



Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Departamento de Ingeniería en Metalurgia y
Materiales

“Estudio del Endurecimiento por Precipitación del Sistema
Fe-Ni-Al Mediante Pares Difusores”

Tesis que para Obtener el Grado de Maestro en
Ciencias en Ingeniería Metalúrgica

Presenta:

López Monroy Francisco Ignacio

Directores de tesis:

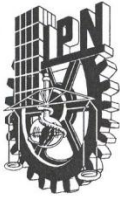
Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales

Dr. Diego Israel Rivas López



México, D. F.

Diciembre 2012



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 6 del mes de Diciembre del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE

para examinar la tesis titulada:

“Estudio del endurecimiento por precipitación del sistema Fe-Ni-Al mediante pares difusores”

Presentada por el alumno:

LÓPEZ

MONROY

FRANCISCO IGNACIO

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	1	0	1	8	5	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

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

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES


DR. DIEGO ISRAEL RIVAS LÓPEZ


DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA


DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO


DR. FELIPE HERNÁNDEZ SANTIAGO


ESCUELA SUPERIOR DE DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

INVESTIGACIÓN


DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 26 del mes de Noviembre del año 2012, el (la) que suscribe Francisco Ignacio López Monroy alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro B101857, adscrito(a) al E.S.I.Q.I.E. – I.P.N., manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales y Dr. Diego Israel Rivas López y cede los derechos del trabajo titulado “Estudio del Endurecimiento por Precipitación del Sistema Fe-Ni-Al Mediante Pares Difusores”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones nacho_1654@hotmail.com y lopezmonroyfranciscoi@hotmail.com . Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Francisco Ignacio López Monroy
Nombre y firma del alumno(a)

Índice

Contenido.	Página
Lista de figuras.	i
Lista de tablas.	iv
Lista de apéndices.	v
Resumen.	vi
Abstract.	vii
I Introducción.	1
II Consideraciones Teóricas.	3
2.1. Teoría Clásica de Transformaciones de Fase	3
2.2. Transformaciones Difusionales en los Sólidos	7
2.3. Teoría Clásica Sobre la Maduración de Ostwald (Teoría LSW)	10
2.4. Cinética de Reacciones en Estado Sólido	11
2.5. Fuerza Motriz para la Difusión	13
2.6. Mecanismos Atómicos para la Difusión	14
2.6.1 Difusión de Átomos Substitucionales	14
2.7. Método de Gradiente de Composición Macroscópico	18
2.8. Sistema Fe-Ni-Al	24
III Desarrollo Experimental.	28
3.1 Fabricación de la Aleación $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{33}$, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{25}$, Fe y Ni	28
3.2 Método Convencional	30
3.3 Fabricación del Par Difusor y Trifusor	30
3.4 Tratamientos Térmicos de Envejecido	31

3.5	Medición de Microdureza Vickers (MDV)	32
3.6	Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y (MEB-AR)	33
IV	Resultados y Discusión.	34
4.1	Caracterización de la Precipitación por el Método Convencional	34
4.1.1	Medición de Microdureza	37
4.2	Caracterización del Trifusor Fe /A2/ Ni	39
4.2.1	Caracterización de la intercara del par difusor Fe /A2	41
4.3	Caracterización del Par Difusor A1/Fe	43
4.3.1	Medición de microdureza Par Difusor A1/Fe	44
4.4	Trayectoria de la Difusión	48
V	Conclusiones.	50
VI	Bibliografía.	51
VII	Apéndice.	55

Lista de figuras

No	Descripción	Página
1	Diagrama de fase esquemático de una aleación binaria exhibiendo una región de inmiscibilidad. Las líneas punteadas muestran la línea coherente de sólus y una posible fase metaestable intermetálica β' ^[5] .	4
2	Variación de la distribución de soluto durante a) una reacción de nucleación y crecimiento y b) una reacción continua de descomposición espinodal, ambas al inicio (t1) y al final (t3) de la reacción de descomposición ^[5] .	5
3	Diagrama de fases binario ^[11] .	6
4	Ejemplos de transformaciones de fase: (a) Precipitación, (b) Eutectoide, (c) Ordenamiento, (d) Masiva y (e) Polimórfica ^[12, 13] .	9
5	Representación gráfica de la fracción transformada frente al logaritmo del tiempo, típica de muchas transformaciones en estado sólido a temperatura constante. ^[17]	12
6	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 ^[12] .	14
7	Par difusor de Kirkendall [12].	15
8	Perfil de concentración de un par difusor [12].	15
9	Movimiento de los marcadores en un par de Kirkendall [12].	16
10	Mecanismo de difusión por vacancias ^[12] .	17
11	Mecanismo de difusión por intercambio directo ^[12] .	17
12	Mecanismo de anillo de Zener para difusión ^[12] .	18
13	Ilustración esquemática mostrando como se alcanza la composición de equilibrio en las partículas de la intercara c_e , de cuyo diámetro es $2r^*$ ^[18] .	21

14	Relación entre el tamaño crítico r^* y la composición de soluto c_a para las aleaciones a) Cu-Ti y b) Cu-Co y c) Ni-Si, respectivamente ^[21] .	22
15	Diagramas ternarios en % atómico a 750 y 850 °C mostrando las fases presentes a dichas temperaturas ^[28] .	27
16	Diagramas ternarios en % atómico a 950 y 1150 °C mostrando las fases presentes a dichas temperaturas ^[28] .	27
17	Fotos del mini-horno de arco eléctrico marca Edmund Bühler.	28
18	Muestras salidas del minihorno de arco eléctrico.	28
19	Diagrama ternario Fe-Ni-Al en % at. a 1100°C en el cual se muestran las composiciones de las aleaciones fabricadas A1 y A2.	29
20	Fotografía de dispositivo de acero inoxidable en el cual se soportaron las muestras para fabricar el par difusor y el trifusor.	31
21	Laminilla de 3mm de espesor del par difusor encapsulada en tubo de cuarzo para tratamientos térmicos de envejecido.	32
22	Fotografías de la celda electrolítica en la cual se atacaron las muestras para su caracterización.	33
23	Micrografías de la aleación $Fe_{50}Ni_{25}Al_{25}$ donde se observan granos equiaxiales.	34
24	Micrografías de MEB-AR mostrando cambios en morfología, tamaño y distribución de precipitados durante: (a) 750°C - 25h, (b) 775°C - 25h, (c) 800°C - 25h, (d) 825°C - 10h, (e) 850°C - 5h, (f) 875°C - 5h y (g) 900°C - 5h.	36
25	Grafica de dureza contra temperatura-tiempo y morfología del método convencional.	38
26	(a) Micrografía del trifusor donde se muestran las 2 intercaras y (b) line scan realizado por MEB-EDS, en el cual se observa claramente el gradiente formado en las intercaras.	39

27	Diagrama ternario a 1100°C calculado con Thermo-Calc versión 5.0.4.75 en el cual se muestra el gradiente composicional.	40
28	Gradiente de composición formado en el par difusor con tratamiento térmico de envejecido a 925°C por 5h, específicamente dentro de la intercara A2/Fe.	42
29	(a) Micrografía de la zona en donde se realizo el “Line scan”, (b) variación de composición y avance del Ni y Al en la matriz de Fe.	43
30	Medición de Microdureza cerca de la intercara del par difusor, del lado de la aleación Fe ₅₀ Ni ₂₅ Al ₂₅ (A2).	44
31	Secuencia de precipitación formada en el par difusor con tratamiento termico de envejecido a 900 °C por 5 horas, del lado de la aleación Fe ₅₀ Ni ₂₅ Al ₂₅ (A2).	46
32	Micrografías tomadas a 20,000 X a las cuales se les realizo mediciones composicionales y microdureza. Además podemos apreciar el gradiente en morfología, distribución y composición a lo largo de la intercara.	47
33	Diagramas ternario 900 °C en los cuales podemos observar la trayectoria difusiva que ocurre a lo largo del gradiente de composición generado en el par difusor A1/Fe.	48
34	Micrografía tomada a 10,000X en la cual se puede apreciar como los precipitados desaparecen gradualmente hasta llegar a una zona sin precipitación.	49

Lista de tablas

No	Descripción	Página
1	Características de los elementos y la composición de las aleaciones fabricadas en el mini-horno de arco eléctrico Fe ₅₀ Ni ₂₅ Al ₂₅ (A1) y Fe ₃₂ Ni ₃₅ Al ₃₃ (A2).	29
2	Tratamientos térmicos de envejecido realizados en el método convencional a la aleación Fe ₃₂ Ni ₃₅ Al ₃₃ (A2).	31
3	Tratamientos térmicos de envejecido realizados al par difusor A1/Fe.	31
4	Tratamientos térmicos de envejecido realizados al trifusor A2/Fe.	32

Lista de apéndices

No	Descripción	Página
1	Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 750°C.	55
2	Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 775°C.	55
3	Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 800°C.	56
4	Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 825°C.	56
5	Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 850°C.	57
6	Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 875°C.	57
7	Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 900°C.	58
8	Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 925°C.	58
9	Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 950°C.	59
10	Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 1100°C.	59
11	Diagrama ternario a 850°C mostrando la trayectoria difusiva de la intercara que se observa en la figura 28.	60
12	Diagrama ternario a 850°C mostrando la trayectoria difusiva de la intercara que se observa en la figura 32.	60

Resumen

En el presente trabajo se estudio la precipitación de fases en el sistema Fe-Ni-Al mediante el método convencional y mediante gradientes composicionales por pares difusores. El método convencional se realizó en la aleación Fe-35Ni-33Al homogeneizada a 1100°C durante 24 horas y envejecida isotérmicamente en el intervalo de temperaturas de 750-900°C a diferentes tiempos. Los gradientes composicionales se realizaron a partir de pares difusores de Fe-35Ni-33Al con Fe y Ni, y Fe-25Ni-25Al con Fe mediante tratamientos de recocido de difusión a 1100°C durante 4 días. La caracterización se realizó mediante microscopía electrónica de barrido convencional (MEB) y de alta resolución (MEBAR), difracción de rayos X, así como, mediciones de microdureza Vickers. Los resultados del análisis por MEBAR muestran que para el método convencional, la dispersión de precipitados es aleatoria en la matriz de Fe en el intervalo de 825-900°C. Mientras que en el intervalo de 750 a 800°C, la distribución de los precipitados tiene una orientación preferencial. El incremento en tamaño de los precipitados y la disminución de la fracción volumétrica ocurre con el aumento en la temperatura. Por otro lado, los resultados de MEB y MEBAR muestran evidencia de la generación del gradiente de composición a través de las intercargas de los pares difusores. En dichos gradientes de composición se realizaron tratamientos térmicos de envejecido a 900°C y 925°C para promover la precipitación de fases. En ambos gradientes, se analizó la región desde la intercarga hacia la aleación, encontrando que la concentración de Fe disminuye al alejarse de la intercarga y por consiguiente el Ni y Al aumentan en composición. En el gradiente Fe-35Ni-33Al / Fe, la trayectoria difusiva indica que la composición se acerca a la línea de solvus de NiAl en el ternario Fe-Ni-Al dentro del campo de fases de NiAl + γ (Ni). Estos resultados demuestran que al empobrecerse de Fe, la fracción volumétrica de los precipitados disminuye. Por lo tanto, en éste caso los precipitados son de γ (Ni) y la matriz es la fase NiAl. En el gradiente Fe-25Ni-25Al / Fe, la trayectoria difusiva indica que la composición se aleja de la línea de solvus de Fe. Por lo tanto, el empobrecimiento de Fe promueve un incremento en la fracción volumétrica de los precipitados de NiAl en la matriz de Fe. El comportamiento de dureza para ambos pares difusores muestra que el aumento de la fase NiAl incrementa la dureza de la aleación. Finalmente, el presente trabajo hace evidente que se puede estudiar la precipitación de fases de varias aleaciones al inducir gradientes de composición mediante pares difusores.

Abstract

The phase precipitation in the Fe-Ni-Al system was studied by the conventional method and compositional gradients for diffusional couples. The conventional method was carried out in the Fe-35Ni-33Al alloy homogenized at 1100°C for 24 hours and isothermally aged in the temperature range of 750-900°C for different times. The compositional gradients were made from diffusional couples of Fe-35Ni-33Al alloy with Fe and Ni, and Fe-25Ni-25Al alloy with Fe using diffusion annealing treatments at 1100°C for 4 days. The microstructural and structural characterization was performed by the conventional scanning electron microscopy (SEM) and the high resolution scanning electron microscopy (HR-SEM), X-ray diffraction (XRD), and Vickers microhardness measurements. SEM and HR-SEM results for the conventional method showed a random dispersion of precipitates in the Fe matrix in the range of 750 to 800°C. In the range of 750 to 800°C, the particle distribution showed a preferential orientation in the matrix. The increase in size and the decrease in volumetric fraction of the precipitates occur with increasing temperature. Additionally, the concentration profiles indicate that there is a composition gradient from the interface on both sides of the diffusion couple. That is, the composition of Ni and Al decrease toward the Fe side, while iron content decreases towards the alloy side. This behavior indicates that interdiffusion takes place from high concentration regions to the low ones. The precipitation treatments were made at 900 and 925°C for the Fe-35Ni-33Al alloy with Fe, and Fe-25Ni-25Al alloy with Fe, respectively. In the Fe-35Ni-33Al/Fe diffusion couple, the volume fraction of precipitates decreases as the solute content (Ni and Al) increases. According to the Fe-NiAl equilibrium phase diagram, the precipitates are rich-Ni (γ phase) and the matrix is NiAl. In another hand, the Fe-25Ni-25Al/Fe showed a increases the volume fraction of precipitates as the solute content (Ni and Al) increases. In this case, the precipitates are NiAl and the matrix is rich Fe. These results are related with the hardness behavior, where an increase in solute content (Ni and Al) promotes and increase en NiAl phase and then an increase in hardness is observed. Finally, it is evident that the use of Fe–Ni–Al alloy/ pure Fe diffusion couples enables us to follow the coarsening process.

I. Introducción

La comprensión de las transformaciones de fase en los diferentes sistemas de aleación son útiles para el diseño de tratamientos térmicos mediante los cuales se induzcan la mejora de sus propiedades tales como: la resistencia mecánica, tenacidad a la fractura, termofluencia, resistencia a la corrosión, propiedades eléctricas y magnéticas. En algunos casos la modificación de dichas propiedades depende de la precipitación de una segunda fase durante su calentamiento y enfriamiento. De esta manera las transformaciones de fase no solo inducen cambios microestructurales sino también, modifican las propiedades mecánicas de las aleaciones.

En el caso particular del endurecimiento por precipitación de las aleaciones metálicas, es conocido que, la distribución, forma y tamaño de la fase precipitada juega un papel importante en las propiedades mecánicas de las aleaciones. Se ha reportado que los precipitados que mejoran las propiedades mecánicas son aquellos que se encuentran finamente distribuidos, homogéneos y que los cuales son coherentes con la matriz.

Las aleaciones del sistema Fe-Ni-Al pueden ser endurecidos por precipitados del tipo NiAl embebidos en una matriz ferrítica, en analogía a las conocidas superaleaciones base Ni endurecidas por precipitados Ni₃Al. ^[1-2]

El método convencional para el estudio de las transformaciones de fase (incluido el endurecimiento por precipitación) involucra la fabricación de aleaciones con composición específica y posteriormente analizar la cinética y propiedades inducidas mediante la aplicación de tratamientos térmicos, generalmente de envejecimiento, a distintos tiempos. De esta manera, las aleaciones pueden ser utilizadas en el diseño de componentes estructurales y móviles con la previa determinación de la vida útil de las aleaciones.

Por otro lado, el uso de pares difusores en el estudio de las transformaciones de fase, permiten analizar el comportamiento de los sistemas de aleaciones en un rango amplio de composiciones utilizando únicamente una muestra, ya que la técnica experimental genera un gradiente de composición.

En general el estudio del endurecimiento por precipitación de las aleaciones requiere de la preparación de una amplia matriz experimental para observar el efecto de la composición química en el mejoramiento de las propiedades mecánicas de las mismas. Por lo tanto, la fabricación de pares difusores permitirá la caracterización microestructural y mecánica del proceso del endurecimiento por precipitación en un rango amplio de composiciones del sistema Fe-Ni-Al; permitiendo de esta manera establecer las condiciones óptimas para el procesamiento de las aleaciones del sistema Fe-Ni-Al basados en la aplicación del método del gradiente de composición^[3].

Por lo tanto, el objetivo del trabajo es la generación de gradientes de composición mediante la fabricación de pares difusores, para el estudio del endurecimiento por precipitación en el sistema Fe-Ni-Al basados en el Método del Gradiente de Composición Macroscópico.

II. Consideraciones Teóricas

2.1. Teoría Clásica de Transformaciones de Fase.

Muchas de las propiedades mecánicas de las aleaciones endurecibles son controladas por la presencia de partículas precipitadas de una segunda fase. Estos precipitados son el resultado de la descomposición de una solución sólida sobresaturada durante su enfriamiento. Por consiguiente, es necesario comprender cómo varía la energía libre del sistema al cruzar los límites de fase del diagrama de fases ^[4]. Tal como se indica en el diagrama de fases binario esquematizado en la figura 1, la fase α es una solución sólida con composición C_0 y es térmicamente estable sólo a temperaturas elevadas. A temperaturas menores, la energía libre del sistema disminuye a través de la descomposición o separación de la fase α en dos fases α' y β ^[5].

Para iniciar una reacción de precipitación, primero la aleación es homogeneizada en una región monofásica a TH y entonces ya sea que: (a) Se enfríe lentamente hasta la región bifásica $\alpha' + \beta$ o (b) Se enfríe rápidamente en un baño para posteriormente envejecerla isotérmicamente a una temperatura TA dentro de la región de dos fases (ver figura 1).

En ambos casos, el equilibrio termodinámico se obtiene si la sobresaturación Δc llega a ser cero, el cual se define como:

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

Llega a ser cero. Aquí $\bar{c}(t)$ es la composición media de la matriz para un tiempo t con $\bar{c}(t=0) \equiv c_0$. Para el caso a) el cual prevalece frecuentemente durante el proceso industrial, la temperatura de envejecido y el límite de solubilidad de equilibrio asociado con c_{α}^e disminuye continuamente. El equilibrio puede ser alcanzado si la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente menor al intervalo de temperatura en el cual la difusión (D) de los átomos de soluto es adecuadamente alta. La fracción de volumen de la fase

precipitada (f_p) y la dispersión de las partículas de segunda fase pueden ser controladas por la velocidad de enfriamiento.

El Procedimiento b) es frecuentemente usado para estudios de cinética de descomposición bajo condiciones las cuales son fáciles de controlar y describir teóricamente ($T = T_A = constante$; $D = constante$) que para el caso a). Esto conduce a una microestructura de precipitación cuya fracción volumétrica y dispersión de partículas dependen de $\Delta c(T)$ y del tiempo de envejecido. Las reacciones de descomposición involucran la difusión de las especies atómicas mediante mecanismos intersticiales y/o vacancias. Entonces la evolución microestructural de los precipitados conducen al equilibrio termodinámico como una función del tiempo y la temperatura^[5].

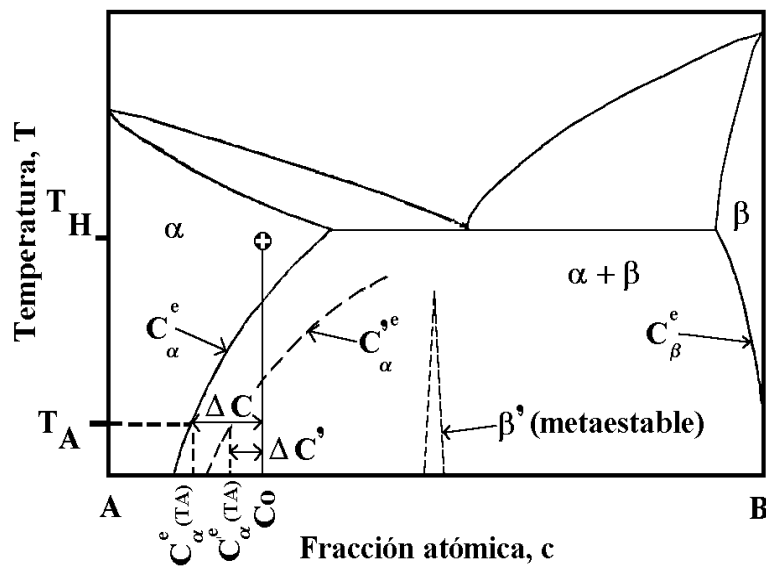


Figura 1. Diagrama de fase esquemático de una aleación binaria exhibiendo una región de inmiscibilidad. Las líneas punteadas muestran la línea coherente de solvus y una posible fase metaestable intermetálica β' ^[5].

La precipitación de una nueva fase a partir de una solución sólida sobresaturada en una o más fases puede ser dividida en tres diferentes etapas: (1) Nucleación de la nueva fase, (2) Crecimiento de los núcleos hasta alcanzar la concentración de equilibrio en la matriz y (3) Engrosamiento de los precipitados debido al crecimiento competitivo sin cambio en su

fracción volumétrica [6-8]. Las primeras etapas pueden ocurrir por dos mecanismos diferentes: Si las fluctuaciones en concentración son inestables y tienden al equilibrio, la reacción de precipitación ocurre por nucleación y crecimiento (ver Figura 2a). Mientras que, si existen pequeñas fluctuaciones en la concentración la energía libre disminuye y la reacción de precipitación ocurre espontáneamente vía descomposición espinodal (ver figura 2b) [6, 9].

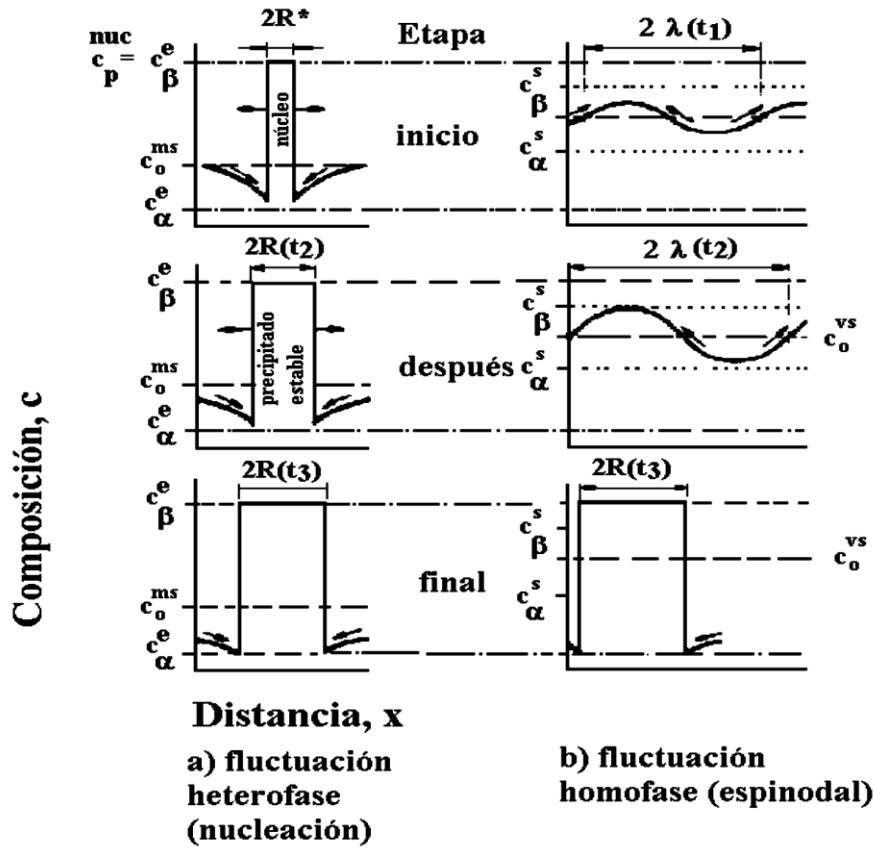


Figura 2. Variación de la distribución de soluto durante a) una reacción de nucleación y crecimiento y b) una reacción continua de descomposición espinodal, ambas al inicio (t_1) y al final (t_3) de la reacción de descomposición [5].

La fuerza motriz para el cambio microestructural es la disminución de soluto en la matriz. Por lo que después de completarse la formación de la nueva fase no hay fuerza motriz para la precipitación durante envejecidos posteriores. Por esta razón, el engrosamiento de las partículas toma lugar y la estructura bifásica cambia gradualmente. Este tipo de engrosamiento de partículas es un crecimiento cooperativo porque la fracción volumétrica permanece constante. A este tipo de cambio microestructural se le conoce como engrosamiento o maduración de Ostwald. El engrosamiento de las partículas es muy importante prácticamente desde el inicio al final de la microestructura pues las propiedades se ven disminuidas considerablemente ^[10].

En la mayoría de las transformaciones de fase en el estado sólido los esfuerzos elásticos ocurren en ambas fases debido a los cambios en forma y volumen en las regiones cercanas a los núcleos. El diagrama de la figura 3 indica que el tamaño de los precipitados disminuye cuando se incrementa el contenido de soluto a una temperatura dada. Esa mayor sobresaturación conduce a un tamaño crítico más fino del núcleo, por lo tanto, un precipitado final más finamente distribuido en la matriz ^[11].

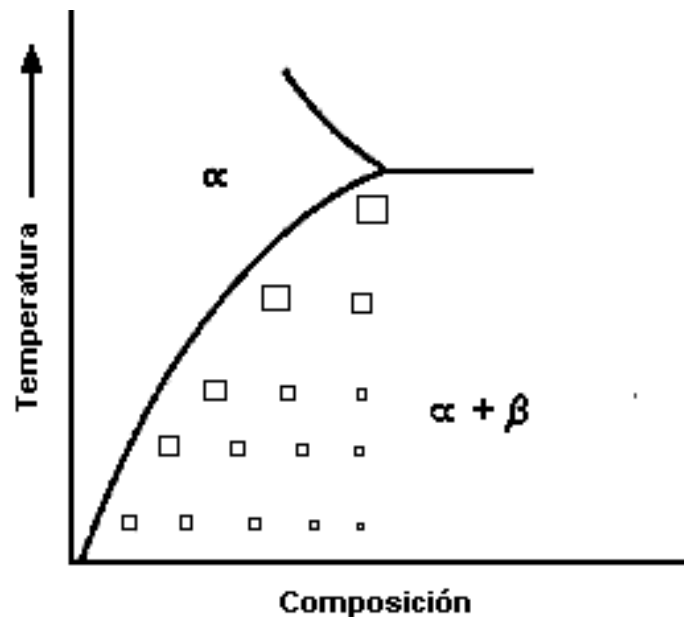


Figura 3. Diagrama de fases binario ^[11].

2.2. Transformaciones Difusionales en los Sólidos.

La mayoría de las transformaciones de fase en estado sólido se llevan a cabo por movimientos atómicos térmicamente activados. Usualmente, las transformaciones de fase son provocadas por un cambio de temperaturas a partir de una región monofásica a una región de dos o más fases. Los diferentes tipos de transformaciones de fase es posible dividirlos en:

- a) Reacciones de Precipitación
- b) Transformaciones Eutectoides
- c) Reacciones de Ordenamiento
- d) Transformaciones Masivas y
- e) Cambios Polimórficos.

Las transformaciones de fase por **precipitación** pueden ser expresadas en términos de la siguiente reacción:



donde α' es una solución sólida sobresaturada metaestable, β es un precipitado más estable o metaestable y α es una solución sólida más estable conocida como matriz con la misma estructura cristalina que α' , pero con una composición más cercana a la del equilibrio (figura 4(a))^[12, 13].

Las transformaciones **eutectoides** mostradas en la figura 4(b) involucran el emplazamiento de una fase metaestable (γ) por una mezcla más estable de dos fases ($\alpha+\beta$) y se puede expresar por la siguiente reacción:



Ambos tipos de transformaciones involucran la formación de fases con diferente composición a la de la matriz, por lo que se requeriría una difusión de largo alcance. El resto de los tipos de transformaciones puede, sin embargo, proceder sin cambio en la composición química o sin difusión de largo alcance ^[12, 13].

La figura 4(c) muestra un diagrama de fases donde una reacción de ordenamiento toma lugar. En muchas soluciones sustitucionales los átomos aleantes están en un arreglo más o menos aleatorio en los sitios de la red. Las reacciones de ordenamiento pueden ser escritas de la forma:



En las transformaciones **masivas** la fase original se descompone en una o más nuevas fases las cuales tienen la misma composición que la fase madre, pero diferente estructura cristalina. La figura 4(d) ilustra dos ejemplos simples de este tipo por lo que la expresión queda de la siguiente manera:



donde sólo resulta una nueva fase. Se nota que la fase nueva β puede ser estable o metaestable. Las transformaciones **polimórficas** ocurren en sistemas simples de un solo componente cuando diferentes estructuras cristalinas son estables a diferentes intervalos de temperatura, figura 4(e). Sin embargo, estos tipos de transformaciones son de poca importancia en la práctica ^[12, 13].

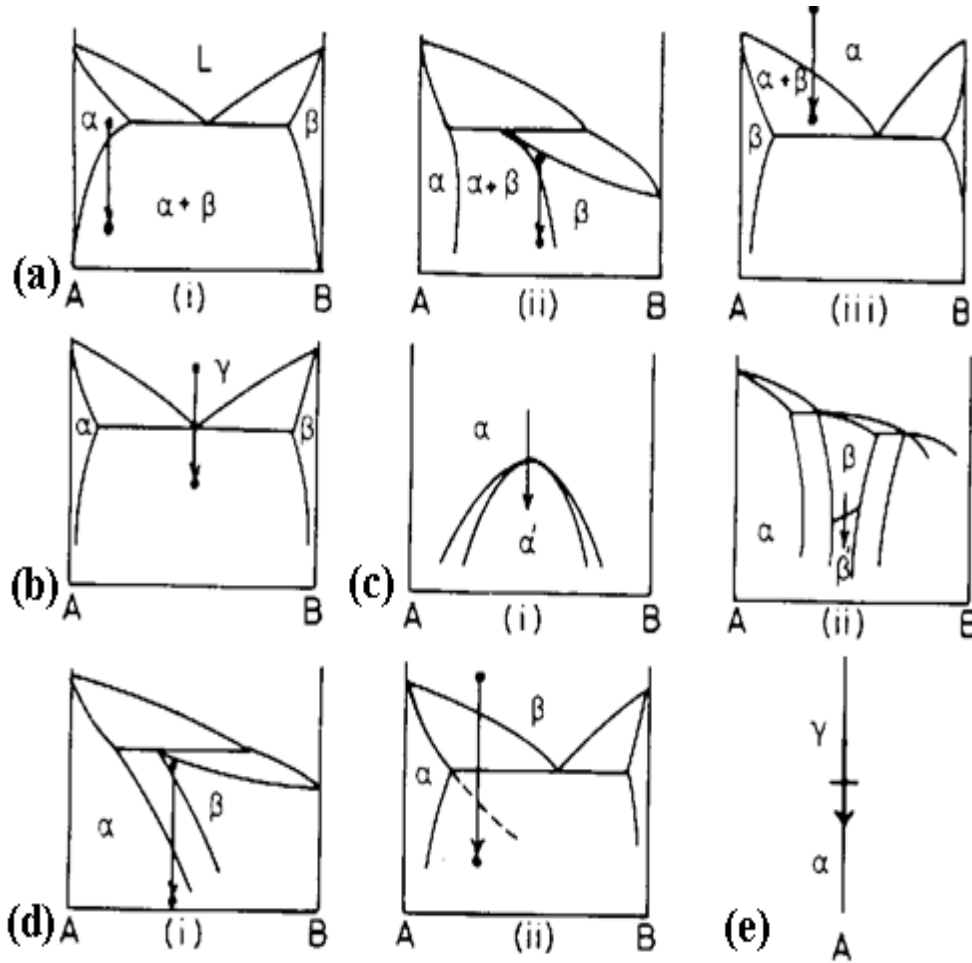


Figura 4. Ejemplos de transformaciones de fase: (a) Precipitación, (b) Eutectoide, (c) Ordenamiento, (d) Masiva y (e) Polimórfica^[12, 13].

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

La teoría que explica más ampliamente la *maduración de Ostwald* es llamada comúnmente teoría LSW, la cual fue propuesta inicialmente por Lifshitz y Slyozov e independientemente por Wagner. Esta teoría considera partículas esféricas de segunda fase con una fracción volumétrica f_v infinitesimal, las cuales engrosan en un sistema libre de esfuerzos. Es decir, la teoría LSW solamente es aplicable a sistemas diluidos (f_v cercana a cero) y fluidos, ^[3, 14].

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

$$\bar{r}(t)^m - \bar{r}(0)^m = Kt \quad (6)$$

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

$$\bar{r}(t) = Kt^{\frac{1}{m}} \quad (7)$$

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

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

donde σ es la energía interfacial entre la matriz y el precipitado, C_e es la concentración de equilibrio de soluto en la matriz, V_m es el volumen molar del precipitado, D es el coeficiente de difusión, T la temperatura absoluta y R la constante de los gases ^[10, 15].

Cuando el proceso de engrosamiento es controlado por el mecanismo de difusión, $m = 3$ y la cinética de engrosamiento obedece la ley temporal $t^{1/3}$. Si la reacción de engrosamiento

de la partícula es controlada por la intercara entonces $m = 2$ y el tamaño promedio de las partículas se incrementa con $t^{1/2}$ ^[10, 16]. Es decir,

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

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

2.4. Cinética de Reacciones en Estado Sólido.

La mayoría de las reacciones en estado sólido no ocurren instantáneamente porque los obstáculos impiden el desarrollo de la reacción y la hacen dependiente del tiempo. La mayoría de las transformaciones representan la formación de una nueva fase que tiene una composición y estructura cristalina diferente de la de partida y se requiere algún reordenamiento atómico mediante la difusión. Un segundo impedimento se debe al incremento de energía asociada a la formación de un límite de fases entre la fase madre y la fase producida ^[13, 17].

Desde el punto de vista microestructural, el primer proceso que acompaña a una transformación de fase es la **nucleación** o formación de partículas muy pequeñas, casi submicroscópicas, o núcleos de una nueva fase, capaces de crecer. Las posiciones favorables para la formación de estos núcleos son las imperfecciones, especialmente los límites de grano. El siguiente proceso es el **crecimiento** o incremento de tamaño del núcleo. Durante este proceso desaparece la fase madre. La transformación se completa si el crecimiento de estas nuevas partículas de fase llegan alcanzar el equilibrio ^[13, 17].

La velocidad de transformación tiene importancia capital en el tratamiento térmico de los materiales y su estudio constituye la cinética. En muchas investigaciones cinéticas, la fracción de transformación se mide en función del tiempo, mientras la temperatura

permanece constante. Usualmente se sigue la evolución de las transformaciones mediante observaciones microscópicas. Los datos se representan gráficamente como la fracción de material transformado en función del logaritmo del tiempo. Una curva en forma de S, parecida a la de la figura 5, representa el comportamiento cinético típico de la mayoría de las reacciones en estado sólido. En esta figura se aprecian las etapas de la nucleación y del crecimiento^[13, 17].

Las transformaciones en estado sólido que se comportan cinéticamente como la representación de la figura 5, la fracción de transformación es función del tiempo t según:

$$y = 1 - \exp(-kt^n) \quad (9)$$

donde k y n son constantes de la reacción independiente del tiempo. Esta expresión se suele denominar ecuación de Avrami^[4, 17].

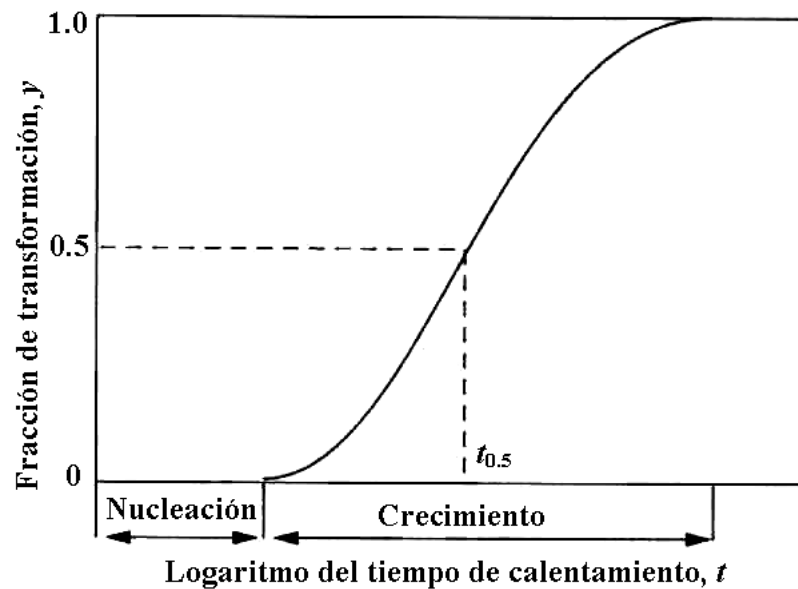


Figura 5. Representación gráfica de la fracción transformada frente al logaritmo del tiempo, típica de muchas transformaciones en estado sólido a temperatura constante.^[17]

2.5. Fuerza Motriz para la Difusión.

La difusión ocurre ya que ésta origina una disminución de la energía libre. Como una simple ilustración considere la figura 6. Dos bloques de la misma solución sólida A-B pero con diferentes composiciones se soldaron juntos formando un “par difusor”, el cual, se calentó a una temperatura dada por un tiempo largo para que ocurriese la difusión. Este tratamiento térmico se conoce como “recocido de difusión”. Si el diagrama de energía libre molar es como el mostrado en la figura 6 (b), la energía libre molar de cada parte de la aleación será dada por G_1 y G_2 , e inicialmente la energía libre del bloque total será G_3 ; sin embargo, si la difusión ocurre como se indica en la figura 6 (a) para eliminar las diferencias en concentración la energía libre disminuirá hacia G_4 , la energía libre de la aleación homogénea. Así en este caso, la disminución de la energía libre es producida por la difusión de átomos A y B de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración; es decir, en gradientes de concentración hacia abajo o difusión “abajo de la colina”. Sin embargo, este no siempre es el caso y en los sistemas de aleación que contienen una laguna de inmiscibilidad, las curvas de energía libre tienen una curvatura negativa a bajas temperaturas como se muestra en la figura 6 (d) los átomos A y B se difundirán de las regiones de baja a alta concentración; es decir, en gradientes de concentración hacia arriba o difusión “arriba de la colina”. Sin embargo, este tipo de difusión es un proceso natural ya que reduce la energía libre de G_3 a G_4 . Como puede observarse de la figura 6 (d), los átomos A y B se difunden de las regiones de potencial químico alto a **zz**

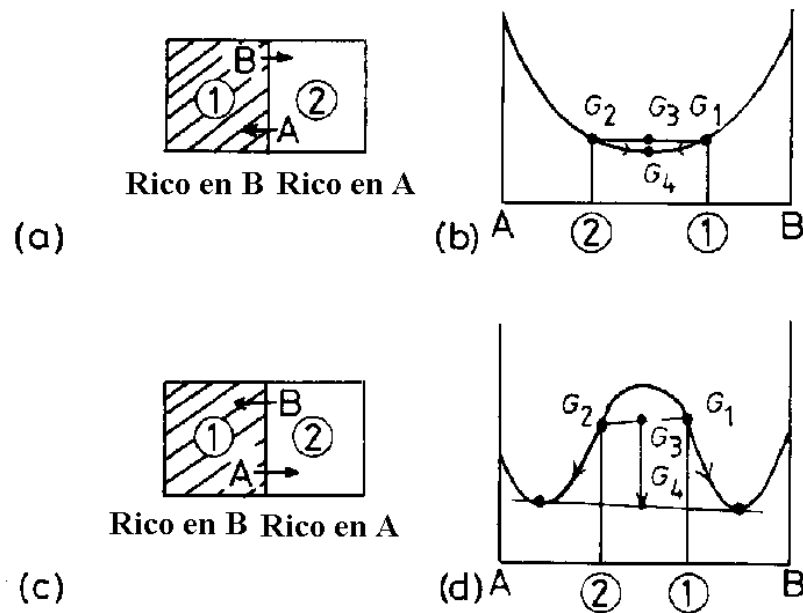


Figura 6. Cambios de energía libre y potencial químico durante la difusión a) y b) difusión abajo de la colina y c) y d) arriba de la colina ^[12].

2.6. Difusión de Átomos Substitucionales.

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

2.6.1 Difusión de Átomos Substitucionales.

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

La figura 7 es una representación esquemática de un par difusor de Kirkendall: una vista tridimensional de un bloque metálico formado al soldar dos metales unidos de composiciones diferentes. En el plano de la soldadura se ha incorporado cierto número de alambres finos de un metal refractario, el cual no se disolverá en el metal de estudio. Estos sirven como señales que permiten estudiar el proceso difusivo.

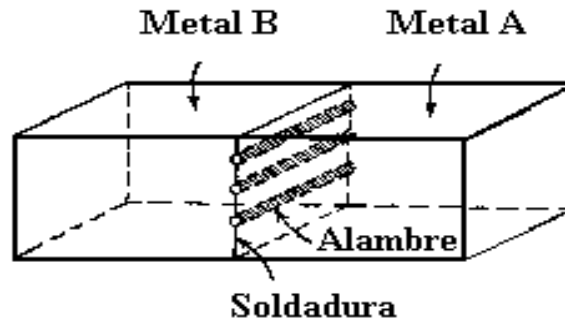


Figura 7. Par difusor de Kirkendall ^[12].

Suponiendo que este par difusor está formado por un metal A y otro B, después de efectuar un recocido de difusión a una temperatura donde el movimiento de los átomos sea considerable y enfriar, se extraen secciones delgadas. Estas se analizan químicamente y se grafican como una función a lo largo de la barra, gráfico que se le conoce como perfil de concentración, figura 8.

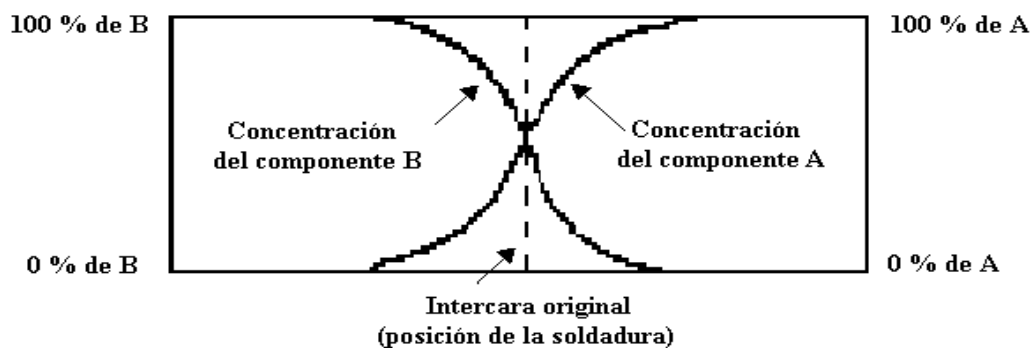


Figura 8. Perfil de concentración de un par difusor ^[12].

El resultado más importante del experimento de Kirkendall fue la observación del movimiento de los marcadores durante la difusión. La figura 9 ilustra este movimiento. En esta figura los alambres se han movido hacia la derecha a través de una distancia x . Esta pequeña distancia es perfectamente medible y varía según la raíz cuadrada del tiempo, durante el cual se mantuvo la probeta a la temperatura. La única forma de explicar el movimiento de los marcadores es que los átomos de A se difunde con una mayor rapidez que los de B.

El efecto Kirkendall puede tomarse como una confirmación del mecanismo de difusión por lugares vacantes a través de los años se ha propuesto cierto número de mecanismos para explicar el movimiento de los átomos dentro de la red cristalina. Estos mecanismos se pueden agrupar aproximadamente en dos clasificaciones: los que implican el movimiento de un solo átomo a un tiempo y los que implican el movimiento cooperativo de dos o más átomos ^[12].

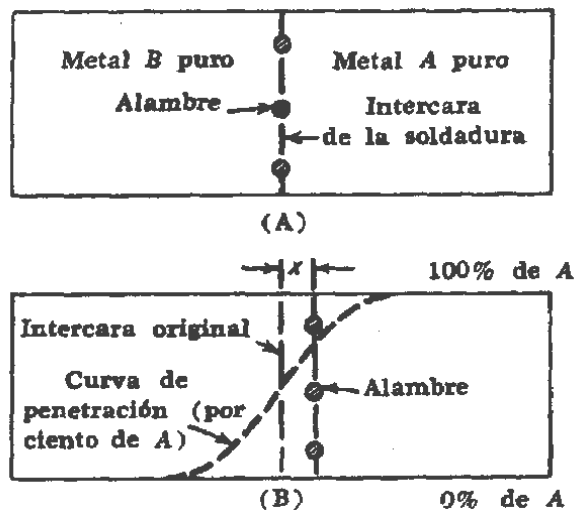


Figura 9. Movimiento de los marcadores en un par de Kirkendall ^[12].

Dentro del primero está el mecanismo de vacancia ilustrado en la figura 10 y dentro de los segundos, el más simple es el de intercambio directo mostrado en la figura 11.

Sin embargo, cálculos teóricos de la energía requerida para hacer un intercambio directo indican que es mucho más grande que la requerida para que un átomo salte a un lugar vacante. Otro posible mecanismo en soluciones sólidas sustitucionales es el mecanismo de anillo de Zener. El cual se muestra en la figura 12. En este caso se supone que las vibraciones térmicas son suficientes para causar que cierto número de átomos formen un anillo natural en el cristal y salten simultáneamente en una forma coordinada en el cristal avanzando su posición alrededor del anillo. Sin embargo, en base a cálculos, Zener ha sugerido que este mecanismo sería factible en una estructura cristalina abierta como la bcc pero no en una compacta. Además la principal objeción para la aceptación de estos dos últimos mecanismos, es el efecto de Kirkendall que implica que la especie atómica con menor punto de fusión se mueve más rápidamente que la de mayor alto punto de fusión en un par, y esto no es satisfecho por los mecanismos de anillo de Zener y de intercambio directo. Debido al efecto Kirkendall, porosidad puede presentarse del lado del par difusor que tienen a la especie atómica con mayor movilidad.

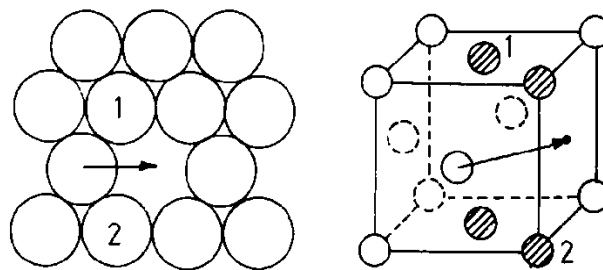


Figura 10. Mecanismo de difusión por vacancias ^[12].

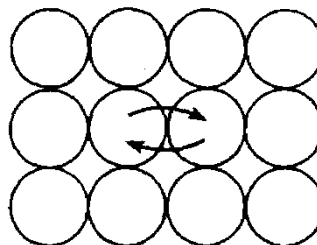


Figura 11. Mecanismo de difusión por intercambio directo ^[12].

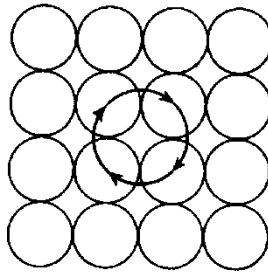


Figura 12. Mecanismo de anillo de Zener para difusión ^[12].

2.7. Método de Gradiente de Composición Macroscópico.

El método del gradiente de composición macroscópico fue propuesto por Toru Miyazaki ^[18] donde la composición de un soluto cambia continuamente desde un límite de fase. Usando éste método experimental se demostró exitosamente varios fenómenos críticos en la cercanía de un límite de fase, entre los que destacan, el límite de solubilidad de la precipitación coherente e incoherente, transiciones de fase orden-desorden, morfología de los límites entre las descomposiciones de nucleación y crecimiento, y descomposición espinodal, y la dependencia del tamaño de partícula con la solubilidad del soluto (tamaño crítico). Es decir, éste método permite estudiar las transformaciones de fase en sistemas de aleación endurecibles por precipitación provenientes de nucleación y crecimiento, y/o descomposición espinodal. Asimismo, al presentarse éste gradiente de concentración, sería equivalente a tener una serie de aleaciones con diferentes composiciones envejecidas a una misma temperatura y tiempo de envejecido, lo cual, presenta una gran ventaja en el estudio de transformaciones de fase.

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

El método de gradiente de composición macroscópica ha sido inducido en los sistemas Ni-Al ^[21, 22], Cu-Ti ^[18, 20, 22], Cu-Co ^[21] y Ni-Si ^[21]. El caso (a) fue utilizado en un par difusor

formado por Ni_3Al y Ni donde el gradiente se indujo mediante un tratamiento de recocido de difusión a 1073K por 95 ks y a 1173 K por 10.8 ks ^[22]; en el caso (b) se utilizó una aleación Ni-15%Al con Ni se indujo el gradiente mediante fusión de arco de corto tiempo ^[21]; y el caso (c) se ha utilizado en el sistema Cu-Ti donde la homogeneización imperfecta se aplicó en una aleación Cu-4%Ti formando grandes precipitados discontinuos de la fase Cu_3Ti a 973K por 86.4 ks seguido de una homogeneización a 1173 K por 10 a 15 s ^[21].

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

T. Miyazaki ^[18] mediante la aplicación del método de gradiente de concentración macroscópico, determinó varios límites de fase, tales como, la línea bimodal coherente, la línea de transición orden/desorden para los sistemas aleación Ni-Al, Cu-Ti, Cu-Co y Ni-Si. Además, la composición de equilibrio en la interfase precipitado/matriz puede experimentalmente ser obtenida para varios tamaños de partículas, y entonces ser verificada por la relación de Gibbs-Thomson. El tamaño crítico mínimo de los precipitados estables en la cercanía de la laguna de inmiscibilidad fue experimentalmente obtenido para los sistemas de aleación binarios ^[18].

Watanabe y colaboradores ^[22] realizaron estudios en la interfase de un par difusor formado por Ni/ Ni_3Al , usando un microscopio electrónico de transmisión equipado con espectrómetro de dispersión de energía de rayos-X y un microscopio electrónico de alta resolución. Los resultados mostraron que la solución sólida de la fase rica en Ni (fase γ), se transforma desde la fase intermetálica base Ni_3Al (fase γ') y que ésta se extiende en la fase γ' durante el recocido de difusión. Asimismo, se demuestra que no existe relación de orientación previo al recocido, y que la nueva fase formada γ posterior al recocido tiene la misma orientación que la fase intermetálica γ' . Esto permitió establecer que existe una

coherencia a través del límite de fase de γ/γ' . Por otro lado la posición del límite de equilibrio de fases no está bien definido. De sus observaciones microestructurales y el análisis de los patrones de difracción de área selecta de la interfase presente en el par difusor Ni/Ni₃Al da como resultado del envejecido una nueva fase γ transformada desde la fase original γ' mientras se mantenga su orientación casi idéntica a la de la fase γ' . Los poros de Kirkendall se formaron exclusivamente en la nueva fase γ , implicando que la difusión del Al fue más rápida que la difusión del Ni en la fase γ . Esto sugiere que la difusión del Al se retarda en la fase γ' [22].

T. Miyazaki y colaboradores [21] determinaron experimentalmente el tamaño mínimo de núcleo crítico de los precipitados estables en la vecindad de la laguna de inmiscibilidad para las partículas precipitadas de Ni₃Al en el sistema Ni-Al, usando el método de gradiente de concentración macroscópico por fusión imperfecta por arco eléctrico de un sándwich de Ni puro y la aleación Ni-7%Al (%peso). Los resultados obtenidos muestran que el tamaño de núcleo crítico se incrementa con la composición en la vecindad del límite de fase, mientras que una pequeña dependencia de la composición es revelada para el caso cuando la composición se aleja de el límite de fase. Este incremento marcado es observado en una región de composición muy angosta menor a 0.3 %at desde el límite de fase. El diámetro del núcleo crítico aumenta algunos nanómetros en la cercanía del límite de fase. Y los núcleos largos están energéticamente explicados por las teorías convencionales de nucleación, pero cinéticamente permanecen sin explicación [21].

Una explicación de cómo se realiza el método del gradiente de concentración es utilizando la representación esquematizada en la figura 13. Donde son representadas esquemáticamente en las partes superior en medio y abajo de la figura un cambio en la composición promedio local c_e , un desarrollo microestructural con el tiempo de envejecido y los perfiles de composición alrededor de las partículas localizadas en las posiciones (1) y (2). La fracción volumétrica del precipitado con respecto a la matriz es dado por:

$$f = \frac{C_m - C_e}{C_p - C_e} \quad (10)$$

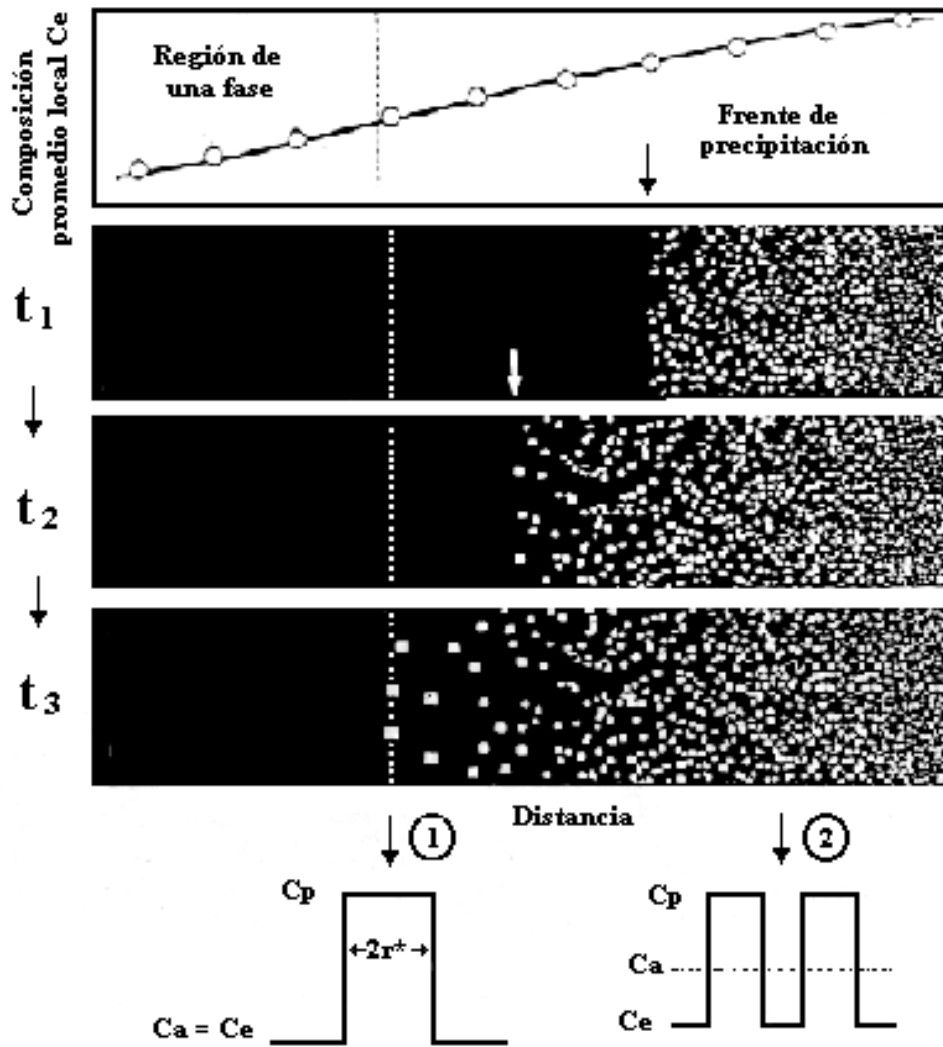


Figura 13. Ilustración esquemática mostrando como se alcanza la composición de equilibrio en las partículas de la intercara c_e , de cuyo diámetro es $2r^*$ [18].

El perfil de composición de una partícula que se encuentre en una área de gran composición puede ser medida por EDS, determinando así la composición de soluto a diferentes

distancias de la interfase y a diferentes tamaños de partícula de los precipitados, tal como se muestra en la figura 14.

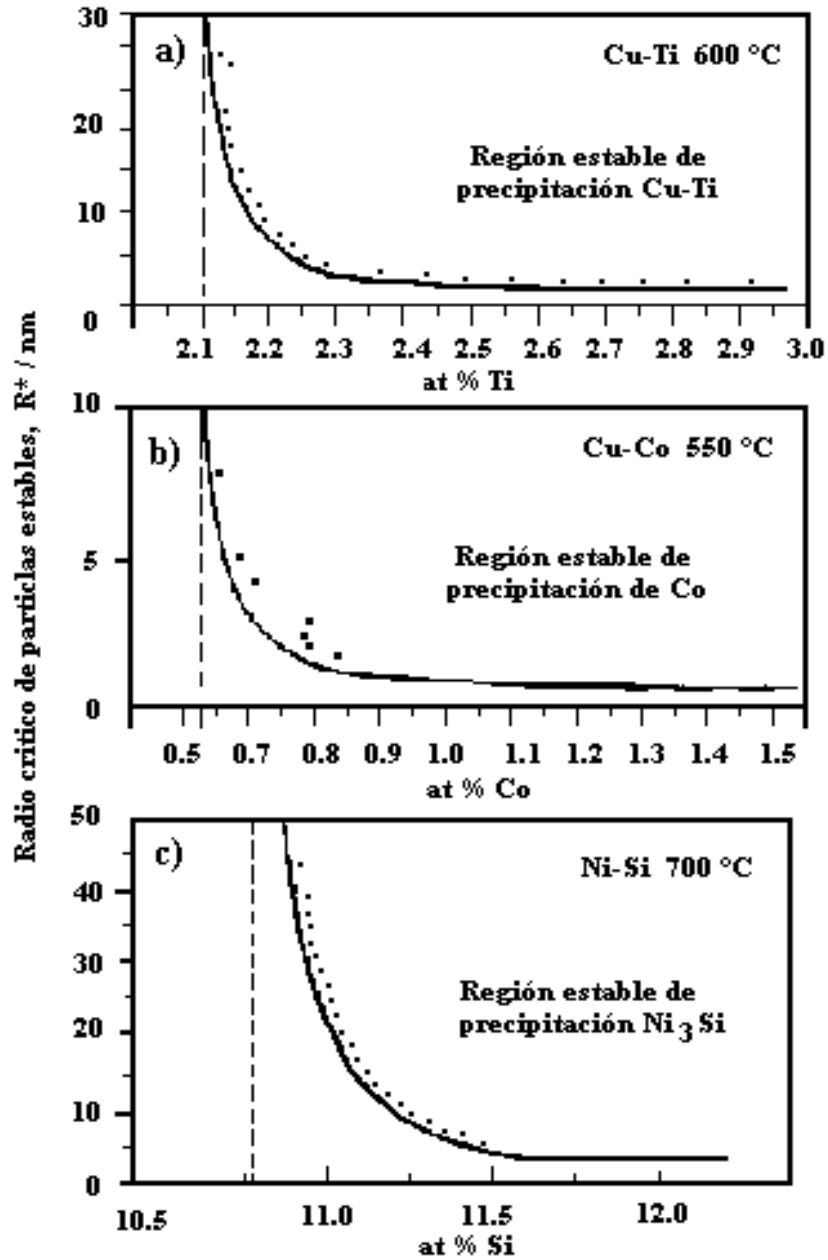


Figura 14. Relación entre el tamaño crítico r^* y la composición de soluto c_a para las aleaciones a) Cu-Ti y b) Cu-Co y c) Ni-Si, respectivamente ^[21].

Dayananda y colaboradores ^[23] midieron la difusividad en el sistema Fe-Al-Ni a 1000 °C usando un par difusor sólido-sólido uniendo aleaciones de una sola fase β (B2), γ (fcc) y aleaciones de dos fases ($\beta+\gamma$). Sobre la bases de la posición y la dirección de movimiento de la interfase y planos marcado, la interdifusión con aleaciones con dos fases ($\beta+\gamma$) se encontró que era mínima y las estructura de difusión observada resultó en el crecimiento de la fase β a expensas de la fase γ y de la región de dos fases ($\beta+\gamma$). También observaron que la difusión del Fe y Al es más rápida que la del Ni en la fase β . Mientras que las interacciones difusionales entre el Fe, Ni y Al son importantes y que los coeficientes de difusión varían apreciablemente como una función de la composición ^[23].

Felipe Hernández y colaboradores ^[24, 25] en este trabajo llevaron a cabo el análisis del proceso de precipitación en aleaciones Cu Ti. Aplicando el método del gradiente de concentración macroscópico, fabricaron un par difusor de Cu-4% Ti con Cu puro, el cual solubilizaron a 950°C y envejecieron a 600°C por tiempos de 10 minutos a 100 horas y descubrieron que la separación de fases ocurre por descomposición espinodal en los primeros tiempos de envejecido. Además que el proceso de engrosamiento de la fase β' ocurre siguiendo la teoría LSW para el crecimiento controlado por difusión Posteriormente se realizó el análisis por microscopía electrónica de barrido y transmisión, así como por microanálisis empleando una lanza de berilio. El método del gradiente les permitió construir un diagrama Temperatura-Transformación tiempo-composición (T-T-t-C), el cual indica la composición, morfología y volumen de precipitados para diferentes aleaciones. Asimismo, determinaron la temperatura de la línea de equilibrio a 600 °C. Sus observaciones de MET indicaron la presencia de una gran fracción volumétrica de precipitados. Estos fueron cuboidales los cuales se alinean en las direcciones cristalográficas [100] con respecto a la matriz, la cual presenta una estructura cúbica centrada en las caras (ccc). Sus resultados mostraron que la composición promedio local se incrementa como una función de la distancia y una distribución diferente de precipitado en cada punto. Este tipo de análisis les permitió determinar los límites de la fase de equilibrio y de la fase coherente en este sistema de aleación. También comprobaron la ecuación de Gibbs Thomson para este tipo de precipitación. El método del gradiente de concentración macroscópico propuesto en este trabajo, les permitió analizar diferentes composiciones de

la aleación Cu-Ti en una sola muestra, presentándose como un nuevo método para el análisis del proceso de precipitación en aleaciones ^[24, 25].

Y. H. Sohn y colaboradores ^[26] estudiaron el sistema Fe-Ni-Al a 1000°C usando pares difusores, uniendo diferentes aleaciones con una sola fase β (B2) y γ (fcc) y aleaciones de dos fases ($\beta+\gamma$). Para todas las aleaciones con una sola fase β unidos con las aleaciones de dos fases ($\beta+\gamma$), las trayectorias de difusión fueron ubicadas en la región de la fase β y que además la fase β siempre crece a expensas de las aleaciones con dos fases por disolución de γ ^[26].

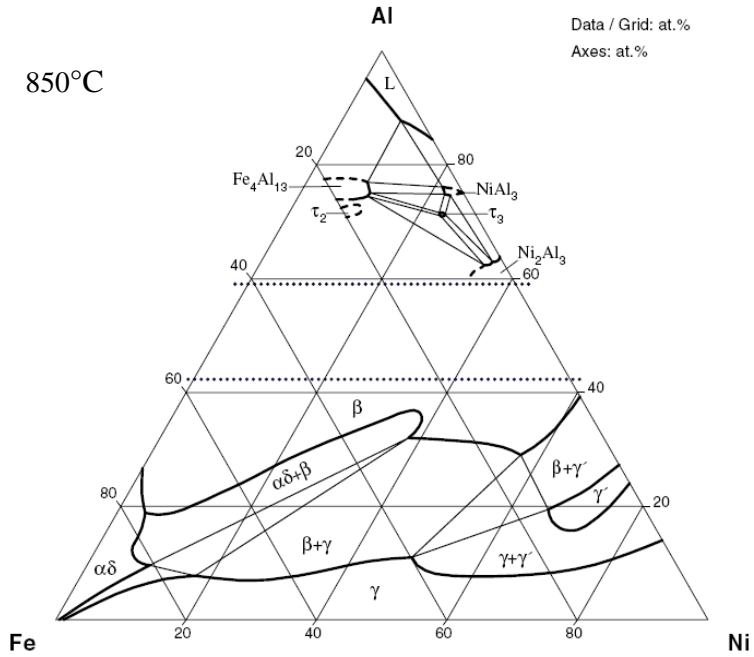
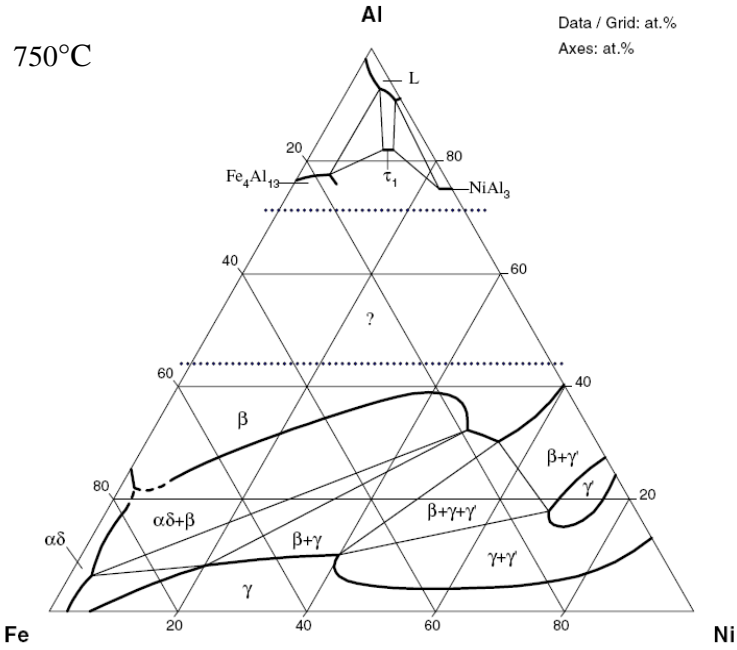
Kainuma y colaboradores ^[27] estudiaron el efecto de los elementos en la estabilidad morfológica de la interfase entre las fases γ' ($L1_2$) y β (B2) en el sistema Ni-Al-X usando un par difusor ternario de Ni-Al-X recocido en un rango de temperaturas de 1173 a 1573 K. Observaron interfases planar en los pares Ni-Al-X con X= Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Si y V, mientras que las interfases 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 ^[27].

2.8. Sistema Fe-Ni-Al.

Las superaleaciones base Ni dependen de la presencia de partículas intermetálicas precipitadas de forma ordenada γ' (Ni_3Al) con estructura $L1_2$ embebidas en la matriz, para dar excelentes propiedades mecánicas a elevadas temperaturas. Los precipitados γ' son coherentes con la matriz, así como termodinámicamente estables. Por analogía, nuevas aleaciones base Fe pueden ser desarrolladas para aplicaciones a elevadas temperaturas con

características similares debido a los precipitados β' tipo (Fe-Ni)Al los cuales tienen una estructura ordenada B2 (CsCl) que satisfacen estos requerimientos en las aleaciones ferríticas bcc. Algunas aleaciones base hierro comerciales tales como: 17-7 PH (17Cr-7Ni-1.2Al-0.07C, en % peso) y nitraloy-N (4.8Ni-1.9Al-0.5Cr-0.4Mn-0.2Mo-0.2C, en % peso) limitan sus aplicaciones a temperaturas moderadas. Estas aleaciones son ferríticas relativamente a bajas temperaturas. Su baja temperatura de transformación de α a γ impide su uso a elevadas temperaturas. El sistema Fe-Ni-Al ha tenido una importancia práctica y tecnológica para el desarrollo de aleaciones magnéticas y aceros inoxidable PH. Estas aleaciones tienen buenas propiedades mecánicas y excelentes niveles de resistencia a la corrosión cercana a los 1000°C. Además poseen buena ductilidad y dureza, ofrecen mejores condiciones de operación bajo ambientes severos superiores a los aceros PH-17, a las aleaciones base Ni y a los nitraloy-N y se han usado como materiales estructurales, tales como componentes para reactores nucleares y aplicaciones petroquímicas que requieren resistencia a la corrosión bajo esfuerzos. Estas aleaciones basan sus buenas propiedades principalmente a la presencia de un componente intermetálico ordenado (Fe-Ni)Al. Bradley y Taylor e independientemente Kiuti, determinaron mediante difracción de Rayos-X la existencia de dos campos de fase ordenados, α' (Ni₃Al) y β' (Fe-Ni)Al.

El sistema Fe-Ni-Al posee una región bifásica dentro de la cual coexisten las fases β desordenada, que corresponde a la fase matriz con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y la fase β' ordenada que corresponde a los precipitados. Estos autores mencionan que la fase β' precipita en un intervalo de temperaturas de 750 a 950°C. En las figuras 15 y 16 se muestran algunos cortes isotérmicos del diagrama de fases a 750, 850, 950 y 1150°C. En estas imágenes se puede ver que esta región se incrementa rápidamente conforme disminuye la temperatura ^[29]. Finalmente en el anexo 1 se muestran los diagramas calculados en Thermo-Calc.



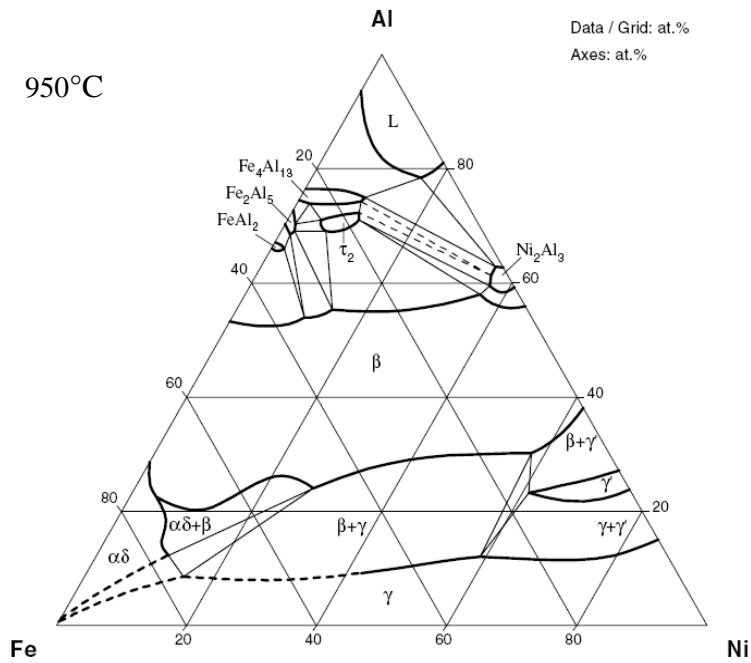


Figura 15. Diagramas ternarios en % atómico a 750 y 850°C mostrando las fases presentes a dichas temperaturas [28].

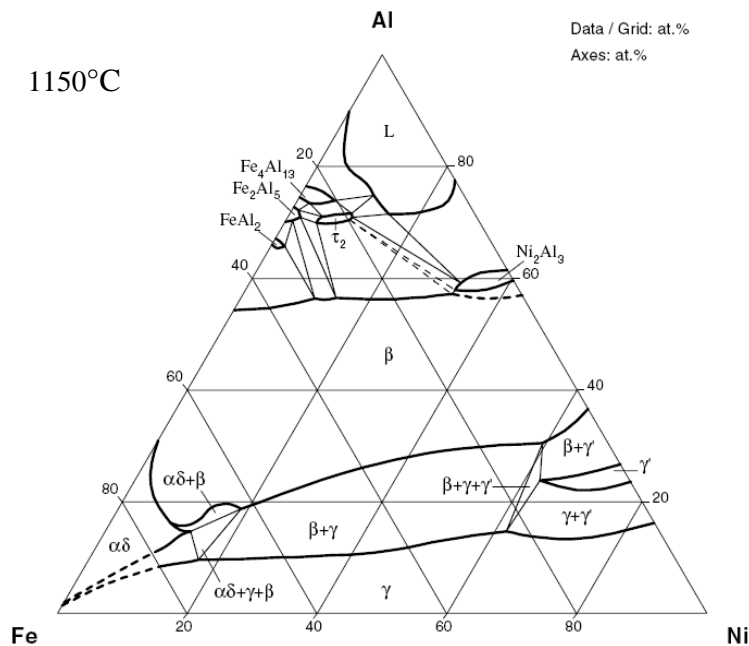


Figura 16. Diagramas ternarios en % atómico a 950 y 1150 °C mostrando las fases presentes a dichas temperaturas [28].

III. Desarrollo Experimental

3.1 Fabricación de la Aleación $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{33}$, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{25}$, Fe y Ni

Los materiales usados en el presente trabajo se obtuvieron mediante la fusión de los elementos puros empleando un mini-horno de arco eléctrico (Fig. 17) marca Edmund Bühler bajo una atmósfera inerte de gas argón. Las muestras de la aleación, el Fe y Ni se obtuvieron en forma de pequeños cilindros de 3 cm de longitud por 0.8 cm de diámetro y monedas con un diámetro de 3cm y un espesor de 1 cm. como se muestra en las figuras 18, y de aquí en adelante llamaremos A1 a la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{25}$ y A2 a $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{33}$. La composición nominal de la aleación y las características de los elementos empleados se muestran en la tabla 1 y dichas aleaciones en la figura 19.



Figura 17. Fotos del mini-horno de arco eléctrico marca Edmund Bühler

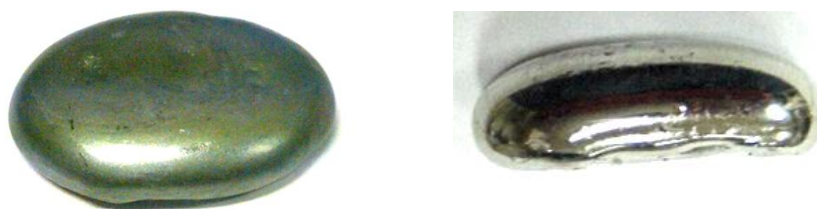


Figura 18. Muestras salidas del minihorno de arco eléctrico.

Tabla 1. Características de los elementos y la composición de las aleaciones fabricadas en el mini-horno de arco eléctrico Fe₅₀Ni₂₅Al₂₅ (A1) y Fe₃₂Ni₃₅Al₃₃ (A2).

Elemento	Pureza	Composición nominal (%at.) A1	Composición real (%at.) A1	Composición nominal (%at.) A2	Composición real (%at.) A2
Fe	99.98%	50	50.04	32	32.2
Ni	99.95%	25	22.5	35	35.3
Al	99.99%	25	27.46	33	32.5

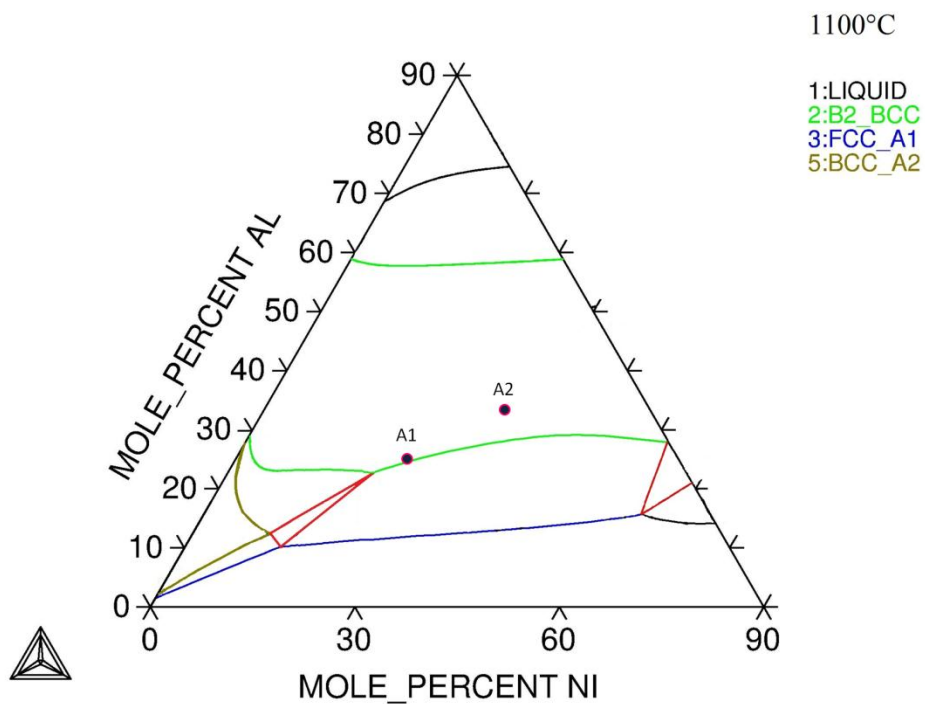


Figura 19. Diagrama ternario Fe-Ni-Al en % at. a 1100°C en el cual se muestran las composiciones de las aleaciones fabricadas A1 y A2.

3.2 Método Convencional.

El método convencional consiste en realizar tratamientos térmicos de envejecido por debajo de la línea de solvus para inducir la precipitación de fases intermetálicas, por tal motivo partimos de los lingotes la aleación (A2), la cual se encapsulo en tubo de cuarzo al vacío y se homogeneizaron a 1100°C por 4 días con el fin de romper la estructura dendrítica, esto en un horno marca CARBOLITE BWF1200, posterior a esto se cortaron muestras cilíndricas de 3mm de espesor en una cortadora de disco de diamante marca Struers Minitom a 200 rpm, utilizando agua como agente lubricante, dichas muestras se encapsularon de forma individual en tubo de cuarzo al vacío y se realizaron tratamientos térmicos de envejecido a distintos tiempos y temperaturas, los cuales se muestran en la tabla 2 y se mencionaran en la sección 3.4, dichas muestras se enfriaron a temperatura ambiente para evitar la fractura por choque térmico.

3.3 Fabricación del Par Difusor y Trifusor.

Para el par difusor al igual que en el método convencional partimos del lingote que se fabrico de la aleación (A1) y Fe, se maquinaron probetas de 20 x 5 x 4mm mediante desbaste mecánico con papel abrasivo de carburo de silicio. Una vez obtenidas las dimensiones deseadas se procedió a pulir las caras que estarán en contacto y finalmente se colocan paralelamente empleando un dispositivo de acero inoxidable (figura 20) el cual se encapsulo en un tubo de cuarzo al vacío para posteriormente someterlo al tratamiento térmico de recocido por difusión a 1100°C por 4 días. Ahora para la fabricación del trifusor (Ni/A2/Fe), se pulieron las 2 caras de la aleación A2 y una cara del Fe y Ni, se montaron empleando el mismo dispositivo que el del par difusor, después se encapsulo en tubo de cuarzo al vacío y finalmente se realizo el tratamiento térmico de recocido por difusión a 1100°C por 4 días y para posteriormente realizar tratamientos de envejecido a distintos tiempos y temperaturas mencionados en la tabla 4.

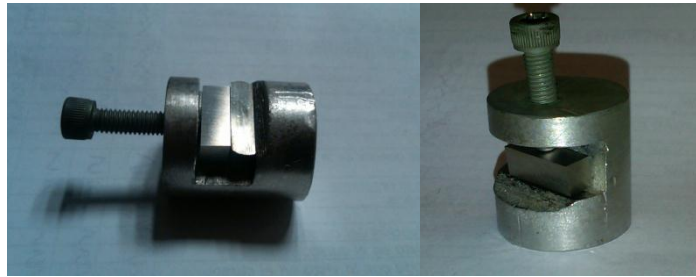


Figura 20. Fotografía de dispositivo de acero inoxidable en el cual se soportaron las muestras para fabricar el par difusor y el trifusor.

3.4 Tratamientos Térmicos de Envejecido.

Después del tratamiento de homogeneizado, en el caso del método convencional se encapsularon muestras individuales de la aleación A2 en tubo de cuarzo al vacío (figura 21) para ser sometidos a los tratamientos térmicos de envejecido mostrados en la tabla 2, y para el método del gradiente de composición macroscópico (par difusor) se realizaron los tratamientos de la tabla 3.

Tabla 2. Tratamientos térmicos de envejecido realizados en el método convencional a la aleación $Fe_{32}Ni_{35}Al_{33}$ (A2).

T (°C) \ t (h)	750	775	800	825	850	875	900
5					⌚	⌚	⌚
10				⌚			
25	⌚	⌚	⌚				

Tabla 3. Tratamientos térmicos de envejecido realizados al par difusor A1/Fe.

T (°C) \ t (h)	900
5	⌚

Para el método del gradiente de composición macroscópico (trifusor) se realizaron los tratamientos térmicos de envejecido mencionados en la tabla 4, para estos se cortaron muestras del trifusor con 3mm de espesor las cuales se encapsularon al vacío en tubo de cuarzo y finalmente se caracterizaron por MEB-AR.

Tabla 4. Tratamientos térmicos de envejecido realizados al trifusor A2/Fe.

T (°C) \ t (h)	750	775	800	825	850	875	900	925	950
5	⌚	⌚	⌚	⌚	⌚	⌚	⌚	⌚	⌚

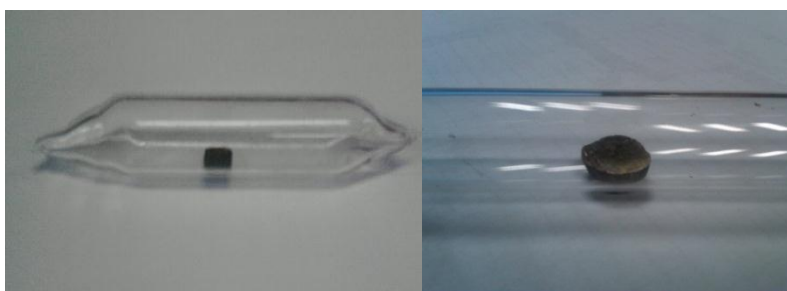


Figura 21. Laminilla de 3mm de espesor del par difusor encapsulada en tubo de cuarzo para tratamientos térmicos de envejecido.

3.5 Medición de Microdureza Vickers (MDV).

Las mediciones de la dureza durante los tratamientos térmicos de envejecido se realizaron en un micro durómetro Vickers marca Future-Tech serie FM7249 con una carga de indentación de 100 gf por 12s, se hicieron varias mediciones por muestra de cada tratamiento térmico, analizando a lo largo de la intercara para el método del gradiente de composición macroscópico y sacando promedios de dureza en toda el área de la muestra para el método convencional.

3.6 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y (MEB-AR).

Las muestras se prepararon metalográficamente mediante el desbaste mecánico con papel abrasivo de carburo de silicio de grados desde 220 hasta 4000, y se pulieron a espejo con alúmina $0.3\mu\text{m}$, y sílica coloidal, posteriormente la microestructura se reveló mediante un ataque electroquímico en una celda electrolítica (figura 22), tomando como cátodo el grafito y ánodo la muestra, con un voltaje de 3V, y utilizando como electrolito un reactivo HCl 10 % con 90% metanol, la caracterización de las muestras se realizó antes y después de ser tratadas térmicamente, en un Microscopía Electrónica de Barrido JEOL 6300 equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS – Energy Dispersive Spectrometer). El MEB se empleó para observar la morfología, distribución espacial y el cambio en composición de los precipitados por medio del EDS. Estas técnicas ayudarán a determinar si se están formando las fases de interés, además de poder visualizar como va avanzando la distribución, morfología y composición de los precipitados en la matriz, e interpretar mediante la medición de microdureza los cambios en sus propiedades mecánicas. [30, 31]

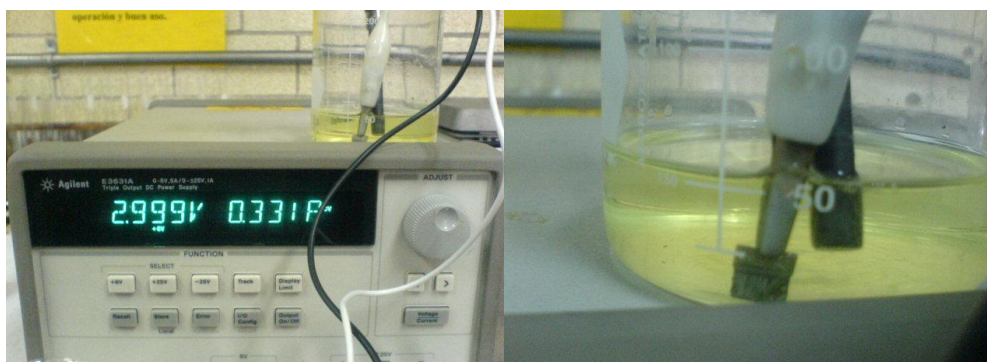


Figura 22. Fotografías de la celda electrolítica en la cual se atacaron las muestras para su caracterización.

IV. Resultados y Discusión

4.1 Caracterización de la Precipitación por el Método Convencional.

Como se mencionó en el capítulo III, el método convencional para el estudio de la precipitación de fases consiste en realizar tratamientos térmicos de envejecido por debajo de la línea de solvus para inducir la precipitación de fases intermetálicas. En el presente estudio se aplicó el método convencional para la aleación $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{33}$ (A2) en el intervalo de temperaturas de 750 a 900°C. Cabe señalar que el estudio inicia a partir de una muestra homogénea composicionalmente. Por lo tanto, dicha aleación fue homogenizada a 1100°C durante 4 días seguida de un enfriamiento al aire. La figura 23 muestra la micrografía de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{25}$ homogenizada, en la cual se puede observar una microestructura de granos equiaxiales con un tamaño de grano promedio de 250 μm . Adicionalmente, se puede apreciar que los granos están libres de precipitación lo cual confirma la formación de una solución sólida sobresaturada de Fe.

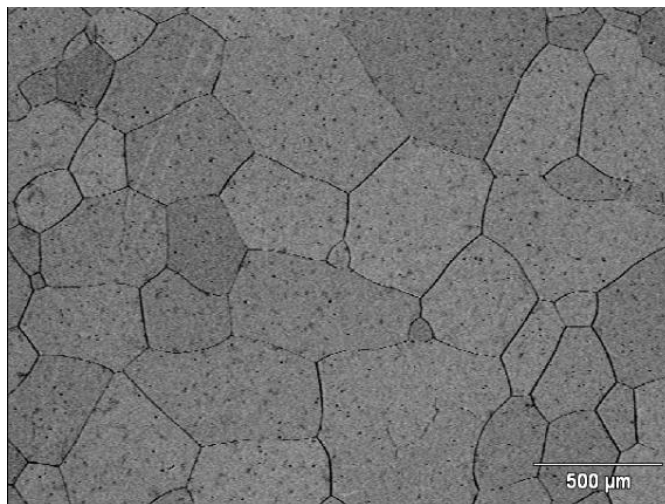


Figura 23. Micrografías de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{25}$ donde se observan granos equiaxiales.

La figura 24 muestra las micrografías obtenidas por MEB-AR en contraste composicional de la aleación $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{33}$ (aleación A2) posterior a los tratamientos térmicos convencionales a diferentes temperaturas y tiempos de permanencia. Dicha figura muestra claramente que se induce la precipitación de fases en el intervalo de temperaturas de 750 a 900°C a diferentes tiempos (ver tabla 2). Trabajos previos han mostrado que los precipitados que se forman son del tipo NiAl denominándola como fase β' con un estructura cubica centrada en el cuerpo del tipo CsCl [35]. Es importante hacer mención que para la observación de los precipitados, los tiempos de envejecido fueron incrementándose a menores temperaturas.

Las figuras 24 (a) - (c) se muestran precipitados formados a partir de los tratamientos térmicos de envejecido a 750, 775 y 800°C por 25 h. En dichas figuras se puede apreciar que la fracción volumétrica es mayor conforme se reduce la temperatura de tratamiento. Asimismo, se puede observar que los precipitados tienen una morfología cuboidal con esquinas redondeadas, y presentan un alineamiento preferencia de sus intercaras y entre si mismos con respecto a la matriz. Cayetano y col.[33] mostraron que los precipitados se alinean preferencialmente en las direcciones $\langle 100 \rangle$ de la matriz. Los parámetros reticulares de $\alpha\text{-Fe}$ (0.28665) y NiAl (0.28864) son muy similares, lo cual permite que precipitados coherentes NiAl precipiten dentro de una matriz $\alpha\text{-Fe}$, con un desajuste reticular de $\delta=0.7\%$, siendo la morfología de equilibrio la esférica [30, 34]. Dicho desajuste reticular induce la formación de campos de deformación ó interacciones elásticas que mantienen a los precipitados coherentes con la matriz. A partir de este hecho, la precipitación de la fase β' (NiAl) en la matriz de Fe provoca la formación de campos de deformación, los cuales promueven la morfología cuboidal observada en la figura 24. Adicionalmente, al aumentar la fracción volumétrica de los precipitados incrementan los traslapamientos de los campos de deformación y pueden ser los responsables del alineamiento entre los precipitados [36, 37]. Por lo tanto, el alineamiento de los precipitados es más evidente a las temperaturas de 750, 775 y 800°C (ver 24 (a) - (c)).

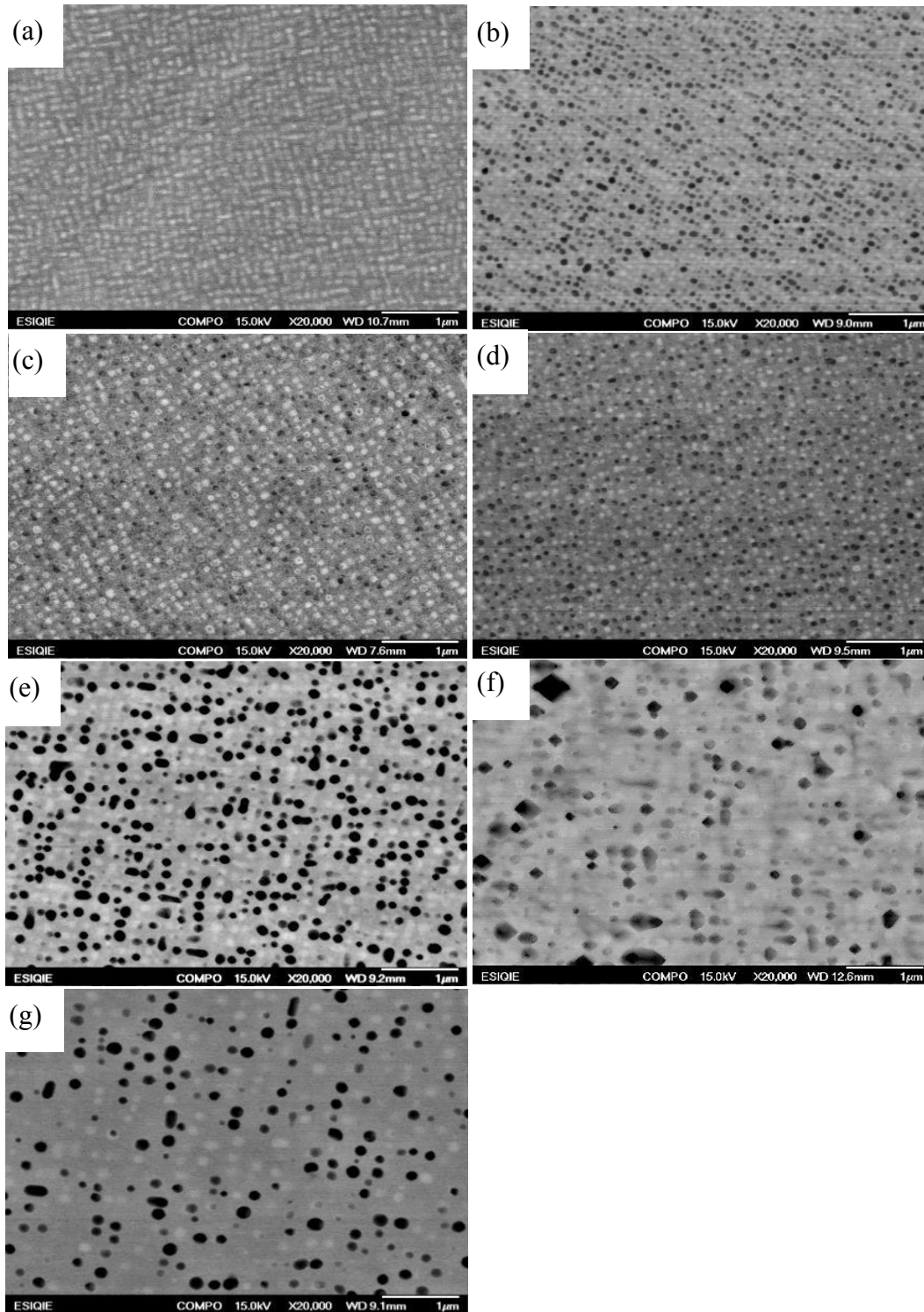


Figura 24. Micrografías de MEB-AR mostrando cambios en morfología, tamaño y distribución de precipitados durante: (a) 750°C - 25h, (b) 775°C - 25h, (c) 800°C - 25h, (d) 825°C - 10h, (e) 850°C - 5h, (f) 875°C - 5h y (g) 900°C - 5h.

Al disminuir la fracción volumétrica, el traslapamiento de campos de deformación precipitado-matriz, disminuye y promueve un menor alineamiento entre precipitados y la morfología más esférica, como es el caso de los tratamientos a 825, 850, 875 y 900°C (Figuras (d) – (g)). Y por lo tanto, se infiere que al incrementa la temperatura de envejecido la fracción volumétrica disminuye. La morfología de los precipitados pasa de ser de cuboidales con esquinas redondeadas a semi esféricos.

4.1.1 Medición de Microdureza.

La figura 25 muestra la dureza de la aleación A2 envejecida a 750, 775, 800, 825, 850, 875 y 900°C a diferentes tiempos. Como ya se había mencionado en el análisis por MEB para el método convencional, conforme aumenta la temperatura de los tratamientos térmicos de envejecido los precipitados de la aleación $\text{Fe}_{32} \text{Ni}_{35} \text{Al}_{33}$ (A2) cambian su morfología, distribución y fracción volumétrica. La dureza de la aleación disminuye con el aumento de temperatura en el intervalo de 750-800°C, y se asocia con la disminución en la fracción volumétrica o cantidad de precipitados a la mayor temperatura. En dicho intervalo se debería tener la mayor dureza de la aleación, sin embargo, la dureza incrementa con el aumento en temperatura en el intervalo de 825 – 900°C. Este fenómeno esta asociado aparentemente con el proceso de engrosamiento que se encuentra en mayor avance a bajas temperaturas. Es decir, el cambio en morfología y alineamiento entre precipitados por efectos elásticos son evidencia de que el fenómeno de engrosamiento ha tomado lugar. Teóricamente, el fenómeno de engrosamiento es indeseable debido a que disminuye las propiedades mecánicas de las aleaciones de ahí la importancia de su estudio^[12]. En el caso de los precipitados formados a mayor temperatura, el engrosamiento de los precipitados no es tan evidente por la presencia de partículas casi esféricas y la distribución al azar de los precipitados, además de que el tiempo de envejecimiento es menor.

Dureza vs temperatura-tiempo y morfología

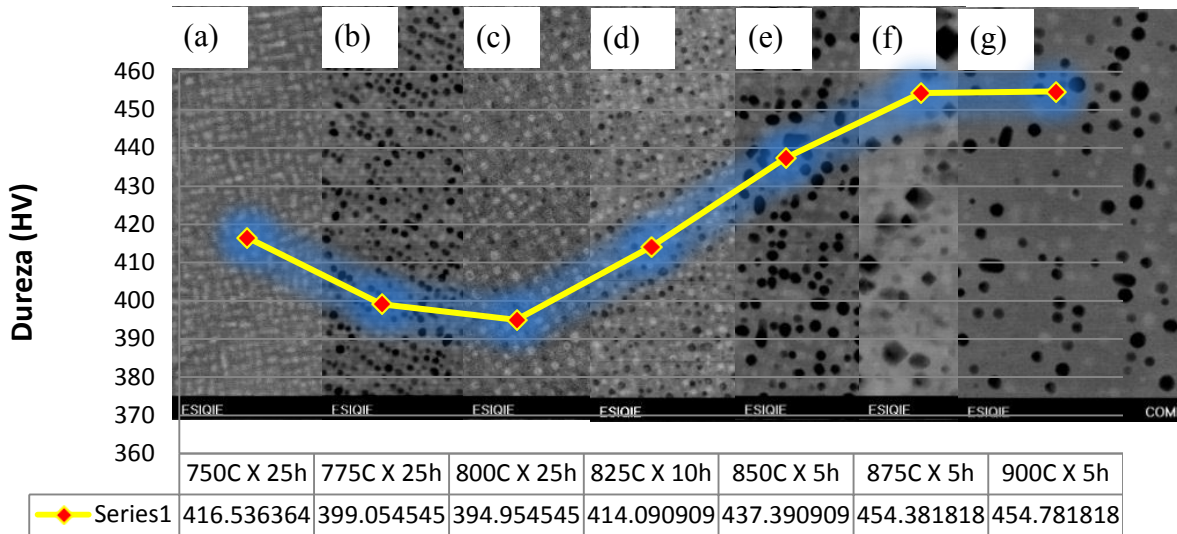


Figura 25. Grafica de dureza contra temperatura-tiempo y morfología del método convencional.

4.2 Caracterización del Trifusor Fe /A2/ Ni.

En la figura 26 se muestra el análisis elemental del trifusor mediante el modo “line scan” del EDS tomado en el MEB 6300. El trifusor fue formado a partir de Fe /A2/ Ni, después de un tratamiento térmico de recocido por difusión a 1100°C por 4 días. La figura 26 muestra claramente la generación de un gradiente tanto en la intercara Fe/A2 como en A2/Ni, de un tamaño lineal de 400 y 350 μm , respectivamente., Las intercaras están indicadas por líneas punteadas en la figura 26. Este resultado permite establecer que ocurre difusión atómica en cada intercara y ocurre de regiones de alta concentración a baja concentración. En el caso de la intercara Fe/A2, el níquel y el aluminio de la aleación difunden de regiones de alta concentración (A2) a regiones de baja concentración (Fe), y en la intercara A2/Ni ocurre el mismo fenómeno difusional, el hierro y el aluminio de la aleación difunden de regiones de alta concentración (A2) a regiones de baja concentración (Ni).

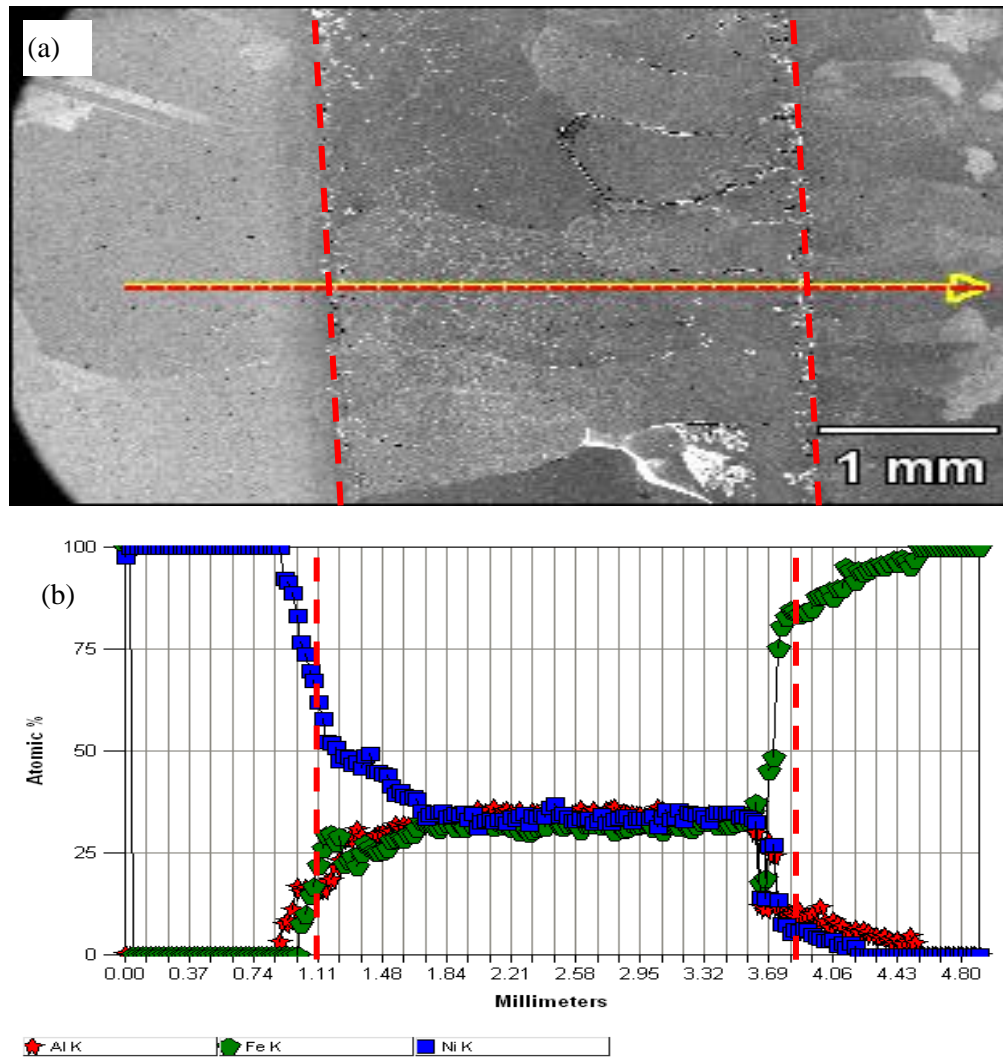


Figura 26. (a) Micrografía del trifusor donde se muestran las 2 intercaras y (b) line scan realizado por MEB-EDS, en el cual se observa claramente el gradiente formado en las intercaras.

En la figura 27 se muestra el diagrama ternario en el cual se registraron los gradientes de composición generados en las intercargas del trifusor Fe /A2/ Ni. Adicionalmente se marcan las composiciones en cada intercarga, y se puede observar como efectivamente existe un gradiente de composición en ambas intercargas y que las trayectorias difusivas no son lineales.

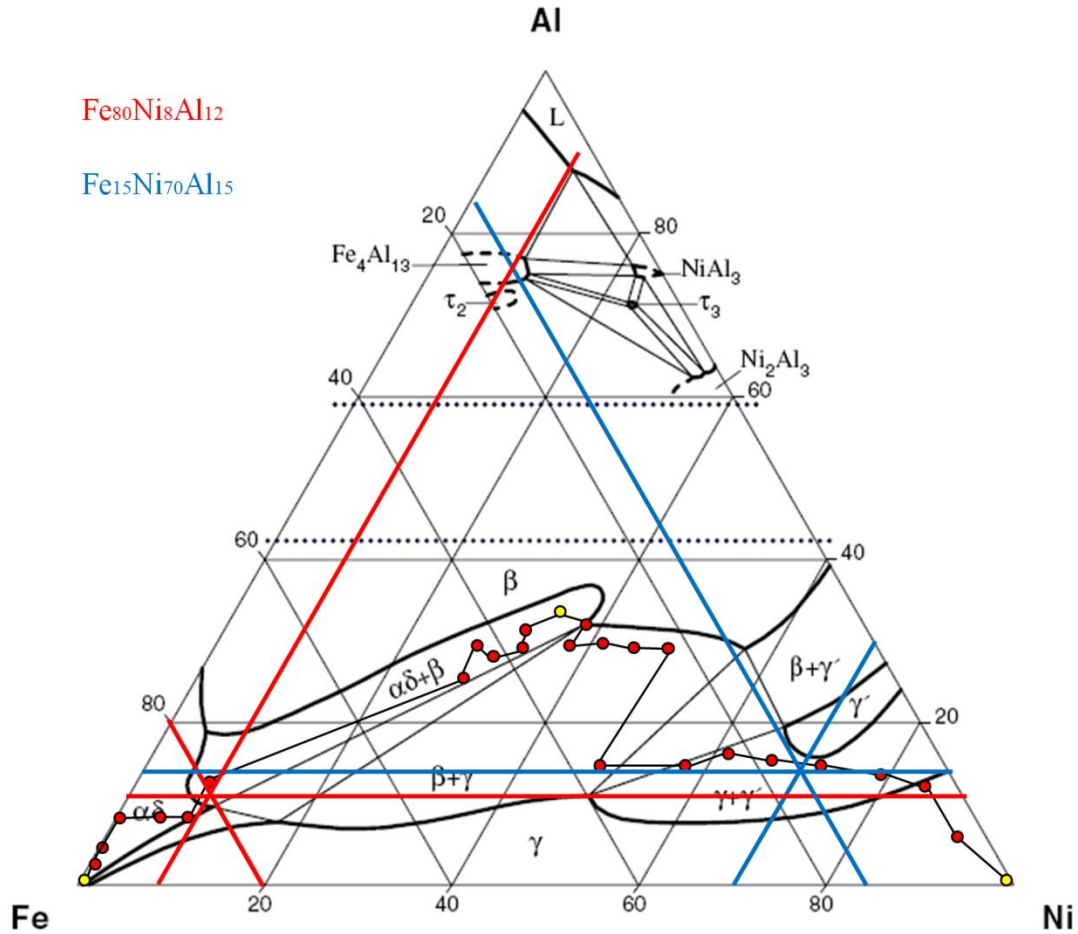


Figura 27 Diagrama ternario a 1100°C calculado con Thermo-Calc versión 5.0.4.75 en el cual se muestra el gradiente composicional.

4.2.1 Caracterización de la intercara del par difusor Fe /A2.

En la figura 28 se aprecian las micrografías tomadas del trifusor tratado térmicamente a 925°C por 5 horas de la zona Fe/A2 en la parte central de la imagen se muestran las zonas de donde fueron tomadas las micrografías de (a) hasta (f), además de la intercara Fe/A2 marcada con una línea del lado izquierdo; la figura 28 (a) es la micrografía mas cerna a la intercara, y en ella se observan granos interconectados de forma irregular; esto debido al alto grado de traslapamiento y podemos darnos cuenta de como su composición en específico el Fe aumenta significativamente de 32.2 a 45.52 en % atómico; ahora bien en la figura 28 (b) y conforme nos vamos alejando de la intercara se puede ver como va disminuyendo la morfología y distribución de los precipitados de esta en proporción con respecto a la micrografía (a); además del contenido de Fe que baja de 45.52 a 42.64 en % atómico, en la micrografía 28 (c) se puede ver claramente el cambio de precipitados interconectada se observa también un arreglo o alineamiento de los precipitados, los cuales son de forma cuboidal con esquinas redondeadas, de igual forma se observa como disminuye el Fe de 42.64 a 41.03 %; en la figura 28 (d) los precipitados ya están casi completamente separados uno del otro salvo unos cuantos, su morfología es similar a la anterior y su contenido de Fe baja de 41.03 a 40.27 % atómico; en la figura 28 (e) se ve como los precipitados son esféricos y están completamente separados uno del otro, pero sigue existiendo alineamientos preferenciales, y el contenido de Fe baja considerablemente de 40.27 a 35.76 % atómico, esto debido a que ya estamos a 200µm de distancia de la intercara; y finalmente en la figura 28 (f) podemos apreciar como la morfología de los precipitados es esférica irregular y se pierde la coherencia de uno con respecto al otro, y su composición en esta cambia de 35.76 a 35.68 en % atómico, con lo cual corroboramos que a lo largo de 250 a 300 µm termina la difusión de los elementos o el efecto del Fe en la aleación Fe₃₂Ni₃₅Al₃₃ (A2) la cual avanza de zonas de baja concentración a zonas de alta concentración.

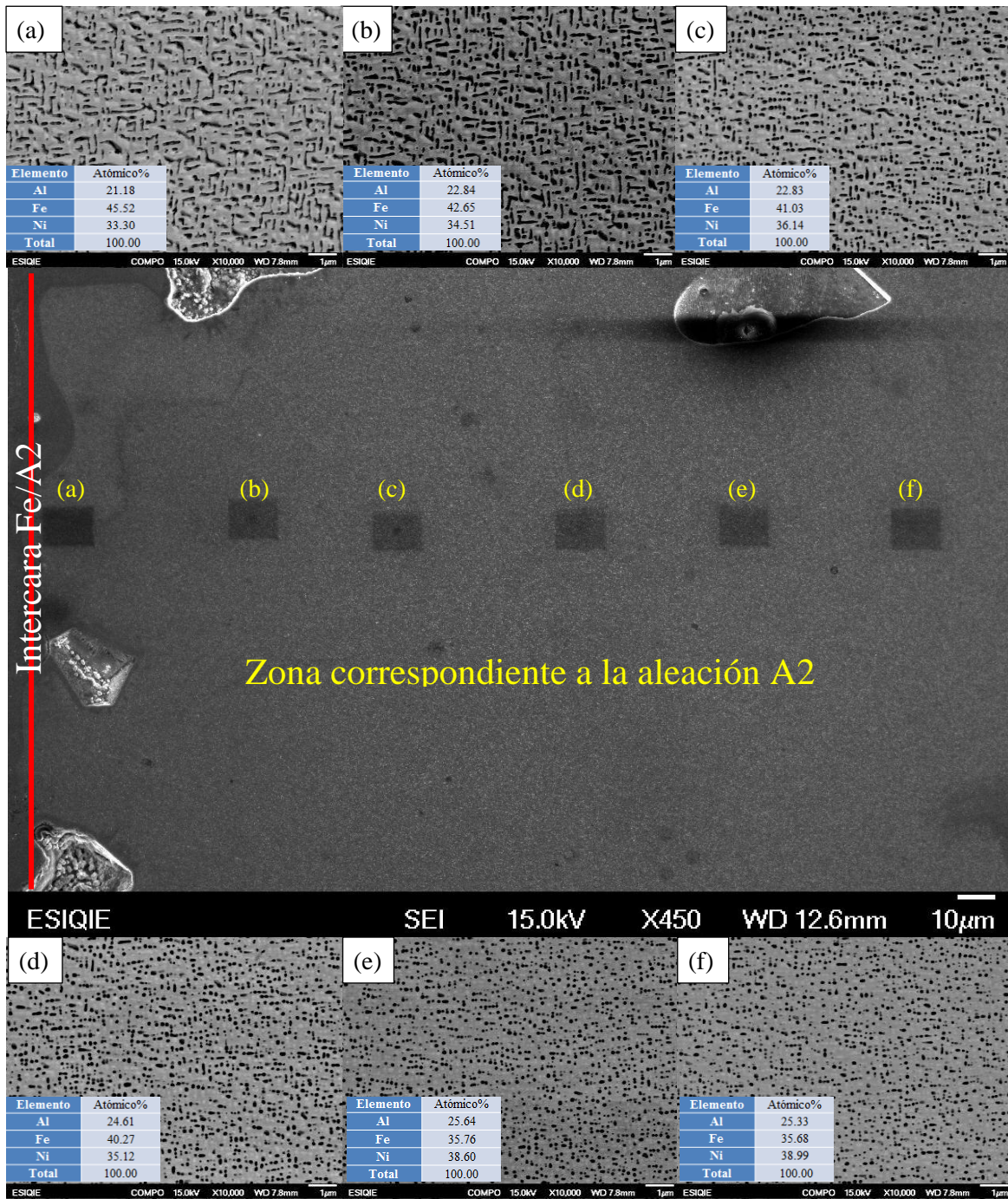


Figura 28. Gradiente de composición formado en el par difusor con tratamiento térmico de envejecido a 925°C por 5h, específicamente dentro de la intercara A2/Fe.

4.3 Caracterización del Par Difusor Al/Fe.

La figura 29 muestra el análisis elemental mediante el modo “line scan” del EDS en el par difusor Al/Fe tratado térmicamente a 900°C por 5h. Se puede apreciar claramente en la figura 29 (a) la micrografía en la cual se marca la línea de la intercara y con una flecha se indica la secuencia de puntos a la que se le midió el perfil de composición mediante el “line scan”. La figura 29 b) muestra las variaciones que van de la aleación a la zona que es rica en hierro, mientras que el níquel y el aluminio van de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración, como ya se había observado en el trifusor.

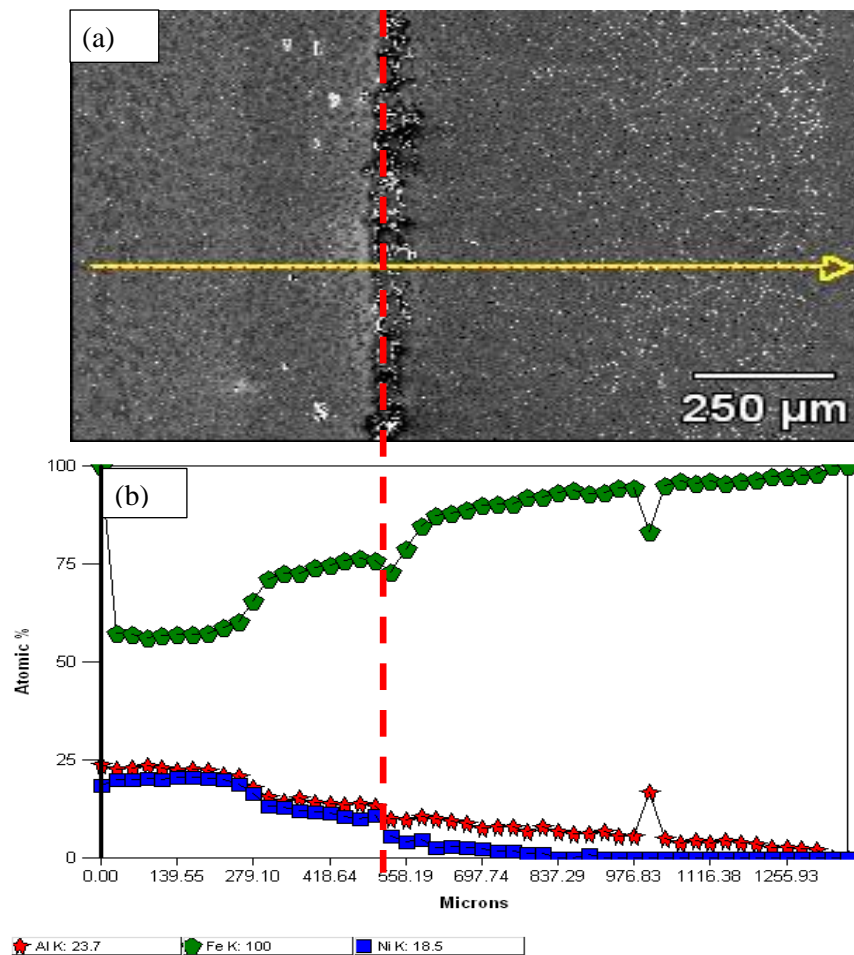


Figura 29. (a) Micrografía de la zona en donde se realizó el “Line scan”, (b) variación de composición y avance del Ni y Al en la matriz de Fe.

4.3.1 Medición de microdureza Par Difusor Al/Fe.

En la figura 30 se aprecia la intercara del par difusor Al/Fe, en la cual se realizaron mediciones de microdureza de (A) hasta (O), de tal forma que se pueda apreciar el gradiente de dureza, composición, morfología y distribución, después del tratamiento térmico de envejecido a 900 °C por 5 horas.

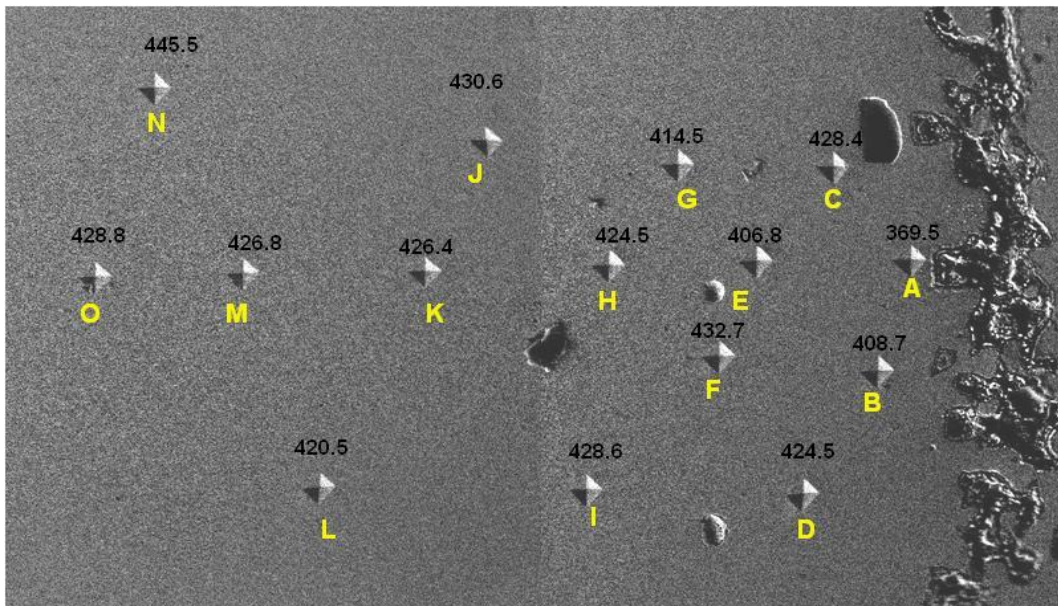


Figura 30. Medición de Microdureza cerca de la intercara del par difusor, del lado de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{25}$ (A2).

En la figura 31 se aprecian las micrografías de las zonas A a la O tomadas arriba de las mediciones de microdureza que se muestran en la figura 30, la fase blanca corresponde a la fase precipitada y la zonas oscuras corresponden a la matriz. en dichas micrografías podemos apreciar el gradiente en morfología, distribución, composición y dureza. Ahora cabe mencionarlas una a una, en la figura 31 (A) a la 31 (F) se aprecian una morfología con precipitados cubiodales que conforme nos vamos alejando de la intercara y nos acercamos al centro de la aleación, se aprecia cómo va aumentando la fracción volumétrica de precipitados, empezándose a engrosar. Ahora en las figuras 31 (G) y 31 (H) se puede apreciar como los precipitados empiezan a unirse para formar precipitados en forma de placas alargadas. En la figura 31 (I) se puede ver como van perdiendo coherencia las placas, y la morfología de los precipitados cambia a semi irregular, y finalmente en la secuencia de (J) a (O) se puede observar que comienzan a agruparse, y finalmente conforme nos vamos acercando a la composición de la aleación los precipitados cambian de morfología de placas semi irregular a irregular.

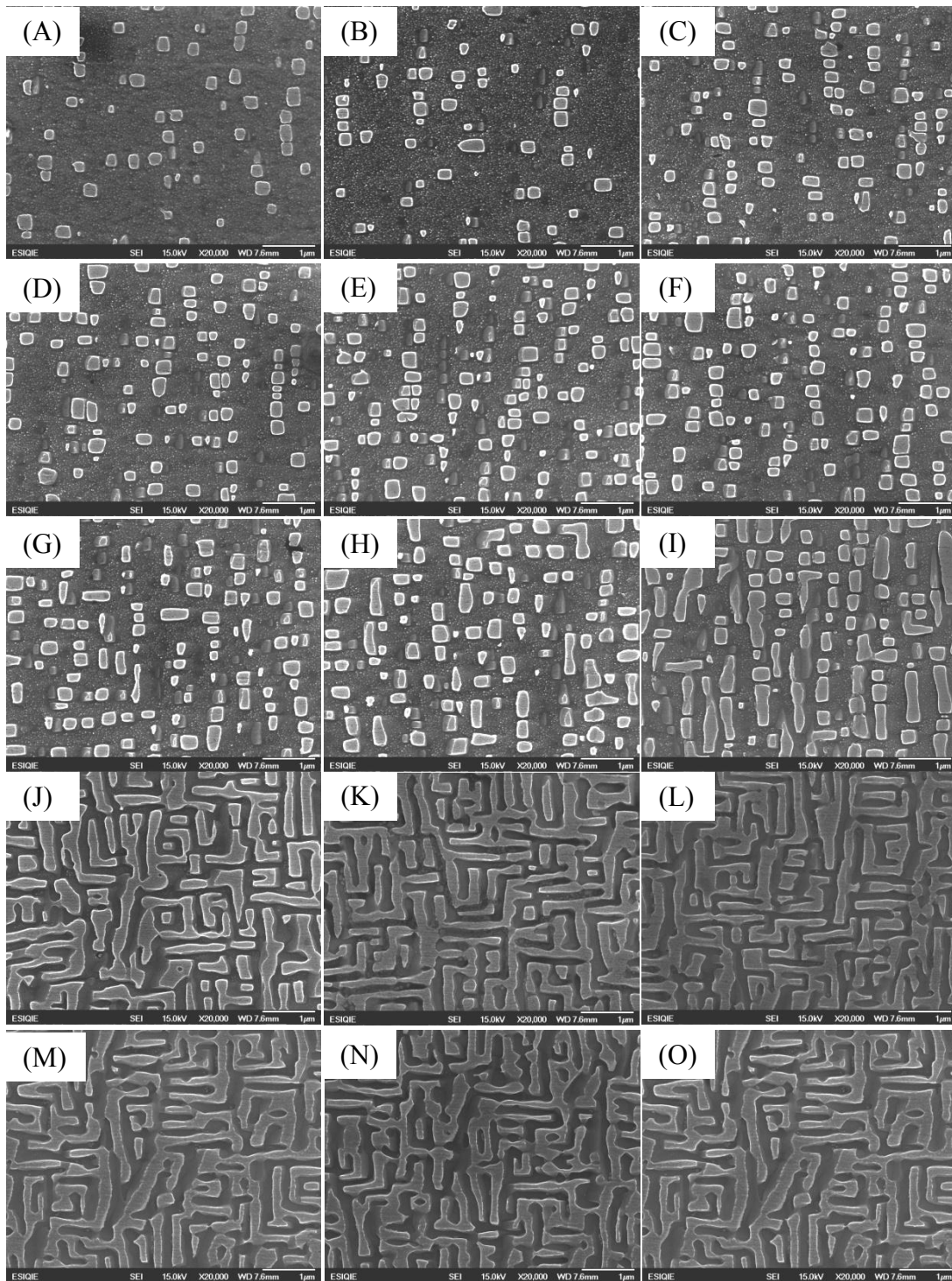


Figura 31. Secuencia de precipitación formada en el par difusor con tratamiento termico de envejecido a 900 °C por 5 horas, del lado de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{25}$ (A2).

En la figura 32 se aprecian los resultados mas claros del gradiente de composicion, morfologia, distribucion y dureza, debido a que en esta imagen podemos apreciar la secuencia de precipitacion a lo largo del gradiente composicional, y tambien podemos corroborar como existe un gradiente en composicion y se observa como conforme nos vamos alejando de la intercara con el Fe va bajando la composicion del mismo y por tal motivo los demas elementos de aleacion van aumentando gradualmente hasta obtener la composicion de la aleacion base.

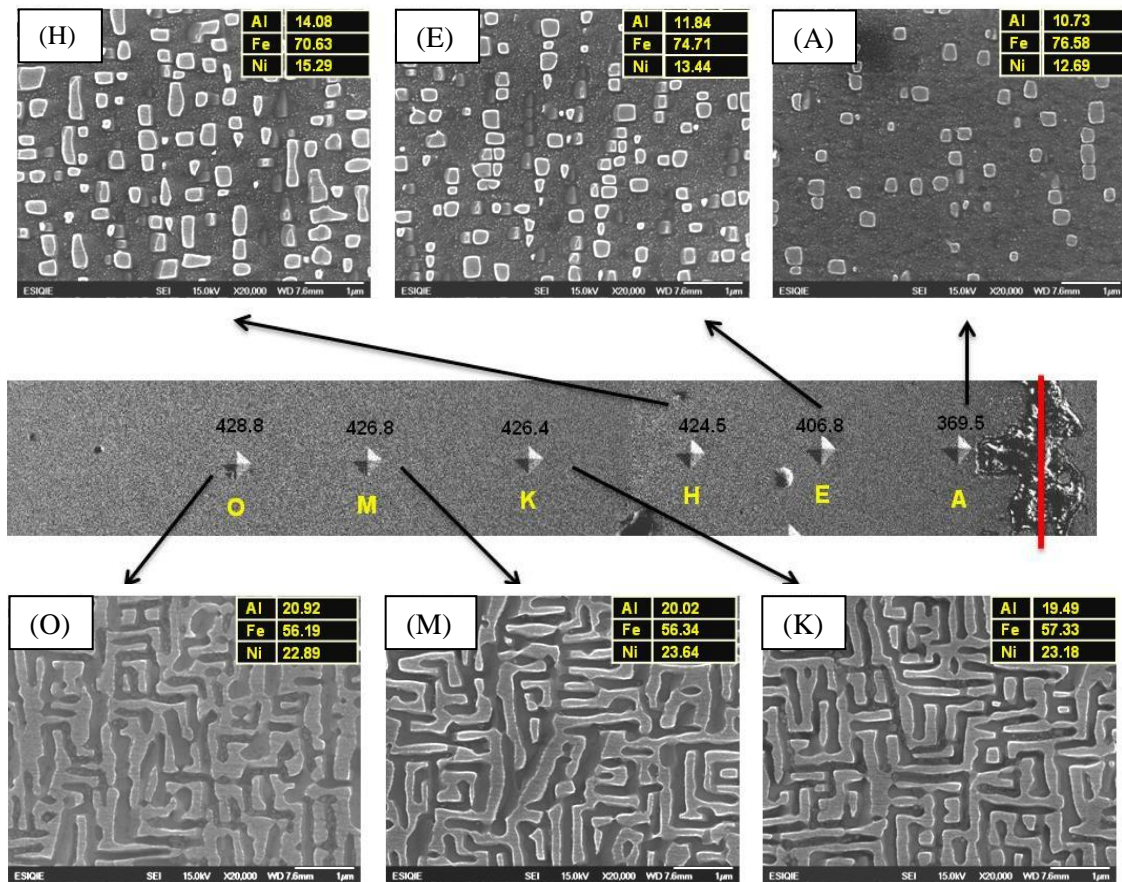


Figura 32. Micrografías tomadas a 20,000 X a las cuales se les realizo mediciones composicionales y microdureza. Además podemos apreciar el gradiente en morfología, distribución y composición a lo largo de la intercara.

4.4 Trayectoria de la Difusión

En la figura 33 se aprecia la secuencia de precipitación que ocurre a 900 °C por 5 horas de tratamiento térmico de envejecido marcado con círculos, además se marca donde se podría encontrar la línea de sólus a dicha temperatura, por otra parte en la figura 34 se puede apreciar la zona en la cual pasamos de la precipitación cuboidal a una zona sin estos precipitados, la cual al analizarla mediante un microanálisis por área en MEB-EDS y colocando su composición en dicho diagrama ternario de la figura 33, este marcado con un triángulo, y podemos asegurar que es la zona que ilustra es claramente la línea de sólus que separa dos zonas de precipitación y no precipitación respectivamente.

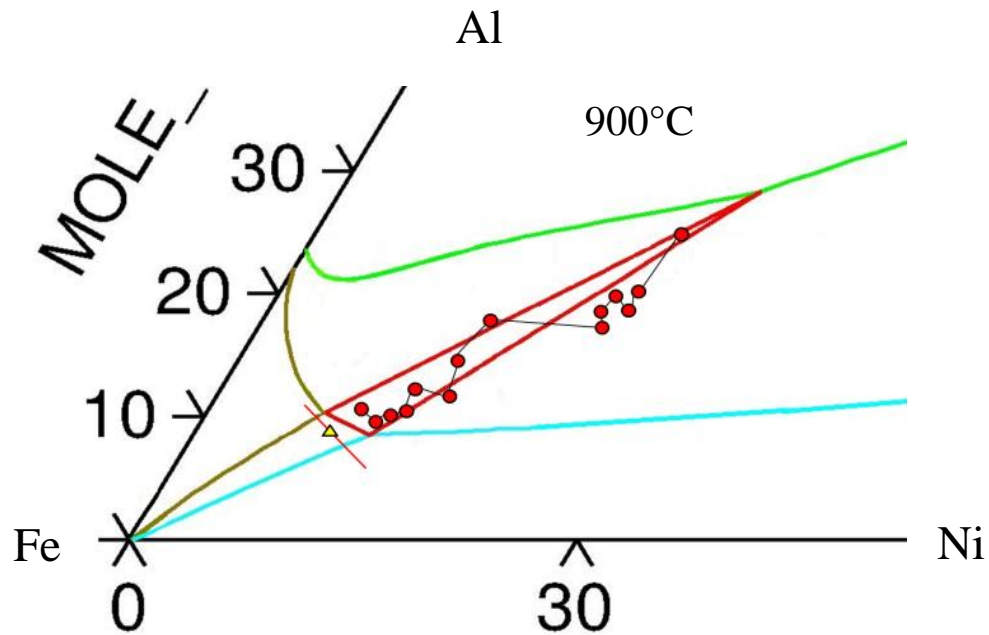


Figura 33. Diagramas ternario 900 °C en los cuales podemos observar la trayectoria difusiva que ocurre a lo largo del gradiente de composición generado en el par difusor Al/Fe.

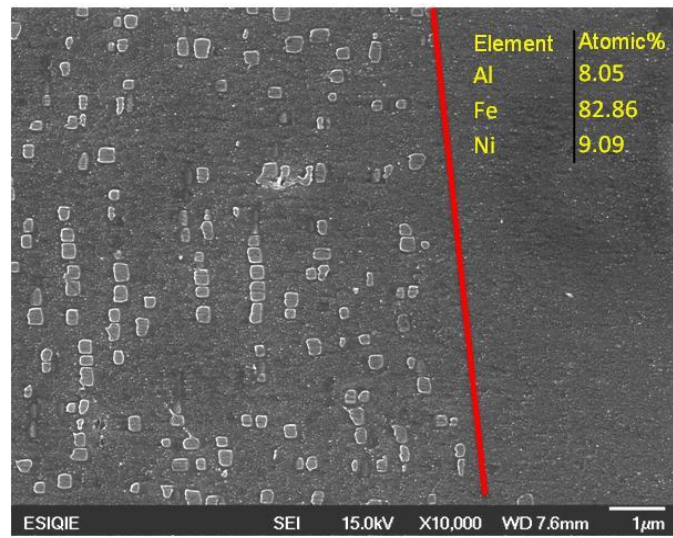


Figura 34. Micrografía tomada a 10,000X en la cual se puede apreciar como los precipitados desaparecen gradualmente hasta llegar a una zona sin precipitación.

V Conclusiones.

A partir de los resultados obtenidos del estudio de la precipitación de fases en el sistema Fe-Ni-Al mediante el uso de pares difusores y el método convencional, se llegaron a las siguientes conclusiones:

1. El uso de pares difusores para generar gradientes de composición permite el análisis del proceso de precipitación en un intervalo amplio de composiciones, simplificando un estudio por el método convencional solo a las variables de temperatura y el tiempo de envejecido.
2. En el gradiente Fe-35Ni-33Al / Fe, la disminución de la fracción volumétrica de los precipitados ocurre por el empobrecimiento de Fe desde la intercara hacia la aleación y permite el estudio de la precipitación de Fe en una matriz de NiAl.
3. En el gradiente Fe-25Ni-25Al / Fe, el aumento de la fracción volumétrica de los precipitados ocurre por el empobrecimiento de Fe desde la intercara hacia la aleación y permite el estudio de la precipitación de NiAl en una matriz de Fe.
4. El comportamiento de dureza para ambos pares difusores muestra que el aumento de la fase NiAl incrementa la dureza de la aleación.

VI Bibliografía.

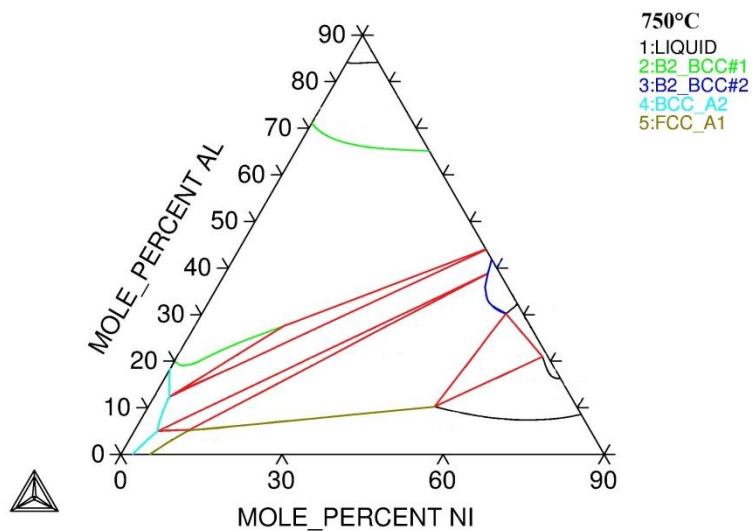
1. T. Miyazaki, "A New Method of Phase Decomposition by utilizing the Macroscopic Composition Gradient in Alloys". *Annales de Physique*, Vol. 20, 119-126, (1995).
2. T. Miyazaki y T. Koyama, "An Estimation of the Free Energy of Microstructure in the Alloys in Aged Alloys", *Materials Science And Engineering*, 151-159, (1991).
3. L. C. Brown, "A New Examination of Volume Fraction Effects During Particle Coarsening", *Acta Metall. Mater.* 40 (6) 1293-1303 (1992).
4. J. D. Verhoeven, "Fundamentos de Metalurgia Física", Ed. Limusa, 385-413. México, (1987).
5. *Phase Transformations in Materials* Gernot Kostorz 2001 Wiley VCH. 314- 320.
6. Baldad, "Review progress in Ostwald ripening theories and thjeir applicaion to the γ' -precipitates in nickel.base superalloys", *Journal of Materials Science*, vol. 37, p.p. 2379-2405, (2002).
7. Y. Enomoto, M.Tokuyama y K. Kawasaki, "Finite Volume Fraction Effects On Ostwald Ripening", *Acta Metallurgica*, Vol. 34, No. 11, p.p. 2119-2128, (1986).
8. H. J. Ryo, S. H. Hong, "Effect of Elastic Interaction Energy On Coarsening of γ' Precipitates in a Mechanically Alloyed ODS Ni-Base Superalloy", *Journal Of Materials Science*, vol. 34, p.p. 329-336, (1999).
9. D. Brailsford y P. Wynblatt, "The Dependence of Ostwald Ripening Kinetics on Particle Volume Fraction", *Acta Metallurgica*, vol. 27, p.p. 489-497, (1979).
10. I. N. Khan, M. J. Starink y J. L. Yan, "A model for precipitation kinetics and strengthening in Al-Cu-Mg alloys", *Materials science and engineering A*, vol. 472, p.p. 66-74, (2008).
11. N. Cayetano-Castro, H. J. Dorantes-Rosales, V. M. López-Hirata, J. J. Cruz-Rivera, J. Moreno-Palmerin y J. L. González-Velázquez, "Coarcening kineticcs of coherente precipitates in Fe-10%Ni-15%Al alloy, rev. Metal. Madrid, vol. 44(2), p.p. 162-169, (2008).
12. D. A. Porter, "Phase Transformations In Metals And Alloys", Third Edition, London, UK, New York 63-64, 251-258-299, (2009).

13. J. C. Anderson y K. D. Leaver, "Ciencia de los Materiales", Ed. Limusa, 7, 312-316, México, D. F. (1998).
14. J. Hoyt, "On the Coarsening of Precipitates Located On Grain Boundaries and Dislocation", *Acta Materialia*, vol. 39, No. 9, p.p. 2091-2098, (1991).
15. H. Su y P. W. Voorhees, "The Dynamics of Precipitates Evolution in elastically Stressed Solids Part I. Inverse Coarsening", Department of Materials Science and Engineering Northwestern University, Evanston. IL 60208, (1995).
16. P. W. Voorhees y M.E. Glicksman, "Solution to the Multi-Particle Difusión Problem with Applications to Ostwald Ripening-I. Theory", *Acta Metallurgica*, vol. 32, No. 11, p.p. 2001-2011, (1984).
17. W. D. Callister, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Ed. Reverté S. A., 303-307, Barcelona, España, (2000).
18. T. Miyazaki, "A New Evaluation Method of phase Decomposition by Utilizing the Macroscopic Gradient in Alloy", *Annales Physique*, Vol. 20, pp. 199-212, (1995).
19. T. Miyazaki, "A New Evaluation Method of phase Decomposition by Utilizing the Macroscopic Composition Gradient in Alloys", *Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations 99*, edit for M Koiwa, K. Otsukay T. Miyazaki, The Japan Institute of Metals, pp 15-22, (1999).
20. T. Miyazaki, T. Koyama, y S. Kobayashi, "A New Characterization Method of the Microstructure Using the Composition Gradient in Alloys", *Metallurgical and Material Transaction A*, Vol. 27A, pp. 945-949, (1996).
21. T. Miyazaki, S. Kobayashi y T. Koyama, "Determination of the Critical Nucleus Size of Precipitates Using the Macroscopic Composition Gradient Method", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30A, p.p. 2783 – 2789, (1999).
22. M. Watanabe, Z.Horita, D. J. Smith, M.R. McCartney, T. Sano y M. Nemoto, "Electron Microscopy Study of Ni/Ni₃Al Difusión-Cople interface-I. Microstructural Observation and Microchemical Analysis", *Acta Metallurgical*, vol. 42, p.p. 3381-3387, (1994).
23. M. A. Dayananda, Y. H. Sohn y A. Puccio, "Interdiffusion Structures and paths for multiphase Fe-Ni-Al Difusion Couples at 1000 °C", *Materials science and engineering A*, vol. 36A, p.p. 2361-2370, (2005).

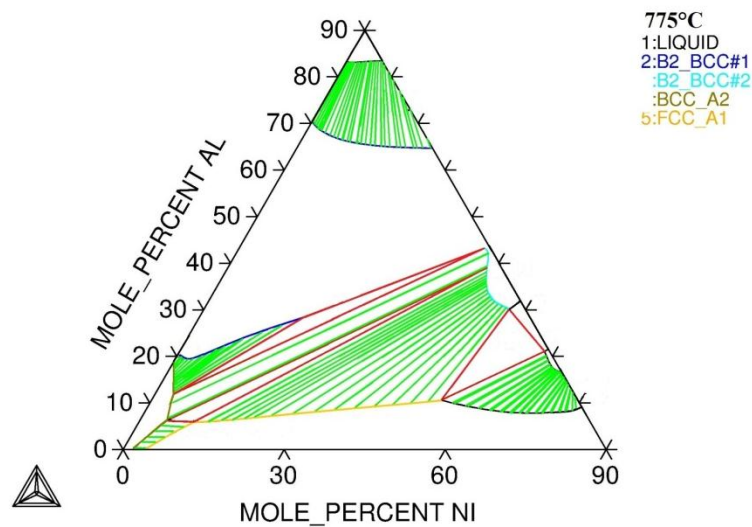
24. Felipe Hernández-Santiago y col. "Precipitation Kinetics in a Cu-4 mass%Ti Alloys", *Materials Transaction*, Vol. 45, No 7, pp. 2312-2315, (2004).
25. Felipe Hernández-Santiago y col. "Aplicación del gradiente de concentración macroscópico en aleaciones base Cu" *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*; S1 (2): 621-625 (2009).
26. Y. H. Sohn and M. A. Dayananda, "A double-Serpentine Diffusion Path for a Ternary Diffusion Couple" *Acta mater*, 48 1427-1433 (2000).
27. R. Kainuma, M. Ichinose, I. Ohnuma y K. Ishida, "Formation of γ'/β interface morfologies in Ni-Al-X ternary diffusion couples", *Materials science and engineering A*, vol. 312, p.p. 168-175, (2001).
28. Landolt-Börnstein, Ternary Alloy System, phase dyagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data, Critically evaluated by MSIT® 329-358, (2005).
29. Nicolás Cayetano Castro, "Cinética de Engrosamiento de Precipitados Coherentes en Aleaciones Base Hierro" *Tesis Doctoral DIMM-ESIQIE*, 31-33 (2008).
30. G. C. Stallybrass, A. Schneider y G. Sauthoff, "The Strengthening Effect of (Ni, Fe)Al Precipitates On the Mechanical Properties At High Temperature of Ferric Fe-Al-Ni- Cr Alloys. *Intermetallics*, 13 1263-1268 (2005).
31. R. S. Moshtaghin Y S. Asgari, "Growth Kinetics of γ' Precipitates in Superalloy IN- 738LC During Long Term Aging", *Materials and Desing*, 24 325-330 (2003).
32. G. C. Stallybrass y G. Sauthoff, "Ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys whit coherent precipitates for high temperature application", *Materials science and engineering A*, vol. 387-389, p.p. 985-990, (2004).
33. N. Cayetano-Castro, H. J. Dorantes-Rosales, V. M. López-Hirata, J. J. Cruz-Rivera, J. Moreno-Palmerin y J. L. González-Velázquez., *revista de metalurgia*," Coarsening Kinetics of Coherent Precipitates in Fe-10%Ni-15%Al alloy", *CENIM* (2008).
34. G. K. Dey, "Physical Metallurgy of Nickel Aluminides", *Saghana*, 28, 247-262 (2003).
35. A. J. Ardell, "The Effect of Volume Fraction On Particle Coarsening: Theoretical Considerations", *Acta Metallurgica*, vol. 20 61-71 (1972).

36. H. Calderon y E. Fine, “Coarsening Kinetics of Coherent NiAl-Type Precipitates in Fe-Ni-Al and Fe-Ni-Al-Mo Alloys”, *Materials Science and Engineering*, 63 197-208 (1984).
37. C. Jian y B. Gleeson, “Effect of Cr the Elastic Properties of B2 NiAl: A First-Principles Study”, *Scripta Materialia*, 55 759-762 (2006).

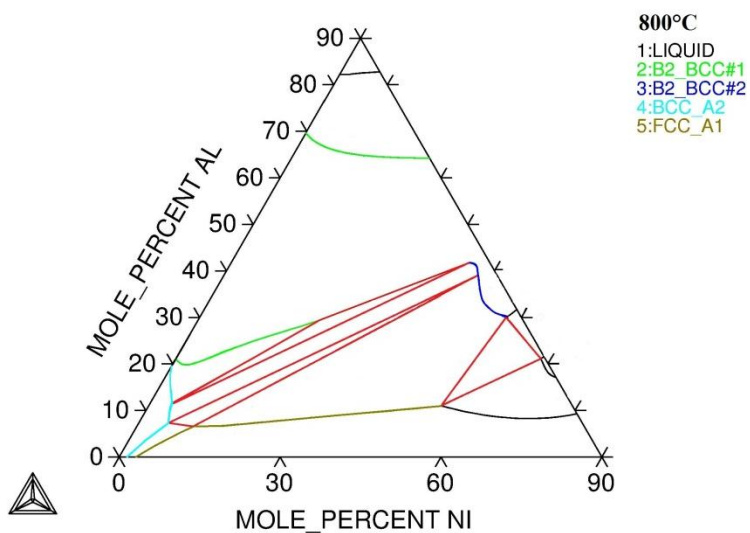
VII. Apéndice



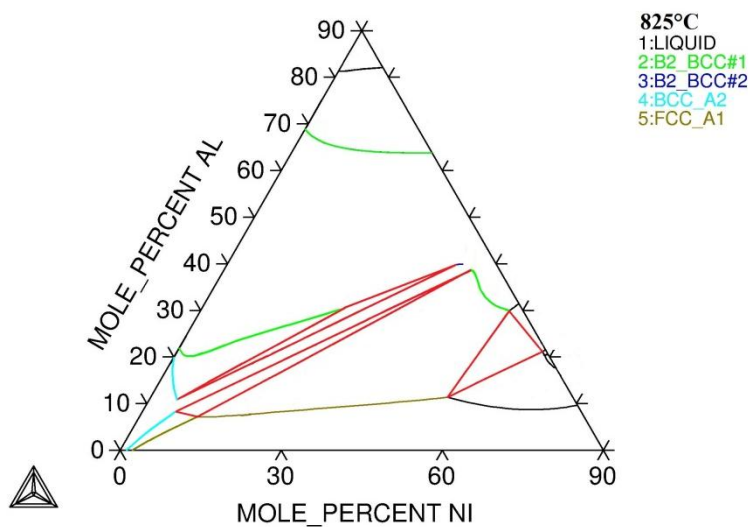
Apéndice 1. Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 750°C.



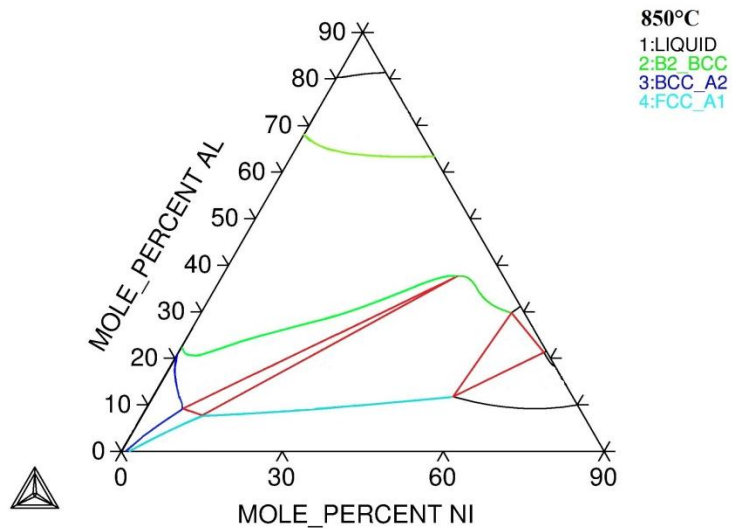
Apéndice 2. Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 775°C.



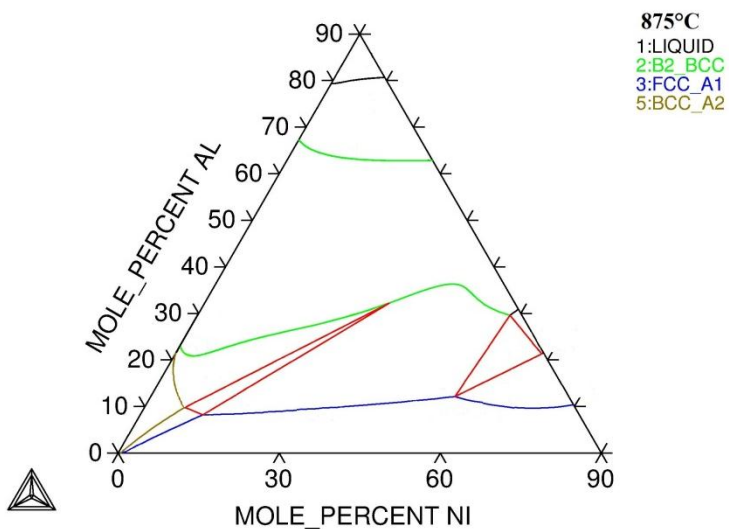
Apéndice 3. Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 800°C.



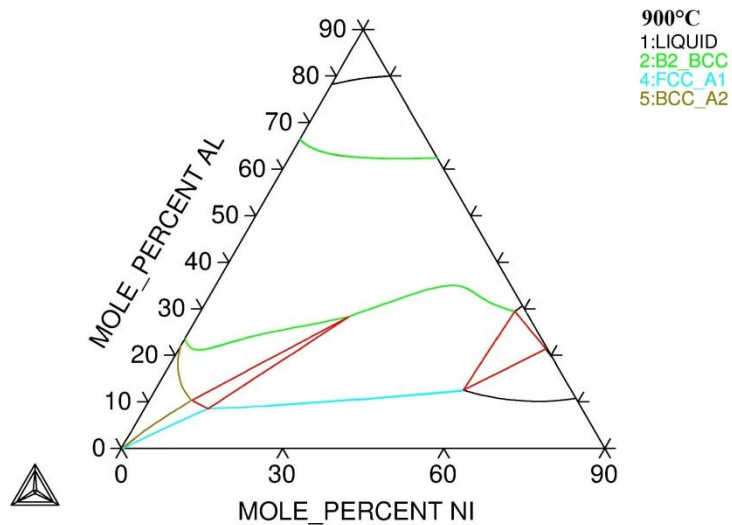
Apéndice 4. Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 825°C.



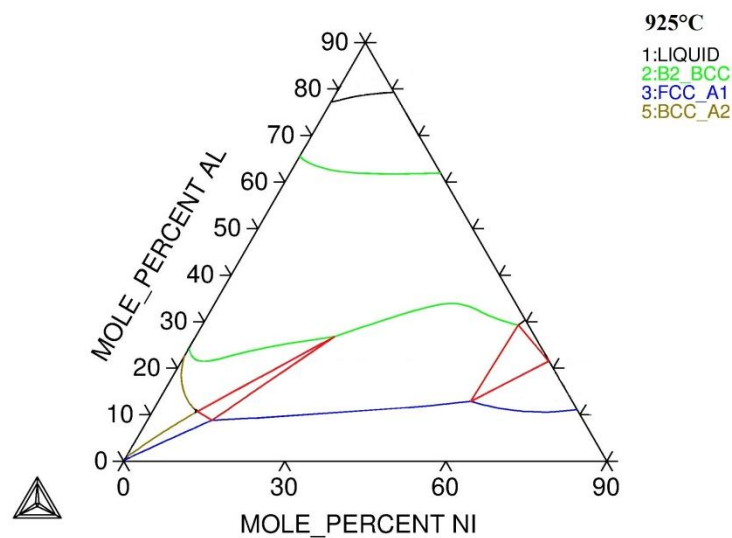
Apéndice 5. Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 850°C.



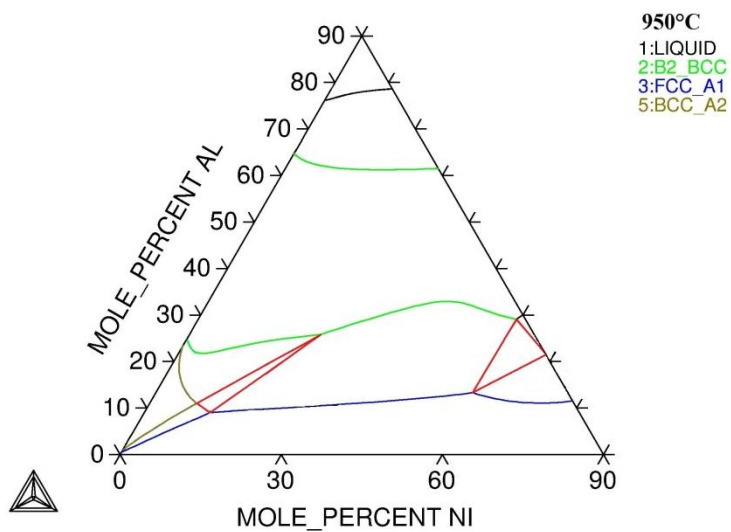
Apéndice 6. Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 875°C.



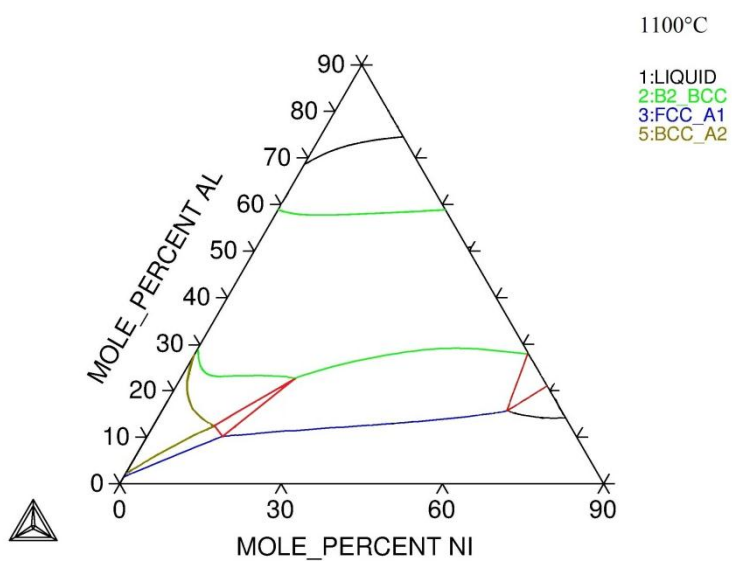
Apéndice 7. Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 900°C.



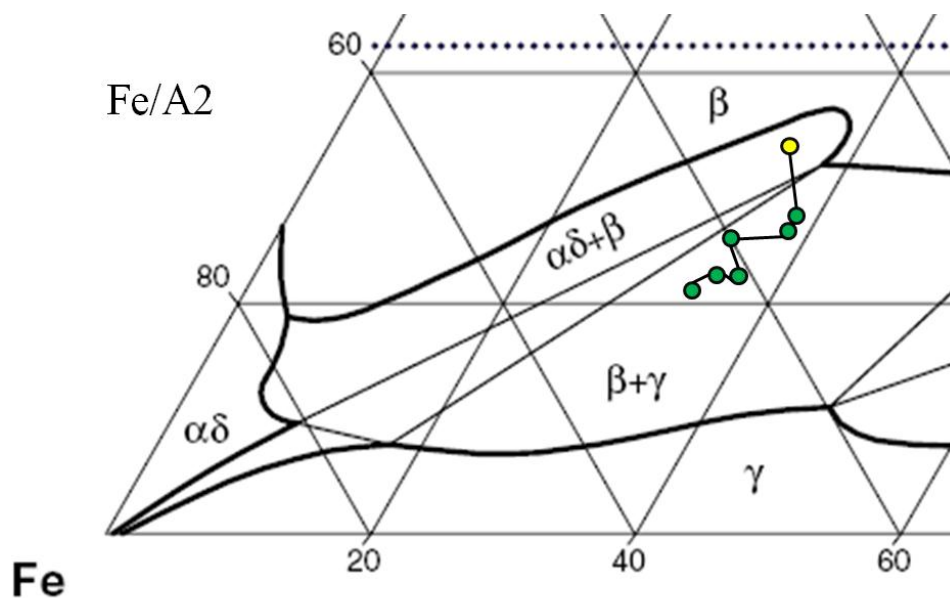
Apéndice 8. Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 925°C.



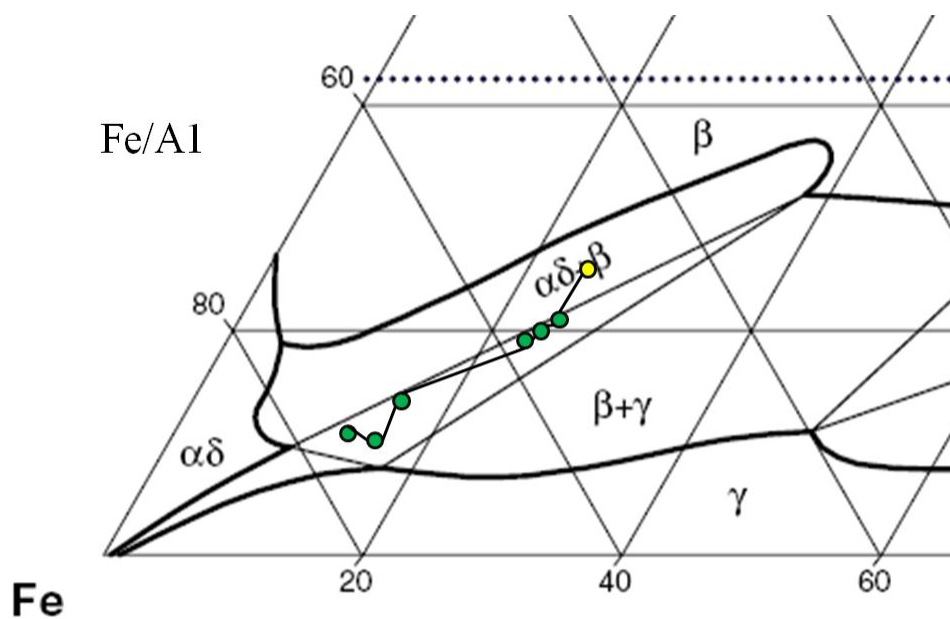
Apéndice 9. Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 950°C.



Apéndice 10. Diagrama ternario calculado con Thermo-Calc a 1100°C.



Apéndice 11. Diagrama ternario a 850°C mostrando la trayectoria difusiva de la intercara que se observa en la figura 28.



Apéndice 12. Diagrama ternario a 850°C mostrando la trayectoria difusiva de la intercara que se observa en la figura 32.