



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

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

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA Y  
MATERIALES**

**ENGROSAMIENTO DE PRECIPITADOS  
COHERENTES EN ALEACIONES DEL  
SISTEMA Fe-Ni-Al**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN  
INGENIERÍA METALÚRGICA**

**P R E S E N T A :**

**SARAIID CERECEDO GALLEGOS**

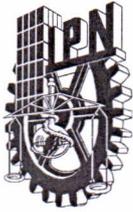
**DIRECTOR DE TESIS:**

**Dr. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES**



**CIUDAD DE MÉXICO**

**2016**



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

SIP 14

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de     México     siendo las   12:00   horas del día   29   del mes de   Junio   del   2016   se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de   ESIQUIE   para examinar la tesis titulada:

**“ Engrosamiento de precipitados coherentes en aleaciones del sistema  
Fe – Ni – Al “**

Presentada por el alumno:

**CERECEDO**  
Apellido paterno

**GALLEGOS**  
Apellido materno

**SARAID**  
Nombre(s)

Con registro: 

A	1	4	0	1	6	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA**

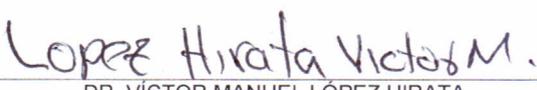
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

**LA COMISIÓN REVISORA**

Director de tesis

  
\_\_\_\_\_  
DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

  
\_\_\_\_\_  
DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ

  
\_\_\_\_\_  
DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA

  
\_\_\_\_\_  
DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

  
\_\_\_\_\_  
DR. FELIPE HERNÁNDEZ SANTIAGO

  
\_\_\_\_\_  
DR. FELIPE HERNÁNDEZ SANTIAGO



EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

  
\_\_\_\_\_  
DR. ELIAS RANGEL SALINAS

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



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

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, D.F. el día 29 del mes de Junio del año 2016, el (la) que suscribe Saraíd Cerecedo Gallegos alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro A140165 adscrito(a) a la Sección de estudios de Posgrado e Investigación - ESIQIE, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales y cede los derechos del trabajo titulado “Engrosamiento de Precipitados Coherentes en Aleaciones del Sistema Fe-Ni-Al”, 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 (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones saraid.cg@gmail.com; hdorantes@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Saraíd Cerecedo Gallegos  
Nombre y firma del alumno(a)

---

## AGRADECIMIENTOS

*Al Instituto Politécnico Nacional, a la ESIQIE, al Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales y al Programa de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica. Por la formación profesional que he recibido.*

*De manera muy especial mi más sincero y apreciable reconocimiento a la persona directamente responsable que esta tesis se llevara a cabo al Doctor Héctor Javier Dorantes Rosales que con su dirección, su valiosa guía, su infinita paciencia y por todo el apoyo que siempre me brindó durante todo este proyecto. Gracias por brindarme el tiempo, ya que sin su ayuda no hubiese sido posible llegar a la recta final.*

*Agradezco también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del Proyecto CB-2013 No. 222459, al Grupo de Análisis de Integridad de Ductos (GAID), a la Beca de Estudios Institucional de Fomento a Investigadores (BEIFI) y al Instituto Politécnico Nacional (IPN) por el apoyo económico recibido durante el desarrollo de este proyecto.*

*Con gratitud al comité revisor Dr. Alejandro cruz Ramírez, Dr. Víctor Manuel López Hirata, Dra. Elsa Miriam Arce Estrada, Dr. Felipe Hernández Santiago y Dra. Lucía Téllez jurado por sus comentarios y sugerencias para el mejoramiento de esta tesis.*

*Y a todas y cada una de las personas que contribuyeron a la realización de esta tesis. Expreso mi más profunda gratitud.*

---

---

## DEDICATORIAS

*A Dios, por permitirme vivir una etapa llena de retos y enseñanzas.*

*A Mi Familia, por todo su apoyo, amor y cariño.*

*A mi esposo Rogelio, por su paciencia y consejos.*

*A mi hijo Isaac, por darme cada mañana con una sonrisa, la motivación y el coraje para seguir adelante.*

*A mis amigos y compañeros del equipo de trabajo a: Gerardo, Ángel, Carlos, Olga, Norma, Ismael, Jesús, Antonio, Rodrigo, Alfredo, Liliana, Edgar, Carlo, Jorge y Luis por su ayuda y apoyo en todo momento.*

---

# Contenido

<b>Resumen</b>	i
<b>Abstract</b>	ii
<b>Lista de Figuras</b>	iii
<b>Lista de Tablas</b>	iv
<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo I. Antecedentes Teóricos.</b>	4
1.1 Transformación de Fase por Precipitación.	5
1.2 Teoría Clásica de Engrosamiento LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner).	7
1.3 Crecimiento Controlado por Difusión.	9
1.4 Crecimiento Controlado por la Intercara.	15
1.5 Efecto de la Fracción Volumétrica en el Engrosamiento.	18
1.6 Comparación de las Teorías VG, MLSW, LSEM y BW.	20
1.7 Efecto de las Interacciones Elásticas.	21
1.8 Morfología de los Precipitados Coherentes.	23
1.9 Aleaciones del Sistema Fe-Ni-Al.	24
<b>Capítulo II. Desarrollo Experimental.</b>	27
2.1 Material y equipo.	28
2.2 Composición Gravimétrica en las Aleaciones.	28
2.3 Fabricación de las Aleaciones.	28
2.4 Tratamientos Térmicos.	29
2.4.1 Tratamiento Térmico de Homogenizado.	29
2.4.2 Tratamientos Térmicos de Envejecido.	30
2.5 Preparación y Caracterización.	30
2.5.1 Caracterización Microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	31
2.5.2 Medición de Microdureza Vickers.	31
<b>Capítulo III. Resultados y Discusión</b>	32
3.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución.	35
3.2 Cinética de Engrosamiento de los Precipitados $\beta'$ .	45
3.3 Microdureza Vickers	56
<b>Capítulo IV. Conclusiones</b>	57
<b>Referencias Bibliográficas</b>	59

---

## *RESUMEN*

El estudio del engrosamiento de precipitados  $\beta'$  ((Fe,Ni)Al) en una matriz de Fe- $\alpha$  en las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al (%atómico) se llevó a cabo mediante tratamientos térmicos de envejecido isotérmico a 850°C por diferentes tiempos. La caracterización microestructural se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución, mientras en la caracterización mecánica se utilizó microdureza Vickers. Los resultados muestran que en las tres aleaciones se encuentran a 850°C dentro del campo bifásico  $\alpha+\beta'$ , siendo la descomposición observada,  $\alpha_{\text{SSS}} \rightarrow \alpha+\beta'$ . La estimación de la fracción volumétrica de precipitados a 850°C para las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al fue 0.05, 0.19 y 0.34, respectivamente. En el análisis de la evolución de los precipitados  $\beta'$  se demuestra que el engrosamiento de los precipitados en las tres aleaciones envejecidas a 850°C está controlado por el mecanismo de difusión, acorde a lo predicho con la teoría propuesta por Lifshitz, Slyozov y Wagner (LSW). El cambio de la morfología de los precipitados  $\beta'$  durante el proceso de engrosamiento para las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al y Fe-10%Ni-12%Al fue de esféricas  $\rightarrow$  cuboidales  $\rightarrow$  paralelepípedos. En el caso de la aleación Fe-15%Ni-15%Al, los precipitados están interconectados y crecen con el tiempo de envejecido reduciendo su interconexión. Dicha interconexión promueve que la distribución de precipitados no concuerde con lo propuesto por la teoría LSW. La distribución de tamaño de precipitados es acorde a las teorías modificadas de la LSW donde ocurre un ensanchamiento de la distribución a tiempos prolongados de envejecido para las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al y Fe-10%Ni-12%Al. La cinética de engrosamiento resultó ser más rápida a una fracción volumétrica más baja correspondiente a la aleación Fe-8%Ni-11%Al en comparación con la aleación de Fe-10%Ni-12%Al.

---

## *ABSTRACT*

The coarsening study of the  $\beta'$  ((Fe,Ni)Al) precipitates in a matrix of  $\alpha$  phase in the Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al and Fe-15%Ni-15%Al alloys (%atomic) was carried out by aging treatments at 850°C for different periods of time. Microstructural characterization was made with a high resolution scanning electron microscope, while the mechanical characterization was followed with Vickers microhardness measurements. Results showed that the three alloys lie in the two-phase field of  $\alpha+\beta'$ , at 850°C, and the decomposition process occurs as follows,  $\alpha_{\text{ss}} \rightarrow \alpha+\beta'$ . The estimated volumetric fractions at 850°C for the Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al and Fe-15%Ni-15%Al were 0.05, 0.19 y 0.34, respectively. The analysis of the evolution of the  $\beta'$  precipitates at 850°C showed that the coarsening process is controlled by diffusion mechanism, in agreement with the Lifshitz, Slyozov and Wagner (LSW) theory. The precipitates morphology evolution in the Fe-8%Ni-11%Al and Fe-10%Ni-12%Al alloys was spheres  $\rightarrow$  cuboids  $\rightarrow$  elongated. Interconnected precipitates were observed in the Fe-15%Ni-15%Al alloy in the early stages. As aging progresses, the precipitates trend to coarse and the interconnection decrease. This interconnection promotes a broad of the particle size distribution (PSD) comparing with the PSD proposed by the LSW theory. While the PSD in the Fe-8%Ni-11%Al and Fe-10%Ni-12%Al alloys in the early stages matches in a good way with the PSD of the LSW theory. Also in the last stage of aging, the PSD becomes broader than the LSW theory. The coarsening kinetics was faster for the Fe-15%Ni-15%Al alloy with the highest volumetric fraction ( $f$ ) and interconnected precipitates. On the other hand, the Fe-8%Ni-11%Al alloy with the lowest  $f$  showed a coarsening kinetic faster than the Fe-10%Ni-12%Al alloy, which is an anomalous behavior in the literature.

---

## Lista de Figuras

Figura	Descripción	Página
I. ANTECEDENTES TEÓRICOS		
1	Diagrama de Fase esquemático de la reacción de precipitación.	6
2	Dos precipitados esféricos $\beta'$ de radios $r_1$ y $r_2$ en una matriz $\alpha$ con un flujo difusivo de 1 a 2.	7
3	(a) Arreglo de precipitados alrededor de un precipitado de radio $r$ y (b) Variación de la concentración desde el centro de los precipitados.	10
4	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
5	Distribución del tamaño de partícula y el radio de partícula normalizado controlado por el mecanismo de difusión durante el proceso de engrosamiento.	14
6	Efecto de la fracción volumétrica sobre la distribución de tamaño de las partículas	21
7	Diagrama Ternario Fe-Ni-Al Corte Isotérmico a 1150°C	25
8	Diagrama Ternario Fe-Ni-Al Corte Isotérmico a 850°C	26
II. DESARROLLO EXPERIMENTAL		
9	Esquema de los Tratamientos Térmicos.	29
10	MEB-AR	31
11	Microdurómetro marca FutureTech.	31
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		
12	Composición de las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al (%atómico) en el corte isotérmico a 850°C del diagrama de equilibrio Fe-Ni-Al.	34
13	Evolución por MEB-AR de los precipitados de la fase $\beta$ en una matriz $\alpha$ (Fe) de la aleación Fe-8Ni-11Al envejecida a 850°C durante (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100 y (f) 250h, a 10kX.	36

---

## Cont... Lista de Figuras

Figura	Descripción	Página
14	Evolución por MEB-AR de los precipitados de la fase $\beta$ en una matriz $\alpha$ (Fe) de la aleación Fe-8%Ni-11%Al envejecida a 850°C durante (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100 y (f) 250h, a 20kX.	37
15	Evolución por MEB-AR de los precipitados de la fase $\beta$ en una matriz $\alpha$ (Fe) de la aleación Fe-10%Ni-12%Al envejecida a 850°C durante (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 50 y (f) 100h, a 10kX.	39
16	Evolución por MEB-AR de los precipitados de la fase $\beta$ en una matriz $\alpha$ (Fe) de la aleación Fe-10%Ni-12%Al envejecida a 850°C durante (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 50 y (f) 100h, a 20kX.	40
17	Formas de equilibrio de un precipitado para (a) $L'=1$ , (b) $L'=3$ , (c) $L'=4$ [ref F X. Li], y evolución de la precipitación de la fase $\beta'$ durante su envejecido a 850°C: (d)-(f) Fe-8%Ni-11%Al y, (g)-(i) Fe-10%Ni-12%Al.	41
18	Evolución por MEB-AR de los precipitados de la fase $\beta$ en una matriz $\alpha$ (Fe) de la aleación Fe-15%Ni-15%Al envejecida a 850°C durante (a) 1, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100 y (f) 250h, a 5kX	42
19	Evolución por MEB-AR de los precipitados de la fase $\beta$ en una matriz $\alpha$ (Fe) de la aleación Fe-15%Ni-15%Al envejecida a 850°C durante (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 100 y (f) 250h, a 10kX.	43
20	Precipitados interconectados en la aleación Fe-15%Ni-15%Al: (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 50 y (f) 100h, a 10kX.	44
21	Variación del radio normalizado vs tiempo de envejecido para la aleación Fe-8%Ni-15%Al envejecida a 850°C por diferentes tiempos.	46
22	Variación del radio normalizado vs tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-12%Al envejecida a 850°C por diferentes tiempos.	46
23	Variación del radio normalizado vs tiempo de envejecido para la aleación Fe-15%Ni-15%Al envejecida a 850°C por diferentes tiempos	47
24	Variación del $r^3$ vs tiempo de envejecido para la aleación Fe-8%Ni-11%Al envejecida a 850°C por diferentes tiempos.	49

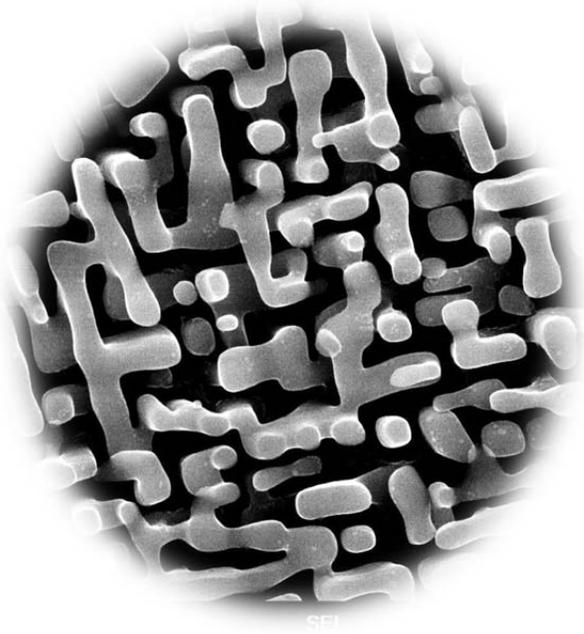
---

## Cont... Lista de Figuras

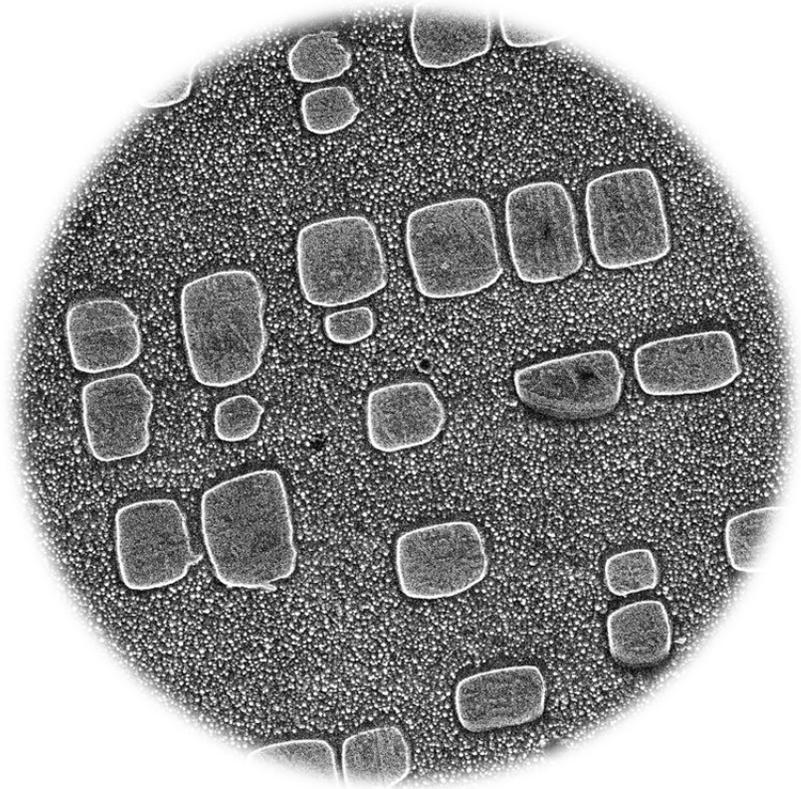
Figura	Descripción	Página
25	Variación del $r^3$ vs tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-12%Al envejecida a 850°C por diferentes tiempos.	49
26	Variación del $r^3$ vs tiempo de envejecido para la aleación Fe-15%Ni-15%Al envejecida a 850°C por diferentes tiempos.	50
27	Efecto de $f_v$ sobre la constante cinética de engrosamiento propuesta por las teorías Ar[31], As[44], BW[30], VG[32], TK[25], MR[24], ETK[34] y DNS [37].	51
28	Evolución de la densidad de probabilidad con respecto a $r/r^*$ de la aleación Fe-8%Ni-11%Al a 850°C durante (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100 y (f) 250h.	53
29	Evolución de la densidad de probabilidad con respecto a $r/r^*$ de la aleación Fe-10%Ni-12%Al a 850°C durante (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 50 y (f) 100h.	54
30	Evolución de la densidad de probabilidad con respecto a $r/r^*$ de la aleación Fe-15%Ni-15%Al a 850°C durante (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100 y (f) 250h.	55
31	Grafica de Dureza vs. Tiempo de envejecido a 850°C.	56

## Lista de Tablas

Tabla	Descripción	Página
1	Composición Gravimétrica en las Aleaciones	28
2	Secuencia de los tiempos y temperaturas de envejecido	30
3	Valores de m y K para las tres aleaciones a 850°C	50



# INTRODUCCION



## *INTRODUCCIÓN*

Las propiedades mecánicas de los materiales en gran parte son determinadas por su microestructura. El control de la morfología, tamaño y distribución espacial de los precipitados mediante tratamientos térmicos es un método importante para mejorar las propiedades mecánicas en aleaciones reforzadas por precipitación. Generalmente, los precipitados que provocan endurecimiento en las aleaciones están finamente dispersos en una matriz, los cuales pueden corresponder a una fase metaestable y ser coherentes o semi-coherentes con la matriz. Esta metaestabilidad es la fuerza motriz para que ocurra el engrosamiento de los precipitados, conocido como maduración de Ostwald. Por ejemplo, las propiedades mecánicas a altas temperaturas de las superaleaciones base Ni son fuertemente afectadas por la morfología, distribución y tamaño de los precipitados  $\gamma'$  en una matriz  $\gamma$ . Estos precipitados son coherentes con la matriz, y además son termodinámicamente estables a altas temperaturas [1-5].

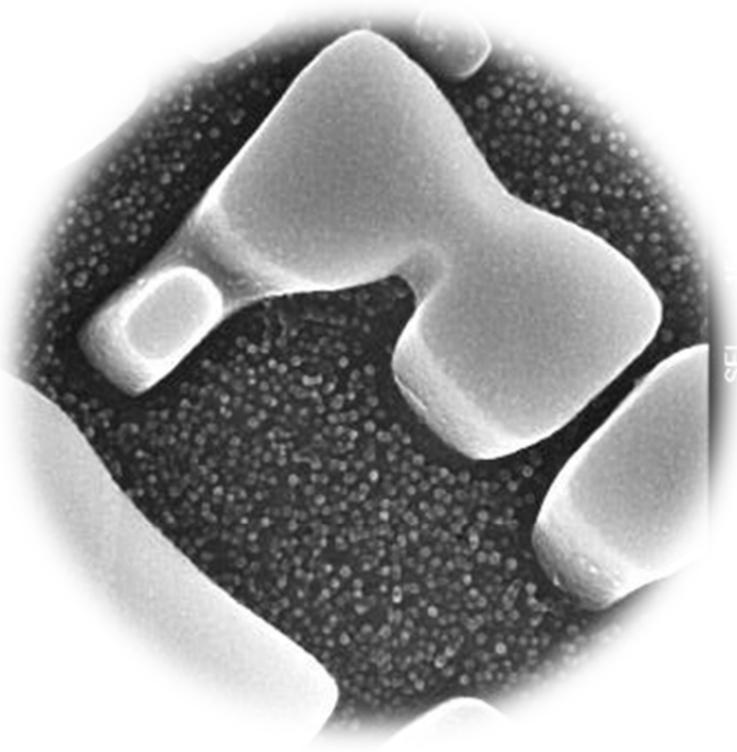
La resistencia mecánica a elevadas temperaturas de las aleaciones base Fe es debido a la presencia de precipitados coherentes de la fase  $\beta'$  del tipo (NiAl) finamente dispersos en la matriz. Este componente intermetálico ofrece también una excelente resistencia a la oxidación a temperaturas cercanas a los 1000°C. El acero inoxidable 17-7 PH y el Nitralloy-N son ejemplos de aceros comercialmente endurecidos por la precipitación de  $\beta'$ ; sin embargo, su temperatura de transformación de  $\alpha$  (bcc) a  $\gamma$  (fcc) es relativamente baja, lo que impide su uso a elevadas temperaturas [6]. Otros sistemas de interés como Fe-20Cr-2Ni-2Al (%at), Fe-30.1Cr-9.9Co (%at), Fe-20.2Cr-8.8Al-0.55Ti (%at) y los inoxidables como PH13-8 son algunas aleaciones que basan sus excelentes propiedades mecánicas a la fase ordenada  $\beta'$ . Estas aleaciones por su resistencia son utilizadas en diferentes aplicaciones, tales como, en componentes de reactores nucleares, partes de engranes del tren de aterrizaje de aviones, aplicaciones petroquímicas que requieran resistencia a la fractura por corrosión bajo esfuerzos [7]. Las aleaciones base Fe basan su resistencia mecánica en los precipitados coherentes tal como las superaleaciones base Ni, si el proceso de engrosamiento puede controlarse.

El engrosamiento de precipitados en una matriz fluida (libre de esfuerzos) fue descrito ampliamente por Lifshitz, Slyozov [2] e independientemente por Wagner [3], la cual es conocida como la teoría LSW. Subsecuentes modificaciones de la teoría LSW han sido desarrolladas para incluir el efecto de coalescencia de precipitados y correcciones por el efecto de la fracción volumétrica. Sin embargo, estas teorías no son capaces de modelar correctamente los sistemas sólidos donde regularmente se presentan esfuerzos internos los cuales provocan interacciones elásticas entre la matriz y los precipitados lo que genera una diferencia en los parámetros de red de la matriz y precipitado. Además, las interacciones elásticas tienen una gran influencia sobre la morfología de las partículas.

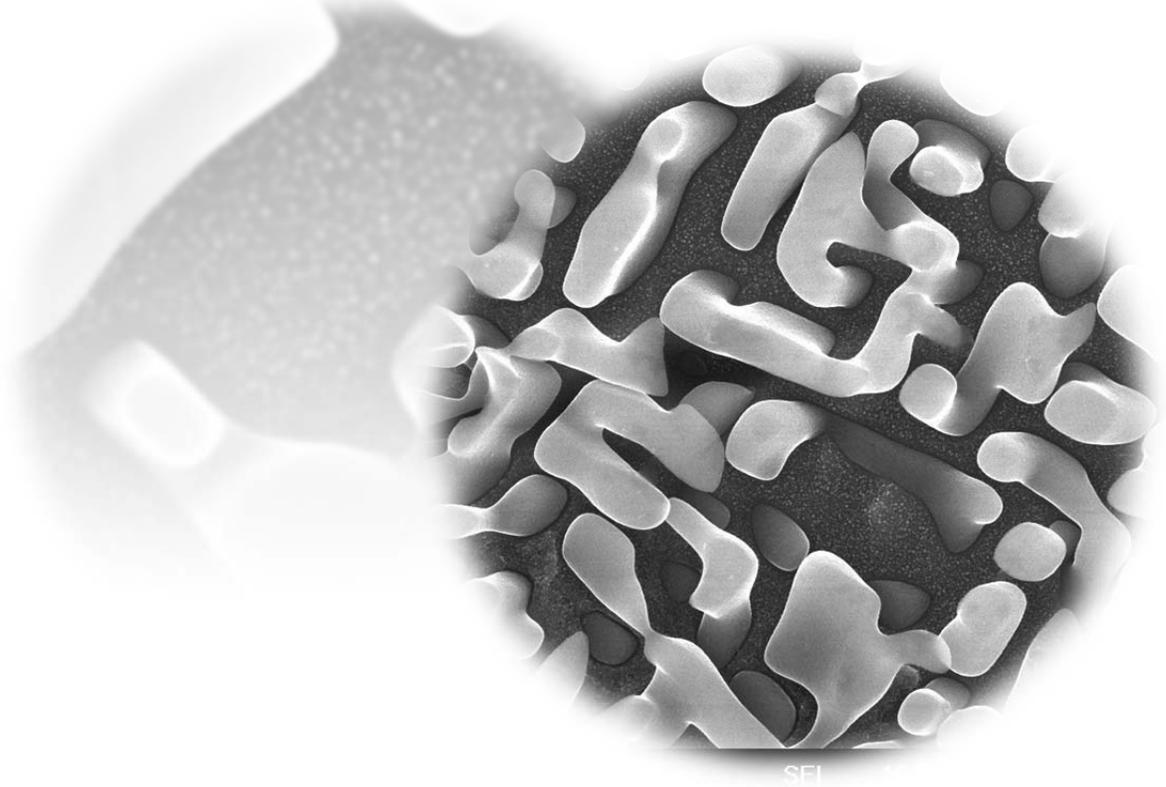
Recientemente, el engrosamiento de los precipitados coherentes se atribuye a la presencia de los campos elásticos, principalmente, el ensanchamiento de la distribución de tamaños de precipitado, el alineamiento y la subdivisión de precipitados [8]. Las teorías clásicas no toman en cuenta estos efectos, considerando solamente que la energía interfacial es la fuerza motriz para el engrosamiento.

De esta manera, el presente estudio pretende aportar conocimientos sobre la evolución cinética y morfológica de los precipitados coherentes  $\beta'$  (NiAl) inmersos en una matriz ferrítica durante el proceso de engrosamiento, considerando la fracción volumétrica de las partículas, las diferentes distribuciones de tamaño. Al no existir una teoría completa que sea capaz de describir el proceso de engrosamiento en sistemas sólidos, los resultados obtenidos 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 aleaciones base hierro.

**I.**



## **ANTECEDENTES TEÓRICOS**



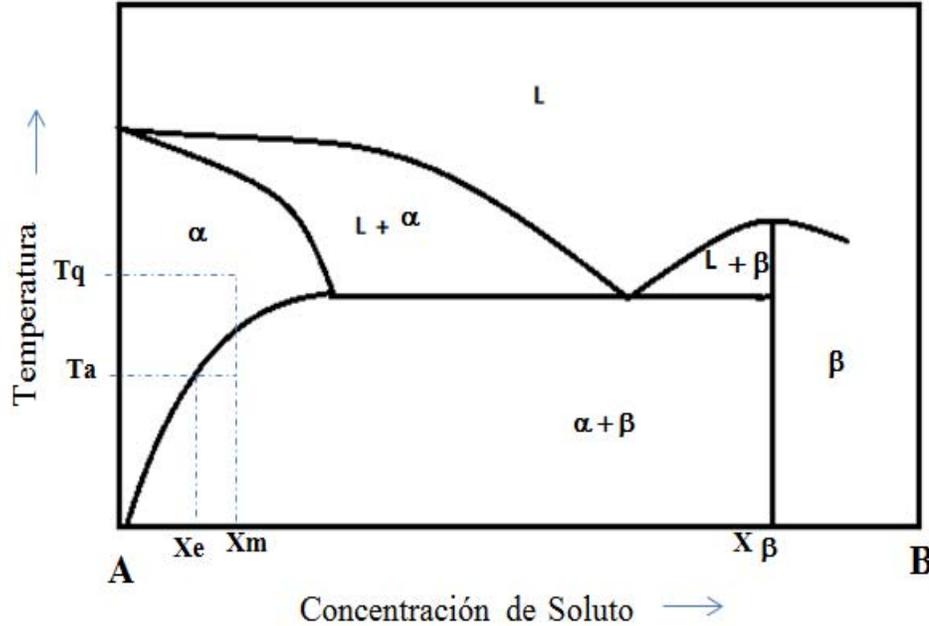
## I. ANTECEDENTES

### 1.1 Transformación de Fase por Precipitación.

Entre las principales maneras de mejorar las características mecánicas de un material se encuentra la transformación de fase, la cual se lleva a cabo por medio de un tratamiento térmico. Cuando una solución sólida sobresaturada es envejecida a una temperatura dentro de un campo bifásico, aparecen 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. [9-11].

La reacción de precipitación muestra una disminución en la solubilidad de sus componentes cuando desciende la temperatura. La figura 1, muestra la curva de solvus de la fase  $\alpha$  que disminuye con la temperatura. Considerando una aleación de composición  $X_m$ , dicha aleación es solubilizada a una temperatura  $T_q$  para obtener una fase homogénea. Si dicha aleación solubilizada se enfría desde  $T_q$  hasta  $T_a$ , es posible retener la fase de alta temperatura en un estado de sobresaturación. Manteniendo la aleación a  $T_a$ , la aleación se descompone en una mezcla de  $\alpha$  de composición,  $X_e$  y  $\beta$  de composición  $X_\beta$ . De este modo el núcleo de la fase  $\beta$  aparece y crece por absorción de soluto proveniente de la matriz, así que el contenido de soluto de la matriz es empobrecido de  $X_m$  a  $X_e$ . La transformación de fase es conocida como precipitación [12].

La transformación se escribe:



**Figura 1.** Diagrama de Fase esquemático de la reacción de precipitación [12].

Cuando una solución sólida se descompone en dos fases mediante un envejecido isotérmico, dos tipos de mecanismos de separación de fases son posibles. Uno llamado nucleación y crecimiento, el cual requiere la formación de un núcleo de tamaño crítico o composición para crecer una fase. Y otra, llamada mecanismo de descomposición espinodal, donde unas pequeñas fluctuaciones de composición difunden sobre un gran volumen en la solución sólida matriz y crece la fase hasta alcanzar la concentración de equilibrio. [13]. Durante el engrosamiento de precipitados en matrices fluidas, las partículas grandes crecen a expensas de partículas pequeñas, con lo cual se disminuye la energía interfacial total del sistema [14].

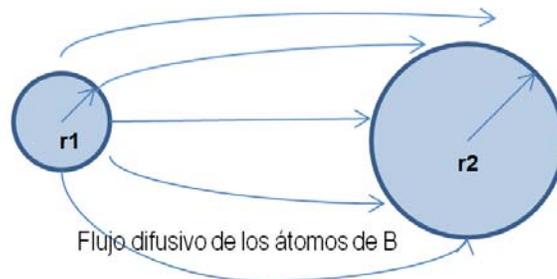
## 1.2 Teoría Clásica de Engrosamiento LSW (Lifshitz - Slyozov - Wagner).

La energía interfacial se reduce principalmente vía un proceso de transferencia de masa difusional a través de la matriz de regiones de alta a baja curvatura interfacial. Esto se puede describir cualitativamente mediante la dependencia de la curvatura  $k$  del potencial químico  $\mu$ , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\mu = \mu_0 + V_0 \sigma k \quad (2)$$

De la ecuación 2 se observa que las partículas grandes tienen una menor curvatura que las partículas pequeñas, por lo tanto, para que la energía del sistema disminuya, las partículas pequeñas deben desaparecer y las grandes crecer, provocando así un aumento en el tamaño de partícula promedio de los precipitados.

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.



**Figura 2.** Dos precipitados esféricos  $\beta'$  de radios  $r_1$  y  $r_2$  en una matriz  $\alpha$  con un flujo difusivo de 1 a 2.

La concentración superficial de las partículas en equilibrio, para el caso de las partículas grandes es menor que en las partículas pequeñas. Los átomos de soluto fluyen a través del gradiente de concentración desde la superficie de las partículas pequeñas ( $r_1$ ) a la matriz, y de la matriz a la superficie de las partículas grandes ( $r_2$ ).

Durante este proceso, el radio promedio de las partículas incrementa. El fenómeno puede suceder en cualquier etapa de la precipitación.

El crecimiento entre partículas ocurre cuando las partículas con varios tamaños están dispersas y distribuidas aleatoriamente en una matriz, dicho crecimiento se origina desde un gradiente de concentración alrededor de las partículas, provocado por la demanda termodinámica. La disminución de la energía cercana al equilibrio es acompañada por el engrosamiento de la partícula cuya solubilidad depende del radio y es descrita por la ecuación de Gibbs-Thomson, ecuación (3)[15].

$$C_r = C_e \left(1 + \frac{v}{r}\right) = C_e + \frac{2 \sigma V_m C_e}{RT} \frac{1}{r} \quad (3)$$

donde  $\sigma$  es la tensión superficial,  $V_m$  es el volumen molar,  $R$  es la constante de los gases ideales[8.314 J/molK],  $C_e$  es la concentración de soluto en la matriz en equilibrio con una partícula de radio infinito,  $v$  relaciona la longitud de la capilaridad y  $T$  la temperatura absoluta.

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, Conocida como LSW [15,16]. Esta teoría considera partículas esféricas de segunda fase con una fracción volumétrica  $f_v$  infinitesimal, las cuales engrosan en un sistema libre de esfuerzos. Por tal motivo, la teoría LSW solamente describe sistemas diluidos y fluidos, donde  $f_v$  es muy cercana a cero [17-19].

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, el primero indica que el crecimiento de las partículas puede ser controlado por la difusión y el segundo indica que el crecimiento de las partículas es controlado por una reacción interfacial [16].

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.

$$\langle \bar{r}_t \rangle^m - \langle \bar{r}_0 \rangle^m = K t \quad (4)$$

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  $\langle \bar{r}_0 \rangle$  es prácticamente igual a 0, así que la ecuación (4) se reduce a:

$$\bar{r}(t) = K t^{1/m} \quad (5)$$

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 la intercara, entonces  $m = 2$  y el tamaño promedio de las partículas se incrementa con  $t^{1/2}$  [20]. Es decir,

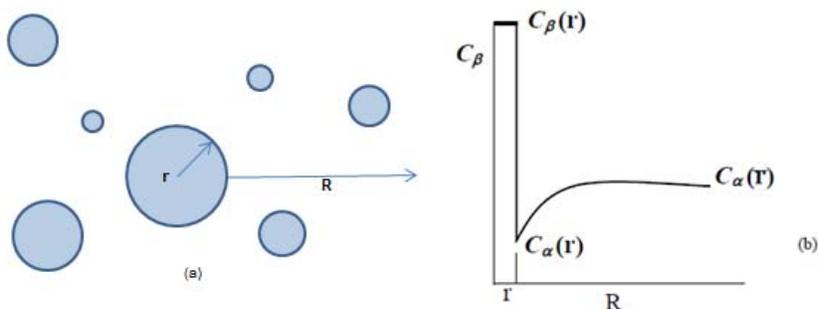
$$\bar{r}(t) = K t^{1/3} \text{ proceso controlado por la difusión}$$

$$\bar{r}(t) = K t^{1/2} \text{ proceso controlado por la intercara.}$$

### 1.3 Crecimiento Controlado por 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.

Considerar una partícula de radio  $r$  rodeada por un arreglo de precipitados esféricos de diferente radio  $r_i$  distribuidos de manera aleatoria y dispersa en la matriz como se muestra en la figura 3. La distribución radial de soluto alrededor de esta partícula es ( $C_\beta=1$ ) 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 3.** (a) Arreglo de precipitados alrededor de un precipitado de radio  $r$  y (b) Variación de la concentración desde el centro de los precipitados [21]

La teoría LSW, indica que el crecimiento de los precipitados está controlado por difusión, es decir, que el flujo de los átomos de una partícula está controlado 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, a una distancia  $R$  desde el precipitado es:

$$flujo = 4\pi R^2 D \frac{\partial C}{\partial R} [=] m^2 \frac{m^2}{s} \frac{mol}{m^4} [=] \frac{mol}{s} \quad (6)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión del soluto a través de la matriz y  $(\partial C/\partial R)$  es el gradiente de concentración radial de los átomos del precipitado en la superficie matriz-precipitado.  $C$  es la concentración en átomos por unidad de volumen. Esto es,

$$C = \frac{N}{V_m} = \frac{\text{fracción molar}}{\text{Volumen molar}} \quad (7)$$

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

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,

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

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

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

por la tanto,

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

y

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

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,  $C_\alpha \approx 0$ . Así que,  $(C_\beta - C_\alpha) \approx 1$ , y la ecuación anterior estaría dada por,

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

La ecuación (10) indica el flujo requerido para el crecimiento del precipitado, y comparando las ecuaciones (9) y (10) se obtiene,

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

ó

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

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

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

$C$  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  $r$ , sean constantes, de modo que el perfil de composición no cambien durante el tiempo que le toma a un átomo de soluto difundirse hasta el precipitado. Si se integra la ecuación 20a se obtiene la siguiente ecuación,

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

haciendo un cambio en la ecuación anterior se obtiene,

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

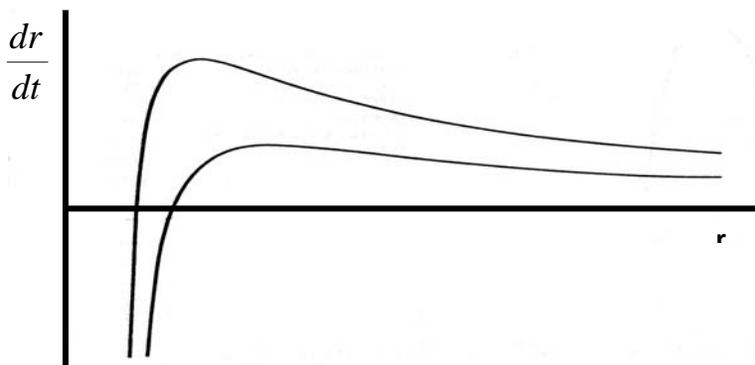
y sustituyendo la ecuación (3) para partículas esféricas en la ecuación(13a) se obtiene la ecuación de velocidad de crecimiento dada como,

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

esto se representa gráficamente en la figura 4 para dos valores de  $\bar{r}$ . A partir de esta relación se puede establecer lo siguiente,

- i) 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) 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.

Esto podría 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 4.** 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 [21].

Los precipitados más grandes que  $2\bar{r}$  podrían crecer, muy lentamente, pero estas partículas requieren mucho más soluto para crecer que las partículas con  $r \approx 2\bar{r}$ . Una solución apropiada de la variación de  $\bar{r}$  con el tiempo puede suponerse que será igual al valor máximo de  $dr/dt$  para  $r = 2\bar{r}$  esto es,

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

así

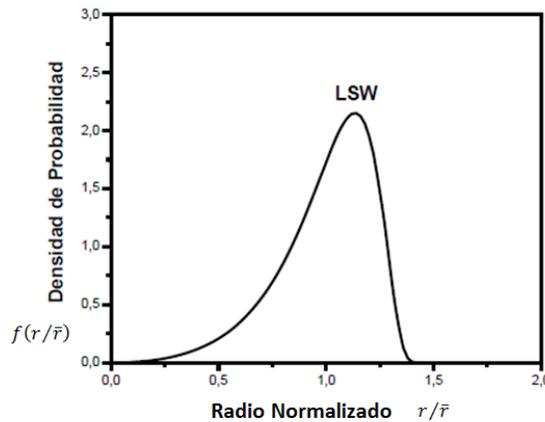
$$\bar{r}^2 d\bar{r} = D\sigma N_{\alpha} V_m \frac{dt}{2RT}$$

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

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

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 5). La distribución de tamaño es usualmente graficada contra el radio normalizado ( $r/\bar{r}$ ). La ecuación de la velocidad de engrosamiento LSW después que se haya alcanzado una distribución constante, es,

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



**Figura 5.** Distribución del tamaño de partícula y el radio de partícula normalizado controlado por el mecanismo de difusión durante el proceso de engrosamiento [21,22].

#### 1.4 Crecimiento Controlado por la Intercara.

Las condiciones bajo las cuales la etapa del proceso de engrosamiento es más lenta, es cuando la transferencia de átomos está controlado 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, un proceso conducido por la desviación local del equilibrio. Esta desviación del equilibrio se puede calcular a partir del contenido de soluto en equilibrio en el precipitado de radio  $r$ ,

$C_\alpha(r)$  determinado por la ecuación G-T. La energía libre molar parcial de equilibrio (potencial químico) de átomos de soluto para un precipitado de radio  $r$  es,

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

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 la ecuación G-T en la ecuación anterior y obtener lo siguiente,

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

Sobre la base de esta relación y de la sustitución previa que  $d\bar{r}/dt \approx dr/dt$  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 relación derivada por Wagner da una relación similar a la Lifshitz y Slyozov, sin embargo el valor de la constante es de 64/81.

De acuerdo a Voorhees [10] la teoría clásica LSW se pueden establecer lo siguiente:

- 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 [21].

La discrepancia mencionada anteriormente, puede deberse a que 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.

En trabajos realizados recientemente sobre engrosamiento consideran sistemas con fracciones volumétricas infinitamente pequeñas. Las teorías de Marqusee y Ross, Brailsford y Wynblatt [15, 23,24], y la simulación por computadora de Voorhees y Glicksman [15,23] no toman en cuenta los efectos de la correlación espacial entre partículas que podrían desarrollarse durante la maduración. Por otro lado, las teorías de Marder, Tokuyama-Kawasaki, y Enomoto, consideran la influencia de estas correlaciones espaciales [25,26].

Adicionalmente, las simulaciones de Beenakker y Abinandanan y Johnson también toman en cuenta los efectos de las correlaciones espaciales [27-29]. 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 si altera las amplitudes de la ley de crecimiento [10, 15]. Adicionalmente, todas estas teorías predicen que existe una función de distribuciones de tamaño de las partículas la cual es independientes del tiempo y que se vuelven más anchas y más simétricas que las que predice LSW conforme la fracción volumétrica aumenta [30-34].

### 1.5 Efecto de la Fracción Volumétrica en el Engrosamiento.

La fracción volumétrica ( $f_v$ ) 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.[35].

Ardell [31] propuso la modificación por primera vez de la teoría LSW con respecto a la fracción volumétrica de las partículas, conocida como teoría MLSW (Modified-LSW). Él presentó la relación entre  $\bar{r}$  y  $t$  de la siguiente forma:

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

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

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

Brailsford y Wynblantt (BW)[30], consideran la velocidad de crecimiento de las partículas, tomaron en cuenta una teoría de carácter químico. También propusieron que la velocidad de crecimiento de las partículas de cierto tamaño está 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. A este fenómeno lo denominaron, *encuentro* [36].

Los procesos de formación de crecimiento competitivo fueron estudiados por Marquesse y Ross(MR) [24] determinaron 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, pueden 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. Esta teoría predice un comportamiento de ensanchamiento y achatamiento en la distribución que lo predicho por LSW.

Voorhees y Glicksman (VG)[32] consideraron una simulación numérica por computadora, el crecimiento y desaparición de una fase dispersada aleatoriamente en la matriz y la descripción de difusión de las interacciones entre partículas durante el engrosamiento 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

Las modificaciones a la teoría LSW [23-25,30-32,37] han tratado de obtener una teoría con las siguientes características:

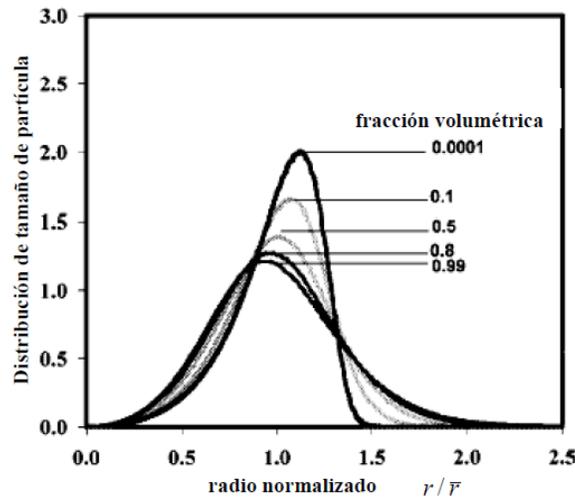
- i) Una ley cinética de engrosamiento que no dependa de la fracción volumétrica.
- ii) Una constante cinética de engrosamiento,  $K$ , que dependa de la fracción volumétrica  $f_v$  de precipitado.
- iii) Una distribución universal de tamaño de precipitados para tiempos largos. Sin embargo, la distribución es más amplia y simétrica que la predicha por la teoría LSW.

### **1.6 Comparación de las Teorías VG, MLSW, LSEM y BW.**

Las teorías MLSW, BW, LSEM [15] 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 6). Las tres teorías 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 6.** Efecto de la fracción volumétrica sobre la distribución de tamaño de las partículas [15].

### 1.7 Efecto de las Interacciones Elásticas.

Kelly y Nicholson [1] discutieron los efectos del desajuste reticular sobre las formas de las partículas. Mencionan que las formas principales de las partículas que se consideran son cuatro: esféricas, cúbicas, placas y agujas. Además señalan que, 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%. Mientras que los cubos están en un estado intermedio y pueden ser considerados básicamente iguales a las esferas modificadas levemente por la anisotropía elástica.

Durante el engrosamiento de las partículas coherentes con la matriz, se generan esfuerzos elásticos. Sí la restricción elástica es muy fuerte o no depende de la magnitud del desajuste reticular  $\delta$ , un valor grande de  $|\delta|$  implica una fuerte restricción elástica. El desajuste del parámetro reticular  $\delta$  sobre la forma de las partículas coherentes en una matriz esta expresado por:

$$\delta \equiv \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma}} \quad (22)$$

donde  $a_{\gamma'}$  y  $a_{\gamma}$  son los parámetros reticulares de la partícula y de la matriz respectivamente.

Resultados experimentales obtenidos sobre el engrosamiento de partículas cuando un sistema es fuertemente influenciado por las interacciones elásticas son los siguientes [15,16]:

- i) El exponente del radio medio  $m$ , no es igual a 3, es decir, la ley  $t^{1/3}$  no se cumple.
- ii) La desviación estándar  $\sigma$  de la distribución del tamaño de partículas  $f(r, t)$  gradualmente disminuye con el tiempo de envejecido.
- iii) La desaceleración del engrosamiento y la disminución de  $\sigma$  ocurre simultáneamente, lo cual sugiere que el tamaño de las partículas se disperse 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 [26] 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.

## **1.8 Morfología de los Precipitados Coherentes.**

Un precipitado coherente es aquel cuya estructura cristalina y arreglo atómico tienen una relación continua con la matriz que lo formó. En el caso de la nucleación homogénea, las partículas precipitadas son comúnmente coherentes con la matriz. Los cambios morfológicos son controlados por los siguientes factores: a) la energía interfacial, b) la fracción volumétrica de las partículas, c) anisotropía de la energía, d) el desajuste reticular entre la matriz y el precipitado, e) a deformación plástica, f) esfuerzos aplicados y g) la orientación cristalográfica.[15]

Las aleaciones base Ni y base Fe son sistemas que presentan una morfología de precipitados coherentes. Mostrando diferentes tipos de forma de partícula: esferas, cubos, placas, barras, etc. Cuando la distribución (uniforme, aleatoria o direccional, etc.) de los precipitados es considerada, el alineamiento y la localización de las partículas es totalmente específica. [38]. La relación entre la forma y la distribución es: partículas aleatoriamente distribuidas en la matriz, y partículas cúbicas o placas que exhiben alineamiento direccional, por los efectos elásticos. En general, las teorías predicen que las partículas esféricas tienen una energía de deformación mayor, y las partículas en forma de placas tienen una menor. Esto en el caso donde la fase precipitada es suave elásticamente que la matriz, a pesar de la relación de orientación y anisotropía elástica. Para el caso donde las partículas son duras en una matriz suave, la forma esférica representa la mínima energía de deformación. Estas deformaciones elásticas influyen en la forma de las partículas.

Cuando una partícula es coherente con la matriz, el desajuste reticular entre la matriz y partícula causa deformación elástica y a su vez forman un campo de deformación elástico alrededor de la partícula, que inducen a las interacciones elásticas que influyen en el comportamiento de las partículas precipitadas, de acuerdo a la ecuación (22) mencionada anteriormente.

Cuando el desajuste reticular  $\delta$  es casi igual a cero, las partículas son esféricas. Si  $\delta > 0.03$ , la forma de las partículas son placas o barras. Algunos sistemas de aleación tienen un desajuste reticular intermedio, por ejemplo, Ni-Al ( $\delta = 0.03 - 0.005$ ) y Ni-Si ( $\delta = -0.003$ ), las partículas son cubos y están alineados sobre alguna dirección cristalográfica de la matriz [11 nicol].

### **1.9 Aleaciones del Sistema Fe-Ni-Al.**

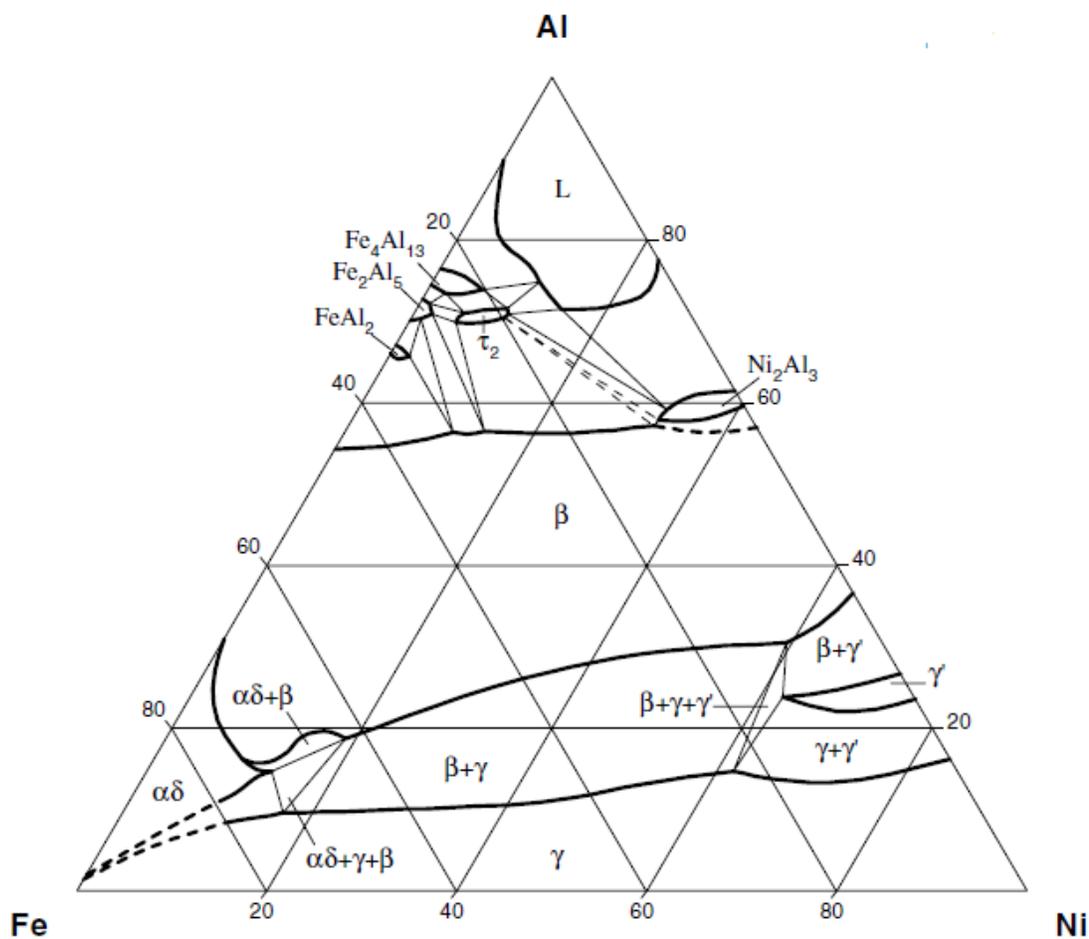
El sistema Fe-Ni-Al ha tenido una importancia práctica y tecnológica para el desarrollo de aleaciones magnéticas y aceros inoxidable PH. Estas aleaciones tienen buenas propiedades mecánicas y excelentes niveles de resistencia a la corrosión cercana a los 1000°C. Además poseen buena ductilidad y dureza, 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, tales como componentes para reactores nucleares y aplicaciones petroquímicas que requieren resistencia a la corrosión bajo esfuerzos.

Las superaleaciones base Ni dependen de la presencia de partículas intermetálicas precipitadas de forma ordenada  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) embebidas en la matriz, para dar excelentes propiedades mecánicas a elevadas temperaturas. Los precipitados  $\gamma'$  son coherentes con la matriz, así como termodinámicamente estables. Las nuevas aleaciones base Fe pueden ser desarrolladas para aplicaciones a elevadas temperaturas con características similares debido a los precipitados  $\beta'$  que satisfacen los requerimientos en las aleaciones ferríticas.

Algunas aleaciones base hierro 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 ferríticas relativamente a bajas temperaturas. Su baja temperatura de transformación de  $\alpha$  a  $\gamma$  impide su uso a elevadas temperaturas.

Bradley y Taylor [40,41] enfocaron su investigación en dos regiones  $\gamma + \beta'$  y  $\alpha + \beta'$  del sistema Fe-Ni-Al, determinaron mediante la técnica de difracción de Rayos-X, dentro de la región de estudio (temperaturas de 750° a 1050°C),  $\alpha$  presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) que corresponde a la fase matriz y para  $\beta'$  que corresponde a los precipitados con una superestructura del tipo NiAl. Mencionan que la segunda fase que precipita,  $\beta'$  es una estructura ordenada en la cual el excedente de átomos de hierro reemplazan al níquel y/o aluminio en forma aleatoria en la estructura NiAl. Además, la precipitación de  $\beta'$  es un proceso ordenado.

En las figuras 7 y 8 se muestran algunos cortes isotérmicos del diagrama de fases a, 1150 y 850°C.



**Figura 7.** Diagrama Ternario Fe-Ni-Al Corte Isotérmico a 1150°C [40-41].

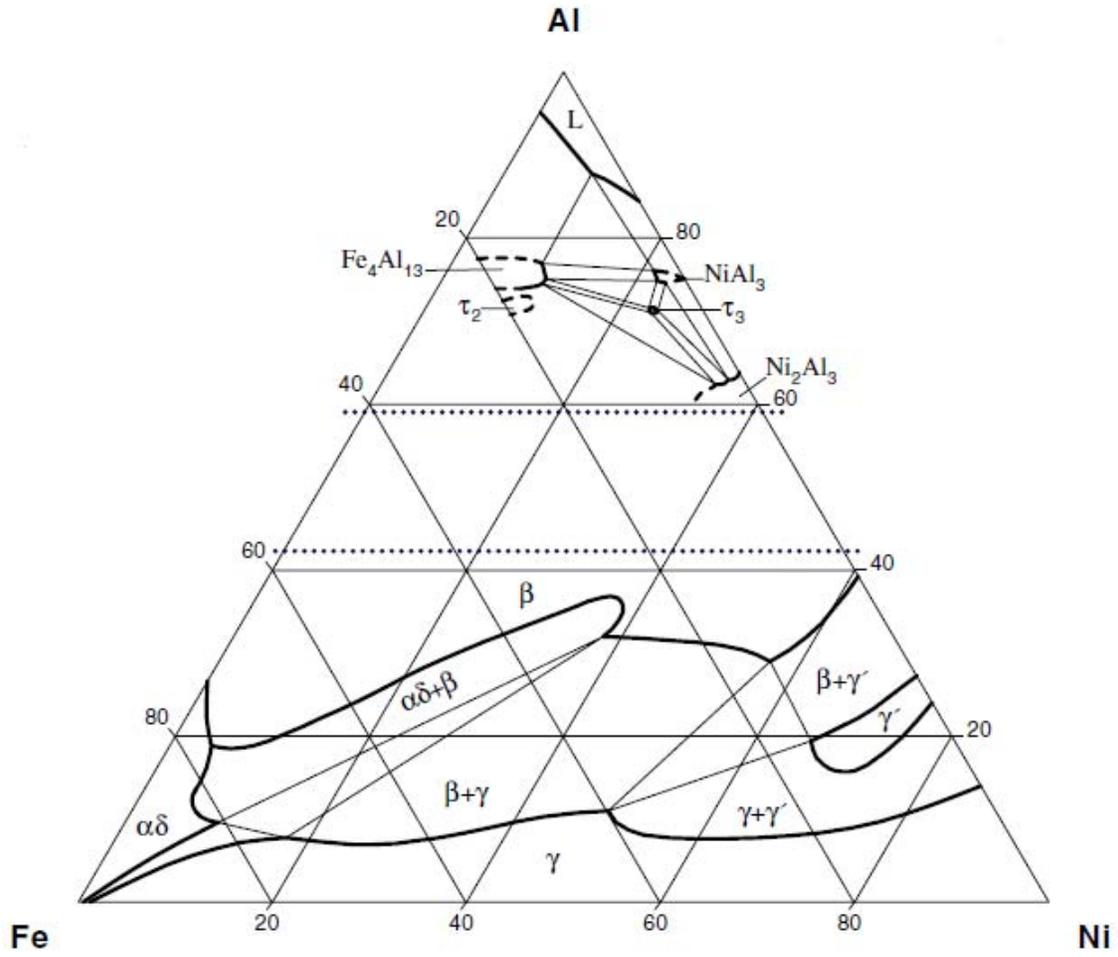
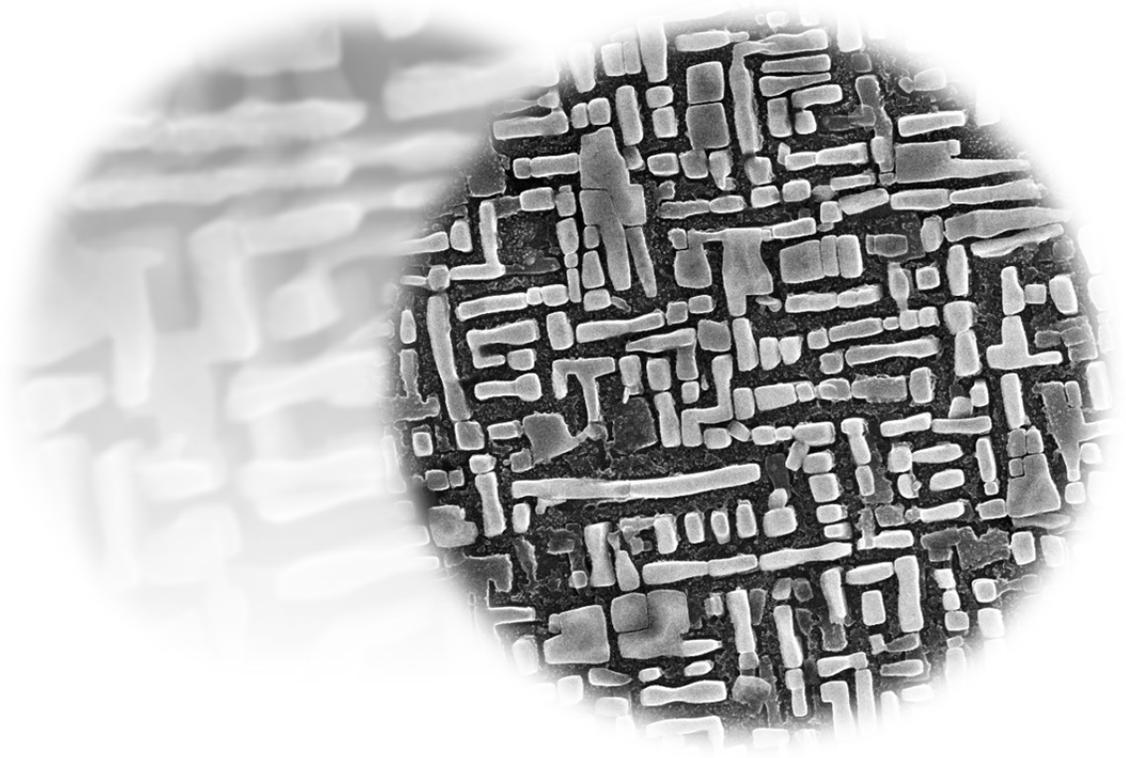


Figura 8. Diagrama Ternario Fe-Ni-Al Corte Isotérmico a 850°C [40-41].

**II.**



## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**



## II. *DESARROLLO EXPERIMENTAL*

### 2.1 **Material y equipo.**

Las aleaciones de Fe-Ni-Al se fabricaron a partir de la fusión de los elementos comerciales químicamente puros con una pureza de Fe 99.88%, Ni 99.95% y Al 99.9%, utilizando un mini horno de arco eléctrico.

### 2.2 **Composición Gravimétrica en las Aleaciones.**

La preparación gravimétrica de la Aleación 1 ( A1 ) cuya composición química en % atómico es de 81% Fe, 8% Ni y 11% Al y así respectivamente como se muestra en la siguiente tabla:

**Tabla 1.** Composición Gravimétrica en las Aleaciones.

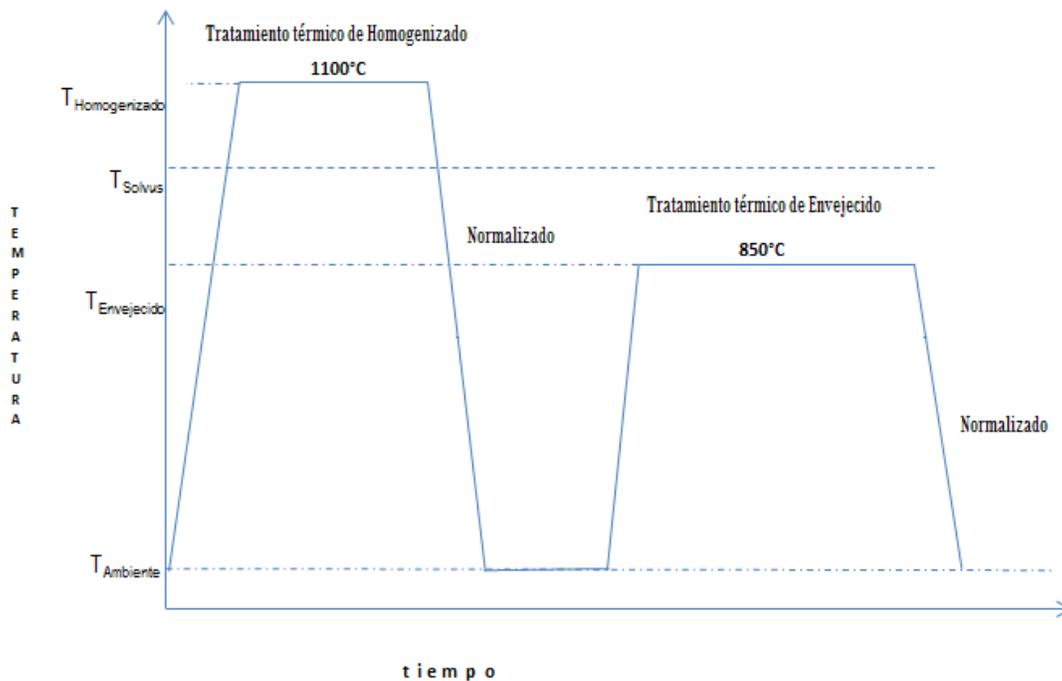
<b>Aleación Composición Química Elemento</b>	<b>A1 (% at)</b>	<b>A2 (% at)</b>	<b>A3 (% at)</b>
Fe	81	78	70
Ni	8	10	15
Al	11	12	15

### 2.3 **Fabricación de las Aleaciones.**

Las tres aleaciones se fabricaron mediante la fusión de sus elementos utilizando un mini horno de arco eléctrico, para evitar la oxidación de los elementos se mantiene durante la fusión una atmósfera inerte de gas argón. De la moneda de fusión de aproximadamente 7 gramos, se realizaron cortes para la obtención de muestras con dimensiones de 20 x 10 x 10 mm.

## 2.4 Tratamientos Térmicos.

A partir de los cortes de las muestras estas se limpian y encapsulan en un tubo de cuarzo de alta pureza con atmosfera de vacío, para evitar la interacción durante el tratamiento térmico de la muestra con los gases que forman la atmosfera del horno, ya que la calidad del tubo como el sellado correcto de la capsula son factores que influyen en un buen tratamiento térmico. Los tratamientos térmicos que se llevaron a cabo se ilustran en el siguiente esquema.



**Figura 9.** Esquema de los Tratamientos Térmicos.

### 2.4.1 Tratamiento Térmico de Homogenizado.

El tratamiento térmico de homogenizado se llevó a cabo en un horno de cámara marca Carbolite a una temperatura de 1100°C durante 48 hrs. con la finalidad de obtener una microestructura homogénea de una sola fase, de acuerdo al diagrama de equilibrio de fases de la figura 9, donde a la temperatura de 1100°C las aleaciones A1 y A2 está presente sólo la fase  $\alpha$ , mientras que para A3 está presente la fase  $\beta'$ . Después del tratamiento de homogenizado las capsulas fueron enfriadas al aire a temperatura ambiente (tratamiento de normalizado).

### 2.4.2 Tratamientos Térmicos de Envejecido.

El tratamiento térmico de envejecido consiste en calentar la solución sólida sobresaturada a una temperatura dentro de la región bifásica  $\alpha + \beta'$ , donde la fase precipitada comienza a formarse como partículas finamente dispersas de cierta composición a determinado tiempo y a este proceso se le llama “envejecido”. Después de permanecer el tiempo y temperatura establecido la aleación se vuelve a enfriar al aire hasta la temperatura ambiente. El tiempo y la temperatura de envejecido determinarán la forma, distribución, tamaño y por tanto sus propiedades mecánicas de cada aleación. La secuencia de tiempo y temperatura se muestra en a la tabla 2:

**Tabla 2.** Secuencia de los tiempos y temperaturas de envejecido

Temperatura (°C)	Tiempo (hrs)
850	1
	5
	10
	25
	100
	200

### 2.5 Preparación y Caracterización.

Las muestras obtenidas después de los tratamientos térmicos fueron preparadas para metalografía con papel lija grado 150, 240,320, 600, 800, 1000, 1500, 2000 posteriormente se pulieron con alúmina de  $0.05\mu\text{m}$  y con sílice coloidal  $0.02\mu\text{m}$  hasta obtener una superficie espejo. A continuación para el revelado de la microestructura las muestras se atacaron electro-químicamente con una solución de 90% de metanol y 10% de ácido clorhídrico, con un voltaje variable de 0.3V a 1V.

### **2.5.1 Caracterización Microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (MEB-AR).**

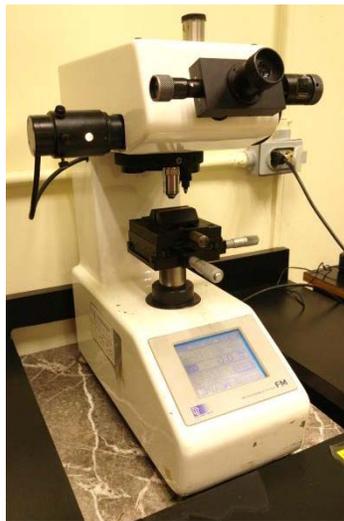
La caracterización de la microestructura se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (MEB-AR) Demisión de campo marca JEOL modelo JSM 6701F. Las imágenes fueron obtenidas con electrones secundarios para obtener un contraste superficial con un voltaje de 15 kV y 20 Kv.



**Figura 10.** Microscopio electrónico de barrido de alta resolución JEL 6701F.

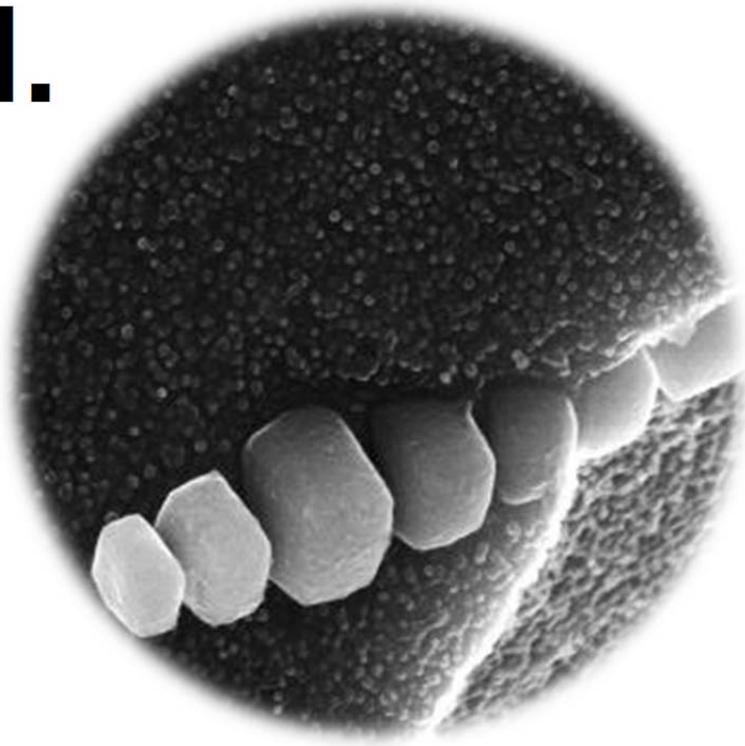
### **2.5.2 Medición de Microdureza Vickers.**

La caracterización mecánica de la microdureza Vickers se llevará a cabo en las muestras previamente pulido y con un microdurómetro.

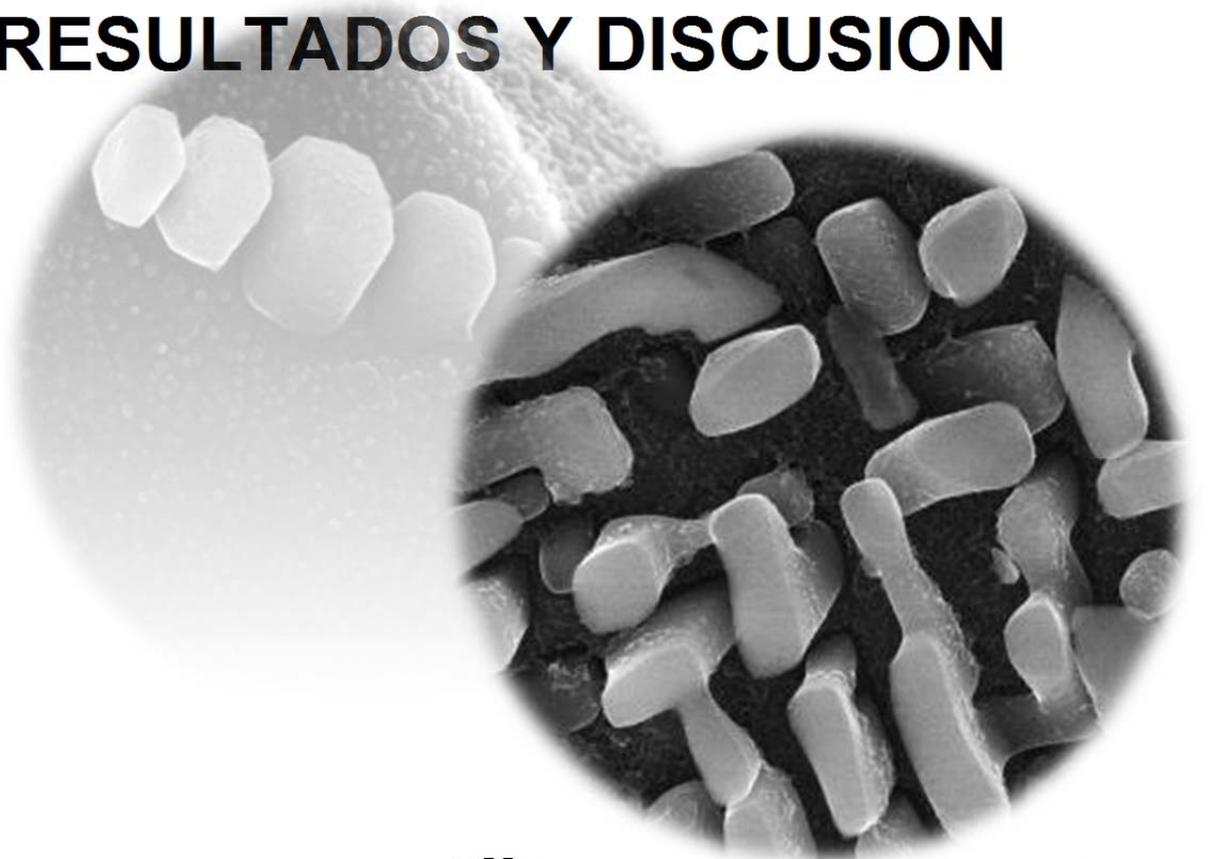


**Figura 11.** Microdurómetro marca FutureTech.

**III.**



## **RESULTADOS Y DISCUSION**



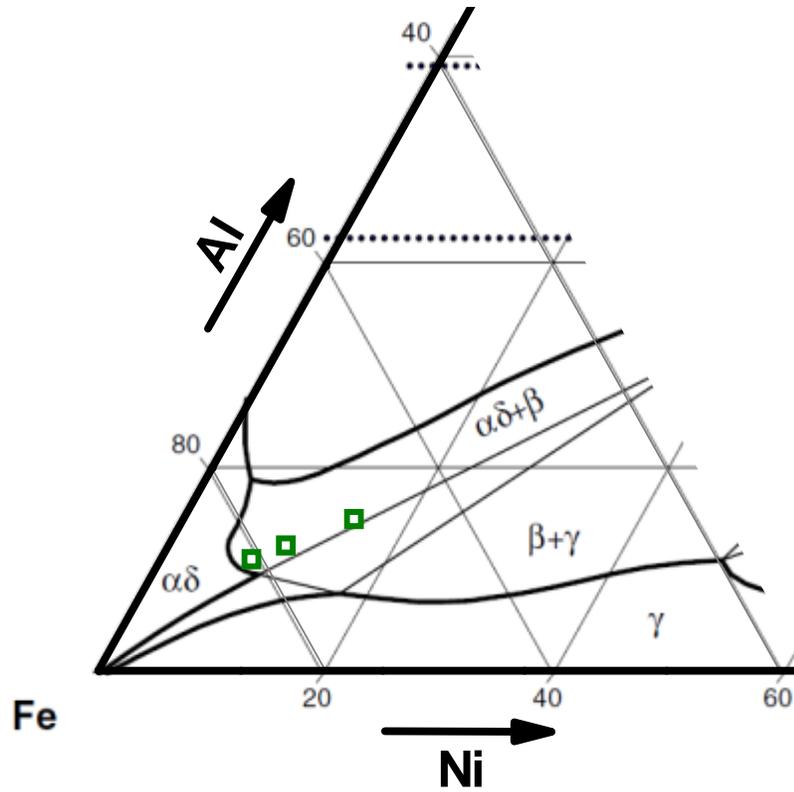
### III. RESULTADOS Y DISCUSION

El presente capítulo muestra los resultados y su discusión a partir de la caracterización por microscopía electrónica de barrido de alta resolución y mediciones de microdureza Vickers de las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al (%atómico) envejecidas isotérmicamente a 850°C por diferentes tiempos.

La Figura 12 muestra gráficamente la composición de cada aleación en un corte isotérmico a 850°C del diagrama ternario Fe-Ni-Al [41]. Como se muestra en dicha figura, las tres aleaciones son base Fe y se encuentran dentro del campo bifásico de las fases  $\alpha+\beta'$ , donde las aleaciones con mayor contenido de Ni y Al se encuentran más al centro del campo bifásico.

Las aleaciones del sistema Fe-Ni-Al tienen baja densidad y buenas propiedades a altas temperaturas como su resistencia, resistencia a la corrosión y conductividad térmica [45]. Dichas aleaciones basan sus propiedades en la dispersión de la fase  $\beta'$  en una matriz ferrítica  $\alpha$ , las cuales se encuentran dentro del campo bifásico  $\alpha+\beta'$ , es por tal motivo que es necesario aportar conocimiento sobre el comportamiento de aleaciones dentro de éste campo bifásico que permitan generar aleaciones con mejores propiedades como su termofluencia y fragilidad a bajas temperaturas, para ser candidatas a remplazar en algunas de sus aplicaciones a las superaleaciones base Ni [46].

Por lo tanto, en las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al (%atómico) envejecidas a 850°C es posible estudiar la precipitación de la fase  $\beta'$  (NiAl) en una matriz  $\alpha$  (Fe) con diferentes fracciones volumétricas dependiendo de su ubicación dentro del campo bifásico.



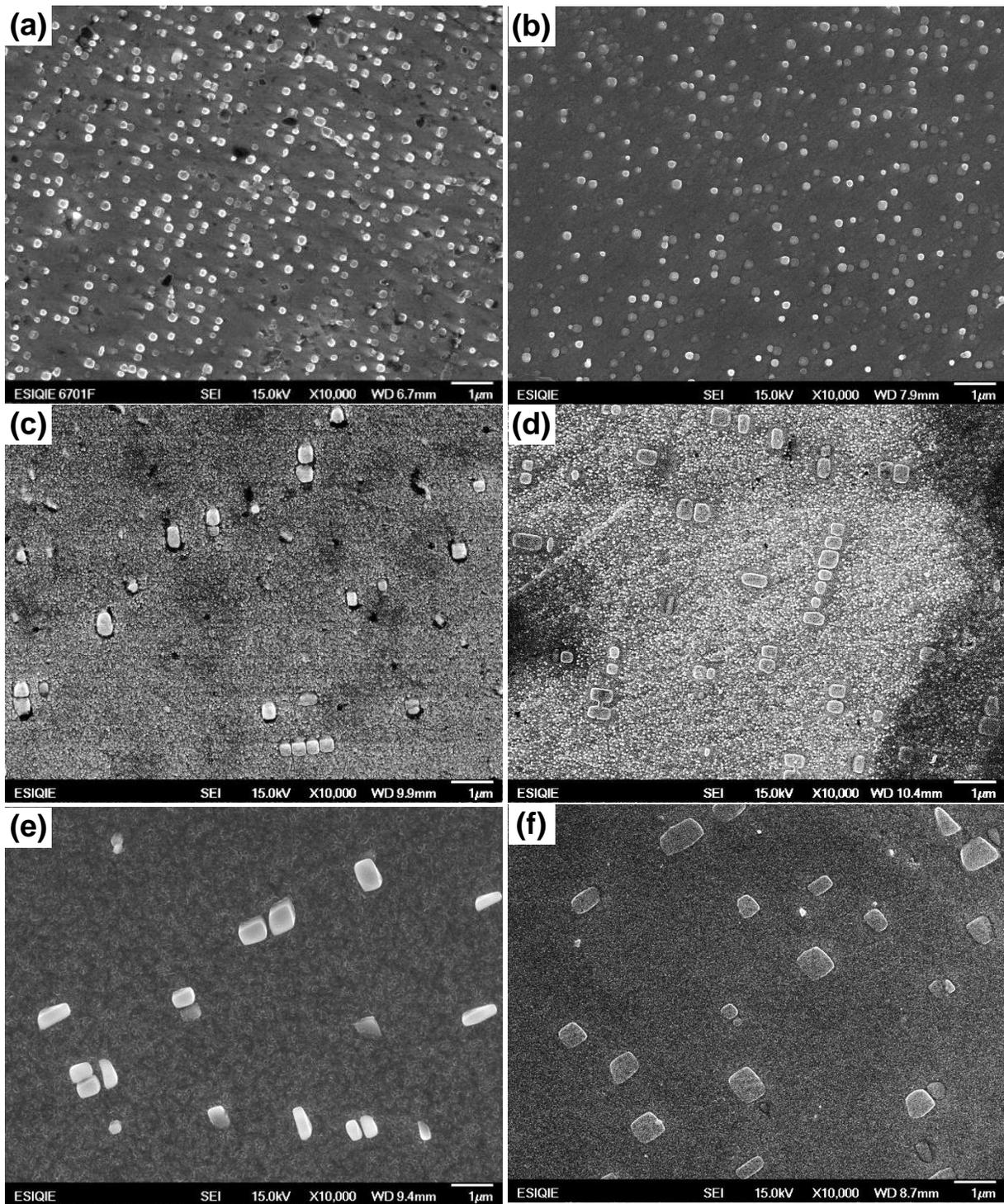
**Figura 12.** Composición de las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al (%atómico) en el corte isotérmico a 850°C del diagrama de equilibrio Fe-Ni-Al [40,41].

### 3.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución

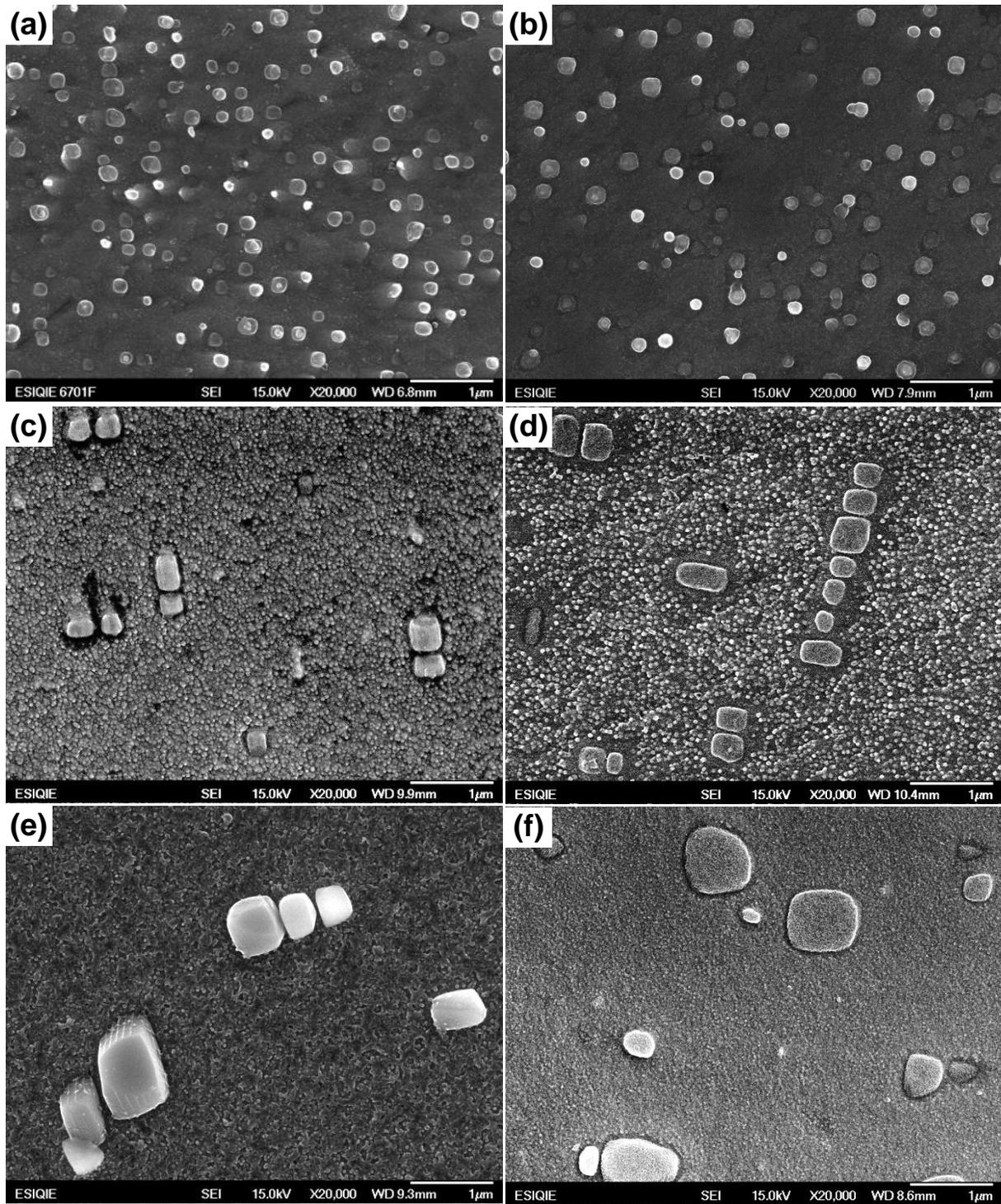
Las Figuras 13-18 muestran la evolución de los precipitados de las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al (%atómico) envejecidas isotérmicamente a 850°C por diferentes tiempos.

En el caso de la aleación Fe-8%Ni-11%Al, después de 5 y 10h a 850°C, los precipitados de la fase  $\beta$  tienen una distribución al azar en la matriz de fase  $\alpha$ , ver Figura 13(a)-(b). Posterior a 25 y hasta 250h, el número de precipitados disminuye con el tiempo de permanencia y se observa un alineamiento entre precipitados, así como, un incremento en el tamaño de los mismos, como se muestra en la Figura 13(c)-(f). La Figura 14 muestra a mayores aumentos, la evolución de la precipitación donde se observa claramente que la morfología inicial es aparentemente esférica (5h) y cambia a cubos con esquinas redondeadas (10h), seguido de precipitados cuboidales con caras paralelas entre sí (25-100h), ver Figura 14(a)-(e). Posterior a 250h, los precipitados tienen una distribución homogénea y algunos precipitados tienen una morfología irregular, lo cual está aparentemente relacionado con la incoherencia con la matriz (Figura 14 (f)). Cabe señalar que en ésta aleación no se observaron fenómenos de engrosamiento como coalescencia o división de precipitados [2].

Los parámetros reticulares de bibliografía de la matriz alfa  $\alpha$ -Fe es de 0.28665nm y para los precipitados de la fase  $\beta$  NiAl es de 0.28864nm, los cuales son muy similares, con un desajuste aproximado de  $\delta=0.7\%$ , lo cual es indicativo que los precipitados deben tener una morfología esférica [47,48]. Esto corrobora la morfología esférica inicial, mientras que el cambio de morfología observado es característico de fenómenos de engrosamiento por interacciones elásticas que se generan durante el crecimiento de los precipitados [49].



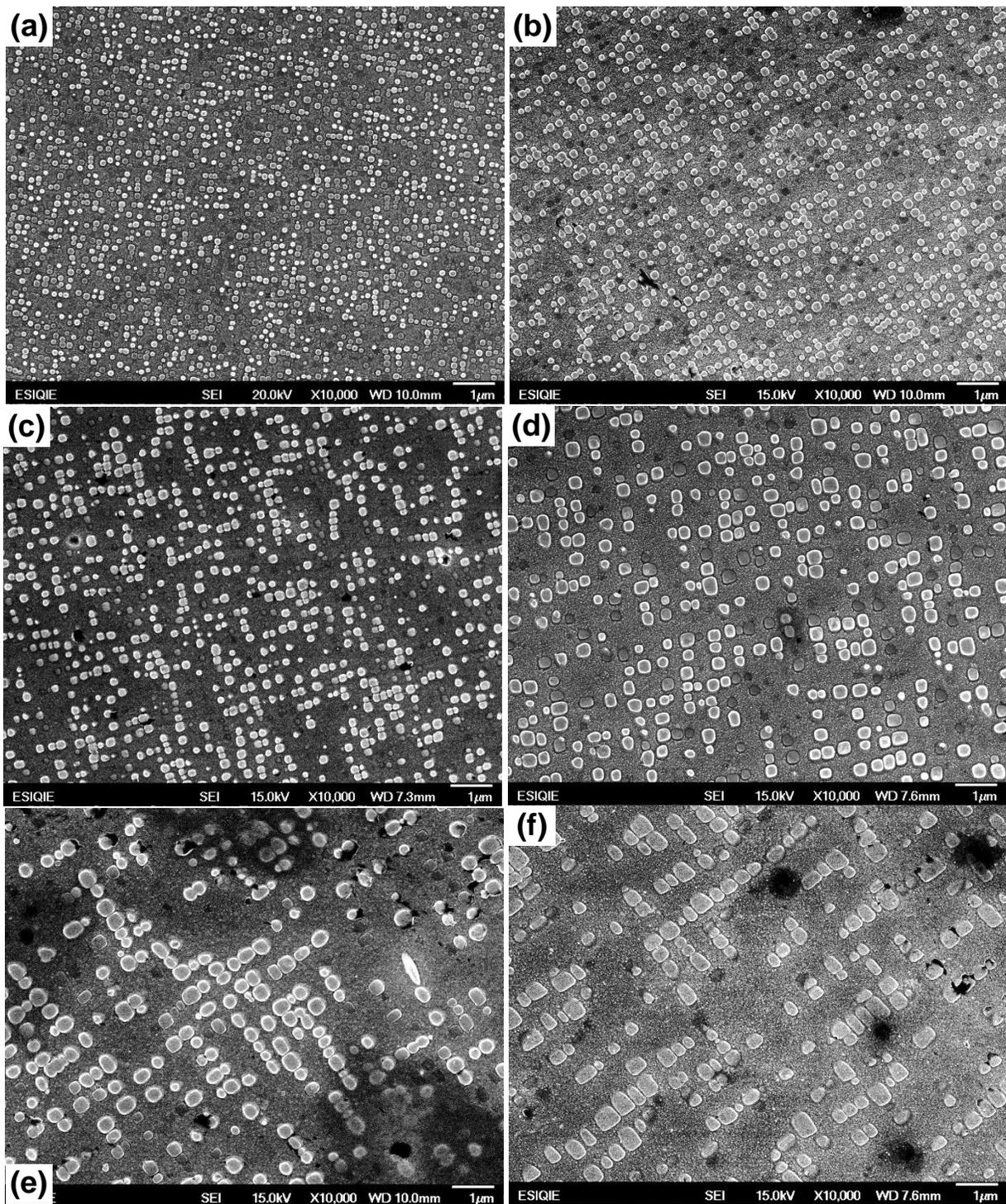
**Figura 13.** Evolución por MEB-AR de los precipitados de la fase  $\beta$  en una matriz  $\alpha$  (Fe) de la aleación Fe-8Ni-11Al envejecida a 850°C durante (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100 y (f) 250h, a 10kX.



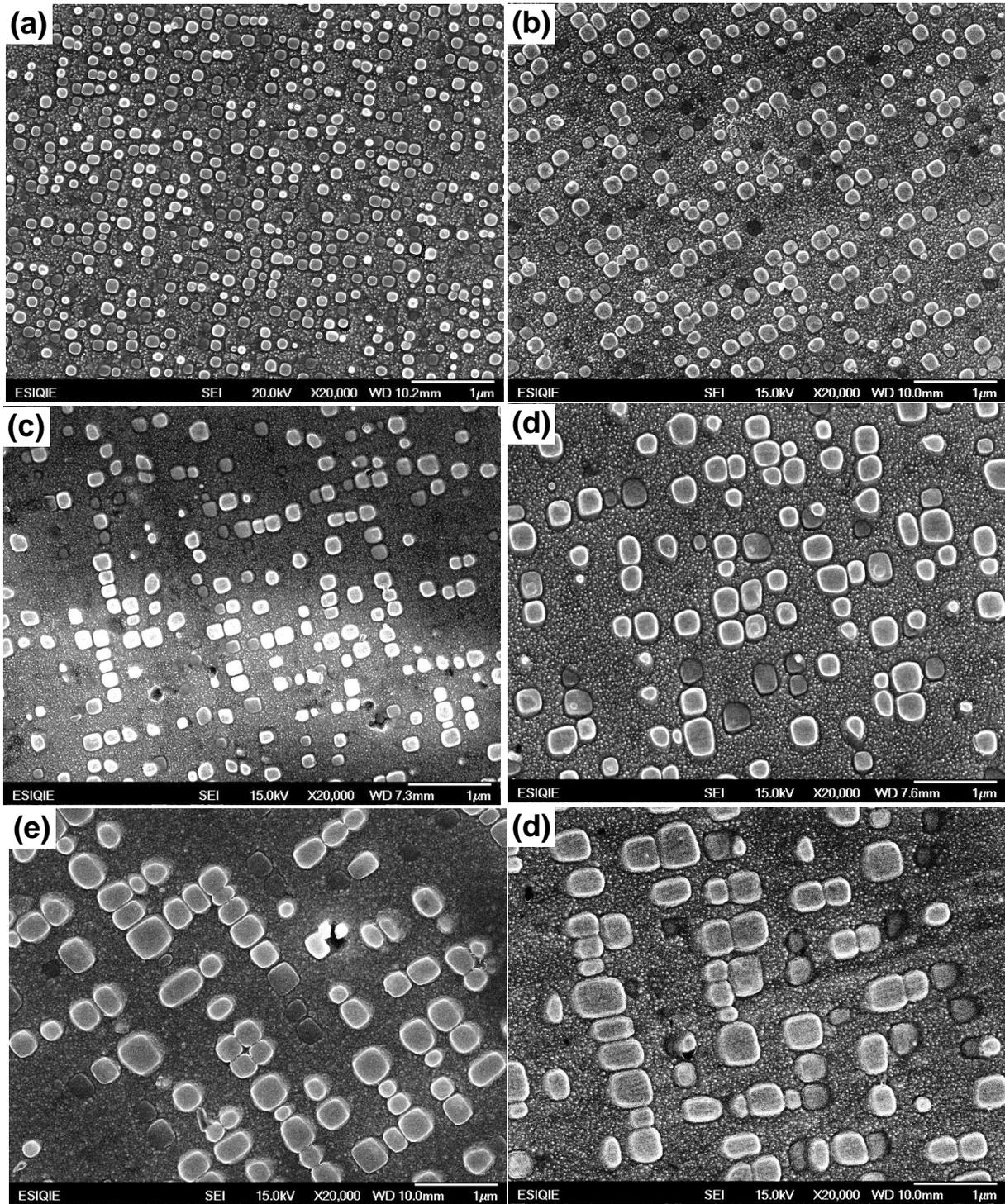
**Figura 14.** Evolución por MEB-AR de los precipitados de la fase  $\beta$  en una matriz  $\alpha$  (Fe) de la aleación Fe-8%Ni-11%Al envejecida a 850°C durante (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100 y (f) 250h, a 20kX.

Las Figuras 15 y 16 muestran la evolución de los precipitados de la fase  $\beta'$  en la matriz  $\alpha$  correspondiente a la aleación Fe-10%Ni-12%Al envejecidas a 850°C por diferentes tiempos. La Figura 15 muestra a 10 kX la distribución de los precipitados, mientras que la Figura 16 muestra claramente la evolución morfológica de los mismos. En este caso, se observa una mayor fracción volumétrica que en el caso de la aleación Fe8%Ni-11%Al, debido al aumento en contenido de Ni y Al. La distribución de precipitados después de 1h es al azar, mientras que después de 5 y 10h se observa claramente el alineamiento entre precipitados, aumento en tamaño y una disminución en el número de precipitados acompañado por una separación entre grupos de los mismos (Figura 15(a)-(c)). El incremento en el tiempo de 25 a 100h se observa la formación de grupos de precipitados con una alineación más marcada entre precipitados, ver Figura 15(d)-(f). La evolución de la morfología de los precipitados observada en la Figura 16 es de cuboides con esquinas redondeadas (1h) a cubos que se mantiene en morfología pero crecen en tamaño (5-100h). También en este caso no se observaron fenómenos de división o coalescencia de precipitados.

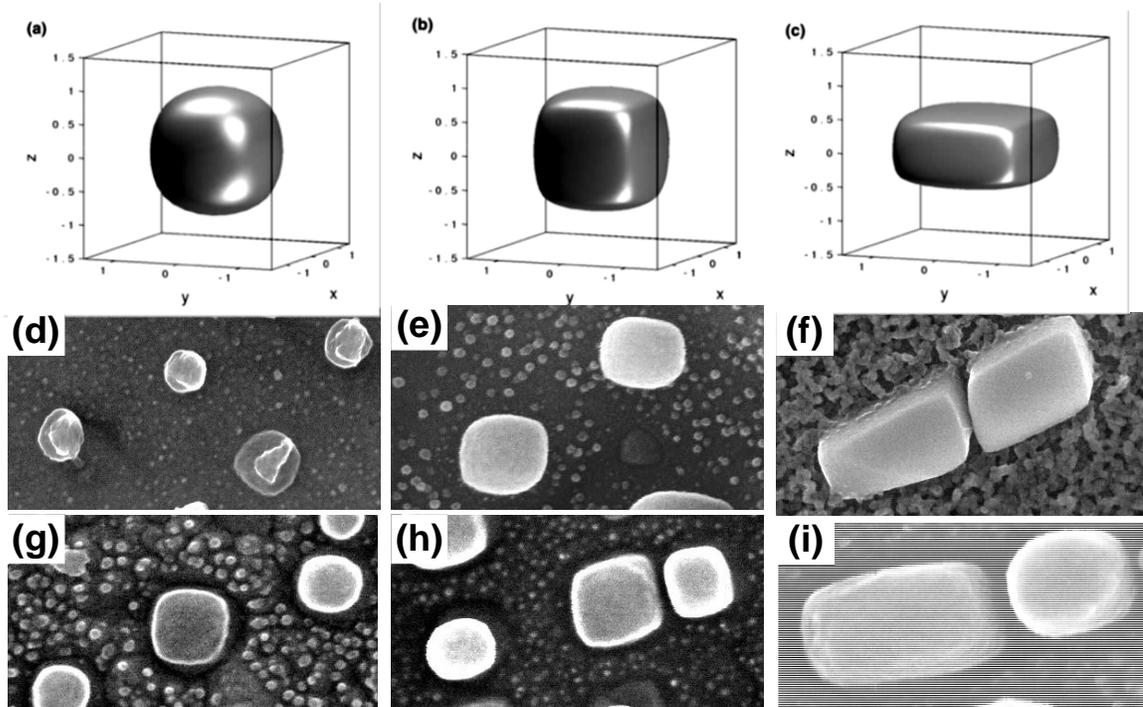
Los eventos del cambio de morfología están relacionados con las interacciones elásticas como se muestra en la figura 17 propuesta por X.Li y col. [51]. Ellos demuestran mediante simulación de la ecuación de Gibbs-Thomson, las formas de equilibrio de un precipitado tridimensional para varios valores de  $L'$  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 se puede observar que el cambio de forma de la partícula ocurre con el aumento  $L'$ , desde una forma esférica a una cúbica y conforme se incrementa el valor de  $L'$  se observa que la partícula adquiere una forma de placa, similar a lo que se muestra en la Figura 17, a partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo para los precipitados observados en las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al y Fe-10%Ni-12%Al (%atómico) envejecidas a 850°C.



**Figura 15.** Evolución por MEB-AR de los precipitados de la fase  $\beta$  en una matriz  $\alpha$  (Fe) de la aleación Fe-10%Ni-12%Al envejecida a 850°C durante (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 50 y (f) 100h, a 10kX.

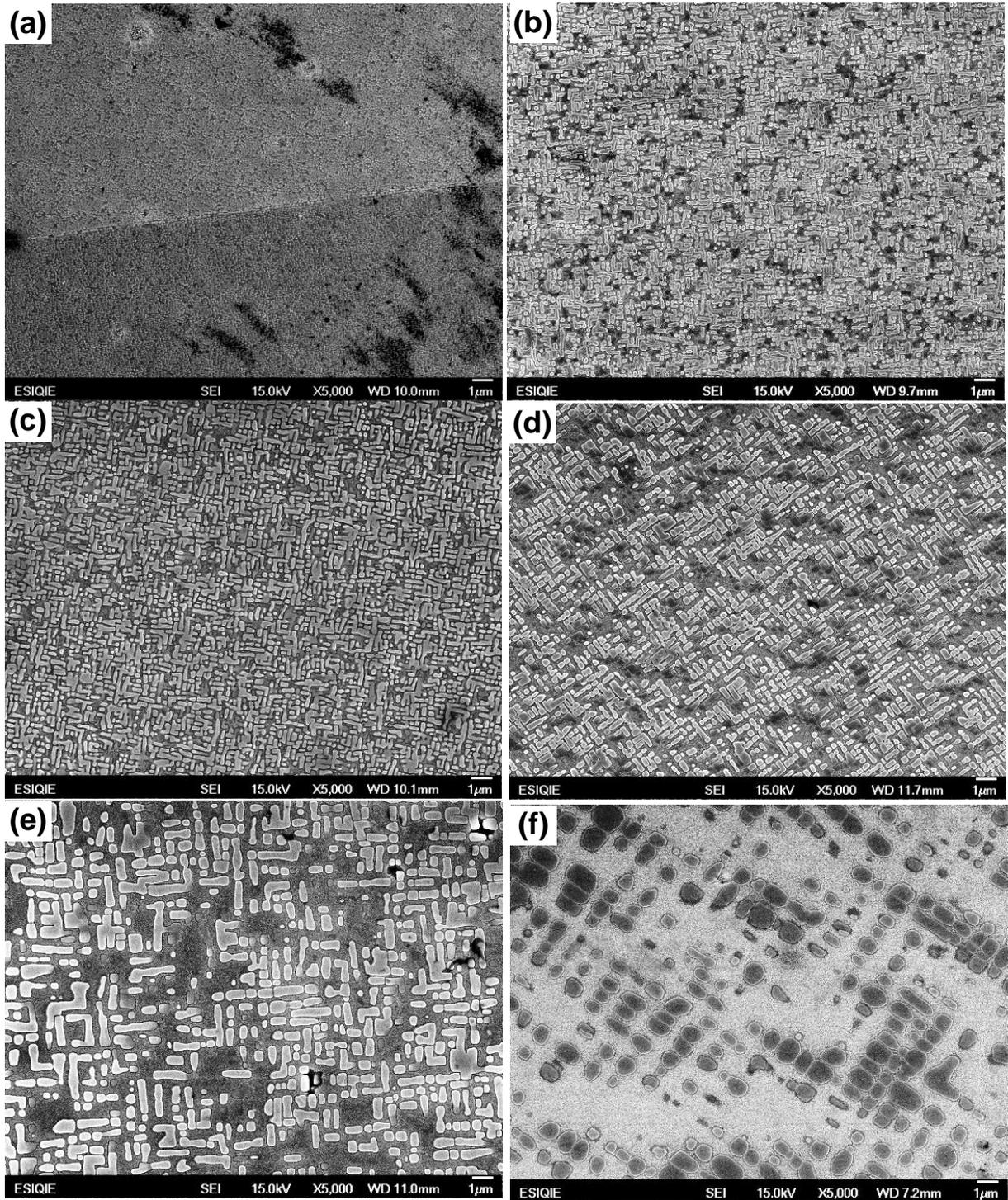


**Figura 16.** Evolución por MEB-AR de los precipitados de la fase  $\beta$  en una matriz  $\alpha$  (Fe) de la aleación Fe-10%Ni-12%Al envejecida a 850°C durante (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 50 y (f) 100h, a 20kX.

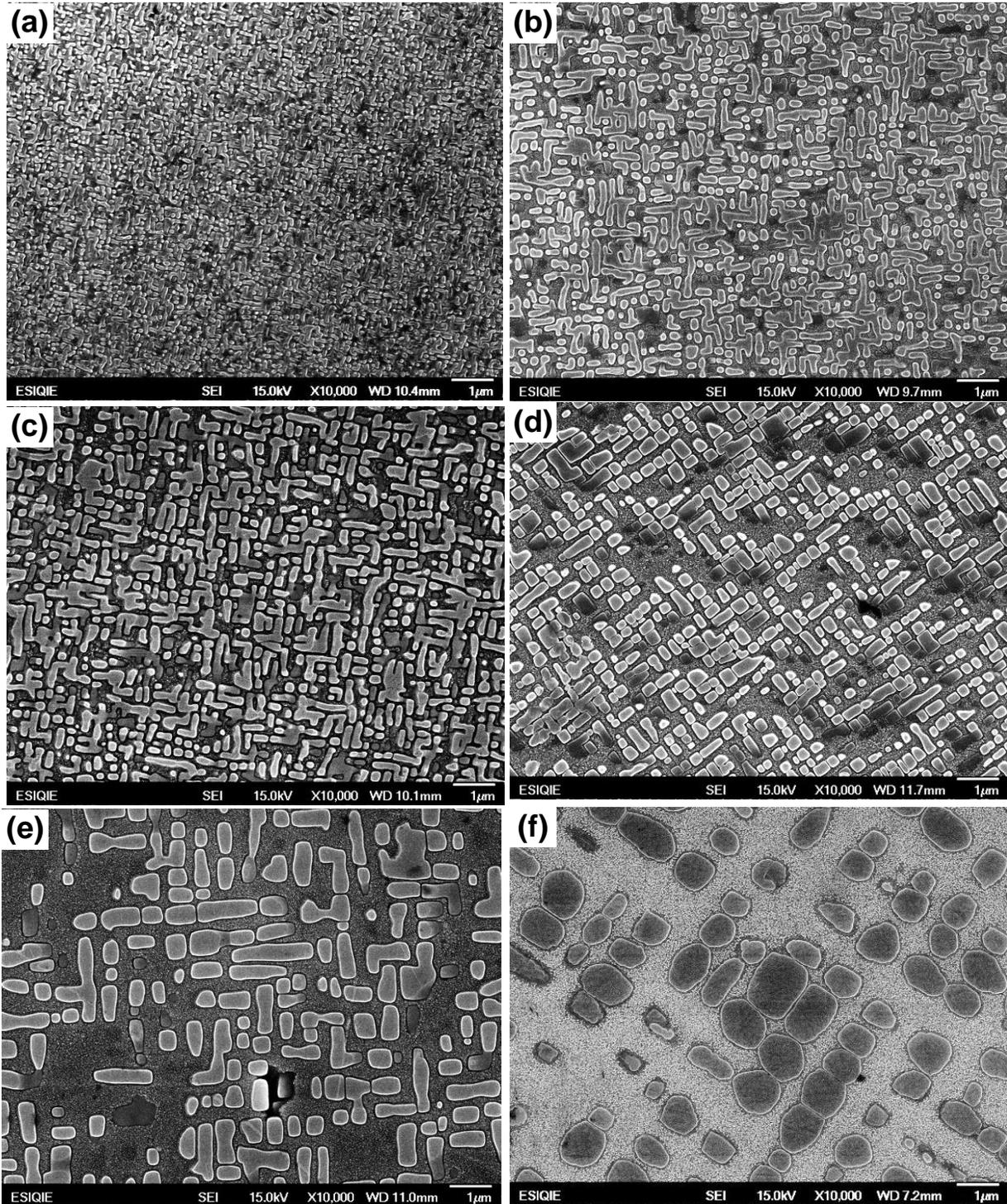


**Figura 17.** Formas de equilibrio de un precipitado para (a)  $L'=1$ , (b)  $L'=3$ , (c)  $L'=4$  [51], y evolución de la precipitación de la fase  $\beta'$  durante su envejecido a  $850^{\circ}\text{C}$  de la aleación Fe-8%Ni-11%Al durante (d) 5, (e) 25 y (f) 50 h; y de la aleación Fe-10%Ni-12%Al. (g) 5, (h) 25 y (i) 50 h.

La caracterización de la evolución de la precipitación de la fase  $\beta'$  en la aleación Fe-15%Ni-15%Al (%atómico) envejecida a  $850^{\circ}\text{C}$  por diferentes tiempos se muestran en las Figuras 18 y 19 a 5 y 10kX, respectivamente. La fracción volumétrica de los precipitados es mayor que en las dos aleaciones anteriores. En ésta condición se observa que los precipitados están interconectados, con una distribución al azar después de 1h de envejecido, conforme se incrementa el tiempo, los precipitados tienen caras alineadas entre sí y crecen en tamaño, formando grupos de precipitados, claramente distinguibles después de 250 h (Figura 18). En la Figura 19 se observa claramente que el efecto del tiempo envejecido es el engrosamiento de los precipitados, lo cual promueve menor interconexión entre los mismos. En la interconexión de precipitados se observan intercaras curvas, las cuales cambian a intercaras planas desde 25h. Finalmente, después de 250h se observa que la morfología de los precipitados es en su mayoría irregular con la matriz y plana entre precipitados.

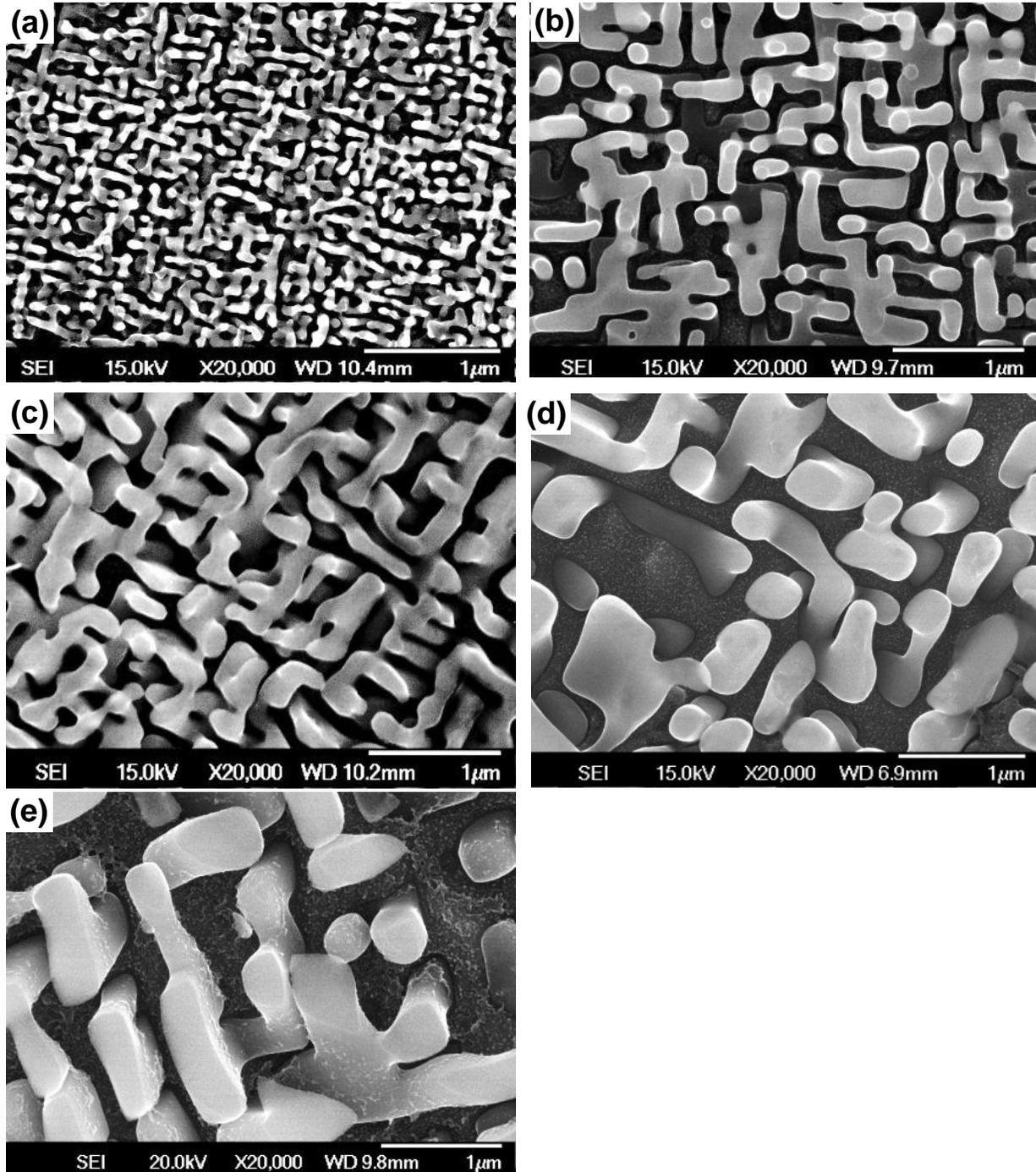


**Figura 18.** Evolución por MEB-AR de los precipitados de la fase  $\beta$  en una matriz  $\alpha$  (Fe) de la aleación Fe-15%Ni-15%Al envejecida a 850°C durante (a) 1, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100 y (f) 250h, a 5kX.



**Figura 19.** Evolución por MEB-AR de los precipitados de la fase  $\beta$  en una matriz  $\alpha$  (Fe) de la aleación Fe-15%Ni-15%Al envejecida a 850°C durante (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 100 y (f) 250h, a 10kX.

Con la finalidad de demostrar la interconexión de los precipitados, la Figura 20 muestra zonas donde el reactivo de ataque deshizo la matriz. Ahora la interconexión entre precipitados se observa claramente.



**Figura 20.** Precipitados interconectados en la aleación Fe-15%Ni-15%Al: (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 50 y (f) 100h, a 10kX.

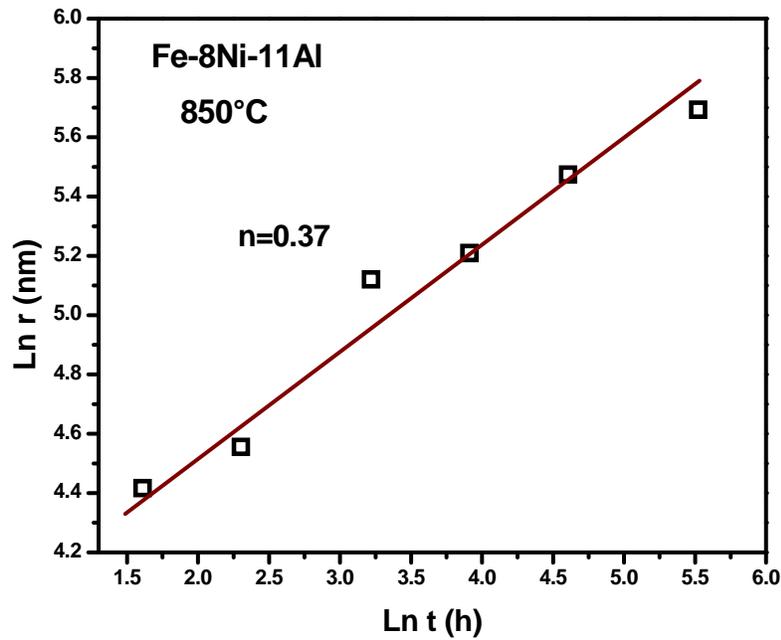
## 4.2 Cinética de Engrosamiento de los Precipitados $\beta'$ .

A partir de las micrografías digitalizadas de Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución de las Figuras 13-16 y 18-20 se midió el área de los precipitados mediante el software comercial *SigmaScan PRO*. Las mediciones del área de los precipitados permitieron obtener el radio equivalente a un círculo ( $r$ ) y el cual se usó como parámetro de tamaño. El número de precipitados medidos en cada tiempo de envejecido fue de al menos 150 precipitados.

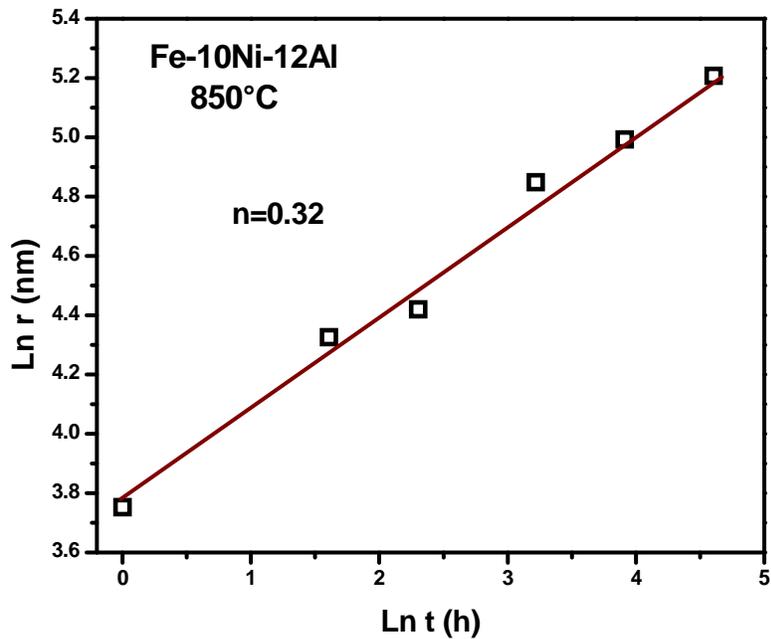
Las Figuras 21-23 muestran gráficas de logaritmo natural del radio equivalente en nanómetros para las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al (%atómico) envejecidas a 850°C en función del logaritmo natural del tiempo de envejecido ( $\ln r$  vs  $\ln t$ ). Dichas figuras muestran una dependencia lineal del tamaño de precipitados con respecto al tiempo para las diferentes aleaciones. Las pendientes ( $m$ ) de las rectas para cada una de las aleaciones se muestran en las figuras 21-23. El valor de  $m$  obtenido para las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al fueron de 0.37, 0.32 y 0.35, respectivamente. Estos valores están cerca de lo predicho por la teoría de engrosamiento LSW (ley temporal de  $t^{1/3}$ ), lo cual indica que el proceso de engrosamiento está controlado por el mecanismo de difusión [15]. Es decir, el radio promedio de partícula,  $\bar{r}$ , aumenta con el tiempo de envejecido,  $t$ , de acuerdo a la siguiente relación:

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

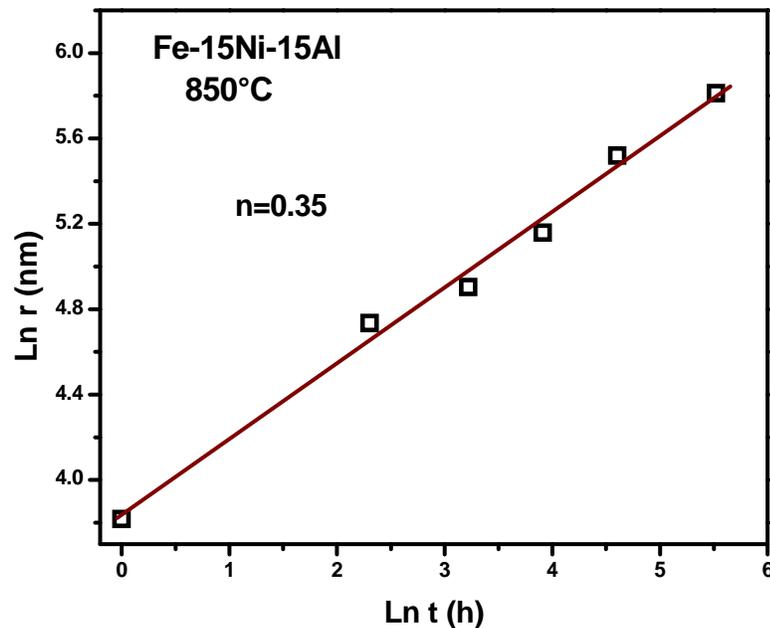
donde  $\bar{r}(0)$  es el radio de partícula promedio a un tiempo cero y  $K$  es la constante de crecimiento.



**Figura 21.** Variación del radio normalizado vs tiempo de envejecido para la aleación Fe-8%Ni-15%Al envejecida a 850°C por diferentes tiempos.



**Figura 22.** Variación del radio normalizado vs tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-12%Al envejecida a 850°C por diferentes tiempos.



**Figura 23.** Variación del radio normalizado vs tiempo de envejecido para la aleación Fe-15%Ni-15%Al envejecida a 850°C por diferentes tiempos.

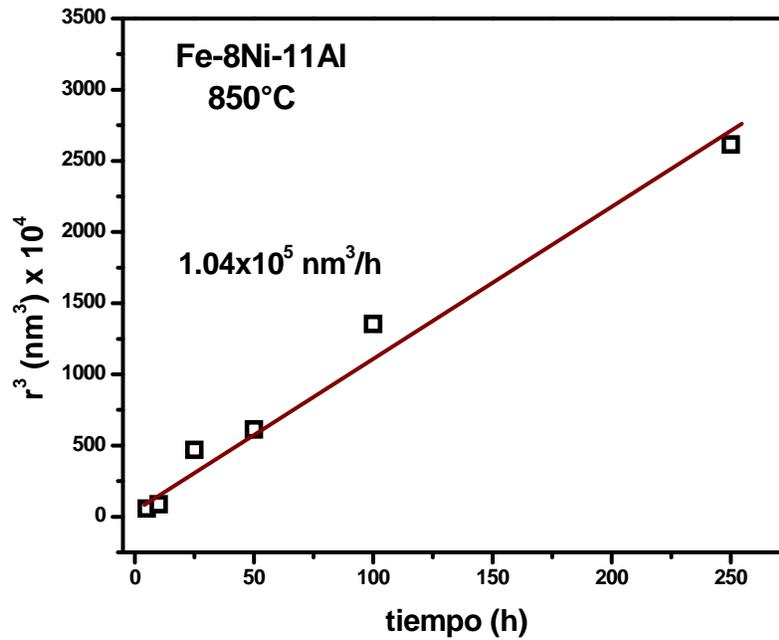
La cinética de crecimiento de los precipitados se determinó a partir de la pendiente de la gráfica del radio normalizado al cubo ( $r^3$ ) en función del tiempo de envejecido, la cual se muestra en las Figuras 24-26 y es conocida como la constante de la cinética de engrosamiento (K) [30]. Dichas figuras muestran que las tres aleaciones tienen una buena correlación lineal como lo predice la teoría de engrosamiento en sistemas binarios [32,50] y ternarios [10] de aleación. La tabla No. 3 muestra los valores obtenidos de la pendiente  $m$  y la cinética de crecimiento  $K$  para cada aleación.

La estimación de la fracción volumétrica de precipitados a 850°C para las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al fue 0.05, 0.19 y 0.34, respectivamente.

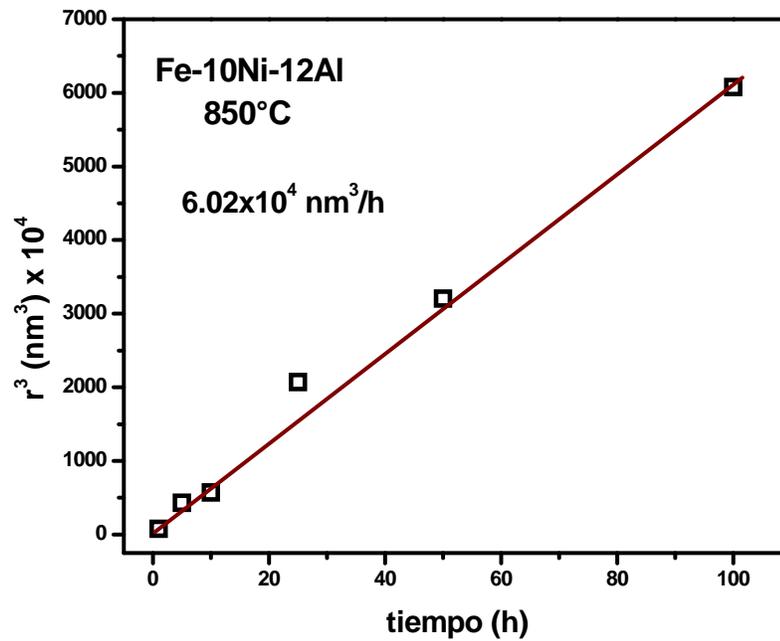
En el presente trabajo, la cinética de engrosamiento resultó ser más rápida a una fracción volumétrica más baja correspondiente a la aleación Fe-8%Ni-11%Al en comparación con la aleación de mayor fracción volumétrica de Fe-10%Ni-12%Al. Es conocido que la fracción volumétrica ( $f_v$ ) de las partículas influye en el proceso de engrosamiento. Por ejemplo, si la  $f_v$  aumenta, 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 conforme se incrementa la fracción volumétrica. Sin embargo la  $f_v$  no es un parámetro en la teoría LSW. Investigaciones para incluir el efecto de la  $f_v$  fueron desarrolladas por Ardell (Ar) [31], Asimov (As) [44], Brailsford y Wynblantt (BW) [30], Marqusee y Ross [24], Voorhees y Glicksman (VG) [23], entre otros, lo cual puede observarse en la Figura 25. Todas éstas investigaciones reportan el incremento en  $f_v$  aumenta la cinética de engrosamiento. Es decir, el presente trabajo se reporta un resultado anómalo de la cinética de engrosamiento.

En el caso de la aleación Fe-15%Ni-15%Al con la mayor  $f_v$  presentó la mayor cinética de crecimiento. Sin embargo, la interconexión entre los precipitados y su crecimiento difiere cuando la  $f_v$  es menor.

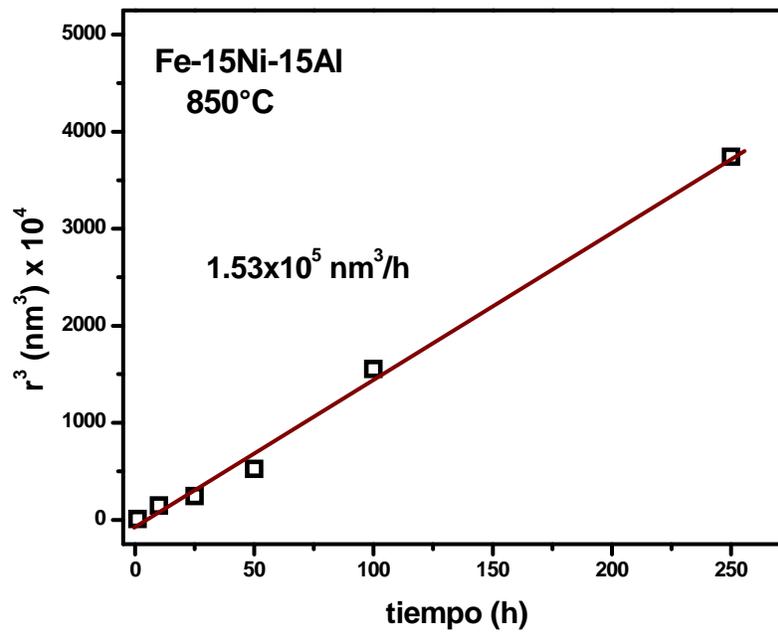
Recientes investigaciones hechas por Ardell y col. [52,53] y V. Vaithyanathan y col. [50] observaron un comportamiento anómalo similar al obtenido en el presente trabajo. Ardell y col. [52,53] determinaron que el aumento en  $f_v$  disminuye la constante cinética en aleaciones Ni-X (X-Al,Ti). Por su parte, V. Vaithyanathan y col. [50] reportaron una reducción en la cinética de engrosamiento desde una  $f_v$  de 0.1 hasta 0.5, y cuando la  $f_v$  es de 0.7, la cinética de crecimiento aumenta. J. H. Cho y Ardell [43] mostraron en aleaciones Ni-Si una ligera reducción en la cinética de crecimiento con  $f_v$  desde 0.09 hasta 0.306.



**Figura 24.** Variación del  $r^3$  vs tiempo de envejecido para la aleación Fe-8%Ni-11%Al envejecida a  $850^\circ\text{C}$  por diferentes tiempos.



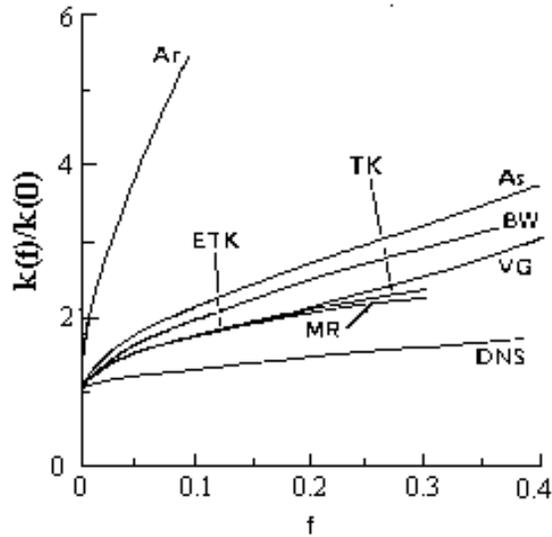
**Figura 25.** Variación del  $r^3$  vs tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-12%Al envejecida a  $850^\circ\text{C}$  por diferentes tiempos.



**Figura 26.** Variación del  $r^3$  vs tiempo de envejecido para la aleación Fe-15%Ni-15%Al envejecida a 850°C por diferentes tiempos.

**Tabla 3.** Valores  $m$  y  $K$  para las tres aleaciones a 850°C

Sistema de aleación	Pendiente	Constante de Engrosamiento	Fracción Volumétrica
	$m$	$K \text{ (nm}^3\text{h}^{-1}\text{)}$	$f_v$
	850°C	850°C	850°C
Fe-8%Ni-11%Al	0.35	$1.04 \times 10^5$	0.05
Fe-10%Ni-12%Al	0.32	$6.02 \times 10^4$	0.19
Fe-15%Ni-15%Al	0.37	$1.53 \times 10^5$	0.34



**Figura 27.** Efecto de  $f$  sobre la constante cinética de engrosamiento propuesta por las teorías Ar[31], As[44], BW[30], VG[32], TK[25], MR[24], ETK[34] y DNS [37].

Las Figuras 28-30 muestran la distribución de tamaño de las partículas de las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al (%atómico) envejecidas isotérmicamente a 850°C por diferentes tiempos. La distribución de tamaños de precipitados normalizada se obtuvo mediante una densidad de probabilidad en función de la relación de tamaños del radio equivalente y el radio promedio de precipitados ( $r/r^*$ ) para cada aleación.

La densidad de probabilidad ( $\rho^2 f(\rho)$ ) se determinó contando el número de precipitados con radio equivalente  $r$  en intervalos consecutivos ( $r, r + \Delta r$ ) alrededor del radio promedio  $r^*$ , la normalización se realizó usando la siguiente expresión:

$$\rho^2 f(\rho) = \frac{N_i(r, r + \Delta r)}{\sum N_i(r, r + \Delta r)} \frac{\bar{r}}{\Delta r} \quad (24)$$

donde:  $N_i(r, r + \Delta r)$  es el número de partículas en un intervalo dado [18].

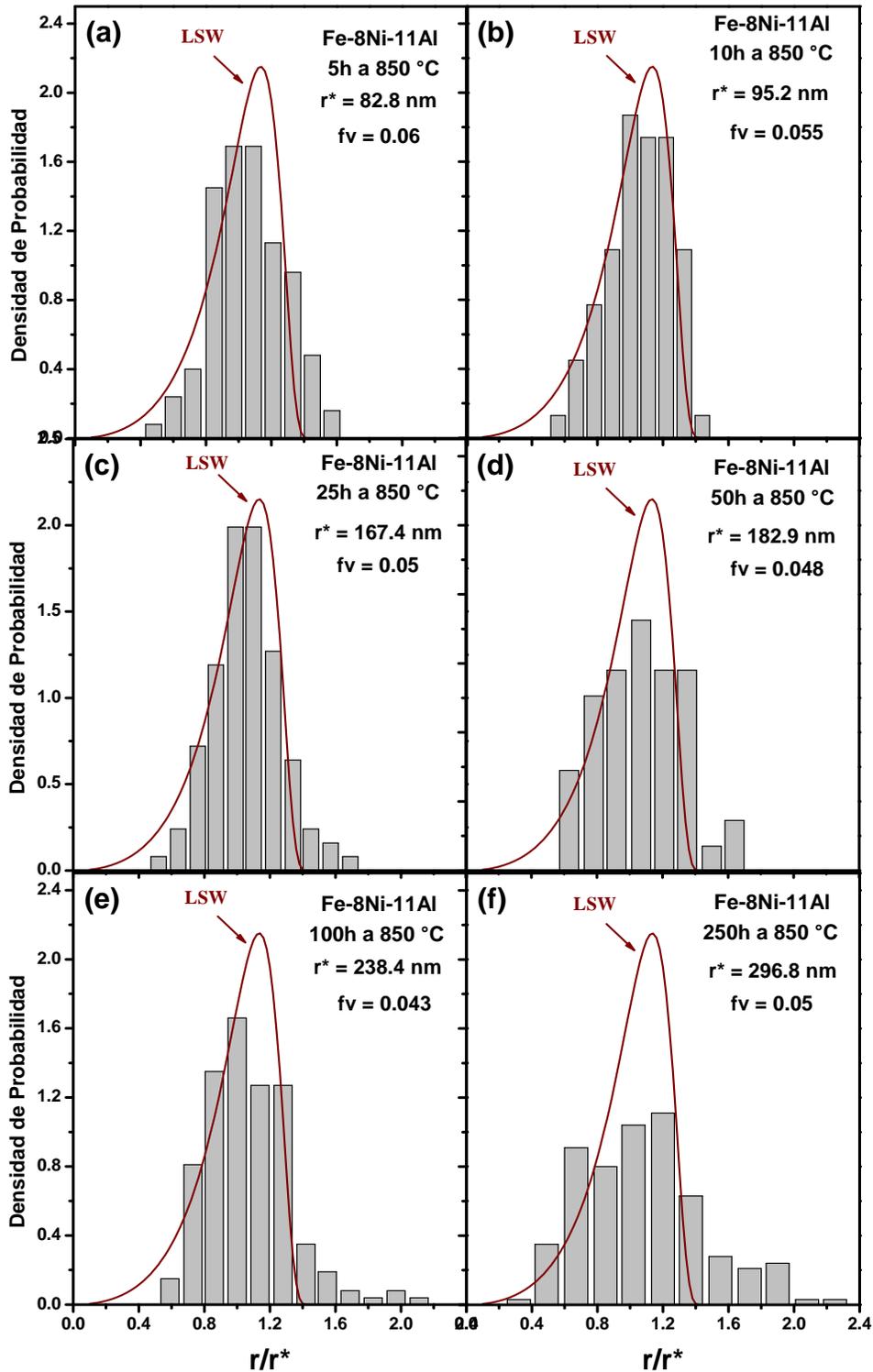
Por su parte, las distribuciones obtenidas fueron comparadas con la distribución de tamaño de partícula propuesta por la teoría de engrosamiento de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW), la cual se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$h(\rho) = \frac{81}{2^{5/3}} \frac{\rho^2}{(3/2 - \rho)^{11/3}} \frac{1}{(3 + \rho)^{7/3}} \exp\left(-\frac{\rho}{3/2 - \rho}\right) \quad (25)$$

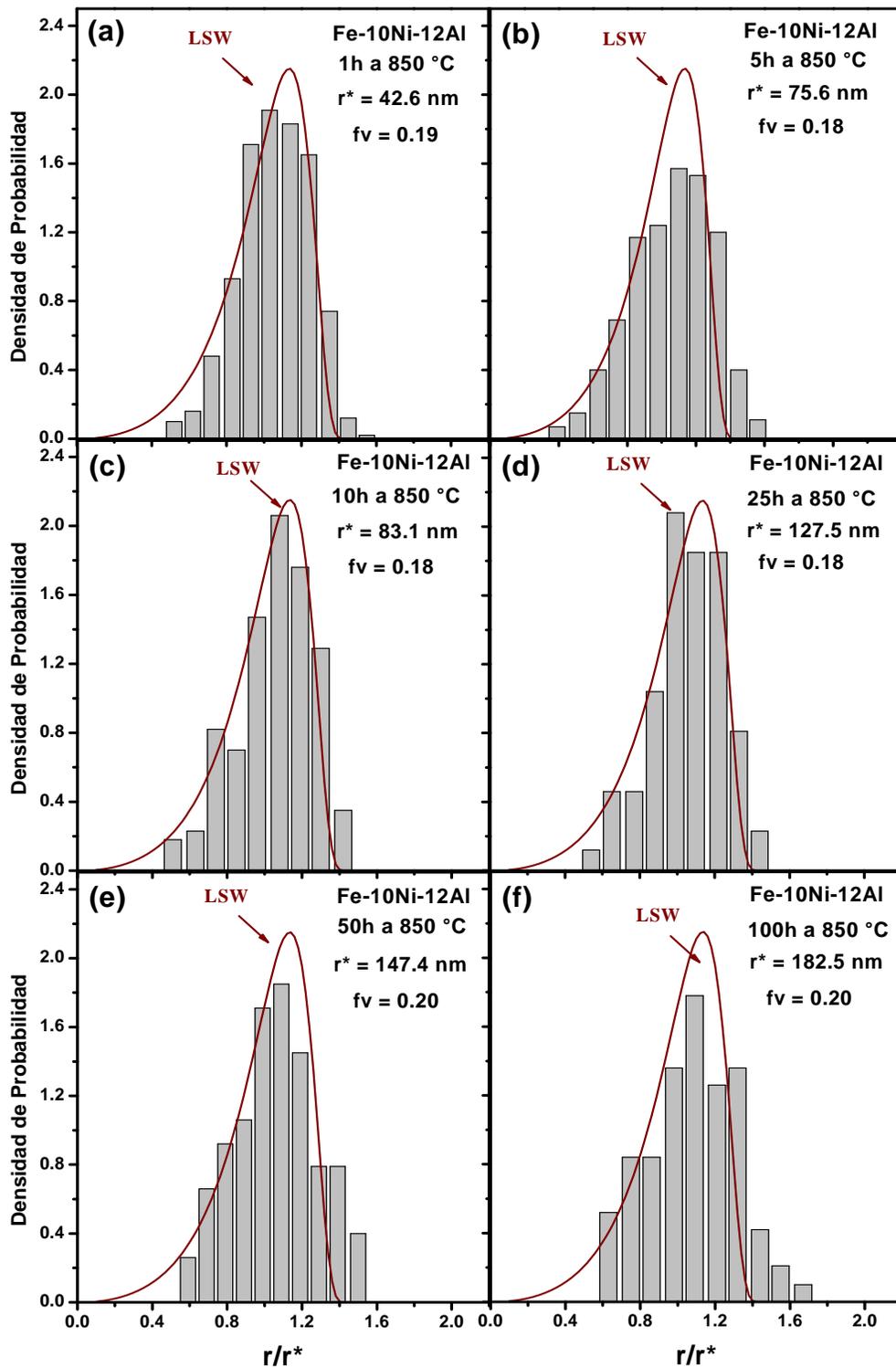
donde  $\rho$  es la relación de  $r/r^*$ .

Las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al y Fe-10%Ni-12%Al (Figuras 28 y 29) muestran una distribución de partículas similar a la curva LSW en los primeros tiempos de envejecido de hasta 25h. Posteriormente ocurre un ensanchamiento de la distribución acompañado por una disminución en la densidad de probabilidad. 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 [17, 33,34]. Estos eventos se han asociado al efecto de la fracción volumétrica en el proceso de engrosamiento de los precipitados durante el envejecimiento [19, 30-32].

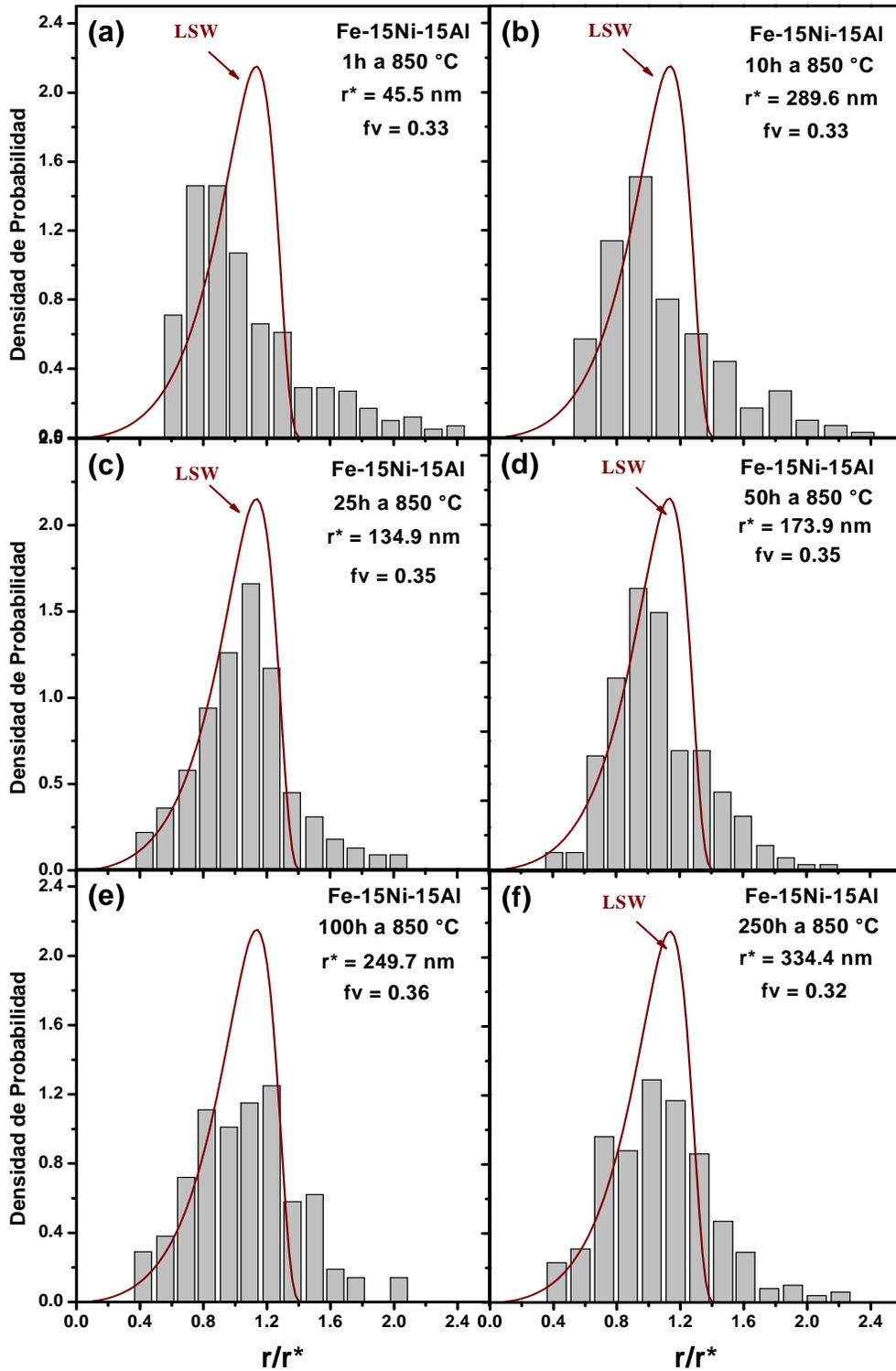
En el caso de la aleación Fe-15%Ni-15%Al mostrada en la Figura 30, la distribución de partículas difiere de la predicha por la teoría LSW. Este fenómeno puede estar asociado con la interconexión de precipitados observada en los primeros tiempos de envejecido debido a la alta fracción volumétrica que presenta ésta aleación a 850°C. Dicha interconexión promueve área de precipitados más grandes y por lo tanto un ensanchamiento en la distribución. Este resultado implica que el tamaño de radio equivalente puede ser sobreestimado. Como se mencionó anteriormente, la interconexión es menor con el tiempo de envejecido, lo cual promueve que la distribución sea similar a 25h de envejecido (Figura 30). Sin embargo, el efecto del engrosamiento de los precipitados a tiempos mayores de 50h provoca un ensanchamiento y reducción en tamaño como lo observado en las teorías modificadas de la LSW [3].



**Figura 28.** Evolución de la densidad de probabilidad con respecto a  $r/r^*$  de la aleación Fe-8%Ni-11%Al a 850°C durante (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100 y (f) 250h.



**Figura 29.** Evolución de la densidad de probabilidad con respecto a  $r/r^*$  de la aleación Fe-10%Ni-12%Al a 850°C durante (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 50 y (f) 100h.



**Figura 30.** Evolución de la densidad de probabilidad con respecto a  $r/r^*$  de la aleación Fe-15%Ni-15%Al a 850°C durante (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100 y (f) 250h.

### 3.3 Microdureza Vickers

En la figura 31 se muestra los resultados de las mediciones de microdureza Vickers con el tiempo y temperatura de envejecido para las tres aleaciones. Se observó que la microdureza disminuye ligeramente con los primeros envejecidos, a un tiempo de 100 horas alcanzan un mínimo y después se observa el aumento de la dureza, aunque estos cambios no son significativos y se presume que la condición máxima de dureza no se alcanza con los tiempos de envejecido experimentados, debido al rango de tiempo de envejecido, no es posible conocer el máximo de dureza.

Dicho comportamiento puede ser asociado con los procesos de nucleación, crecimiento y engrosamiento de los precipitados coherentes con la matriz, formación de grupos de precipitados, su coalescencia y la pérdida de la coherencia.

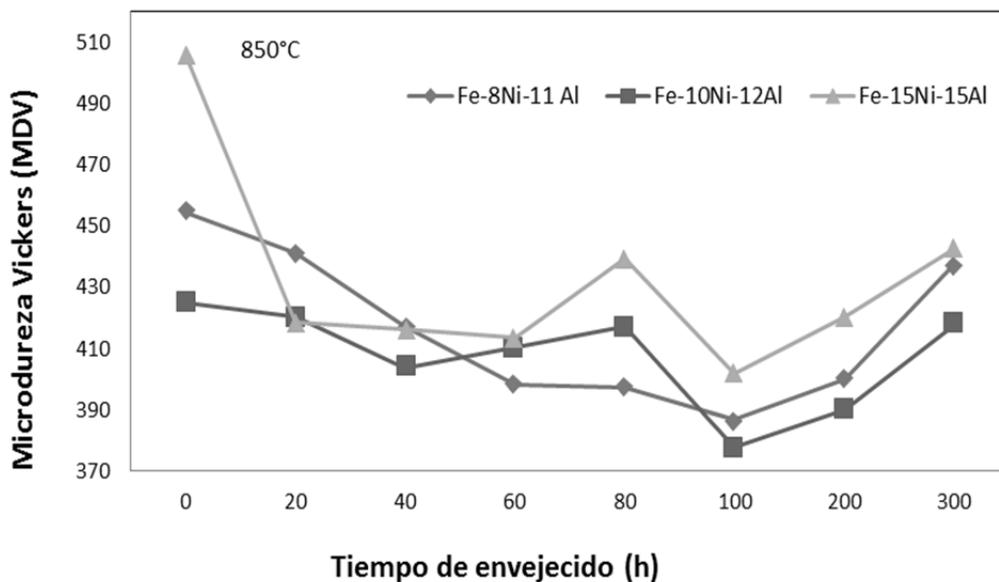
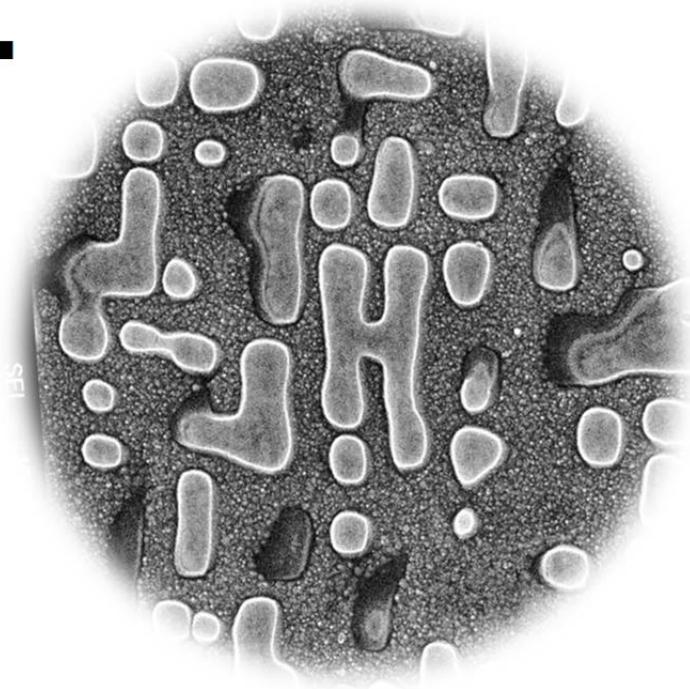
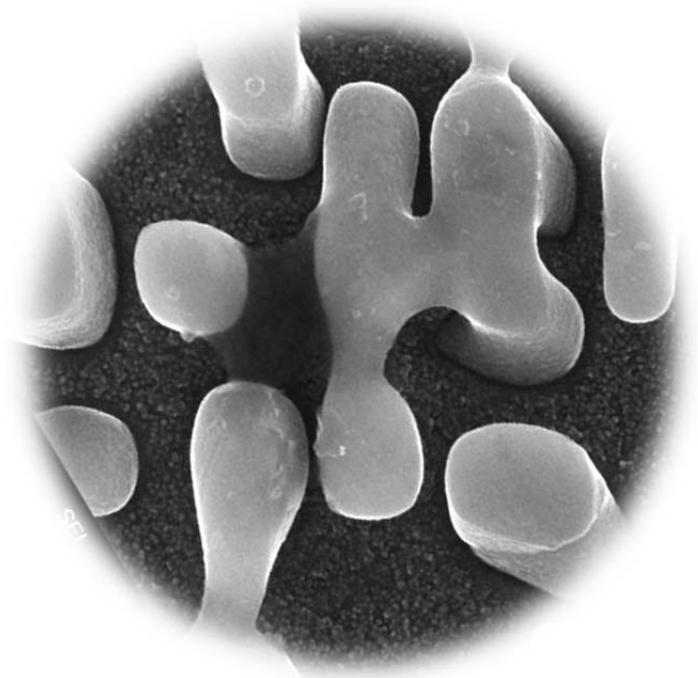


Figura 31. Grafica de Dureza vs. Tiempo de envejecido a 850°C.

# IV.



## CONCLUSIONES

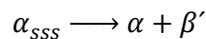


---

#### IV. CONCLUSIONES

El estudio sobre el proceso de engrosamiento de precipitados  $\beta'$  en una matriz de Fe- $\alpha$  en las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al durante tratamientos térmicos de envejecido isotérmico a 850°C permitió analizar diferentes fracciones volumétricas, concluyendo que:

1. La reacción de descomposición observada durante la transformación fue:



2. El engrosamiento de los precipitados  $\beta'$  (Fe, Ni)Al en las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al, Fe-10%Ni-12%Al y Fe-15%Ni-15%Al envejecidas 850°C está controlado por el mecanismo de difusión, acorde a la teoría LSW.
3. El cambio morfológico de los precipitados  $\beta'$  durante el proceso de engrosamiento para las aleaciones Fe-8%Ni-11%Al y Fe-10%Ni-12%Al fue de esféricas→cuboidales→paralelepípedos
4. Las distribuciones de tamaño de precipitados es acorde a las teorías modificadas de la LSW donde ocurre un ensanchamiento de la distribución a tiempos prolongados de envejecido.
5. En la aleación Fe-15%Ni-15%Al se encontró que hay una interconexión entre los precipitados, lo que promueve áreas más grandes de precipitados y por lo tanto un ensanchamiento en su distribución en los primeros tiempos de envejecido.
6. La cinética de engrosamiento resultó ser más rápida para la aleación Fe-15%Ni-15%Al con mayor fracción volumétrica.
7. La cinética de engrosamiento resultó ser más rápida a una fracción volumétrica más baja correspondiente a la aleación Fe-8%Ni-11%Al en comparación con la aleación de Fe-10%Ni-12%Al.

**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICA**

- [1] **M. DOI**, “ Elasticity Effect On the Microstructure of Alloys Containing Coherent Precipitates” Progress in Materials Science 40 (1996) pp. 79-180.
- [2] **I. M. LIFSHITZ Y V. V. SLYOZOV**, “ The Kinetics of Precipitation From Supersaturated Solid Solution” J. Phys. Chem. Solids, 19 (1961) pp. 35-50.
- [3] **C. WAGNER**, “Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen” Z. Electrochem. 65 (1961) pp. 581- 591.
- [4] **V. VAITHYANATHAN** “Phase-field Simulations of Coherent Precipitate Morphologies and Coarsening Kinetics”, A Thesis Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University (2002).
- [5] **K. G. WANG, Z. GUO, W. SHA, M. E. GLICKSMAN y K. RAJAN**, “Property Predictions Using Microstructural Modeling”, Acta Materialia, 53 (2005) pp.3395-3402.
- [6] **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) pp.985-990.
- [7] **Z. GUO, W.SHA, D. VAUMOUSSE**, “ Microstructural Evolution in a PH13-8 Stainless Steel After Ageing”, Acta Materialia 51 (2003) pp.101-116.
- [8] **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) pp. 197-208.
- [9] **G. KOSTORZ**, “Phase Transformations in Materials” Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, (2001) pp 371.
- [10] **P.W. VOORHEES**, Annu. Rev. Mater. Sci. 22 (1992) pp.197-215.
- [11] **A. UMANTESEV**, “Thermal Effect of Phase Transformations: A review”, Physica D 235, (2007) pp.1-14.
- [12] **A. K. JENA, M.C. CHATURVEDI**, “Transformaciones en los materiales”, Prentice Hall. EE. UU. (1992) pp.301-302.
- [13] **M. SAITO, H. INO, Y. SUMITOMO**, “A Study of Spinodal Descomposition in Fe-Ni-Al Alloys by Mössbauer Effect”, Trans. JIM,15, (1974) pp. 305-313.
- [14] **W. OSTWALD**, Z. Phys. Chem. Vol. 37 (1901) pp. 385.

- [15] **A. BALDAN**, “Progress in Ostwald Ripening Theories and their Applications to Nickel-Base Superalloys”, *Journal of Materials Science*. Vol. 37 (2002) pp. 2171-2202.
- [16] **A. BALDAN**, “Progress in Ostwald Ripening Theories and their Applications to the  $\gamma'$ -Precipitates in Nickel-Base Superalloys”, *Journal of Materials Science* 37 (2002) pp. 2379-2405.
- [17] **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) pp.381-384.
- [18] **V. M. LÓPEZ H**, “Ph. D. Thesis”, Tohoku University Japan, 1992.
- [19] **A. D. BRAILSFORD y P. WYNBLATT**, “ The Dependence of Ostwald Ripening Kinetics On Particle Volume Fraction” *Acta Mater.* 27 (1979) pp.489-497.
- [20] **M. DOI**, “Coarsening Behaviour of Coherent Precipitates in Elastically Constrained System” *Mater. Trans.* 33 (7) (1992) pp. 637-649.
- [21] **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).
- [22] **J. W. MARTIN**, “ Precipitation Hardening ”, Butterworth-Heinemann, 1998, EE.UU.
- [23] **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) pp. 2001-2012.
- [24] **J. A. MARQUSS y J. ROSS**, “ Theory of Ostwald Ripening: Competitive Growth and Its Dependence On Volume Fraction” *J. Chem. Phys.* 80 (1984) pp. 536-546.
- [25] **M. TOKUYAMA y M. KAWASAKI**, “Statical-Mechanical Theory of Coarsening of Spherical Ripening”, *Physica*, 123A (1984) pp. 386-411.
- [26] **Y. ENOMOTO y K. KAWASAKI**, “Computer simulation of Ostwald Ripening with Elastic Field Interactions”, *Acta. Metall.* 37 (1988) 1399-1406.
- [27] **T. A. ABINANDANAN, W. C. JOHNSON y P. W. VOORHEES** “The Coarsening Kinetics of Two Misfitting Particles in an Anisotropic Crystal”, 38 (1990) pp.1349-1367.
- [28] **W. C. JOHNSON Y P. W. VOORHEES**, “ Elastic Interaction and Stability of Misfitting Cuboidal Inhomogeneities, *J. Appl. Phys.* 61 (4) (1987) pp.1610-1619.

- [29] **W. C. JOHNSON** “Elastic Interaction of Two Precipitates Subjected to an Applied Stress Field”, *Metallurgical Transactions A*, 14A (1983) pp. 2219-2227.
- [30] **A. D. BRAILSFORD y P. WYNBLATT**, “ The Dependence of Ostwald Ripening Kinetics On Particle Volume Fraction” *Acta Mater.* 27 (1979)pp. 489-497.
- [31] **A. J. ARDELL**, “The Effect of Volume Fraction On Particle Coarsening: Theoretical Considerations”, *Acta Metallurgica*, vol. 20 (1972) pp. 61-71.
- [32] **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) pp.2013-2030.
- [33] **D. M. KIM Y A. J. ARDELL**, “Coarsening of Ni<sub>3</sub>Ge in Binary Ni-Ge Alloys: Microstructures and Volume Fraction Dependence of Kinetics”, *Acta Materialia*, 51 (2003) pp. 4073-4082.
- [34] **Y. EMOTO, M. TOKUYAMA y K. KAWASAKI**, “Finite Volume Fraction Effects On Ostwald Ripening”, *Acta Metall.* 34 (11) (1986) pp.2119-2128.
- [35] **R. A. MacKY y M. V. NATHAL**, “  $\gamma'$  Coarsening in High Volume Fraction Nickel-Base Alloys”, *Acta Mater.* 38 (6) (1990) pp. 993-1005.
- [36] **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) pp.1784-1787.
- [37] **C. K. L. DAVIES, P. NASH y N. STEVENS**, “The Effect of Volume Fraction of Precipitate On Ostwald Ripening”, *Acta Metall.* 28 (1980) pp.179-189.
- [38] **Y. WANG y A. G. KHACHATURYAN**, “Shape Instability During Precipitate Growth in Coherent Solids”. *Acta Metallurgica and Materialia* Vol. 43 (1995) pp. 1837-1857.
- [39] **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) pp.139-145.
- [40] **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) pp. 19-30.
- [41] **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) pp. 233-244.

- [42] **B. GRUSHKO, U. LEMMERZ, K. FISCHER**, “The Low-Temperature Instability of the Decagonal Phase in Al-Fe-Ni”, *Phys. Status Solidi A*, **155A**, (1996) (Experimental, Equi. Diagram, 29) pp. 17-30.
- [43] **J.H. CHO, A.J. ARDELL**. “ Coarsening of Ni,Si Precipitates in Binary Ni-Si Alloys at Intermediate to Large Volume Fractions”, *Acta mafr.* Vol. 45, No. 4, (1997)pp. 1399-1400.
- [44] **R. ASIMOV**. *Acta Metall*, Vol. 11,(1963) pp. 72-73.
- [45] **Y. H. SOHN**, “Interdiffusion Structures and Paths for Multiphase FeNiAl Difusion Couples at 1000°C” *Metallurgical and Materials Transactions* Vol. 36 A (2005).
- [46] **LUIZ ELENO Et. Al**. “ Assessment of the FeNiAl System”, *Intermetallics*, Vol. 14 (2006) pp.1276-290.
- [47] **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) pp.1263-1268.
- [48] **G. K. DEY**, “Physical Metallurgy of Nickel Aluminides”, *Saghana*, vol. 28 (2003), pp. 247-262.
- [49] **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.
- [50] **V. VAITHYANATHAN y L.Q. CHEN**, “Coarsening of Ordened Intermetallic Precipitates with Coherency Stress”, *Acta Mater.* Vol. 50 (2002) pp.4061-4073.
- [51] **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 Gibas-Thomson Effect”, *Acta Materialia*, 52 (2004) pp. 5829-5843.
- [52] **D.M. KIM, A.J. ARDELL**. “The Volume-Fraction Dependence of Ni<sub>3</sub>Ti Coarsening Kineticks – New Evidence of Anomalous Behavior”. *Scripta Materialia*, vol. 43 (2000) pp.381-384.
- [53] **A.MAHESHWARI, M. MESHKINPOUR, A.J. ARDELL.**” Modelling of Coarsening and Grain Growth” In: *Pande CS,Marsh SP, editors.*(1993) pp. 2-3.