fracción volumétrica en el proceso de engrosamiento de los precipitados durante el envejecimiento [61-63, 65-67].



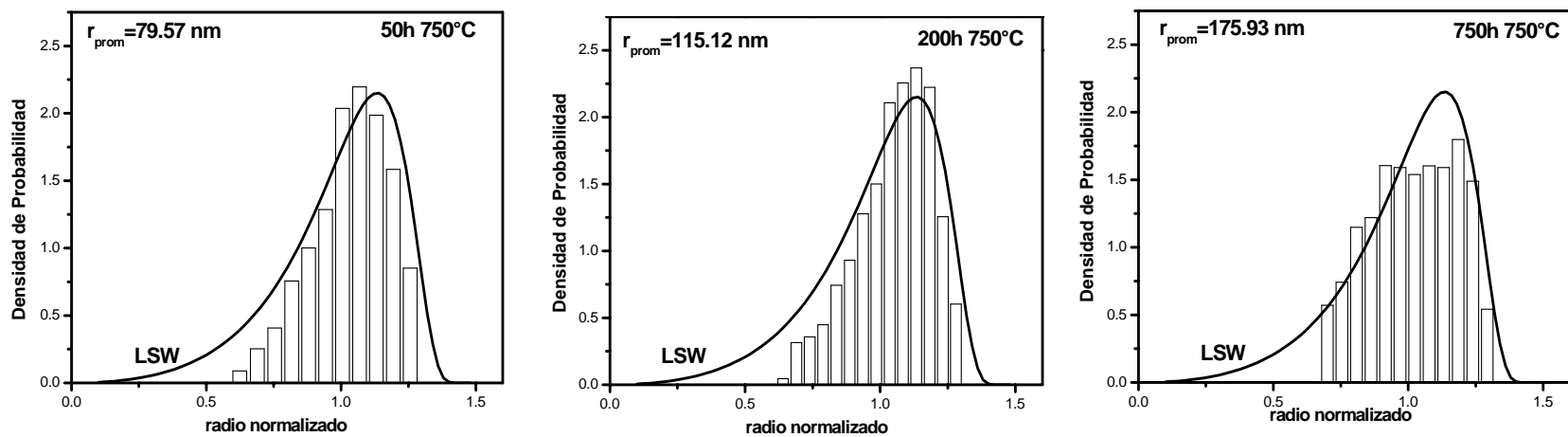
**Figura 27.** Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 750°C por diferentes tiempos.



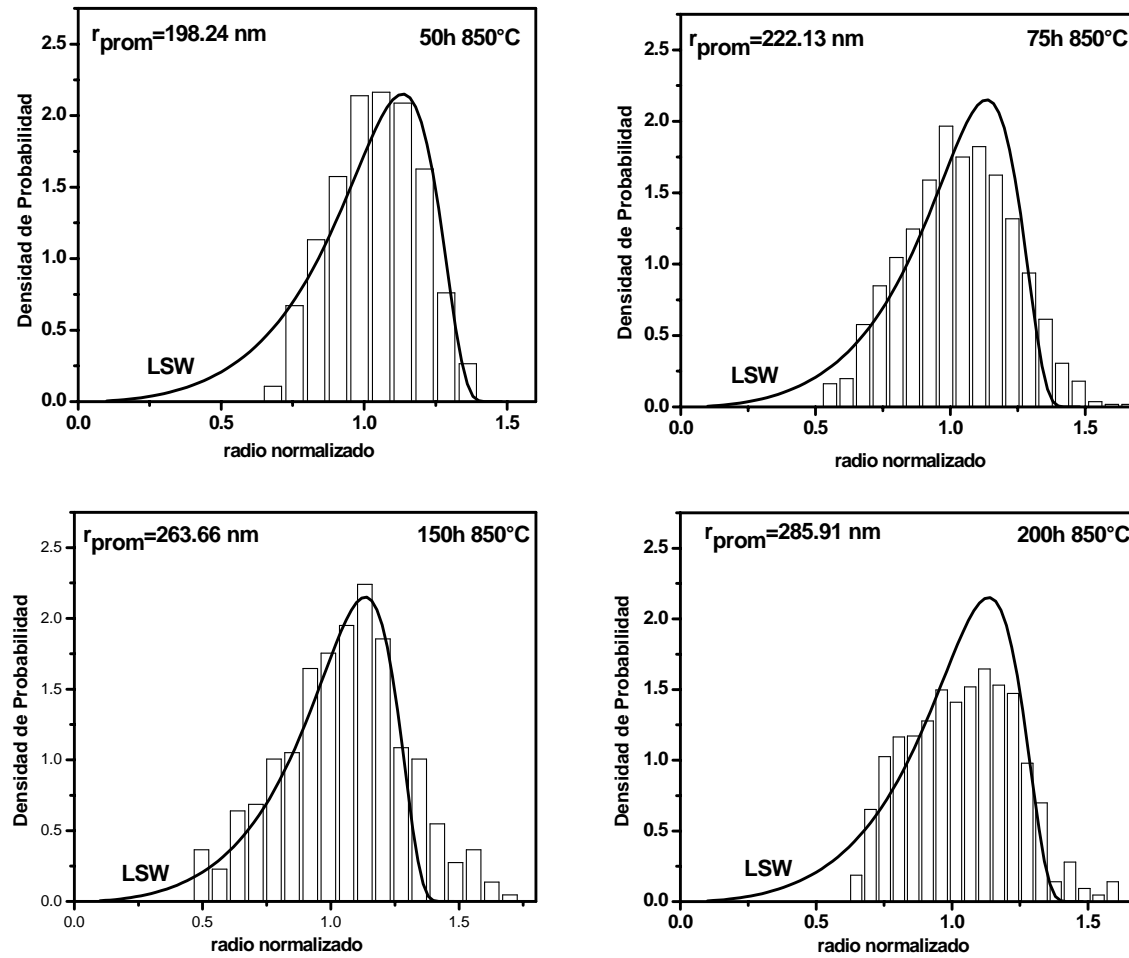
**Figura 28.** Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 850°C por diferentes tiempos.



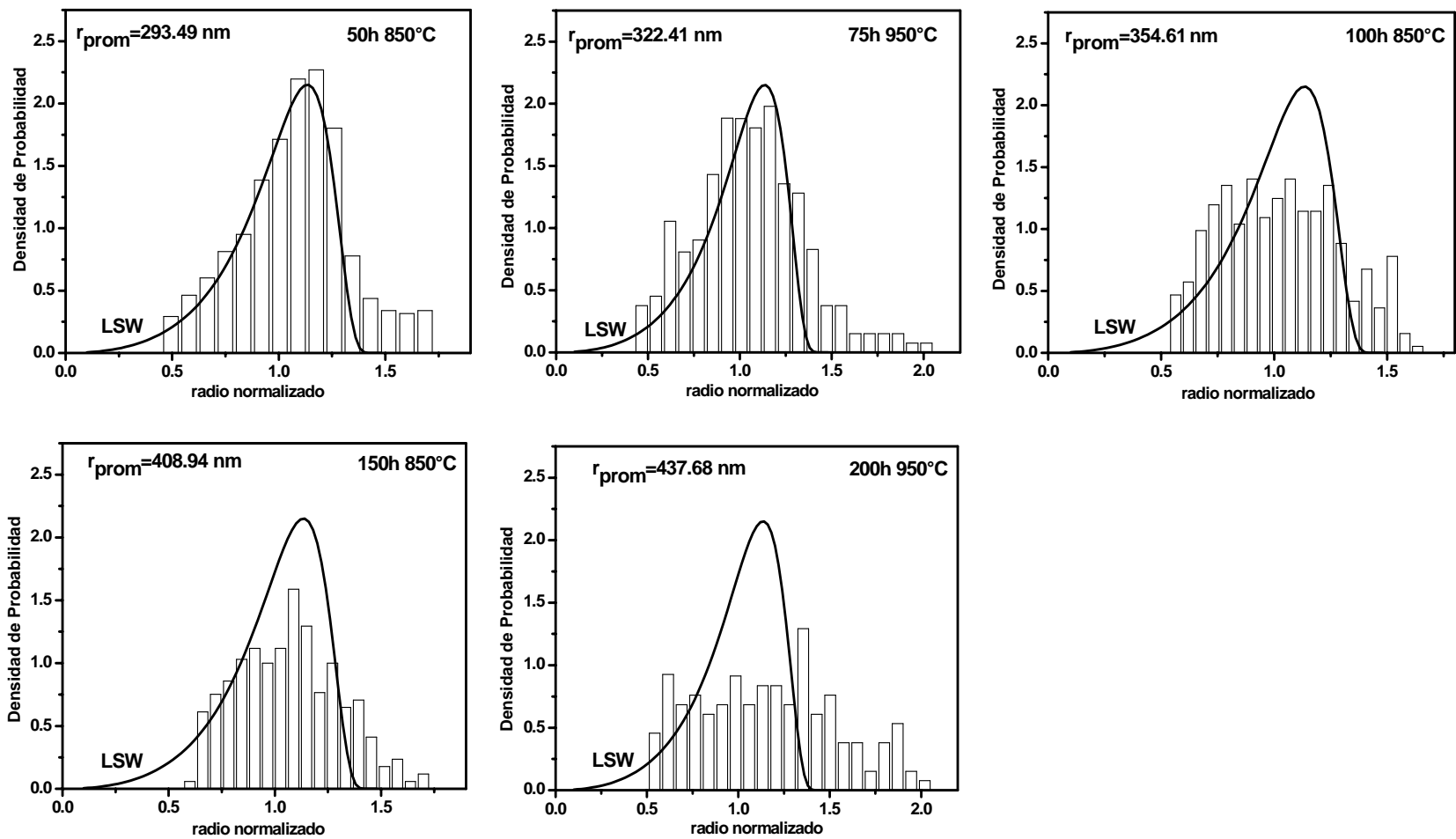
**Figura 29.** Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 950°C por diferentes tiempos.



**Figura 30.** Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 750°C por diferentes tiempos.

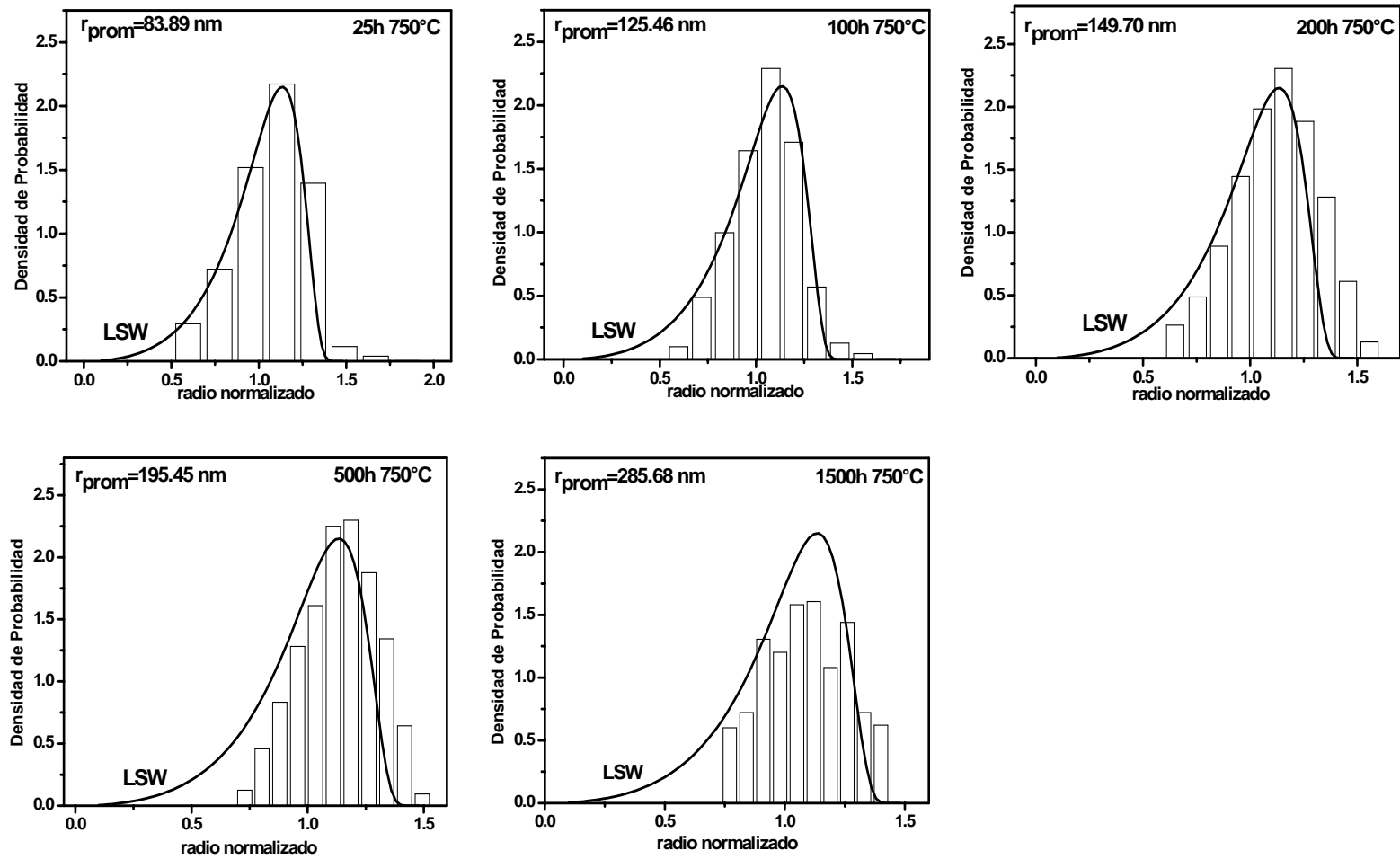


**Figura 31.** Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 850°C por diferentes tiempos.

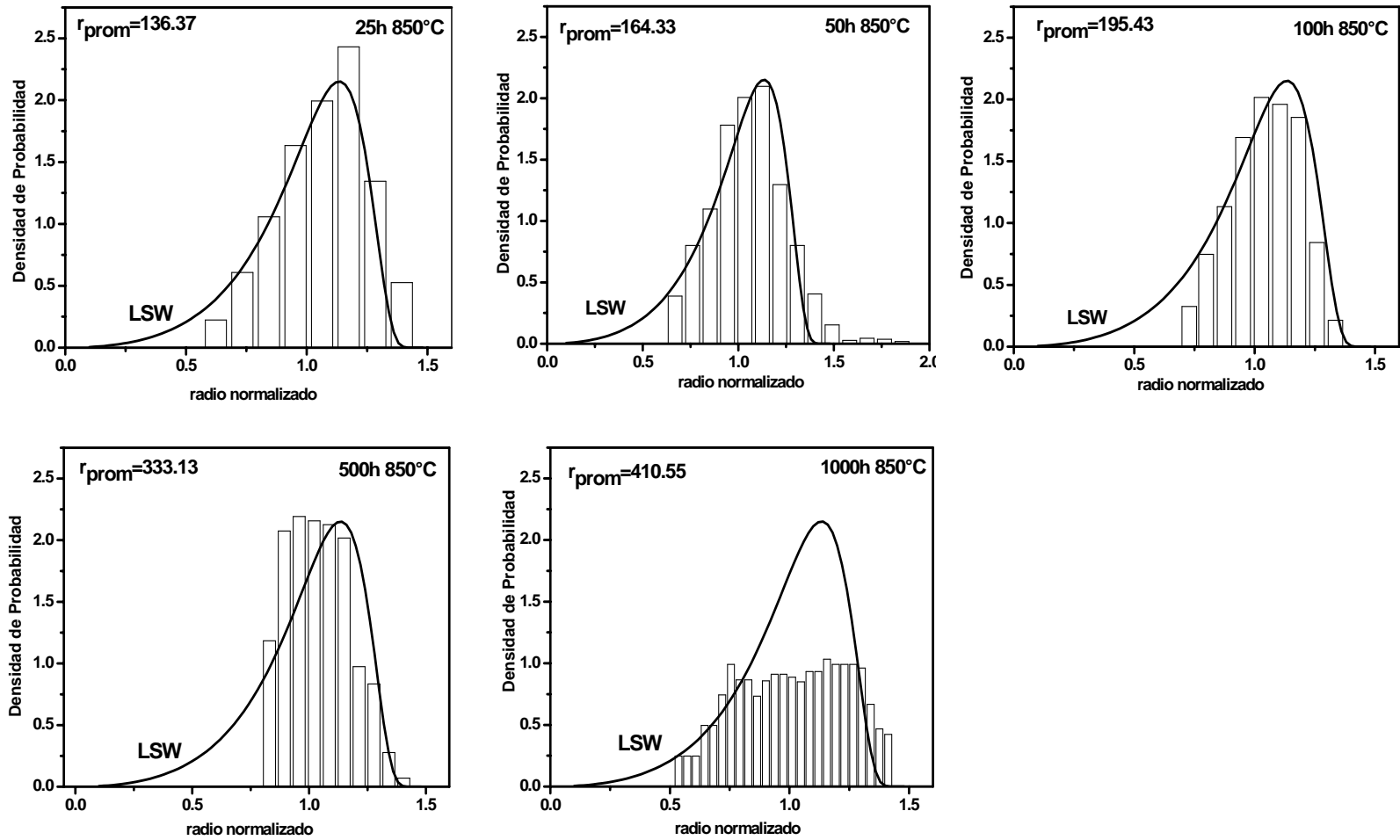


**Figura 32.** Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 950°C por diferentes tiempos.

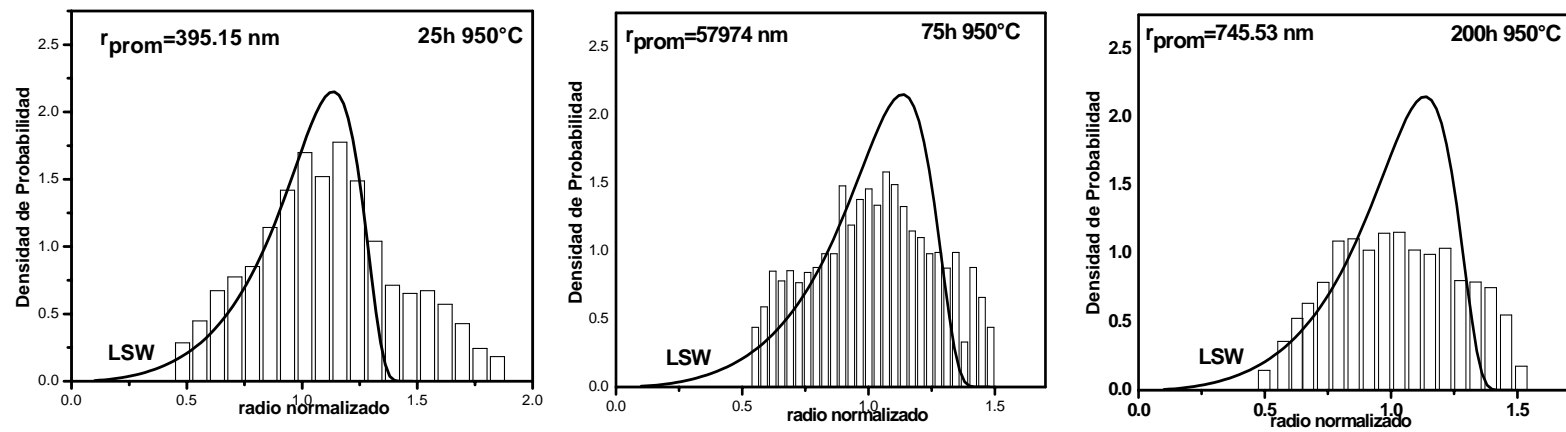




**Figura 33.** Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 750°C por diferentes tiempos.



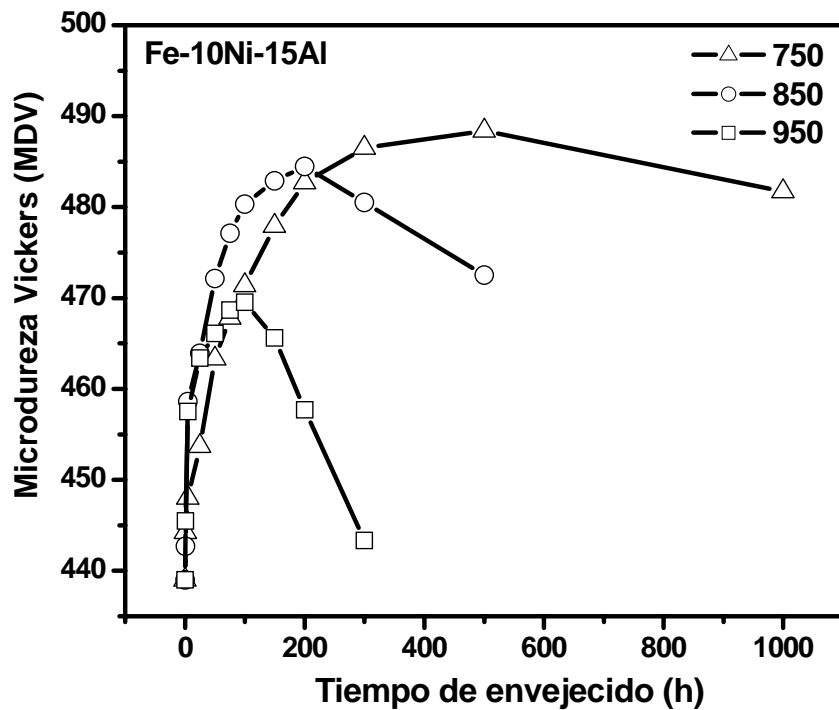
**Figura 34.** Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 850°C por diferentes tiempos.



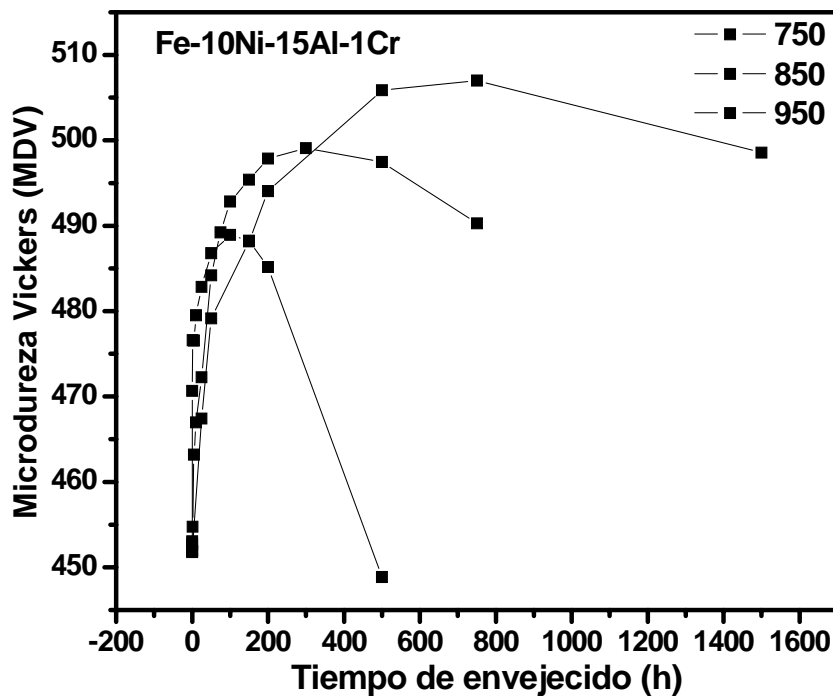
**Figura 35.** Distribución de tamaño de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 950°C por diferentes tiempos.

#### 4.5 Medición de la Dureza.

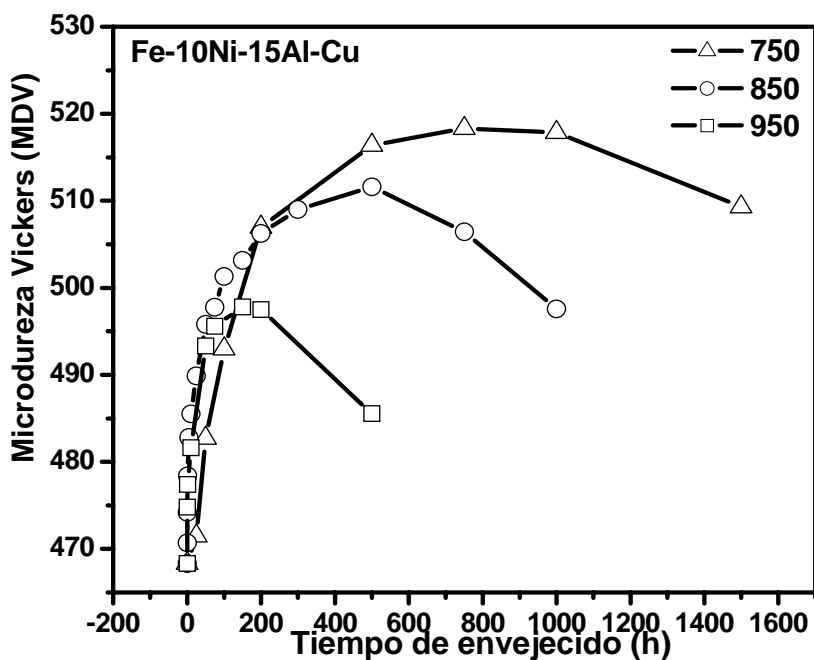
Las figuras 36-38 ilustran gráficamente el comportamiento mecánico de las aleaciones mediante la medición de la microdureza Vickers. La figura 36 muestra las curvas de dureza de la aleación Fe-10%Ni-15%Al después de tratarlas térmicamente a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos. En ella se observa que la dureza se incrementa con el tiempo de envejecido hasta alcanzar un punto máximo. A 750°C la aleación alcanza un endurecimiento mayor que a 850 y 950°C. A estas dos últimas temperaturas de envejecido la dureza de la aleación se incrementa rápidamente hasta alcanzar su punto máximo a tiempos relativamente cortos de tratamiento. Sin embargo, a 750 °C, la máxima dureza se alcanza a tiempos más prolongados de envejecido. Esto se atribuye a que a 750°C hay menor difusión atómica para el crecimiento de la nueva fase y a la conservación de la coherencia entre la matriz y las partículas durante los tiempos de envejecido. En las graficas de las figuras 37 y 38 se observan las curvas de dureza de las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr y Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu, respectivamente. Se observa un incremento en los valores de dureza y en el tiempo de envejecido, para ambos casos la máxima dureza se obtiene a 750°C a 500 y 750 horas, respectivamente. A 850°C la máxima dureza se alcanzó a 200 horas de tratamiento y posteriormente comenzó a disminuir. La dureza mínima se obtiene a 950°C por 75 y 100 horas de tratamiento, respectivamente. El incremento de la resistencia en este tipo de aceros es debido a la presencia de las partículas precipitadas  $\beta'$  (Fe,Ni)Al dispersas en la matriz.



**Figura 36.** Evolución de la dureza con el tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-15%Al a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos.



**Figura 37.** Evolución de la dureza con el tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos.



**Figura 38.** Evolución de la dureza con el tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos.

#### 4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión.

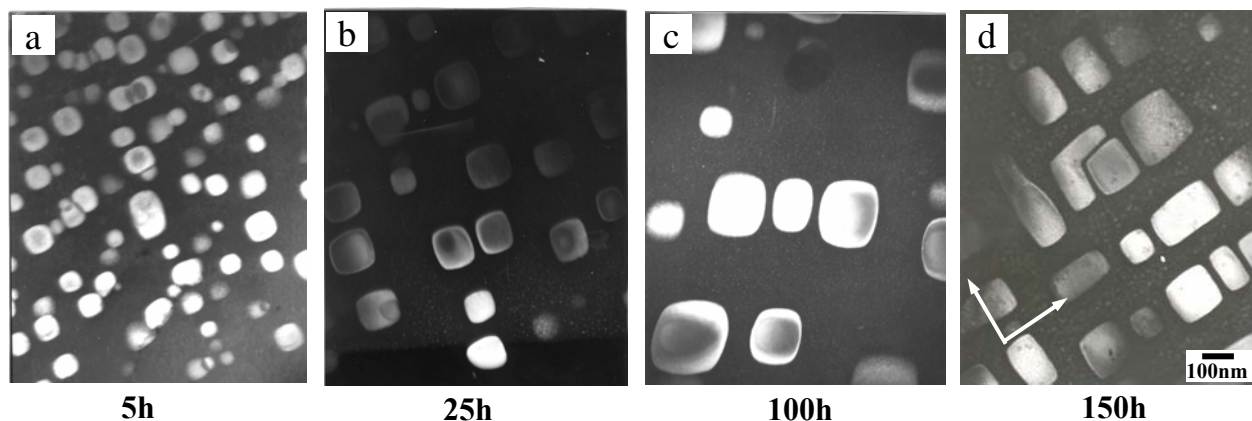
Las figuras 39(a-d) muestran a mayor detalle la evolución microestructural de las muestras tratadas térmicamente a 850°C por tiempos de 1h, 5h, 25h y 100h, obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión, empleando la técnica de campo oscuro. En dichas figuras se observa claramente la presencia de dos fases una clara correspondiente a los precipitados y otra oscura correspondiente a la matriz. En las imágenes se puede observar la morfología de las partículas precipitadas correspondientes a la fase  $\beta'$  (NiAl). En los primeros tiempos de envejecido (figura 39a), las partículas tienen una forma cuboidal, es decir, partículas con caras planas y esquinas redondeadas, presentando una distribución uniforme y aleatoria. Para envejecidos posteriores (figuras 39b,c) las partículas se alinean de manera preferencial en las direcciones  $\langle 100 \rangle$ , a un tiempo de envejecido de 150h la morfología de las partículas cambia de cúbica a rectangular (ver figura 39d).

El patrón de difracción (figura 40) de área selecta (PDAS) muestra una serie de puntos o reflexiones donde las reflexiones más intensas corresponden a la matriz  $\alpha$  con una estructura bcc, mientras que las reflexiones débiles o menos intensas corresponden a las partículas precipitadas  $\beta'$  con una estructura bcc. A partir del PDAS, se puede establecer una clara relación de orientación entre la matriz y los precipitados, debido a que las reflexiones de ambos coinciden en el PDAS. Por ejemplo, se puede observar que la reflexión 200 del precipitado  $\beta'$  es la mitad de la distancia de la reflexión de la matriz  $\alpha$ , 200, a partir de la reflexión central, 000. Por lo tanto, estos planos son paralelos y el parámetro reticular de la fase  $\beta'$  es el doble que la matriz  $\alpha$ . De manera similar, la reflexión 220 de  $\beta'$  (adición de las reflexiones 200 y 020) coinciden con la reflexión 110 de la matriz. Adicionalmente, ambos PD tiene como eje de zona a  $[001]$ . Por lo tanto, la relación de orientación es la siguiente:

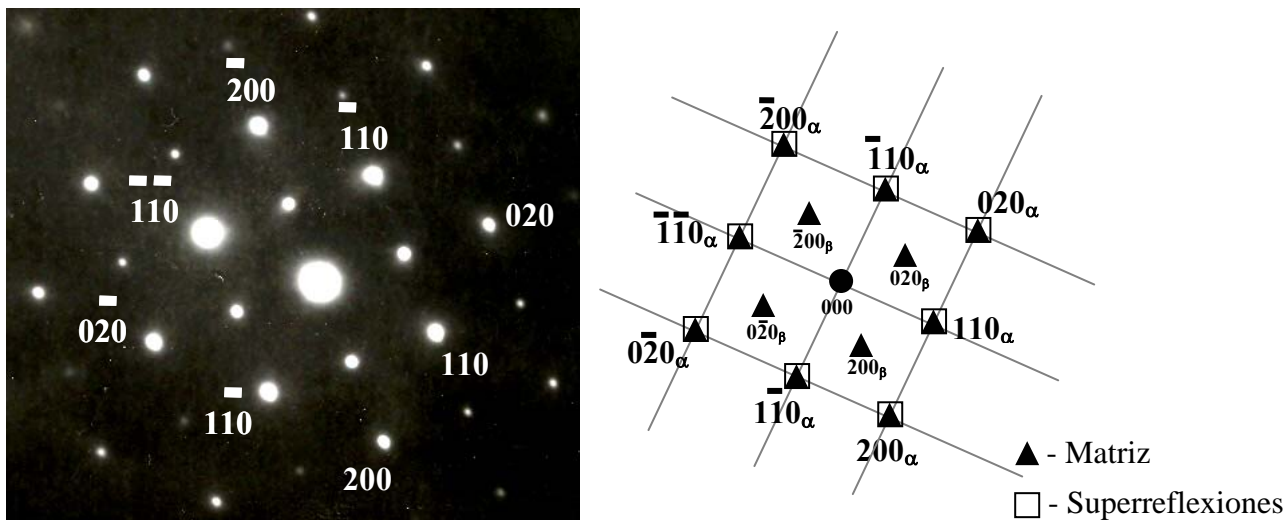
$$(200)_{\beta'} // (200)_{\alpha\text{-Fe}}$$

$$[001]_{\beta'} // [001]_{\alpha\text{-Fe}}$$

Finalmente, estas relaciones y coincidencias en el PDAS hacen evidente que existe coherencia entre la matriz  $\alpha$  y los precipitados de la fase  $\beta'$ .



**Figura 39.** Micrografías de MET de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 850°C por tiempos de a) 5, b) 25, c) 100 y d) 150h.



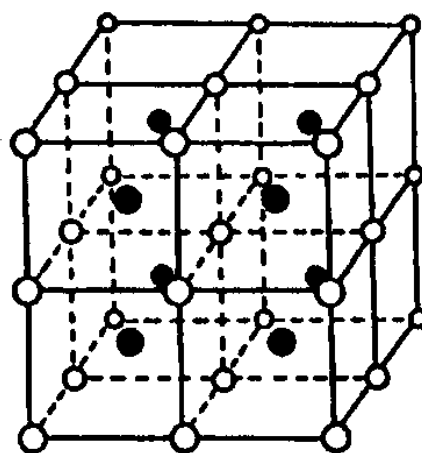
**Figura 40.** Patrón de difracción de MET de la muestra a 850 °C por 25 horas.



## V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### 5.1 Difracción de Rayos X.

Los resultados de difracción de rayos X confirmaron la presencia de la fase ordenada  $\beta'$ (Fe,Ni)Al, la cual tiene una estructura B2 (CsCl) durante los envejecidos isotérmicos. Dichos resultados corroboran las fases presentes de acuerdo al diagrama de equilibrio [26]. La figura 41 muestra la distribución atómica del Fe, Ni y Al de la fase  $\beta'$  [23, 26-32].



**Figura 41.** Distribución atómica de la fase  $\beta'$ (Fe, Ni)Al (B2): ● Aluminio; ○ Hierro o Níquel [26].

### 5.2 Dureza.

Es bien conocido que para lograr mejorar las propiedades mecánicas en una aleación es necesaria la presencia de una segunda fase coherente finamente distribuida transgranularmente en las aleaciones [11, 12]. Las aleaciones ferríticas pueden ser usadas en sistemas de conversión de energía debido a que presentan una mejor conductividad térmica y una menor expansión térmica que las superaleaciones base Ni [23, 36]. Sin embargo, estas aleaciones poseen una pobre resistencia a la termofluencia cuando es sometida a temperaturas de alrededor de 600°C [36]. Las aleaciones ferríticas base Fe-Ni-Al modificadas con adiciones cuaternarias (p. e. Cr o Cu) podrían ser potencialmente candidatas para aumentar su resistencia

mecánica a temperaturas cercanas a los 1000°C, por la presencia de la precipitación transgranular homogénea y finamente distribuida de la fase  $\beta'$  (Ni,FeAl).

Las curvas de las figuras 42-44 muestran el comportamiento mecánico de las tres aleaciones envejecidas a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos. Estas curvas marcan el efecto del tiempo de envejecido y la temperatura sobre la dureza en las aleaciones. Inicialmente, la adición de Cu y Cr no forma fases intermetálicas, es decir, se encuentran en solución sólida y promueven un aumento en la dureza.

En las curvas de la figura 42 se puede observar que la dureza se incrementa con el tiempo de envejecido para las tres aleaciones envejecidas a 750°C. Cabe señalar que la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu muestra una mayor dureza en todos los tiempos de envejecido, con un pico de dureza después de 750 h de envejecido y comienza a disminuir lentamente hasta 1500 horas, lo cual implica que esta aleación conserva sus propiedades a esta temperatura durante largos tiempos de servicio. El efecto de la temperatura de envejecido sobre la dureza está remarcado notablemente. La dureza disminuye notablemente con el incremento de la temperatura. La razón de estos resultados se atribuye a que a mayor temperatura mayor es la difusión atómica y por lo tanto, la velocidad de crecimiento de las partículas es más rápida. Por otra parte, las curvas de las figuras 37 y 38 envejecidas a 850 y 950°C, respectivamente, muestran un comportamiento similar a las curvas de la figura 36. La disminución a los valores de dureza durante el proceso de engrosamiento se atribuye a la formación de grupos de precipitados, una posible pérdida de coherencia entre matriz - precipitado, así como, a la coalescencia de precipitados. Estos resultados son consistentes con Stallybrass y colaboradores [36] donde el esfuerzo de cedencia, para aleaciones Fe-Ni-Al con 10%Cr, disminuye con el aumento de la temperatura de envejecido.

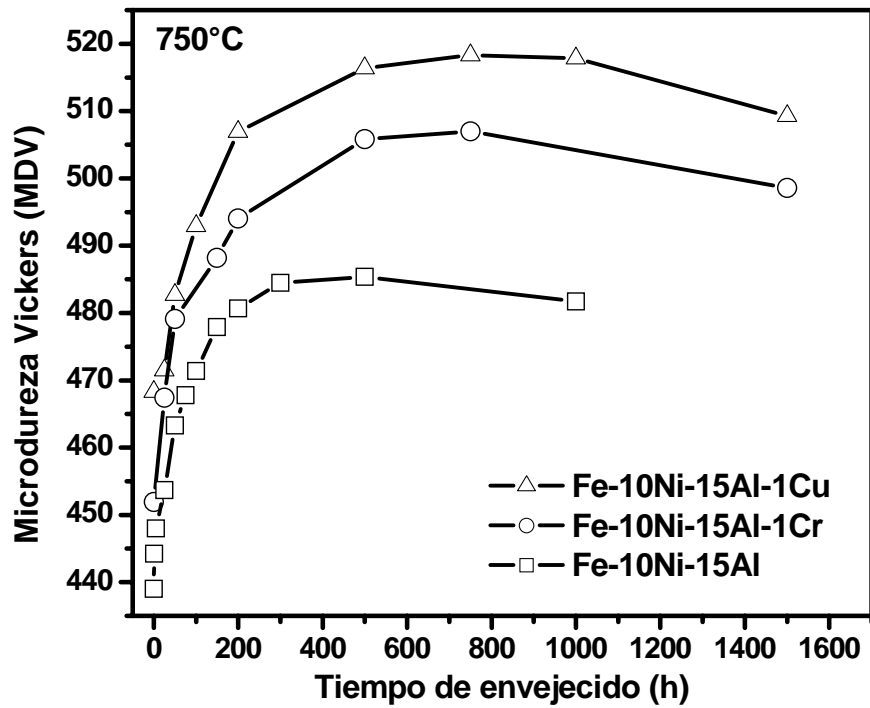


Figura 42. Curvas de envejecido que muestran el comportamiento mecánico de las tres aleaciones a 750°C de envejecido.

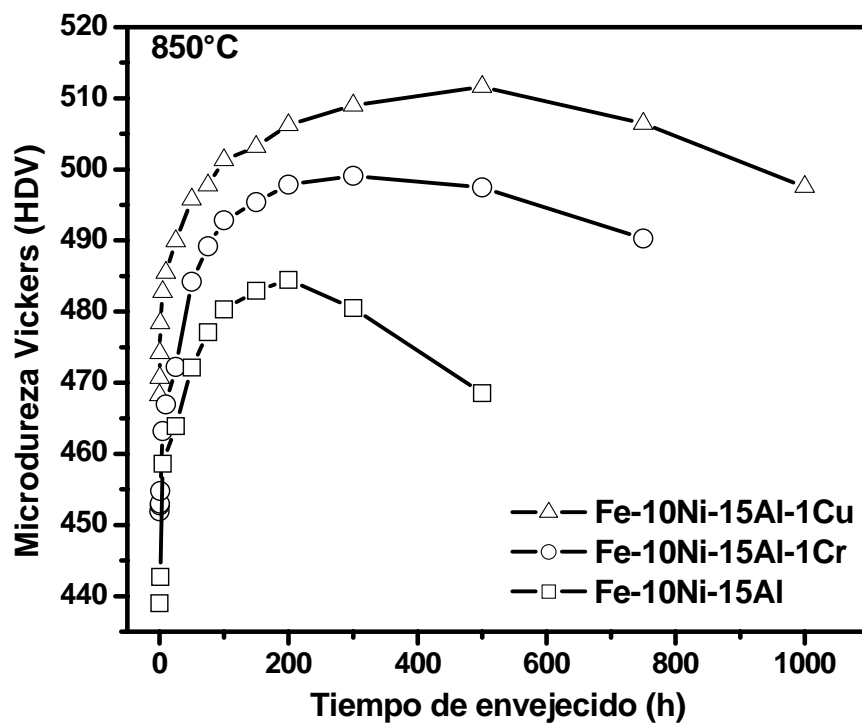
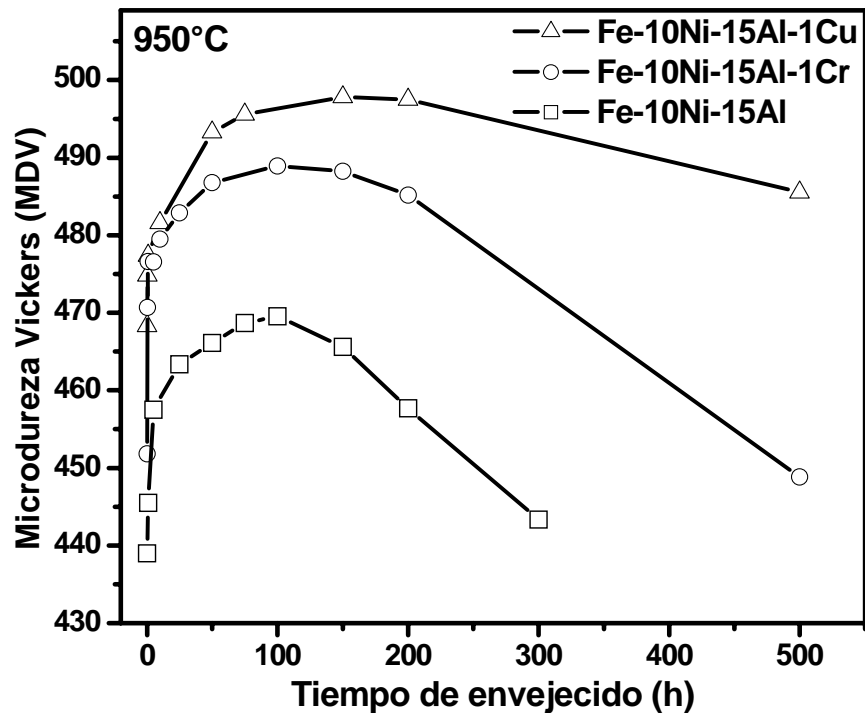


Figura 43. Curvas de envejecido que muestran el comportamiento mecánico de las tres aleaciones a 850°C de envejecido.



**Figura 44.** Curvas de envejecido que muestran el comportamiento mecánico de las tres aleaciones a 950°C de envejecido.

### 5.3 Caracterización vía MEB.

El estudio de la evolución microestructural vía MEB comprendió la realización de tratamientos térmicos a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos. El objetivo de este análisis es caracterizar la evolución microestructural a diferentes tiempos de envejecido realizados temperaturas cercanas a la línea de solvus. Las temperaturas se eligieron para estudiar su influencia sobre la evolución, morfología, tamaño y distribución de los precipitados en los tres sistemas de aleación.

#### 5.4 Evolución de la morfología y distribución de precipitados en las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu y Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr.

Los parámetros reticulares de  $\alpha$ -Fe (0.28665) y NiAl (0.28864) son muy similares, lo cual permite que precipitados coherentes NiAl precipiten dentro de una matriz Fe- $\alpha$ , con un desajuste reticular de  $\delta=0.7\%$ , siendo la morfología esférica [23, 96]. La figura 45 muestra un resumen de la variación de la morfología y distribución de los precipitados observados durante los tratamientos de envejecido en las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr y Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu. En esta figura se observa el efecto de la temperatura y tiempo de tratamiento sobre el cambio morfológico y la distribución de los precipitados, así como, las durezas máximas obtenidas. Para una misma temperatura, la variación morfológica cambia desde partículas esféricas con distribución uniforme y aleatoria, hacia a formas cuboidales con esquinas redondeadas y caras planas alineadas en las direcciones elásticamente suaves  $\langle 100 \rangle$  de la matriz. Posteriormente, los precipitados adquieren una forma de tipo paralelepípedo que mantienen el alineamiento de sus caras con respecto a la matriz. Estos eventos, evidentemente, muestran que el cambio de morfología está relacionado con las interacciones elásticas como se muestra en la figura 46 propuesta por K. Thornton y P. W. Voorhees [8]. Ellos demuestran mediante simulación las formas de equilibrio de un precipitado tridimensional para varios valores de L en un sistema homogéneo [Ni-Ni]. Donde L puede ser interpretado como la relación entre la energía elástica y la interfacial. A partir de esta figura podemos observar que el cambio de forma de la partícula ocurre con el aumento L, desde una forma esférica a una cúbica y con forme se incrementa el valor de L se observa que la partícula adquiere una forma de placa, similar a lo que ocurre durante las transformaciones de fase en los sistemas Fe-10%Ni-15%Al, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr y Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu mostrados en la figura 18-20, 21-23, 24-26, respectivamente.

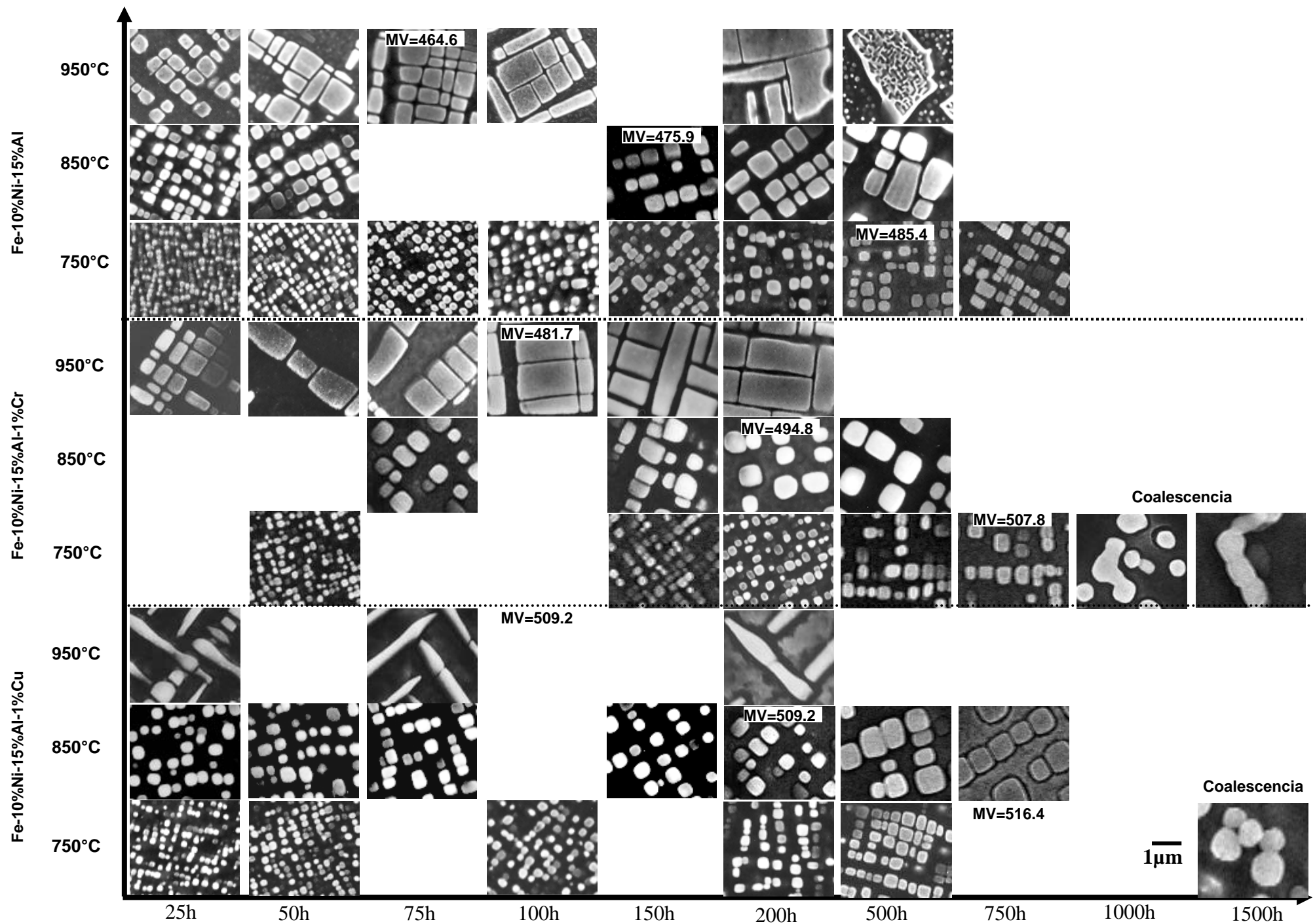
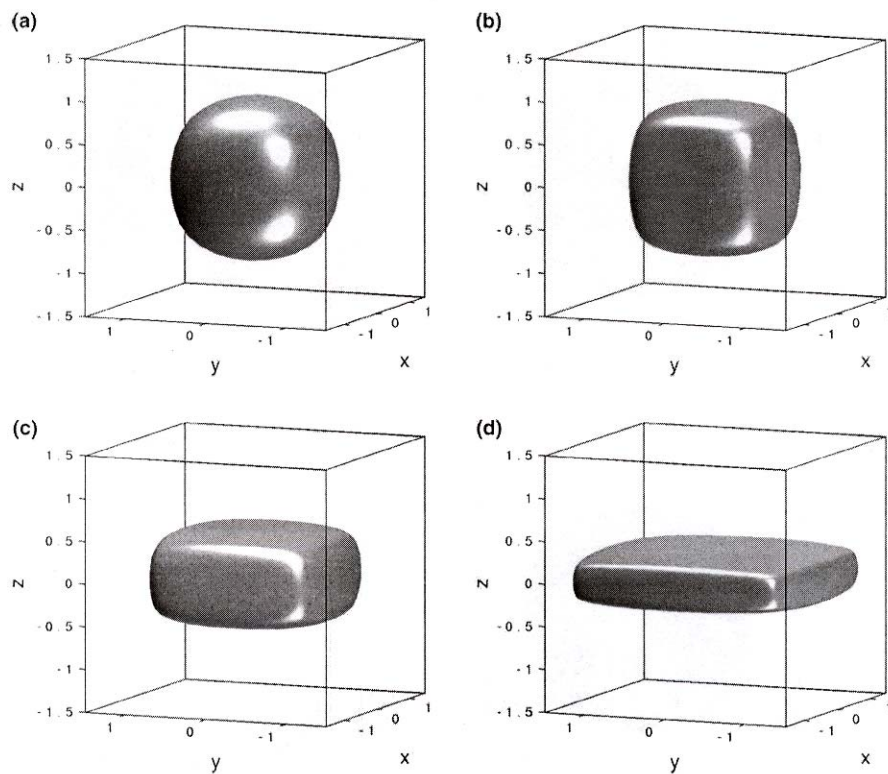


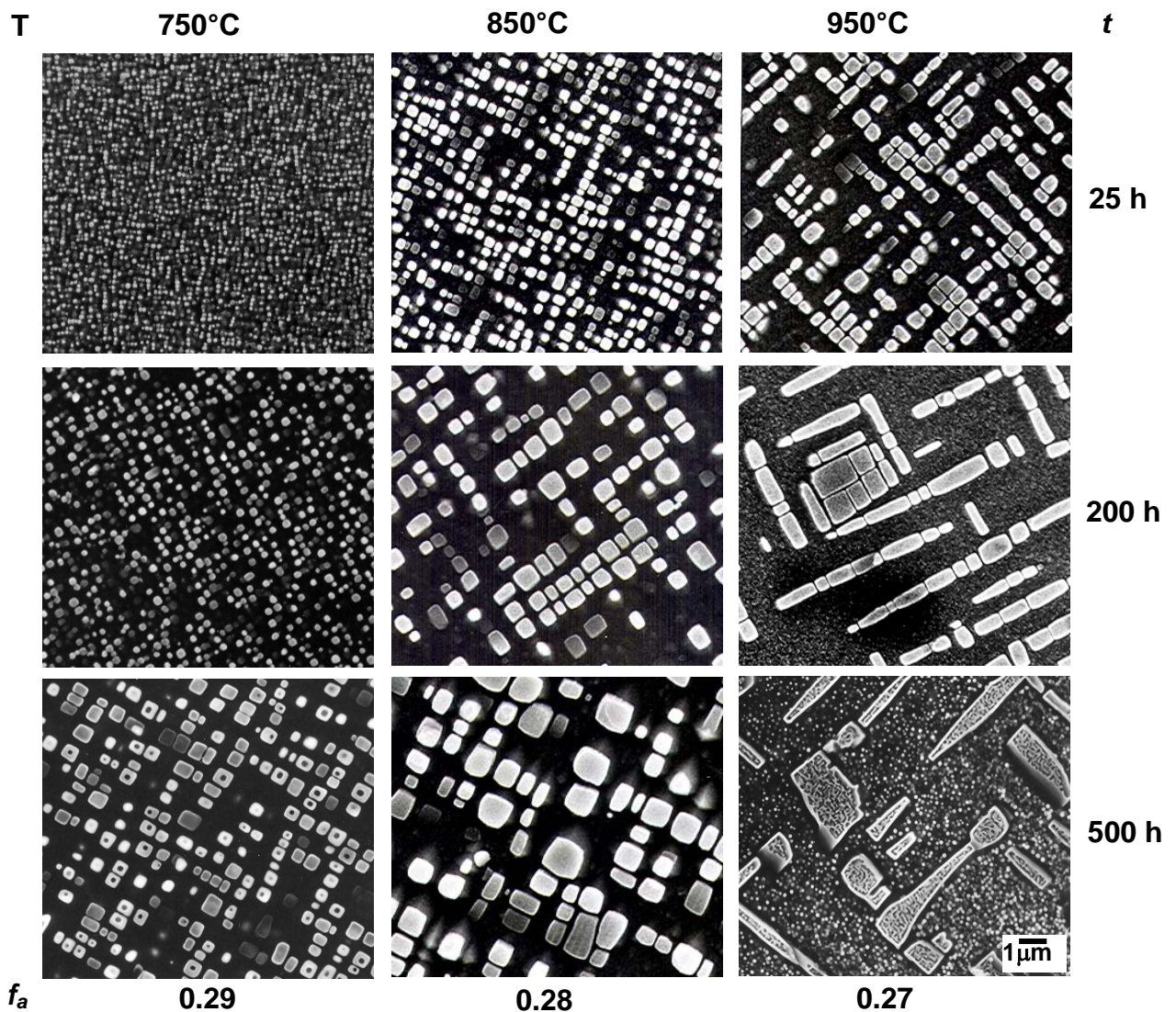
Figura 45. Variación de la morfología y distribución de los precipitados en función de la temperatura y tiempo de envejecido.



**Figura 46.** Formas de equilibrio de un precipitado en un sistema homogéneo para (a)  $L'=1$ , (b)  $L'=3$ , (c)  $L'=4$  y (d)  $L'=8$

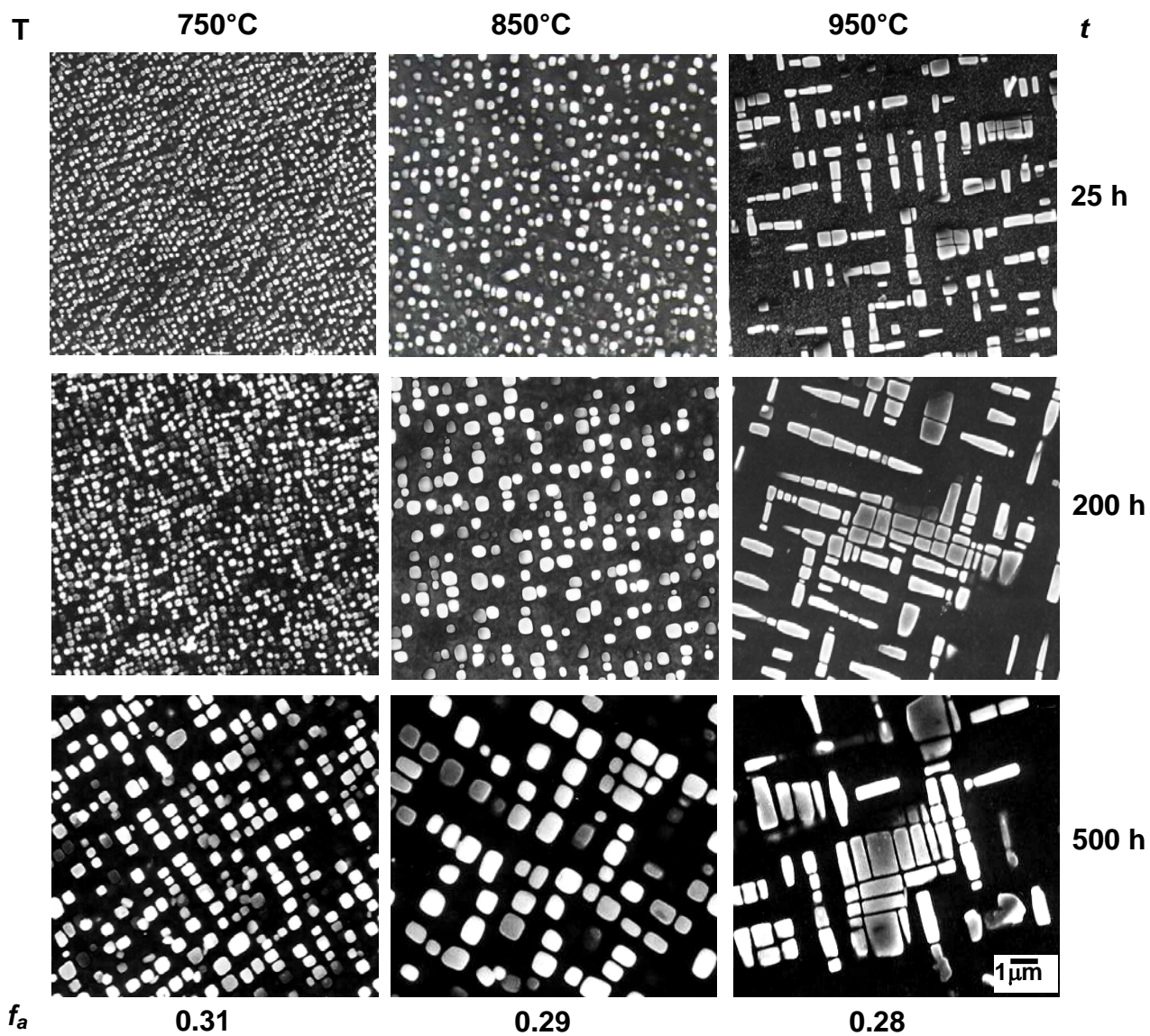
Por otra parte, la distribución de precipitados es muy similar a la predicha por la teoría LSW [46-47] en las etapas iniciales de envejecido. Posteriormente, la disminución del número de precipitados y la formación de grupos de precipitados, así como, la aparente coalescencia de los mismos durante el envejecido, promueve que la distribución sea más ancha y de menor intensidad como lo predicen las modificaciones de la teoría LSW [39, 65-70]. Finalmente, los precipitados dentro de las agrupaciones que tienden a coalescer, pierden coherencia con la matriz, formando precipitados irregulares como lo observado en aleaciones Cu-Ni-Cr [97]. Evidentemente, la formación de grupos y coalescencia de los precipitados, así como, la pérdida de coherencia está relacionada con la degradación de la dureza de las aleaciones. En general, la temperatura tiene un efecto importante sobre la velocidad del cambio en la morfología y la distribución de los precipitados.

Las figuras 47-49 presentan en resumen para cada aleación, la evolución de los precipitados  $\beta'$  en las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr y Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecidas a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos. Este análisis hace evidente el efecto de la temperatura y tiempo de envejecido para cada aleación. Dichas figuras permiten establecer en forma lineal o diagonal dicho efecto, por lo tanto, permite observar de otra manera los resultados plasmados en la figura 45.

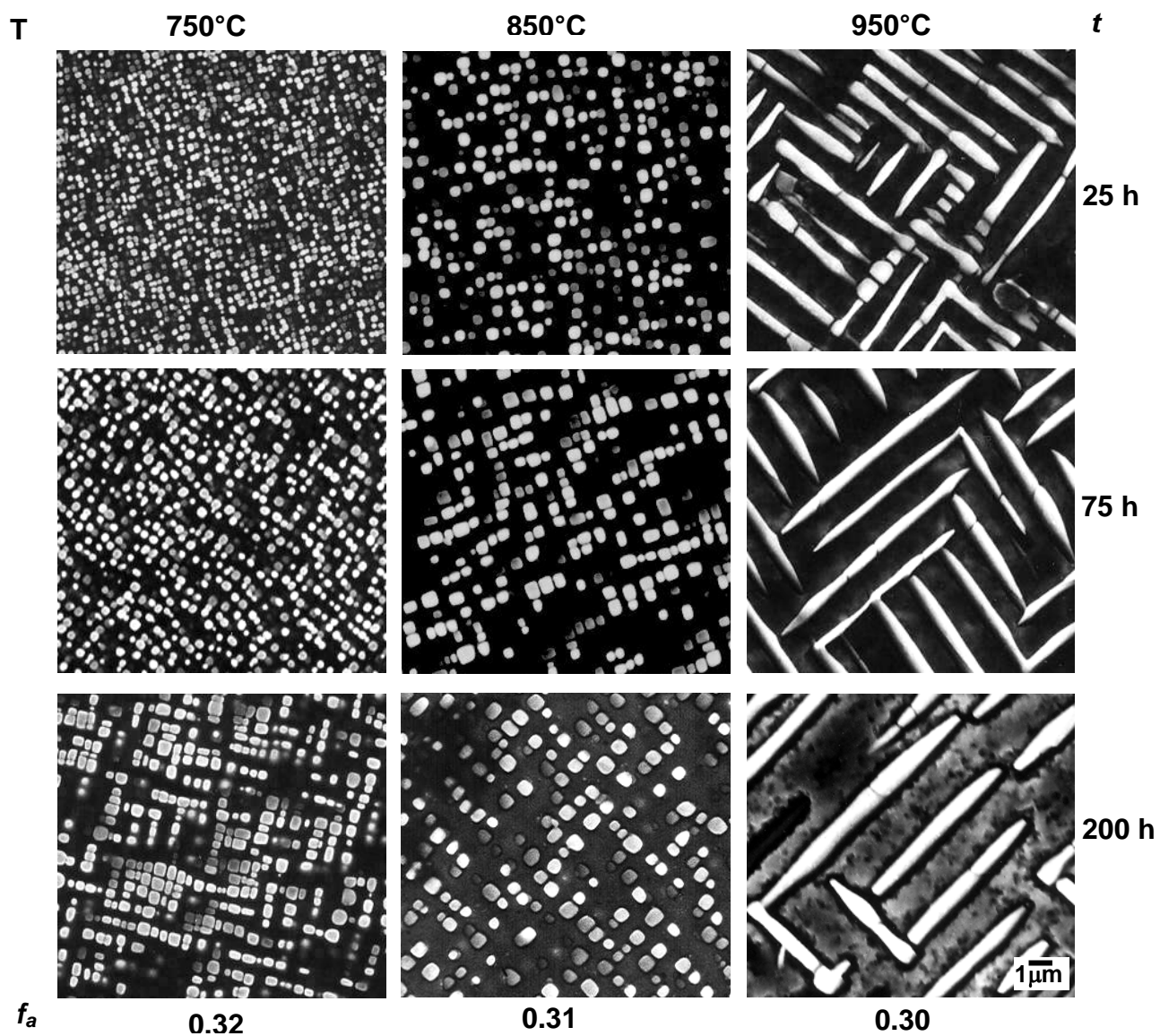


**Figura 47.** Evolución de los precipitados  $\beta'$  en la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos.





**Figura 48.** Evolución de los precipitados  $\beta'$  en la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos.



**Figura 49.** Evolución de los precipitados  $\beta'$  en la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 750, 850 y 950°C por diferentes tiempos.

La tabla 2 muestra que, para una misma aleación, cuando se incrementa la temperatura de envejecido disminuye la fracción de precipitados ( $f_a$ ) y por consecuencia disminuye la dureza. Asimismo, la adición de Cr y Cu, aumenta la fracción de precipitados y la dureza, respectivamente.

Tabla 2. Valores de fracción área para las tres aleaciones a diferentes temperaturas.

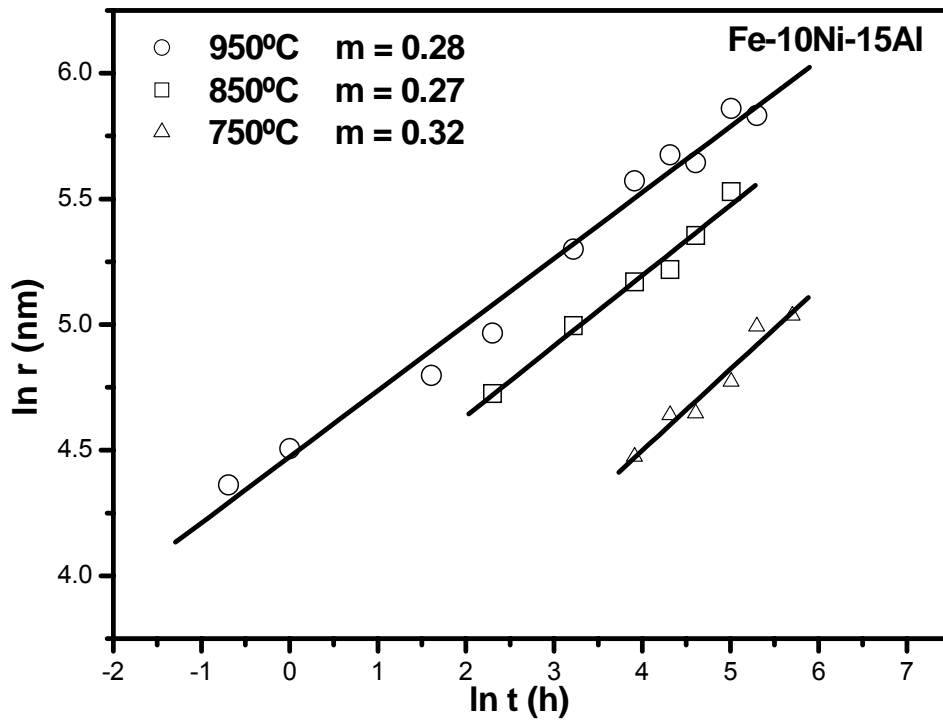
Sistema de aleación	Valores de fracción área y Microdureza Vickers								
	750°C			850°C			950°C		
	$f_a$	MDV <sub>max</sub>	t <sub>env.</sub> (h)	$f_a$	MDV <sub>max</sub>	t <sub>env.</sub> (h)	$f_a$	MDV <sub>max</sub>	t <sub>env.</sub> (h)
Fe-10%Ni-15%Al	0.29	485.4	500	0.28	475.9	150	0.27	464.66	75
Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr	0.31	507.8	750	0.29	494.8	200	0.28	481.7	100
Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu	0.32	518.31	750	0.31	509.2	200	0.30	495.5	100

### 5.5 Cinética de Crecimiento

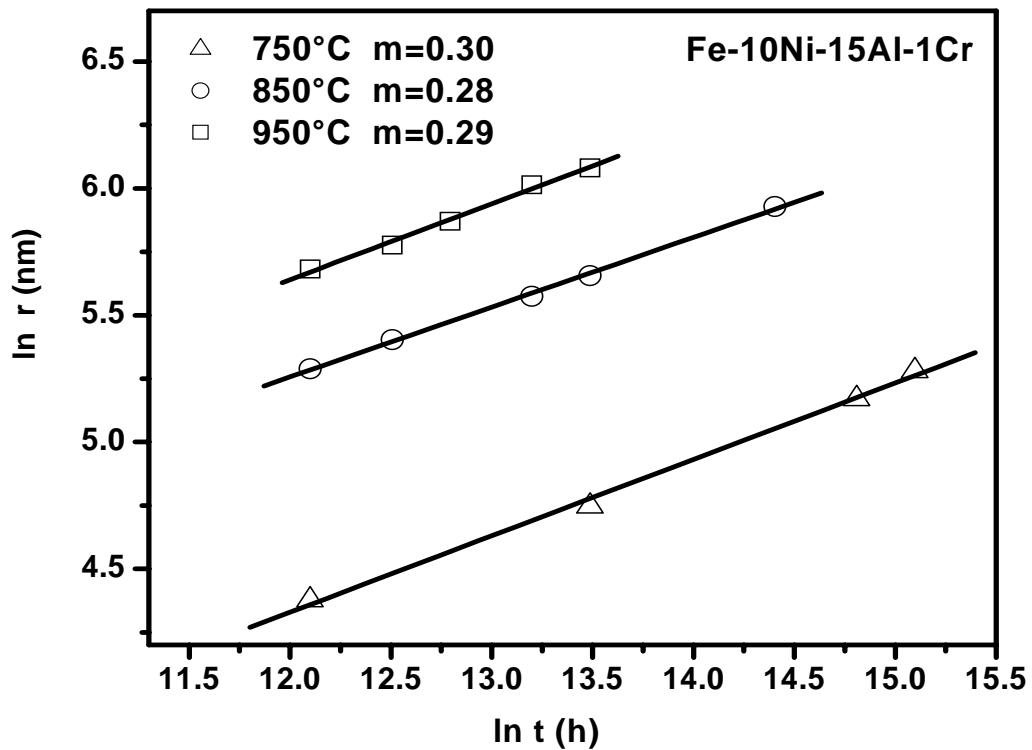
A partir de los datos de tamaño promedio de partícula se obtienen las graficas de  $\ln r$  vs  $\ln t$  tamaño promedio,  $\bar{r}$ , en función de el tiempo de envejecido  $t$ . Dichas figuras muestran una dependencia lineal del tamaño de partícula con respecto al tiempo para las diferentes temperaturas. Las pendientes ( $m$ ) de las rectas para cada una de las aleaciones a 750, 850 y 950°C, se muestran en las figuras 50-52. El valor de  $m$  obtenido esta cerca de lo predicho por la teoría de engrosamiento LSW (ley temporal de  $t^{1/3}$ ), lo cual indica que el proceso de engrosamiento esta controlado por el mecanismo de difusión [41]. Es decir, el radio promedio de partícula,  $\bar{r}$ , aumenta con el tiempo de envejecido,  $t$ , de acuerdo a la siguiente relación:

$$\bar{r}^3(t) - \bar{r}^3(0) = K t$$

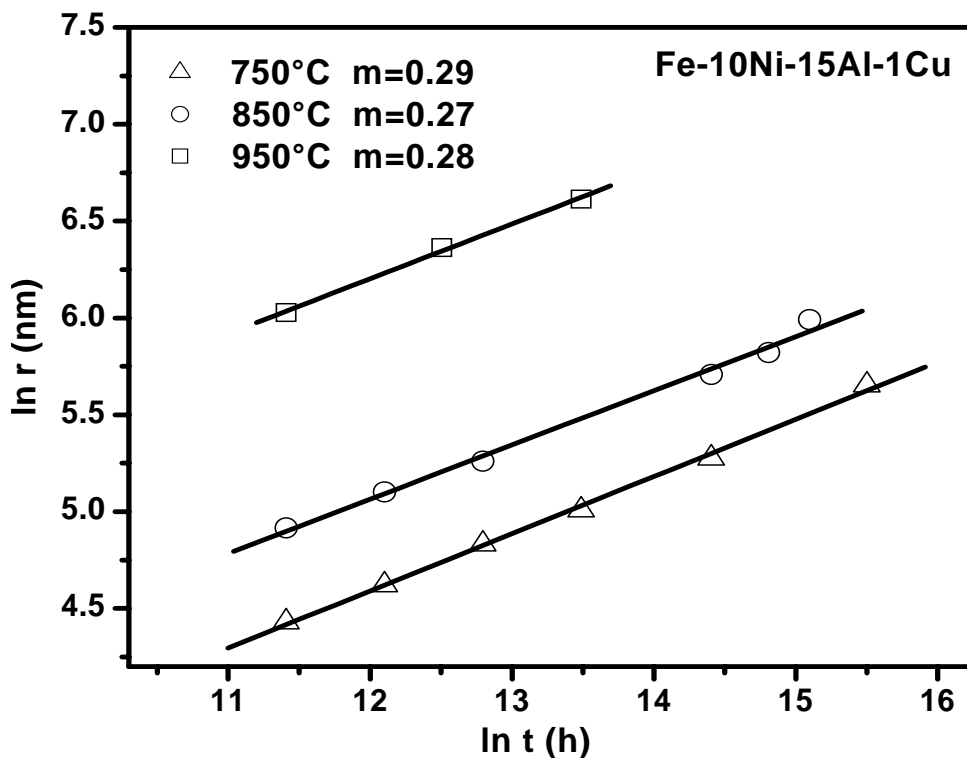
donde  $\bar{r}(0)$  es el radio de partícula promedio a un tiempo cero y  $K$  es la constante cinética la cual esta en función de la temperatura.



**Figura 50.** Variación del radio normalizado vs tiempo de envejecido determinado vía MEB para la aleación Fe-10%Ni-15%Al.



**Figura 51.** Variación del radio normalizado vs tiempo de envejecido determinado vía MEB para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr.



**Figura 52.** Variación del radio normalizado vs tiempo de envejecido determinado vía MEB para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu.

Las figuras 53-55 muestran la variación de  $\bar{r}^3$  en función del tiempo. Se observa que hay una buena correlación lineal entre estos parámetros como lo predice la teoría de engrosamiento en sistemas binarios [19, 40] y ternarios [40] de aleación. La cinética de engrosamiento resultó ser más rápida a mayor temperatura, debido a que la temperatura seleccionada se encuentra más cerca de la línea de solvus lo cual promueve un proceso de engrosamiento sumamente acelerado, atribuido a su mayor difusividad atómica. De la pendiente, se determinó la constante de la cinética de engrosamiento (K) para las tres aleaciones de 750, 850 y 950 °C. La constante cinética para aleaciones Fe-11%Ni-7%Al-10%Cr y Fe-16%Ni-9%Al-10%Cr fue estimada del orden de  $2 \times 10^6 \text{ nm}^3/\text{h}$  y  $3 \times 10^4 \text{ nm}^3/\text{h}$ , a 900 y 750°C, respectivamente [36]. Estos valores son comparables a los obtenidos en el presente trabajo.

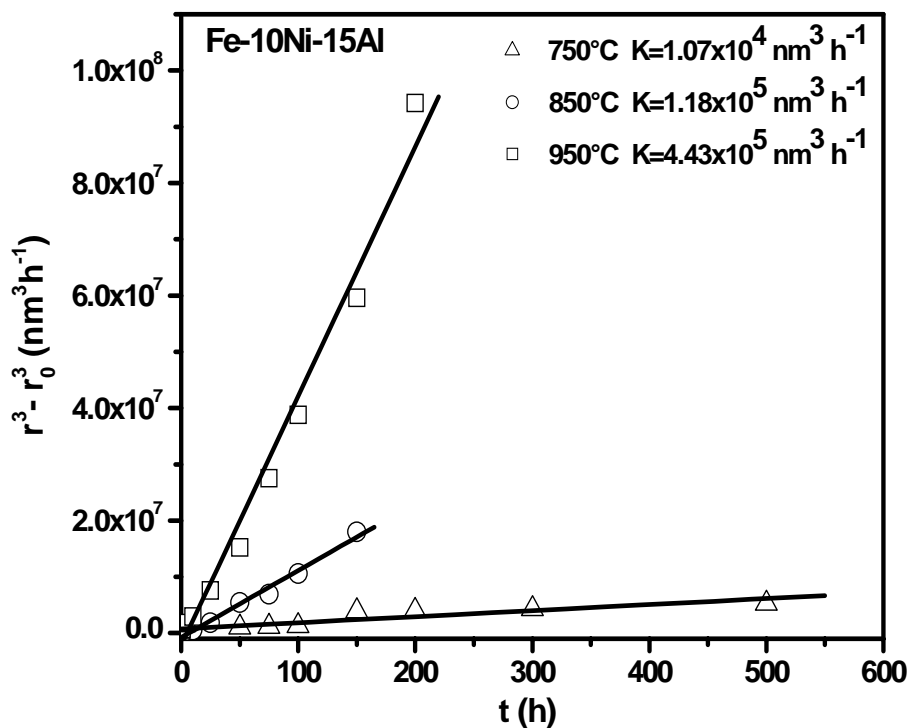


Figura 53. Engrosamiento de los precipitados β' de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 750, 850 y 950°C.

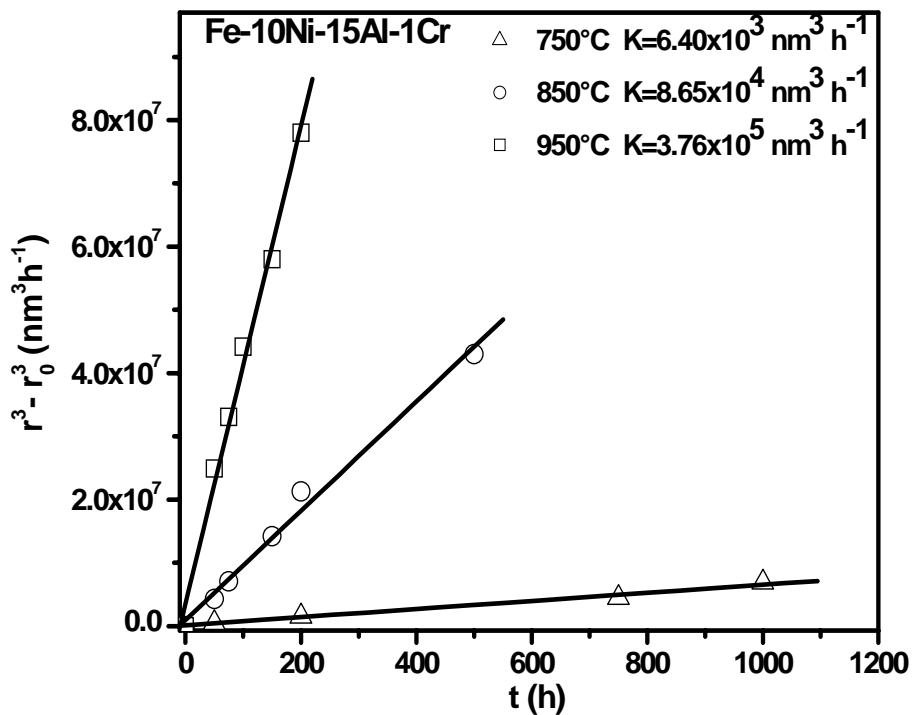
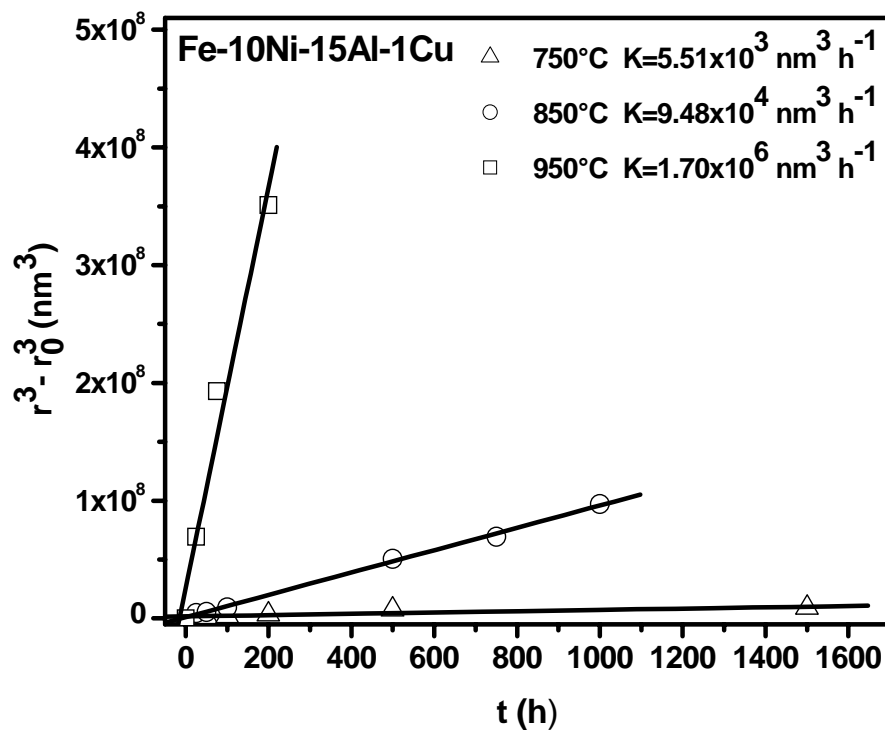
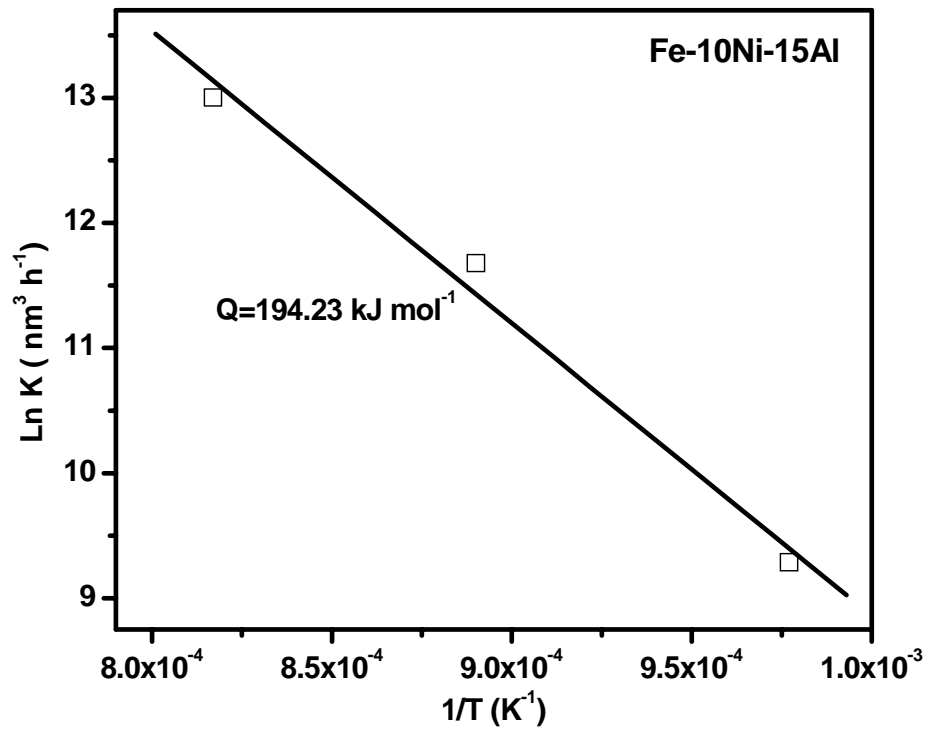


Figura 54. Engrosamiento de los precipitados β' de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr envejecida a 750, 850 y 950°C.

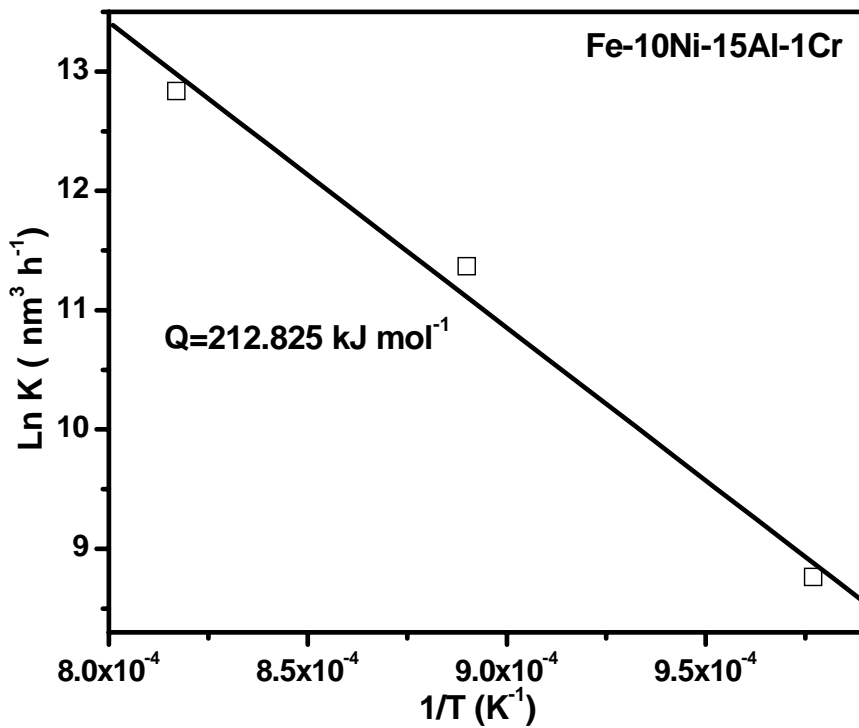


**Figura 55.** Engrosamiento de los precipitados  $\beta'$  de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecida a 750, 850 y 950°C.

La energía de activación,  $Q$ , para el engrosamiento de las aleaciones fue obtenida a partir de una grafica tipo Arrhenius  $\ln K$  contra  $T^{-1}$  como se muestra en las figuras 56-58. Las energías de activación fueron de 194.23 kJ mol<sup>-1</sup> para la aleación Fe-10%Ni-15%Al, 209.8 kJmol<sup>-1</sup> para Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr y 247.8 kJ mol<sup>-1</sup> para Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu. Estos valores de energía de activación están muy cercanos al determinado para interdifusión Fe-Al al cual le corresponde una  $Q=245.8$  kJ mol<sup>-1</sup> en un intervalo de temperaturas de 920 a 1210°C [98].

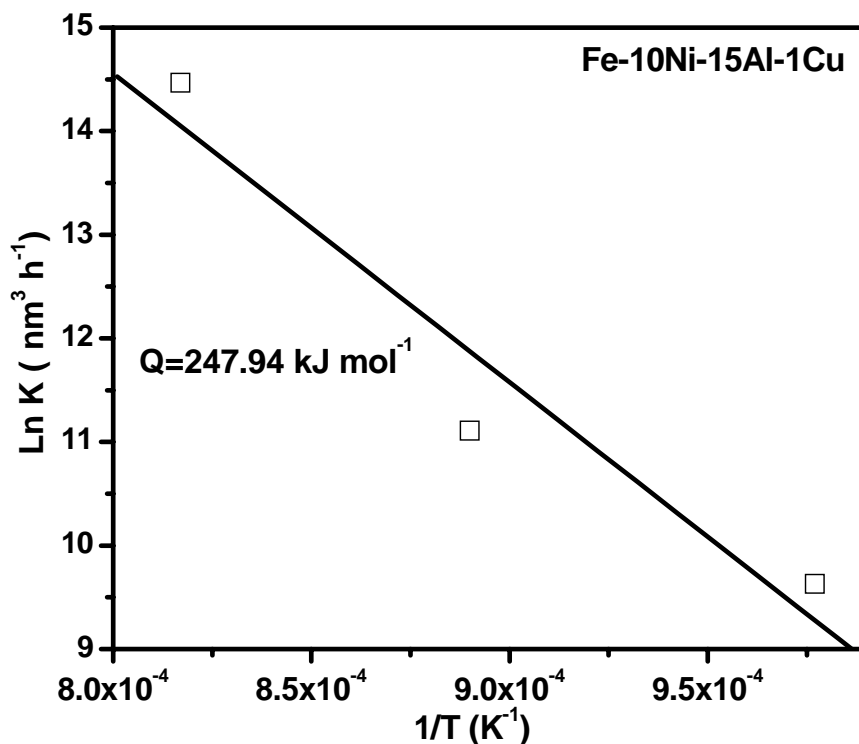


**Figura 56.** Gráfica de K vs 1/T, para la aleación Fe-10Ni-15Al-1Cu envejecida a 750 850 y 950°C.



**Figura 57.** Gráfica de K vs 1/T, para la aleación Fe-10Ni-15Al-1Cr envejecida a 750 850 y 950°C.





**Figura 58.** Gráfica de K vs 1/T, para la aleación Fe-10Ni-15Al-1Cu envejecida a 750 850 y 950°C.

La tabla 3 muestra los valores de m y constante de engrosamiento K para una misma aleación, en función de la temperatura de envejecido, así como los valores de la energía de activación Q para cada sistema de aleación.

Tabla 3. Valores m, K y Q para los tres sistemas de aleaciones a diferentes temperaturas.

Sistema de aleación	Valores de m			Constante de engrosamiento K (nm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )			Energía de Activación Q (kJ·mol <sup>-1</sup> )
	750°C	850°C	950°C	750°C	850°C	950°C	
Fe-10%Ni-15%Al	0.32	0.27	0.28	$1.07 \times 10^4$	$1.18 \times 10^5$	$4.43 \times 10^5$	194.23
Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr	0.30	0.28	0.29	$6.4 \times 10^3$	$8.05 \times 10^4$	$3.70 \times 10^5$	212.82
Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu	0.29	0.27	0.28	$5.51 \times 10^3$	$9.48 \times 10^4$	$1.7 \times 10^6$	247.94

La figuras 59-61 muestran la densidad de partículas contra la inversa del tiempo para las temperaturas de 750, 850 y 950 °C para las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr y Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu, respectivamente. Las gráficas nos indican como disminuye el número de partículas por área conforme el tiempo de envejecido incrementa. Es decir, el número de partículas a 750°C es mayor que a 850 y 950°C. Por lo que, la relación entre la densidad de las partículas con respecto al tiempo siguen un comportamiento lineal de acuerdo a la siguiente ecuación predichas por la teoría LSW.[99]:

$$N(t) = K_N^{LSW} t^{-1} \tag{32}$$

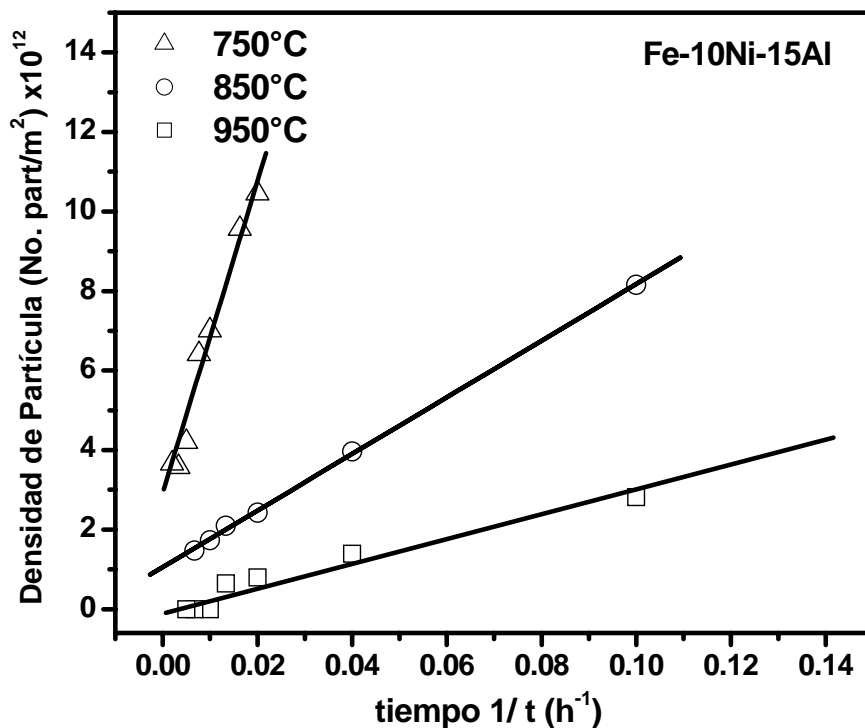


Figura 59. Densidad de partícula como función del inverso del tiempo, Fe-10%Ni-15%Al.

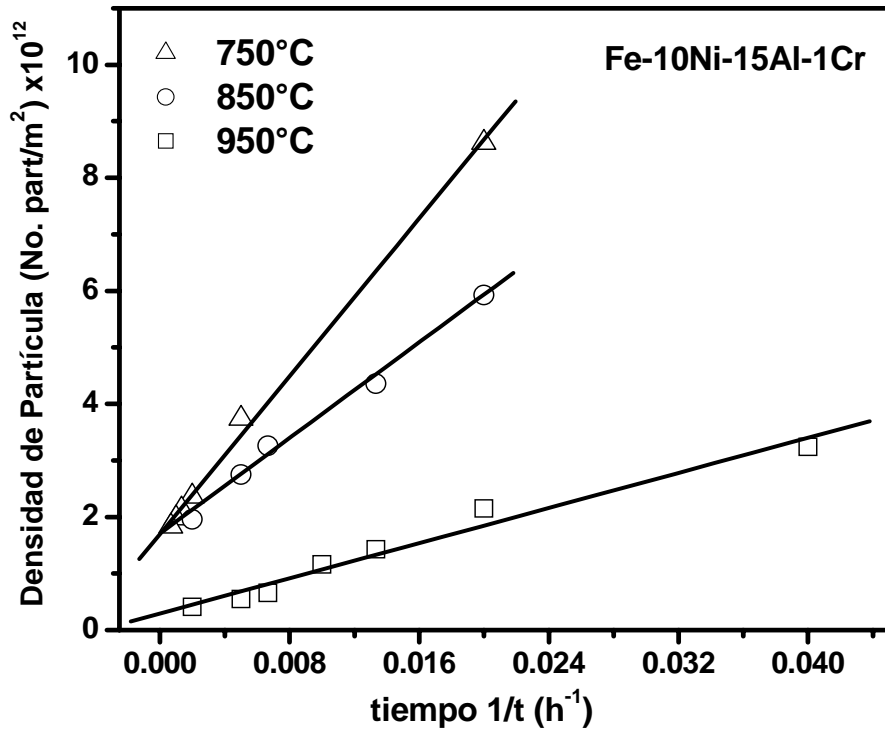


Figura 60. Densidad de partícula como función del inverso del tiempo, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr.

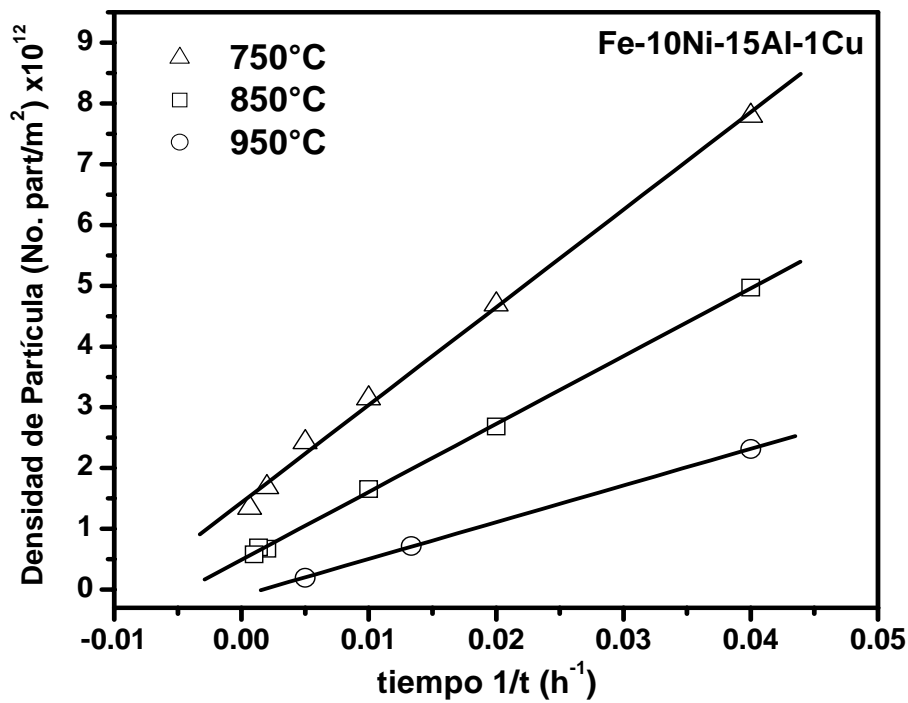


Figura 61. Densidad de partícula como función del inverso del tiempo, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu.

## VI. CONCLUSIONES

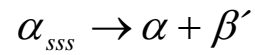
Al realizar un estudio sobre el proceso de engrosamiento de los precipitados  $\beta'$  (Fe,Ni)Al embebidos en una matriz de Fe durante tratamientos envejecimiento isotérmico a 750, 850 y 920 °C en la aleación ternaria Fe-10%Ni-15%Al con adiciones de 1%Cu o 1%Cr, se llegó a las siguientes conclusiones:

1. La constante de crecimiento  $K$  aumenta conforme se incrementa la temperatura de envejecido. En general, el efecto de la adición de Cu y Cr disminuye la cinética de crecimiento. Esto se refleja con el aumento en la energía de activación, las cuales fueron de 180, 209.8 y 247.8 kJ mol<sup>-1</sup> para Fe-10Ni-15Al, Fe-10Ni-15Al-Cr y Fe-10Ni-15Al-Cu, respectivamente.
2. El engrosamiento de los precipitados  $\beta'$  (Fe, Ni)Al en las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al, Fe-10%Ni-15%Al-1%Cr y Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu envejecidas a 750, 850 y 950°C está controlado por el mecanismo de difusión. Es decir, el radio promedio al cubo de los precipitados se incrementa linealmente con el tiempo de envejecido, mientras que la densidad de precipitados disminuye, como lo predicen las leyes temporales de la teoría LSW.
3. La distribución espacial entre partículas en las etapas iniciales de envejecido es aleatoria y está muy cercana a la predicha por la teoría LSW. Posteriormente, los precipitados se alinean preferencialmente en las direcciones cristalográficas  $\langle 001 \rangle$  de la matriz. En las últimas etapas de envejecido, la distribución de tamaños de precipitados es de menor densidad de probabilidad y más ancha que la predicha por la teoría LSW.
4. Las adiciones de Cu y Cr promueven una mayor dureza para todos los tiempos y temperaturas de envejecido, siendo mayor con la adición de Cu. Los picos máximos de dureza obtenidos están relacionados con la formación de grupos de precipitados.
5. No se observó la formación de grupos de precipitados en las aleaciones Fe-10Ni-15-1Cr y Fe-10Ni-15-1Cu envejecidas a 750 y 850°C. En estos casos solamente se observaron eventos de coalescencia y pérdida de coherencia, después de 1000 y 1500h de envejecido, respectivamente.
6. En general, el cambio morfológico de los precipitados  $\beta'$  durante el proceso de engrosamiento para los tres sistemas de aleación fue: esféricas → Cuboidales → paralelepípedos → placas.
7. Las partículas precipitadas  $\beta'$  son coherentes con la matriz y la estructura cristalina para ambas fases es cúbica simple con la siguiente relación de orientación:

$$(200)_{\beta'} // (200)_{\alpha\text{-Fe}}$$

$$[001]_{\beta'} // [001]_{\alpha\text{-Fe}}$$

8. La reacción de descomposición observada durante la transformación para los tres sistemas de aleación fue la siguiente:



es decir, la adiciones de Cu y Cr no forman fases intermetálicas y permanecen en solución sólida ya sea en la matriz y/o en los precipitados.

**BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] **M. DOI**, “Elasticity Effect On the Microstructure of Alloys Containing Coherent Precipitates” *Progress in Materials Science* 40 (1996) 79-180.
- [2] **K. G. WANG, Z. GUO, W. SHA, M. E. GLICKSMAN y K. RAJAN**, “Property Predictions Using Microstructural Modeling”, *Acta Materialia*, 53 (2005) 3395-3402.
- [3] **R. A. MacKY y M. V. NATHAL**, “ $\gamma'$  Coarsening in High Volume Fraction Nickel-Base Alloys”, *Acta Mater*, 38 (6) (1990) 993-1005.
- [4] **S. ZHAO, X. XIE, G. D. SMITH y S. J. PATEL**, “Gamma Prime Coarsening and Age Hardening Behaviors in a New Nickel Base Superalloy”, *Materials Letters*, 58 (2004) 1784-1787.
- [5] **A. GES, O. FORNARO y H. PALACIO**, “Long Term Coarsening of  $\gamma'$  Precipitates in a Ni-Base Superalloy”, *Journal of Materials Science*, 32 (1997) 3687-3691.
- [6] **H. J. RYO y S. HONG**, “Effect of Elastic Interaction Energy On Coarsening of  $\gamma'$  Precipitates in a Mechanically Alloyed ODS Ni-Base Superalloy” *Journal of Materials Science*, 34 (1999) 329-236.
- [7] **J. Z. ZHU, T. WANG, A. J. ARDELL, S. H. ZHOU, Z. K. LIU, L. Q. CHEN**, “Three-Dimensional Phase-Field Simulations of Coarsening Kinetics of  $\gamma'$  Particles in Binary Ni-Al alloys” *Acta Materialia*, 52 (2004) 2837-2845.
- [8] **X. LI, K. THORNTON, Q. NIE, P. W. VOORHEES Y J. S. LOWENGRUB** “Two and Three-Dimensional Equilibrium Morphology of a Misfitting Particle and the Gibbs-Thomson Effect”, *Acta Materialia*, 52 (2004) 5829-5843.
- [9] **T. MIYAZAKI Y T. KOYAMA**, “An Estimation of the Free energy of the Microstructure in Aged Alloys”, *Materials Science and Engineering*, A136 (1991) 151-159.
- [10] **H. ARAI**, “Minimization of Ostwald Ripening of Dispersed Particles”, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 28 (9) (1987) 723-733.
- [11] **M. DOI, T MIYAZAKI y T. WAKATSUKI**, “The Effects of Elastic Interaction Energy On the  $\gamma'$  Precipitate Morphology of Continuously Cooled Nickel-Base Alloys”, *Materials Science and Engineering*, 74 (1985) 139-145.
- [12] **M. DOI**, “Coarsening Behaviour of Coherent Precipitates in Elastically Constrained System” *Mater. Trans.* 33 (7) (1992) 637-649.

- [13] **M- SENGA, H. KUMAGAI, T. MORITANI Y M. DOI**, "Transmission Electron Microscopy (TEM) Observation of Phase-separation of Gamma-prime Precipitates in Ni-Al-Fe and Ni-Si-Fe Ternary alloys", *Advanced Materials Research*, 26-28 (2007) 1311-1314.
- [14] **S. V. PRIKHODKO y A. J. ARDELL**, " Coarsening of  $\gamma'$  Alloys Aged Under Uniaxial Compression: I Early-Stage Kinetics", *Acta Materialia*, 51 (2003) 5001-5012.
- [15] **A. C. LUND y P. W. VOORHEES**, "A Quantitative Assessment of the Three-Dimensional Microstructure of a  $\gamma$ - $\gamma'$  Alloy", *Philosophical Magazine*, 83 (14) (2003) 1719-1733.
- [16] **R. BANERJEE, S. AMANCHERLA, S. BANERJEE y H. L. FRASER**, "Modeling of Site Occupancies in B2 FeAl and NiAl Alloys with Ternary Additions", *Acta Materialia*, 50 (2002) 633-641.
- [17] **Y. Y. MA y A. J. ARDELL**, " Coarsening of  $\gamma$  (Ni-Al solid solution) Precipitates in a  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>Al) Matrix; a Striking Contrast in Behavior From Normal  $\gamma/\gamma'$  Alloys", *Scripta Materialia* 52 (2005) 1335-1340.
- [18] **X. LI, N. SAUNDERS y A. P. MIODOWNIK**, "The Coarsening Kinetics of  $\gamma'$  Particles in Nickel-Based Alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A* 33A 2002 3367-3373.
- [19] **V. AVAITHYANATHAN y L.Q. CHEN**, "Coarsening of Ordered Intermetallic Precipitates with Coherency Stress", *Acta Mater.* 50 (2002) 4061-4073.
- [20] **V.A. SNYDER, J. ALKEMPER y P. W. VOORHEES**, "Transient Ostwald Ripening and Disagreement Between Steady-State Coarsening Theory and Experiment", *Acta Mater.* 49 (2001) 699-709.
- [21] **V. I. PSARE and L. A. PARKHOMENKO**, "Analysis of the Coarsening of Solid Dispersed System", *Physics of the Solid state*, 48(2) (2006) 259-263.
- [22] **J. ZHU, L. Q. CHEN, J. SHEN, y V. TIKARE**, "Coarsening Kinetic from a variable-mobility Cahn-Hilliard Equation: Application of a Semi-Implicit Fourier Spectral Method.
- [23] **C. STALLYBRASS, A. SCHNEIDER y G. SAUTHOFF**, "The Strengthening Effect of (Ni, Fe)Al Precipitates On the Mechanical Properties At High Temperature of Ferric Fe-Al-Ni-Cr Alloys. *Intermetallics*, 13 (2005) 1263-1268.
- [24] **R. S. MOSHTAGHIN Y S. ASGARI**, " Growth Kinetics of  $\gamma'$  Precipitates in Superalloy IN-738LC During Long Term Aging", *Materials and Design*, 24 (2003) 325-330.
- [25] **R. S. MOSHTAGHIN Y S. ASGARI**, "The Effect of Thermal Exposure on the  $\gamma'$  Characteristics in a Ni-Base superalloy", *Journal of Alloys and Compounds*, 368 (2004) 144-151.

- [26] **M. RUDY y G. SAUTHOFF**, "Dislocation Creep in the Ordered Intermetallic (Fe,Ni)Al phase", *Mat. Sci. and Eng.* 81 (1986) 525-530.
- [27] **N. DIEGO, F. PLAZAOLA, J. A. JIMÉNEZ, J. SERNA, J. DEL RIO**, "A Positron Study of the Defect Structures in the D0<sub>3</sub> and B2 phases in the Fe-Al System", *Acta Materialia*, 53 (2005) 162-172.
- [28] **H. CALDERON y E. FINE**, "Coarsening Kinetics of Coherent NiAl-Type Precipitates in Fe-Ni-Al and Fe-Ni-Al-Mo Alloys", *Materials Science and Engineering*, 63 (1984) 197-208.
- [29] **C. JIAN y B. GLEESON**, "Effect of Cr the Elastic Properties of B2 NiAl: A First-Principles Study", *Scripta Materialia*, 55 (2006) 759-762.
- [30] **L. YANG, X. L. WANG, C. T. LIU, J. A. FERNANDEZ-BACA, C. L. FU, J. W. RICHARDSON y D. SHI**, "Neutron Diffraction study of the Structure and Low Temperature Phase Transformation in Ternary NiAl+M (M=Ni,Fe, Co) Alloys. *Scripta Materialia*, 56 (2007) 911-914.
- [31] **G. H. BOZZOLO, R. D. NOEBE y C. AMADOR**, "Site Occupancy of Ternary Additions to B2 Alloys", *Intermetallics*, 10 (2002) 149-159.
- [32] **H. BEI y E.P. GEORGE**, "Microstructure and Mechanical Properties of a Directionally Solidified NiAl-Mo Eutectic Alloy", *Acta Mater.* 53 (2005) 69-77.
- [33] **M. RENNHOFFER, B. SEPIOL, W. LOSËR, G. VOGL**, "Diffusion Mechanism of Iron in Ternary (Ni, Fe)Al Alloys with B2-Structure", *Intermetallics* (2003) 573-580.
- [34] **R. BANERJEE, S. AMANCHERLA, S. BANERJEE, H. L. FRASER**, "Modeling of Site Occupancies in B2 FeAl and NiAl Alloys with Ternary Additions", *Acta Materialia* 50 (2002) 633-641.
- [35] **Z. GUO, W.SHA, D. VAUMOUSSE**, "Microstructural Evolution in a PH13-8 Stainless Steel After Ageing", *Acta Materialia* 51 (2003) 101-116.
- [36] **C. STALLYBRASS y G. SAUTHOFF**, "Ferritic Fe-Al-Ni-Cr Alloys with Coherent Precipitates for High Temperature Applications", *Materials Science and Engineering A* 387-389 (2004) 985-990.
- [37] **K. THORNTON, N. AKAIWA, P. W. BOORHEES**, "Large-Scale Simulations of Ostwald Ripening in Elastically Stress Solid. I. Development of microstructure". *Acta Materialia*, 52 (2004) 1353-1364.



- [38] **K. THORNTON, N. AKAIWA, P. W. BOORHEES**, "Large-Scale Simulations of Ostwald Ripening in Elastically Stressed Solid. II. Coarsening Kinetics and Particle Size Distribution. *Acta Materialia*, 52 (2004) 1365-1378.
- [39] **A. ARDELL**, " Microstructural Stability at Elevated Temperatures", *Journal of the European Ceramic Society*", 19 (1999) 2217-2231.
- [40] **P.W. VOORHEES**, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 22 (1992) 197-215.
- [41] **A. BALDAN**, " Progress in Ostwald Ripening Theories and their Applications to Nickel-Base Superalloys", *Journal of Materials Science.* 37 (2002) 2171-2202.
- [42] **C. H. SU y P.W. VOORHEES**, " The Dynamics of Precipitate Evolution in Elastically Stressed Solids Part I. Inverse Coarsening", Evanston, IL 60208 (1995).
- [43] **L. RATE y C. BECKERMAN**, " Concurrent Growth and Coarsening of Spheres", *Acta. Materialia*, 49 (2001) 4041-4054.
- [44] **M. RENNHOFFER, B. SEPIOL, W. LÖSER y G. VOGL**, " Diffusion Mechanism of Iron in Ternary (Ni, Fe)Al Alloys with B2-Structure", *Intermetallics*, 11 (2003) 573-580.
- [45] **C.J. KUEHMANN y P.W. VOORHEES**, *Metall. and Mat. Trans.* 27A (1996) 937-943.
- [46] **I. M. LIFSHITZ Y V. V. SLYOZOV**, " The Kinetics of Precipitation From Supersaturated Solid Solution" *J. Phys. Chem. Solids*, 19 (1961) 35-50.
- [47] **C. WAGNER**, "Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen" *Z. Electrochem.* 65 (1961) 581- 591.
- [48] **A. C. LUND, P. W. VOORHEES**, "The Effects of Elastic Stress On Coarsening in the Ni-Al System", *Acta Materialia* 50 (2002) 2085-2098.
- [49] **A. C. LUND, P. W. VOORHEES**, " The Effects of Elastic Stress On Microstructural Development: The Three-Dimensional Microstructure of a  $\gamma$ - $\gamma'$  Alloy", *Acta Materialia* 50 (2002) 2585-2598.
- [50] **M. SCHWIND y J. AGREN**, " A Random Walk Approach to Ostwald Ripening", *Acta Materialia*, 49 (2001) 3821-3828.
- [51] **L. C. BROWN**, " A New Examination of Volume Fraction Effects During Particle Coarsening", *Acta Metall. Mater.* 40 (6) (1992) 1293-1303.
- [52] **S. G. KIM**, "Large-Scale Three Dimensional Simulation of Ostwald Ripening", *Acta materialia*, 55 (2007) 6513-6525.

- [53] **W. SUN**, "Particle Coarsening: I Kinetics For Reversible Dissolution/Deposition Controlled Process", *Acta Materialia*, 53 (2005) 3329-3334.
- [54] **H. A. CALDERON, G. KOSTORZ, Y. Y. QU, H. J. DORANTES, J. J. CRUZ Y J. CABAÑAS MORENO**, "Coarsening kinetics of coherent precipitates in Ni-Al-Mo and Fe-Ni-Al alloys", *Materials Science and Engineering*, A238 (1997) 13-22.
- [55] **J. W. MARTIN**, "Precipitation Hardening", Butterworth-Heinemann, 1998, EE.UU.
- [56] **W. F. HOSFORD**, "Physical Metallurgy", Ed Taylor & Francis Group, USA, 2005.
- [57] **J. M. MARTIN y R. D. DOHERTY**, "Stability of Microstructure in Metallic System", Ed. R. W. Cahn, A Forty and I. M. Ward, Cambridge University Press. , (1997).
- [58] **A. UMANTESEV**, "Thermal Effect of Phase Transformations: A review", *Physica D* 235, (2007)1-14.
- [59] **C. A. JOHNSON**, "Generalization of the Gibbs-Thomson Equation", *Surface Science*, 3 (1965) 429-444.
- [60] **A. BALDAN**, "Progress in Ostwald Ripening Theories and their Applications to the  $\gamma'$ -Precipitates in Nickel-Base Superalloys", *Journal of Materials Science* 37 (2002) 2379-2405.
- [61] **R. D. VENGRENOVITCH**, "On the Ostwald Ripening Theory", *Acta metal*, 30 (1982) 1079-1086.
- [62] **D. Z. CHE y J. J. HOYT**, "Spatial Correlation During Ostwald Ripening A Simplified Approach", *Acta. Matall, Mater*, 43, (7) (1995) 2551-2561.
- [63] **Z. FANG y B. R. PATTERSON**, "Experimental Investigation of Particle Size Distribution Influence On Diffusion Controlled Coarsening", *Acta. Metall. Mater.* 41 (7) (1993) 2017-2024.
- [64] **D. A. PORTER**, "Phase Transformations in Metal and Alloys", Chapman and Hall, 2<sup>a</sup> edición. 1991, vol. 5.
- [65] **A. D. BRAILSFORD y P. WYNBLATT**, "The Dependence of Ostwald Ripening Kinetics On Particle Volume Fraction" *Acta Mater.* 27 (1979) 489-497.
- [66] **A. J. ARDELL**, "The Effect of Volume Fraction On Particle Coarsening: Theoretical Considerations", *Acta Metallurgica*, vol. 20 (1972) 61-71.

- [67] **P. W. VOORHEES y M. E. GLICKSMAN**, "Solution to the Multi-Particle Diffusion Problem with Application to Ostwald Ripening-II Computer Simulation", *Acta Metall.* 32(11) (1984) 2013-2030.
- [68] **D. M. KIM Y A. J. ARDELL**, "The Volume-Fraction Dependence of  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  Coarsening Kinetics-New Evidence of Anomalous Behavior", *Scripta Mater.* 43 (2000) 381-384.
- [69] **D. M. KIM Y A. J. ARDELL**, "Coarsening of  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  in Binary Ni-Ge Alloys: Microstructures and Volume Fraction Dependence of Kinetics", *Acta Materialia*, 51 (2003) 4073-4082.
- [70] **Y. EMOTO, M. TOKUYAMA y K. KAWASAKI**, "Finite Volume Fraction Effects On Ostwald Ripening", *Acta Metall.* 34 (11) (1986) 2119-2128.
- [71] **A. J. ARDELL y V. AZOLINS**, "Trans-Interfase Difusión-Controlled Coarsening", *Nature Materials*, 4 (2005) 309-316.
- [72] **Y. MA y A. J. ARDELL**, "Coarsening of  $\gamma$  (Ni-Al Solid Solution) Precipitates in a  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) Matrix, *Acta Materialia*, 55 (2007) 4419, 4427.
- [73] **P. W. VOORHEES y M. E. GLICKSMAN**, "Solution to the Multi-Particle Diffusion Problem with Application to Ostwald Ripening-I Theory", *Acta Metall.* 32 (1984) 2001-2012.
- [74] **J. A. MARQUSS y J. ROSS**, "Theory of Ostwald Ripening: Competitive Growth and Its Dependence On Volume Fraction" *J. Chem. Phys.*, 80 (1984) 536-546.
- [75] **M. TOKUYAMA y M. KAWASAKI**, "Statical-Mechanical Theory of Coarsening of Spherical Ripening", *Physica*, 123A (1984) 386-411.
- [76] **C. K. L. DAVIES, P. NASH y N. STEVENS**, "The Effect of Volume Fraction of Precipitate On Ostwald Ripening", *Acta Metall.*, 28 (1980) 179-189.
- [77] **A. J. ARDELL, R. B. NICHOLSON y D. J. ESHELBY**, "On the Modulated Structure of Aged Ni-Al Alloys", *Acta Metall.* 14 (1965) 1295-1309.
- [78] **Y. ENOMOTO y K. KAWASAKI**, "Computer simulation of Ostwald Ripening with Elastic Field Interactions", *Acta. Metall.* 37 (1988) 1399-1406.
- [79] **T. A. ABINANDANAN, W. C. JOHNSON y P. W. VOORHEES** "The Coarsening Kinetics of Two Misfitting Particles in an Anisotropic Crystal", 38 (1990) 1349-1367.
- [80] **A. MAHESHWARI y A. J. ARDELL**, "Anomalous Coarsening Behavior of Small Volume Fractions of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Precipitates in Binary Ni-Al Alloys", *Acta Metall. Mater.* 40 (10) (1992) 2661-2667.

- [81] **A. G. KHACHATURYAN, S. V. SEMENOVSKAYA y J. W. MORRIS Jr.** "Theoretical Analysis of Strain-Induced Shape change in Cubic Precipitates During Coarsening", *Acta Metall* 36 (1988) 1563-1572.
- [82] **P. W. VOORHEES, G. B. MCFADDEN Y W. C. JOHNSON**, "On the Morphological Development of Second Phase Particles in Elastically Stressed Solids", *Acta metall. Mater.* 40 (1992) 2979-2992.
- [83] **P. H. LEO Y HERNG-JENG JOU**, " Shape Evolution of an Initially Circular Precipitate Growing by Diffusion in an Applied Stress Field", *Acta. Metall. Mater.* 41 (8) (1993) 2271-2281.
- [84] **W. C. JOHNSON Y P. W. VOORHEES**, " Elastic Interaction and Stability of Misfitting Cuboidal Inhomogeneities, *J. Appl. Phys.* 61 (4) (1987) 1610-1619
- [85] **W. C. JOHNSON** "Elastic Interaction of Two Precipitates Subjected to an Applied Stress Field", *Metallurgical Transactions A* ,14A (1983 ) 2219-2227.
- [86] **W. C. JOHNSON**, "Precipitate Shape Evolution Under Applied Stress-Thermodynamics and Kinetics", *Metallurgical Transactions*, 18A (1987) 233-247.
- [87] **W. C. JOHNSON, P. W. VOORHEES y D. E. ZUPON**, "The Effect of Elastic Stress On the Kinetics of Ostwald Ripening: The Two-Particle Problem", *Metallurgical Transactions*, 20A (1989) 1175-1189.
- [88] **Y. WANG, L. Q. CHEN y A. G. KHACHATURYAN**, "Particle Translational Motion and Reverse Coarsening Phenomena in Multiparticle Systems Induced by a Long-Range Elastic Interaction", *Physical Review B*, 46(17) (1992) 194-197.
- [89] **W. C. JOHNSON**, "On the Elastic Stabilization of Precipitates Against Coarsening Under Applied Load", *Acta Metall.* 32(3) (1984) 465-475.
- [90] **M. E. THOMPSON y P. W. VOORHEES**, "Equilibrium Particle Morphologies in Elastically Stressed Solids", Evanston, IL 60208 (1996).
- [91] **M. E. THOMPSON y P. W. VOORHEES**, "Equilibrium Particle Morphologies in Elastically Stressed Coherent Solids", *acta Mater*, 47(3) (1999) 983-996.
- [92] **A. J. BRADLEY**, "Microscopical Studies On the Iron-Nickel-Aluminium System, Part I  $\alpha$  - $\beta$  Alloys and Isothermal Sections of the Phase Equilibrium Diagram", Manuscript Received, (1949) 19-23.
- [93] **A. J. BRADLEY**, "Microscopical Studies On the Iron-Nickel-Aluminium System, Part II- The Breakdown of the Body-Center-Cubic Lattice", Manuscript Received 9<sup>th</sup>, (1949) 233-244.

- [94] **A. J. BRADLEY**, “Microscopical Studies On the Iron-Nickel-Aluminium System, Part III- Transformations of the  $\beta$  and  $\beta'$  Phases”, Manuscript Received 11<sup>th</sup>, (1950) 41-47.
- [95] **V. M. LÓPEZ H**, “Ph. D. Thesis”, Tohoku University Japan, 1992.
- [96] **G. K. DEY**, “Physical Metallurgy of Nickel Aluminides”, Saghana, 28 (2003), 247-262.
- [97] **V.M. LOPEZ-HIRATA, F. HERNANDEZ-SANTIAGO, H.J. DORANTES-ROSALES, M.L. SAUCEDO MUÑOZ Y J.M. HALLEN-LOPEZ**, “Phase Decomposition during Aging for Cu-Ni-Cr Alloys”, Materials Transactions, 42 (7), (2001) 1341-1422.
- [98] **Sitio Web**: [http://inaba.nims.go.jp/diff/DIF\\_Oikawa/DIF3/MF/Al.html](http://inaba.nims.go.jp/diff/DIF_Oikawa/DIF3/MF/Al.html).
- [99] **G. KOSTORZ**, “Phase Transformations in Materials” Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 2001. Pp 371.