



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E**  
**INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

---

---

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA**

***“EFECTO DE LA ADICIÓN DE Cu EN LA  
PRECIPITACIÓN DE FASES INTERMETÁLICAS EN  
LA ALEACIÓN Fe-10%Ni-15%Al POR LOS  
MÉTODOS CONVENCIONAL Y GRADIENTE  
COMPOSICIONAL”***

**TESIS DE MAESTRÍA**  
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN**  
**CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA**

**PRESENTA:**  
**ING. CYNTHIA DAYANA HERNÁNDEZ JIMÉNEZ**

**DIRECTORES DE TESIS:**  
**DR. HÉCTOR J. DORANTES ROSALES**  
**DR. NICOLÁS CAYETANO CASTRO**



**CIUDAD DE MÉXICO.**

**ENERO 2018**



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

SIP 14 BIS

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 18 del mes de Diciembre del 2017 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:

**“ Efecto de la adición de Cu en la precipitación de fases intermetálicas en la aleación Fe-10%Ni-15%Al por los métodos convencional y gradiente composicional “**

Presentada por el alumno:

**HERNÁNDEZ**

Apellido paterno

**JIMÉNEZ**

Apellido materno

**CYNTHIA DAYANA**

Nombre(s)

Con registro:

B	1	5	0	3	1	7
---	---	---	---	---	---	---

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**

Directores de Tesis

  
DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

  
DR. NICOLÁS CAYETANO CASTRO  
(EXTERNO)

  
DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

  
DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA

  
DR. DIEGO ISRAEL RIVAS LÓPEZ

  
DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS  
MÉXICO, D. F.

ESCUELA SUPERIOR DE  
INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS  
EL PRESIDENTE DEL COLEGIO  
DE INVESTIGACIÓN

  
M. EN E. DANTE REAL MIRANDA



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

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México el día 9 del mes enero del año 2018, la que suscribe Cynthia Dayana Hernández Jiménez alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B150317, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado de Investigación, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales y el Dr. Nicolás Cayetano Castro y cede los derechos del trabajo intitulado “EFECTO DE LA ADICIÓN DE Cu EN LA PRECIPITACIÓN DE FASES INTERMETÁLICAS EN LA ALEACIÓN Fe-10%Ni-15%Al POR LOS MÉTODOS CONVENCIONAL Y GRADIENTE COMPOSICIONAL”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección [cynthia-hj@live.com](mailto:cynthia-hj@live.com). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Cynthia Dayana Hernández Jiménez

Nombre y firma

---

## AGRADECIMIENTOS

*Al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Proyecto: Ciencias Básicas 2013, No. 222459) y al Programa Institucional de Formación de Investigadores del IPN por el apoyo económico brindado durante el desarrollo de este proyecto.*

*A los doctores Héctor Javier Dorantes Rosales y al Dr. Nicolás Cayetano Castro por su confianza, apoyo, enseñanzas y guía para la realización de este trabajo.*

*A mis sinodales por sus comentarios y sugerencias para la mejora y culminación de este trabajo.*

*Dra. Lucía Téllez Jurado  
Dr. Víctor Manuel López Hirata,  
Dr. José Antonio Romero Serrano  
Dr. Diego Israel Rivas López*

*A mis amigos Norma, Carlos, Antonio, Uriel, Olga, Rodrigo, Gerardo, Alfredo y José María quienes me brindaron su amistad y me ayudaron en todo momento.*

*Al Dr. José María Cabrera Marrero por recibirme para realizar una estancia de investigación.*

*A mis nuevos amigos Ana, Marcel y Thomas.*

*Y a mis padres por su infinito amor y apoyo incondicional.*

*Muchas gracias.*

---



---

## Índice general

	<b>Página</b>
<b>Lista de figuras</b>	i
<b>Lista de tablas</b>	v
<b>Resumen</b>	
<b>Abstract</b>	
<b>CAPÍTULO I: Introducción</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II: Consideraciones teóricas</b>	
2.1 Transformación de fase por precipitación	3
2.2 Endurecimiento por precipitación	5
2.3 Teorías de engrosamiento de precipitados	7
2.3.1 Teoría de maduración de Ostwald	8
2.3.2 Teoría LSW	9
2.3.3 Teorías modificadas de la teoría LSW sobre la cinética de engrosamiento	11
2.3.4 Comparación de las Teorías VG, MLSW, LSEM y BW	13
2.4 Efectos de la deformación elástica sobre el engrosamiento	15
2.5 Morfología de los precipitados coherentes	16
2.6 Método del gradiente de concentración macroscópico	17
2.6.1 Fuerza motriz para la difusión.	21
2.7 Sistema Fe-Ni-Al	23
2.7.1 Efecto de elementos de aleación en el sistema Fe-Ni-Al	25
<b>CAPÍTULO III: Procedimiento experimental</b>	
3.1 Esquema general del procedimiento experimental	29
3.2 Fabricación de la aleaciones de composición fija	30
3.3 Tratamiento térmico de homogeneizado	30
3.4 Fabricación del par difusor	31
3.5 Tratamientos térmicos de envejecido	31
3.6 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido Convencional y de Alta Resolución (MEB y MEB-AR).	32
3.7 Medición de durezas Vickers	33
3.8 Medición de nanodurezas	33
<b>CAPÍTULO IV: Análisis y discusión de resultados</b>	
4.1 Método convencional	34
4.1.1 Análisis químico	34

---

---

	<b>Página</b>
4.1.2 Análisis microestructural	34
4.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	51
4.1.4 Análisis composicional de los precipitados	53
4.1.5 Cinética de engrosamiento	55
4.1.6 Análisis de la distribución de tamaño de precipitado	62
4.1.7 Evolución de la dureza	68
4.2 Método del gradiente de composición macroscópico	71
4.2.1 Análisis químico	71
4.2.2 Precipitación de fases en el par difusor FeNiAl/FeNiAlCu	71
4.2.3 Evolución de la dureza	75
<b>Conclusiones</b>	<b>79</b>
<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>81</b>

---

---

## Lista de figuras

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1	Diagrama de fase esquemático de una aleación binaria exhibiendo una región de solubilidad limitada. [1]	4
2	Diagrama de fases hipotético de una aleación endurecible por precipitación de composición $C_0$ .	6
3	Efecto de la temperatura sobre la cinética de precipitación.	7
4	Esquema representativo de dos precipitados de radio $r_1$ y $r_2$ en una matriz $\alpha$ mostrando el flujo difusivo de 1 a 2.	9
5	Gráfica de los tamaños de precipitado en función del radio crítico.	11
6	Efecto de la $f_v$ sobre la constante cinética de engrosamiento propuesta por las teorías MLSW, BW, VH y LSEM.	14
7	Comparación de las teorías LSW modificadas a) $f_v=0.1$ y b) $f_v=0.35$ .	15
8	Microestructura formada al envejecer la aleación de gradiente de composición de Ni-Al a 973 K durante 86,4 ks.	20
9	Ilustración esquemática mostrando como se alcanza la composición de equilibrio en las partículas de la intercara $c_e$ , de cuyo diámetro es $2r^*$ .	20
10	Energía libre de Gibbs.	23
11	Diagramas ternarios del sistema Fe-Ni-Al a) 1100°C, b) 750°C, c) 850°C y d) 950°C.	25
12	Efecto microestructural de la adición de Cu. a) Fe-10%Ni-15%Al y b) Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu.	27
13	Análisis de la composición de precipitados NiAl mediante ATP.	28
14	Evolución de la composición de los precipitados NiAl: a) 0.5h, b) 4h y c) 128h.	29
15	Esquema general de experimentación.	31
16	Diagrama pseudobinario de la aleación Fe-10%Ni-15%Al y Cu.	32
17	Esquema de los tratamientos térmicos de homogeneizado y envejecido térmico.	34
18	Micrografías de las aleaciones (a) Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu y (b) Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu homogeneizadas a 1100°C.	37

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
19	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu envejecida a 850°C por diferentes tiempos (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50 y (e) 100h.	40
20	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu envejecida a 900°C por diferentes tiempos (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50 y (e) 100h.	41
21	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu envejecida a 850°C por diferentes tiempos (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 50 y (f) 100h.	44
22	Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu envejecida a 900°C por diferentes tiempos (a)1, (b) 5, (c)10 , (d) 25, (e)50 y (f)100h.	45
23	Formas de equilibrio (líneas continuas) de sistemas de dos partículas en una matriz grande con $\alpha = 10$ y (a) $\beta = 2$ , (b) $\beta = 5$ , (c) $\beta = 10$ y (d) $\beta = 20$ . El punteado las líneas representan las formas iniciales de las partículas.	49
24	Evolución de la morfología de los precipitados para la aleación Fe-10Ni-15Al-2.5Cu a 850°C por diferentes tiempos (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50 y (e) 100h.	49
25	Evolución de la morfología de los precipitados para la aleación Fe-10Ni-15Al-2.5Cu a 900°C por diferentes tiempos a) 5(a, f), b) 10(b, g), c) 25(c, h), d) 50(d, i) y e) 100h (e, j).	50
26	Evolución de la morfología de los precipitados para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu a 850°C por diferentes tiempos a) 5(a, f), b) 10(b, g), c) 25(c, h), d) 50(d, i) y e) 100h (e, j).	51
27	Evolución de la morfología de los precipitados para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu a 900°C por diferentes tiempos a) 5(a, f), b) 10(b, g), c) 25(c, h), d) 50(d, i) y e) 100h (e, j).	52
28	Micrografías de MET-AR en condición de (a) Campo claro, (b) PDAS, (c) Campo claro mayores aumentos y (d) Indexación correspondiente al eje de zona B=001.	53
29	Mapeo composicional de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 900°C por 100h.	55
30	Composición química de los precipitados primarios y secundarios a 850 y 900°C de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu.	56

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
31	Composición química de la matriz a 850 y 900°C de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu.	56
32	Radio promedio contra tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu (a) 850 y (b) 900°C.	59
33	Radio promedio contra tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5Cu (a) 850 y (b) 900°C.	60
34	Engrosamiento de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu.	62
35	Engrosamiento de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu.	63
36	Valores de la constante cinética (K) para varios contenidos de Cu con un envejecido a 850°C.	63
37	Las funciones de distribución de ETK $p$ ( $\rho$ ) en varias fracciones de volumen $Q$ . Los resultados de otras teorías también se incluyen. (a) $Q = 0.1$ (b) $Q = 0.35$ .	65
38	Distribución de tamaño de los precipitados de aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu envejecida a 850°C por diferentes tiempos (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50 y (e) 100h.	66
39	Distribución de tamaño de los precipitados de aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu envejecida a 900°C por diferentes tiempos (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50 y (e) 100h.	67
40	Distribución de tamaño de los precipitados de aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu envejecida a 850°C por diferentes tiempos (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 50 y (f) 100h.	68
41	Distribución de tamaño de los precipitados de aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu envejecida a 900°C por diferentes tiempos (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 50 y (f) 100h.	69
42	Evolución de la dureza de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu envejecida a 850°C y 900°C por diferentes tiempos.	71
43	Evolución de la dureza de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu envejecida a 850°C y 900°C por diferentes tiempos.	72
44	Par difusor envejecido a 900°C por 30 min. a) Micrografía de la zona donde se realizó el análisis composicional lineal y b) Variación de la composición vs la distancia mostrando el gradiente formado por el Cu.	74



---

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
45	Evolución de precipitados en un gradiente de composición del par difusor Fe-10%Ni-15%Al/ Fe-10%Ni-15%A-30%Cu envejecida a 850°C durante 5h a diferentes distancias de la intercara, (a) 40, (b) 121, (c) 253, (d) 330, (e) 440, (f) 550, (g) 736, (h) 824 y (i) 945 $\mu\text{m}$ .	76
46	Gráfica de distancia, composición y dureza del par difusor envejecido a 900°C por 30 min. Las micrográficas correspondientes a la microestructura para (a) 14, (b) 5 y (c) 0.7 % at. Cu.	79
47	Indentaciones generadas en el ultrananodurometro, donde (a), (b), (c) y (d) están señaladas en la Fig. 48..	80
48	Comparación entre la microdureza Vickers y las mediciones mediante un ultrananodurometro, así como, el comportamiento del módulo de Young en el gradiente composicional del par difusión Fe-10%Ni-15%Al/Fe-10%Ni-15%Al-28%Cu.	80

---

## Lista de tablas

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1	Análisis composicional de la muestra para el método convencional	36
2	Tamaño de los precipitados en la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu	57
3	Tamaño de los precipitados en la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu	57
4	Análisis composicional de la muestras para el método de par difusor	73

---

## Resumen

Las aleaciones ferríticas de Fe-Ni-Al poseen un gran potencial para aplicaciones a altas temperaturas debido a la alta resistencia obtenida de la precipitación de la fase ordenada  $\beta'$  (NiAl), el engrosamiento de estos precipitados es un asunto importante para mantener las propiedades mecánicas a altas temperaturas. El presente trabajo analiza el efecto del Cu sobre la cinética de engrosamiento de los precipitados  $\beta'$ ((Fe,Ni)Al) en una matriz ferrítica. Para alcanzar este objetivo a partir del método convencional se fabricaron las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu y Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu las cuales fueron homogeneizadas a 1100°C y envejecidas isotérmicamente a 850 y 900°C por diferentes tiempos; y para el método del gradiente de composición macroscópico, se generó un par difusor con las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al y Fe-10%Ni-15%Al-28%Cu mediante un recocido de difusión a 1050°C por 7 días y se envejeció isotérmicamente a 900°C por 0.5h. La caracterización se llevó a cabo mediante MEB, MEB-AR, MET, Microdureza Vickers y nanoindentación. El análisis de la evolución morfológica y tamaño de los precipitados mostró la presencia de dos tipos de precipitados, los cuales fueron denominados como primarios, a los que se alinean preferencialmente en las direcciones  $\langle 100 \rangle$  y secundarios a los que se presentan intercaras a 45° respecto a los primarios. Mediante análisis químico por EDS se mostró que existe una diferencial composicional de Cu y Al entre ambos tipos de precipitados. La evolución morfológica observada en la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu fue la siguiente: cubos  $\rightarrow$  paralelepípedos rectangulares (primarios) y cubos  $\rightarrow$  paralelepípedos rectangulares  $\rightarrow$  paralelepípedos con caras irregulares (secundarios). Por su parte, en la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu el desarrollo observado fue: cubos  $\rightarrow$  paralelepípedos rectangulares  $\rightarrow$  Agujas (primarios) y cubos  $\rightarrow$  paralelepípedos irregulares (secundarios). Mediante la medición del radio equivalente  $\bar{r}$  de los precipitados en función del tiempo de envejecimiento  $t$ , se muestra que  $\bar{r}$  varía linealmente con  $t^{0.3}$  para ambas aleaciones, es decir, que el engrosamiento está controlado por la difusión atómica. La cinética de engrosamiento se incrementa con respecto a la adición de Cu y la temperatura. Las constantes cinéticas obtenidas fueron  $5.154 \times 10^4$  y  $1.789 \times 10^5$  nm<sup>3</sup>/h para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu; y  $3.826 \times 10^5$  y  $8.041 \times 10^6$  nm<sup>3</sup>/h para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu a 850 y 900°C, respectivamente. La medición de durezas y nanodurezas, mostró que un contenido del 5% aumenta la resistencia mecánica del material. Finalmente, mediante el método del gradiente composicional fue posible corroborar que el Cu influye sobre el tamaño y la evolución morfológica de los precipitados, así como en la resistencia mecánica del sistema Fe-10%Ni-15%Al.

---

---

## Abstract

Fe-Ni-Al ferritic alloys have a great potential for applications at high temperature due to the precipitation of the ordered  $\beta'$  (NiAl) phase, the coarsening process of these precipitates is an important issue to keep the mechanical properties at high temperatures. This work analyzes the Cu effect on the coarsening kinetic of the  $\beta'$  precipitates in a ferritic matrix. To reach this goal, the Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu and Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu alloys were fabricated and they were studied by the conventional method. The alloys were homogenized at 1100°C for 24 h and then they were aged at 850 and 900°C for different times. On the other hand, the compositional gradient method was applied by a diffusion couple of Fe-10%Ni-15%Al and Fe-10%Ni-15%Al-28%Cu alloys. The diffusion couple was diffusion annealed at 1050°C for 7 days and aged at 900°C for 0.5h. The structural, microstructural and mechanical characterization was carried out by SEM, HRSEM, TEM, Vickers hardness measurements and nanoindentation. The evolution in size and morphology permit distinguish two kinds of precipitates: (i) primary precipitates which are aligned preferential in the matrix  $\langle 100 \rangle$  directions; and (ii) secondary precipitates with interfaces at 45° with respect to the interfaces of the primary precipitates. The chemical analysis by EDS showed a Cu and Al compositional difference between both kinds of precipitates. The morphology evolution in the Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu alloy was as follows: cuboids  $\rightarrow$  rectangular parallelepipeds and cuboids  $\rightarrow$  rectangular parallelepipeds  $\rightarrow$  parallelepipeds with irregular interfaces for the primary and secondary precipitates, respectively. For the Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu alloy, cuboids  $\rightarrow$  rectangular parallelepipeds  $\rightarrow$  needles and cuboids  $\rightarrow$  parallelepipeds with irregular interfaces, for the primary and secondary precipitates, respectively. A lineal dependence of the equivalent radii with respect to the time was observed for both alloys. The coarsening mechanism is atomic diffusion-controlled attributed to the values of the time exponent about 0.24-0.38 which are close to 1/3 as predicted by LSW theory. Additionally, the coarsening kinetic enhances as the Cu and temperature is increased. The kinetic constants were  $5.154 \times 10^4$  and  $1.789 \times 10^5$  nm<sup>3</sup>/h for the Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu alloy; and  $3.826 \times 10^5$  and  $8.041 \times 10^6$  nm<sup>3</sup>/h for the Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu alloy, at 850 and 900°C, respectively. The hardness and nanoindentation measurements showed that the addition of 5%Cu promotes a higher mechanical hardening. Finally, the compositional gradient method results allow elucidating the copper effects on the size, morphology evolution of the precipitates and the mechanical properties in the Fe-10%Ni-15%Al system.

---

# Capítulo I

## Introducción

*El camino del progreso no es ni rápido ni fácil.*

*Marie Curie*



### Introducción

La investigación y el desarrollo de nuevos materiales son derivados del avance tecnológico, promoviendo la optimización de sus propiedades físicas y mecánicas para condiciones de trabajo más severas. Específicamente en la industria aeroespacial y energética se requieren de materiales que presenten una mayor resistencia para mantener sus propiedades a elevadas temperaturas por largos períodos de tiempo.

Los materiales endurecidos por precipitación revisten gran importancia industrial debido a sus buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas; en particular, las superaleaciones base níquel, las cuales son ampliamente utilizadas en la industria de la generación de electricidad, en la industria aeronáutica y nuclear. El principio en el cual basan sus excelentes propiedades mecánicas es mediante el fortalecimiento por precipitación de la fase  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) usada para endurecer una matriz de fase  $\gamma$  ( $\text{Ni}$ ), ambas con una estructura cubica centrada en las caras (fcc).

Con la finalidad de sustituir a las costosas superaleaciones base níquel, actualmente se desarrollan nuevos materiales como el sistema Fe-Ni-Al. De manera análoga a las superaleaciones base Ni, dichas aleaciones deben sus excelente propiedades a la precipitación de la segunda fase  $\beta'$  (Fe,Ni)Al en una matriz ferrítica  $\alpha$ -Fe, ambas con una estructura cubica centrada en el cuerpo (bcc). Además exhiben algunas ventajas debido a que son menos densas, más económicas y soporta temperaturas de operación más altas.

Así mismo, las propiedades mecánicas de aleaciones envejecidas están íntimamente relacionadas con el tamaño, la forma y la distribución de las partículas precipitadas, así como de la naturaleza de la interacción entre precipitado y matriz. A su vez, la microestructura determina las propiedades macroscópicas de ese material, como la resistencia o la tenacidad, por lo cual, la manera y la velocidad a la que las partículas precipitadas engrosan tendrá un impacto significativo sobre las características últimas del material.

El engrosamiento de precipitados en una matriz fluida fue descrito por la teoría desarrollada por Lifshitz y Slyozov [8] e independientemente por Wagner [9] (Teoría LSW), la cual supone una fracción de volumen infinitesimal de partículas de segunda fase engrosadas en un sistema libre de estrés. Sin embargo, esta suposición de que no hay tensiones o que son insignificantes, a menudo no es válida en el sistema sólido-sólido, particularmente cuando la intercara matriz-partícula es coherente y las partículas y la matriz tienen diferentes parámetros reticulares. Como resultado, se

han desarrollado una serie de teorías modificadas para explicar los efectos de la fracción de volumen y la coalescencia de partículas [13-16].

Una de las principales técnicas para investigar el endurecimiento por precipitación es el conocido método convencional, el cual involucra el estudio de una composición definida a diferentes tratamientos térmicos de envejecido. Por otra parte, una técnica novedosa para investigar las transformaciones de fase de varias composiciones de aleación en un mismo espécimen, es el llamado método del gradiente de composición macroscópico, diseñado por Toru Miyazaki [23,24], mediante el cual es posible construir diagramas T-t-p-c que permiten distinguir el modo de separación de fases, las líneas de equilibrio y las líneas de precipitación coherente e incoherente.

Para modificar la cinética de engrosamiento en las aleaciones Fe-Ni-Al se han adicionado elementos que generan estabilidad microestructural. Dentro de la literatura se ha reportado que la adición de elementos como Cu, Cr, Mo y V promueven una disminución en la cinética de engrosamiento [34-36], que es de vital importancia para la fiabilidad de los materiales estructurales a alta temperatura durante el servicio.

Por lo tanto, el presente trabajo pretende aportar información sobre el efecto del Cu sobre la evolución morfológica, tamaño, distribución y cinética de engrosamiento de precipitados  $\beta'$  en una matriz ferrítica bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo de envejecido. Así mismo, se espera que los resultados sean una guía para el desarrollo de nuevas superaleaciones base Fe.

# Capítulo II: Consideraciones teóricas

*Sólo hay un bien: el conocimiento. Sólo hay  
un mal: la ignorancia.*

*Sócrates.*

Muchas propiedades tecnológicamente importantes de las aleaciones, tales como su resistencia mecánica y tenacidad, resistencia a la fluencia y a la corrosión, y propiedades magnéticas y superconductoras, están esencialmente controladas por la presencia de partículas precipitadas de una segunda fase. Esto comúnmente resulta de la descomposición de una solución sólida durante el enfriamiento. Una comprensión fundamental de la termodinámica, el mecanismo y la cinética de las reacciones de precipitación en sólidos metálicos, que conducen a una microestructura bien definida, es por lo tanto de gran interés en la ciencia de los materiales.

### 2.1 Transformación de fase por precipitación

Cuando se enfría una solución sólida desde una región monofásica, de tal modo que al pasar por una región bifásica en el diagrama de fases, queda sobresaturada. Entonces se forma una nueva fase por una reacción de precipitación de estado sólido. La nueva fase se forma debido que al hacerlo disminuye la energía libre del sistema. Tal como se indica en el diagrama de fases binario esquematizado en la figura 1, la fase  $\alpha$  es una solución sólida con composición  $C_o$  y es térmicamente estable sólo a temperaturas elevadas. A temperaturas menores, la energía libre del sistema disminuye a través de la descomposición o separación de la fase  $\alpha$  en dos fases  $\alpha$  y  $\beta'$ .

Para iniciar una reacción de precipitación en orden, primero la aleación es homogeneizada en una región monofásica a  $T_H$  y entonces ya sea que: a) Se enfríe lentamente hasta la región bifásica  $\alpha$  y  $\beta'$  o b) Se enfríe rápidamente en un baño para posteriormente envejecerla isotérmicamente a una temperatura  $T_A$  dentro de la región de dos fases (ver figura 1). En ambos casos, el equilibrio termodinámico es alcanzado si la sobresaturación  $\Delta c$  llega a ser cero y es definida como:

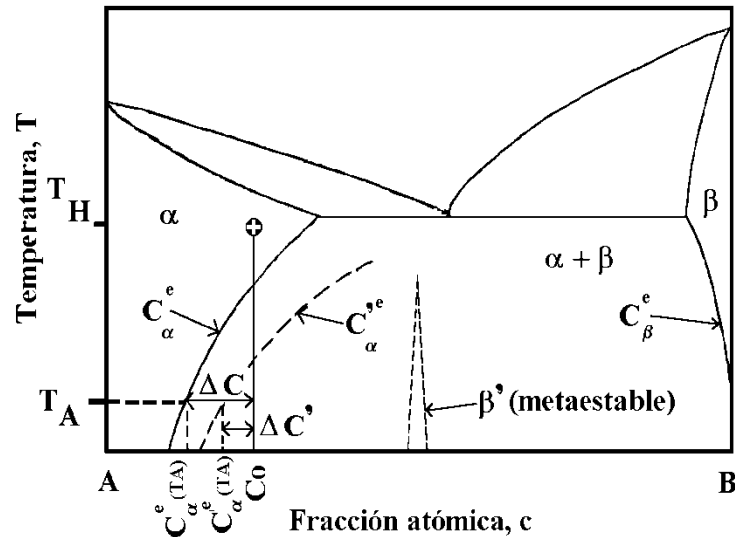
$$\Delta c(t) = \bar{c} - c_{\alpha}^e \quad (1)$$

Aquí  $\bar{c}$  es la composición media de la matriz para un tiempo  $t$  con  $\bar{c} = (t = 0) \equiv c_o$ . Para el caso a) el cual prevalece frecuentemente durante el proceso industrial, la temperatura de envejecido y el límite de solubilidad de equilibrio asociado con  $c_{\alpha}^e$  disminuye continuamente.

---

El equilibrio puede ser alcanzado si la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente menor al intervalo de temperatura en el cual la difusión ( $D$ ) de los átomos de soluto es adecuadamente alta. La fracción de volumen precipitada ( $f_p$ ) y la dispersión de las partículas de segunda fase pueden ser controladas por la velocidad de enfriamiento.

El procedimiento b) es frecuentemente usado para estudios de cinética de descomposición bajo condiciones las cuales son fáciles de controlar y describir teóricamente ( $T = T_A = constante$ ;  $D = constante$ ) que para el caso a). Esto conduce a una microestructura de precipitación cuya fracción volumétrica y dispersión de partículas dependen de  $\Delta c(T)$  y del tiempo de envejecido. Las reacciones de descomposición envuelven la difusión de las especies atómicas mediante mecanismos intersticiales y/o vacancias. Entonces la evolución microestructural de los precipitados conduce al equilibrio termodinámico como una función del tiempo y la temperatura<sup>[1-3]</sup>.



**Figura 1** Diagrama de fase esquemático de una aleación binaria exhibiendo una región de solubilidad limitada. [1]



### 2.2 Endurecimiento por precipitación

La resistencia y la dureza de algunas aleaciones metálicas pueden aumentar por la formación de partículas extremadamente pequeñas y uniformemente dispersas de una segunda fase dentro de la original fase matriz; esto se puede conseguir mediante un apropiado tratamiento térmico denominado “endurecimiento por precipitación” porque las pequeñas partículas de la nueva fase se denominan “precipitados”. Tales precipitados actúan para bloquear el movimiento de las dislocaciones y hacer más resistente y duro al metal. Es el principal tratamiento para hacer resistentes las aleaciones de aluminio, cobre, magnesio, níquel y otros metales no ferrosos.

Los requisitos fundamentales para que una aleación presente endurecimiento por envejecimiento son los siguientes:

1. La aleación debe presentar solubilidad creciente de un soluto o de una segunda fase a medida que la temperatura aumenta.
2. Que el material a alta temperatura, en el cual hay más solutos en solución, pueda ser templado cuando la aleación se enfría a temperatura ambiente o por debajo de ella. Puesto que la aleación templada contiene más soluto a temperatura ambiente que cuando está en equilibrio, se trata de una solución sobresaturada, inestable, que tiende a precipitar el exceso de soluto o fase.
3. Que los precipitados puedan asumir estructuras de transición metaestables (con respecto a la estructura de equilibrio) que sean coherentes con la red anfitrión.

El endurecimiento por precipitación resulta del desarrollo de partículas de una nueva fase, por lo tanto la explicación del procedimiento del tratamiento térmico se facilita mediante la utilización de diagramas de fases. En el endurecimiento por precipitación se consigue mediante dos tratamientos diferentes. El primero es un tratamiento térmico de disolución (recocido por difusión) en el que los átomos de soluto se disuelven para formar una solución sólida monofásica. Dicho tratamiento puede ser explicado a partir de la Figura 2, considerando una aleación de composición  $C_0$ , el tratamiento consiste en calentar la aleación a una temperatura dentro del campo de fase  $\alpha$ ,  $T_0$ , para que la fase  $\beta$  presente se disuelva completamente.

A continuación se enfría rápidamente a la temperatura  $T_1$ , lo que evita que ocurra la difusión y previene la formación de fase  $\beta$ . Por lo tanto, a  $T_1$ , existe una condición de no equilibrio, donde la fase  $\alpha$  se encuentra como una solución sólida sobresaturada con átomos B.

El segundo tratamiento o tratamiento térmico de precipitación consiste en calentar la solución sólida sobresaturada  $\alpha$  a una temperatura intermedia  $T_2$  dentro de la región bifásica ( $\alpha+\beta$ ), a la cual la velocidad de difusión es apreciable. El resultado es que la fase precipitada  $\beta$  comienza a formarse como partículas finamente dispersas de composición  $C_\beta$ , en una matriz de composición  $C_\alpha$ , proceso que a veces se denomina “envejecimiento”. Después de permanecer el tiempo adecuado a la temperatura  $T_2$ , la aleación se enfría a temperatura ambiente [4].

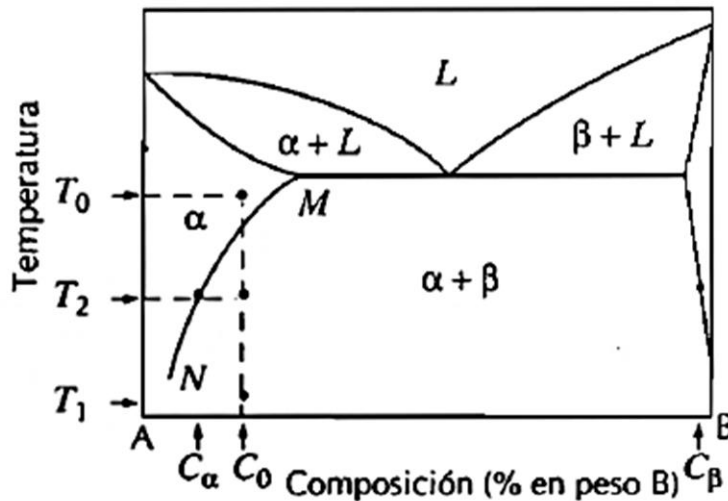
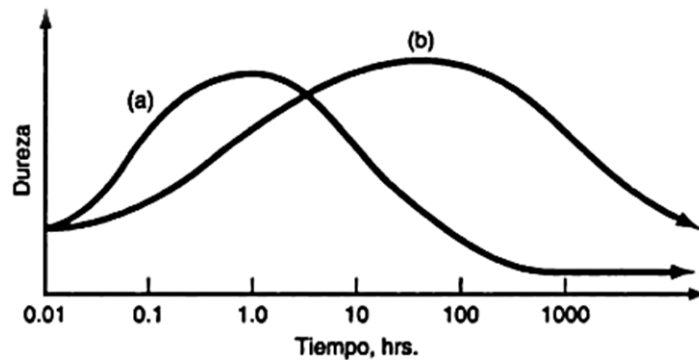


Figura 2 Diagrama de fases hipotético de una aleación endurecible por precipitación de composición  $C_0$ .

La combinación de tiempo y temperatura en el proceso de precipitación (envejecimiento) es crítica para lograr las propiedades deseadas en la aleación. El efecto se ilustra en la figura 3 a temperaturas elevadas en el tratamiento por precipitación, como en el caso de (a), la dureza se eleva en un tiempo relativamente corto; mientras que a bajas temperaturas, como en (b), se requiere más tiempo para endurecer la aleación, pero su máxima dureza será probablemente más grande que en el primer caso. La continuación del proceso de envejecimiento como se observa en la gráfica, da por resultado una reducción en las propiedades de dureza y resistencia. A esta reducción se le da el nombre de sobre-envejecimiento [5].



**Figura 3** Efecto de la temperatura sobre la cinética de precipitación.

### 2.3 Teorías de engrosamiento de precipitados

La resistencia de las aleaciones endurecibles por precipitación está relacionada directamente con el tamaño de partícula de los precipitados coherentes que se forman. Por lo tanto, después de la formación inicial de los precipitados coherentes es muy deseable poder inhibir el crecimiento posterior. Esto es extremadamente importante en aleaciones que se usan a altas temperaturas.

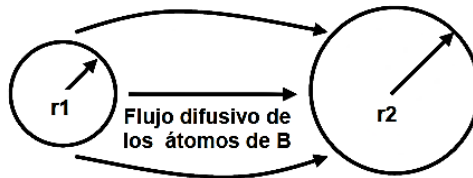
### 2.3.1 Teoría de maduración de Ostwald

El problema del engrosamiento de partícula lo trató por primera vez W. Ostwald en 1900 y a menudo se le conoce como maduración de Ostwald; predice que la variación en el tamaño medio de la partícula precipitada como una función del tiempo durante el tratamiento térmico isotérmico. El proceso describe que en la etapa inicial de la descomposición de fase, las regiones de alta concentración de soluto aparecen aleatoriamente en la solución sólida sobresaturada, y la nueva fase, se forma en la matriz. Durante un corto tiempo después de la formación de nuevas partículas, la partícula individual continúa creciendo al absorber los átomos de soluto sobresaturado en la matriz alrededor de la partícula. A medida que las partículas crecen, el grado de sobresaturación disminuye, y la concentración de soluto en la matriz disminuye hasta la concentración de equilibrio, es decir, el límite de solubilidad que corresponde a la concentración máxima soluble en la matriz. La formación de la nueva fase se completa y su fracción de volumen se vuelve constante porque las partículas ya no pueden aceptar átomos de soluto de la matriz. Es evidente que la fuerza motriz de tales cambios estructurales es el grado de sobresaturación. Por lo tanto, después de la finalización de la formación de la nueva fase ya no hay una fuerza motriz para la precipitación durante el envejecimiento posterior. Sin embargo, se produce el engrosamiento de las partículas y la estructura de las fases cambia gradualmente. Este tipo de engrosamiento de partículas es un crecimiento competitivo porque a medida que la fracción volumétrica de partículas permanece constante: las partículas más grandes pueden seguir engrosando al absorber partículas más pequeñas [6]. Entonces la fuerza motriz para el crecimiento es la reducción de la energía interfacial del sistema. Esto se puede describir cualitativamente mediante la dependencia de la curvatura  $2/r$  del potencial químico  $\mu$ , de acuerdo a la siguiente expresión [6,7]:

$$\Delta\mu = V_m\sigma 2/r \quad (2)$$

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

De la ecuación 2 se observa que las partículas grandes tienen un menor radio de curvatura que las partículas pequeñas, por lo tanto, para que la energía del sistema disminuya, las partículas pequeñas deben desaparecer y las grandes crecer originando así un aumento en el tamaño promedio de partícula (Fig.4) [8].



**Figura 4** Esquema representativo de dos precipitados de radio  $r_1$  y  $r_2$  en una matriz  $\alpha$  mostrando el flujo difusivo de 1 a 2.

### 2.3.2 Teoría LSW

La teoría que satisface el proceso de Maduración de Ostwald fue desarrollada por Lifshitz, Slyozov [8] e independientemente por Wagner (Teoría LSW) [9]. Esta teoría describe matemáticamente el proceso de engrosamiento. Así, las partículas grandes crecen a expensas de las pequeñas y el número de partículas disminuye en el sistema por la reducción de la energía interfacial. Esta teoría es válida para las siguientes suposiciones:

- Las partículas son esféricas con un radio  $r$ ,
- Las partículas están fijas en el espacio,
- Las distancias entre partículas es infinitamente mayor comparada con el radio de partícula, la cual significa que no hay interacción entre partículas y la fracción volumétrica  $f_v$  de la fase dispersada es infinitamente pequeña,
- Tanto la matriz como la partícula son fluidos y
- Los átomos de soluto difunden bajo una condición de estado estacionario.

La teoría LSW considera partículas esféricas de segunda fase con una fracción volumétrica  $f_v$  infinitesimal, las cuales engrosan en un sistema libre de esfuerzos, es decir, solamente es aplicable a sistemas diluidos y fluidos ( $f_v$  cercana a cero).



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

$$\bar{r}(t)^m - \bar{r}(0)^m = Kt \quad (3)$$

Cuando  $t = 0$  el radio promedio de la partícula  $\bar{r}(0)$  es prácticamente igual a 0, así que la ecuación 3 se reduce a:

$$\bar{r}(t) = Kt^{1/m} \quad (4)$$

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

$$K = \frac{8\sigma DV_m^2 C_e}{9RT} \quad (5)$$

donde  $\sigma$  es la energía interfacial entre la matriz y el precipitado,  $C_e$  es la concentración de equilibrio de soluto en la matriz,  $V_m$  es el volumen molar del precipitado,  $D$  es el coeficiente de difusión del soluto,  $T$  la temperatura absoluta y  $R$  la constante de los gases[10].

Cuando el proceso de engrosamiento es controlado por el mecanismo de difusión,  $m = 0.33$  y la cinética de engrosamiento obedece la ley temporal  $t^{1/3}$ . Si la reacción de engrosamiento de la partícula es controlada por la intercara entonces  $m = 0.5$  y el tamaño de las partículas incrementa con  $t^{1/2}$ , es decir:

$$r(t) = kt^{1/3} \rightarrow \text{Proceso controlado por la } \mathbf{difusión}$$

$$r(t) = kt^{1/2} \rightarrow \text{Proceso controlado por la } \mathbf{intercara}$$

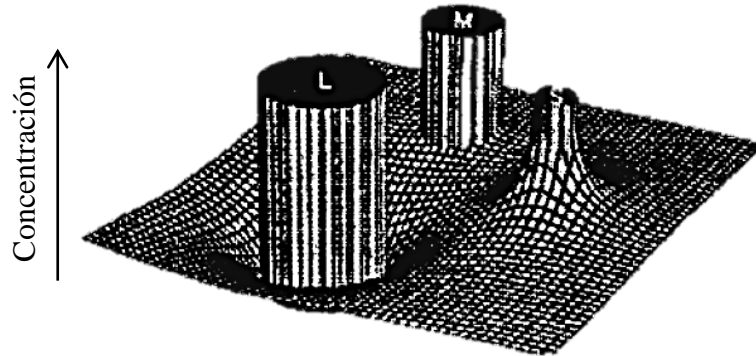
La teoría LSW se ha adaptado ampliamente para determinar los valores de la energía interfacial en la matriz dispersada.

El gradiente de concentración  $\Delta C$ , alrededor del precipitado, es provocado por la diferencia de concentración en la matriz próxima a la interfase  $C_r$  y lejos de la interfase  $C_e$  que promueve la transferencia de soluto a través del gradiente.

$$\Delta C(r) = C_e - C_r \quad (6)$$

Una manera hipotética de mostrar la concentración de un precipitado grande L, uno pequeño S y uno de radio crítico  $r^*(t)$ , M, es mediante una gráfica tridimensional, como se muestra en la figura 5.

1. La partícula mayor **L**, con  $r^* > 0$ , casi siempre crece,
2. Partículas con radios menor **S**,  $r^* < 0$  casi siempre se contrae y finalmente desaparecen,
3. Las partículas cuyo radio es aproximadamente igual, **M**,  $r^* = 0$ , posiblemente engrose o contraiga, o permanezca sin cambio.



**Figura 5** Gráfica de los tamaños de precipitado en función del radio crítico.

### 2.3.3 Teorías modificadas de la teoría LSW sobre la cinética de engrosamiento

La teoría de engrosamiento LSW, trata principalmente casos donde las partículas se encuentran dispersas en una matriz de fase líquida interactuando escasamente entre ella y su fracción volumétrica es prácticamente igual a cero. Sin embargo, la fracción volumétrica  $f_v$  influye en el proceso de engrosamiento debido a que la cinética es controlada por la difusión de soluto entre partículas. Entonces al aumentar la  $f_v$  la separación media entre las partículas disminuye y la distancia de difusión se vuelve más corta, por lo cual se puede esperar un aumento en la cinética de engrosamiento [12].

En un sistema con fracción volumétrica finita, la cinética de engrosamiento y la morfología de los precipitados pueden ser afectadas por interacciones difusivas o traslape de campos difusivos. Entonces, los precipitados del mismo tamaño engrosarán con diferente velocidad dependiendo de la distribución local de otros precipitados del sistema.

Muchos investigadores han tratado de modificar la teoría LSW tomando en cuenta el efecto de la fracción volumétrica, las interacciones de partículas cambiando la ecuación cinética que controla la velocidad de crecimiento o disolución de partículas, o la ecuación de continuidad que gobierna la distribución de partículas [12-17].

Ardell [13] propuso la modificación de la teoría LSW (MLSW Modified LSW por sus siglas en inglés) para la ecuación de velocidad de crecimiento de una partícula con una  $f_v \neq 0$ . Además, incluyó el efecto de la  $f_v$  en la cinética de engrosamiento controlada por difusión. Demostró así, que la velocidad de crecimiento incrementa con  $f_v$  y la distribución de tamaño se ensancha rápidamente.

Brailsford y Wynblatt (BW) [14], propusieron que la velocidad de crecimiento de la partícula de un tamaño está en función de la distribución de tamaño de partícula y del gradiente de concentración que prevalece alrededor de la partícula. Así la velocidad de crecimiento desarrollada fue sensitivamente menor a la fracción volumétrica que en la teoría MLSW.

La teoría propuesta por Davies y colaboradores (LSEM) [15], se basa en “encuentros” entre partículas en crecimiento. Durante el proceso de engrosamiento de una cantidad de partículas presentes, la interacción entre los campos de difusión alrededor de dos partículas puede atraer sus superficies causando coalescencia. Cuando se acerca una partícula grande a una pequeña, el campo de difusión de la partícula grande sobre la otra, como resultado hay una rápida disolución y coalescencia de la partícula pequeña. La coalescencia de partículas incrementa la velocidad de crecimiento en un grado menor y la distribución de tamaño de partícula ensancha, aunque la velocidad de cambio del tamaño de partícula media permanece proporcional a  $t^{1/3}$ . La coalescencia según Brown ocurre sólo con una fracción volumétrica grande,  $f_v \geq 21.4\%$ .

Marqusee y Ross (MR) [16] determinaron la ecuación cinética mediante el uso de una aproximación de dispersión múltiple considerando que las posiciones de las partículas son independientes del tiempo. Además, calcularon la velocidad de crecimiento de una partícula bajo la suposición que la difusión está en un estado estacionario.

Vorhees y Glicksman (VG) [17] desarrollaron una teoría que describe el crecimiento simultáneo y el desvío de una fase aleatoriamente dispersa en una matriz, y la segunda fase proporciona las únicas fuentes de solutos, como es el caso durante la maduración de Ostwald. Esta teoría proporciona una descripción de las interacciones difusionales entre partículas que ocurren durante el engrosamiento. Además, dado que la teoría se desarrolló en una forma que permite calcular las tasas de engrosamiento de un gran número de partículas, también es posible determinar la influencia de las interacciones difusionales entre partículas sobre el comportamiento colectivo de un sistema de partículas de maduración.

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

Las figuras 6 y 7 muestran un resumen representativo de las predicciones de estas teorías y se puede observar el efecto de la  $f_v$  sobre la constante cinética y la distribución de tamaño de partículas, respectivamente [12]. Evidentemente las diferentes aproximaciones teóricas predicen velocidades de crecimiento diferentes para una  $f_v$  dada.

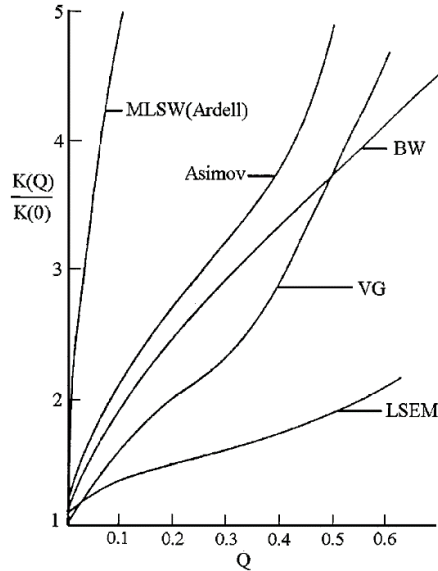
En la figura 6 se observa que las curvas MLSW y LSEM presentan el mayor y menor efecto de la  $f_v$  sobre la constante cinética. Dicha predicción de la teoría de Ardell (MLSW) es debido a la consideración de que solamente la trayectoria media entre partícula y sus vecinos más cercanos afectan el valor de un radio característico. Tal trayectoria no considera el cambio del radio característico con el tiempo. Por su parte Davies y colaboradores (LSEM) considera que la coalescencia de las partículas es la principal causa para incrementar la cinética de crecimiento.

La figura 7 muestra las predicciones de las distribuciones de tamaño de partícula por las diferentes teorías para  $f_v=0.1$  y  $f_v=0.35$ .

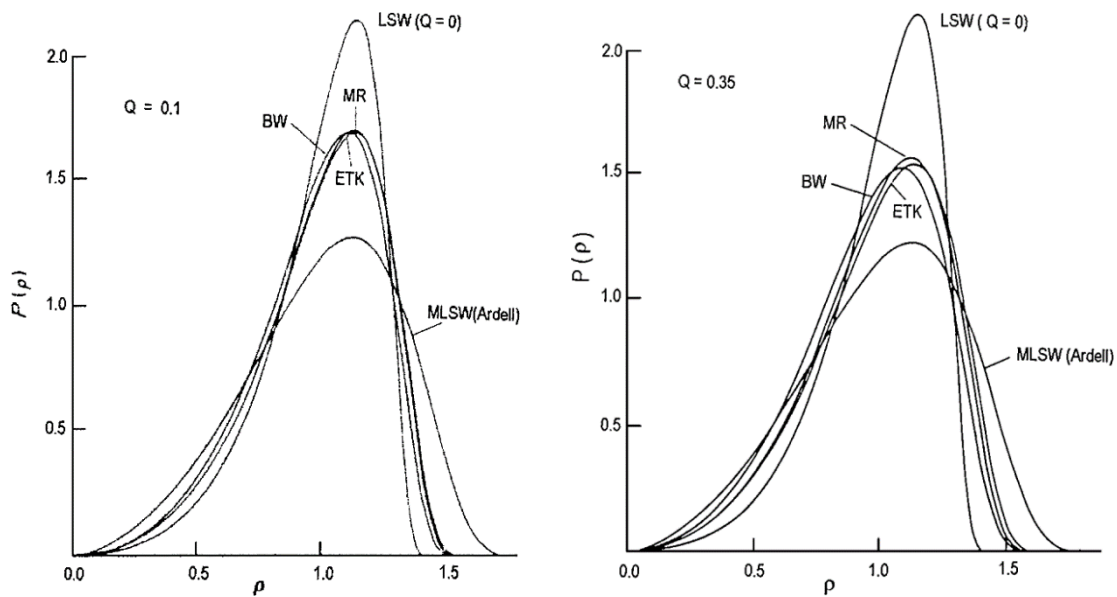
Todas estas modificaciones han sido realizadas para tratar de desarrollar una teoría con las siguientes características:

- a) Una ley cinética que no dependa de la fracción volumétrica.

- b) Una constante cinética de engrosamiento,  $K$ , que dependa de la fracción volumétrica  $f_v$  de precipitado.
- c) Una distribución universal de tamaño de precipitado para tiempos largos. Sin embargo, la distribución es más amplia y simétrica que la predicha por la teoría LSW.



**Figura 6** Efecto de la  $f_v$  sobre la constante cinética de engrosamiento propuesta por las teorías MLSW, BW, VH y LSEM [12].



**Figura 7** Comparación de las teorías LSW modificadas a)  $f_v=0.1$  y b)  $f_v=0.35$  [12].

### 2.4 Efectos de la deformación elástica sobre el engrosamiento

La teoría LSW y las modificaciones para incluir la fracción de volumen discutido anteriormente suponen el engrosamiento de partículas sólidas en una matriz libre de estrés. Esta suposición de que no hay tensiones, o que son insignificantes, a menudo no es válida en el sistema sólido-sólido, particularmente cuando la interfaz partícula matriz es coherente y las partículas y la matriz tienen diferentes parámetros reticulares. En sistemas sólido-sólido con intercaras coherentes, la energía elástica total en el sistema, que incluye tanto las energías elásticas de las partículas individuales como las energías de interacción elástica entre las partículas, puede ser fácilmente del mismo orden de magnitud o mayor que la energía interfacial total [18]. Por lo tanto, para comprender el engrosamiento en sistemas elásticamente estresados, hay dos contribuciones importantes a la energía total del sistema ( $E_T$ ) que deben considerarse,

$$E_T = E_E + E_S \quad (7)$$

donde  $E_E$  es la energía elástica total en el sistema y  $E_S$  es la energía superficial total en el sistema. A medida que las partículas crecen, la energía elástica asociada con cada partícula crece como  $r^3$ , donde  $r$  es del tamaño de un precipitado, mientras que la energía interfacial asociada con cada partícula crece como  $r^2$ . A medida que aumenta la energía elástica por partícula, también aumenta la fuerza relativa de las interacciones elásticas entre las partículas individuales. Por lo tanto, a medida que avanza el engrosamiento en un sistema estresado elásticamente, la energía elástica se vuelve progresivamente más importante para controlar el comportamiento de las partículas de engrosamiento. Entonces, en los primeros tiempos del proceso de engrosamiento, la energía interfacial es dominante y se espera que el sistema actúe como lo haría en ausencia de tensión elástica, mientras que en tiempos largos la energía elástica se vuelve dominante y cualquier desviación del engrosamiento impulsado por energía interfacial debería ser evidente. La forma y distribución de las partículas minimiza la energía elástica de deformación durante las últimas etapas del engrosamiento. Trabajos tanto experimentales como teóricos sugieren que la relación de ley temporal cambia a medida que la energía elástica se vuelve dominante.

El trabajo experimental y la teoría de Doi y colaboradores indican que el engrosamiento puede desacelerarse a largos tiempos de engrosamiento, mientras que Nishimori y Onuki han predicho que las tensiones elásticas incluso pueden conducir a la estabilización de un sistema con respecto al engrosamiento. La teoría de Leo y colaboradores predice que las tensiones elásticas pueden causar que el exponente de la ley temporal pueda cambiar de  $1/3$  a  $1/2$ . Enomoto y Kawasaki también han predicho un cambio en el exponente de la ley temporal debido a la energía elástica [19].

### 2.5 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) la anisotropía de la energía, d) el desajuste reticular entre la matriz y el precipitado, e) la deformación plástica, f) los esfuerzos aplicados y g) la orientación cristalográfica [12].

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 [20]. 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. Ardell y Nicholson [21] estudiaron en el sistema Ni-Al las interacciones elásticas y descubrieron que la combinación de un desajuste coherente entre las fases y las direcciones elásticamente blandas en el cristal da como resultado una microestructura que evoluciona desde precipitados esféricos aleatoriamente alineados en los tiempos iniciales del engrosamiento, a cuboides parcialmente alineados, y luego a una placa o varilla fuertemente alineada precipita a

tiempos de engrosamiento más largos. Estas formas paralelepípedicas tienen caras paralelas a los planos cristalográficos  $\{100\}$  en el cristal, y tienden a alinearse a lo largo de las direcciones cristalográficas  $[100]$ . 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 más 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 (8):

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma}} \quad (8)$$

donde  $a_{\gamma'}$  y  $a_{\gamma}$  son los parámetros reticulares de la partícula y de la matriz respectivamente. 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 [22].

### 2.6 Método del gradiente de concentración macroscópico

Miyazaki y colaboradores del Instituto de Tecnología de Nagoya, Japón, propusieron un nuevo método para el análisis del proceso de precipitación en aleaciones. Dicho método fue nombrado como el Método del Gradiente de Concentración Macroscópico. La idea para desarrollar este método surgió de los diagramas Temperatura-Tiempo-Transformación, TTT, y de la necesidad de construir un diagrama Temperatura-Transformación tiempo-composición, T-T-t-c. Usando éste método experimental se demostró exitosamente varios fenómenos críticos en la cercanía de un límite de fase, entre



los que destacan, el límite de solubilidad de la precipitación coherente e incoherente, transiciones de fase orden-desorden, morfología de los límites entre las descomposiciones de nucleación y crecimiento, y descomposición espinodal, y la dependencia del tamaño de partícula con la solubilidad del soluto (tamaño crítico). Es decir, este método permite estudiar las transformaciones de fase en sistemas de aleación endurecibles por precipitación provenientes de nucleación y crecimiento, y/o descomposición espinodal. Asimismo, al presentarse este gradiente de concentración, sería equivalente a tener una serie de aleaciones con diferentes composiciones envejecidas a un misma temperatura y tiempo de envejecido, lo cual, presenta una gran ventaja en el estudio de transformaciones de fase.

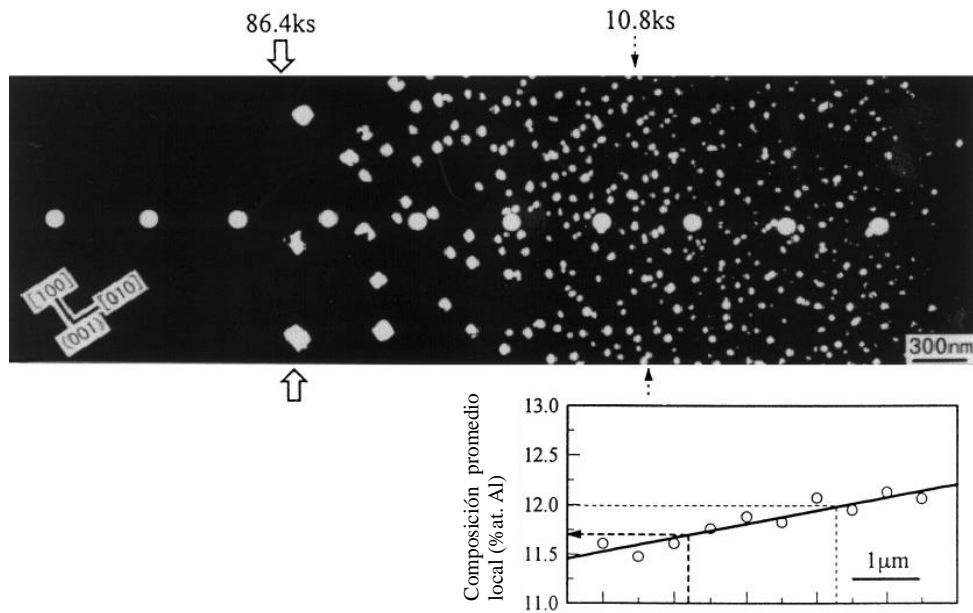
Existen varios métodos para generar el gradiente de composición macroscópico: pares difusores, fusión imperfecta por arco eléctrico de un sandwich de dos metales y homogeneización imperfecta de precipitados discontinuos y gruesos. [23]

Miyazaki y colaboradores [24] aplicaron el método experimental del gradiente de concentración macroscópico para determinar el tamaño mínimo crítico de precipitado estable en las proximidades del borde de la brecha de miscibilidad para las partículas de precipitado de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  el sistema Ni-Al y  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  en los sistemas de aleación binaria Cu-Ti. Los resultados muestran la producción de un gradiente de concentración macroscópico, así como la determinación de los límites de fase y el equilibrio de fases como se puede ver en la figura 8. Las flechas negras pequeñas muestran el primer frente de precipitación a 10.8 ks con una composición de soluto de 12% at. Al, mientras que las blancas indican el frente de precipitación después de 86.4ks donde la composición de soluto es 11.7% at. Al, se observa que el frente de precipitación se desplaza hacia el lado de menor composición de Al. Por lo tanto, está claro que un envejecimiento posterior de 10.8 ks dio como resultado la nucleación de nuevas partículas. En consecuencia, se puede decir que las partículas existentes en el frente de precipitación indican un tamaño de núcleo crítico de precipitado para la composición de soluto del frente de precipitación.

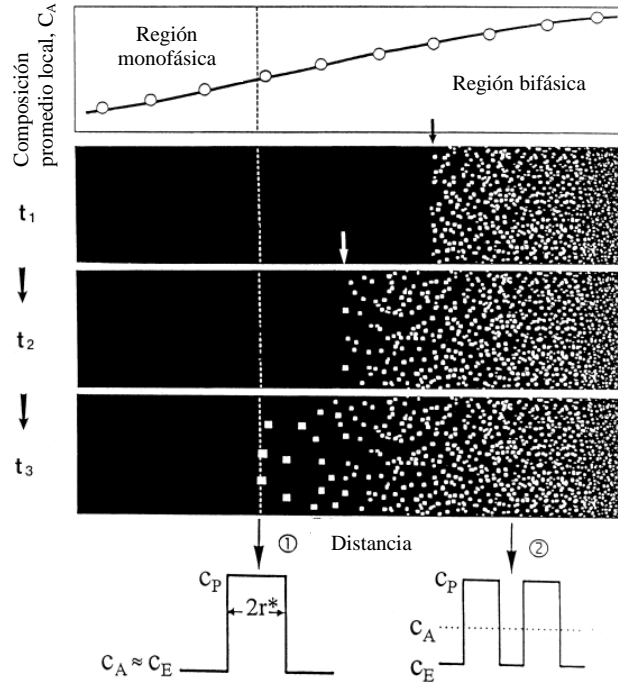
El trasfondo teórico de la consideración se explica en la figura 9 en donde son representadas esquemáticamente en las partes superior, en medio y abajo de la figura un cambio en la composición promedio local  $C_E$ , un desarrollo microestructural con el tiempo de envejecido y los perfiles de composición alrededor de las partículas localizadas en las posiciones (1) y (2).

Por otra parte, la fracción volumétrica del precipitado con respecto a la matriz es dado por:

$$f = \frac{C_A - C_E}{C_P - C_E}$$



**Figura 8** Microestructura formada al envejecer la aleación de gradiente de composición de Ni-Al a 973 K durante 86,4 ks [24].



**Figura 9** Ilustración esquemática mostrando como se alcanza la composición de equilibrio en las partículas de la intercara ce, de cuyo diámetro es  $2r^*$ [24].

A continuación se presentan una serie de trabajos en los cuales se aplicó el método del gradiente de concentración macroscópico (MGC):

Dayananda y colaboradores [25] midieron la difusividad en el sistema Fe-Al-Ni a 1000 °C usando un par difusor sólido-sólido uniendo aleaciones de una sola fase  $\beta$  (B2),  $\gamma$  (fcc) y aleaciones de dos fases ( $\beta+\gamma$ ). Sobre las bases de la posición y la dirección de movimiento de la interfase y planos marcado, la interdifusión con aleaciones con dos fases ( $\beta+\gamma$ ) se encontró que era mínima y las estructura de difusión observada resultó en el crecimiento de la fase  $\beta$  a expensas de la fase  $\gamma$  y de la región de dos fases ( $\beta+\gamma$ ). También observaron que la difusión del Fe y Al es más rápida que la del Ni en la fase  $\beta$ . Mientras que las interacciones difusionales entre el Fe, Ni y Al son importantes y que los coeficientes de difusión varían apreciablemente como una función de la composición.

Kainuma y colaboradores [26] estudiaron el efecto de los elementos en la estabilidad morfológica de la interfase entre las fases  $\gamma'$  (L1<sub>2</sub>) y  $\beta$  (B2) en el sistema Ni-Al-X usando un par difusor ternario de Ni-Al-X recocido en un rango de temperaturas de 1173 a 1573 K. Observaron intercaras planares en los pares Ni-Al-X con X= Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Si y V, mientras que las intercaras no planares con una estructura Witmanstätten fueron formadas con X= Mo, Nb, Ta Ti y W. Se encontró que la rugosidad de la interfase no solo depende del elemento aleante, sino también de la temperatura y tiempo de recocido.

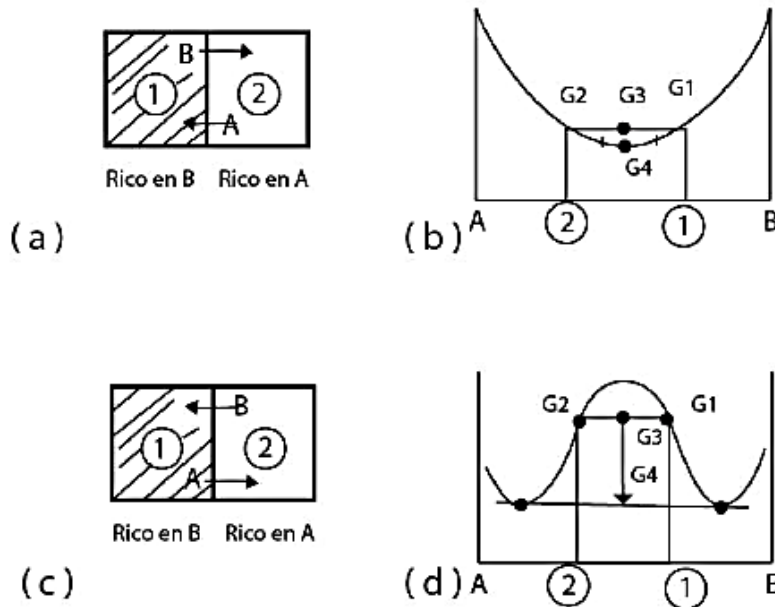
E. Contreras y colaboradores [27] estudiaron el uso de pares difusores para analizar la precipitación en aleaciones Fe-Ni-Al, esta técnica les permitió observar la evolución de la morfología en función del tiempo de envejecido. Asimismo, sus resultados muestran que la cinética de engrosamiento sigue la teoría modificada LSW, que la velocidad de engrosamiento incrementa con el aumento de la fracción volumen de precipitados y por último mediante el análisis de dureza de las aleaciones envejecidas observaron que esta incrementa con el aumento del contenido de Ni y Al. Concluyeron que el uso de pares difusores permite seguir el proceso de engrosamiento de precipitados  $\beta'$  del par difusor Fe-Ni-Al y Fe puro.

### 2.6.1 Fuerza motriz para la difusión

La razón por la cual ocurre la difusión es siempre para producir una disminución en la energía libre de Gibbs. Para entender el proceso, se considera la figura 10. Dos bloques de la misma solución sólida de los componentes A y B, pero de distintas composiciones, se juntan íntimamente (contacto atómico) y se calientan a una temperatura suficientemente elevada para que se produzca difusión de largo alcance. Si el diagrama de energía libre molar-composición para la aleación a esa temperatura fuese el mostrado en la figura 10(b), la energía libre molar de cada bloque de aleación estará dada por G1 y G2, e inicialmente la energía libre del conjunto de ambos bloques será G3. Sin embargo, si la difusión ocurre como se indica en la figura 10(a), para eliminar la diferencia de concentración, la energía libre del sistema disminuirá a G4 que es la energía libre de la aleación homogénea.

Así pues, en este caso se produce una disminución de energía libre al difundir átomos de A y de B desde las zonas de mayor concentración a las zonas de menor, es decir, gradientes de concentración hacia abajo o difusión “abajo de la colina”. Pero esto no necesita ser siempre así, como se ha expuesto anteriormente. En los sistemas aleados que tienen un margen de inmiscibilidad, las curvas de energía libre pueden tener una curvatura negativa a bajas temperaturas como se muestra en la figura 10(d), los átomos A y B difundirán de las regiones de baja a alta concentración; es decir, en gradientes de concentración hacia arriba o difusión “arriba de la colina” figura 10(c). Sin embargo, este sigue siendo el proceso más natural ya que reduce la energía libre desde G3 a G4.

Como puede verse en la figura 10(d), los átomos de A y de B difunden desde regiones donde su potencial químico es alto a regiones donde es bajo, es decir, descendiendo el gradiente de potencial químico en ambos casos. La difusión cesa precisamente cuando los potenciales químicos de los componentes se igualan en todo el sistema, cuando el sistema está en equilibrio. Sin embargo, como en la práctica es más fácil medir diferencias de concentración que de potenciales químicos, se suele relacionar la difusión con gradientes de concentración [2].



**Figura 10** Cambios de energía libre y potencial químico durante la difusión (a) y (b) difusión abajo de la colina y (c) y (d) arriba de la colina.

### 2.7 Sistema Fe-Ni-Al

Los materiales metálicos estructurales de alto rendimiento a altas temperaturas obtienen sus propiedades mecánicas excepcionales de sus características microestructurales. Una de estas características es la fina dispersión de partículas de segunda fase de tamaño de nanométrico, por ejemplo, precipitados intermetálicos, que afectan la movilidad de la dislocación y, por lo tanto, aumentan la resistencia del material. Algunos ejemplos son aceros martensíticos envejecidos, superaleaciones base Ni y Fe, aleaciones de Al, por nombrar solo algunos. Su influencia en las propiedades mecánicas del material se controla mediante parámetros como tamaño, forma, densidad numérica y fracción de volumen. El ajuste de estos parámetros, realizando los tratamientos mecánicos y térmicos apropiados para obtener la microestructura requerida, es de gran importancia para la industria de producción y procesamiento de materiales [28].

Los materiales ferríticos de alta temperatura son una alternativa interesante debido a su menor expansión térmica, mayor conductividad térmica y menores costos de materiales [29]. En el sistema Fe-Ni-Al la existencia de una brecha de miscibilidad entre el Fe (BCC) y B2-NiAl (BCC) permite el endurecimiento por precipitación de la fase de matriz Fe BCC mediante la formación de precipitados de NiAl B2 en una amplia gama de composiciones y fracciones de volumen [2-4]. Debido a un pequeño desajuste de los parámetros reticulares entre los precipitados de NiAl y la matriz ferrítica (0.2887 y 0.2866, respectivamente), se puede obtener una fracción de alto volumen de precipitados coherentes, similar a la estructura  $\gamma/\gamma'$  encontrada en superaleaciones base Ni. Esta característica microestructural de dos fases dota a estas aleaciones de un excelente endurecimiento y resistencia a la fluencia a alta temperatura [30].

Dentro de la literatura Bradley y Taylor [31,32], enfocaron su investigación en las regiones  $\gamma+\beta'$  y  $\alpha+\beta$  del sistema Fe-Ni-Al en un rango de temperaturas de 750° a 1050°C. Demostraron que en la región de estudio del presente trabajo, es posible promover un reforzamiento de la aleación por la precipitación de la fase  $\beta$  en una matriz ferrítica  $\alpha$ .

De acuerdo a los diagramas ternarios del sistema mostrados en la figura 11, en la región rica en Fe, donde se localiza la composición Fe-10Ni-15Al el proceso de precipitación correspondiente es  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta'$ .

Es necesario mencionar que el sistema Fe-Ni-Al es muy importante para el diseño y desarrollo de varias aleaciones a base de Fe. Por ejemplo, el proceso de precipitación de la fase  $\beta'$  es relevante para la aleación que se refuerza a altas temperaturas en diferentes aleaciones de ingeniería tales como aceros inoxidable de PH y aleaciones a base de Fe-Cr-Ni-Al que se aplican para fabricar diferentes componentes industriales que usualmente requieren una combinación de buena resistencia mecánica y resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas [33].

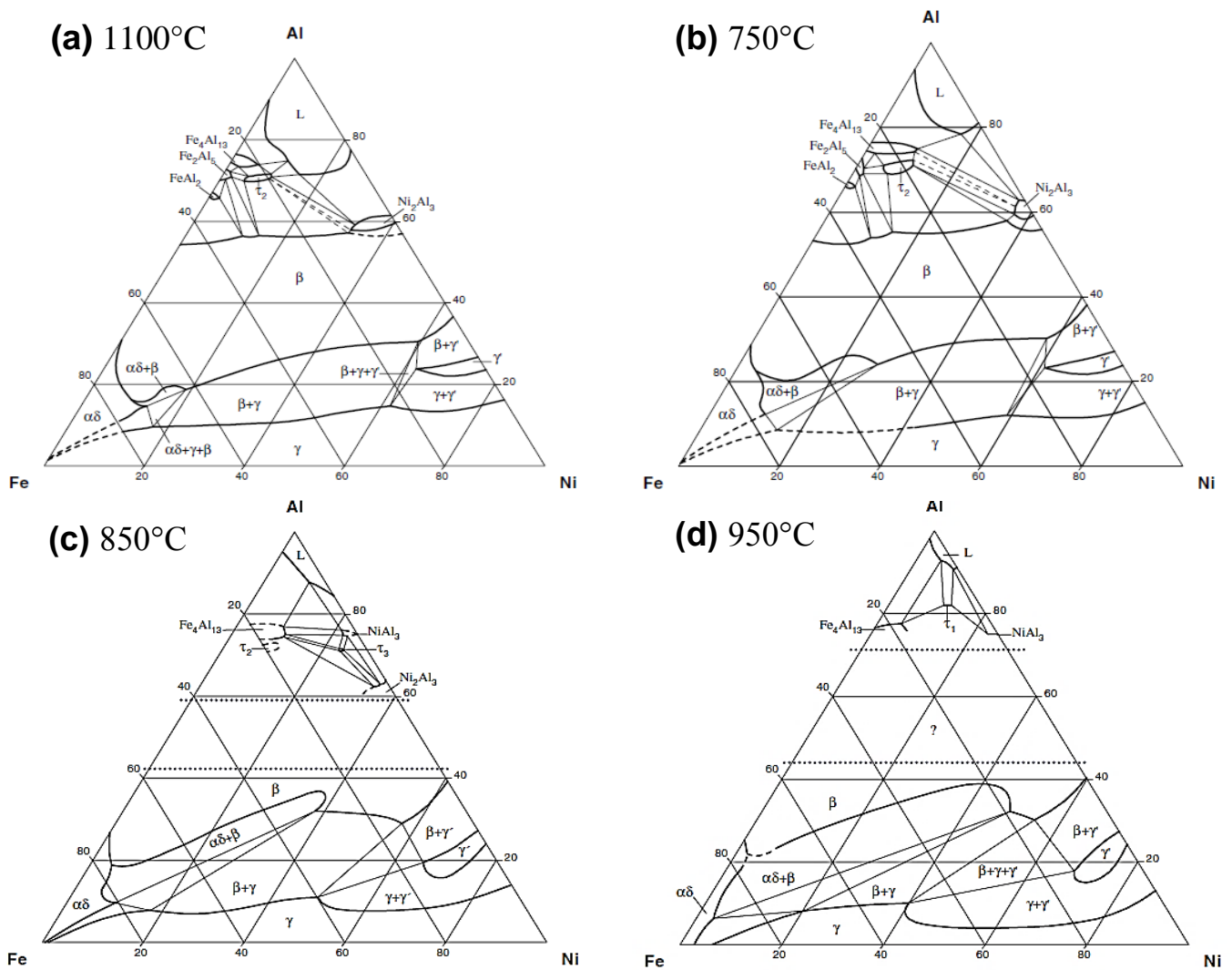


Figura 11 Diagramas ternarios del sistema Fe-Ni-Al [50].

### 2.7.1 Efecto de elementos de aleación en el sistema Fe-Ni-Al

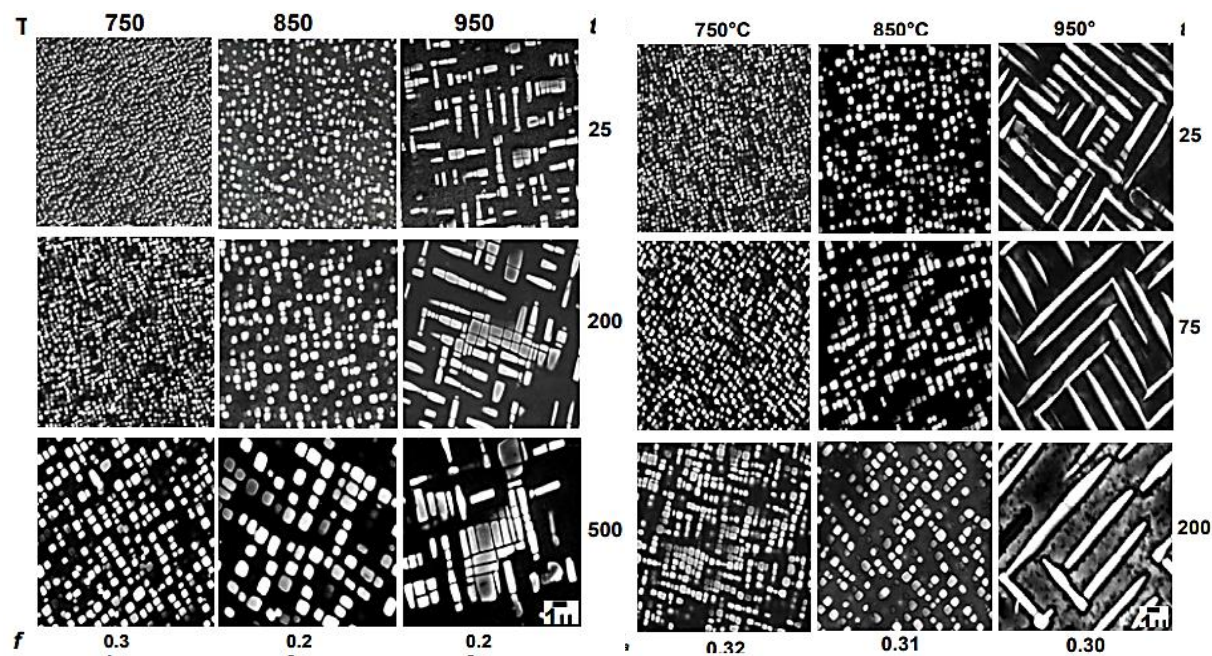
Para modificar la cinética de precipitación en las aleaciones endurecibles por precipitación, comúnmente se adicionan elementos que promueven cambios en la evolución microestructural, así como el tamaño, morfología, densidad y fracción volumen de las partículas precipitadas. El conocimiento de la influencia de diferentes elementos, es indispensable para predecir el comportamiento mecánico y estructural de este tipo de aleaciones.

Miller y colaboradores [34] evaluaron adicionar 1 y 4% at. de Mo al sistema Fe-10Ni-15Al, mediante un análisis de sonda atómica, analizaron la distribución de elementos en la matriz y los precipitados, los resultados mostraron que el molibdeno y el hierro se particionan en la matriz  $\alpha$ , mientras que el níquel y aluminio en los precipitados  $\beta'$ . En adición al alto contenido de níquel y aluminio, los precipitados  $\beta'$  contenían un significativo porcentaje de hierro del 11% para las aleaciones con 1%Mo. Adicionalmente a los precipitados NiAl, algunos precipitados FeMo fueron observados en la aleación con 4%Mo, el análisis composicional mostró un alto contenido de Mo de 48.5% y 49.3 de Fe, lo que indica que el Mo fue consumido por los precipitados y explica el bajo contenido de Mo en la matriz para esta aleación. El reparto preferencial del molibdeno a la matriz rica en hierro es evidente, pero en ninguno de los dos casos hubo evidencia de enriquecimiento de molibdeno en la interfase precipitado-matriz que promovería la estabilización de los precipitados a través de cambios en la energía interfacial y la tensión superficial.

Por su parte, H. Dorantes y colaboradores [35] estudiaron la cinética de engrosamiento y el cambio morfológico de precipitados coherentes  $\beta'$  (Fe, Ni)Al en una matriz ferrítica en las aleaciones Fe-10Ni-15Al y Fe-10Ni-15Al-1X (X =Cr, Cu). En la figura 12 se muestra el análisis microestructural mediante MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) que hace evidente el efecto de la temperatura y tiempo de envejecido para cada aleación. En general, se puede observar que al incrementar la temperatura (T) y el tiempo de envejecido (t), los precipitados crecen en tamaño y disminuyen en cantidad.



A partir de las micrografías determinaron la evolución del tamaño de precipitados y calcularon la cinética de engrosamiento así como la energía de activación a partir de una gráfica tipo Arrhenius para cada aleación, mostrando el valor más alto la aleación con Cu. El efecto de elementos ternarios ó cuaternarios es reducir los procesos cinéticos o de otra forma, que la difusividad atómica sea más difícil, siendo éste efecto mayor al agregar Cu.

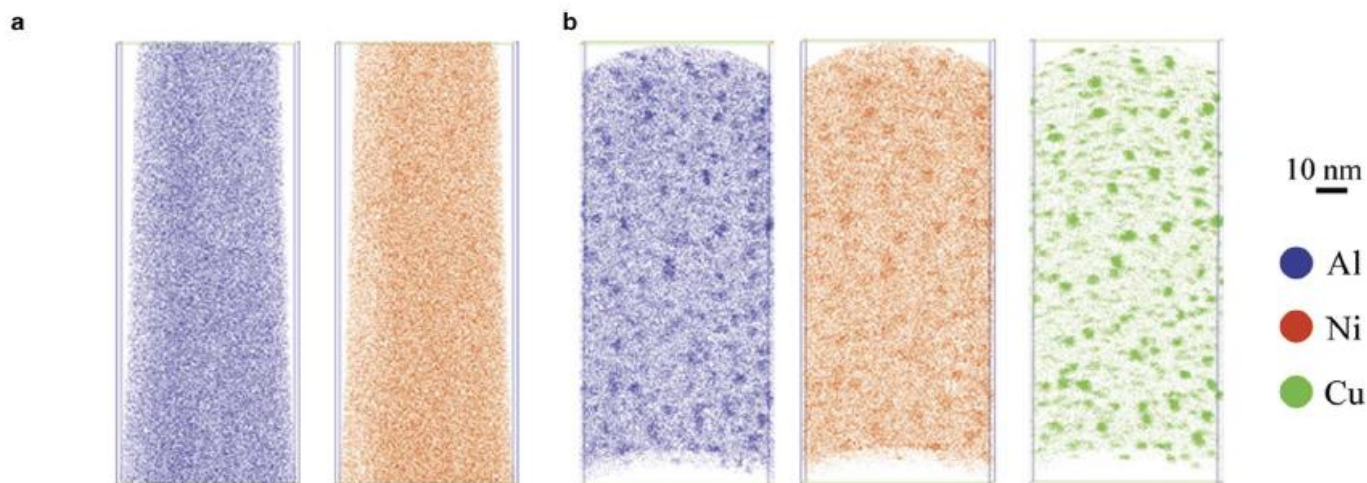


**Figura 12** Efecto microestructural de la adición de Cu. a) Fe-10Ni-15Al y b) Fe-10Ni-15Al-1Cu.

Asociaron el efecto endurecedor por la adición de Cu o Cr a la aleación base, con un endurecimiento por solución sólida, ya que dichas adiciones no formaron fases intermetálicas. Sabiendo que el Cr tiene una gran solubilidad en Fe, mientras que, el Cu puede estar particionado ya sea en la matriz, precipitado o en la intercara matriz-partícula y alterar la energía interfacial. Finalmente concluyeron que la adición de Cu al sistema ternario Fe-10Ni-15Al promueven un incremento en dureza, manteniendo su dureza por tiempos de envejecido más prolongados, a todas las temperaturas de envejecido; así como una mayor resistencia al engrosamiento lo cual se evidencia con el aumento en la energía de activación, las cuales fueron: 212.8 y 247.8 kJ mol<sup>-1</sup> para Fe-10Ni-15Al-1Cr y Fe-10Ni-15Al-1Cu, respectivamente.

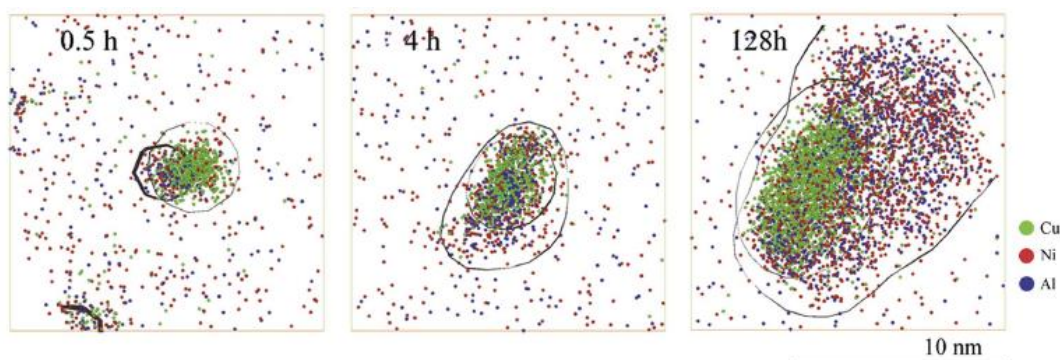
Schnitzer y colaboradores [36] estudiaron la evolución de la precipitación en el sistema Fe-Cr-Ni-Al-Ti adicionando Cu. Observaron la formación de dos fases precipitadas durante el proceso de envejecido. Basados en su composición química las fases encontradas son la fase B2 NiAl y la fase  $\eta$  Ni<sub>3</sub>(Ti, Al). Cada fase se desarrolla independientemente, observándose que el Cu acelera la precipitación de las mismas. Sin embargo, el efecto del Cu sobre la nucleación de estas fases es diferente: por un lado, en el caso de NiAl, el Cu está incorporado al precipitado y entonces disminuye la energía de activación por la reducción del desajuste reticular y por otro lado, el Cu actúa como sitios de nucleación para la precipitación de Ni<sub>3</sub>(Ti, Al) por la formación independiente de agrupaciones de Cu.

Dentro de los últimos estudios reportados del efecto del Cu en sistemas endurecibles por la fase  $\beta'$ , Q. Shen y colaboradores [37] investigaron la evolución microestructural de la precipitación en las aleaciones Fe-NiAl y Fe-NiAl-Cu, mediante APT (Atom Probe Tomography por sus siglas en inglés). La figura 13 muestra los mapas de átomos de las aleaciones Fe-NiAl y Fe-NiAl-Cu de 0.5 horas, comparando los mapas se puede inferir que la adición de Cu promueve la formación de nanopartículas de NiAl.



**Figura 13** Análisis de la composición de precipitados NiAl mediante ATP [37].

Se ha reportado que en una matriz de Fe, el Cu precipita nucleando después de tiempos de envejecimiento extremadamente cortos debido a la baja solubilidad de Cu en ferrita y martensita por debajo de 500°C. Entonces el Cu puede separarse fácilmente de la matriz, como se muestra en la figura 14(a). Para los cortos tiempos de envejecimiento, las partículas ricas en Cu exhiben una estructura BCC, que es coherente con la matriz de ferrita. Por lo tanto, la interfaz entre las nanopartículas de Cu y la matriz generará mucha energía de deformación coherente, que puede proporcionar la energía de nucleación para las nanopartículas de NiAl. Además, las nanopartículas de Cu actúan como sitios de nucleación para las nanopartículas de NiAl, lo que lleva a que los grupos de NiAl estén situados adyacentes a los cúmulos de Cu, como se muestra en la figura 14(b). En el envejecimiento prolongado de 128 h, las nanopartículas de NiAl no encapsulan completamente las nanopartículas de Cu como en estructuras perfectas núcleo-coraza. Esto se atribuye a que después de un mayor envejecimiento, los precipitados de Cu comienzan a transformarse a una estructura 9R y Cu (FCC). Esta transformación se acompaña de un cambio en la morfología de equiaxial a alargada. Con el fin de minimizar la energía interfacial total, el NiAl precipita nucleado con una morfología esferoidal, en lugar de una cubierta que cubre todo el cobre precipitado en una estructura núcleo-coraza, lo que implicaría una mayor relación área interfacial a volumen. En general, los resultados revelaron que la adición de Cu efectivamente incrementa el número de densidad de precipitados NiAl, atribuido a que el Cu promueve la nucleación de las partículas NiAl por el incremento de la fuerza motriz química y la disminución de la energía interfacial.



**Figura 14** Evolución de la composición de los precipitados NiAl.

# Capítulo III

## Procedimiento Experimental

*Son vanas y están plagadas de errores las ciencias que no han nacido del experimento, madre de toda incertidumbre.*

*Leonardo Da Vinci.*



### 3.1 Esquema general del procedimiento experimental

El estudio de la precipitación de fases intermetálicas  $\beta$  Al (Fe,Ni) se analizó mediante (i) el método convencional en las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu y Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu y (ii) el método del gradiente de composición macroscópico mediante un par difusor que se generó con las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al y Fe-10%Ni-15%Al-28%Cu. A continuación se muestra un esquema general de la metodología que se desarrolló en este proyecto.

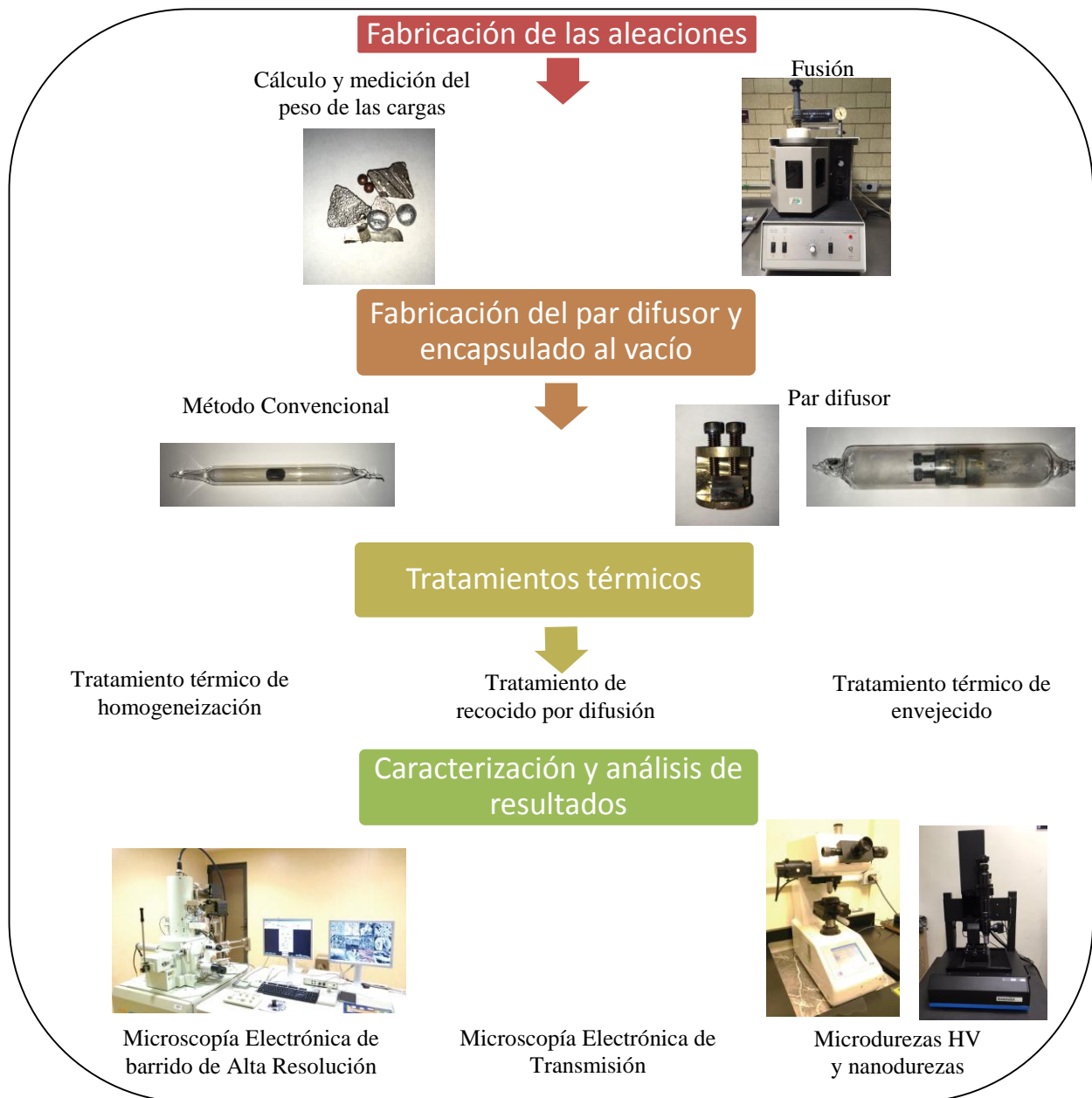


Figura 15 Esquema general de experimentación.

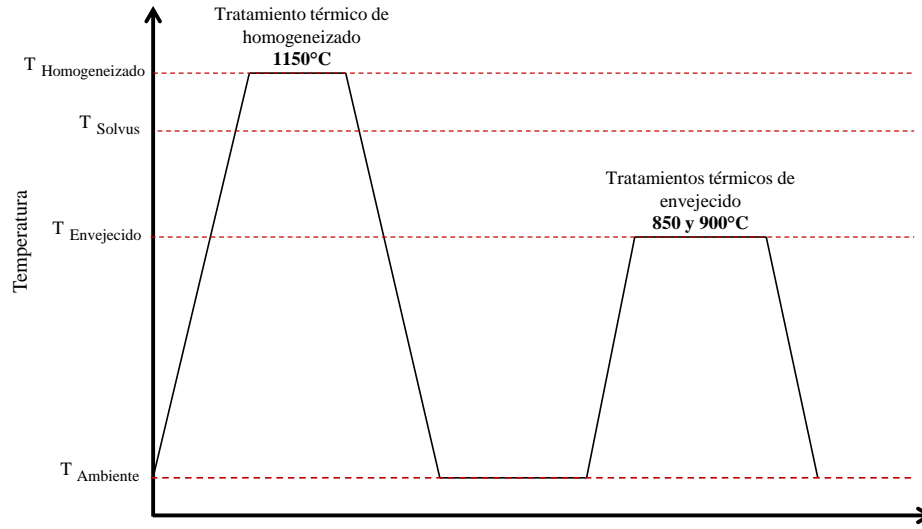


### **3.4 Fabricación del par difusor**

A partir de las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al y la aleación Fe-10%Ni-15%Al -28%Cu se procedió a dar una geometría rectangular a las muestras con dimensiones 1.5 cm x 1 cm. 0-5 cm para la fabricación del par difusor. Posteriormente, se procedió a desbastar mecánicamente las caras de los bloques con papel abrasivo de carburo de silicio y para el pulido se empleó un paño de pelo corto con alúmina de 0.3 y 0.05 $\mu$ m hasta tener una superficie espejo. Ambas caras fueron puestas en contacto de forma paralela empleando un dispositivo de acero inoxidable tipo prensa. La muestra se encapsuló al vacío en tubo de cuarzo para realizar un tratamiento térmico de recocido de difusión por 7 días a 1050°C, al término del tratamiento el material fue enfriado al aire. Formado el par difusor la muestra se cortó transversalmente a la unión de las aleaciones y se encapsuló nuevamente para realizar el tratamiento térmico de envejecido.

### **3.5 Tratamientos térmicos de envejecido**

El tratamiento térmico de envejecido realizado a las muestras Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu, Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu se ilustra en la figura 17, consistió en calentar la solución sólida sobresaturada  $\alpha$  a una temperatura intermedia ( $T_{\text{envejecido}}$ ) dentro de la región bifásica, temperatura donde la velocidad de difusión es apreciable. La fase  $\beta'$  precipita en forma de partículas dispersadas en una matriz ferrítica  $\alpha$ , debido al envejecimiento térmico. Después de permanecer el tiempo adecuado la muestra es enfriada al aire hasta temperatura ambiente. Las muestras fueron envejecidas a 850 y 900°C, en un intervalo de 30 minutos hasta 100 horas



**Figura 17** Esquema de los tratamientos térmicos de homogeneizado y envejecido térmico.

### **3.6 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido convencional y de Alta Resolución (MEB y MEB-AR)**

Para el estudio y caracterización de las aleaciones tanto del Método Convencional como el Método del Gradiente de Composición Macroscópico, las muestras se prepararán metalográficamente, primero con papel abrasivo desde grado 320 hasta 2000 y posteriormente se pulieron con alúmina de 0.3 y 0.05  $\mu\text{m}$  hasta obtener una superficie espejo. Para revelar la microestructura se realizó un ataque químico con una solución de 15 ml de ácido clorhídrico (HCl), 10 ml ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y 10 ml de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{-COO}$ ) por intervalos de tiempo de 10 a 30 segundos, dependiendo de las condiciones a las cuales se haya tratado térmicamente.

Utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM6300 equipado con espectrómetro de energía (EDS) se realizó un mapeo composicional a lo largo del par difusor para tener referencia de la distribución de los elementos presentes. Mediante un microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca JEOL modelo JSM6701F y utilizando electrones secundarios se obtuvieron imágenes digitalizadas de todas las



muestras las cuales permitieron caracterizar la evolución de forma, tamaño y distribución de las partículas precipitadas en función de la temperatura y el tiempo de envejecido.

### **3.7 Medición de durezas Vickers**

Por medio de las mediciones de microdureza, se siguió la secuencia de precipitación, mediante estos resultados fue posible determinar una relación entre las características de las partículas precipitadas con sus resistencia mecánica. Las mediciones se realizaron utilizando un microdurómetro Vickers marca Future Tech, serie FM7249, con una carga de 100g por 12 segundos.

### **3.8 Medición de nanodurezas**

Las mediciones de nanodureza se realizaron utilizando un nanodurómetro Berkovich marca Nanovea, con una carga de 100mN y con una tasa de carga y descarga de 200mN por minuto.

# Capítulo IV

## Análisis y discusión de resultados

*Si buscas resultados distintos, no hagas siempre lo mismo.*

*Albert Einstein*

El presente capítulo muestra los resultados y análisis de la precipitación de fases intermetálicas en una matriz base Fe mediante el método convencional partir de dos aleaciones con contenidos de Cu de 2.5 y 5% a la aleación Fe-10%Ni-15%Al (%at.) y el método del gradiente de composición generado en un par difusor de las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al y Fe-10%Ni-15%Al-28%Cu.

### 4.1 METODO CONVENCIONAL

#### 4.1.1 Análisis químico

La tabla 1 muestra los análisis químicos semicuantitativos obtenidos por MEB-EDS correspondientes a las aleaciones empleadas en el presente estudio. Los resultados obtenidos muestran que la composición química real de las aleaciones está de acuerdo a las composiciones propuestas.

**Tabla 1** Análisis composicional de la muestra para el método convencional

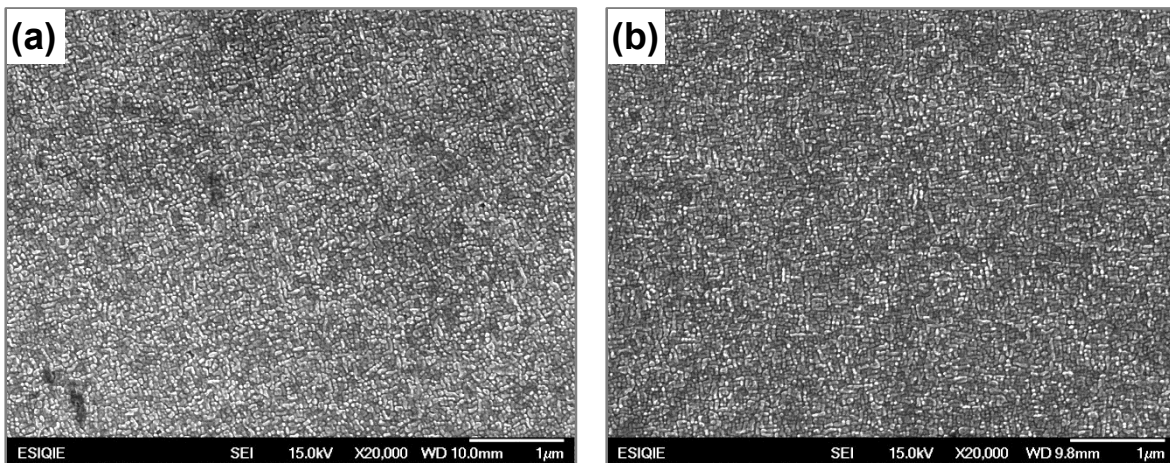
Aleación Nominal	%Fe	%Ni	%Al	%Cu
Fe-10Ni-15Al-2.5 Cu	73.2	9.7	14.5	2.6
Fe-10Ni-15Al-5.0 Cu	70.6	9.7	14.9	4.8

#### 4.1.2 Análisis microestructural

La evolución morfológica de las partículas  $\beta'$  de las aleaciones con 2.5 y 5%Cu envejecidas a 850 y 900°C se realizó a partir de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (MEB-AR) empleando electrones secundarios, donde los precipitados tienen un contraste claro y la matriz en contraste oscuro. Las micrografías se obtuvieron a 5 y 10kX para observar la distribución general de la precipitación, y a 20kX para observar a detalle su morfología. Dichas micrografías fueron digitalizadas para la medición del tamaño, forma y distribución, para poder determinar el mecanismo dominante y la cinética de engrosamiento.

### a) Tratamiento de Homogeneizado

Las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu y Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu fueron homogeneizadas a 1100°C por 24 horas con el objetivo de eliminar la estructura proveniente de fusión y conseguir un material de composición homogénea. La figura 18 muestra las micrografías de MEB-AR en condición de homogeneizado de las aleaciones empleadas. En estas se observa la ausencia de la estructura dendrítica de colada, lo que confirma que se tiene un material con composición homogénea. Asimismo, se observa la presencia de partículas en contraste claro, las cuales son precipitados generados durante el enfriamiento en ambas aleaciones. A partir de esta condición se realizaron los tratamientos térmicos de envejecido.



**Figura 18** Micrografías de las aleaciones (a) Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu y (b) Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu homogeneizadas a 1100°C.

### b) Tratamientos de Envejecido Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu

Las micrografías de MEB-AR de las figuras 19 y 20 corresponden a la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu y muestran la evolución morfológica de las partículas precipitadas  $\beta'$  Al(Ni,Fe) después de envejecerlas térmicamente a 850 y 900°C por diferentes tiempos. De manera general se observa que los precipitados presentan un alineamiento preferencial y que crecen en relación al tiempo de envejecido, disminuyendo en cantidad.

La secuencia de micrografías de la figura 19 muestra el cambio morfológico que se presenta a 850°C. En la figura 19(a) se observa que después de 5 h de envejecimiento, la forma de los precipitados es cúbica con esquinas redondeadas. Las intercaras de los precipitados están alineadas preferencialmente, esto ha sido reportado mediante estudios de microscopia electrónica de transmisión en sistemas Ni-Al que dichas intercaras se alinean en las direcciones [100] de la matriz, y es atribuido a que son direcciones elásticamente suaves [18, 19, 21]. Algunos precipitados empiezan a agruparse entre sí como se puede ver en la figura 19(b) después de 10h, pero predomina una distribución al azar. La figura 19(c) muestra que después de 25 h de tratamiento, la forma de los precipitados permanece cúbica, sin embargo es evidente su crecimiento y un alineamiento entre sí formando agrupamientos de precipitados (Rectángulos amarillos). Posterior a las 50 horas de envejecido es notable en la figura 19(d) que algunos precipitados han evolucionado perdiendo su simetría cuboidal formando hileras de 6 o 7 partículas (Flechas amarillas), sin embargo aún prevalecen algunos precipitados cúbicos. La figura 19(e) muestra que después de 100 horas de envejecimiento los precipitados en su mayoría son paralelepípedos rectangulares que se han reducido en cantidad y ha aumentado la distancia entre ellos, manteniéndose alineados preferencialmente en hileras formadas por partículas grandes y pequeñas.

La fracción área promedio de las partículas a 850°C es  $f_A = 0.15$ , con una diferencia en el tamaño promedio de las partículas entre 5 y 100 horas de 97nm.

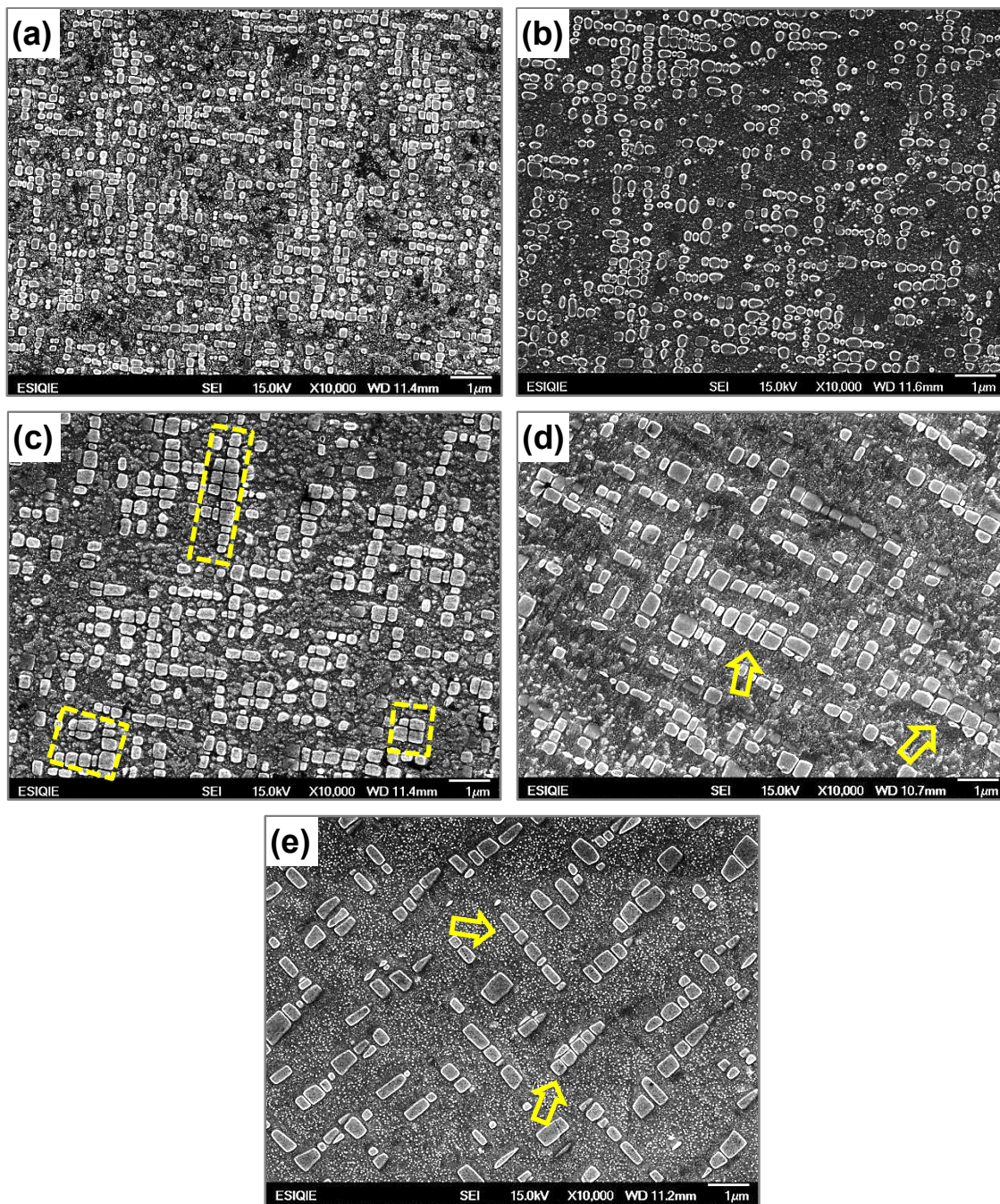
La figura 20 presenta la evolución de los precipitados de la aleación Fe-10Ni-15Al-2.5Cu a 900°C por diferentes tiempos. En esta condición se observó que con el aumento del tiempo de envejecido, se generaban precipitados con dos formas y orientaciones distintas, por lo cual se procedió a clasificarlas de acuerdo a sus intercaras, estableciendo como precipitados primarios a aquellos con intercaras planas y precipitados secundarios a los precipitados con intercaras irregulares. La figura 20(a) muestra la microestructura de esta aleación envejecida por 5 horas, se observan precipitados con un diferente contraste, los precipitados de contraste claro (Flecha amarilla) que con el aumento del tiempo de envejecido mantienen su orientación en la dirección [100] respecto a la matriz y los de

contraste oscuro (Flecha blanca) orientados a aparentemente a  $45^\circ$  respecto a los precipitados con contraste claro, ambos con forma de paralelepípedos rectangulares. A tiempos posteriores de 10 horas de envejecimiento no se observa un cambio aparente en la forma de los precipitados, pero sí un agrupamiento de los precipitados con un contraste más oscuro como se muestra en la figura 20(b). La figura 20(c) correspondiente a un envejecimiento de 25 horas, muestra como las partículas observados en el tiempo anterior se han ensanchado y es notable un aumento en la curvatura de sus lados. En las figuras 20(d) y 20(e) para 50 y 100 horas respectivamente, es posible identificar como precipitados primarios a los que siguen orientados en la dirección elásticamente suave y precipitados secundarios a los que se alinean a  $45^\circ$  respecto a los precipitados primarios, lo que se atribuye a una alineación en una dirección elásticamente más suave que la [100]. También es notable en la figura 20(d), que la distancia de separación entre precipitados primarios y secundarios se hace más corta e incluso se forman grupos entre ambos (Flecha amarilla). Finalmente a las 100 horas de envejecimiento, es evidente una disminución en el número de partículas y una mayor distancia entre ellas, posiblemente derivado de que el agrupamiento de precipitados en el tiempo anterior, promovió la formación de hileras de precipitados secundarios de mayor tamaño con paralelepípedos con intercaras irregulares e hileras de precipitados primarios de menor tamaño con un menor número de partículas con paralelepípedos rectangulares.

La fracción área promedio de las partículas a  $900^\circ\text{C}$  es  $f_A = 0.12$ , con una diferencia en el tamaño promedio de las partículas entre 5 y 100 horas de 127nm.

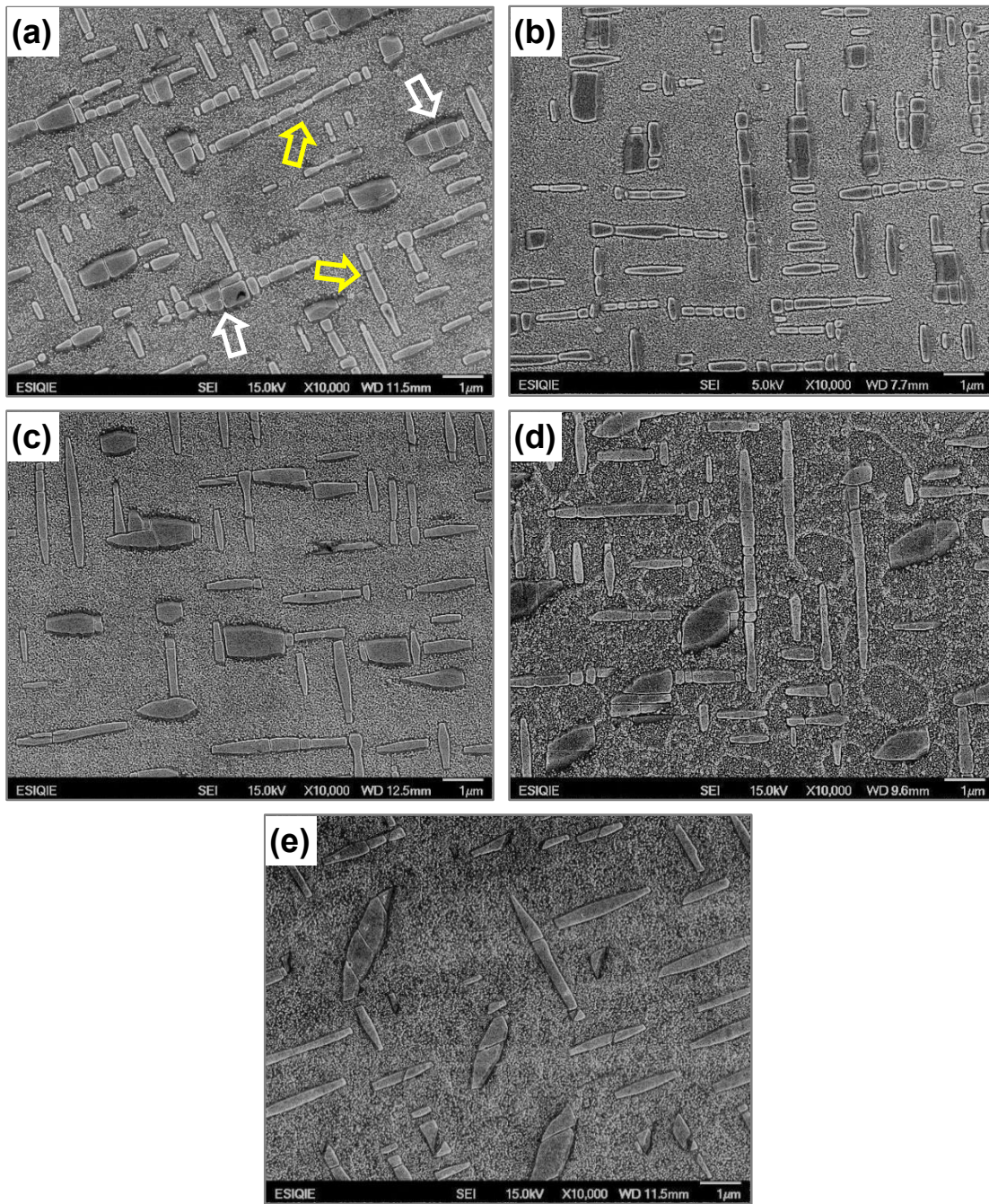
Es evidente que el engrosamiento de los precipitados fue mayor a la temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , debido a que al incrementar la temperatura se está más cerca de la línea de solvus, lo cual promueve una cinética de engrosamiento más acelerada, atribuido a una mayor difusividad atómica.





**Figura 19** Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu envejecida a 850°C por diferentes tiempos (a)5, (b)10, (c)25, (d)50 y (e) 100h.





**Figura 20** Micrografías de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu envejecida a 900°C por diferentes tiempos (a)5, (b)10, (c)25, (d)50 y (e) 100h.



### c) Tratamientos de Envejecido Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu

Las micrografías de MEB de las figuras 21 y 22 y muestran la distribución y evolución morfológica de las partículas precipitadas  $\beta'$  Al(Ni,Fe) de la aleación Fe-10Ni-15Al-5Cu después de envejecerlas térmicamente a 850 y 900°C por diferentes tiempos. Se observa un marcado cambio morfológico en función de la temperatura y tiempos de envejecido.

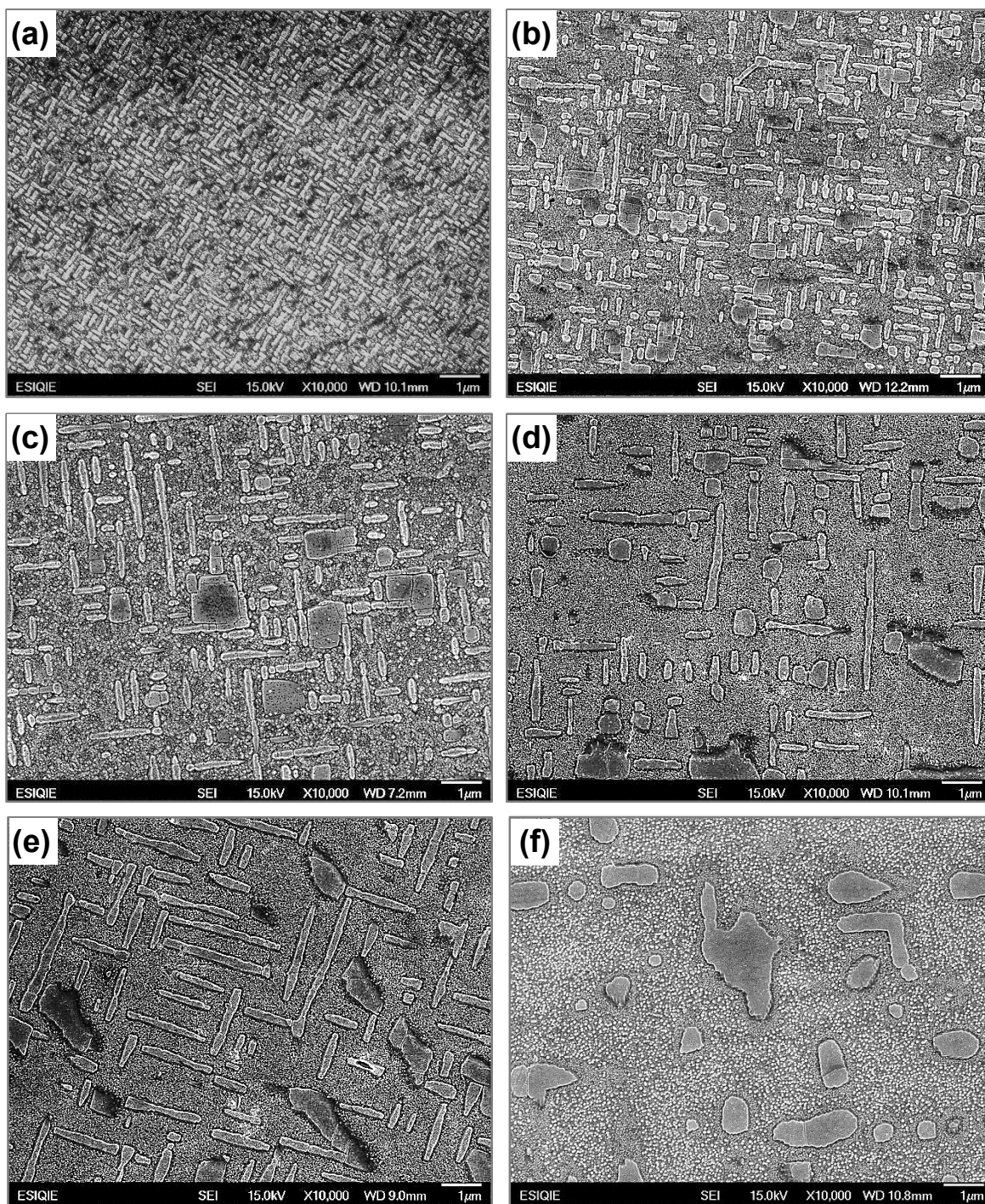
En las micrografías de la figura 21 correspondientes al envejecido isotérmico a 850°C, la figura 21(a) muestra que después de 1 hora de envejecimiento los precipitados tienen forma de cubos y están distribuidos homogéneamente. La figura 21(b) muestra que después de 5 horas de tratamiento las partículas presentan un tamaño bimodal y están distribuidos aleatoriamente, manteniéndose una distribución homogénea. Posterior a las 10 horas de tratamiento, en la figura 21(c) se observa que los precipitados tienen 2 formas principales: paralelepípedos rectangulares que forman hileras y cubos formando agrupamientos de precipitados de 4 a 6 partículas. La figura 21(d) correspondiente a las 25 horas, se hace evidente un cambio en la forma, tamaño y orientación de las partículas precipitadas, es apreciable que los precipitados han perdido sus caras planas y no tienen una forma definida. Este cambio se ve más claramente después de 50 horas de envejecimiento en la figura 21(e), por lo cual para describir la microestructura se retoma el criterio anteriormente usado, definiendo a las precipitados en forma de paralelepípedos rectangulares como precipitados primarios y a las partículas orientadas preferencialmente a 45° como precipitados secundarios, los cuales tienen una forma de paralelepípedos con intercaras irregulares. Finalmente, en la figura 21(f) se observa que después de 100 horas de envejecido tanto precipitados primarios como secundarios se han alargado, y se observa precipitados de tamaño nanométrico con forma cúbica atribuidos al proceso de enfriamiento de la muestra.

La fracción área promedio de las partículas a 900°C es  $f_A = 0.17$ , con una diferencia en el tamaño promedio de las partículas entre 5 y 100 horas de 257nm.

En figura 22 se muestran las micrografías correspondientes al envejecido isotérmico a 900°C. De manera general es evidente un cambio morfológico de las partículas entre 1 h y 5 h de envejecimiento, donde las partículas con forma de paralelepípedos rectangulares cambian a precipitados primarios en forma de agujas y secundarios en forma de paralelepípedos con intercaras irregulares. A tiempos posteriores de 10 a 100 h los precipitados primarios alineados a lo largo de la dirección [100] se hacen más largos a medida que el tiempo de envejecimiento aumenta. Además, la longitud de los extremos de las partículas se reduce, y la curvatura promedio de los lados de la partícula aumenta, y es clara una disminución en el número de partículas y un aumento en la distancia entre un precipitado y otro. En el caso de los precipitados secundarios, se observan partículas con curvas positivas y negativas, que se alinean preferencialmente en una dirección elásticamente más suave que la [100] a 45° respecto a los precipitados primarios.

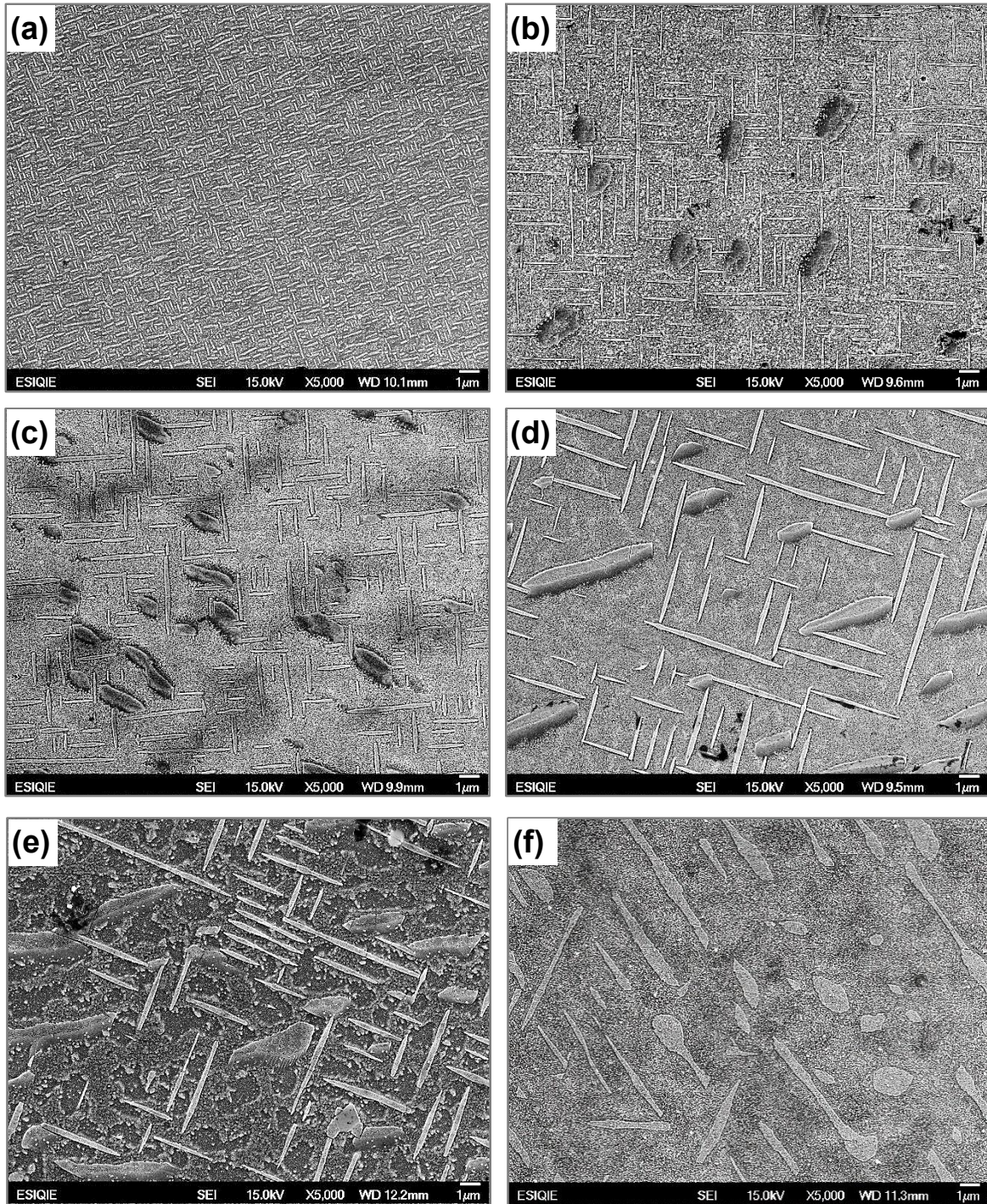
En la figura 22 (a) correspondiente a 1 hora de envejecimiento, se observa que los precipitados primarios están distribuidos aleatoriamente y no se presentan precipitados secundarios, en tiempos posteriores se muestra un cambio drástico en la forma de las partículas precipitadas en contraste con la forma de placas alargadas en el tiempo anterior. La figura 22(b) correspondiente a 5 horas muestra la presencia de precipitados primarios y secundarios distribuidos homogéneamente. A 10 horas de envejecido en la figura 22(c) se observa sólo un cambio en la fracción de ambos tipos de partículas, posteriormente a 25 horas en la figura 22(d) es evidente un alineamiento preferencial, así como un alargamiento de los precipitados secundarios. Para 50 horas de envejecimiento los precipitados aumentan su tamaño sin cambio en su distribución como puede verse en la figura 22(e). Finalmente en la figura 22(f) es apreciable que el número de precipitados ha disminuido, generando mayor distancia entre las partículas, siendo mayor la disminución de los precipitados secundarios.

La fracción área promedio de las partículas a 900°C es  $f_A = 0.11$ , con una diferencia en el tamaño promedio de las partículas entre 5 y 100 horas de 356nm. Nuevamente el engrosamiento de los precipitados fue mayor a la temperatura de 900°C, como previamente se argumentó, esto es debido a que al incrementar la temperatura se genera una mayor difusividad atómica.



**Figura 21** Micrografías a 10,000X de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu envejecida a 850°C por diferentes tiempos (a)1, (b)5, (c)10, (d)25, (e)50 y (f) 100h.





**Figura 22** Micrografías a 5000X de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu envejecida a 900°C por diferentes tiempos (a)1, (b)5, (c)10, (d) 25, (e)50 y (f)100h.



Es bien sabido que las propiedades mecánicas tecnológicamente más importantes de las aleaciones endurecibles por precipitación están íntimamente relacionadas con la morfología, distribución espacial, fracción volumétrica y tamaño de las partículas de segunda fase embebidas en la matriz, debido a ello se analizó la evolución morfológica de los precipitados primarios y secundarios presentes en las aleaciones de interés. La secuencia de micrográficas en las figuras 24-27 muestra un resumen de la evolución de la morfología de los precipitados observados durante los tratamientos térmicos de envejecido en las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu y Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu, que permiten evaluar la transición morfológica de los precipitados y establecer las causas que lo promueven.

Para poder describir y explicar el fenómeno que promueve los cambios en la forma de las partículas, es importante definir que desde un punto de vista termodinámico, la forma de equilibrio corresponde al mínimo de la energía total libre del sistema. Sin embargo, la evolución morfológica de tal sistema es gobernado por la competición de tres diferentes energías: (i) energía libre química, (ii) energía de deformación elástica y (iii) el exceso de energía interfacial. Para un sistema libre de esfuerzos, sólo la energía química determina la fracción volumen total de cada fase de equilibrio y la minimización del área interfacial tiende a reducir la energía interfacial. Por otra parte, si existe una diferencia en parámetros reticulares entre precipitado y matriz, un desajuste por deformación está presente, y entonces la energía de deformación elástica juega un papel importante en la evolución de la morfología de precipitación, lo cual ha sido demostrado mediante observaciones experimentales, que la energía de deformación elástica puede influir significativamente en la forma, tamaño así como en la distribución espacial de la partículas durante las transformaciones de fase [39].

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que la variación morfológica cambia desde partículas cúbicas con distribución aleatoria hasta paralelepípedos alineados en una dirección preferencial. Posteriormente los precipitados toman otras formas de equilibrio, perdiendo sus caras planas con respecto a la matriz. Comparando los resultados con los reportados por Doi y Fahrman [40, 41], estos eventos evidentemente muestran

que el cambio de morfología está relacionado con las interacciones elásticas, lo que da lugar a que el sistema evolucione predominantemente por la tendencia a reducir la energía de deformación elástica.

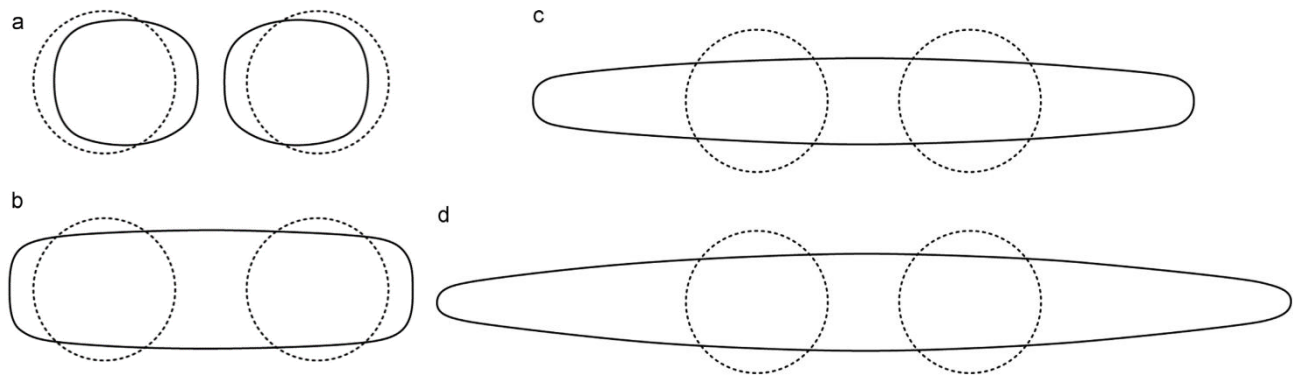
X. Zhao y colaboradores simularon los efectos de la energía química, elástica e interfacial sobre las formas de equilibrio de partículas desajustadas debido a la separación de fases en aleaciones binarias en condiciones de equilibrio químico-mecánico, considerando que el sistema puede estar dominado por la energía interfacial o la energía de deformación elástica, siendo estas simulaciones consistentes con los resultados experimentales obtenidos en el sistema de estudio [39]. La figura 23 muestra la evolución morfológica simulada por Zhao y colaboradores, donde el parámetro adimensional  $\alpha$  representa la proporción de densidad de energía química y densidad de energía de deformación elástica. Una  $\alpha$  más grande significa que la energía química es dominante sobre la energía de deformación elástica, y viceversa. El parámetro adimensional  $\beta$  proporciona la relación de la densidad de energía de deformación elástica y la densidad de energía interfacial. Una mayor  $\beta$  significa que la energía de deformación elástica es dominante sobre la energía interfacial, y viceversa.

A partir de las comparaciones realizadas, es posible atribuir que para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu a 850°C que el sistema es dominado por la energía interfacial sobre la energía de deformación elástica, ya que los precipitados conservan una forma cubica y se mueven uno hacia el otro ligeramente, pero no se unen, lo que previene el crecimiento de las partículas en volumen, los resultados simulados son consistentes con los resultados experimentales como se puede ver en la figura 24. El cambio morfológico observado en las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu a 900°C y Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu en ambas temperaturas, coincide con los resultados que se muestran cuando el sistema es dominado por la energía de deformación elástica, promoviendo que las partículas se unan en una partícula alargada a lo largo de la dirección [100], debido a la anisotropía elástica; haciéndose más alargada, entre mayor sea la energía de deformación elástica, como se puede apreciar en las figuras 25, 26 y 27. Adicionalmente los resultados también coinciden con las observaciones experimentales de Ardell y Nicholson [21,25],

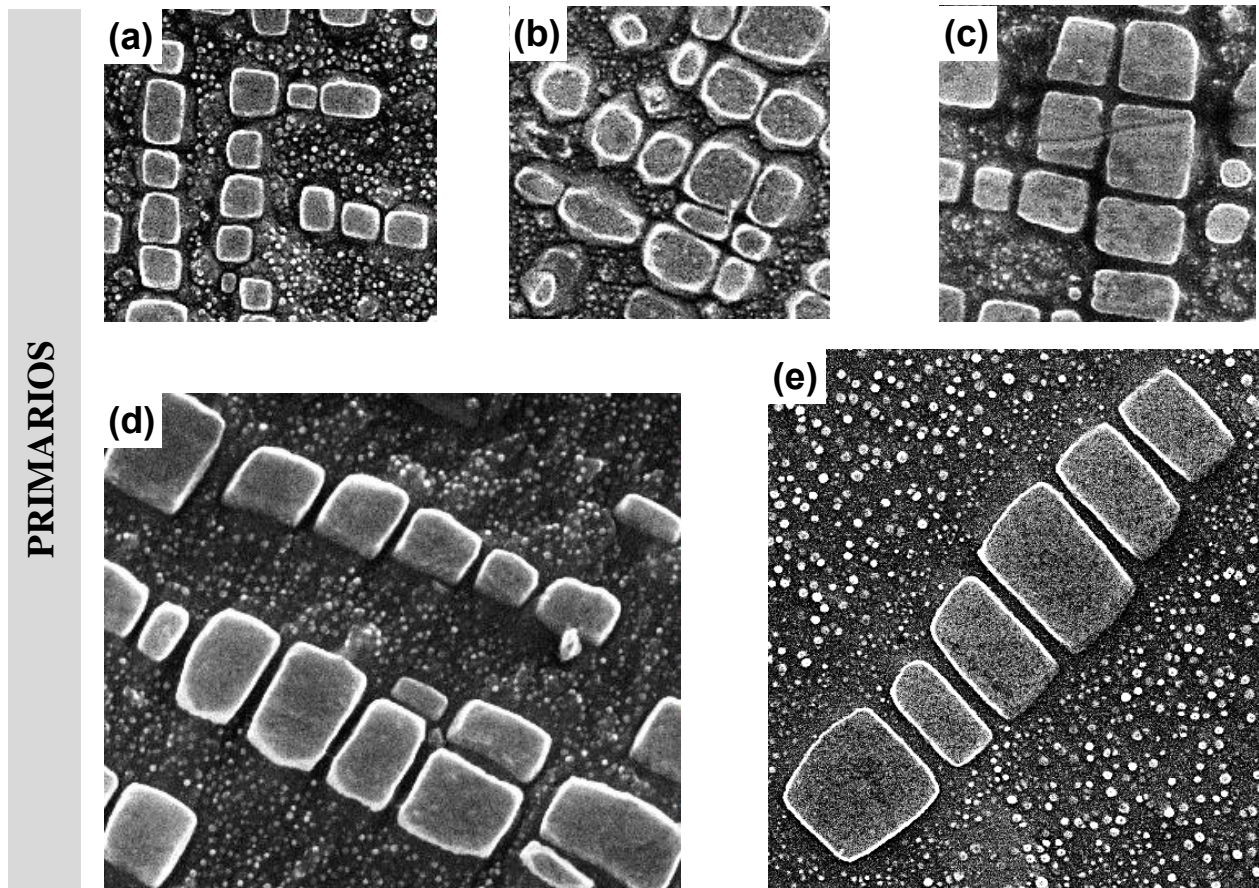
que durante el envejecimiento térmico, el número de precipitados en aleaciones Ni-Al disminuye significativamente y los precipitados sobrevivientes son en su mayoría partículas finas tipo barras alineadas con direcciones [100].

Así mismo, la presencia de dos tipos de morfologías en sistemas Ni-Ni ha sido reportado mediante simulaciones por X. Li y colaboradores [42], cuando la energía elástica es lo suficientemente grande. Asumen que la forma de equilibrio de un precipitado depende del valor de  $L'$  (Donde  $L'$  puede ser interpretado como la relación entre la energía elástica y la interfacial). Describen que para valores pequeños de  $L'$ , la forma de equilibrio tiene simetría cuádruple y es circular o cuadrada; cuando el valor de  $L'$  es mayor a un valor crítico, indicado por  $L'_c$ , existen al menos dos tipos de formas de equilibrio, uno sigue manteniendo simetría cuádruple y el otro tiene forma rectangular con doble simetría. Por lo tanto, para valores de  $L < L'_c$ , el equilibrio es una simetría cuádruple y minimiza la energía total; para  $L > L'_c$ , el equilibrio estable es una simetría doble y posee la energía total mínima, pero la simetría cuádruple es inestable y es un punto mínimo de un espinodal en la energía total, es decir, que los sistemas que exceden el nivel crítico de energía elástica que da lugar a la generación de ambas partículas, para disminuir la energía total y mantener la coherencia del sistema. En el presente estudio, se observaron precipitados cúbicos y prismas rectangulares en los primeros tiempos de envejecido, lo cual puede ser atribuido a las interacciones elásticas provocadas entre la matriz y el precipitado como lo sugiere X. Li y colaboradores.

Por otra parte, las intercaras de los precipitados mantienen una relación con respecto a la matriz en las direcciones  $\langle 100 \rangle$  [18,19 ,21]. Sin embargo, a medida que crecen los precipitados secundarios (de mayor tamaño), las intercaras con la matriz sufren una desviación angular cercana a  $45^\circ$ , lo que hace suponer que una orientación  $\langle 110 \rangle$ , podría ser activada durante su crecimiento. Dicha observación podría ser confirmada mediante análisis por MET. A partir de la discusión anterior, se puede establecer que la evolución de las partículas de una forma aproximadamente equiaxial a una forma no equiaxial y su alineación, son derivados de la minimización de la energía de interacción elástica entre los precipitados.

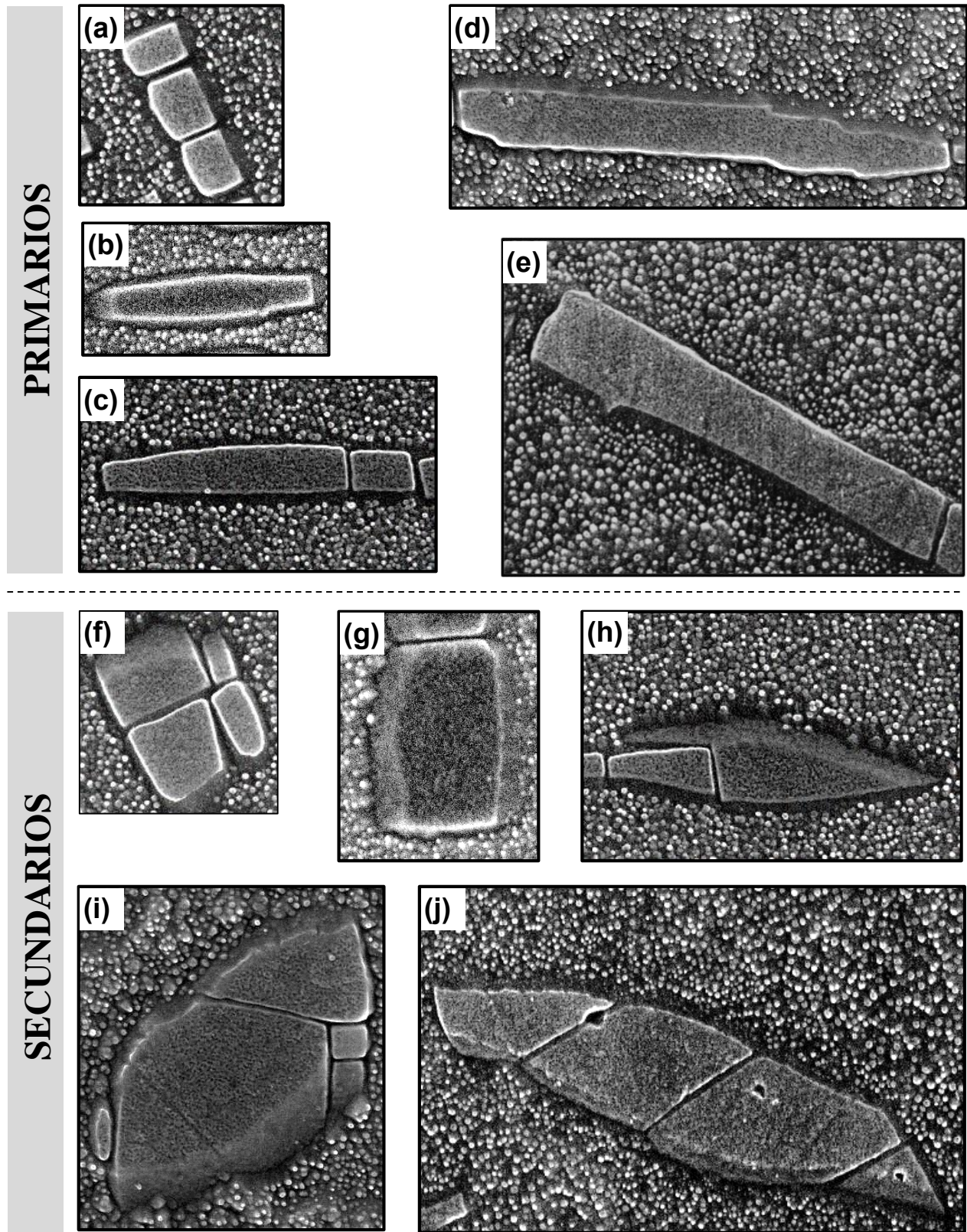


**Figura 23** Formas de equilibrio (líneas continuas) de sistemas de dos partículas en una matriz grande con  $\alpha = 10$  y (a)  $\beta = 2$ , (b)  $\beta = 5$ , (c)  $\beta = 10$  y (d)  $\beta = 20$ . El punteado las líneas representan las formas iniciales de las partículas.



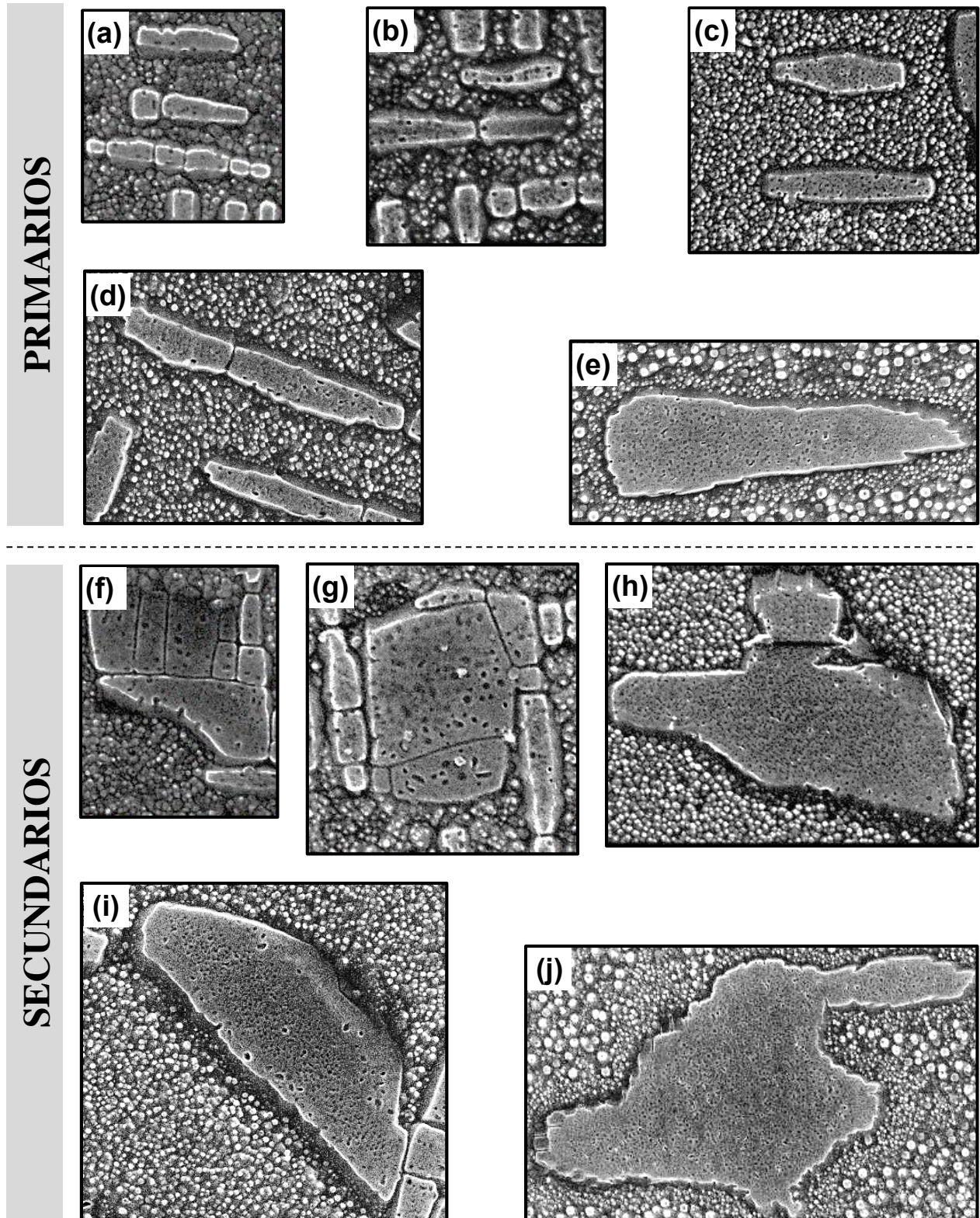
**Figura 24** Evolución de la morfología de los precipitados para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu a 850°C por diferentes tiempos (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50 y (e) 100h.





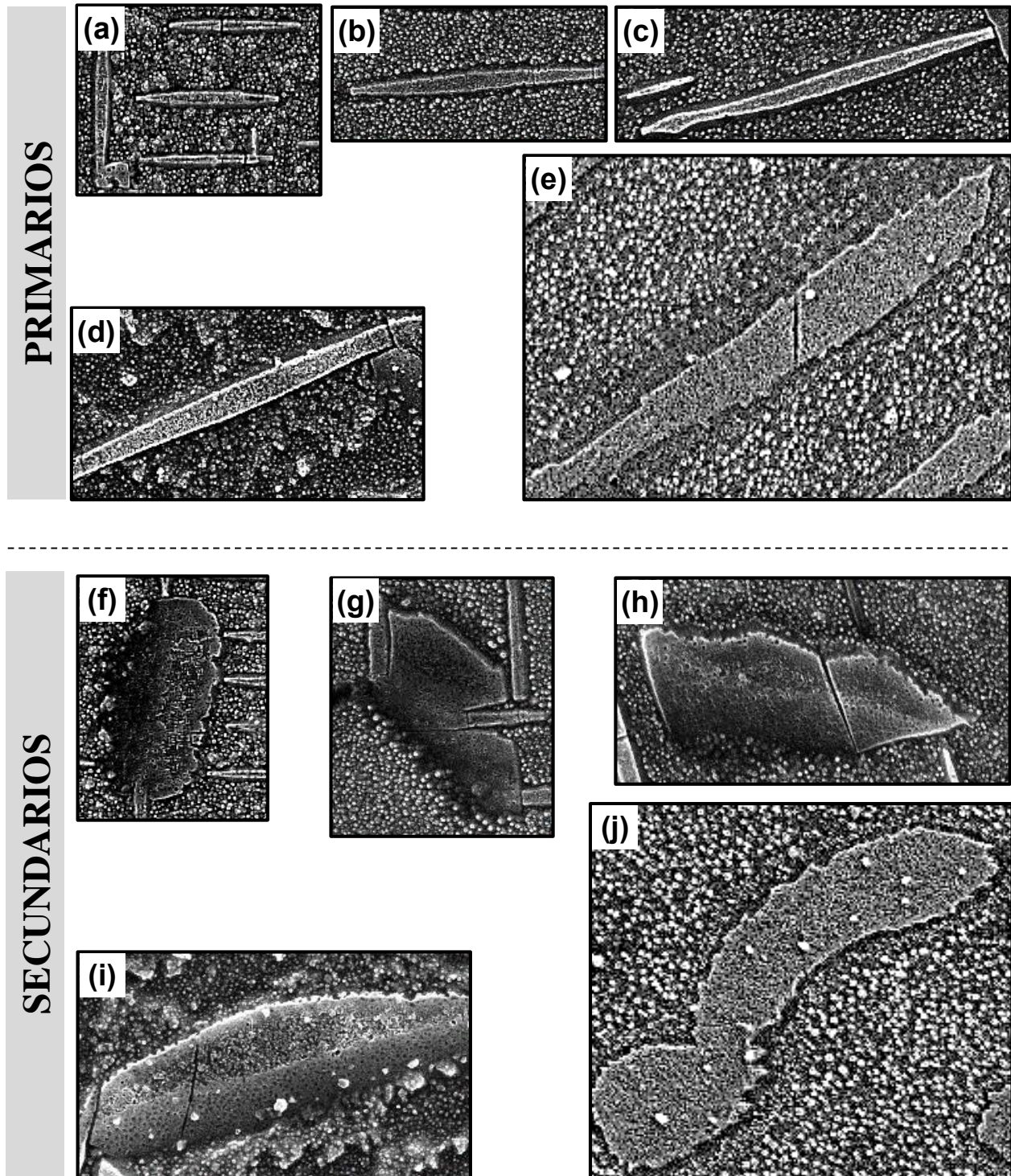
**Figura 25** Evolución de la morfología de los precipitados para la aleación Fe-10Ni-15Al-2.5Cu a 900°C por diferentes tiempos a) 5(a, f), b) 10(b, g), c) 25(c, h), d) 50 (d, i) y e) 100h(e, j).





**Figura 26** Evolución de la morfología de los precipitados para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu a 850°C por diferentes tiempos a) 5(a, f), b) 10(b, g), c) 25(c, h), d) 50(d, i) y e) 100h(e, j).

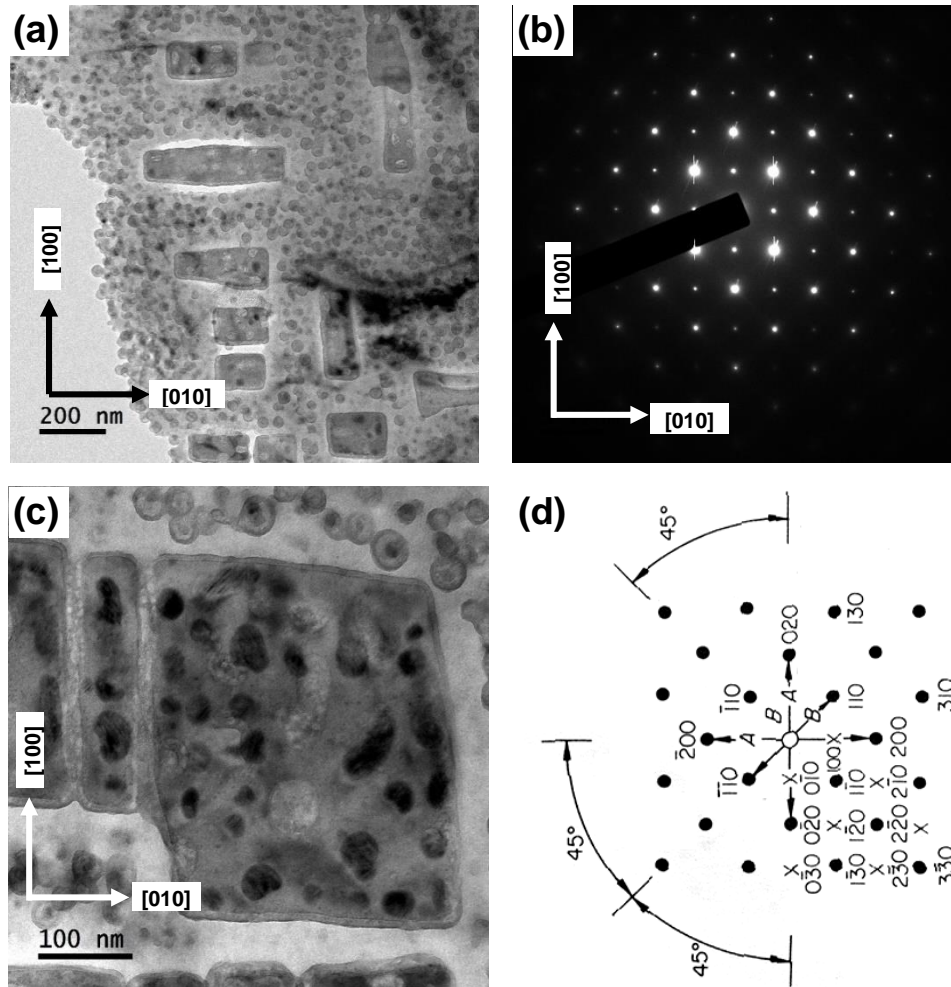




**Figura 27** Evolución de la morfología de los precipitados para la aleación Fe-10Ni-15Al-5Cu a 900°C por diferentes tiempos a) 5(a, f), b) 10(b, g), c) 25(c, h), d) 50(d, i) y e) 100h(e, j).

### 4.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La Figura 28 muestra las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de alta resolución con la finalidad de establecer la orientación preferencial de las intercaras de los precipitados en la condición de 5h a 850°C de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu. Las imágenes fueron obtenidas en condición de campo claro (Figs. 28 (a) y (c)), y el patrón de difracción de electrones de área selecta (PDAS) (Fig. 28(b)) correspondiente al eje de zona B=001, con su correspondiente indexación (Fig. 28(d)). Dicha figura muestra precipitados preferentemente de paralelepípedos rectangulares, atribuido al efecto de las interacciones elásticas entre precipitados y matriz [18, 19, 21]. Asimismo, se puede corroborar claramente que las intercaras están alineadas en las direcciones de la matriz [100] y [010], lo cual es indicativo de la coherencia entre precipitado y matriz.



**Figura 28** Micrografías de MET-AR en condición de (a) Campo claro, (b) PDAS, (c) Campo claro mayores aumentos y (d) Indexación correspondiente al eje de zona B=001.

### 4.1.4 Análisis composicional de los precipitados

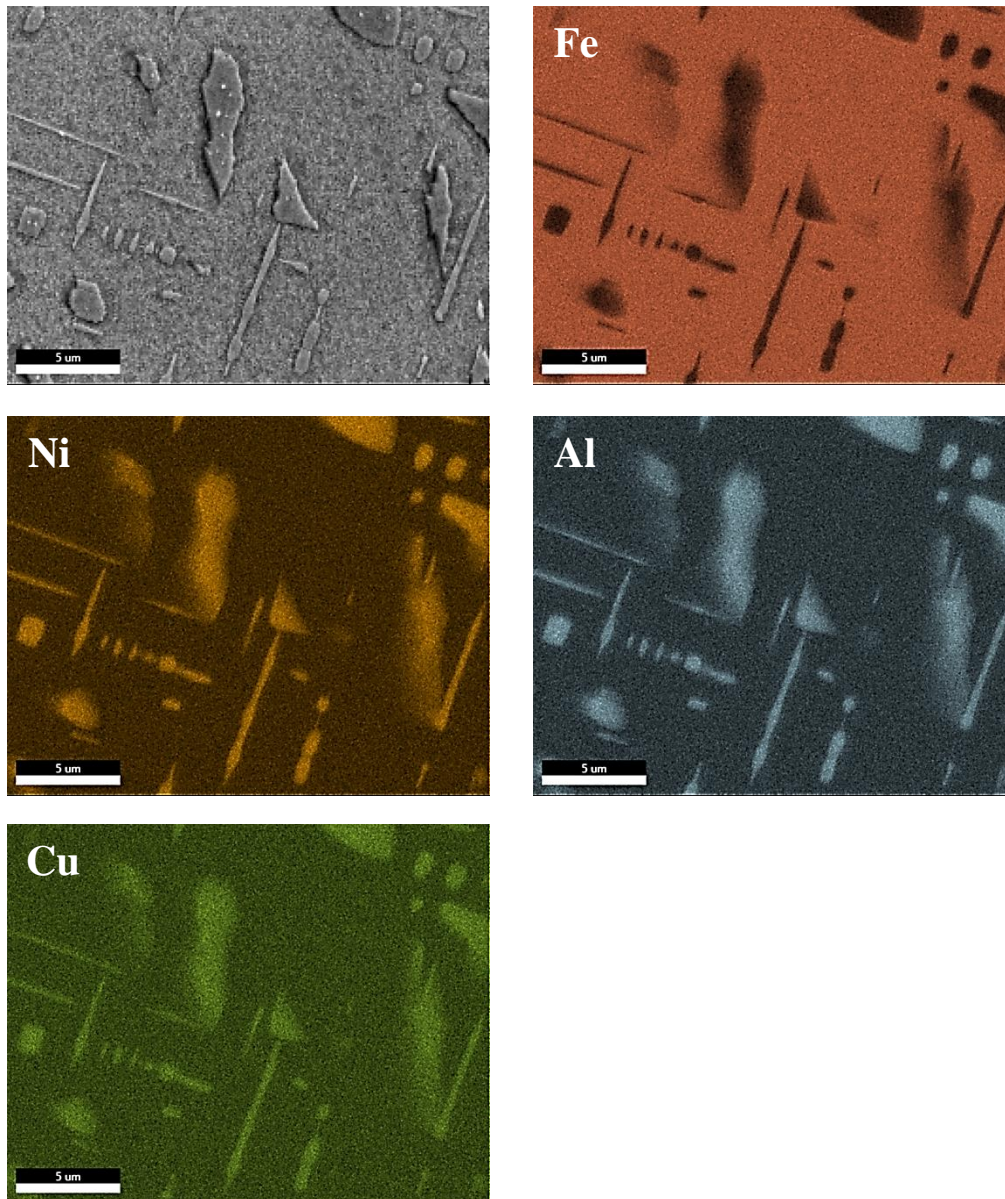
De acuerdo a los resultados obtenidos mediante un mapeo composicional por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), en la figura 29 se muestra la distribución de los elementos tanto en los precipitados como en la matriz. Es evidente que ambos tipos de precipitados están formados principalmente por Ni, Al y Cu y la matriz es rica en Fe. Asimismo, se puede observar que el Ni, Al y Cu se encuentran en la matriz pero con una proporción mucho menor.

Para establecer la diferencia composicional entre precipitados primarios y secundarios, se procedió a realizar un análisis composicional puntual tanto de los precipitados como de la matriz en la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu a 850 y 900°C; los resultados son mostrados en las figuras 30 y 31. Estos resultados muestran, que efectivamente existe una diferencia en la composición principalmente de Cu y Al entre ambos tipos de precipitados, donde los primarios tienen un mayor contenido de Cu pero menor contenido de Al que los secundarios y viceversa. Los resultados sugieren que el Cu está ocupando una posición diferente en los precipitados primarios que en los secundarios. Adicionalmente, la posición que ocupa en Cu en la red del NiAl modificará el desajuste reticular entre precipitado y matriz. Bozzolo y colaboradores [43,44] identificaron que la adición de Cu promueve la formación de la fase  $\beta$  (Ni(Al,Cu)) debido a que los átomos de Cu prefieren la ocupación de los sitios Al en aleaciones ricas en Ni. Asimismo, reportaron que la adición de Cu disminuye el parámetro de red desde 2.8867 a 2.8545 Å para 0 y 25%Cu, respectivamente. Esto podría involucrar que los precipitados secundarios con menor contenido de Cu promuevan un mayor desajuste reticular provocando que los efectos de las interacciones elásticas sean mayores, es decir, que el fenómeno de engrosamiento sea mayor en los precipitados secundarios, teniendo efecto en las orientaciones de las intercaras y por lo tanto en la morfología.

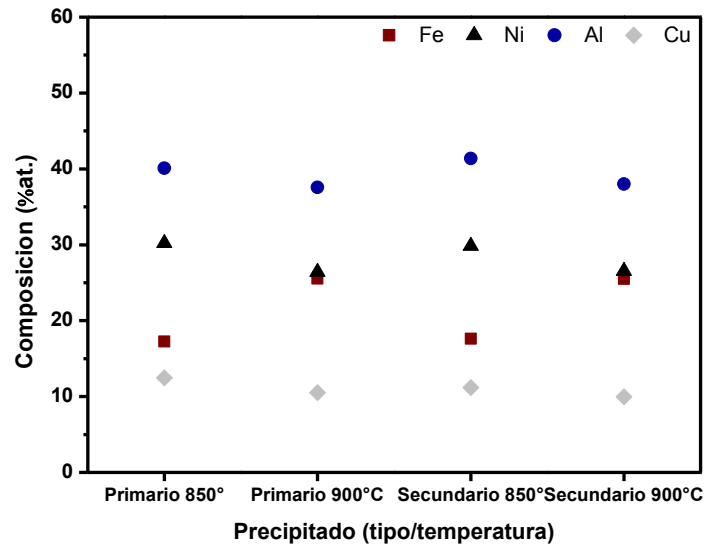
Por otro lado, analizando la composición de la matriz, es evidente que al aumentar la temperatura hay mayor disolución de Ni, Al y Cu y una disminución de Fe en la matriz (ver figura 30).



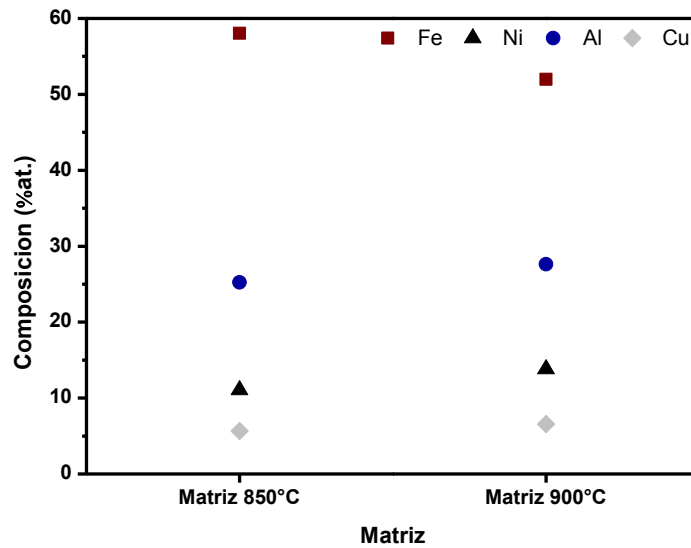
Es importante mencionar que cuantificar el efecto del Cu sobre la precipitación de la fase NiAl puede tener cierto grado de error debido a los efectos sinérgicos de los otros elementos de la aleación. Sin embargo, se puede establecer que los precipitados primarios y secundarios tendrán diferentes mecanismos de engrosamiento, debido a la diferencia en la energía de deformación de los precipitados intermetálicos en la matriz, siendo a su vez, la diferencia de composición química entre los precipitados la responsable de las diferentes energías de deformación [38].



**Figura 29** Mapeo composicional de la aleación Fe-10%Ni-15%Al envejecida a 900°C por 100h.



**Figura 30** Composición química de los precipitados primarios y secundarios a 850 y 900°C de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu.



**Figura 31** Composición química de la matriz a 850 y 900°C de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu.

### 4.1.5 Cinética de engrosamiento

A partir de las imágenes de las figuras 19-22 se midió el área de los precipitados para obtener un radio equivalente de las partículas y los valores se presentan en las tablas 2 y 3.

**Tabla 2** Tamaño de los precipitados en la aleación Fe-10%Ni-15%Al- 2.5%Cu

<b>Fe-10Ni-15Al-2.5Cu</b>				
Tiempo de envejecido	850°C		900°C	
	Primarios	Secundarios	Primarios	Secundarios
5	82		133	195
10	98		145	236
25	135		190	265
50	151		210	261
100	177		270	297

**Tabla 3** Tamaño de los precipitados en la aleación Fe-10%Ni-15%Al- 5%Cu.

<b>Fe-10Ni-15Al-5Cu</b>				
Tiempo de envejecido	850°C		900°C	
	Primarios	Secundarios	Primarios	Secundarios
5	85	104	137	325
10	130	197	185	332
25	176	207	326	456
50	187	268	354	494
100	342	392	430	952

Algunas observaciones de estos resultados son:

- a) El radio equivalente incrementa con el aumento de la temperatura y el tiempo de envejecido térmico.
- b) Los precipitados primarios tienen un mayor tamaño en la aleación con más contenido de Cu.
- c) Los precipitados secundarios crecen mucho más rápido que los precipitados primarios en todas las condiciones evaluadas.



Estas observaciones evidencian los efectos del Cu sobre la cinética de precipitación de las partículas  $\beta'$ . Algunas sobreestimaciones del tamaño de precipitado pueden ocurrir debido a las características de proyección sobre una imagen plana, sin embargo, no se espera que sean muy significantes. Es importante definir que para las partículas grandes de forma indefinida, el concepto de radio equivalente probablemente no es apropiado y podría en efecto producir errores en los valores de la velocidad de engrosamiento, por lo cual, este estudio se centra en el análisis del tamaño y engrosamiento de los precipitados primarios, excluyendo la evolución de los precipitados secundarios.

El incremento del radio equivalente promedio en función del tiempo se observa en las gráficas de las figuras 32 y 33. Los puntos de la gráfica tienen una tendencia lineal como lo propone la teoría LSW [9,10], de la cual se determina la pendiente ( $m$ ) para cada aleación y temperatura. Para el caso de la aleación Fe-10%Ni-15Al-2.5Cu,  $m$  es 0.26 y 0.24; y para Fe-10Ni-15Al-5Cu,  $m$  es 0.33 y 0.38 a 850 y 900°C, 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 [9,10]. Cabe señalar que solamente a 900°C, los precipitados secundarios presentaron una pendiente  $m=0.12$ , lo cual está aparentemente relacionado con la baja fracción de este tipo de partículas ó al crecimiento concomitante de ambos tipos de precipitados. Sequeira y col. [45] siguieron el engrosamiento de precipitados bimodales en aleaciones Ni-Al, mostraron que la cinética de los precipitados pequeños obedece lo propuesto por la teoría LSW con una pendiente  $m=0.3$ , mientras que los precipitados grandes reduce su cinética de engrosamiento reportando valores de  $m=0.07$  a 0.09.

Dentro de la literatura se han reportado trabajos que sugieren que la relación de ley temporal cambia a medida que la energía elástica se vuelve dominante. Leo y col. [46] afirman que las tensiones elásticas pueden causar que la ley temporal cambie de  $1/3$  a  $1/2$ . Enomoto y Kawasaki [47] han predicho un cambio en la ley temporal debido a la energía elástica.

De acuerdo a los valores obtenidos de  $m$ , es apreciable una desviación respecto a la ley temporal de  $t^{1/3}$ , lo que sugiere que es debido a la fracción volumen y a las interacciones elásticas, siendo mayor esta desviación en la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu a 900°C.

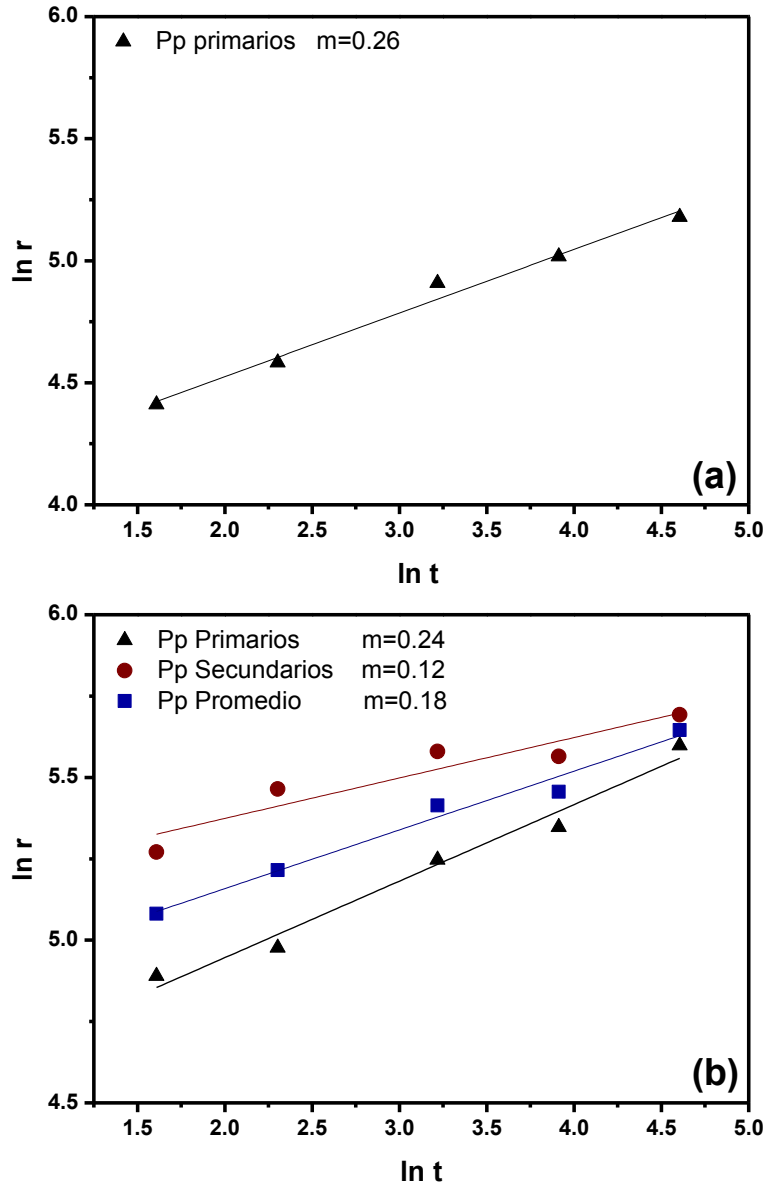
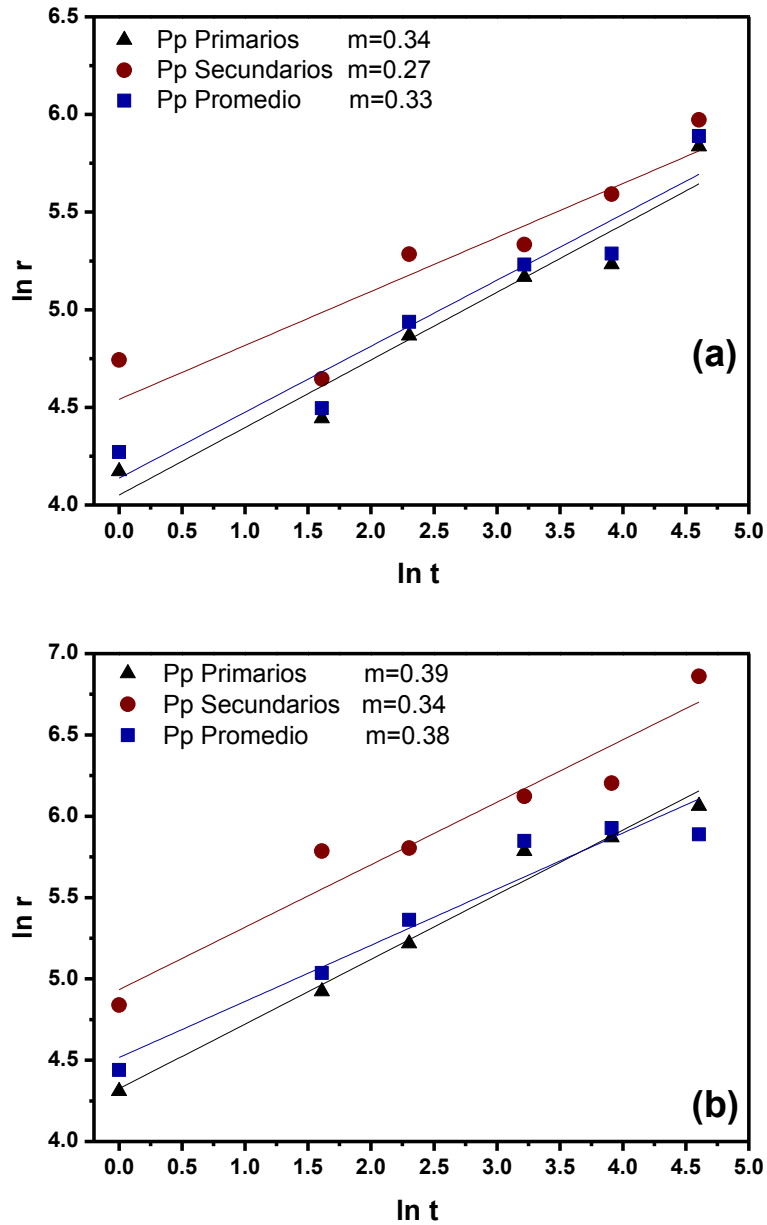


Figura 32 Radio promedio contra tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu (a) 850 y (b) 900°C.



**Figura 33** Radio promedio contra tiempo de envejecido para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5Cu (a) 850 y (b) 900°C.

Típicamente, el proceso de engrosamiento como una función del tiempo es descrito de acuerdo al modelo LSW por la siguiente expresión:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = kt$$

Consecuentemente, la ecuación ha sido aplicada al comportamiento de engrosamiento de los precipitados, donde los tamaños o radios equivalentes  $r^3$ , es graficado en función del tiempo de envejecido  $t$ . Los valores de la constante  $K$  son obtenidos de la pendiente de estas curvas como se muestra en las figuras 34 y 35. Dichas figuras muestran que la cinéticas de crecimiento  $K$  de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu fueron  $5.154 \times 10^4$  nm<sup>3</sup>/h y  $1.789 \times 10^5$  nm<sup>3</sup>/h a 850 y 900°C, respectivamente y para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu fueron  $3.826 \times 10^5$  nm<sup>3</sup>/h y  $8.041 \times 10^5$  nm<sup>3</sup>/h a 850 y 900°C, respectivamente. La cinética de engrosamiento resultó ser más rápida a mayor temperatura, debido a que la temperatura seleccionada se encuentra más cerca de la línea de solvus, lo cual promueve un proceso de engrosamiento más acelerado, atribuido a su mayor difusividad atómica. El incremento de la constante cinética también es reflejo de una mayor fracción volumétrica como lo predice la teoría, ya que a medida que aumenta la fracción de volumétrica, las partículas que se contraen se acercan a las partículas en crecimiento y, por lo tanto, los gradientes de concentración son más grandes y la velocidad de crecimiento aumenta.

Por otra parte, es evidente que los diferentes contenidos de Cu influyen sobre la velocidad de engrosamiento. El rol que juega el Cu sobre la cinética de precipitación de partículas NiAl ha sido previamente estudiado y discutido por diversos investigadores, sin embargo no ha sido definido su efecto. Mientras que Schnitzer y col. [36] mostraron que la adición de Cu acelera la precipitación de nanopartículas NiAl en aceros maraging, Horing y colaboradores [38] reportaron que el Cu inhibe el engrosamiento de los precipitados NiAl durante prolongados períodos envejecimiento en aleaciones Fe-Cr-Ni-Al. Por su parte Cayetano y col. [35], mostraron que al adiciones de Cu al sistema Fe-Ni-Al promueven una cinética de precipitación más lenta de las partículas  $\beta'$ Al(Ni, Fe) que aquellas libres de Cu.

Los resultados obtenidos en este trabajo se compararon con los reportados por Cayetano por la similitud de los sistemas, los cuales se muestran en la figura 36. Se observa que con un contenido de 2.5 %at. Cu, la constante cinética a 850°C es menor que con un contenido de 1%at., es decir, el engrosamiento es más lento; mientras que con 5%at. promueve una cinética mayor. Por lo tanto, se puede establecer que la composición idónea para disminuir la cinética de engrosamiento es un contenido de 2.5%Cu a 850°C.

El aumento de contenido de Cu de 5%at. no promovió una cinética de engrosamiento más lenta en ambas temperaturas, por el contrario, como se mostró anteriormente, mayor contenido de Cu, generará agrupamiento de las partículas, el engrosamiento de las mismas y probablemente la pérdida de coherencia.

Finalmente, se puede establecer que la constante de engrosamiento K, incrementa con la fracción volumen promoviendo mayor deformación elástica por la interacción entre las partículas, obteniéndose un mayor valor de K cuando existen precipitados alargados (mayor energía de deformación elástica) y menor en los precipitados que mantuvieron una forma cúbica (menor energía de deformación elástica).

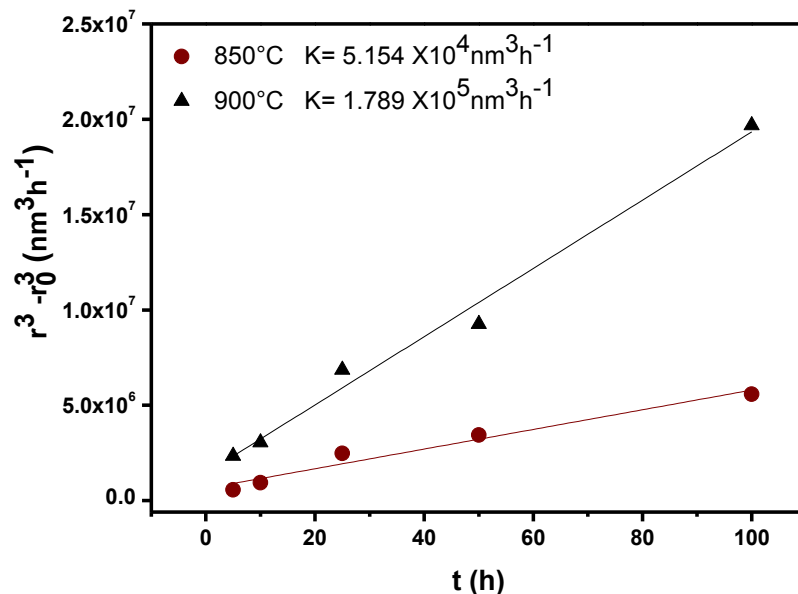
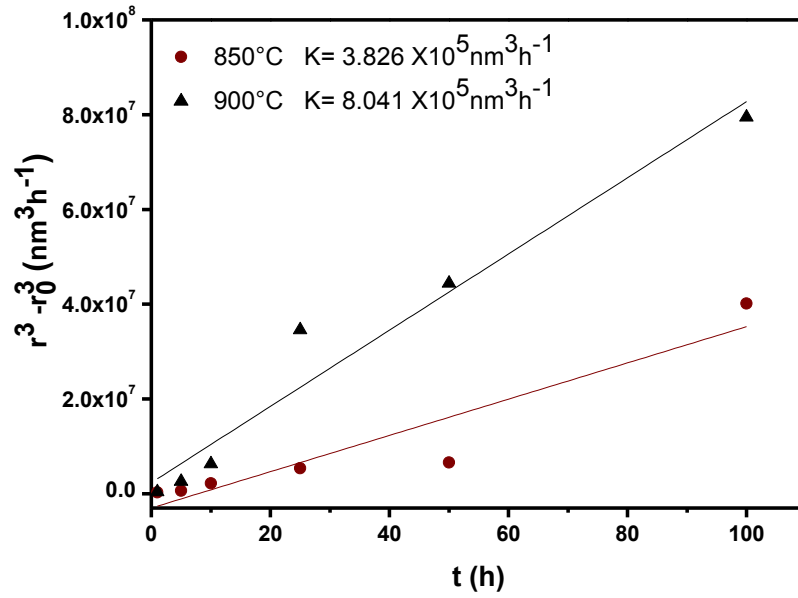
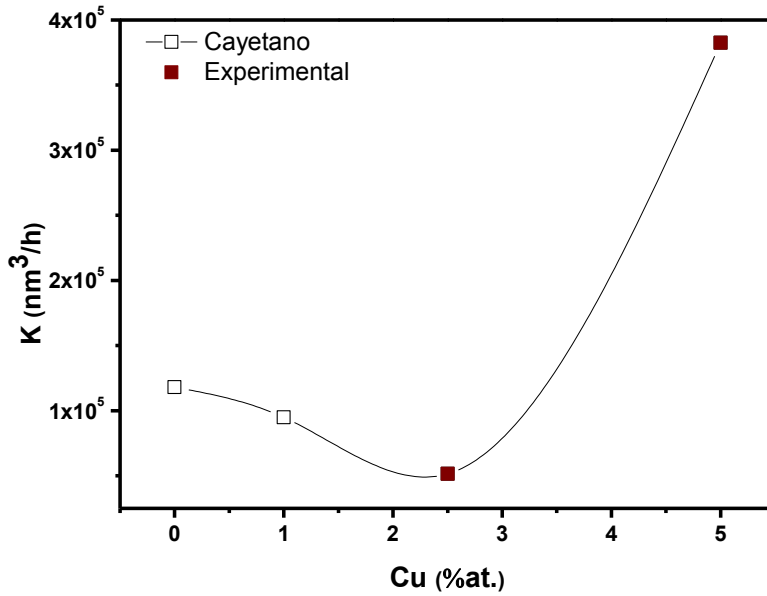


Figura 34 Engrosamiento de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%.



**Figura 35** Engrosamiento de los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu.



**Figura 36** Valores de la constante cinética ( $K$ ) para varios contenidos de Cu con un envejecido a  $850^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.6 Análisis de la distribución de tamaño de precipitado

La evolución y distribución del tamaño de las partículas se determinó a partir de las micrografías digitalizadas de MEB. De estas mediciones se obtuvo un radio equivalente que se utilizó como parámetro de tamaño. La distribución de tamaños  $f(r)$  por MEB se determinó contando el número de precipitados con radio equivalente  $r$  en intervalos consecutivos  $(r, r + \Delta r)$  alrededor del tamaño promedio  $\bar{r}$ , la normalización se realizó usando la siguiente expresión:

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

donde:

$\rho^2 f(\rho)$  = Densidad de probabilidad

$r$  = Radio promedio de la partícula

$N_i(r, r + \Delta r)$  = Número de partículas en un intervalo dado

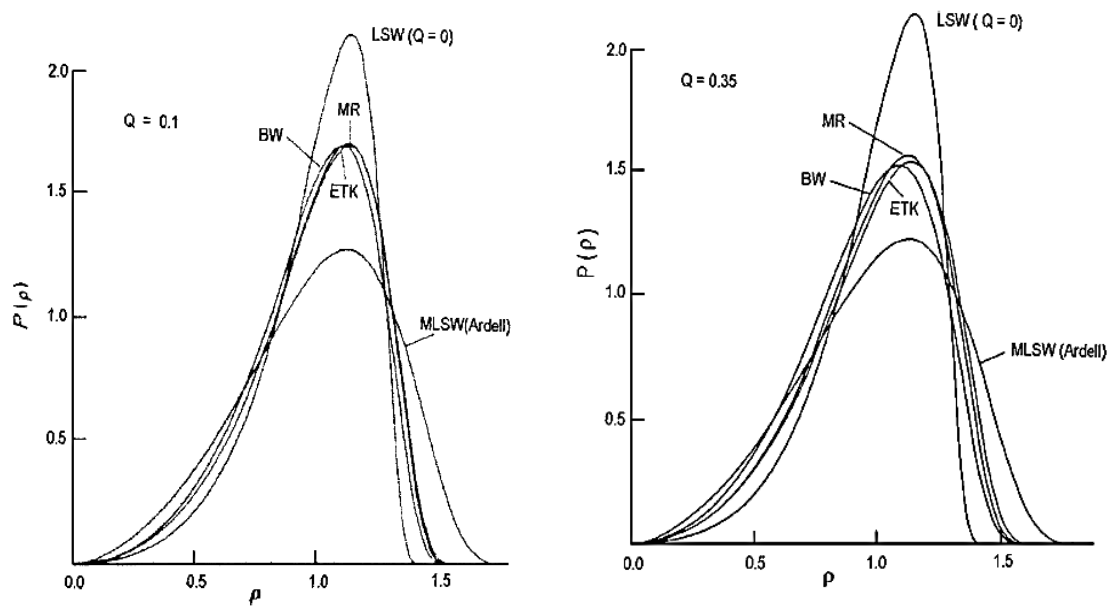
La curva LSW se obtuvo a partir de la relación de la densidad de probabilidad contra el radio normalizado empleando la siguiente ecuación [30, 31]:

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

Las figuras 38-41 presentan las distribuciones de tamaño de precipitados para las ambas aleaciones envejecidas a 850 y 900°C por diferentes tiempos. De manera general se puede observar que al aumentar el tiempo de envejecido, se reduce la densidad de probabilidad y se aumenta el radio promedio de los precipitados, resultado del engrosamiento de los precipitados durante el envejecido.

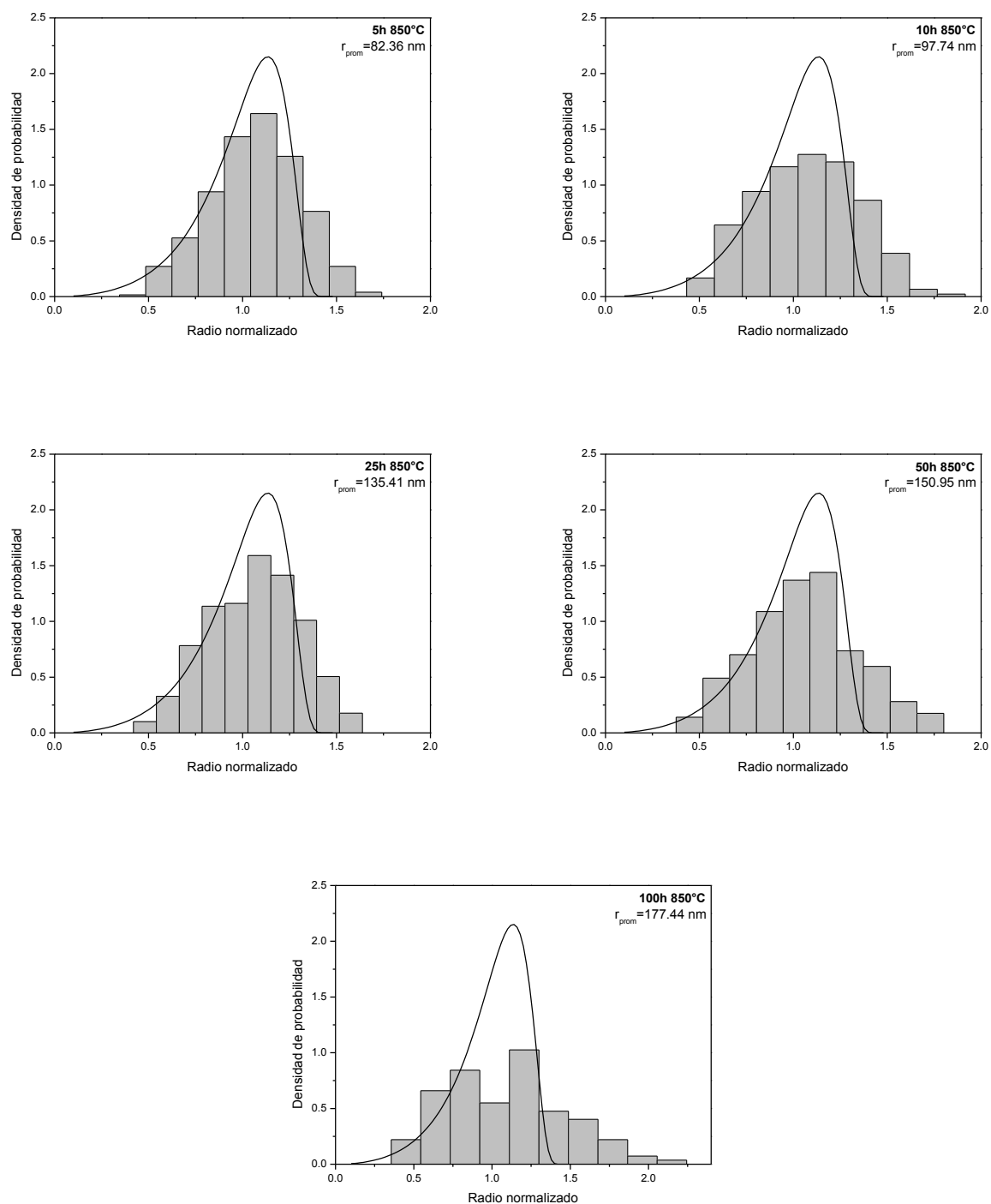
Se observa que la distribución de partículas difiere de lo predicho por la teoría LSW. Este fenómeno puede estar asociado a que la teoría LSW predice que la cinética de maduración y la función de distribución del tamaño de partícula son aplicables sólo a los sistemas diluidos (es decir, cuando la fracción de volumen  $Q$  de la segunda fase es próxima a cero), en la cual las interacciones entre partículas y partículas no son importantes. Los modelos más realistas derivados de las teorías LSW modificada en fracciones de volumen finito ( $Q$ ) de fase de engrosamiento desarrollados por diversos investigadores como Ardell,

Brailsford-Wynblatt (1979), Voorhees-Glicksman (1983), Marqusee-Rose (1984), y los modelos Enomoto-Tokuyama-Kawasaki (ETK) (1986) [32-35] muestran como la fracción volumétrica y las interacciones elásticas provocan un ensanchamiento y reducción en tamaño en las curvas de densidad de distribución como se observa en la figura 37 y es evidente que a medida que aumenta la fracción de volumen  $Q$ , las diferencias aparecen gradualmente entre estas teorías. Derivado del análisis previo, es aceptable que las distribuciones obtenidas en el presente estudio no se ajusten al comportamiento de engrosamiento esperado por la teoría LSW; además estas desviaciones han sido observadas en sistemas sólido-sólido con fracciones volumétricas finitas y bajo la influencia de deformaciones elásticas debido a la interacción entre partículas [48,49], lo cual promueve la formación periódica de grupos y la posible coalescencia de precipitados.

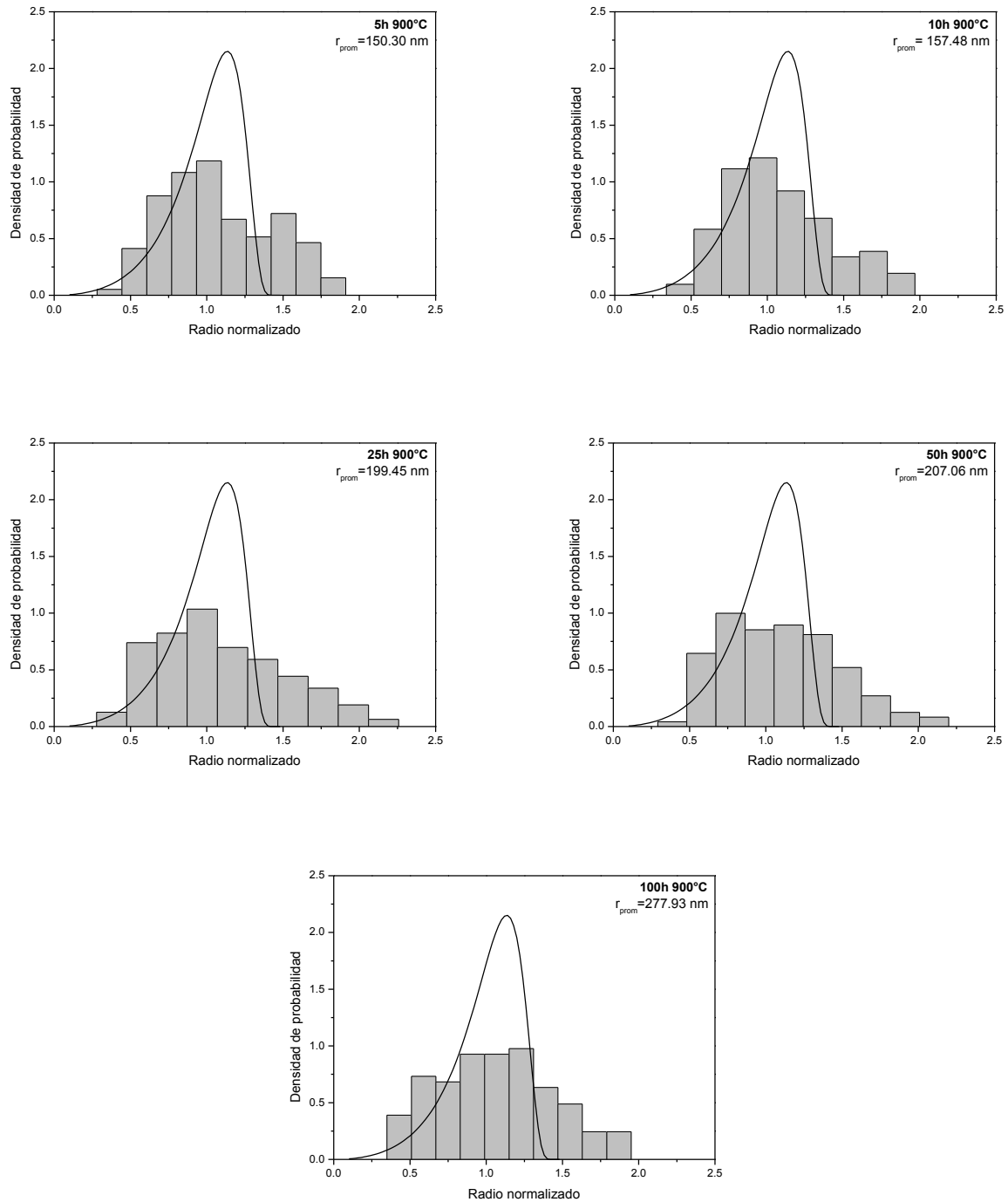


**Figura 37** Las funciones de distribución de ETK  $p(p)$  en varias fracciones de volumen  $Q$ . Los resultados de otras teorías también se incluyen. (a)  $Q = 0.1$  (b)  $Q = 0.35$ .

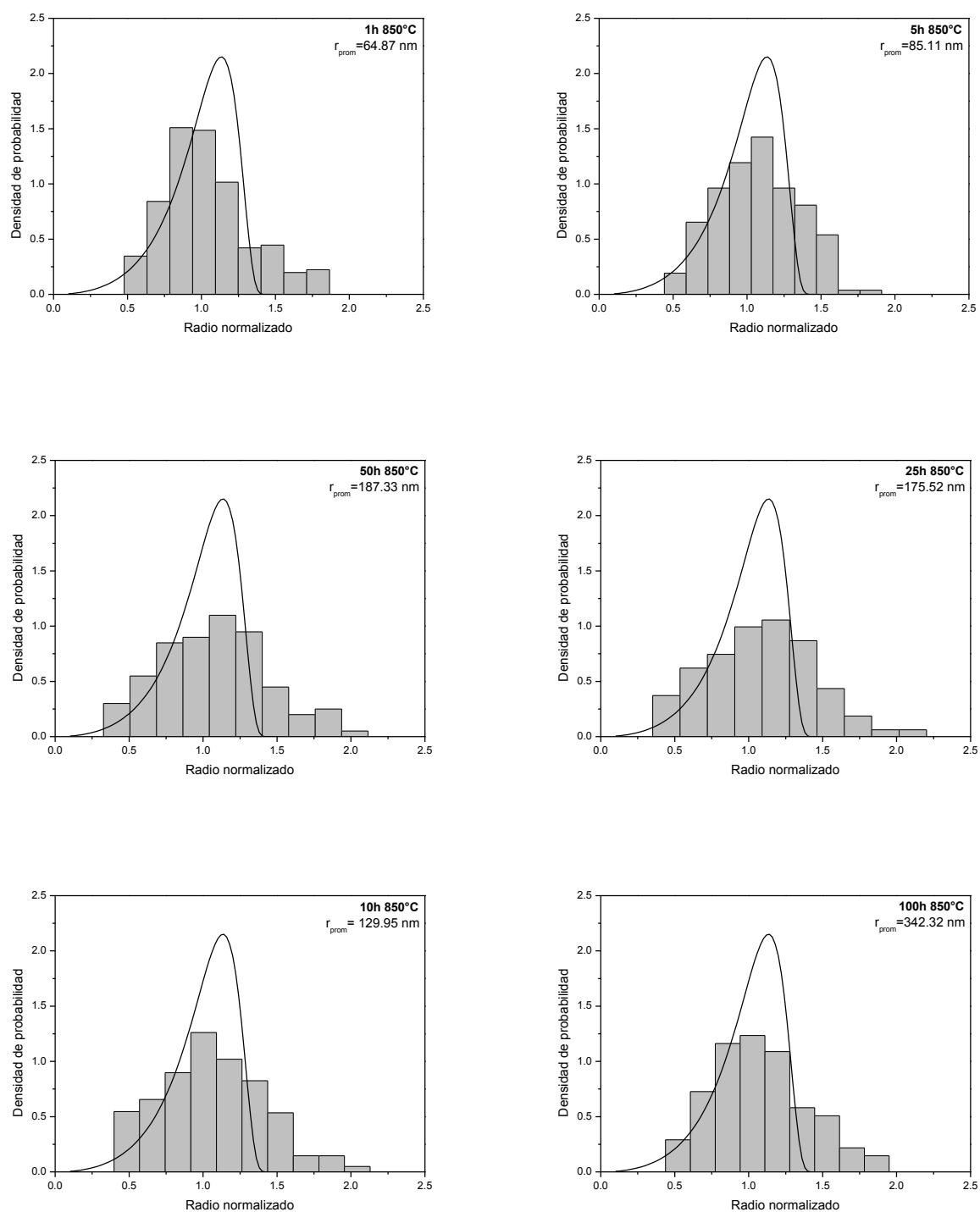




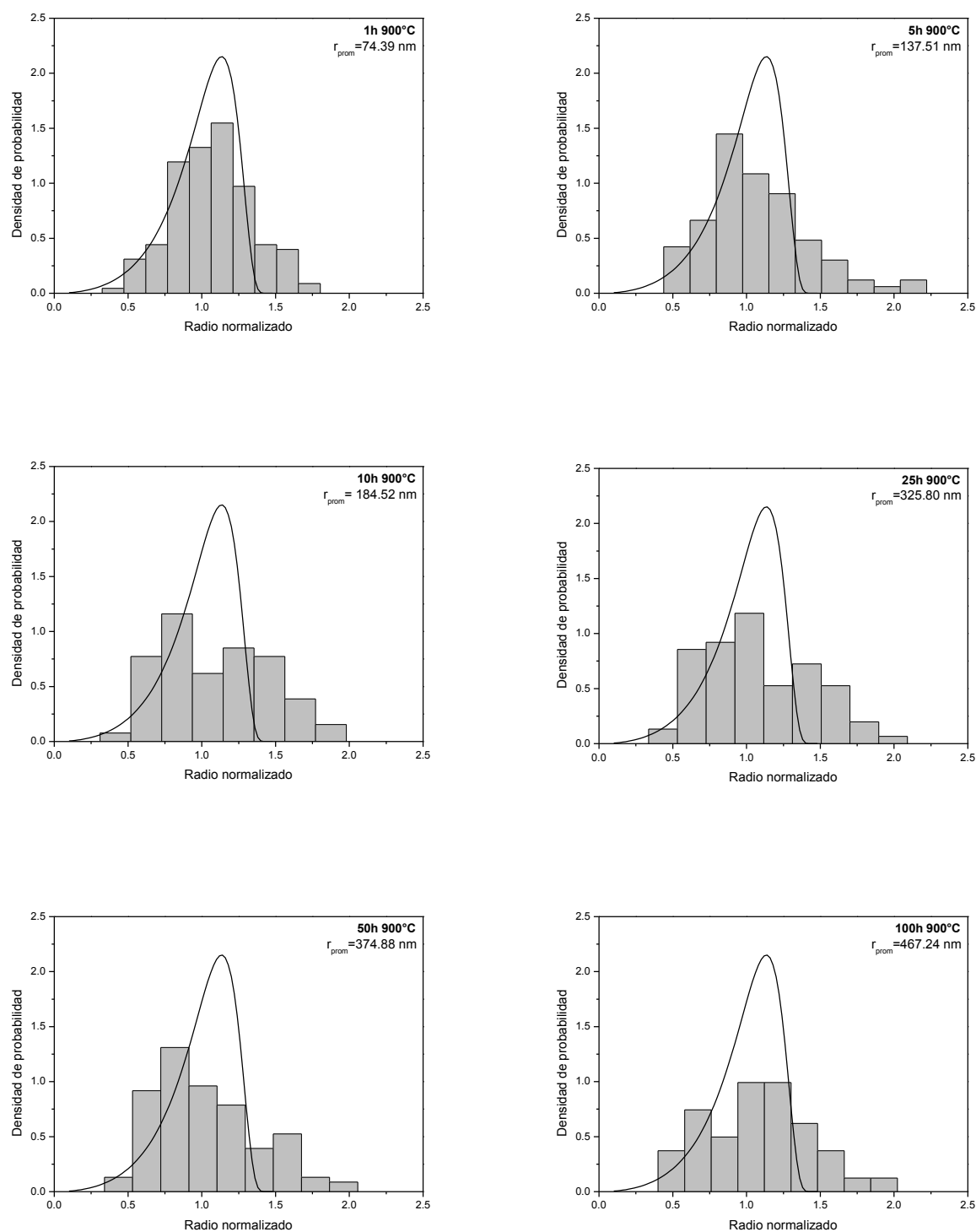
**Figura 38** Distribución de tamaño de los precipitados de aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu envejecida a 850°C por diferentes tiempos.



**Figura 39** Distribución de tamaño de los precipitados de aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu envejecida a 900°C por diferentes tiempos.



**Figura 40** Distribución de tamaño de los precipitados de aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu envejecida a 850°C por diferentes tiempos.



**Figura 41** Distribución de tamaño de los precipitados de aleación Fe-10%Ni-15%Al-5Cu envejecida a 900°C por diferentes tiempos.

### 4.1.7 Evolución de la dureza de las aleaciones con composición fija

El comportamiento de la dureza durante el proceso de engrosamiento en las aleaciones estudiadas, se llevó a cabo mediante la medición de Microdurezas Vickers. Las figuras 42 y 43 muestran los resultados para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu y Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu, respectivamente.

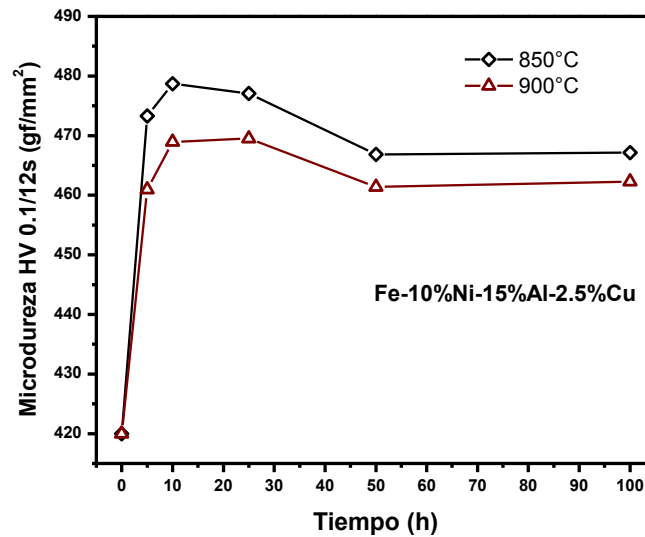
En la figura 42 correspondiente a la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu, se observa que el pico máximo de dureza para las temperaturas de envejecido de 850 y 900°C, se alcanza rápidamente alrededor de 10 h, con una dureza de 479 y 469 HV, respectivamente. Posteriormente, la dureza disminuye ligeramente después de 50h y se mantiene constante hasta 100 h, obteniendo una dureza de 467 y 462 HV, para 850 y 900°C, respectivamente. A pesar de que la diferencia en dureza no es muy marcada, es evidente una diferencia microestructural, la dureza mayor es la obtenida a 850°C donde sólo se observó la presencia de precipitados primarios agrupados con una forma preferentemente cuboidal. Es importante mencionar que a pesar de que a 900°C se obtuvo una menor dureza, en esta condición se presentan precipitados primarios y secundarios, donde los primeros tienen formas de paralelepípedos rectangulares con una mayor fracción volumétrica que los secundarios los cuales tienen orientaciones de las intercaras a 45°.

El comportamiento de la dureza en la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu se muestra en la Figura 42. De la misma manera, la dureza se incrementa rápidamente en los primeros tiempos, y un incremento gradual a tiempos mayores. En este caso, la dureza se incrementó en todo momento hasta 100h de envejecido para ambas temperaturas, obteniendo una dureza máxima de 480 y 496 HV para 850 y 900°C, respectivamente.

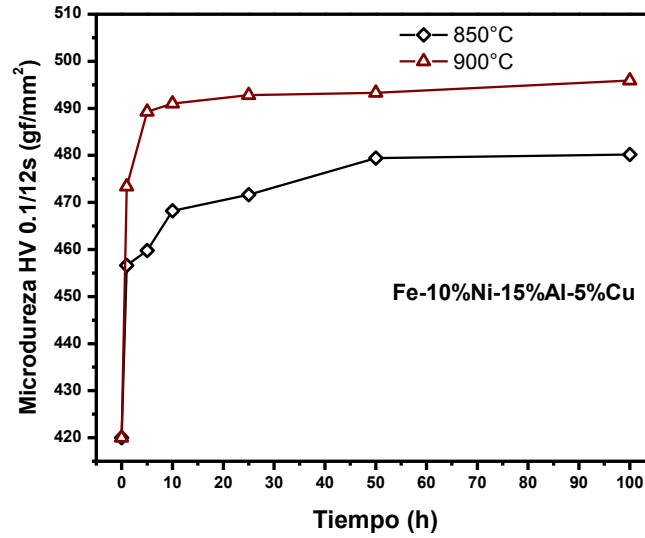
Es importante resaltar, que la dureza se midió a temperatura ambiente, obteniendo precipitados de enfriamiento de menor tamaño. Para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu el comportamiento obtenido es igual al esperado, sin embargo, para aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu, la mayor dureza fue obtenida a 900°C. Para explicar este comportamiento, se analizó detalladamente la microestructura obtenida en ambas temperaturas, observándose que a 900°C hay mayor fracción volumétrica de precipitados de temple y de menor tamaño que a 850°C.

Estos resultados sugieren que el efecto del Cu sobre la dureza está mayormente relacionado con la formación de precipitados nanométricos homogéneamente distribuidos. Qin Shen y col. evaluaron el efecto de Cu sobre precipitados nanométricos de Ni y Al, identificando que el Cu incrementa la velocidad de nucleación de estas partículas, lo cual es atribuido al hecho de que el Cu incrementa la fuerza motriz química y la disminución de la energía interfacial, lo cual explicaría los resultados de la composición de la matriz presentados en la sección 4.1.4, atribuyéndose que este comportamiento es debido a que a mayor temperatura hay mayor cantidad de Cu, Ni y Al en la matriz, lo que promueve la formación de un mayor número de finos precipitados de NiAl.

Finalmente, los resultados son consistentes con los reportados en la literatura para sistemas similares, los cuales se encuentran en un intervalo de 480 a 510 HV [35].



**Figura 42** Evolución de la dureza de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu envejecida a 850°C y 900°C por diferentes tiempos.



**Figura 43** Evolución de la dureza de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu envejecida a 850°C y 900°C por diferentes tiempos.

En general, es evidente que al envejecer las aleaciones, las partículas se someten a una evolución bastante compleja, involucrando cambios en el tamaño, morfología, composición y número de densidad, lo cual se ve reflejado en el grado de reforzamiento monitoreado a través de la medición de la microdureza Vickers. Es sabido que pequeñas variaciones de contenidos de Ni, Al y Cu pueden producir diferencias en las características de precipitación [36], lo cual se hace evidente al modificar los contenidos de Cu en el sistema de estudio.

Los resultados muestran que un contenido de 5%at.Cu promueve una mejor respuesta al reforzamiento por la precipitación de una segunda fase.

## 4.2 MÉTODO DEL GRADIENTE COMPOSICIÓN MACROSCÓPICO

Un método más reciente para estudiar la cinética de precipitación en aleaciones Fe-Ni-Al es mediante el Método del Gradiente de Composición Macroscópico, el cual permite evaluar distintas composiciones en una sola muestra, siendo de gran utilidad para evaluar los efectos de la variación del contenido de Cu en el sistema de interés.

### 4.2.1 Análisis químico

La tabla 4 muestra los análisis químicos obtenidos por MEB-EDS correspondientes a las aleaciones empleadas para la elaboración del par difusor del presente estudio. Los resultados obtenidos muestran que la composición química real de las aleaciones está de acuerdo a las composiciones propuestas.

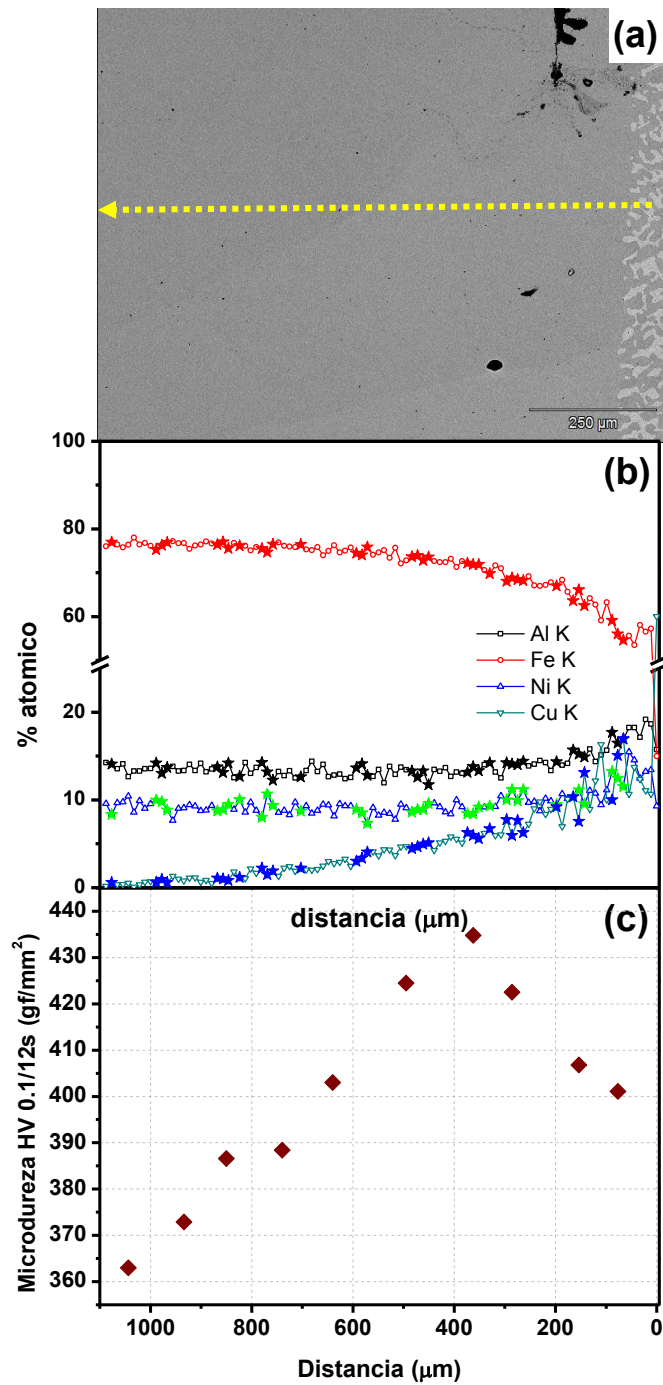
**Tabla 4** Análisis composicional de la muestras para el método de par difusor.

<b>Aleación Nominal</b>	<b>%Fe</b>	<b>%Ni</b>	<b>%Al</b>	<b>%Cu</b>
Fe-10Ni-15Al	75.5	9.9	14.7	
Fe-10Ni-15Al-28 Cu	48.2	9.9	14.4	27.5

### 4.2.2 Precipitación de fases en el par difusor Fe-10%Ni-15%Al/Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu

El par difusor se generó por la unión de las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al/Fe-10%Ni-15%Al-28%Cu, mediante un tratamiento térmico de recocido de difusión a 1050°C por 7 días para promover la formación de un gradiente composicional. Posteriormente se envejeció térmicamente a 900°C por 30 minutos para permitir la precipitación de las fases intermetálicas. La figura 44 (a) muestra la zona donde se realizó el análisis elemental en el par difusor mediante el modo Line Scan del EDS. La figura 44 (b) presenta los perfiles de concentración de los elementos presentes en el par difusor, estos resultados permiten establecer que ocurre difusión atómica del Cu de la aleación Fe-10%Ni-15%Al-28%Cu a la aleación que no contenía cobre, con una máximo de 14%at. de Cu difundido. Así mismo, se observa que el Fe, Ni y el Al se mantienen constantes, lo cual permite evaluar el efecto del Cu sobre la precipitación de las fases intermetálicas en la aleación Fe-10%Ni-15%Al.





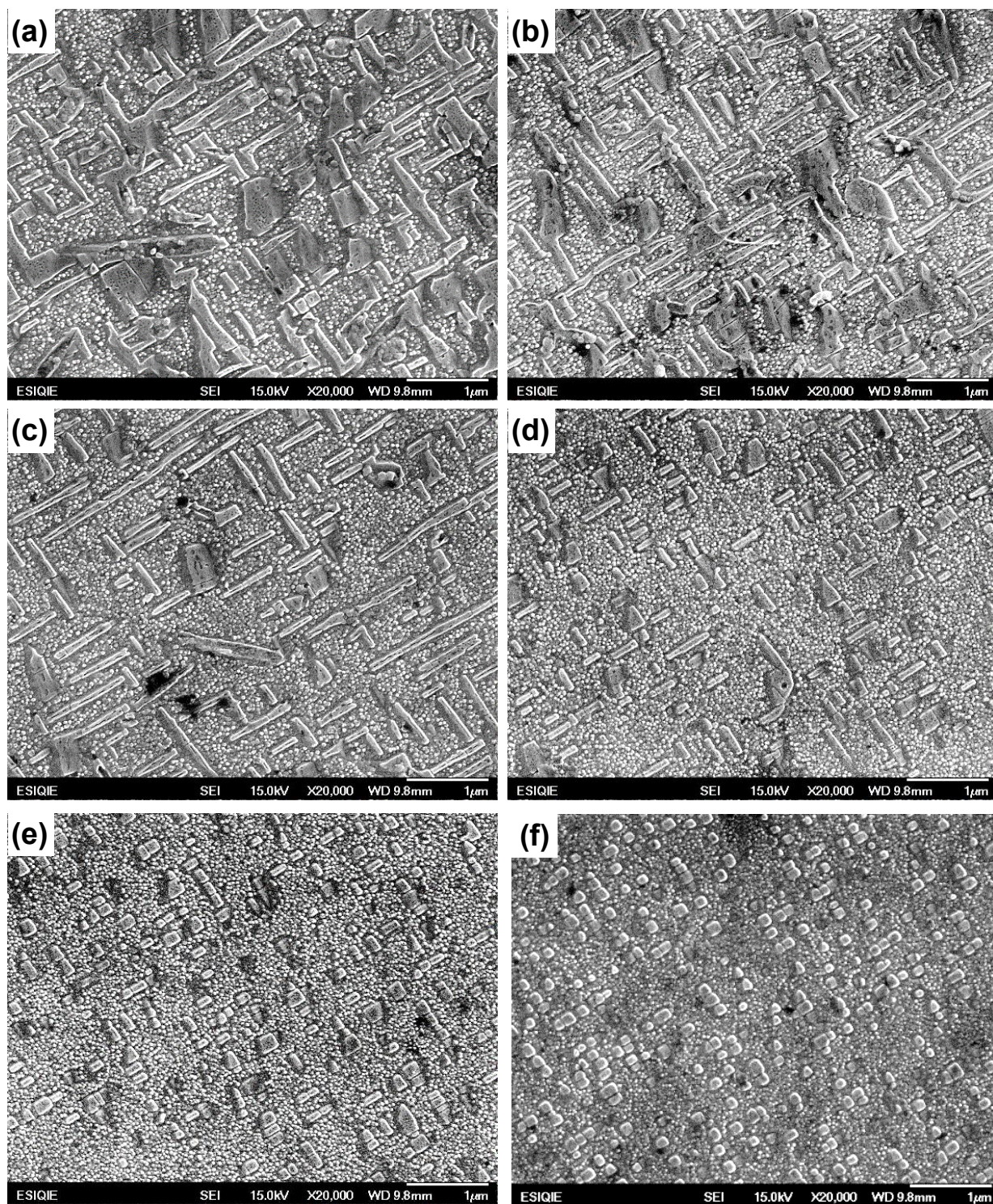
**Figura 44** Par difusor envejecido a 900°C por 30 min. a) Micrografía de la zona donde se realizó el análisis composicional lineal y b) Variación de la composición vs la distancia mostrando el gradiente formado por el Cu.

La figura 45 muestra la microestructura presente a lo largo del gradiente generado en aproximadamente 1000  $\mu\text{m}$  desde la intercara, es evidente un cambio en la morfología, tamaño y distribución de los precipitados conforme va cambiando la composición. A medida que disminuye el contenido de Cu se observan precipitados primarios y secundarios, el tamaño de ambos tipos de disminuye notablemente, e incluso los secundarios no llegan a precipitar con bajo contenido de Cu como muestran la secuencia de micrografías en la figura 45 (a-i) y de manera análoga a la microestructura vista en la aleaciones evaluadas mediante el método convencional. La figura 45 (a) muestra la zona más cercana a la intercara, la cual corresponde a la de mayor contenido de Cu, se observan precipitados primarios en forma de paralelepípedos alargados e interconectados y orientados preferencialmente en la dirección [100], así como precipitados secundarios gruesos orientados a  $45^\circ$  respecto a los primarios. La figura 45 (d) corresponde a una composición de 5% de Cu, mostrando precipitados primarios en forma cuboidal con una distribución homogénea. Finalmente la figura 45(i) con un contenido de Cu menor al 1% muestra precipitados con forma esférica distribuidos homogéneamente.

En resumen, es evidente que el Cu influye sobre la morfología de los precipitados, promoviendo precipitados alargados e interconectados cuando se sobrepasa el 5% at. Cu y manteniendo una forma cuboidal con contenidos de Cu menores al 1%.

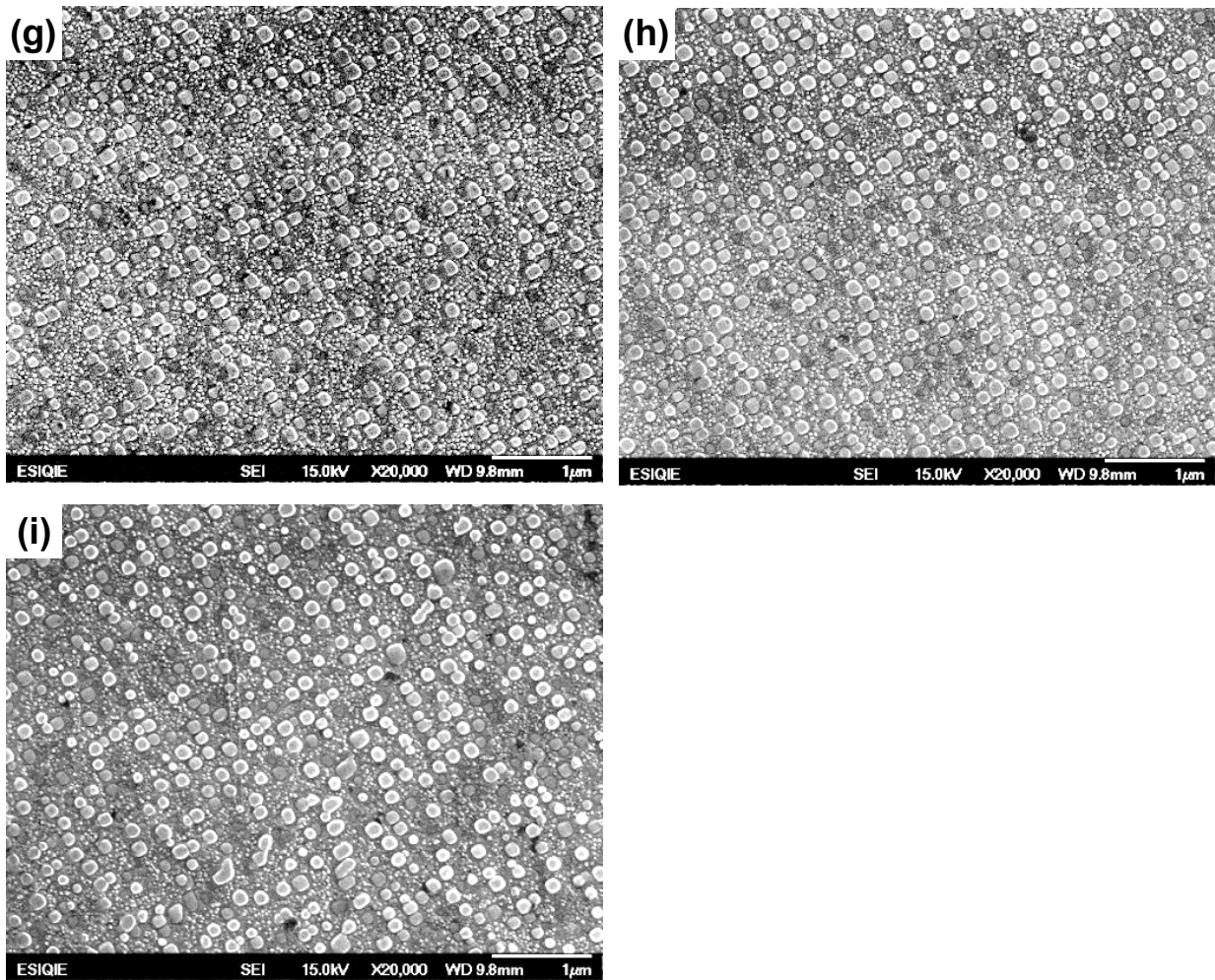
Los resultados obtenidos en el par difusor son consistentes con los obtenidos mediante el método convencional.





**Figura 45** Evolución de precipitados en un gradiente de composición del par difusor Fe-10%Ni-15%Al/ Fe-10%Ni-15%A-30%Cu envejecida a 850°C durante 5h a diferentes distancias de la intercara, (a) 40, (b) 121, (c) 253, (d) 330, (e) 440, (f) 550, (g) 736, (h) 824 y (i) 945 μm.





**Cont.** Figura 45 Evolución de precipitados en un gradiente de composición del par difusor Fe-10%Ni-15%Al/Fe-10%Ni-15%Al-30%Cu envejecida a 900 °C durante 30 min. a diferentes distancias de la intercara, (a) 40, (b) 121, (c) 253, (d) 330, (e) 440, (f) 550, (g) 736, (h) 824 y (i) 945 µm.

### 4.2.3 Evolución de la dureza

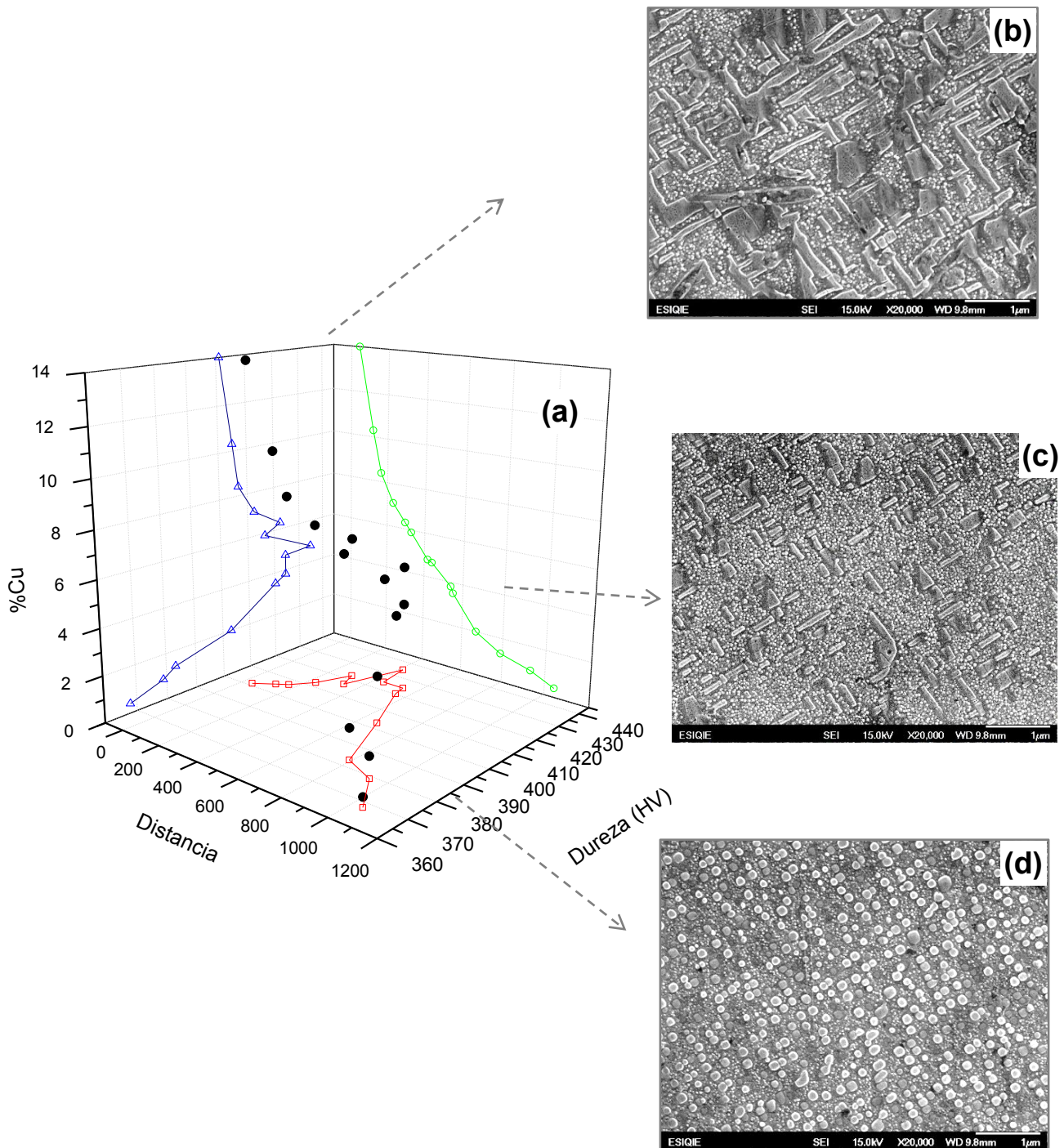
#### a) Microdureza

En la figura 46 se puede observar la variación de la dureza en función de la composición de Cu, es claro que el Cu tiene un efecto importante ya que se muestra que con contenidos de Cu entre 0 y 2% el valor de la dureza es de aproximadamente 400HV, al aumentar el Cu hasta un máximo de 5% se observa un incremento y posteriormente una rápida disminución con contenidos de Cu mayores al 5%, estos resultados indican que el intervalo adecuado de contenidos de Cu se encuentra entre 2 y 5 % at.; las micrografías de

la figura 46 b-d muestran la forma y distribución de los precipitados con un alto, medio y bajo contenido de Cu, respectivamente. La micrografía 46 (c) corresponde la aleación que presenta mayor dureza con un contenido de 5%at. Cu, se observa la presencia de precipitados primarios con una morfología de paralelepípedos rectangulares distribuidos homogéneamente y la posible formación de precipitados secundarios. Acorde a la literatura, las propiedades mecánicas de los materiales metálicos endurecibles por precipitación están íntimamente relacionadas con la morfología, distribución espacial, fracción volumétrica y tamaño de partículas de una segunda fase y estos a su vez están en función de la composición y la temperatura como lo muestran los resultados.

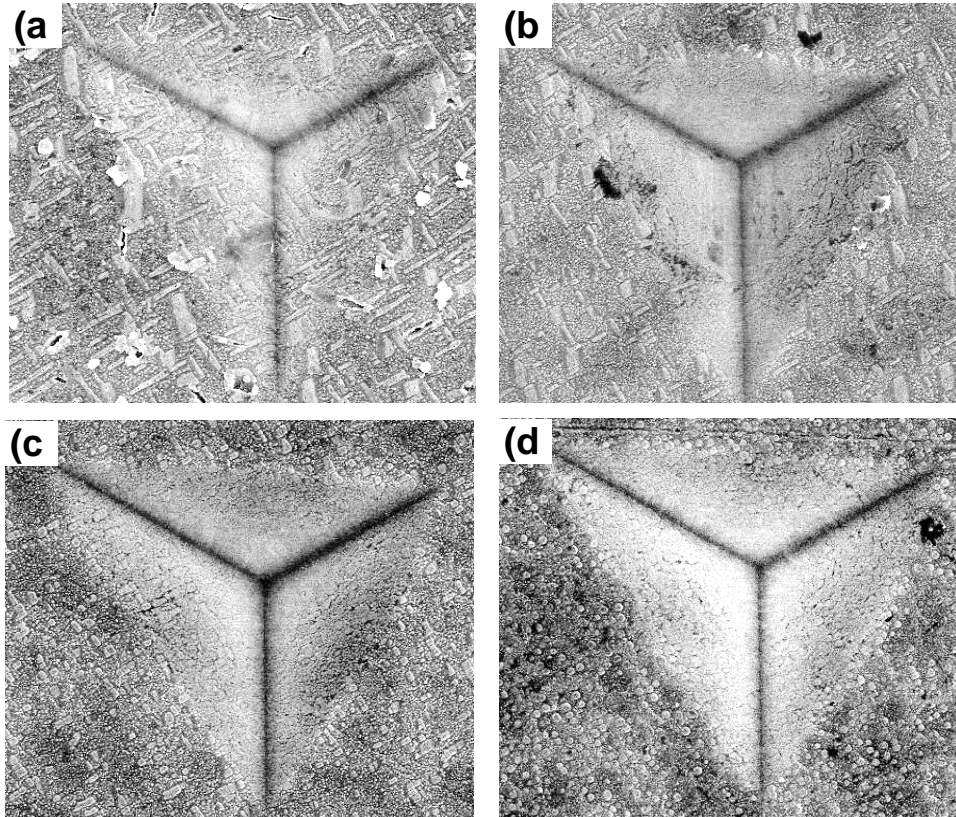
### **b) Nanodurezas**

La Figura 47 muestra las indentaciones generadas mediante un Ultrananodurometro en el gradiente generado en el par difusor Fe-10%Ni-15%Al/Fe-10%Ni-15%Al-28%Cu. Las micrografías de MEBAR muestran claramente la indentación del indentador tipo Berkovich con una apariencia piramidal. Similar a cualquier medición de dureza, la resistencia que opone a ser penetrado está relacionado con la dureza del material, lo cual indica que en la Fig. 47(b) tiene el menor tamaño. También es posible observar en dichas micrografías la distribución de precipitados. En este caso la Figura 48 muestra que las mediciones del ultrananodurometro son superiores a las medidas en el microdurómetro Vickers. Sin embargo, el comportamiento es similar entre ambos equipos, donde se observa un máximo de dureza en la zona sombreada que corresponde a un porcentaje de Cu alrededor de 5%. Asimismo se observa el comportamiento del módulo de Young, el cual presenta un comportamiento similar a ambas durezas, tomadas. Cabe señalar, que estas son las primeras mediciones en este equipo, lo cual puede atribuirse a una calibración del mismo.

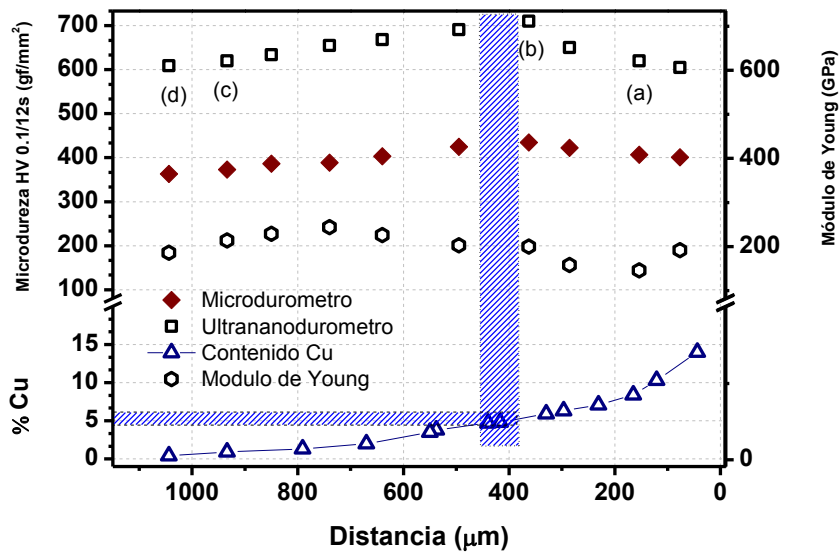


**Figura 46** Gráfica de distancia, composición y dureza del par difusor envejecido a 900°C por 30 min. Las micrografías correspondientes a la microestructura para (a) 14, (b) 5 y (c) 0.7 % at. Cu.





**Figura 47** Indentaciones generadas en el ultrananodurómetro, donde (a), (b), (c) y (d) están señaladas en la Fig. 45.



**Figura 48** Comparación entre la microdureza Vickers y las mediciones mediante un ultrananodurómetro, así como, el comportamiento del módulo de Young en el gradiente composicional del par difusión Fe-10%Ni-15%Al/Fe-10%Ni-15%Al-28%Cu



# Conclusiones

Si nos perfeccionamos en una sola cosa y la comprendemos bien, adquirimos por añadidura la comprensión y el conocimiento de muchas otras cosas.

*Vincent Van Gogh*

Del análisis de la evolución morfológica y la cinética de precipitación del sistema mediante el método convencional en las aleaciones Fe-10%Ni-15%Al-X%Cu (X=2.5 5%at.) y el método del gradiente de composición macroscópico se puede concluir lo siguiente:

1. El contenido de Cu promovió una diferencia en la evolución morfológica de los precipitados, generando la formación de precipitados primarios y secundarios. El cambio morfológico de los precipitados fue el siguiente:
  - a) Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu  
Primarios: Cuboidal → Paralepípedos rectangulares  
Secundarios: Cuboidal → Paralepípedos rectangulares → Paralepípedos con caras irregulares
  - b) Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu  
Primarios: Cuboidal → Paralepípedos rectangulares → Agujas → Paralepípedos con caras irregulares  
Secundarios: Paralepípedos rectangulares → Paralepípedos con caras irregulares.
2. La forma de los precipitados está dominada por la energía de deformación elástica, lo cual promueve que los precipitados primarios se alinean preferencialmente en la dirección elásticamente suave [100], mientras que los precipitados secundarios en una dirección elásticamente más suave que la [100].
3. El proceso de engrosamiento de los precipitados es controlado por la difusión para las dos aleaciones, obteniendo las siguientes pendientes para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu,  $m$  es 0.26 y 0.24; y para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu,  $m$  es 0.33 y 0.38 para 850 y 900°C, respectivamente, cercano a lo que indica la ley temporal de  $t^{0.33}$ .
4. La aleación Fe-10%Ni-15%Al-2.5%Cu muestra una cinética más lenta que lo reportado para la aleación Fe-10%Ni-15%Al-1%Cu a 850°C, mientras que la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu presentó una mayor constante cinética en ambas temperaturas, es decir, controlando el contenido de Cu se puede modificar la cinética de engrosamiento.

5. La distribución de tamaño de precipitados no se ajusta a la curva LSW, ya que se ensancha y disminuye en intensidad conforme se incrementa el tiempo de envejecido atribuido a la fracción volumétrica.
6. Los valores de dureza más altos corresponden a la aleación Fe-10%Ni-15%Al-5%Cu obtenidos mediante el método convencional; lo cual es consistente con los resultados obtenidos por el método del gradiente composicional, concluyendo que existe aproximadamente un intervalo entre 2.5 y 6%Cu para aumentar la resistencia mecánica del material y es debido a la sinergia entre los precipitados primarios y secundarios y precipitados nanométricos distribuidos homogéneamente.
7. El método del gradiente de composición macroscópico permite estudiar el efecto del Cu sobre el tamaño y morfología de los precipitados en el sistema Fe-10%Ni-15%Al, observándose en la región con contenido de Cu mayor a 5% la presencia de precipitados primarios y secundarios de mayor tamaño y en la región con contenido menor al 2.5% sólo la presencia de precipitados primarios de menor tamaño.

## Referencias bibliográficas

---

1. G. Kostorz, "Phase Transformations in Materials", Ed. Wiley VCH, Switzerland, pp. 314-323, 2001.
2. D. A. Porter, "Phase Transformations in Metals and Alloys", Ed. Chapman and Hall, London, UK, pp. 142-152, 263-275. 1997.
3. J. D. Verhoeven, "Fundamentos de Metalurgia Física", Ed. Limusa, 389-413. México, 1987.
4. W. D. Callister, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Ed. Reverté S. A., 349-355, Barcelona, España, 2000.
5. P. L. Mangonon, "Ciencia de Materiales Selección y Diseño", Ed. Pearson Educación, 219-258, México, 2001.
6. J. W. Martín. "Precipitation Hardening", Ed. Pergamon Press Ltd., UK, 11-15, 1968.
7. M. Dou, "Elasticity Effects on the Microstructure of Alloys containing Coherent Precipitates", Progress in Materials Science, vol.40, pp. 79-180, 1996.
8. W. Ostwald, Z, Phys. Chem. Vol. 37 (1901) pp. 385.
9. I. M. Lifshitz Y V. V. Slyozov, "The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solution", J. Phys. Chem. Solids, vol. 19, pp. 35-50, 1961.
10. C. Wagner, "Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen", Z. Electrochem, vol. 65, pp. 581- 591, 1961.
11. V. Vaithyanathan, L.Q. Chen, "Coarsening of Ordered Intermetallic Precipitates with Coherency Stress", Acta Mater. vol. 50, pp.4061-4073, 2002.
12. A. Baldan, "Progress in Ostwald Ripening Theories and their Applications to Nickel-Base Superalloys", Journal of Materials Science, vol. 37, pp. 2171-2202, 2002.
13. A. J. Ardell, "The Effect of Volume Fraction On Particle Coarsening: Theoretical Considerations", Acta Metall., vol. 20, pp. 61-71, 1972.

14. A. D. Brailsford y P. Wynblatt, "The Dependence of Ostwald Ripening Kinetics On Particle Volume Fraction" *Acta Mater.* 27, pp.489-497, 1979.
15. C. K. L. Davies, P. Nash y N. Stevens, "The Effect of Volume Fraction of Precipitate On Ostwald Ripening", *Acta Metall.*, vol. 28, pp.179-189, 1980.
16. J. A. Marqusee y John Ross, "Kinetics of phase transitions: Theory of Ostwald ripening", *J. Chem. Phys.*, vol. 79, pp. 373-378, 1983.
17. P. W. Voorhees y M. E. Glicksman, "Solution to the Multi-Particle Diffusion Problem with Application to Ostwald Ripening-II Computer Simulation", *Acta Metall.* vol. 32 (11), pp.2013-2030, 1984.
18. M. E. Thompson, C. S. Su y P. W. Voorhees, "The Equilibrium Shape of a Misfitting Precipitate" *Acta Metall Mater.*, vol. 42 (6), pp. 2107-2122, 1994.
19. A.C. Lund, P.W. Voorhees, "The effects of elastic stress on coarsening in the Ni-Al system", *Acta Mater.*, vol. 50, pp. 2085–2098, 2002.
20. Y. Wang y A. G. Khachaturyan, "Shape Inestability during Precipitate Growth in Coherent Solids", *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, pp. 1837-1857, 1995.
21. Ardell AJ y Nicholson R.B., "On the modulated structure of aged Ni–Al alloys: with an appendix on the elastic interaction between inclusions by J.D. Eshelby", *Acta Metall.*, vol.14, pp.1295-1309, 1966.
22. M. Doi, T Miyazaki y T. Wakatsuki, "The Effects of Elastic Interaction Energy On the  $\gamma'$  Precipitate Morphology of Continuously Cooled Nickel-Base Alloys", *Mater Sci and Eng. A*, vol. 74, pp.139-145, 1985.
23. T. Miyazaki, "A New Evaluation Method of Phase Decomposition by Utilizing the Macroscopic Gradient in Alloys", *Annales Physique*, vol. 20, pp. 199-212, 1995.
24. Toru Miyazaki, Sengo Kobayashi y Toshiyuki Koyama, "Determination of the Critical Nucleus Size of Precipitates Using the Macroscopic Composition Gradient Method", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30a, pp. 2783-2789, 1999.

25. M. A. Dayananda, Y. H. Sohn y A. Puccio, “Interdiffusion Structures and Paths for Multiphase Fe-Ni-Al Diffusion Couples at 1000 °C”, *Materials science and engineering A*, vol. 36A, pp. 2361-2370, 2005.
26. R. Kainuma, M. Ichinose, I. Ohnuma y K. Ishida, “Formation of  $\gamma'$ /  $\gamma$  Interface Morphologies in Ni-Al-X Ternary Diffusion Couples”, *Mater Sci and Eng. A*, vol. 312, pp. 168-175, 2001.
27. E. Contreras, H. J. Dorantes y V. López, “Analysis of precipitation in Fe-rich Fe-Ni-Al alloys by diffusion couples”, *Materials Science & Engineering A* vol. 558, pp. 366–370, 2012.
28. M. Schober, Ch. Lerchbacher, E. Eidenberger, P. Staron, H. Clemens y H. Leitner, “Precipitation behavior of Intermetallic NiAl Particles in Fe-6 at.%Al-4 at.%Ni analyzed by SANS and 3DAP”, *Intermetallics*, vol. 18, pp. 1553-1559, 2010.
29. C. Stallybrass, A. Schneider y G. Sauthoff, “The strengthening effect of (Ni,Fe)Al precipitates on the mechanical properties at high temperatures of ferritic Fe–Al–Ni–Cr alloys”, *Intermetallics*, vol. 13, pp.1263–1268, 2005.
30. Nhon Q. Vo, Christian H. Liebscher, Michael J.S. Rawlings, Mark Asta y David C. Dunand, “Creep Properties and Microstructure of a Precipitation-Strengthened Ferritic Fe–Al–Ni–Cr alloy”, *Acta Materialia*, vol. 71, pp. 89–99, 2014.
31. 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*, pp. 19-30, 1949.
32. 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>, pp. 233-244, 1949.
33. Z. Guo, W. Sha, D. Vaumousse, “Microstructural Evolution in a PH13-8 Stainless Steel after Ageing”, *Acta Mater.*, vol. 51, pp. 101–116, 2003.
34. M. Miller, M. Hetherington, “Atom Probe Analysis of  $\beta'$  Precipitation in a Model Iron-based Fe-Ni-Al-Mo Superalloy”, *Journal de Physique Colloques*, 1989.

35. H. J. Rosales-Dorantes , N. Cayetano-Castro, V. M. Lopez-Hirata, M. L. Saucedo-Muñoz, D. Villegas-Cardenas y F. Hernández Santiago, “Coarsening process of coherent  $\beta_9$  precipitates in Fe–10 wt-%Ni–15 wt-%Al and Fe–10wt-%Ni–15 wt-%Al–1 wt-%Cu alloys”, *Mater Sci and Tech.*, vol. 29 (12), pp. 1492-1498, 2013.
36. Ronald Schnitzer, Michael Schober, Silvia Zinner y Harald Leitner, “Effect of Cu on the Evolution of Precipitation in an Fe–Cr–Ni–Al–Ti Maraging Steel”, *Acta Materialia* , vol. 58, pp. 3733–3741, 2010.
37. Qin Shen, Hao Chen, Wenqing Liu, “Effect of Cu on Nanoscale Precipitation Evolution and Mechanical Properties of a Fe–NiAl Alloy”, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 23, pp. 350–359, 2017.
38. S. Höring, N. Wanderka y J.Banhart, “The influence of Cu addition on precipitation in Fe-Cr-Ni-Al-(Cu) model alloys”, *Ultramicroscopy*, vol. 109, pp. 574-579, 2009.
39. Xujun Zhao, Stéphane P.A.Bordas y Jianmin Qu, “Equilibrium morphology of misfit particles in elastically stressed solids under chemo-mechanical equilibrium conditions”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol.81, pp.1-21, 2015.
40. Doi M., “Elasticity effects on the microstructure of alloys containing coherent precipitates”, *Progress Materials Science*, vol. 40, pp.79–180, 1996.
41. Fahrman M., Fratzl P., Paris O., Fahrman E. y Johnson W.C., “Influence of Coherency Stress on Microstructural Evolution in Model Ni–Al–Mo alloys”, *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, pp. 1007–1022, 1995.
42. X. Li, K. Thornton, Q. Nie, P.W. Voorhees y J.S. Lowengrub, “Two- and three-Dimensional Equilibrium Morphology of a Misfitting Particle and the Gibbs–Thomson Effect”, *Acta Mater.*, vol. 52, pp. 5829–5843, 2004.
43. J. Colín, S. Serna, B. Campillo, O. Flores y J. Juárez-Islas, “Microstructural and Lattice Parameter Study of as-cast and Rapidly Solidified NiAl Intermetallic Alloys with Cu Additions”, *Intermetallics*, vol. 16, pp. 847–853, 2008.
44. Bozzolo G, Noebe RD y Garces JE., *Scripta Mater*, vol. 42, pp.403–408, 2000.



45. A. D. Sequeira, H. A. Calderon, G. Kostorz, J. S. Pedersen, “Bimodal size distributions of  $\gamma'$  precipitates in Ni-Al-Mo-II. Transmission Electron Microscopy”, *Acta Metall. Mater.*, vol. 43 (9), pp. 3441, 3451, 1995.
46. P.H. Leo, W.W. Mullins, R.F. Sekerka y J. Viñals, “Effect of elasticity on late stage coarsening”, *Acta Metall. et Mater.*, vol. 38 (8), pp. 1573-1580, 1990.
47. Y. Enomoto y K. Kawasaki, “Computer simulation of Ostwald ripening with elastic field interactions”, *Acta Metallurgica*, vol. 37(5), pp.1399-1406, 1989.
48. Shin Yoshida, Masuhiro Fukaya y Toru Miyazaki, “An Application of the Microstructure Bifurcation Theory to the  $\gamma'$ -particle Coarsening of Ni—Cu-Si Alloys”, *J. Japan Inst. Metals*, vol. 51 (1), pp. 18—23, 1987.
49. Toru Miyazaki y Minoru Doi, “Shape Bifurcations in the Coarsening of Precipitates in Elastically Constrained Systems”, *Mater. Sci. and Eng. A*, vol. 110, pp. 175-185, 1989.