



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

---

---

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA  
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN  
METALURGIA Y MATERIALES

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

## “Modelación Numérica de la Precipitación de Hierro en Aleaciones Cu-Fe”

### TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO EN MAESTRÍA EN  
CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

PRESENTA:

**ING. MA. DEL CARMEN GUTIÉRREZ MÉNDEZ**

DIRECTOR DE TESIS:

DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA



MÉXICO, D.F, MAYO DE 2008



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL  
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO**

*ACTA DE REVISION DE TESIS*

En la Ciudad de     México     siendo las   14:00   horas del día   05   del mes de   FEBRERO   del   2008   se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de     La ESQIE     para examinar la tesis de grado titulada:

**“MODELACION NUMERICA DE LA PRECIPITACION DE HIERRO EN ALECCIONES Cu-Fe”**

Presentada por el alumno:

**GUTIERREZ**  
Apellido paterno

**MENDEZ**  
materno

**MA. DEL CARMEN**  
nombre(s)

Con registro: B 

0	5	1	7	6	0
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de: **MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA METALURGICA**

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

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis  
*Lopez Hirata Victor M.*  
**DR. VICTOR MANUEL LOPEZ HIRATA**

*[Signature]*  
**DRA. LUCIA TELLEZ JURADO**

*[Signature]*  
**DRA. ELSA MIRIAM ARCO ESTRADA**

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

*[Signature]*  
**DR. FELIPE HERNANDEZ SANTIAGO**

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



**EL PRESIDENTE DEL COLEGIO**  
*[Signature]*  
**DR. JOSE JAVIER CASTRO ARELLANO**



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

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México; D. F. el día 08 del mes Mayo del año 2008, el (la) que suscribe Ma. del Carmen Gutiérrez Méndez alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B051760, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Víctor Manuel López Hirata y cede los derechos del trabajo intitulado "Modelación Numérica de la Precipitación de Hierro en Aleaciones Cu-Fe", 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 carmengm\_ipn@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Ma. del Carmen Gutiérrez Méndez.

---

Nombre y firma

### **Agradecimientos**

Al Instituto Politécnico Nacional por brindarme una educación integral y gratuita; por la oportunidad de realizar mis estudios de maestría los cuales me enriquecerán como persona y profesionista.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por permitirme estar en ella todo este tiempo, por el uso de sus instalaciones y por el personal que la conforman.

Al programa de becas CONACYT, COFFA y PIFFI por la aportación económica otorgada, la cual fue de gran ayuda.

A mi asesor de tesis; al doctor Víctor Manuel López Hirata, por la aportación del tema e ideas llevadas a cabo; con admiración y respeto como profesionista e investigador.

A los integrantes de la comisión revisora de tesis:

**Dra. Elsa Miriam Arce Estrada.**

**Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales.**

**Dr. Felipe Hernández Santiago.**

**Dra. Lucía Tellez Jurado.**

**Dr. Jorge Luís González Velásquez.**

Los cuales han contribuido a la mejora de este trabajo, por sus aportaciones y puntos de vista para la mejora de este trabajo.

***“La técnica al servicio de la patria”***

### Dedicatorias

A quien esta por encima de todas las cosas y permite q aun después de todo le podamos seguir llamando Padre Nuestro. Por el camino recorrido. Por la magia de poder pensar, razonar y tener libre albedrío para tener libertad de mis acciones. Por otorgarme salud y por no haber tenido dificultades complejas que impidieran llegar al final.

A mis padres; por su cariño, apoyo y amor. Por sus buenas acciones llevadas a cabo para ayudarme en los momentos necesarios.

A mis hermanas; Ana e Irma por la sangre y afecto que nos une y nos unirá; gracias por estar conmigo y ayudarme siempre. A toda mi familia.

A todos mis compañeros del posgrado con los cuales tuve la oportunidad de convivir y pasar tiempo juntos, especialmente a los grandes amigos y compañeros. Por las personas que ahora están en el cielo con Dios.

A mi grupo de trabajo: Osiris, Orlando, Dulce. Por sus puntos de vista otorgados, y hacerme parte de una familia.

A mis compañeros de cubículo: Nicolás, Joel, Orlando y Felipe. Por compartir tiempo juntos, por sus consejos, por hacer alegre y divertido cada momento, indudablemente por sus aportaciones y ayuda incondicional.

A las personas que han marcado mi vida y que serán siempre especiales en mi vida.

A ti Jesús; que llegaste a mi vida de manera inesperada y sorprendente. Por iluminar cada día que estamos juntos. Por creer en mi y por ser antes que nada un gran amigo. Gracias por demostrarme con hechos el gran amor que tienes hacia mí.

A Roberto, Adriana y Yoli; por nunca dejarme sola y buscarme cuando en verdad los necesitaba, por enseñarme el verdadero valor de la amistad cuando das sin esperar nada a cambio.

**Índice**

	Páginas
Contenido	
Índice	i
Resumen	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tablas	ix
Introducción	1
I Antecedentes Teóricos	4
1.1 Fundamentos de transformaciones de fases	4
1.2 Nucleación y crecimiento vs. descomposición espinodal	5
1.3 Teoría clásica de nucleación y crecimiento	8
1.4 Teoría no clásica de nucleación y crecimiento	11
1.5 Engrosamiento de partículas	13
1.6 Modelo de campo de fases	17
1.7 Transformaciones de fase de precipitados de Fe $\alpha$ en aleaciones Cu-1.5 % at. Fe	20
1.8 Microscopio iónico	22
1.9 Método de diferencias finitas	23

II Modelación Numérica	26
2.1 Ecuación de diferencias finitas	26
2.2 Modelo hipotético A-B	26
2.3 Programa de cómputo del sistema hipotético	28
2.4 Datos termodinámicos, difusión atómica y parámetro reticular en el sistema de aleación Cu-Fe	28
2.5 Programa de cómputo para el sistema Cu-Fe	30
III Desarrollo Experimental	32
3.1 Tratamiento térmico	33
3.2 Dureza	34
3.3 Difracción de rayos X	34
3.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)	34
3.5 Microscopia iónica de campo eléctrico (MICE)	35
IV Resultados	36
4.1 Sistema hipotético	36
4.2 Sistema Cu-Fe	42
4.3 Sistema Cu-Fe combinando los programas real e hipotético	46
4.4 Experimentales	50
V Discusión de Resultados	55
5.1 Mecanismo de separación de fases	55
5.2 Morfología de precipitados	56
5.3 Cinética de engrosamiento	58
VI Conclusiones	60
Bibliografía	61

Apéndices	66
Apéndice 1	66
Apéndice 2	68
Apéndice 3	70



## Resumen

Este estudio muestra la simulación numérica de la precipitación de hierro cúbico centrado en las caras en aleaciones Cu-Fe ricas en cobre, Cu-1.5 % Fe; después de ser envejecidas a 723, 773 y 823 K por diferentes tiempos. La simulación numérica se basó en la solución de la ecuación no lineal de Cahn-Hilliard por el método de diferencias finitas con la ayuda del modelo de campo de fases. Los resultados de la simulación permitieron obtener perfiles de concentración y la evolución microestructural en diferentes condiciones de envejecimiento. La formación de los precipitados Fe  $\gamma$  ocurrió por el mecanismo de nucleación y crecimiento. La morfología de los precipitados de Fe fue esferoidal. El tamaño de los precipitados se incrementó con el tiempo y la temperatura de envejecido. La cinética de engrosamiento de los precipitados sigue la teoría Lifshintz-Slyozov-Wagner para engrosamiento controlado por difusión. La evolución de la simulación microestructural de los precipitados Fe  $\gamma$  en la matriz de cobre mostró una buena concordancia con los resultados experimentales obtenidos por el análisis del microscopio de campo iónico en una aleación de la misma composición después de envejecerla a las mismas condiciones.

**Abstract**

This study shows the numerical simulation of the fcc Fe precipitation in Cu-rich Cu-Fe alloys after aging at 723, 773 and 823 K for different times. The numerical simulation was based on the solution of the non-linear Cahn Hilliard equation by the finite difference method. The results of the microstructural simulation indicated that the formation of fcc. Fe precipitates occurred by the nucleation and growth mechanism. The morphology of Fe precipitates was spherical. The size of precipitates increased as the aging time and temperature increased. The coarsening of precipitates followed the Lifshitz-Slyozov-Wagner theory for diffusion-controlled coarsening. The simulation microstructural evolution of the fcc Fe precipitates in the Cu-rich matrix showed a good agreement with the experimental results observed by the field ion microscope analysis of the same composition alloy after aging at the same conditions.

Lista de Figuras

Figura	Descripción	Páginas
1	Diagrama esquemático de una aleación binaria que muestra una región de solubilidad limitada. <sup>[17]</sup>	4
2	a) Diagrama de fases de una aleación modelo binaria con constituyentes A y B. La región bifásica está subdividida por la curva espinodal en dos regiones: metaestable, e inestable. b) Curvas esquemáticas de energía libre vs. composición para una temperatura $T=T_1$ . <sup>[17]</sup>	6
3	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. <sup>[17]</sup>	7
4	Representación esquemática de los cambios asociados de energía libre de Helmholtz con respecto a la formación del embrión, como una función del radio coherente del embrión R o el número de átomos i en el embrión. <sup>[18]</sup>	9
5	Distribución del estado estacionario de tamaño de embrión de la teoría de Volmer-Weber y Becker-Doring. <sup>[18]</sup>	10
6	Variación de la composición, en la intercara entre el precipitado y la matriz	12
7	Gráfica de la ecuación (21). <sup>[24]</sup>	16
8	Representación esquemática de diferentes morfologías y sus correspondientes variables de campo. <sup>[7]</sup>	19
9	Diagrama de fases Cu-Fe. <sup>[11]</sup>	21
10	Representación de FTCS. El círculo abierto es el nuevo punto en el que la solución es deseada; los círculos negros son puntos donde los valores de la función son usados en el cálculo del nuevo punto. <sup>[31]</sup>	25
11	Representación esquemática de la malla para el sistema hipotético A-B.	27
12	Malla utilizada para el sistema Cu-Fe.	30
13	Diagrama de flujo esquemático del programa de cómputo.	31
14	Diagrama de flujo esquemático del desarrollo experimental.	32
15	Perfiles de concentración para una aleación hipotética A- 1.5 % at. B con valor de movilidad de $M = 1.0$ .	37
16	Perfiles de concentración para una aleación hipotética A- 1.5 % at. B con valor de movilidad de $M = 0.1$ .	37

17	Perfiles de concentración para una aleación hipotética A- 1.5 % at. B con valor de movilidad de $M = 0.01$ .	37
18	Evolución microestructural para una aleación hipotética A-1.5 % at. B para a) 2000 s b) 10000 s c) 30000 s d) 8000 s con un valor de movilidad de $M = 1$ .	38
19	Evolución microestructural para una aleación hipotética A-1.5 % at. B para a) 200 s b) 10000 s c) 30000 s d) 80000 s con un valor de movilidad de $M = 0.1$ .	39
20	Evolución microestructural para una aleación hipotética A-1.5 % at. B para a) 200 s b) 10000 s c) 30000 s d) 80000 s con un valor de movilidad de $M = 0.01$ .	40
21	Gráfica de $r^3$ contra tiempo.	41
22	Perfiles de concentración de la aleación Cu-1.5% at. Fe envejecidas a 723 K.	43
23	Perfiles de concentración de la aleación Cu-1.5% at. Fe envejecidas a 773 K.	43
24	Perfiles de concentración de la aleación Cu-1.5% at. Fe envejecidas a 823 K.	44
25	Precipitación de Fe en la aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 823 K por a) 0 s b) 30 s c) 60 s d) 90 s e) 300 s y f) 180000 s.	45
26	Perfiles de concentración de Cu-1.5 % at. Fe a 823 K por diferentes tiempos.	46
27	Evolución microestructural de la aleación Cu-1.5 % at. Fe por a) 3600 s b) 72000 s y c) 180000 s a 823 K.	47
28	Perfiles de concentración de Cu-1.5 % at. Fe a 773 K por diferentes tiempos.	48
29	Evolución microestructural de la aleación Cu-1.5 % at. Fe por a) 3600 s b) 7200 s y c) 180000 s a 773 K.	48
30	Perfiles de concentración de Cu-1.5 at. % Fe a 723 K por diferentes tiempos.	49
31	Evolución microestructural de la aleación Cu-1.5 % at. Fe por a) 3600 s b) 7200 s y c) 180000 s a 723 K.	50
32	DRX para la a aleación Cu-1.5 % at. Fe solubilizada y envejecida a 773 K.	51
33	Microdureza para la a aleación Cu-1.5 % at. Fe solubilizada y envejecida a 773 K.	51
34	Imagen de MICE de aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 723 K por 180000 s.	52
35	Evolución microestructural de la aleación Cu-Fe por a) 360000 s, b) 720000 s y c) 1440000 s a 823 K.	52
36	Micrográficas de campo claro y patrón de difracción del MET para la aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 823 K por 360000 s.	53

37	Micrográficas de campo claro y patrón de difracción del MET para la aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 823 K por 720000 s.	54
38	Gráfica de $r^3$ contra tiempo de envejecido simulados.	59
39	Gráfica de $r^3$ contra tiempo de envejecido de bibliografía. <sup>[15]</sup>	59

**Lista de Tablas**

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Páginas</b>
1	Valores de movilidad utilizados para el sistema hipotético	27
2	Parámetros de interacción para el sistema de aleación Cu-Fe	28
3	Valor de $r_0^2$ como una función del parámetro reticular para la aleación Cu-Fe	29
4	Coefficiente de difusión atómica para la aleación Cu-Fe	29

### Introducción

La utilización de modelos de programación permite realizar estudios preliminares a la ejecución de una corrida experimental para analizar un problema y conocer los parámetros que van a gobernarlo. Por ello, la modelación y simulación se ha convertido en una necesidad para la predicción física cuantitativa de la evolución microestructural y de la relación entre la microestructura y las propiedades dentro del campo de la ciencia de materiales. <sup>[1]</sup>

Un modelo es un conjunto de ecuaciones que sirve para representar un proceso físico, éste permite su comparación con resultados experimentales, verificar la adaptación de dicho modelo y proporciona valores de variables no medidas experimentalmente. Finalmente, se utiliza para la realización de estudios paramétricos derivados del análisis de los estudios experimentales, de forma que permita reproducir la experimentación de manera sistemática con una amplia variación de los parámetros más importantes. <sup>[2]</sup>

El elemento finito o el método diferencias finitas, y los programas de cálculo en los que se les aplica, son las técnicas empleadas para resolver las ecuaciones del modelo, pero ellos por sí solos no son el modelo mismo. El principal énfasis al crear un modelo está en reducir un proceso físico a un conjunto de ecuaciones, cuya solución describe la conducta del proceso. <sup>[3]</sup>

El entendimiento y la aplicación de los fundamentos de termodinámica, mecanismos y cinética de las reacciones de precipitación en las aleaciones conduce al control microestructural, así como una posible predicción de la evolución microestructural de las aleaciones sujetas a ciclos térmicos durante su procesamiento y/o vida de servicio. <sup>[4]</sup>

La ciencia de materiales computacional es una disciplina que se ha desarrollado en los últimos 20 años debido al avance revolucionario que se ha logrado en la velocidad de procesamiento de cómputo y la capacidad de memoria de las

computadoras. <sup>[5]</sup> Con el desarrollo de nuevas técnicas y métodos de análisis numérico tales como la dinámica molecular, simulación de Monte Carlo, modelos cinéticos del campo de fases, celular autómatas y elementos finitos han permitido el estudio de la evolución microestructural y/o propiedades en los niveles macro, meso, micro y nanoscópico de los materiales. <sup>[6,7]</sup>

Una de las más poderosas técnicas en ciencia de materiales es el modelo de campo de fases, también conocido como campo continuo, el cual ha sido ampliamente utilizado para la simulación de procesos de evolución microestructural a nivel mesoescala. <sup>[5, 7]</sup> Dicho modelo está basado en principios cinéticos y termodinámicos fundamentales. <sup>[8]</sup>

El estudio de los cambios de fases en aleaciones es importante para entender la variación de las propiedades físicas de un material. Se sabe que la precipitación de una segunda fase puede afectar las propiedades mecánicas (resistencia mecánica, tenacidad, termofluencia) y resistencia a la corrosión de la aleación. Este comportamiento se determina en base al diagrama de fases. <sup>[9]</sup>

La precipitación de Fe en aleaciones Cu-Fe ha sido ampliamente estudiada experimentalmente; <sup>[10-16]</sup> sin embargo, no hay ningún tipo de modelación numérica. La separación de fases en estas aleaciones ocurre por nucleación y crecimiento. Estudios de Microscopía Iónica de Campo Eléctrico (MICE) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) demuestran que la morfología de los precipitados es de forma esférica, las cuales son coherentes con la matriz rica en Cu y a su vez se tienen precipitados casi puros de Fe  $\gamma$  con una estructura fcc metaestable, además que los precipitados se engrosan siguiendo la teoría Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) para engrosamiento controlado por difusión. <sup>[39-42]</sup>

Por tal motivo, el objetivo de este trabajo es elaborar un modelo numérico que permita analizar la precipitación de Fe en aleaciones Cu-Fe a diferentes temperaturas, composiciones y tiempos; resolviendo la ecuación no lineal de Cahn



y Hilliard por el método de diferencias finitas con la ayuda del modelo de campo de fases. El modelo permitirá llevar a cabo experimentación virtual, la cual proporcionará información de la cinética de precipitación. Los resultados de la simulación se confirmarán con resultados experimentales llevados a cabo bajo condiciones similares.

I. Antecedentes Teóricos

1.1 Fundamentos de transformaciones de fase

Como se muestra en el diagrama de la figura 1, la fase  $\alpha$  de una solución sólida con composición  $c_0$  es termodinámicamente estable solo a temperaturas mayores que las de la línea de solubilidad. La energía libre del sistema disminuye mediante la separación de la fase  $\alpha$  en dos fases:  $\alpha + \beta$ , a temperaturas por debajo de la línea de solvus. [17]

Para iniciar la separación de fases, la aleación se solubiliza primeramente en la región monofásica  $\alpha$  a una temperatura  $T_H$  para después:

- a) Enfriar lentamente dentro de la región bifásica  $\alpha + \beta$ , o
- b) Templar en algún medio (agua, aceite o salmuera) y envejecer isotérmicamente a una temperatura  $T_A$  dentro de la región bifásica para producir la precipitación de la fase  $\beta$  en la matriz  $\alpha$ .

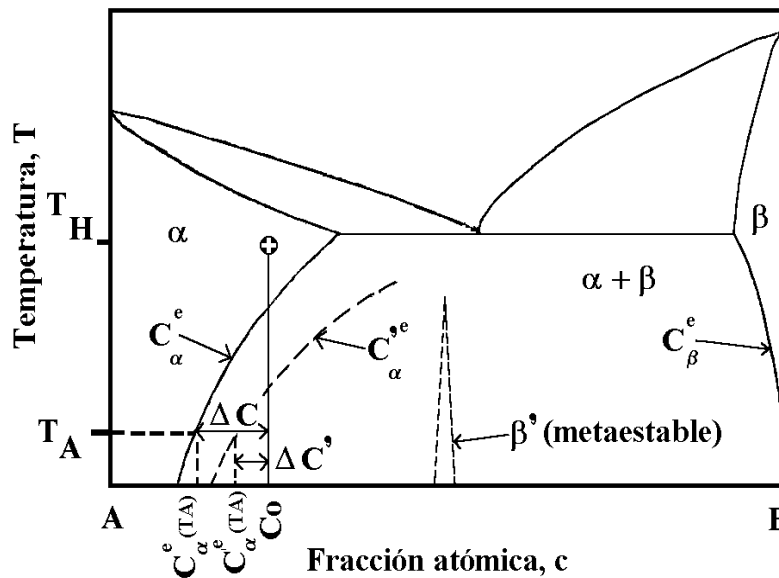


Figura 1. Diagrama esquemático de una aleación binaria que muestra una región de solubilidad limitada. [17]

En ambos casos, el equilibrio termodinámico se alcanza si la sobresaturación  $\Delta c$ , definida como  $\Delta c = \bar{c} - c_{\alpha}^e$  tiende a cero. [Aquí  $\bar{c}(t)$  es la composición promedio de la matriz a un tiempo  $t$  con  $\bar{c}(t=0) \equiv c_0$ ].<sup>[17]</sup>

Para el caso a), el cual prevalece frecuentemente durante el procesamiento industrial, la temperatura de envejecido y la solubilidad límite  $c_{\alpha}^e(T)$  disminuyen continuamente. El equilibrio puede alcanzarse si el enfriamiento es suficientemente lento en un intervalo de temperaturas para el cual la difusión de los átomos de soluto es adecuadamente alta. La fracción en volumen del precipitado ( $f_p$ ) y la dispersión de las partículas de segunda fase pueden así ser controladas mediante la velocidad de enfriamiento.<sup>[17]</sup>

El procedimiento b) se utiliza para estudios de cinética de separación de fases bajo condiciones más fáciles de controlar y es descrito teóricamente ( $T=T_A=const.$ ;  $D=const.$ ) que para el caso a). Esto lleva a una microestructura de precipitado cuya fracción de volumen y dispersión de partículas dependen de  $\Delta c(T)$  y del tiempo de envejecido.<sup>[17]</sup>

### 1.2 Nucleación y crecimiento vs. descomposición espinodal

Tradicionalmente en el estudio de las transformaciones de fase se acostumbra distinguir entre dos clases diferentes de reacciones de separación, dependiendo de si: i) la solución sólida experimenta un temple poco profundo (del punto 0 a 1, en la figura 2a) dentro de la región metaestable o si, ii) el temple es muy profundo dentro de la región de inestabilidad de la laguna de miscibilidad (del punto 0 al 2, en la figura 2.a).

Para el caso i) la descomposición se inicia mediante la formación de "clusters" (racimos o agrupaciones) ricos en soluto. Como puede inferirse de la figura 2(b), sólo fluctuaciones de composición térmica con amplitudes de composición  $\langle c - c_0 \rangle$

suficientemente grandes, favorecen la disminución de la energía libre del sistema ( $F < 0$ ) y permiten la formación de núcleos estables. [17]

De acuerdo con la construcción de las tangentes para la composición dada  $c_0$  de la solución sólida inicial, la mayor reducción en  $F$  se obtiene para un núcleo con composición  $c_p^{nuc}$ , la cual depende de  $c_0$  en vez de  $c_p = c_\beta^e$ . El último término es la composición terminal de la segunda fase  $\beta$  que existe en equilibrio con la fase  $\alpha$  de composición  $c_\alpha^e$ . La formación de núcleos estables mediante la formación de fluctuaciones de composición de heterofase localizada (ver figura 3.a), requiere que una barrera para la nucleación ( $>5kT$ ) sea superada y es característico de un periodo de incubación. Esto define a la solución sólida homogénea en el punto 1 (figura 3.a) como metaestable y a la transformación como *nucleación y crecimiento*. [17]

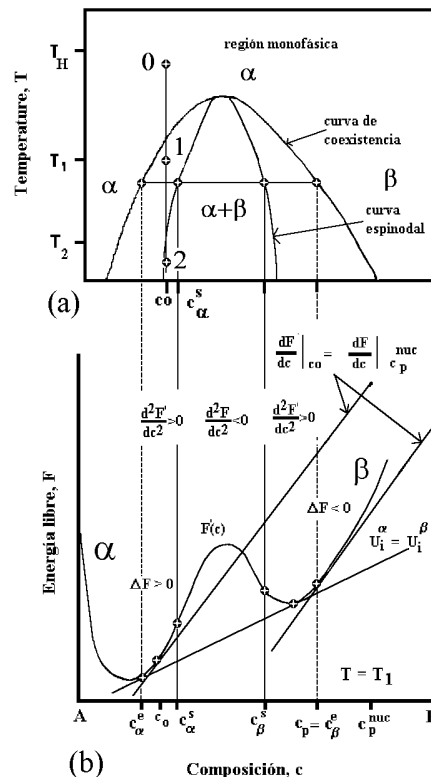


Figura 2. a) Diagrama de fases de una aleación modelo binaria con constituyentes A y B. La región bifásica está subdividida por la curva espinodal en dos regiones: metaestable, e inestable. b) Curvas esquemáticas de energía libre vs. composición para una temperatura  $T=T_1$ . [17]

En el caso ii) la solución sólida de no equilibrio con una composición inicial  $c_o > c_\alpha^s$  (figura 3.b) es inestable con respecto a la formación de fluctuaciones de composición distribuidas espacialmente con pequeñas amplitudes. Por esto, la reacción de descomposición de una solución inestable, llamada *descomposición espinodal*, se inicia mediante la formación espontánea de fluctuaciones de composición y el subsiguiente crecimiento de las mismas en forma coherente (Ver figura 3.b).

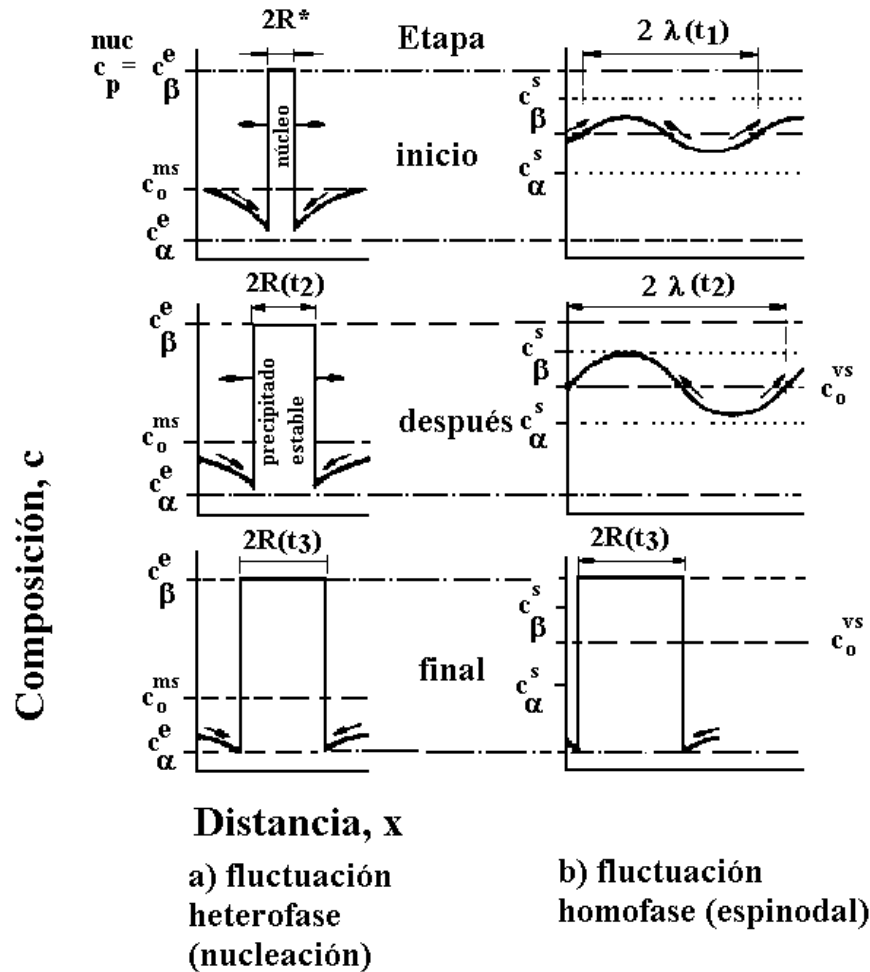


Figura 3. Variación de la distribución de soluto durante a) una reacción de nucleación y crecimiento y b) una reacción continua de descomposición espinodal, ambas al inicio ( $t_1$ ) y al final ( $t_3$ ) de la reacción de descomposición. [17]

### 1.3 Teoría clásica de nucleación y crecimiento

En la actualidad, la teoría clásica de nucleación y crecimiento se basa en una parte estática y otra dinámica. En la primera, los cambios de energía libre se asocian con la formación de un cluster, Teoría de Gibbs.<sup>[18]</sup> En la parte dinámica, se analiza la cinética de la decadencia de la solución sólida, la cual se describe por una distribución dada de microclusters sin interacción mutua en términos del tiempo de evolución, Teoría de Volmer y Weber.<sup>[18]</sup>

Para la Teoría de Gibbs<sup>[18]</sup> se considera que la nueva fase formada tiene una composición fija y una intercara bien definida entre matriz y la nueva fase. El cambio de energía libre de Helmholtz para la formación de un embrión coherente de radio R, dando origen a la deformación elástica coherente, está dada por la ecuación (1) y representado en la figura 4.

$$\Delta F(R) = (\Delta f_{ch} + \Delta f_{el}) \frac{4}{3}\pi R^3 + 4\pi R^2 \sigma_{\alpha\beta} \quad (1)$$

donde el término  $\Delta f_{ch} + \Delta f_{el}$  representa la fuerza motriz por unidad de volumen y  $\sigma_{\alpha\beta}$  la energía interfacial específica. El primer término de la ecuación (1) toma en cuenta la energía para la formación del núcleo y es negativo y proporcional a  $R^3$ . El segundo término es la energía para formar la intercara y es proporcional a  $R^2$  con una contribución positiva a  $\Delta F(R)$ .

Para que un cluster o embrión pase a ser un núcleo estable se requiere que la energía de formación del embrión  $\Delta F(R)$  sobrepase el valor máximo en  $R \equiv R^*$  con

$$R^* = -2\sigma_{\alpha\beta} / (\Delta f_{ch} + \Delta f_{el}) \quad (2)$$

y

$$\Delta F(R^*) = \frac{16\pi\sigma_{\alpha\beta}^3}{3(\Delta f_{ch} + \Delta f_{el})} \quad (3)$$

es decir, el embrión debe de vencer la barrera energética  $\Delta F(R^*)$  para convertirse en núcleo. Las limitaciones de esta teoría son el considerar la forma y composición química del núcleo, así como la energía interfacial de la intercara matriz-nueva fase son fijas.

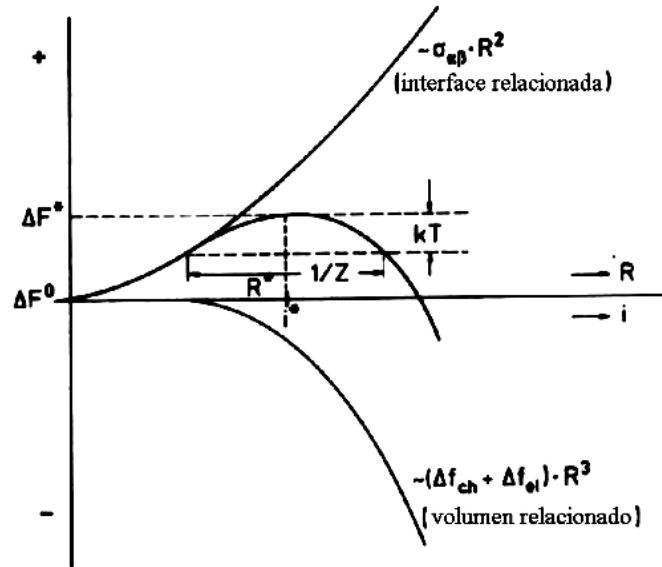


Figura 4. Representación esquemática de los cambios asociados de energía libre de Helmholtz con respecto a la formación del embrión, como una función del radio coherente del embrión  $R$  o el número de átomos  $i$  en el embrión. <sup>[18]</sup>

Por otro lado, la teoría de nucleación en su parte dinámica fue propuesta por Volmer y Weber. <sup>[18]</sup> Ellos consideraron que existe una distribución de tamaños de partículas de cero para clusters de un tamaño  $R > R^*$  y que los cluster con un tamaño  $R > R^*$  decaen artificialmente para mantener la sobresaturación de la matriz aproximadamente constante.

La distribución en estado estacionario de tamaños de clusters  $C(i)$  está dada por la ecuación (4) y se muestra en la figura 5.

$$C(i) = N_0 \exp[-\Delta F(i)/kT] \quad (4)$$

donde  $N_0$  es el número de átomos por unidad de volumen,  $k$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura. En esta teoría la velocidad de nucleación en estado

estacionario  $J_{VW}^s$  se obtiene por el producto de  $C^*$  y la velocidad  $\beta$  en la cual un átomo soluto se incorpora a un núcleo de tamaño crítico:

$$J_{VW}^s = \beta N_0 \exp[-\Delta F(i)/kT] \quad (5)$$

Uno de los principales problemas de la Teoría Cinética de Volmer-Weber es que los núcleos de un tamaño mayor al crítico no se consideran en la distribución de tamaños de los clusters o embriones. Esto fue tomado en cuenta en la teoría de Becker-Döring a través del factor de Zeldovich,  $Z$  y la ecuación (5) se transformó a

$$J_{VW}^s = Z\beta N_0 \exp[-\Delta F(i)/kT] \quad (6)$$

A pesar de las limitaciones de la Teoría Clásica de Nucleación y Crecimiento, existen diferentes trabajos que han intentado corroborar experimentalmente la Teoría Clásica de Nucleación y Crecimiento. [18] Por ejemplo, Servi and Turnbull [18] estudiaron la nucleación homogénea de precipitados ricos en cobalto en aleaciones Cu-1 a 2.7 % Co. Ellos encontraron una densidad de partículas precipitadas, que concuerda en orden de magnitud con las predichas por la teoría clásica. Sin embargo, otros trabajos discreparon con esta comprobación. Por ejemplo, fue cuestionado si la nucleación era realmente homogénea o si había ocurrido sobre vacancias. Asimismo, se sugirió la presencia de engrosamiento de los precipitados en forma concomitante con la nucleación.

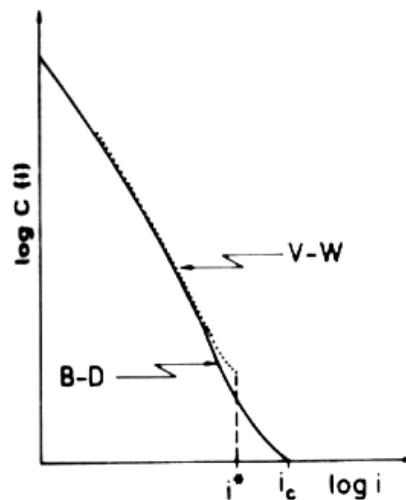


Figura 5. Distribución del estado estacionario de tamaño de embrión de la teoría de Volmer-Weber y Becker-Döring. [18]



### 1.4 Teoría no clásica de nucleación y crecimiento

La Teoría No Clásica de Nucleación y Crecimiento fue propuesta por Cahn y Hilliard <sup>[4]</sup>, tratando de subsanar las suposiciones realizadas en la Teoría Clásica. Esto es, la teoría no clásica considera un modelo de intercara difuso que elimina las suposiciones de forma, composición química y energía superficial fijas. En esta teoría se considera una solución sólida no homogénea en condición metaestable que contiene fluctuaciones de composición dentro de la misma fase con una intercara difusa y una composición, la cual varía de acuerdo a su posición dentro del cluster. Por lo tanto, la fluctuación crítica se caracteriza por su amplitud y longitud de onda. El cambio de energía libre para cualquier fluctuación está dado por

$$\Delta F = \int_V [f(c)-f(c_0) + K^* (\nabla c)^2 + \eta^2 Y(c-c_0)^2] dV \quad (7)$$

Esta ecuación se interpreta de manera similar a la de la teoría clásica. Es decir, el término  $f(c)-f(c_0)$  es la fuerza motriz con una contribución neta negativa,  $K^* (\nabla c)^2$  representa la energía del gradiente en composición y se opone a la anterior.  $\eta^2 Y(c-c_0)^2$  corresponde a la energía de deformación elástica también con una contribución positiva.

La demostración experimental de la teoría no clásica no es fácil ya que  $f(c)$  y  $K^*$  deben de ser conocidas y éstas no son fáciles de evaluar para aleaciones de interés comercial con más de dos componentes. <sup>[17]</sup> Esto hace más fácil utilizar la teoría clásica. Cahn y Hilliard sugieren que la teoría clásica se puede aplicar si la intercara difusa es más pequeña que el corazón del núcleo, donde se espera una composición constante.

Una vez que se tiene un núcleo estable embebido en una matriz sobresaturada, éste tenderá a crecer. Tal como se ilustra en la figura 6, el crecimiento de una nueva fase se puede llevar a cabo controlado por la velocidad a la cual los átomos llegan a la intercara matriz/nueva fase, controlado por difusión o bien por la velocidad con la cual cruzan la intercara, controlado por la intercara.

En el caso de que el crecimiento de un núcleo estable esté controlado por difusión, la solución de la segunda ley de Fick:

$$D\nabla^2 c(r,t) = \partial c(r,t)/\partial t \quad (8)$$

donde D es el coeficiente de difusión, requiere de ciertas consideraciones. Para pequeñas sobresaturaciones,  $c(r,t)$  en la ecuación (8) se puede considerar independiente del tiempo y una partícula esférica aislada rodeada por un gradiente de concentración crecería a una velocidad  $v$

$$v = dR/dt = (c(t)-c_R)D/(c_p-c_R)R \quad (9)$$

donde  $c_R$  es la composición de equilibrio en la intercara partícula/matriz,  $c_p$  la composición de la fase precipitada o partícula y  $c(t)$  la composición de la matriz que cambia con el tiempo conforme la sobresaturación de la matriz decrece. En este caso se consideró que D es independiente de la composición, aproximación de Zener.

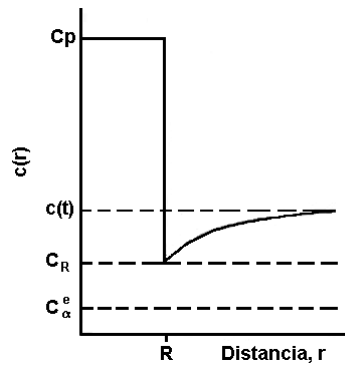


Figura 6. Variación de la composición, en la intercara entre el precipitado y la matriz.

De acuerdo a la ecuación de Gibbs-Thomson, la composición  $c_R$  de la fase matriz en una intercara curvada es diferente de aquella en una intercara plana. Para este último caso es igual al equilibrio  $c_\alpha^e$  de la fase matriz. Esto se puede expresar con la versión linealizada de la ecuación de Gibbs-Thomson:

$$c_R(R) = c_\alpha^e (1 + 2\sigma_{\alpha\beta}V_\beta/R_gT) (1/R) \quad (10)$$

siendo  $R_g$  la constante de los gases.

La ecuación (9) puede resolverse considerando una distribución de partículas monodispersa y  $c_R = c(t \rightarrow \infty) = c_\alpha^e$ , obteniéndose que

$$R(t) = \lambda_i (Dt)^{1/2} \quad (11)$$

Donde  $\lambda_i = (2(c_0 - c_\alpha^e) / (c_p - c_\alpha^e))^{1/2}$ . Para el caso del crecimiento en el espesor medio T de placas se ha encontrado un comportamiento similar

$$T(t) = \lambda_j (Dt)^{1/2} \quad (12)$$

Esto es, la constante de crecimiento aumenta con el incremento en la sobresaturación.

Sin embargo, existe poca evidencia experimental <sup>[4]</sup> para establecer que el régimen de crecimiento controlado por difusión de un precipitado, sigue la ecuación (11). La mayor parte de los resultados experimentales que concordaron con el modelo de crecimiento controlado por difusión estuvo enfocada a partículas grandes.

### 1.5 Engrosamiento de partículas

El problema del engrosamiento de partículas lo trató por primera vez Ostwald en 1900 y a menudo se le conoce como maduración de Ostwald (Ostwald ripening). La teoría moderna del engrosamiento de partículas fue desarrollada por Lifshitz, Slyozov y Wagner, <sup>[19]</sup> y es llamada comúnmente teoría LSW.

Después del periodo inicial de crecimiento, la fase precipitada se aproxima bastante a la fracción volumétrica que se predeciría a partir del diagrama de fases utilizando la regla de la palanca. Después de este tiempo, el crecimiento no se detiene, sino que prosigue por un proceso en el cual las partículas grandes crecen a expensas de las más pequeñas en un esfuerzo del sistema por reducir el potencial superficial  $\gamma A$ . En consecuencia, la fracción volumétrica del precipitado permanece esencialmente constante, de modo que se puede escribir <sup>[20]</sup>:

$$\sum \left( \frac{\text{velocidad de pérdida de átomos}}{\text{partícula}} \right) = 0 \quad (13)$$

Si se toma  $V$  como el volumen de una partícula y  $\bar{V}$  como el volumen por átomo en la partícula, entonces la velocidad de pérdida de átomos a partir de una partícula es  $(dV/dt)(1/V)$ . Para una esfera  $dV/dR=4\pi R^2$ , de modo que la ecuación 13 viene a ser:

$$\sum_i \frac{4\pi R_i^2}{\bar{V}} \frac{dR_i}{dt} = 0 \quad (14)$$

La velocidad de pérdida de átomos de una partícula está controlada por la velocidad de transferencia de la intercara partícula-matriz o por la difusión desde la partícula hacia la matriz. En la teoría LSW se han tratado ambos casos y los resultados experimentales indican que el crecimiento de precipitados coherentes está controlado por difusión. Se supone que la partícula es un componente simple (o sea, un elemento puro). La velocidad de pérdida de átomos por difusión a partir de una partícula de radio  $R$  puede escribirse como:

$$velocidad = 4\pi R^2 (-D) \left( \frac{dc}{dr} \right) \quad (15)$$

en donde  $D$  es el coeficiente de difusión en la matriz y  $(dc/dr)_S$  es el gradiente de concentración radial de los átomos de precipitado en la matriz en la superficie partícula-matriz. La concentración en esta superficie se incrementa por encima del valor de equilibrio debido a la curvatura de superficie.<sup>[21]</sup> Como se supone que la partícula es un componente puro la concentración superficial  $c_S$ , puede tomarse como:

$$c_S = c \left[ 1 + \frac{2v\gamma}{kTR} \right] \quad (16)$$

En donde  $c$  es la concentración de equilibrio si la intercara fuese plana. De la ecuación 16 resulta evidente que la concentración en la superficie de una partícula pequeña se incrementará más que en la superficie de una partícula grande, de modo que la difusión se efectuará de las partículas pequeñas a las partículas grandes. La elevación de concentración en la superficie es bastante pequeña, de modo que se puede suponer que las partículas avanzan en condiciones casi de estado estacionario. En condiciones de estado estacionario el gradiente de concentración radial en la superficie de una esfera de radio  $R$  es:

$$\left(\frac{dc}{dr}\right)_s = \frac{c_s - c_0}{R} \quad (17)$$

en donde  $c_0$  es la concentración lejos de la superficie. Combinando la ecuación (17) con la ecuación (15) e igualando con la velocidad de pérdida de átomos de una partícula individual (o sea, un término de la ecuación (14), se obtiene:

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{-\bar{V}D(c_s - c_0)}{R_i} \quad (18)$$

Si la ecuación (18) se sustituye en la ecuación (14) se puede obtener:

$$(c_0 - c)\Sigma R_i = nc \frac{2\bar{V}\gamma}{kT} \quad (19)$$

en donde  $n$  es el número de partículas que se suman. El tamaño promedio de partícula  $\bar{R}$  es  $\Sigma R_i / n$ . de modo que con un poco de álgebra se obtiene:

$$(c_0 - c_s) = \frac{2\bar{V}\gamma}{kT} c \left[ \frac{1}{\bar{R}} - \frac{1}{R} \right] \quad (20)$$

Sustituyendo en la ecuación (18) resulta la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2\bar{V}^2 \gamma D c}{kT} \frac{1}{R^2} \left[ \frac{R}{\bar{R}} - 1 \right] \quad (21)$$

Cuando se gráfica esta ecuación se obtiene la figura 7. La gráfica muestra que las partículas de radio  $R < \bar{R}$  se disuelven a una velocidad que se incrementa rápidamente. También, una vez que las partículas tienen radio  $R > 2\bar{R}$  su crecimiento se hace más lento con relación a algunas partículas más pequeñas. Por consiguiente, a partir de esto, no se esperaría que las partículas con  $R > 2\bar{R}$  persistan en el sistema. Nótese también que si todas las partículas tuviesen el mismo tamaño (nominalmente,  $\bar{R}$ ) no habría crecimiento neto.

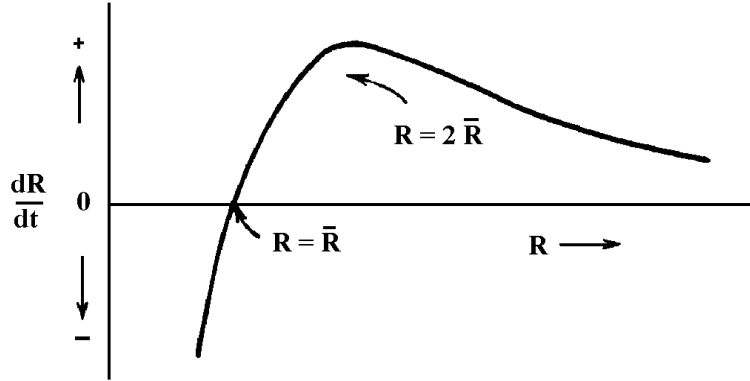


Figura 7. Gráfica de la ecuación (21). [24]

Si se resuelve la ecuación (21) para partículas de tamaño máximo,  $R = R_{m\acute{a}x} = 2\bar{R}$ ,

$$R_{max}^3 = (R_{max})_0^3 + 6 \left[ \frac{\bar{V}^2 \gamma c D}{kT} \right] t \quad (22)$$

Esta ecuación requeriría que las partículas de tamaño  $2\bar{R}$  estuvieran presentes en la distribución inicial. El tamaño medio de partícula crecerá a una velocidad menor que la predicha por la ecuación (22). Sin embargo, esta teoría simple no puede determinar la velocidad de crecimiento del tamaño medio.

En la teoría LSW se hace un análisis estadístico que considera el hecho de que existe una distribución de tamaños de partículas en el sistema. La teoría predice que hay una aproximación de “estado cuasiestacionario” de la distribución del tamaño de partícula que es independiente de la distribución de tamaños original. La distribución predicha tiene un intervalo muy limitado e indica que no deberían existir partículas mayores de  $1.5\bar{R}$ , lo cual es menor en relación a la predicción hecha por la teoría simple. Se encuentra que la dependencia del radio medio en función del tiempo es:

$$\bar{R}^3 = \bar{R}_0^3 + \left[ \frac{8 \bar{V}^2 \gamma c D}{9 kT} \right] t \quad (23)$$

en donde  $\bar{R}_0$  es el tamaño medio de partícula al principio del engrosamiento y  $\gamma$  es la energía superficial.

En conclusión, puede verse que, como  $\bar{R}_0$  es bastante pequeño para precipitados coherentes, estos engrosarán sus radios según el tiempo elevado a un tercio. El radio promedio de la partícula también se incrementará según la tensión superficial partícula-matriz,  $\gamma$ , elevada a un tercio y según la concentración de equilibrio de los átomos de precipitado en la fase matriz,  $c$ , elevada a un tercio. Por lo tanto, la teoría predice que los precipitados coherentes se engrosarán más lentamente que los precipitados incoherentes, y este engrosamiento puede reducirse reduciendo la solubilidad de los átomos de partícula en la matriz. [20]

### 1.6 Modelo de campo de fases

Una de las más poderosas técnicas en ciencia de materiales es el modelo de campo de fases el cual ha sido ampliamente empleada para la simulación de procesos de evolución microestructural mesoescala. [6] Está basado en principios cinéticos y termodinámicos fundamentales. En un modelo de campo de fases, la naturaleza de la transformación de una fase así como la microestructura que son producidas es descrita por un conjunto de campos continuos. Este método permite modelar la evolución microestructural para una muy amplia variedad de transformaciones de fase difusionales y no tan difusionales semejantes como reacciones de precipitación, transformaciones ferroeléctricas, transformaciones martensíticas, transformaciones bajo esfuerzos aplicados y transformaciones de fase en la presencia de defectos estructurales (por ejemplo dislocaciones) El método es capaz de predecir evolución microestructural muy compleja durante la transformación de fase; pero requiere la entrada de parámetros cinéticos y termodinámicos. [22]

Los modelos del campo de fases fueron originalmente desarrollados para estudiar el fenómeno de solidificación y otros procesos de crecimiento. [8] A diferencia de la

otras aproximaciones, el modelo de campo de fases describe una microestructura mediante un grupo de variables dependientes de campo a partir de las cuales la distribución espacial de los granos o dominios de las diferentes fases y límite entre ellos puede ser analizado. Un ejemplo típico de las variables de campo son la concentración y el parámetro de orden de largo alcance, los cuales caracterizan las heterogeneidades composicional y estructural, respectivamente. Para lograr vencer los problemas inherentes a un límite móvil, el modelo de campo de fases utiliza la aproximación de una interfase difusa para la evolución microestructural.

Tres ejemplos sencillos se presentan en la figura 8 para ilustrar el uso de las variables de campo que describen diferentes morfologías. En la parte superior e inferior de la figura, se presentan las diferentes morfologías y su correspondiente variable de campo. Por ejemplo, la figura 8 (a) a una fase desordenada homogénea con variable de campo  $c_0$ . La figura 8 (b) muestra una mezcla de dos fases isoestructural descrita por un campo de composición no homogéneo  $c$ . Por último, se tiene una monofase con límites de dominio antifase caracterizado por el parámetro de orden de largo alcance  $\eta(r)$ . Las variables  $c$  y  $h$  son continuas a través de la intercara entre las fases o dominios.

En el modelo cinético de campo de fases con interfase difusa, la evolución microestructural se describe mediante la evolución espacial y temporal de las variables de campo desplazándose hacia el equilibrio termodinámico, gobernado por la ecuación de difusión no lineal de Cahn-Hilliard y la ecuación de Allen-Cahn [7].

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = -M\nabla^2 \frac{\partial F}{\partial c(r,t)} \quad (24)$$

$$\frac{\partial \eta_p(r,t)}{\partial t} = -L_{pq} \nabla^2 \frac{\partial F}{\partial \eta_q(r,t)} \quad (25)$$



La ecuación (25) se utiliza, por ejemplo, para indicar la formación de fases ordenadas. Donde  $L_{pq}$  y  $M$  son coeficientes cinéticos.  $F$  es la función de energía libre en términos de las variables de campo. Las soluciones de estas ecuaciones proveen la morfología así como también las características cinéticas de la evolución microestructural para un sistema de aleación dado. Los límites interfaciales no necesitan ser especificados previamente, sino que emergen como una parte de la solución numérica. Por lo tanto, el modelo de interfase difusa ofrece la flexibilidad y generalidad de resolver favorablemente las dificultades enfrentadas por la aproximación de la interfase definida.

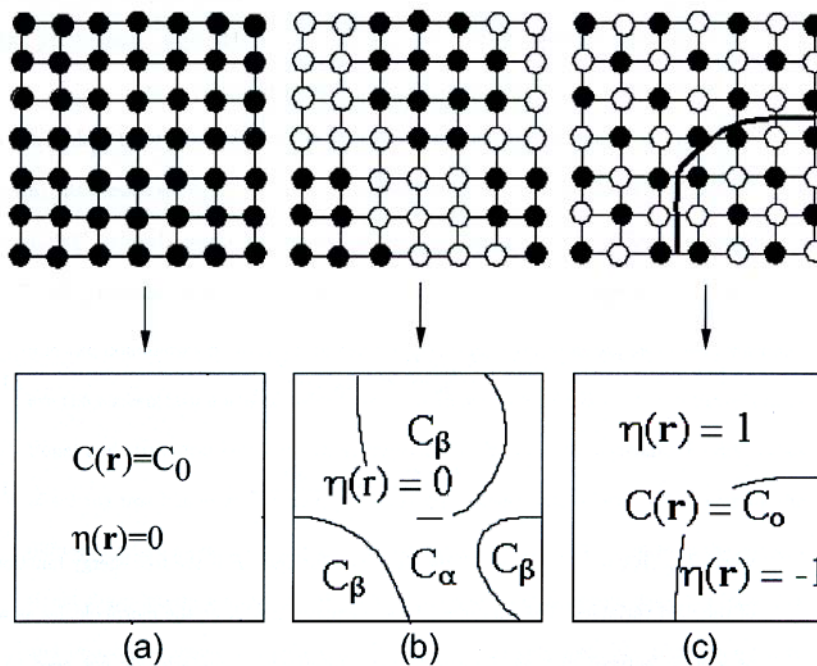


Figura 8. Representación esquemática de diferentes morfologías y sus correspondientes variables de campo. [7]

En la teoría de Cahn-Hilliard, la energía interfacial se introduce a través de términos de energía debida al gradiente composicional. La energía libre total  $F$  del sistema inhomogéneo está dada como:

$$F = \int_V \left[ f(c) + \frac{1}{2} k(\nabla c^2) \right] dV \quad (26)$$

donde  $f(c)$  es la densidad de energía libre local y  $k$  es el coeficiente de la energía del gradiente, el cual puede ser relacionado a los parámetros de interacción atómica. La derivada de  $F$  con respecto a  $c$  es la siguiente:

$$\frac{\partial F}{\partial c} = \frac{\partial f}{\partial c} - k\nabla^2 c \quad (27)$$

Substituyendo la ecuación (24) en la ecuación (27), se obtiene la ecuación no lineal de Cahn-Hilliard:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = \nabla \cdot M \nabla \left[ \frac{\partial f}{\partial c} - k\nabla^2 c \right] \quad (28)$$

Esta ecuación puede ser resuelta mediante el método de diferencias finitas.

La ecuación de Cahn-Hilliard es usada para modelación en fenómenos de solidificación, crecimiento de granos, precipitación de segundas fases, engrosamiento de partículas, descomposición de fases, etc. [22-24]

### 1. 7 Transformaciones de fase de precipitados de Fe $\alpha$ en aleaciones Cu-1.5 % at Fe

La influencia de la adición de un elemento en la cinética de engrosamiento de precipitados en una matriz ha sido estudiada por varios investigadores [10], en este estudio interesa la precipitación de Fe en aleaciones Cu-Fe. El diagrama de fases de la aleación Cu-Fe [11] (figura 9) muestra que los límites de solubilidad en ambos lados decrecen con la temperatura. No hay fases intermetálicas en el sistema. El Fe tiene una solubilidad limitada en Cu. Una máxima solubilidad de alrededor de 4 % peso es alcanzada a 1096 °C, mientras que a temperatura ambiente la solubilidad es cercana a cero. [11] Como un resultado, de esta baja solubilidad, el Fe precipitará fuera de la solución sólida sobresaturada si una aleación Cu-Fe solubilizada es envejecida. Debido a la gran diferencia en las constantes de la red entre el Fe  $\alpha$  y el Cu y en sus propiedades elásticas de transformación, la precipitación de Fe  $\alpha$  es retardada. [12] Y entonces la precipitación de Fe  $\gamma$  ccc casi puro es esperada que ocurra a partir de la solución sólida sobresaturada de la fase

$\epsilon$  en el lado rico en Cu del diagrama de fases de la aleación Cu-Fe. Esto es, debido a la excelente coherencia entre los precipitados del Fe  $\gamma$  con la matriz de  $\epsilon$  ccc. Esto es, la precipitación de Fe  $\alpha$  es precedida por la del Fe  $\gamma$  en las aleaciones de Cu-Fe. En el caso de las aleaciones Fe-Cu las partículas de Cu cc han sido observadas que precipitan en la matriz de Fe  $\alpha$  cc y entonces estas partículas se transforman a la estructura de equilibrio ccc durante el engrosamiento. [13] Por otro lado, la transformación de la fase Fe  $\gamma$  a la fase Fe  $\alpha$  es también esperada que ocurra durante el engrosamiento de las aleaciones Cu-Fe. Easterling y Miekko-Oja [14] señalaron que la pérdida de la coherencia de los precipitados de Fe  $\gamma$  ocurre por envejecimiento y entonces causa su transformación a Fe  $\alpha$ .

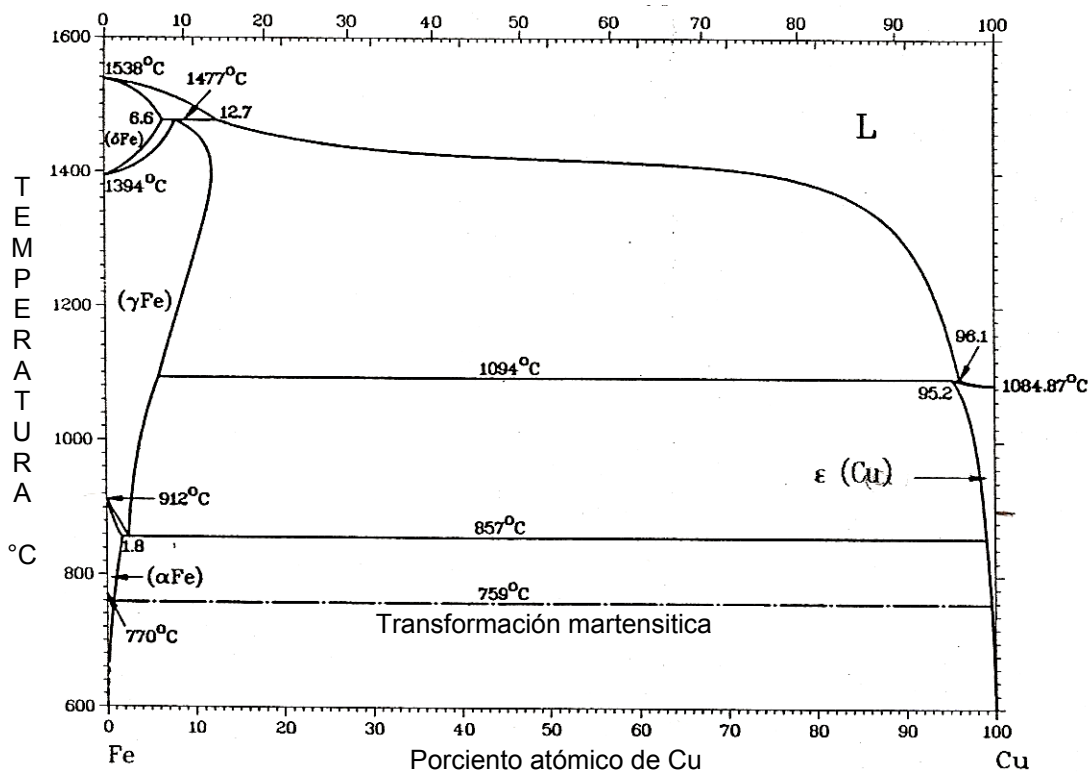


Figura 9. Diagrama de fases de Cu-Fe. [11]

Los precipitados de Fe  $\gamma$  en las aleaciones Cu-Fe han sido [14] observados que transforman martensiticamente a Fe  $\alpha$  por acción de cualquiera de los siguientes factores:

- a) Deformación plástica
- b) Extracción de precipitados
- c) Bombardeo iónico

Esta transformación ha sido clasificada <sup>[14]</sup> como de tipo martensítica por su débil naturaleza de difusión.

López e Hirano <sup>[15]</sup> estudiaron el mecanismo de la transformación y la influencia del tamaño de precipitado de Fe  $\gamma$  en la transformación martensítica inducida por el trabajo en frío, la transformación de Fe  $\gamma$  en Fe  $\alpha$  por tratamiento térmico. Ellos encontraron que los precipitados de Fe  $\gamma$  más pequeños de alrededor de 10 nm no se transforman martensíticamente a Fe  $\alpha$  por deformación plástica. La transformación en los precipitados más grandes de 10 nm sigue la relación de Kurdjumov-Sach con la matriz, y son transformadas martensíticamente. Las partículas de Fe  $\alpha$  tiene una forma elipsoidal con el principal eje orientado paralelo a la dirección [110] de la matriz. <sup>[15]</sup>

El tamaño promedio de partículas Fe  $\gamma$  y Fe  $\alpha$  se incrementa con el tiempo de envejecido  $t$  como  $t^{1/3}$ , como es descrito por la teoría de engrosamiento LSW. <sup>[16]</sup>

### 1. 8 Microscopio iónico

El microscopio de iones de campo eléctrico, conocido en inglés como Field Ion Microscope (FIM), fue inventado por Muller en 1951. Este tipo de microscopio se basa en el principio de un microscopio de proyección y permite obtener una magnificación mayor de un millón de aumentos. Con este tipo de microscopio se pudo observar por primera vez que los átomos individuales están arreglados en bloques de capas atómicas. Desde entonces la microscopía de iones de campo eléctrico se aplica principalmente para observar defectos cristalinos y difusión atómica superficial; su uso se ha extendido a aplicaciones metalúrgicas debido a

su gran resolución, por ejemplo: caracterización de precipitados, transformaciones orden-desorden, etc. <sup>[25]</sup> Sin embargo, se hizo evidente que la simple observación de la superficie de los átomos como sitios luminosos no era suficiente. Fue una necesidad para identificar la superficie de los átomos individuales permitiendo llevar a cabo estudios mas interesantes.

La investigación atómica por FIM ha sido usada ampliamente en física de semiconductores y en metalurgia donde este se ha vuelto una poderosa herramienta para analizar la separación de fases en aleaciones, contribuyendo a un mejor entendimiento de las transformaciones de fases en aleaciones <sup>[26]</sup>

Por otra parte, el AP-FIM (Atomic Probe Field Ion Microscope) ha permitido verificar si una aleación se descompone espinodalmente o por nucleación o crecimiento durante un envejecido isotérmico al determinar perfiles de concentración al nivel de capas atómicas. Adicionalmente, permite la observación de la segunda fase a gran amplificación. Los inconvenientes de este método son la dificultad de preparar una muestra especial. <sup>[27-29]</sup>

### 1.9 Método de diferencias finitas

El método de diferencias finitas es uno de los métodos numéricos más comúnmente usados debido a su simplicidad. <sup>[6]</sup> Por ejemplo, una ecuación diferencial parcial no lineal involucra una función  $u(x)$  definida para todas las  $x$  en un dominio con respecto a alguna condición frontera dada. En cada punto de la malla, cada término de la ecuación diferencial es reemplazado por una fórmula de diferencias que puede incluir los valores de  $u$ . Substituyendo la fórmula de diferencias en la ecuación diferencial, se obtiene una ecuación de diferencias. <sup>[30]</sup>

Para un problema unidimensional, la expansión de series de Taylor para  $u(x+h)$ , siendo  $h$  el tamaño de la malla, está dado por:

$$u(x+h) = u(x) + h u'(x) + \frac{h^2}{2!} u''(x) + \dots \quad (29)$$

Evaluado la ecuación (29) en  $x = x_i$  se obtiene que

$$u_{i+1} = u_i + h u_i' + \frac{h^2}{2!} u_i'' + \dots \quad (30)$$

Donde  $u_i$  y  $u_{i+1}$  son los valores de la función para  $x_i$  y  $x_{i+1}$ , respectivamente. De la misma forma se obtiene que

$$u_{i-1} = u_i - h u_i' + \frac{h^2}{2!} u_i'' + \dots \quad (31)$$

Sumando las ecuaciones (30) y (31), y reorganizando se tiene que

$$u'' = \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{h^2} + O(h^2) \quad (32)$$

Restando la ecuación (32) de la ecuación (31) y reorganizando se obtiene que

$$u' = \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2h} + O(h^2) \quad (33)$$

Donde  $O(h^2)$  es el error que se introduce al truncar las series. Las ecuaciones (32) y (33) son conocidas como las fórmulas de diferencias centrales para  $u''(x_i)$  y  $u'(x_i)$ , respectivamente.

Para el caso general de la siguiente ecuación diferencial parcial:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \quad (34)$$

Al aplicar el método de diferencias finitas se obtiene que:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{\Delta t} [u(t_i, x_j) - u(t_{i+1}, x_j)] \quad (35)$$

El método empleado fue el FTCS (Forward Time Centered Space), el cual representa un esquema explícito. Esto significa que  $u_j^{n+1}$  para cada  $j$  puede ser calculado explícitamente para las cantidades que son realmente conocidas. <sup>[31]</sup>

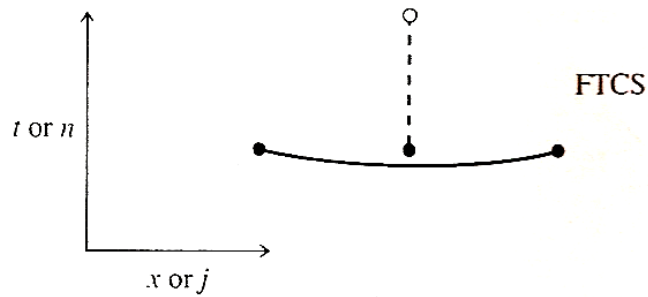


Figura 10. Representación de FTCS. El círculo abierto es el nuevo punto en el que la solución es deseada; los círculos negros son puntos donde los valores de la función son usados en el cálculo del nuevo punto. <sup>[31]</sup>

## II. Modelación Numérica

### 2.1 Ecuación de diferencias finitas

Si la movilidad atómica no es una función de la posición, la ecuación no lineal de Cahn-Hilliard se convierte a:

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = M_i \nabla^2 \left[ \frac{\partial f_i(c)}{\partial c_i} - k_i \nabla^2 c_i \right] \quad (36)$$

Ésta se puede reducir a la siguiente ecuación de diferencias finitas:

$$\frac{c_i(x,t + \Delta t) - c_i(x,t)}{\Delta t} = \frac{M_i}{(\Delta x)^2} \sum_{NN} \left[ \frac{\partial f_i}{\partial c_i} - \frac{k_i}{(\Delta x)^2} \sum_{NN} c_i(x,t) \right] \quad (37)$$

Donde  $\sum_{NN}$  denota las interacciones con los vecinos más cercanos y es equivalente al operador de la segunda derivada y se define como: <sup>[32]</sup>

$$\sum_{NN} F(x, y, t) = F(x + \Delta x, y, t) + F(x - \Delta x, y, t) + F(x, y + \Delta y, t) - F(x, y - \Delta y, t) - 4F(x, y, t) \quad (38)$$

La ecuación (38) representa la solución de la ecuación no lineal de Cahn-Hilliard en forma de diferencias finitas y es la utilizada en la resolución.

### 2. 2 Modelo hipotético A-B

La ecuación de Cahn-Hilliard con una movilidad constante puede representarse con la ecuación (39), la cual usa la constante  $k=1$  y varía la movilidad M, con valores que se encuentran en la tabla 1. La ecuación utilizada se presenta a continuación:

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = M \nabla^2 [-C + C^3 - k \nabla^2 C] \quad (39)$$

Donde  $\frac{\partial C(r,t)}{\partial t}$  es usado para representar el campo de concentración, en función del tiempo.



$k$  = coeficiente de gradiente de energía

$C$  = composición local

$M$  = Movilidad atómica

Tabla 1. Valores de movilidad utilizados para el sistema hipotético.

Caso	$K$	$M$
I	1.0	1.0
II	1.0	0.1
II	1.0	0.01

Para resolver las ecuaciones de diferencias finitas se utilizó una malla de 101 nodos x 101 nodos, como se muestra en la figura 11, con un espaciamiento  $\Delta x$  de 1 nm e intervalos de tiempo  $\Delta t$  de 10 s. En el cual se grafican la concentración en fracción atómica contra la distancia en nanómetros, en este caso se utilizó una distancia de 100 nm.

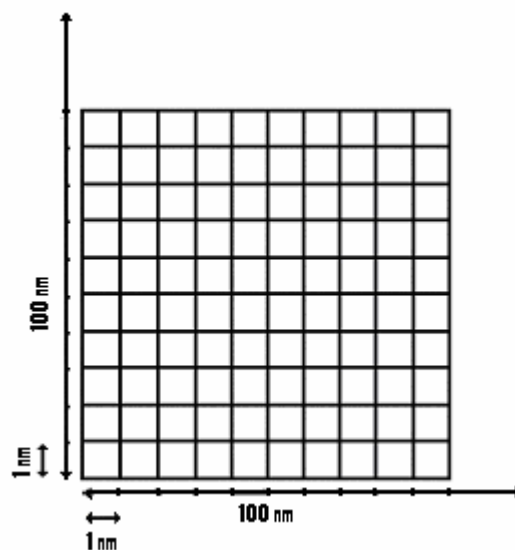


Figura 11. Representación esquemática de la malla utilizada para el sistema hipotético A-B.

### 2.3 Programa de cómputo del sistema hipotético

El programa de cómputo fue codificado en Fortran 90 y un ejemplo del listado de instrucciones del programa se presenta en el apéndice 1. La entrada de datos es la composición de la aleación, valor de M y tiempo en s.

La salida de datos es la distribución de soluto en forma espacial y temporal, lo que permite obtener gráficas unidimensionales de perfiles de concentración y precipitación después de realizar gráficas bidimensionales de los perfiles de concentración.

### 2. 4 Datos termodinámicos, difusión atómica y parámetro reticular en el sistema de aleación Cu-Fe

La energía libre  $f$  de la aleación Cu-Fe se determinó utilizando el modelo para una solución regular <sup>[33]</sup>, de la siguiente ecuación:

$$f = f_{Cu} c_{Cu} + f_{Fe} c_{Fe} + \Omega_{Cu-Fe} c_{Cu} c_{Fe} + RT [c_{Cu} \ln(c_{Cu}) + c_{Fe} \ln(c_{Fe})] \quad (40)$$

Donde  $f_{Cu}$  y  $f_{Fe}$ , y  $c_{Cu}$  y  $c_{Fe}$  son las energías libres en estado puro y la fracción mol del cobre y hierro, respectivamente. T es la temperatura y R la constante de los gases.  $\Omega_{Cu-Fe}$  es el parámetro de interacción.

La tabla 2 presenta los valores del parámetro de interacción  $\Omega$  para la aleación Cu-Fe.

Tabla 2. Parámetros de interacción para el sistema de aleación Cu-Fe.

Parámetro de interacción	Valor
$\Omega_{Cu-Fe}$	$48206.0 - 8.45 T$ <sup>[34]</sup> (J mol <sup>-1</sup> )
$f_{Cu}$	-9.054 kJ / gmol <sup>[35]</sup>
$f_{Fe}$	-4.022 kJ / gmol <sup>[35]</sup>

Por otra parte, el coeficiente  $k_i$  de la energía debida al gradiente composicional está definido en la teoría de descomposición espinodal de Cahn- Hilliard <sup>[36]</sup> como:

$$k_i = \frac{1}{12} h_{0.5}^M r_0^2 \quad (41)$$

Donde  $h_{0.5}^M$  es la entalpía de mezclado en  $c = 0.5$  y  $r_0$  es la distancia de los vecinos más cercanos y se define como una función del parámetro reticular  $a$  en la tabla 3.

Tabla 3. Valor de  $r_0^2$  como una función del parámetro reticular para la aleación Cu-Fe.

Sistema	$r_0^2$	$a$ (nm)
Cu-Fe	$\frac{1}{12} a^2$	0.357 <sup>[37]</sup>

La movilidad  $M_i$  de acuerdo con la teoría de Cahn- Hilliard <sup>[21]</sup> se define por ejemplo, en el sistema Cu-Fe como:

$$M_i = \frac{D_i}{2\Omega_{Cu-Fe} - 4RT} \quad (42)$$

Siendo  $D_i$  el coeficiente de difusión, el cual se presenta en la tabla 4 para los sistemas estudiados.

Tabla 4. Coeficiente de difusión atómica para la aleación Cu-Fe.

Sistema	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
Cu-Fe (cc)	$1.4 e^{-216876.2\text{J/mol}/RT}$ <sup>[38]</sup>

El efecto de energía de esfuerzo fue ignorado en las aleaciones Cu-Fe debido a que el parámetro del cobre y la del Fe  $\gamma$  es muy similar. <sup>[37]</sup>

Para plantear las ecuaciones de diferencias finitas se utilizó una malla de 101 nodos x 101 nodos, como se muestra en la figura 12, con un espaciamiento  $\Delta x$  de

0.25 nm e intervalos de tiempo  $\Delta t$  de 10 s. La composición a estudiar de acuerdo al diagrama de fases Cu-Fe corresponde a la zona donde se forma la aleación rica en Cu; en este caso Cu-1.5 % at. Fe y las temperaturas también fueron definidas de acuerdo al diagrama de fases Cu-Fe, en este caso 823, 773 y 723 K.

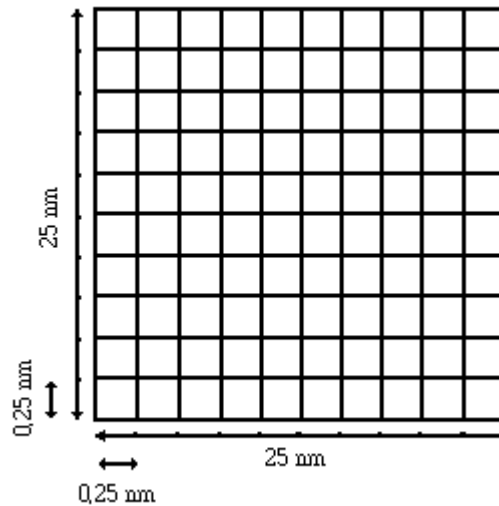


Figura 12. Malla utilizada para el sistema Cu-Fe.

### 2.5 Programa de cómputo para el sistema Cu-Fe

El programa de cómputo fue codificado en Fortran 90 y un ejemplo del listado de instrucciones del programa se presenta en el apéndice 2. La figura 13 ilustra el diagrama de flujo en forma esquemática del programa utilizado para la simulación numérica de la descomposición de fases en la aleación Cu-Fe.

La entrada de datos es la composición de la aleación, temperatura en K y tiempo en s del tratamiento de envejecido. A continuación el programa calcula la distribución inicial de soluto auxiliándose de un generador de números aleatorios que permite obtener una distribución de soluto más cercana a la que realmente se presenta en una aleación en estado de solubilizado y templado.

Posteriormente, se calcula la energía libre basada en un modelo de solución regular y con los datos termodinámicos suministrados. Incluyendo los datos de

difusión que resuelve la ecuación no lineal de Cahn-Hilliard mediante el método de diferencias finitas.

La salida de datos es similar que en el sistema hipotético.

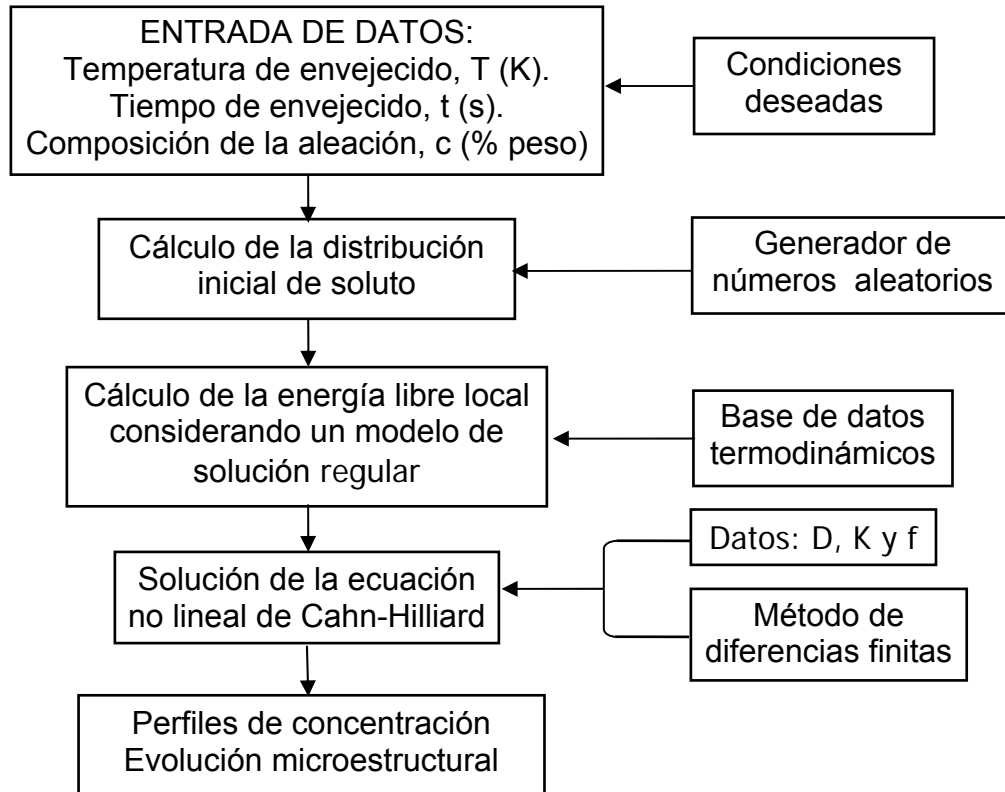


Figura 13. Diagrama de flujo esquemático del programa de cómputo.

III. Desarrollo Experimental

La figura 14 muestra el diagrama de flujo del desarrollo experimental que se llevó a cabo.

La aleación Cu-1.5 % at. Fe se fabricó en un horno de inducción al vacío, para obtener lingotes de 20 mm de diámetro. Una parte del lingote se trefilo para obtener alambres de 0.3 mm de diámetro. Ambos, lingote y alambre fueron solubilizados a 1323 K por una hora y templados en agua. A continuación se llevarón a cabo los tratamientos de envejecido a diferentes temperaturas (723, 773 y 823 K) por distintos tiempos (0-720000 s) y se caracterizaron morfológicamente la microestructura por MICE y TEM.

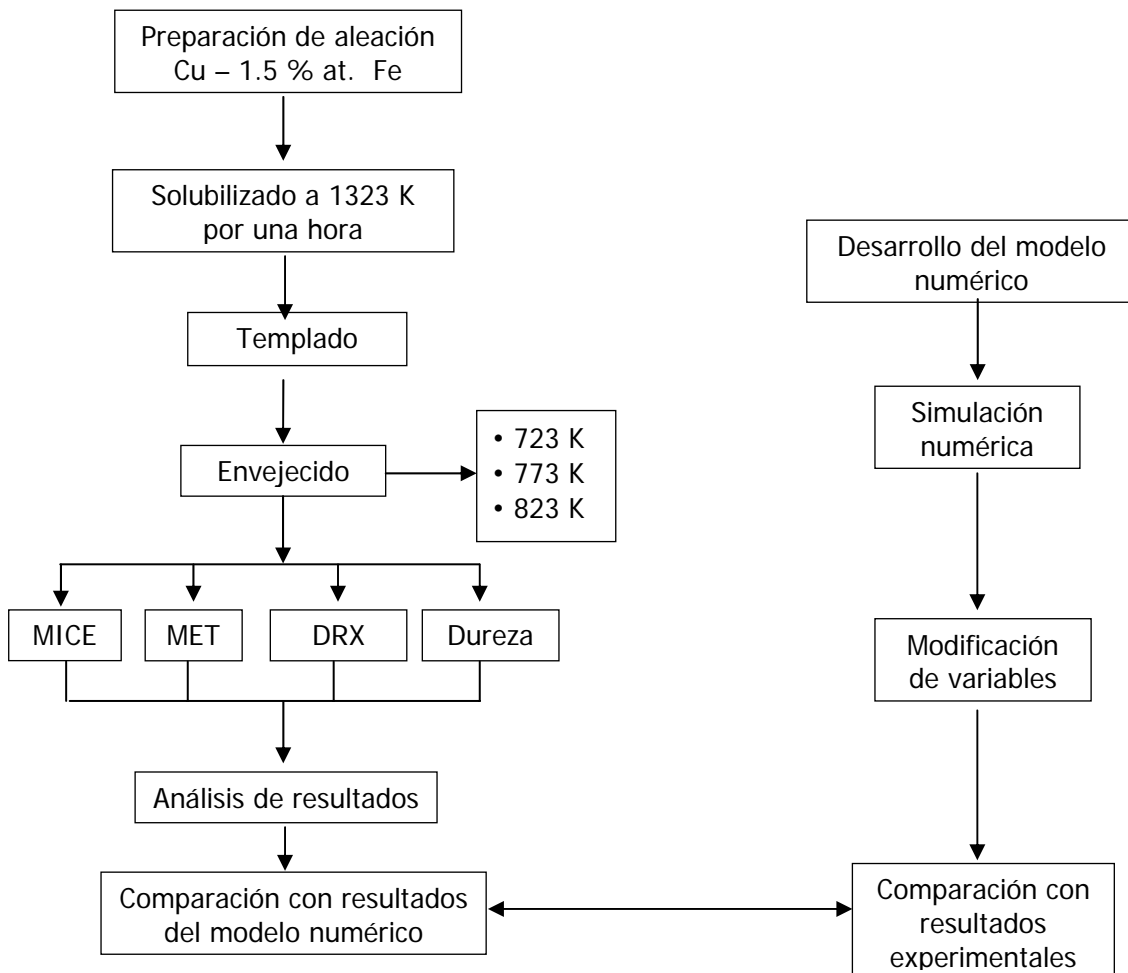


Figura 14. Diagrama de flujo esquemático del desarrollo experimental.

La aleación Cu-1.5 % at. Fe se fabricó en un horno de inducción al vacío, para obtener lingotes de 20 mm de diámetro. Una parte del lingote se trefilo para obtener alambres de 0.3 mm de diámetro. Ambos, lingote y alambre fueron solubilizados a 1323 K por una hora y templados en agua. A continuación se llevaron a cabo los tratamientos de envejecido a diferentes temperaturas (723, 773 y 823 K) por distintos tiempos (0-720000 s) y se caracterizaron morfológicamente la microestructura por MICE y TEM.

Se desarrolló un modelo numérico el cual nos permitió simular bajo condiciones similares a las realizadas experimentalmente y a su vez se modificaron variables.

Finalmente, se compararon resultados experimentales con resultados del modelo numérico.

#### **3.1 Tratamiento térmico**

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un horno de resistencias marca SEDIL. Las muestras tratadas se analizaron por Difracción de Rayos X y se hicieron mediciones de dureza. Las muestras solubilizadas, se cortaron en rebanadas de 1 cm de espesor para posteriormente ser envejecidas a 823 K por diferentes tiempos.

A su vez se utilizó un horno de tubo marca CARBOLINE, en el que se trataron muestras tanto para MET como para MICE. Ambas se encapsularon en tubo ya sea pyrex o cuarzo. En el encapsulado, las muestras se introducen dentro del tubo, el cual fue sellado haciendo vacío con la ayuda de una bomba de vacío y purgando con argón en repetidas ocasiones.

Se obtuvieron muestras delgadas de aproximadamente 1 mm de espesor en estado de solubilizado para posteriormente ser envejecidas a 823 K por diferentes tiempos. Estas muestras se analizaron por MET.

Se cortaron secciones de alambre de aproximadamente 15 cm de largo y 0.3 mm de diámetro, las cuales fueron igualmente envejecidas a 823 K por diferentes tiempos para ser analizadas por MICE (Microscopia de Iones de Campo Eléctrico) (ver sección 3.4).

#### **3.2 Dureza**

Las muestras envejecidas por diferentes temperaturas y tiempos, se desbastaron con papel abrasivo de carburo de silicio hasta el número 1000 y se llevó a cabo la medición de dureza con un microdurometro FUTURE TECH con una carga de 500 g.

#### **3.3 Difracción de rayos X**

Las muestras tratadas se desbastarán hasta lija 1000 después de se analizaron con difractor D8 FOCUS con radiación  $K\alpha$  de Cu monocromada a 35 KV y 25 mA. Las condiciones de análisis fueron en intervalos de ángulos de 20 a 120 grados a una velocidad de barrido de 2 grados/min.

#### **3.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)**

Las muestras tratadas térmicamente de 1 mm de espesor fueron primeramente desbastadas con papel abrasivo de carburo de silicio del número 600, 1000, 1200, 1500, 2000, 4000 hasta obtener un espesor de 150-200 micras. En seguida se utilizó una perforadora mecánica para estampar discos de hojas delgadas obteniendo muestras de 3 mm de diámetro. Posteriormente, las muestras se prepararon usando la técnica de electropulido de doble chorro en una solución de 33 % vol. de  $HNO_3$  en metanol a 233 K con 25 volts. Finalmente, las muestras se analizaron en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL-2000FXII con un voltaje de aceleración de 200 kV, las técnicas utilizadas fueron campo claro, campo oscuro y difracción de área selecta.



#### **3.5 Microscopia iónica de campo eléctrico (MICE)**

Las muestras utilizadas parten de alambre previamente tratado de un diámetro de 3 mm. Se cortaron secciones de alambres de aproximadamente 2 cm de largo y se soldaron a alambres del mismo material en forma de U. Esto se llevó a cabo con una maquina soldadora TECNO IMAGE DENTAL para formar la muestra final, la cual tiene una forma puntiaguda. Las muestras fueron electropulidas en una solución de 30% vol. de  $\text{HNO}_3$  en agua con un voltaje de 10 a 15 volts con corriente directa en una electropulidora marca EAF. La punta se observó en un microscopio óptico durante su preparación. La observación de las muestras fue usando una mezcla de Ne y  $\text{H}_2$  a 20 K y 10 kV.

## **IV. Resultados**

### **4.1. Sistema Hipotético.**

A continuación se presentan los resultados de la simulación numérica de la descomposición de fases en los sistemas hipotéticos A-B después de someterse a un tratamiento térmico de envejecido por diferentes tiempos. El propósito de este estudio es estudiar la factibilidad del utilizar la ecuación de Cahn-Hilliard para sistemas diluidos. Además, este estudio indicará si la ecuación no lineal de Cahn-Hilliard es útil para obtener precipitados ricos en soluto y analizar la etapa de engrosamiento de los mismos.

La figura 15 muestra el perfil de concentración de una aleación hipotética A – 1.5 % at. B con un valor de movilidad de  $M=1$  y constante  $k=1$ , observándose la variación de la concentración del elemento B con respecto a la distancia y el tiempo. Se observa una pequeña fluctuación de la modulación en la muestra solubilizada y conforme pasa el tiempo el tamaño de los precipitados crece; es decir, estos se engrosan. Esto se observa en el incremento de la fluctuación en composición. También se observa que conforme se incrementa el valor de movilidad, la cinética de precipitación se acelera. Por ejemplo, la figura 16 representa 10 veces menos el valor de movilidad que el de la figura 15 y la figura 17 representa una movilidad 100 veces menor. Es evidente también que el mecanismo de separación de fases es por descomposición espinodal, ya que la amplitud de las fluctuaciones aumenta con el tiempo de envejecido. Asimismo, se observa que para valores de movilidad altos la composición del precipitado es casi puro soluto B, como se espera en la precipitación de Fe en las aleaciones Cu-Fe.

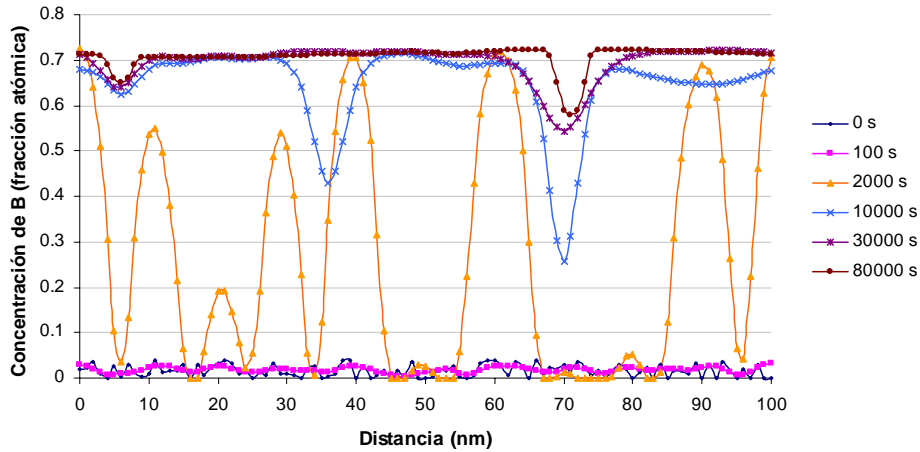


Figura 15. Perfiles de concentración para una aleación hipotética A- 1.5 % at. B con valor de movilidad de  $M = 1$ .

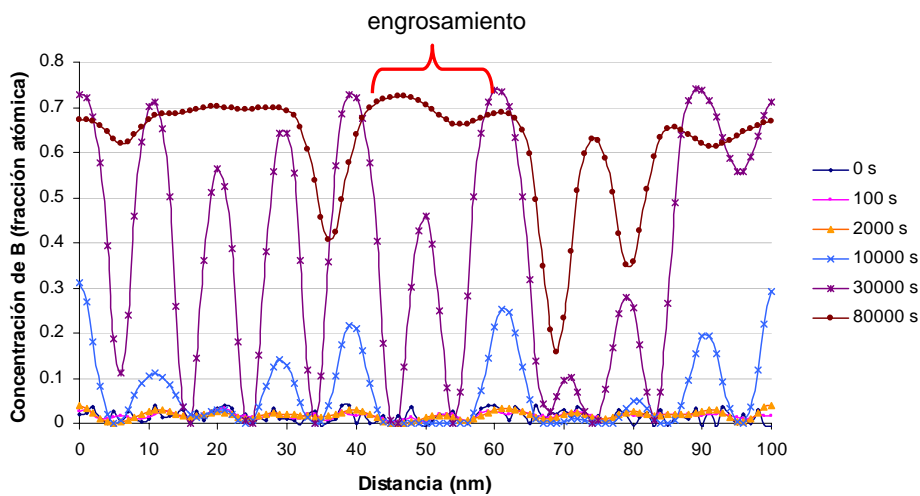


Figura 16. Perfiles de concentración para una aleación hipotética A- 1.5 % at. B con valor de movilidad de  $M = 0.1$ .

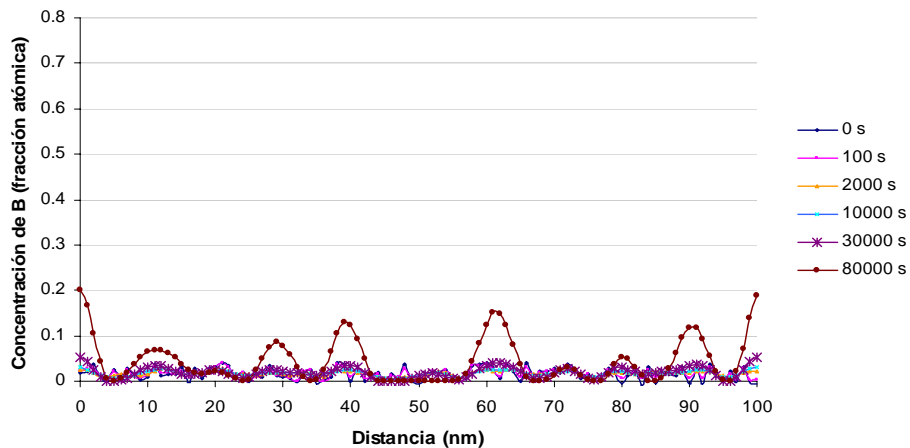


Figura 17. Perfiles de concentración para una aleación hipotética A- 1.5 % at. B con valor de movilidad de  $M = 0.01$

Las figuras 18 (a-d), muestran la evolución microestructural de la aleación hipotética A-1.5 % at. B con un valor de movilidad  $M=1.0$ . Se observa la formación y engrosamiento de las partículas precipitadas conforme pasa el tiempo de envejecido. Entre las figuras 15 a y b se presenta una escala de colores que indica la composición de soluto B en por ciento.

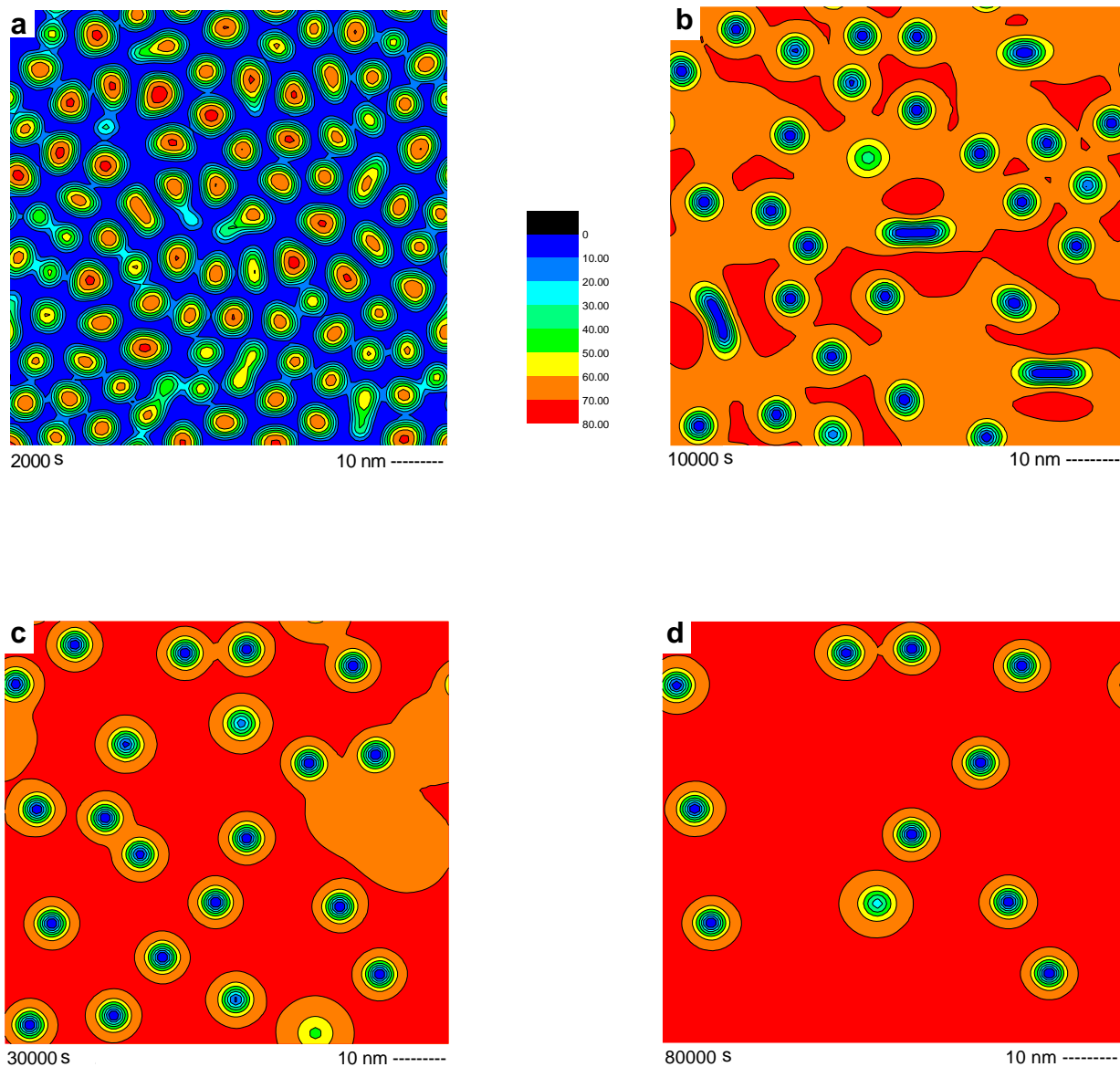


Figura 18. Evolución microestructural para una aleación hipotética A-1.5 % at. B para a) 2000 s b) 10000 s c) 30000 s d) 80000 s con un valor de movilidad de  $M = 1.0$ .

Las figuras 19 (a-d), muestran la evolución microestructural de la aleación hipotética A-1.5 % at. B con un valor de movilidad de  $M=0.1$ . Se observa que el engrosamiento de las partículas conforme pasa el tiempo, pero de una forma más lenta que las figuras anteriores.

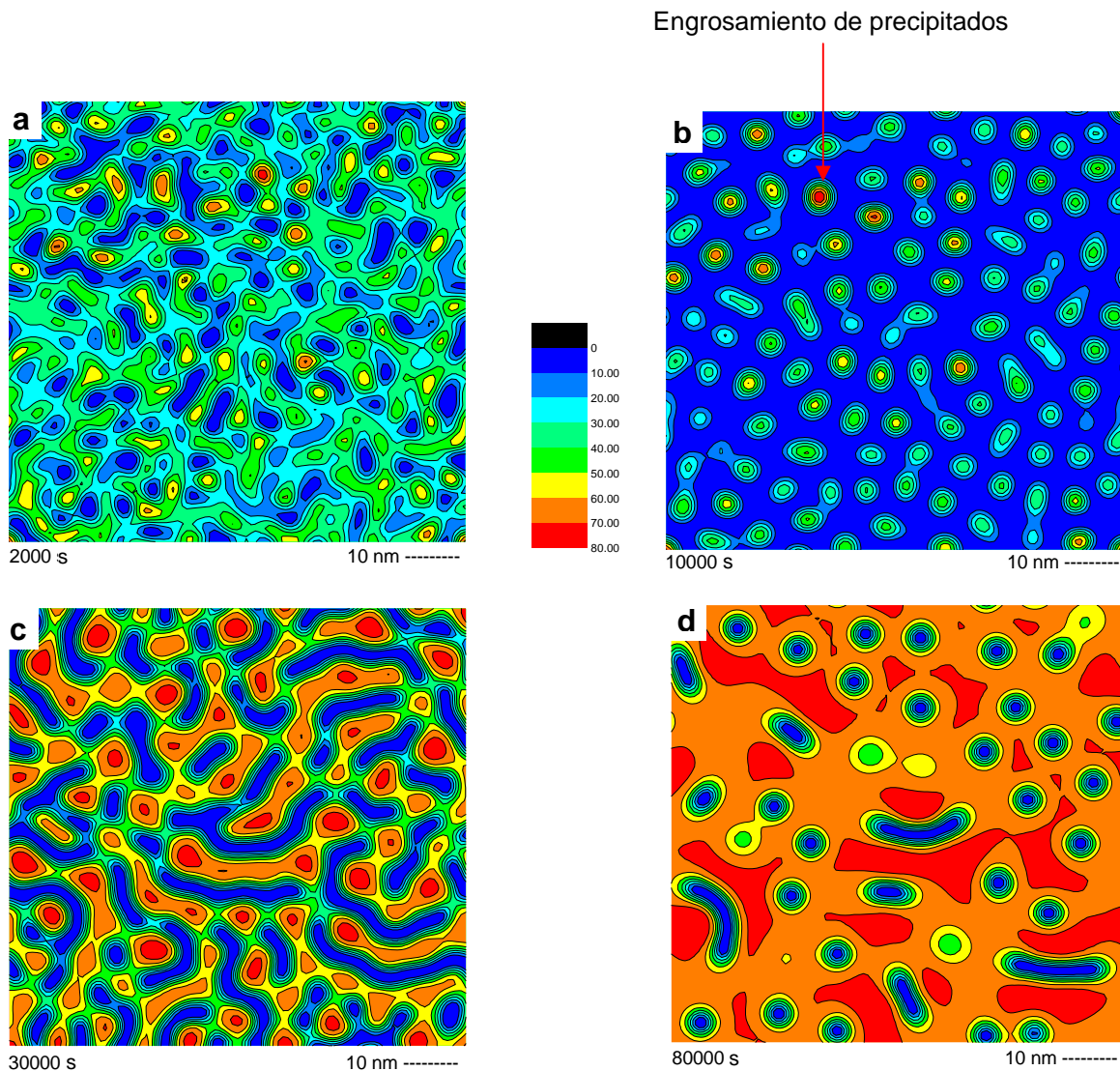


Figura 19. Evolución microestructural para una aleación hipotética A-1.5 % at. B para a) 200 s b) 10000 s c) 30000 s d) 80000 s con un valor de movilidad de  $M=0.1$ .

Las figuras 20 (a-d), muestran la evolución microestructural de la aleación hipotética A-1.5 % at. B con un valor de movilidad de  $M=0.01$ . Se observa el engrosamiento de las partículas conforme pasa el tiempo, pero de una forma mucho más lenta que las figuras anteriores.

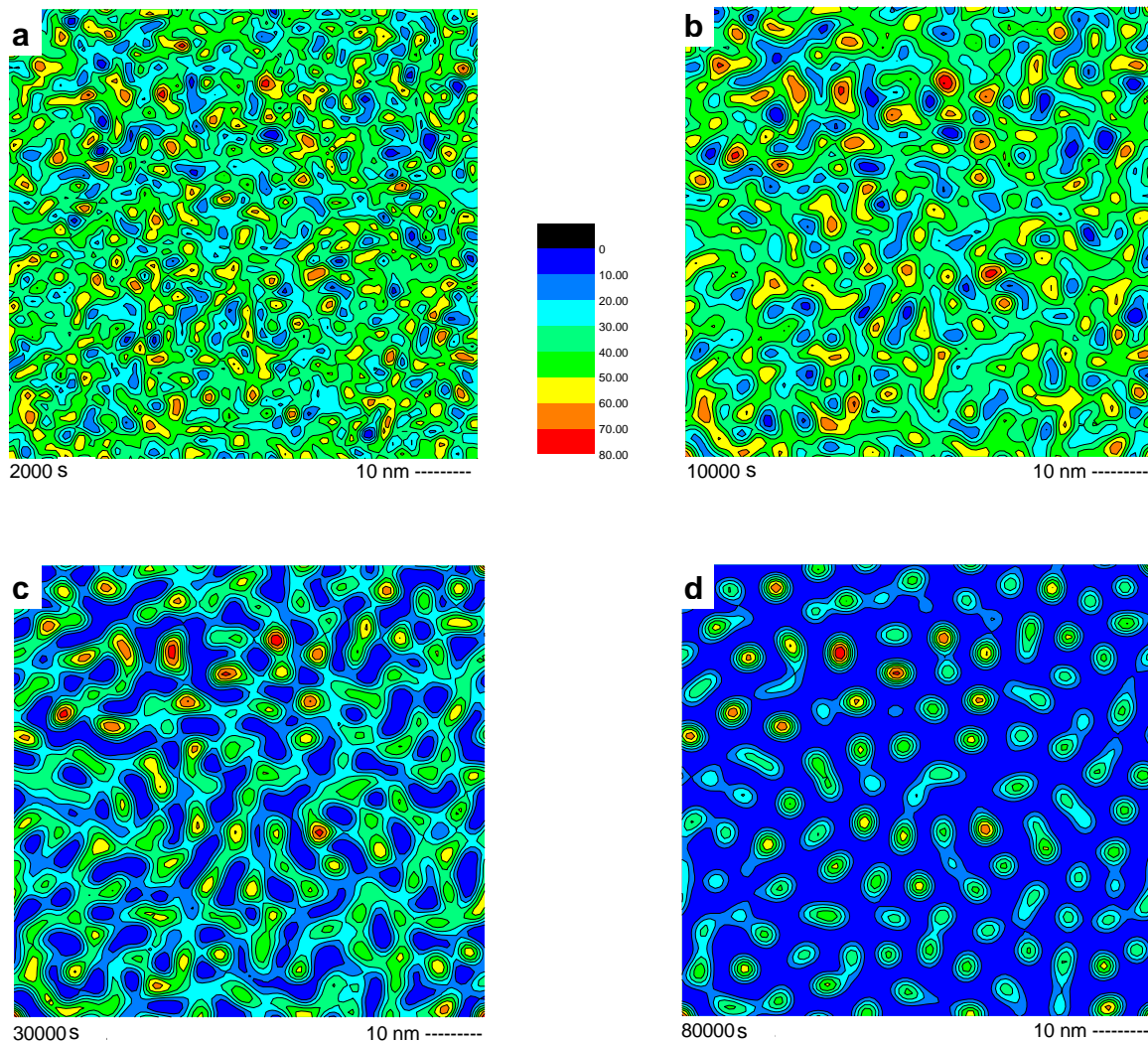


Figura 20. Evolución microestructural para una aleación hipotética A-1.5 % at. B para a) 200 s b) 10000 s c) 30000 s d) 80000 s con un valor de movilidad de  $M=0.01$ .

A partir de las figuras 18, 19 y 20, se midió el radio promedio de las partículas. Por ejemplo, la figura 21 muestra la gráfica del tamaño de precipitados, en  $r^3$ , en función del tiempo de envejecido. A mayores valores de movilidad, las partículas se engrosan más rápido. Es evidente que se tiene una tendencia lineal, como lo predice la teoría LSW de engrosamiento controlado por difusión, la cual es la siguiente:

$$r^3 = r_0^3 + k t \quad (43)$$

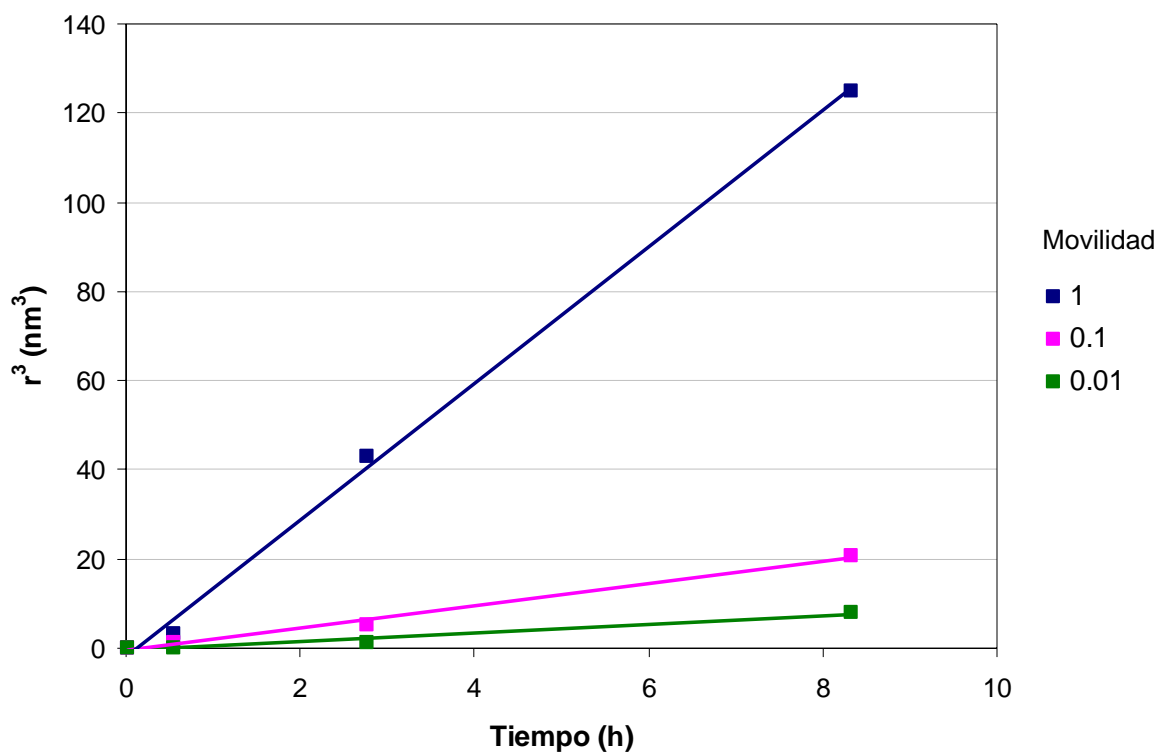


Figura 21. Gráfica de  $r^3$  contra tiempo.



### 4.2 Sistema Cu-Fe.

A continuación se presentan los resultados de la simulación numérica de la precipitación de Fe en la aleación Cu-Fe con una composición de 1.5 % at. Fe después de envejecidas a 723, 773 y 823 K por tiempos desde 0 hasta 720000 s.

Las figuras 22, 23 y 24 muestran los perfiles de concentración calculados; es decir, las gráficas de concentración de hierro contra distancia para la aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 723, 773 y 823 K, respectivamente, por tiempos de 0 a 720000 s. Los perfiles de concentración para la solución sólida sobresaturada muestran una distribución de soluto al azar. Para las tres temperaturas de envejecido, la fluctuación inicial de composición de la aleación solubilizada; es decir, la concentración inicial (0 s) aumenta rápidamente para tiempos de envejecido cortos. Es claro que la amplitud tiende hasta un valor cercano a uno, debido a que se forma una fase rica en hierro que son los precipitados, los cuales tienen una composición cercana a hierro puro.<sup>[14,15]</sup> Con el proceso de envejecido, la composición de la segunda fase permanece prácticamente constante. Lo anterior sugiere que la segunda fase fue formada por el mecanismo de nucleación y crecimiento.<sup>[39]</sup>

Se puede establecer nuevamente que el envejecido isotérmico origina la siguiente reacción de transformación:

Solución sólida sobresaturada → fase matriz rica en cobre + fase rica en hierro (44)

También es evidente que la cinética de descomposición es más rápida conforme se incrementa la temperatura de envejecido, nótese la separación de las fluctuaciones en composición.

Es importante señalar que los perfiles se traslapan y sólo se observa uno en la figura 22. En las figura 23 y 24 hay muchas fluctuaciones que cambian constantemente a través del tiempo de envejecido.



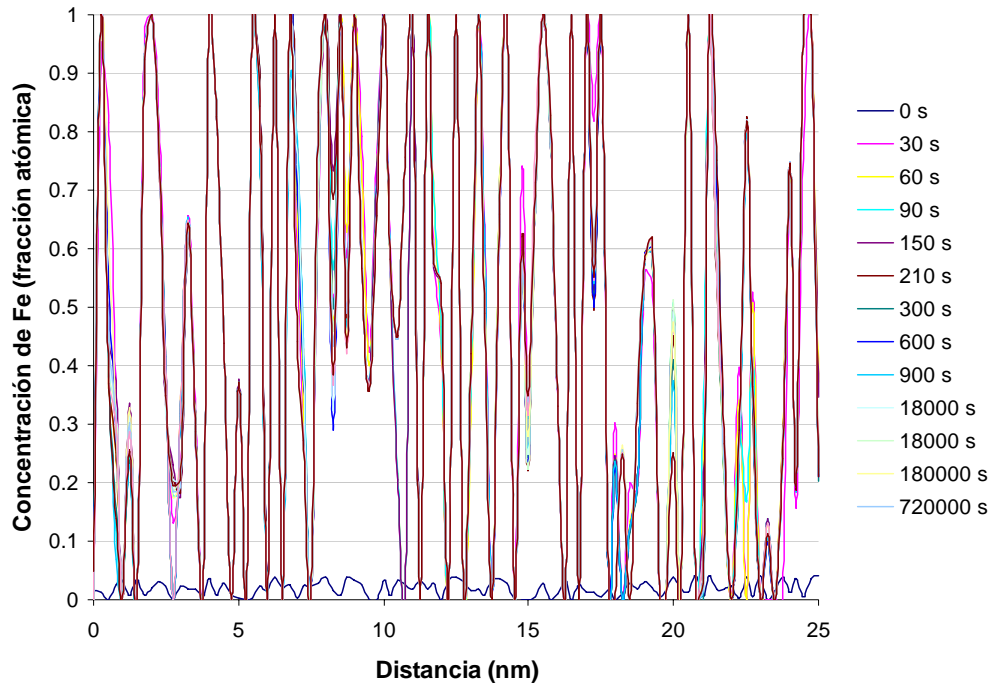


Figura 22. Perfiles de concentración de la aleación Cu-1.5% at. Fe envejecidas a 723 K.

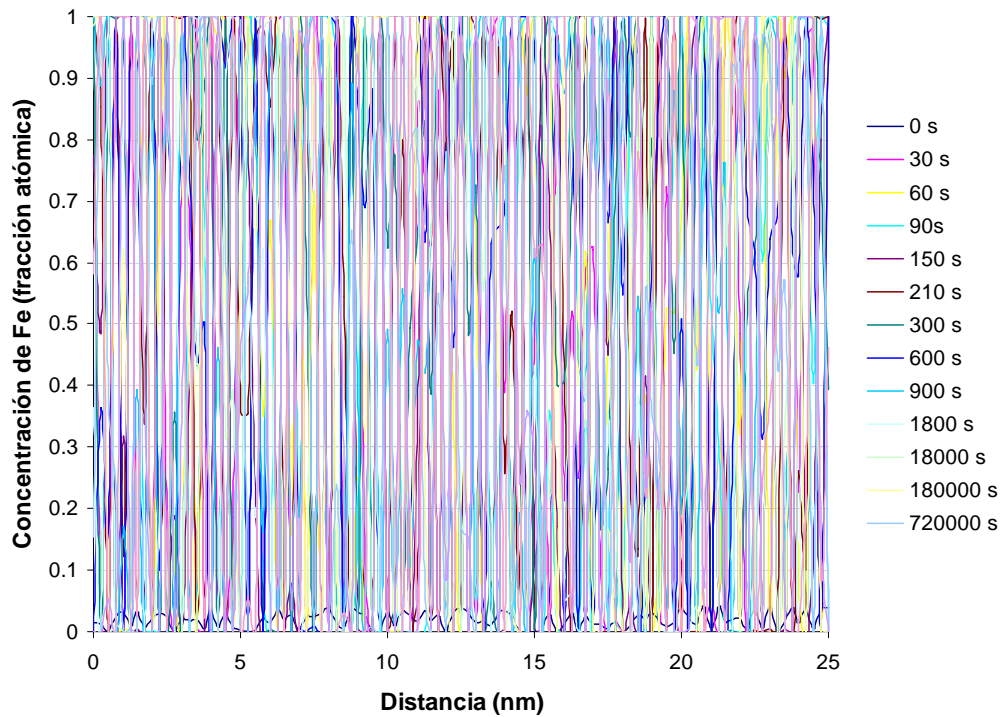


Figura 23 Perfiles de concentración de la aleación Cu-1.5% at. Fe envejecidas a 773 K.

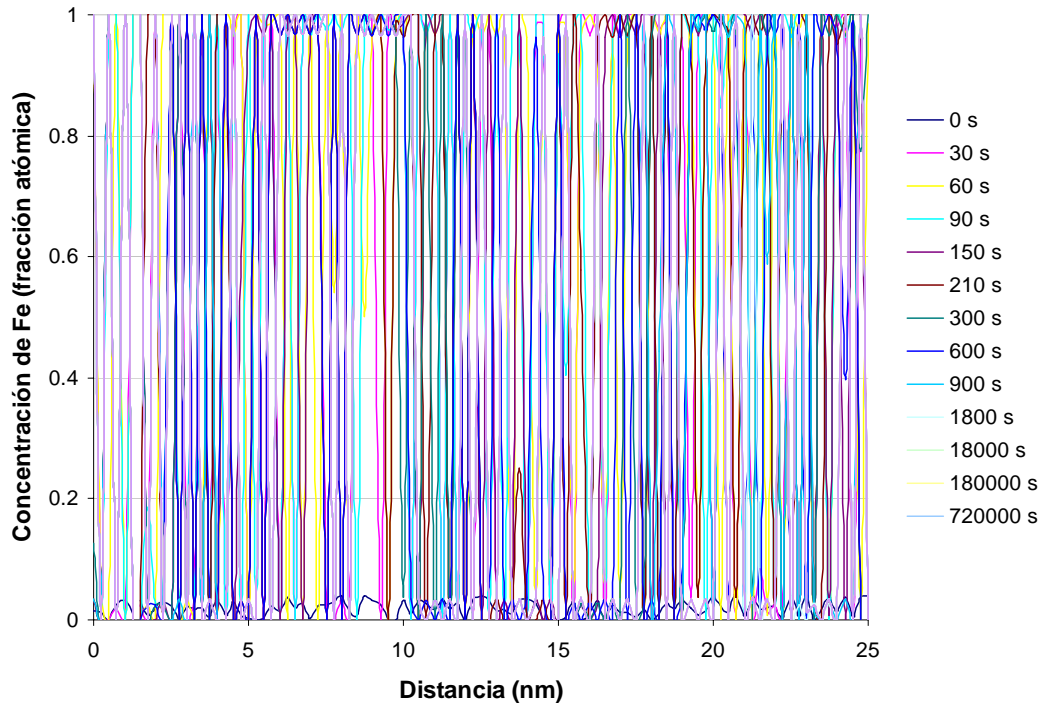


Figura 24. Perfiles de concentración de la aleación Cu-1.5% at. Fe envejecidas a 823 K.

A continuación se presenta la evolución microestructural para la aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 823 K. Se seleccionó esta composición ya que según el diagrama de fases existe la precipitación de Fe en una aleación Cu-1.5 % at. Fe. Las microestructuras simuladas se obtienen graficando la concentración como una función de la posición en dos dimensiones y los contornos de la misma composición originan el contraste de la microestructura.

Las figuras 25 (a-f) ilustran la secuencia de precipitación de hierro de esta aleación envejecida a 823 K por tiempos de 0 a 180000 s. Se observa que la microestructura de la muestra solubilizada (0 s) sólo presenta pequeñas fluctuaciones o clusters. Después de 30 s de envejecido, se observa claramente la formación de una estructura compuesta por dos fases, una rica en hierro y otra rica en cobre. Esto es una característica de la separación de fases basada en la teoría de nucleación y crecimiento. Conforme se incrementa el tiempo de envejecido, se observa que la fase rica en hierro crece y posteriormente se engrosa. Las zonas rojas representan a la fase rica en hierro y las azules a la fase rica en cobre con una morfología no bien definida.

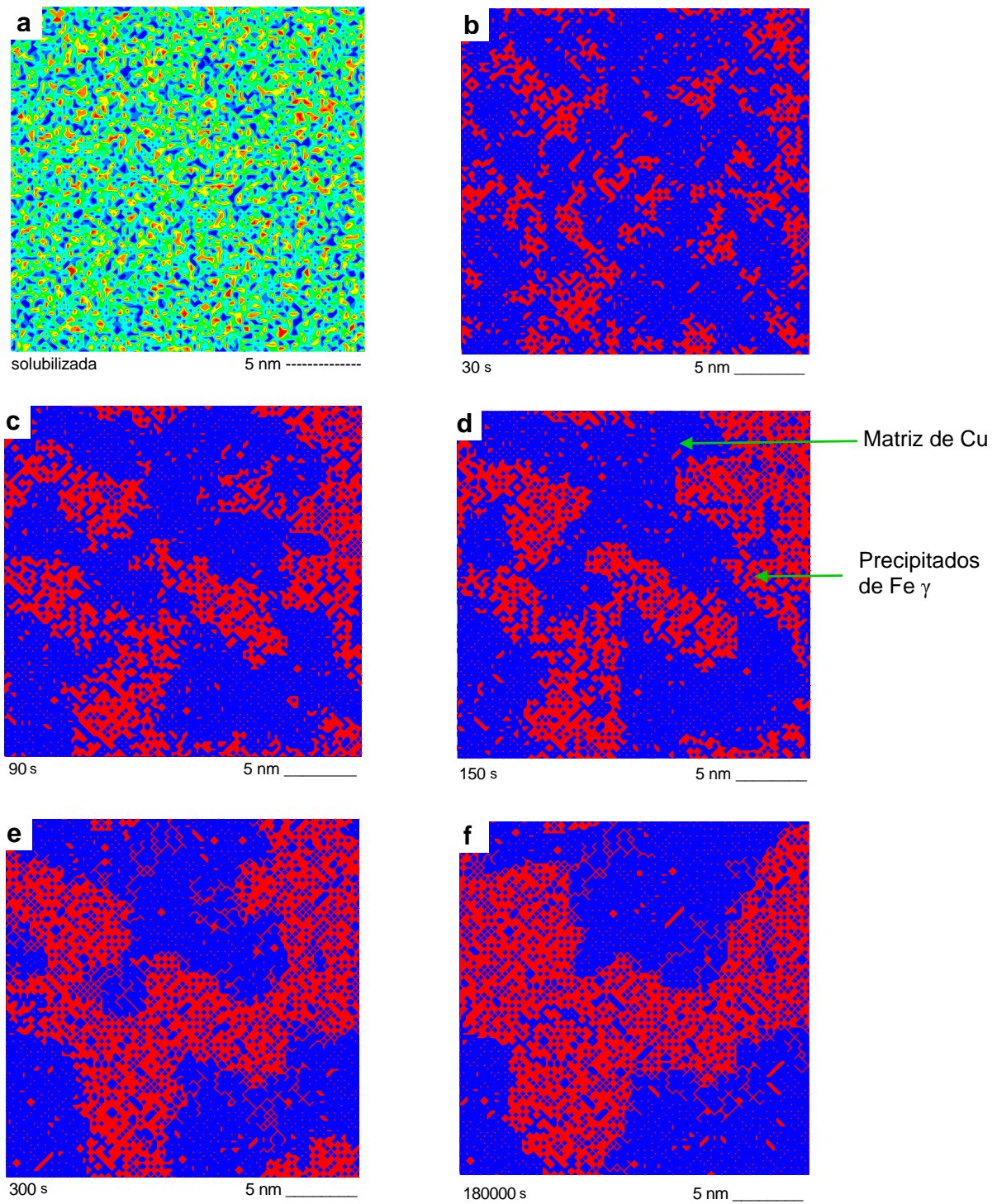


Figura 25. Precipitación de Fe en la aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 823 K por a) 0 b) 30 s c) 60 s d) 90 s e) 300 s y f) 180000 s.

Debido a que la forma de los precipitados no es esférica, se optó por hacer nuevo programa de simulación que tomará en cuenta tanto el sistema hipotético A-B como el sistema Cu-Fe.

### 4.3 Sistema Cu-Fe combinando los programas real e hipotético.

Los perfiles de concentración mostrados en la figura 26 toman en cuenta los datos cinéticos y termodinámicos reales con aspectos involucrados en el sistema hipotético, esto con el fin de obtener una morfología redonda. Nótese que el mecanismo de separación de fases es por la vía de nucleación y crecimiento. Además, conforme pasa en tiempo los precipitados crecen y engrosan.

Las figuras 27 (a-c) son imágenes de la microestructura simulada de la aleación Cu-1.5 % at. Fe. Se observa que la morfología de los precipitados de Fe  $\gamma$  es esférica sin ningún alineamiento preferencial en alguna dirección cristalográfica de la matriz. Esto es esperado ya que el parámetro reticular del Cu y el Fe  $\gamma$  es muy similar. <sup>[14]</sup> Se observa también que el engrosamiento de los precipitados de Fe  $\gamma$  se lleva a cabo con el proceso de envejecido. Es importante mencionar que sólo se utilizaron dos colores, blanco y negro, para facilitar la observación de los precipitados de hierro en color blanco.

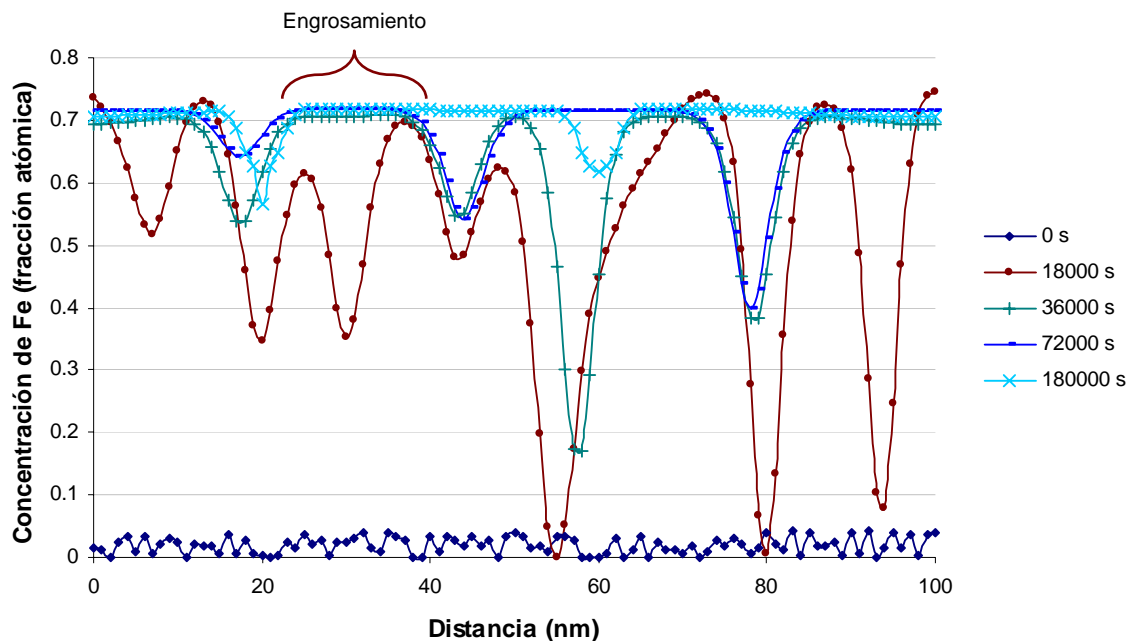


Figura 26. Perfiles de concentración de Cu-1.5 % at. Fe a 823 K por diferentes tiempos.

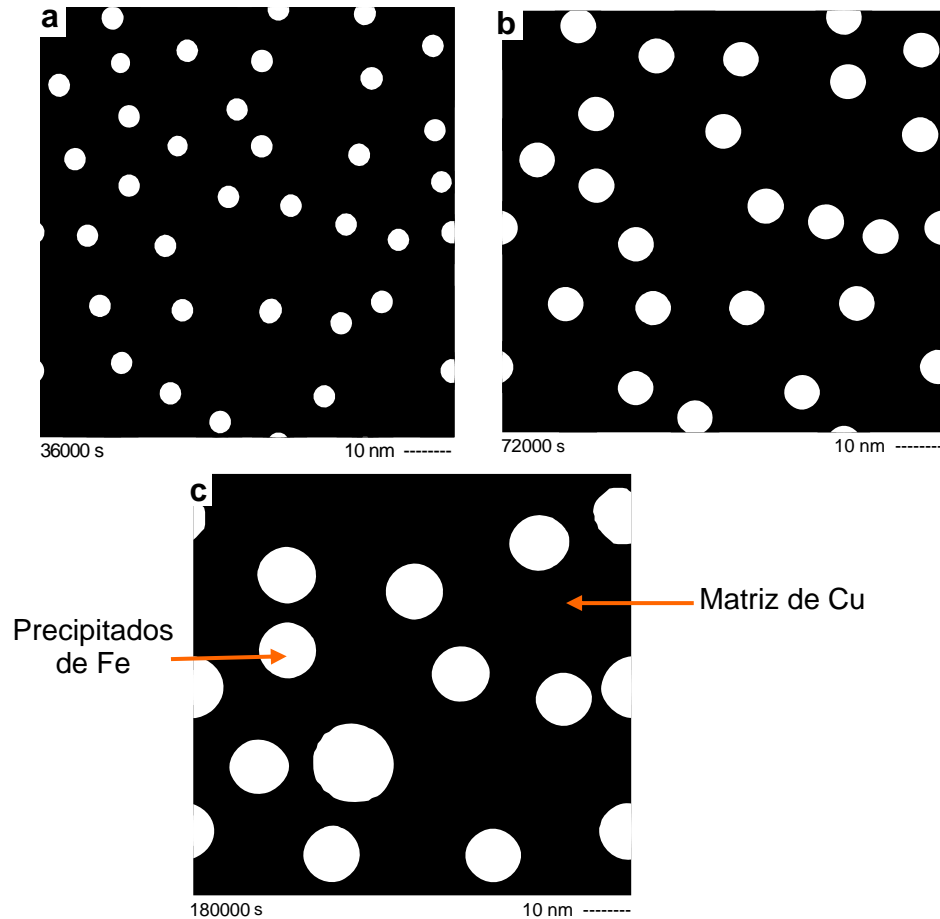


Figura 27. Evolución microestructural de la aleación Cu-1.5 % at. Fe por a) 36000 s b) 72000 s y c) 180000 s a 823 K.

Los perfiles de concentración mostrados en la figura 28 corresponden al envejecido a 773 K y el mecanismo que sigue dominando es el de nucleación y crecimiento. Las figuras 29 (a-c) muestra la evolución microestructural de la aleación Cu- 1.5 % at. Fe envejecida a 773 K. Hay un incremento en el tamaño de precipitados, pero el cambio no es tan marcado como en el envejecido a 823 K. Las zonas blancas son precipitados de Fe  $\gamma$  y la negra es la matriz de Cu.

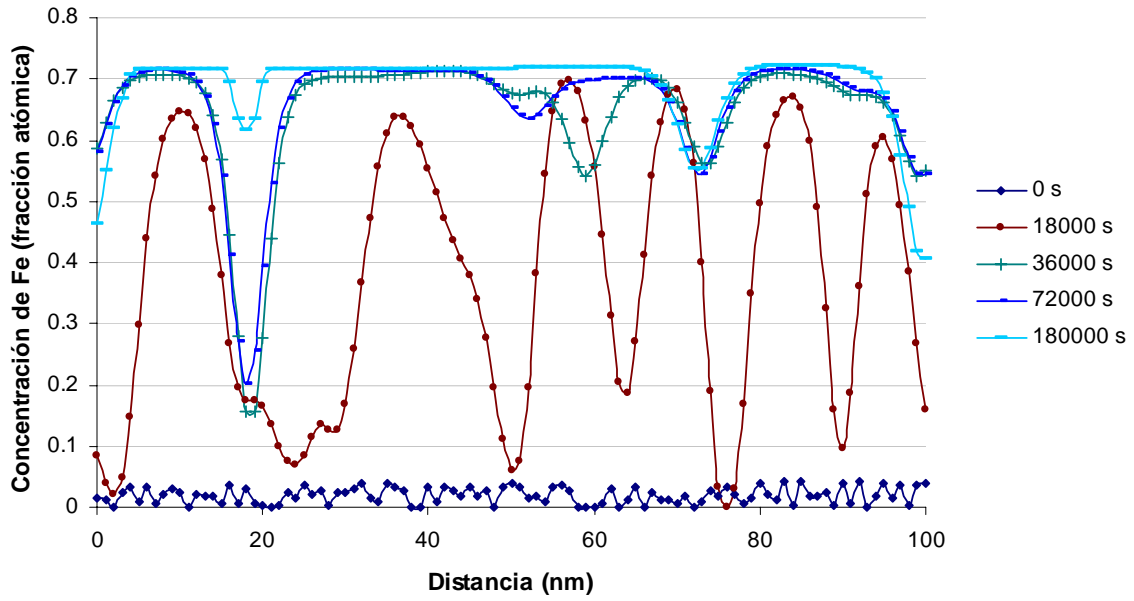


Figura 28. Perfiles de concentración de Cu-1.5 % at. Fe a 773 K por diferentes tiempos.

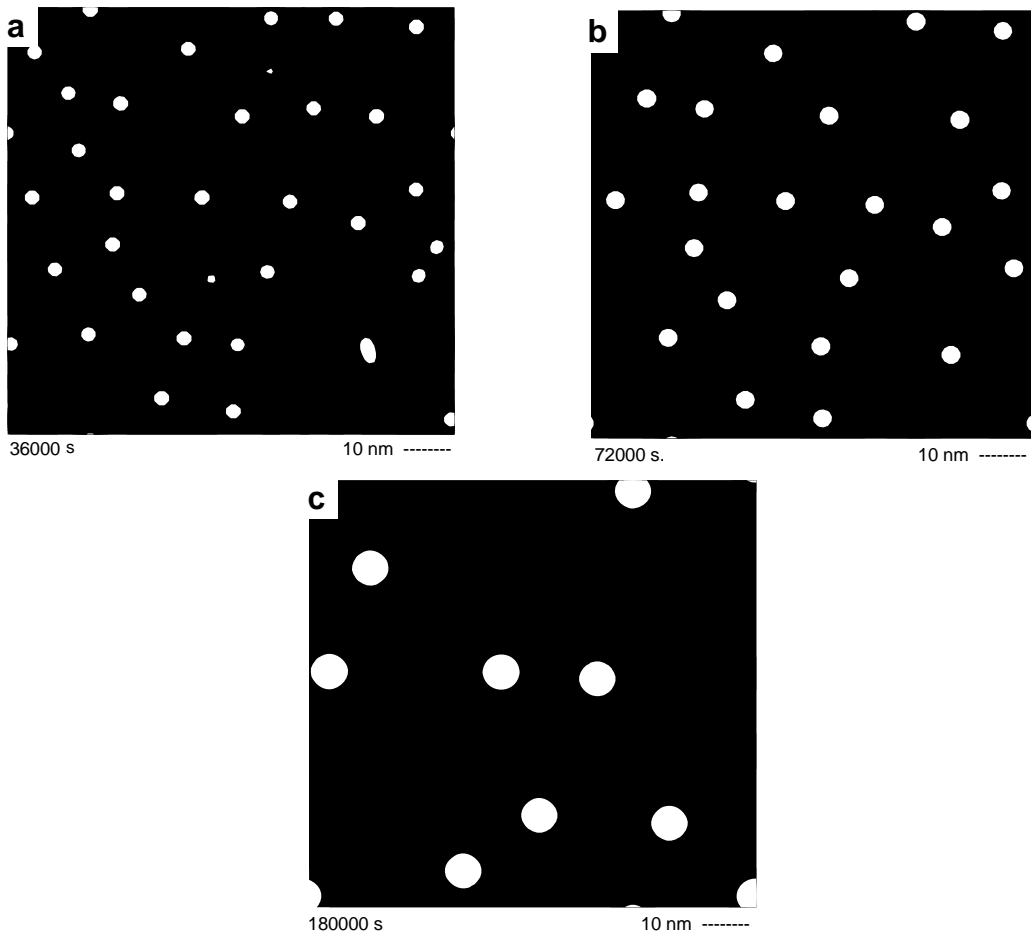


Figura 29. Evolución microestructural de la aleación Cu-1.5 % at. Fe por a) 36000 s b) 72000 s y c) 180000 s a 773 K.

En el caso de la misma aleación pero ahora envejecida a 723 K, se muestran los perfiles de concentración en la figura 30. Las figuras 31 (a-c) muestra la evolución microestructural correspondiente a esta temperatura. Se detecta una gran cantidad de pequeños precipitados de Fe  $\gamma$  redondos sin ninguna orientación cristalográfica dispersos en una matriz rica de Cu. Se aprecia que el tamaño de precipitados cambia ligeramente. Esto ocurre debido a que el tratamiento de envejecido es a menor temperatura y a que el coeficiente de difusión es más bajo.

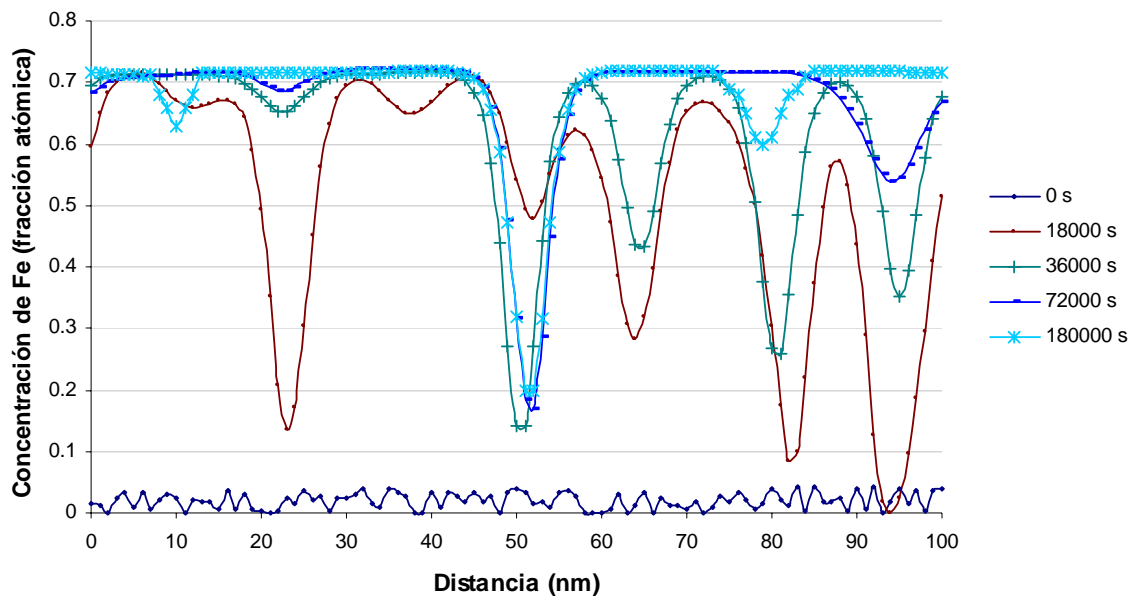


Figura 30. Perfiles de concentración de Cu-1.5 % at. Fe a 723 K por diferentes tiempos.

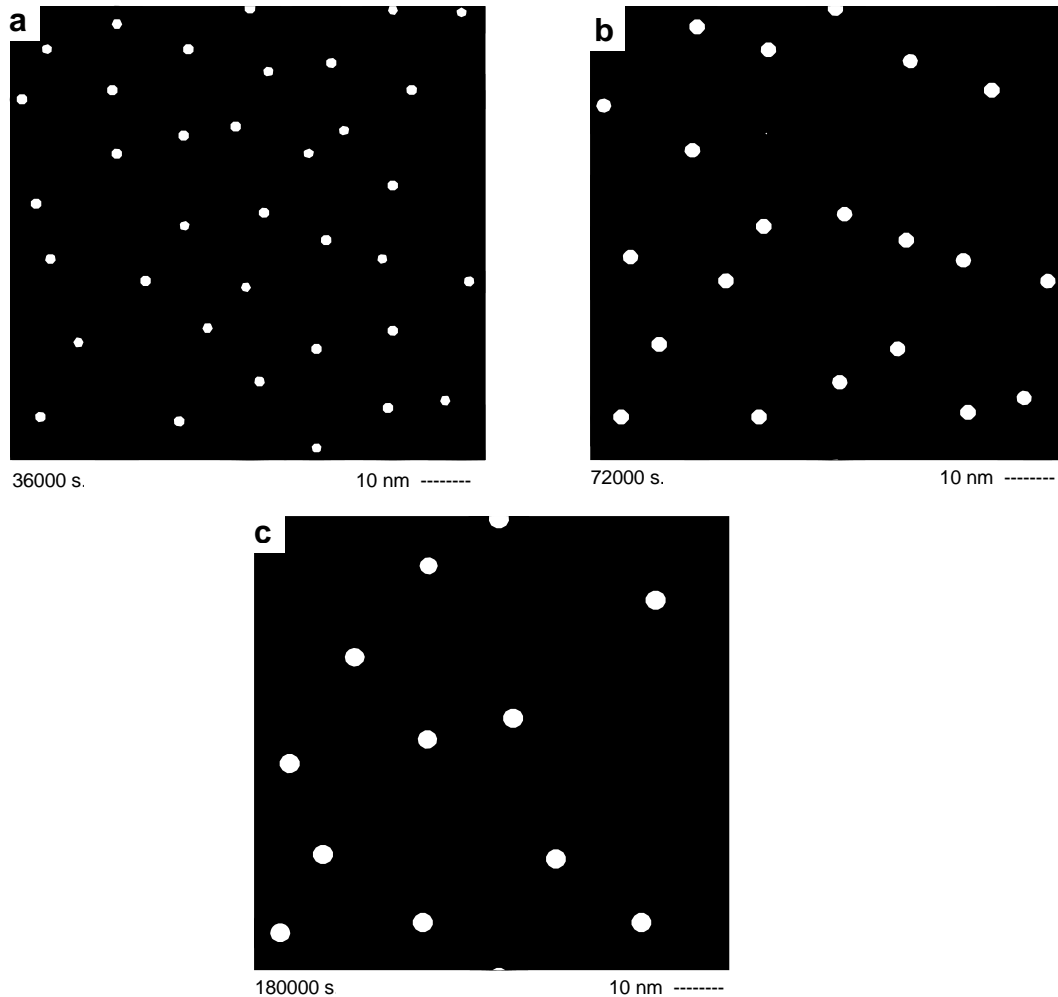


Figura 31. Evolución microestructural de la aleación Cu-1.5 % at. Fe por a) 36000 s b) 72000 s y c) 180000 s a 723 K.

#### 4.4 Experimentales

La figura 32 muestra los resultados de DRX obtenidos para la aleación Cu-1.5 % at. Fe solubilizada y envejecida a 773 K por 720000 s. Ya que el parámetro reticular tanto del Cu como del Fe es muy similar existe un traslape de los picos característicos. A ángulos  $2\theta$  grandes existe una mayor resolución y por lo tanto se detecta la presencia de un pico característico del Fe  $\gamma$  de la matriz de cobre. <sup>[40]</sup> Aún más, se puede confirmar que el envejecido isotérmico origina la siguiente reacción de transformación:



SSS → Fase rica en Cu + Fase rica en Fe (45)

La figura 33 muestra la curva de envejecido dureza vs. tiempo, se aprecia el aumento de la dureza a tiempos relativamente cortos. Posteriormente, la dureza disminuye debido al engrosamiento de los precipitados de Fe  $\gamma$ .

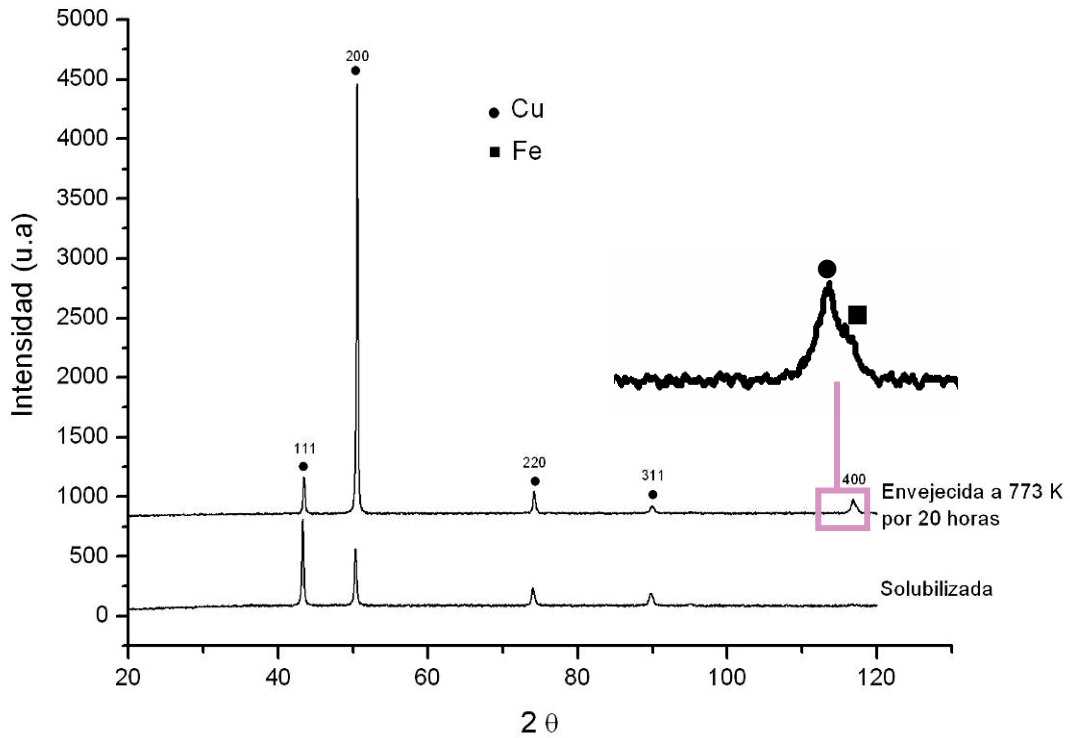


Figura 32. DRX para la a aleación Cu-1.5 % at. Fe solubilizada y envejecida a 773 K.

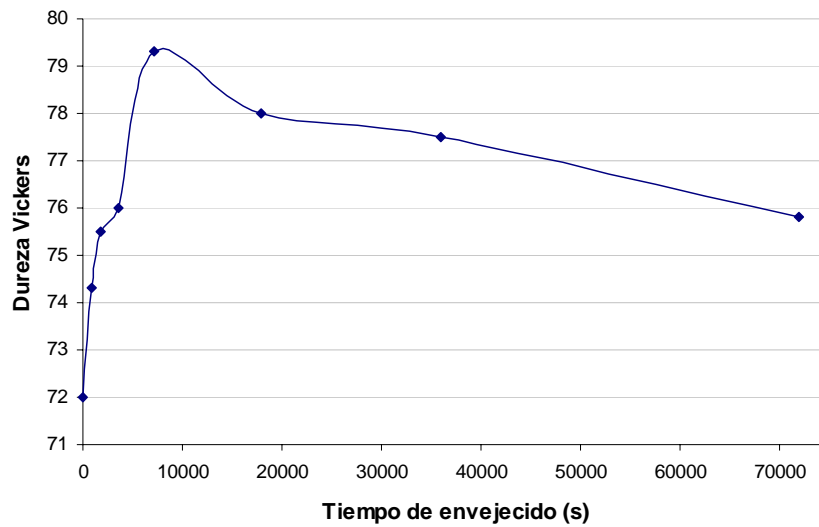


Figura 33. Microdureza para la aleación Cu-1.5 % at. Fe solubilizada y envejecida a 773 K.

En la figura 34 se observa una imagen obtenida por la técnica de MICE para la misma aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 723 K; en la cual se aprecian pequeños precipitados de Fe  $\gamma$  dispersos en una matriz rica en cobre.

La figura 35 muestra la evolución microestructural obtenida por la técnica de MICE en una aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 823 K por diferentes tiempos. Los círculos brillantes son precipitados de Fe inmersas en una matriz oscura de Cu. Estos van engrosando conforme pasa el tiempo. Además, la interfase entre los precipitados y la matriz rica en cobre es coherente, que puede ser notado por la continuidad de los anillos correspondientes a los precipitados.

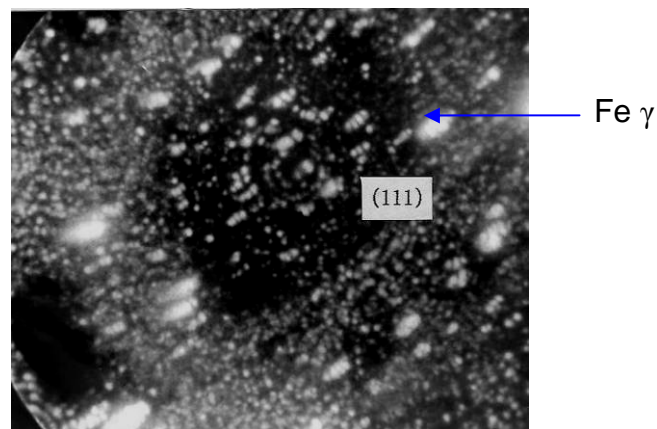


Figura 34. Imagen de MICE de aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 723 K por 180000 s.

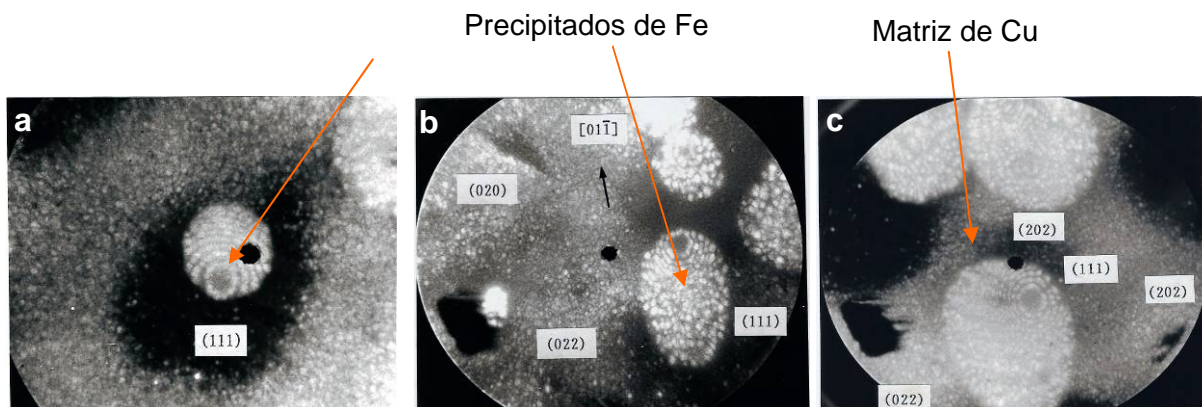


Figura 35 Evolución microestructural de la aleación Cu-1.5 % at. Fe por a) 360000 s, b) 720000 s y c) 1440000 s a 823 K.

Se obtuvieron imágenes de MET para la aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 823 K por 360000 s y 720000 s, figuras 36 y 37, respectivamente. La muestra solubilizada no presentó precipitación alguna. Las muestras envejecidas muestran la precipitación esférica de Fe ccc, como lo indica el patrón de difracción con el eje de zona  $\langle 100 \rangle$ . Las manchas de difracción del hierro ccc y cobre se traslapan debido a su parámetro similar.

Se observan los granos de café (granos alargados) característicos de la deformación elástica debido a la coherencia entre matriz y precipitado. Comparando las figuras 36 y 37, se observa el engrosamiento de los precipitados con el incremento del tiempo de envejecido.

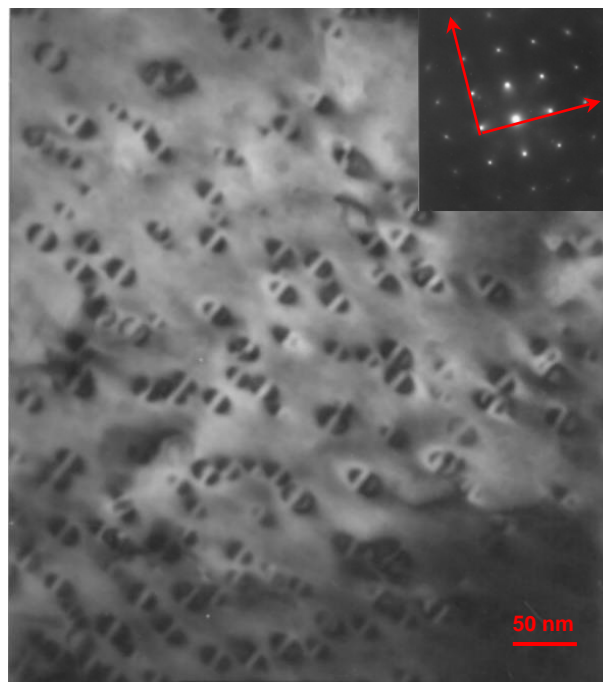


Figura 36. Micrografías de campo claro y patrón de difracción del MET para la aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 823 K por 360000 s.

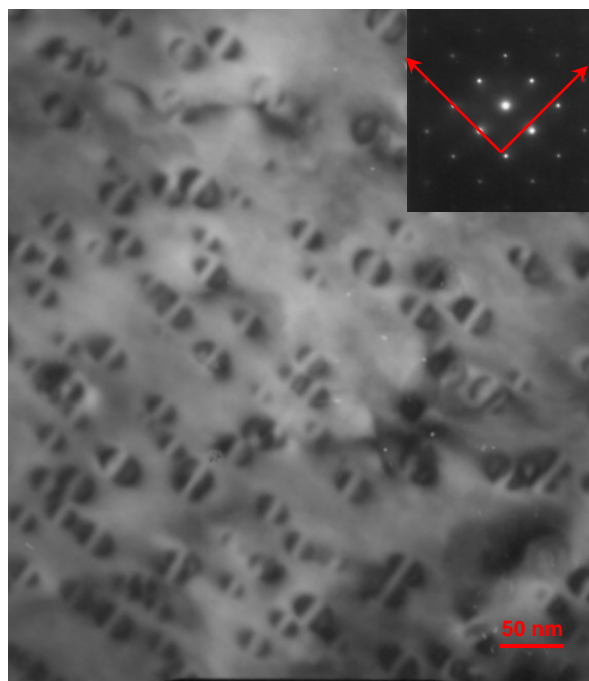


Figura 37. Micrografías de campo claro y patrón de difracción del MET para la aleación Cu-1.5 % at. Fe envejecida a 823 K por 720000 s.

### V. Discusión de Resultados

En el capítulo anterior se presentaron los resultados de la simulación numérica de la descomposición de fases de un sistema hipotético A-1.5 % at. B después de someterse a un tratamiento térmico de envejecido por diferentes tiempos, del cual fue posible definir la factibilidad de la ecuación de Cahn-Hilliard para simular su separación de en aleaciones muy diluidas. Además, se mostró que la ecuación no lineal de Cahn-Hilliard es útil para obtener precipitados ricos en soluto y permite también analizar la etapa de engrosamiento de los mismos. Se observó que a mayores valores de movilidad atómica. Las partículas engrosan más rápido. Adicionalmente, se observó que la morfología obtenida es esférica y el engrosamiento de los mismos sigue la teoría LSW de engrosamiento controlado por difusión.

También se obtuvieron resultados del sistema de estudio Cu-1.5 % at. Fe, del cual se obtuvo el mecanismo por el cual ocurre la separación de la fase.

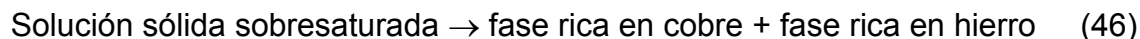
De igual manera se simuló la separación de fases en el sistema Cu-1.5 % at. Fe combinando los programas real e hipotético. Este modelo fue más efectivo, comparado con los resultados experimentales, ya que toma en cuenta el mecanismo de separación de fases actuante, la morfología y cinética.

#### 5.1 Mecanismo de separación de fases.

La movilidad de los átomos del solvente que en este caso es Cu y el soluto Fe a altas temperaturas permiten la formación de fluctuaciones en la composición que crecen y disminuyen con el tiempo. Si la aleación es solubilizada, templada y posteriormente envejecida dentro de los parámetros correspondientes que marca el diagrama de fases ésta se vuelve más estable y así algunas de estas fluctuaciones crecen y la energía libre de Helmholtz disminuye. <sup>[4]</sup>

En las figuras 22, 23 y 24 de la sección anterior se observa que la concentración inicial (0 s) aumenta rápidamente a tiempos de envejecido cortos. Es decir, la separación de fases ocurre por el mecanismo de nucleación y crecimiento.<sup>[4]</sup>

Asimismo, se señaló que la separación de fases se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente reacción de transformación:



Es decir, de acuerdo al diagrama de fases a la composición de la aleación (Cu-1.5 % at. Fe) al incrementar la temperatura se llega a una temperatura tal en la que se tienen dos fases en equilibrio; al ocurrir el proceso de enfriamiento esta solución sólida sobresaturada se convierte en dos fases distintas las cuales son precipitados de hierro  $\gamma$  distribuidos en una matriz de Cu debido a la excelente coherencia entre ambos con una estructura cristalina ccc.<sup>[14-16]</sup>

Cabe señalar que la separación de fases por nucleación y crecimiento es un proceso difusivo que ocurre a causa de las vibraciones térmicas en la aleación Cu-1.5 % at. Fe permitiendo movimientos atómicos de cada uno de los componentes. La razón por la cual la difusión ocurre es por que la energía libre de Gibbs disminuye, ello por el cual se lleva a cabo la precipitación de Fe  $\gamma$  en la matriz de Cu.<sup>[41]</sup> Los átomos en la difusión deben alejarse de sus posiciones originales, pasando a través del material que lo rodea hacia el núcleo e incorporándose en la estructura cristalina del precipitado de Fe  $\gamma$ .<sup>[43]</sup>

### 5.2 Morfología de precipitados.

Uno de los aspectos fundamentales en el estudio de la precipitación de aleaciones es la gran variedad de morfologías de estos y el análisis de la evolución de la distribución de precipitados y de su interacción con el resto de los parámetros microestructurales, todo ello dependiendo de factores como son composición y temperatura.

La forma de un precipitado depende básicamente de la minimización de la suma de la energía interfacial ( $\gamma$ ) y la energía de deformación elástica ( $E_s$ ), debida a la coherencia, esto es:

$$\gamma + E_s \rightarrow \text{mínimo} \quad (47)$$

Si  $E_s$  es  $\ll \gamma_s$ ,  $\gamma_s$  determina la forma y normalmente son esferas. Esto concuerda con el presente trabajo ya que  $E_s$  es pequeña porque los parámetros reticulares son muy cercanos. En contraste si  $\gamma_s \ll E_s$ . La forma esperada sería discos. <sup>[41]</sup>

La forma coherente mostrada en las imágenes obtenidas por MICE y TEM es controlada por la interacción de varios factores como son la magnitud y la anisotropía de la energía interfacial, la diferencia en las constantes elásticas entre matriz y precipitados y la estructura cristalina de la red. Resulta de una baja variación en los parámetros de red entre el Cu y el Fe, los cuales son para el Cu de 3.6151 Å con una estructura CC y para el Fe de 3.589 Å con una CC. Además de que los pesos atómicos no varían mucho para el Fe es de 55.85 y para el Cu de 63.55. El número atómico del Cu es 29 y el de Fe es 26. El radio atómico del Cu es 1.28 Å y el de Fe es 1.26 Å. La energía interfacial reportada según Hirano y Lopez <sup>[41]</sup> es de  $0.15 \pm 0.05 \text{ J/m}^2$ ; sin embargo, la energía interfacial de los precipitados coherentes reportados en diferentes aleaciones binarias es usualmente menor de  $0.2 \text{ J/m}^2$  con una disminución conforme el parámetro de red disminuye. <sup>[41]</sup> La segunda fase (precipitados de Fe  $\gamma$ ) pueden crecer de forma que ciertos planos y direcciones sean perpendiculares a los planos y direcciones de la matriz (Cu).

La morfología de los precipitados simulados mantienen la característica de ser difusos, con lo cual se dice que la interfase entre el Cu y el Fe no está totalmente limitada; es decir existe cierto grado de nitidez entre ambas fases.

### 5.3 Cinética de engrosamiento.

En las figuras 38 y 39 se grafica  $r^3$  contra el tiempo de envejecido y se observa la tendencia que siguen los precipitados envejecidos a 723, 773 y 823 K modelados y de bibliografía <sup>[15]</sup> respectivamente. A bajas temperaturas existe un mayor número de núcleos por lo tanto ocurrirá el crecimiento a partir de un número más elevado de sitios y se completa la transformación en un tiempo mayor. A temperaturas más altas, el coeficiente de difusión es mayor, las velocidades de engrosamiento más rápidas, y es de esperar que se termine la transformación en un tiempo menor. Es de notar que existe un tiempo de incubación durante la cual no ocurre una transformación observable. Inicialmente, la transformación ocurre lentamente a medida que se forman los núcleos. A la incubación le sigue un rápido crecimiento mientras los átomos se difunden al precipitado en crecimiento. Casi al final de la transformación, nuevamente disminuye la velocidad ya que la fuente de átomos para difundirse también disminuye. La velocidad de nucleación será baja para pequeños subenfriamientos (ya que la fuerza termodinámica motriz es baja) y se incrementará para subenfriamientos mayores conforme se incrementa la fuerza termodinámica motriz, por lo menos hasta cierto punto (puesto que la difusión se reduce conforme baja la temperatura). Al mismo tiempo, la velocidad de crecimiento de la nueva fase disminuye de manera continua, dada la difusión más lenta, conforme el sobrenfriamiento aumenta.

Al hacer una comparación de datos de bibliografía con datos modelados se aprecia una buena concordancia entre ambos. Además, es apreciable que el engrosamiento de los precipitados de Fe  $\gamma$  sigue la teoría LSW de engrosamiento controlado por difusión. <sup>[15,16]</sup>

En el engrosamiento los precipitados de Fe de mayor tamaño se alimentan de aquellos de tamaño menor, es en este momento en el que la dureza de la aleación disminuyen debido al tratamiento de envejecido.



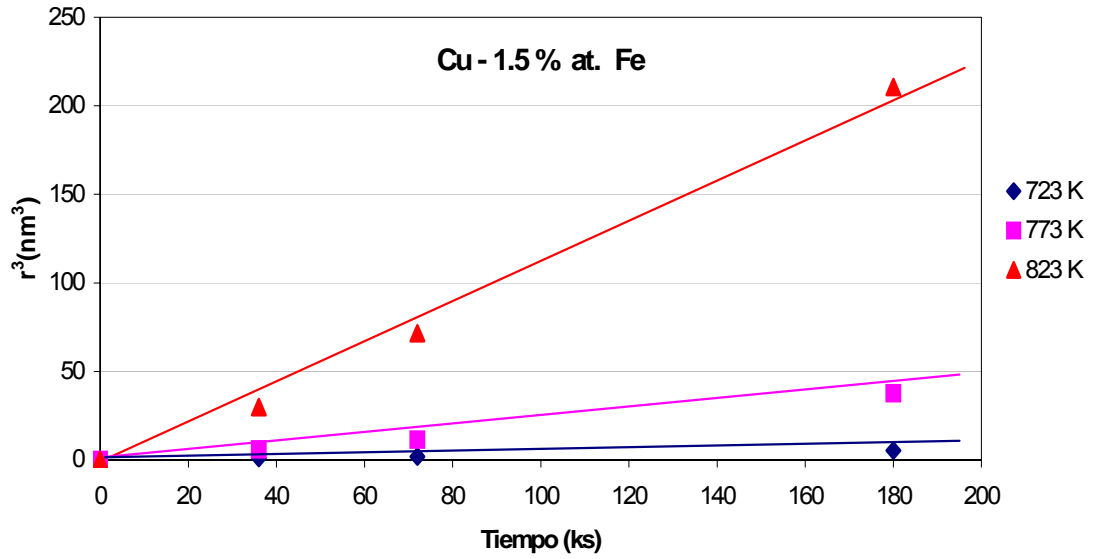


Figura 38. Gráfica de  $r^3$  contra tiempo de envejecido simulados.

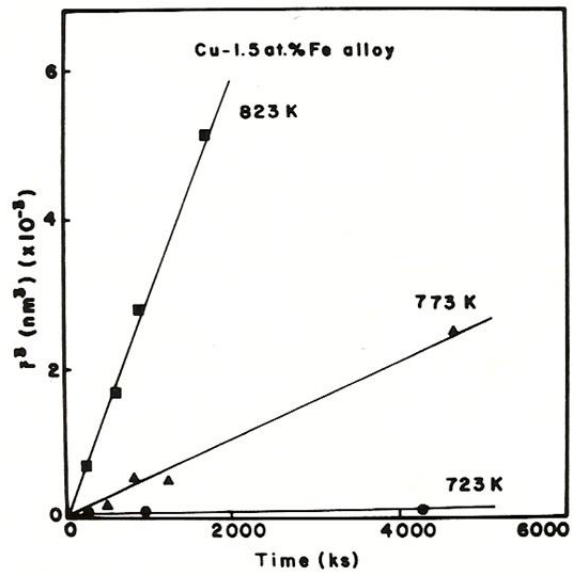


Figura 39. Gráfica de  $r^3$  contra tiempo de envejecido de bibliografía. [15]

### VI. Conclusiones

Se llevó a cabo la simulación microestructural numérica de la precipitación de hierro cúbico centrado en las caras aleaciones Cu-Fe ricas en cobre llegándose a las siguientes conclusiones:

1. La modelación numérica con la ecuación no lineal de Cahn y Hilliard permitió simular la precipitación de hierro cúbico centrado en las caras durante el envejecimiento isotérmico de la aleación Cu-Fe ricos en cobre.
2. Se verificó que la formación de los precipitados esféricos de hierro ocurre por el proceso de nucleación y crecimiento. La continuación del envejecido causa el engrosamiento de los precipitados.
3. Se confirma que el engrosamiento de los precipitados de hierro sigue la teoría de Lifshitz-Slyozov-Wagner para el engrosamiento controlado por difusión.

**Bibliografía**

1. M. Rappaz, M. Bellet y M. Deville, "Numerical Modeling in Materials Science and Engineering", Springer, Nueva York, 2002. pp. 47-92.
2. F. García, "Lenguaje de Programación Fortran 90", Paraninfo, España, 2002, pp. 1-10.
3. A. Dantzig, C. L. Tucker III, "Modeling in Materials Processing", Cambridge University Press, 1-2, U. S. A, 2001, pp. 1-3.
4. G. Kostorz, "Phase Transformations in Materials", Wiley-VCH, Alemania, 2001, pp. 314-474.
5. Z. Jinzhi, "Phase Modeling of Microstructural Evolution and Properties", The Pennsylvania State University, EUA, 2002, pp. 249-252.
6. E. N. Kaufmann, "Characterization of Materials", Wiley Interscience, Vol. 1, EUA, 2003, pp. 113-134.
7. D. Raabe, "Computational Materials Science", Wiley-VCH, EUA, 1998, pp. 177-199.
8. L. Q. Chen, C. Wolverton, V. Vaithyanathan, y Z. K. Liu. Modeling Solid-State Phase Transformations and Microstructure Evolution, MRS Bulletin, 2001, 197-202.
9. T. Raul, C. Amitabha y G. D. James, Large Scale Simulation of Two-dimensional Cahn-Hilliard Model, Physica A. Vol. 273, EUA, 1993, 41-49.
10. R. Monzent †, T. Tada y K. Kita, Effect of Sb on Coarsening of Fe Particles in a Cu-Fe Alloy, Philosophical Magazine Letters, Vol. 83, 2003, 433-440.

11. T. B. Massalski, "Binary Alloys Phase Diagrams", ASM International, Metals Park, Ohio, 1986 pp. 916.
12. H. Cao, J. Y. Min, A. P. Xian, S. D. Wu y Shang, Re-precipitation of Coherent  $\gamma$  Particles Following Annealing of Equal-channel Angular Presses Cu-Fe Alloy, Philosophical Magazine Letters, Vol. 85, 2005, 61-66.
13. S. R. Goodman, S. S. Brenner y J. R. Low Jr., An FIM-Atom Probe Study of the Precipitation of Copper from Iron-1.4 At. Pct Copper, Met. Trans, Vol. 4, 1973, 2363-2371.
14. K. E. Easterling y H. M. Miettinen-Oja, The Martensitic Transformation of Iron Precipitates in Copper Matrix Acta Metallurgical, Vol. 15, 1967, 1133-1141.
15. V. M. López Hirata y K. Hirano, Ostwald Ripening of  $\gamma$  Fe precipitates in a Cu-1.5 at. % Fe alloy, Scripta Metallurgical et Material, Vol. 31, 1994, 117-120.
16. R. Monzen y K. Kita, Ostwald Ripening of Spherical Fe Particles in Cu-Fe Alloys, Philosophical Magazine Letters, Vol. 82, 2002, 373-382.
17. J. W. Cahn, P. Haasen y E.J. Kramer, "Phase Transformations in Material, Serie de Materials Science & Technology, Alemania, Vol.5, 1991, 215-298.
18. G. M. Pound, Perspective on Nucleation, Metallurgical Transition, Vol. 16 A, 1985, 487-502.
19. I. M. Lifshitz y V.V. Slyozov, The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions, Journal of Phys. Chem. Solids, Vol. 19, 1961, 35-50.
20. J. D. Verhoeven, "Fundamentos de Metalurgia Física", Limusa, 1ra. edición, México, 1987, pp. 423-426.

21. J. E. Hilliard, "Spinodal Decomposition", Phase Transformations, ASM, Capítulo 12, 1970, EUA, pp. 497-559.
22. L. Q. Chen, C. Wolverton, V. Vaithyanathan, y Z. K. Liu, Modeling Solid-State Phase Transformations and Microstructure Evolucion, MRS Bulletin, USA, 2001, 197-202.
23. V. Chalupecky., Numerical Studies of Cahn-Hilliard Equation and Applications in Image Processing, Czech Technical University, Prague, 2004, 10 -22.
24. T. Miyazaki, y Toshiyuki Koyama, Computer simulation on Phase Decomposition in Real alloy Systems Based upon the discrete Type Non-Linear Diffusion Equation, Elsevier, American Institute of Physics, 2000, 526-537.
25. V. M. Lopez Hirata y J. E. Araujo Osorio, Aplicaciones Metalográficas de la Microscopía de Iones de Campo Eléctrico, Acta Mexicana de Ciencia y Tecnología. Vol. 2, Nums. 38-40, 1992, 15-24.
26. V. M. Lopez Hirata, "Study on Phase Transformations in Cu-Ni, Cu-Ni-Fe and Cu-Fe Alloys by AP-FIM", Tohoku University, Tesis, Japón, 1990, pp.121-151.
27. R. W. Chan, P. Haasen, E. J. Kramer, "Phase Transformation in Materials Science and Technology", VHC, Alemania, 1991, pp. 213-303.
28. H. I. Aaronson, y F. K. LeGoues, An Assessment of Studies on Homogeneous Diffusional Nucleation Kinetic in Binary Metallic Alloys, Metallurgical transactions A, Vol. 23, 1992, 1915-1945.
29. P. Haasen y R. Wagner, High-resolution Microscopy and Easy-Stage Precipitation Kinetics, Metallurgical transactions A, Vol. 23, 1992, 1602-1633.

30. J. W Thomas, "Numerical Partial Differential Equations: Finite Difference Methods", Ed. Springer, USA, 1995, pp. 5-10.
31. H. Press William, "Numerical Recipes in Fortran 77". Vol. 1, Cambridge University Press, USA, 2003, pp. 834-842.
32. M. Honjo y Y. Saito, Numerical Simulation of Phase Separation in Fe-Cr Binary and Fe-Cr-Mo Ternary Alloys with use of the Cahn-Hilliard Equation, ISIJ International, 40, 2000, 914-919.
33. D. R. Gaskell, "Introduction to Metallurgical Thermodynamics", Mc Graw-Hill, EUA, 1972, pp. 295-352.
34. Z. Moser y W. Zakulski, Thermodynamic Investigations of Solid Cu-Ni and Fe-Ni Alloys and Calculation of the State Miscibility Gap in the Cu-Fe-Ni System, Calphad, Vol. 19, 1985, 257-269.
35. Y. K. Rao, "Stoichiometry and Thermodynamic of Metallurgical Processes", Ed. Cambridge University, EUA, 1985, pp. 880-881.
36. F. Z. P. Haasen y R. Wagner, An Atom Probe study of the Decomposition of Fe-Cr-Co Permanent Magnet Alloys, Acta Metall. Vol. 34, 1986, 457-463.
37. W. B. Pearson, "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Metals Park, OH, EUA: ASM International, 1986, pp. 572-574.
38. V. M. Lopez and K. Hirano, Ostwald ripening of  $\gamma$ -Fe precipitates in a Cu-1.5 at. % Fe alloy, Scripta Metallurgical Materials, Vol. 31, 1994, 572-574.
39. Masaharu Kato, N. Honjo y T. Fujli, Low Cycle Fatigue of Cu-Fe Single containing transformable Fe precipitates ISIJ International, Vol. 37, 1997, 1224-1229.

40. S. Saji, S. Hori y Mima, Ageing Characteristic of Copper-Iron Alloys, Mater. Trans. JIM, Vol. 14, 1973, 117-120.
41. D. A. Porter y K. E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys", Ed. Chapman & Hall, Second Edition, Reino Unido, 1992, pp. 144-147.
42. K. E. Easterling y P. R. Swann, Nucleation of Martensite in small Particles; Acta Metallurgical, Vol. 19, 1971, 117-121.
43. D. R. Askeland, "Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Thompson, tercera. Edición, México, 1999, pp. 498-499.
44. C-H Li, D. A. Porter y K. E. Easterling, A lattice Resolution Study of the Martensitic Transformation of Small Iron Particles in a Copper Matrix, Acta Metallurgical, Vol. 33, 1985, 317-328.

## Apéndices

### A) Apéndice 1

```

C Last change: IPN 20 Sep 2006 6:07 pm
C Solucion de la Ec. No Lineal Cahn-Hilliard
C Sist. Hipotetico A-B (M=1 y k=1)
C Bidimensional (para nx=101)
C f=(c-0.5)**2+2.5(c-0.5)**4
C Carmen Gutierrez Mendez, E. O. Avila
Davila y V. M. Lopez Hirata
C
  parameter(nt=2,ix=201,iy=201)
  common/ran0/idummy
  dimension c(nt,ix,iy),g(ix,iy),cout(0:100,ix),
itim(5)
  dimension
st(10,10000),sti(0:100,0:100),str(0:100,0:100)
  dimension ifq(2500)
  data itim/100,2000,10000,30000,80000/
  open(unit=4,file='Hipo-0.015-am=0.01.dat')
  idummy=139475347
  nx=101
  ny=101
  nsys=nx*ny
  asys=nsys
  pi=3.14159
  fac=2.0*pi/50
  dt=0.02
  dx=1.
    write(6,*) "A, at.frac(0.1<c<0.9)?"
  write(4,*) "A, at.frac(0.1<c<0.9)?"
  read(5,*) cwt
  write(4,*) "at. frac.A ="
  write(4,*) cwt
  write(6,*) "Holding time(=<80000)"
  write(4,*) "Holding time(=<80000)"
  read(5,*) nzeit
  write(4,*)nzeit
  ak=1.
    cav=cwt
    cav0=cav*asys
  am=0.01
  dx1=ak/(dx*dx)
  dx2=am/(dx*dx)
  cav1=0.0
  write(4,*)
  write(4,*)
  write(4,*) "Distribución Inicial de Soluta A"
  do 120 i=1,nx
  do 130 j=1,ny
    call randu(xran)
    c(1,i,j)=cav+(xran-0.5)*0.05
    cav1=cav1+c(1,i,j)
130 continue
120 continue
  do 140 i=1,nx
  do 150 j=1,ny
    c(1,i,j)=c(1,i,j)*cav0/cav1
150 continue

```

```

140 continue
  do 161 i=1,nx
    write(4,141) (100*c(1,i,j),j=1,ny)
141 FORMAT(101f10.3)
161 continue
  do 160 i=1,ny
    cout(0,i)=c(1,1,i)
160 continue
  iout=1
  do 110 izeit=1,nzeit
  do 10 i=1,nx
  do 20 j=1,ny
    i1=i-1
    i2=i+1
    j1=j-1
    j2=j+1
    if(c(1,i,j).le.0.0) c(1,i,j)=0.00001
    if(c(1,i,j).ge.1.0) c(1,i,j)=0.99999
    c0=c(1,i,j)
    dfc=-1.*c0+c0*c0*c0
    if(i1.lt.1) i1=nx
    if(i2.gt.nx) i2=1
    if(j1.lt.1) j1=ny
    if(j2.gt.ny) j2=1
    g1=c(1,i1,j)+c(1,i2,j)+c(1,i,j1)+c(1,i,j2)-
4.0*c(1,i,j)
    g(i,j)=(-dx1*g1+dfc)
20 continue
10 continue
  do 30 i=1,nx
  do 40 j=1,ny
    i1=i-1
    i2=i+1
    j1=j-1
    j2=j+1
    if(i1.lt.1) i1=nx
    if(i2.gt.nx) i2=1
    if(j1.lt.1) j1=ny
    if(j2.gt.ny) j2=1
    f1=g(i1,j)+g(i2,j)+g(i,j1)+g(i,j2)-4.0*g(i,j)
    c(2,i,j)=c(1,i,j)+dt*dx2*f1
40 continue
30 continue
  do 50 i=1,nx
  do 60 j=1,ny
    c(1,i,j)=c(2,i,j)
    if(c(1,i,j).le.0.0) c(1,i,j)=0.0
    if(c(1,i,j).ge.1.0) c(1,i,j)=1.0
60 continue
50 continue
  if(izeit.eq.itim(iout)) then
    write(4,1000) izeit
1000 format(" Time:", i8)
  do 162 i=1, nx
    write(4,141) (100*c(1,i,j),j=1,ny)
162 continue

```



```

do 70 j=1,ny
  cout(iout,j)=c(1,1,j)
70 continue
do 405 kx=0,(nx-1)/2
do 406 ky=0,(ny-1)/2
  str(kx,ky)=0.0
  sti(kx,ky)=0.0
406 continue
405 continue
do 407 kx=1,625
  st(iout,kx)=0.0
  ifq(kx)=0
407 continue
do 310 kx=0,(nx-1)/2
do 315 ky=0,(ny-1)/2
  ksq=kx*kx+ky*ky
  if(ksq.eq.0) go to 315
  if(ksq.gt.625) go to 315
do 320 i=1,nx
do 325 j=1,ny
  xx=kx*i+ky*j
  akr=xx*fac
  str(kx,ky)=str(kx,ky)+cos(akr)*c(1,i,j)
  sti(kx,ky)=sti(kx,ky)+sin(akr)*c(1,i,j)
325 continue
320 continue
315 continue
310 continue
C
do 425 kx=0,(nx-1)/2
do 435 ky=0,(ny-1)/2
  ksq=kx*kx+ky*ky
  if(ksq.eq.0) go to 435
  if(ksq.gt.625) go to 435
  ifq(ksq)=ifq(ksq)+1
st(iout,ksq)=st(iout,ksq)+(str(kx,ky)**2+sti(kx,ky)*
*2)/asys
435 continue
425 continue
  iout=iout+1
endif
110 continue
  delta=dx
  write (4,*)
  write (4,*)

write (4,*) "Concentration vs. Distance"
write(4,*)"d 0 100 2000 10000 30000 80000"

do 210 i=1,ny

  disp=delta*i-delta

  write(4,2000) disp,(cout(j,i),j=0,iout-1)

2000 format(f10.3,11f8.4)

210 continue
  write (4,*)
  write (4,*)
  write (4,*) "Amplitude vs. Wave Number"
  write(4,*) "k 0 100 2000 10000 30000
80000"

do 220 kx=1,625

  if(ifq(kx).ge.1) then

    fsq=ifq(kx)
    st(iout,kx)=st(iout,kx)/fsq
    ak=kx
    akk=fac*sqrt(ak)
    write(4,3000) akk,(st(j,kx),j=1,iout-1)
3000 format(f8.2,10f9.2)
  endif
220 continue
  write (6,*) "*****"
  WRITE(6,*) "End of Run"
  stop
  end

  subroutine randu(xran)
  common/ran0/idummy
  anum=0.4656612e-9
  iy=idummy
  iy=iy*16807
  if(iy) 15,16,16
15 iy=iy+2147483647+1
16 y=iy
  xran=y*anum
  idummy=iy
  return
  end

```

B) Apéndice 2

```

C      Numerical calculation of Cahn-Hilliard
equation
C      (2-Dimensional)
C      V. M. Lopez Hirata and Carmen Gutierrez
(IPN)
C      Cu-Rich Cu-Fe alloys
C
parameter(nt=2,ix=201,iy=201)
common/ran0/idummy
dimension c(nt,ix,iy),g(ix,iy),cout(0:100,ix),
itim(10)
dimension
st(10,10000),sti(0:100,0:100),str(0:100,0:100)
dimension ifq(2500)
data itim/60,300,600,900,1800,3600,7200,
* 360000,720000,3600000/
open(unit=4,file='.985Cu-Fe.dat')
idummy=139475347
nx=101
ny=101
a0=3.57e-8
nsys=nx*ny
asys=nsys
pi=3.14159
fac=2.0*pi/50
dt=10.
dx=2.5e-8
r=8.3144
tc=1273
C
1001 write(6,*) "Temperature, K(T< 1273)?"
write(4,*) "Temperature, K(T< 1273)?"
read(5,*) t
write(4,*) "T = "
write(4,*)t
if(t.gt.1273) go to 1001
write(6,*) "Cu, wt.frac(0.96<c<0.99)?"
write(4,*) "Cu, wt.frac(0.96<c<0.99)?"
read(5,*) cwt
write(4,*) " wt.%Cu = "
write(4,*) cwt
write(6,*) "Holding time(=<72000000)"
write(4,*) "Holding time(=<72000000)"
read(5,*) nzeit
write(4,*)nzeit
ak=0.08333*a0**2*(48206.0-8.45*t)*1.1
afe=55.85
acu=63.55
cav=cwt*afe/(acu*(1-cwt)+afe*cwt)
cav0=cav*asys
dcufe=1.4*exp(-216876.2/(r*t))
am=dcufe/(2.0*(48206.0-8.45*t)-4.0*r*t)
dx1=ak/(dx*dx)
dx2=am/(dx*dx)
cav1=0.0
write(4,*)
write(4,*)
write(4,*) "Initial distribution of Iron"
do 120 i=1,nx
do 130 j=1,ny
call randu(xran)
c(1,i,j)=cav+(xran-0.5)*0.05
cav1=cav1+c(1,i,j)
130 continue
120 continue
do 140 i=1,nx
do 150 j=1,ny
c(1,i,j)=c(1,i,j)*cav0/cav1
if (c(1,i,j).gt.1.) THEN
c(1,i,j)=0.9999
END if
c(1,i,j)=1.-c(1,i,j)
if(c(1,i,j).le.0.0) c(1,i,j)=1.-cav
150 continue
140 continue
do 161 i=1, nx
write(4,141) (100*c(1,i,j),j=1,ny)
141 FORMAT(101f10.3)
161 continue
do 160 i=1,ny
cout(0,i)=c(1,1,i)
160 continue
iout=1
do 110 izeit=1,nzeit
do 10 i=1,nx
do 20 j=1,ny
i1=i-1
i2=i+1
j1=j-1
j2=j+1
if(c(1,i,j).le.0.0) c(1,i,j)=0.00001
if(c(1,i,j).ge.1.0) c(1,i,j)=0.99999
c0=c(1,i,j)
c1=1.-c0
dfc=r*t*alog(c0/c1)-2.*(c0-
0.5)*(48206.0-8.45*t)
if(i1.lt.1) i1=nx
if(i2.gt.nx) i2=1
if(j1.lt.1) j1=ny
if(j2.gt.ny) j2=1
g1=c(1,i1,j)+c(1,i2,j)+c(1,i,j1)+c(1,i,j2)-
4.0*c(1,i,j)
g(i,j)=(-dx1*g1+dfc)*c0*c1
20 continue
10 continue
do 30 i=1,nx
do 40 j=1,ny
i1=i-1
i2=i+1
j1=j-1
j2=j+1
if(i1.lt.1) i1=nx
if(i2.gt.nx) i2=1
if(j1.lt.1) j1=ny
if(j2.gt.ny) j2=1
f1=g(i1,j)+g(i2,j)+g(i,j1)+g(i,j2)-4.0*g(i,j)
c(2,i,j)=c(1,i,j)+dt*dx2*f1
40 continue
30 continue

```

```

do 50 i=1,nx
do 60 j=1,ny
  c(1,i,j)=c(2,i,j)
  if(c(1,i,j).le.0.0) c(1,i,j)=0.0
  if(c(1,i,j).ge.1.0) c(1,i,j)=1.0
60 continue
50 continue
  if(izeit.eq.itim(iout)) then
    write(4,1000) izeit
1000 format(" Time:", i8)
    do 162 i=1, nx
      write(4,61) (100*c(1,i,j),j=1,ny)
61 FORMAT(101f10.3)
162 continue
    write(4,*) "distribution of Iron solute"
    do 70 j=1,ny
      cout(iout,j)=c(1,1,j)
70 continue
    do 405 kx=0,(nx-1)/2
    do 406 ky=0,(ny-1)/2
      str(kx,ky)=0.0
      sti(kx,ky)=0.0
406 continue
405 continue
    do 407 kx=1,625
      st(iout,kx)=0.0
      ifq(kx)=0
407 continue
    do 310 kx=0,(nx-1)/2
    do 315 ky=0,(ny-1)/2
      ksq=kx*kx+ky*ky
      if(ksq.eq.0) go to 315
      if(ksq.gt.625) go to 315
    do 320 i=1,nx
    do 325 j=1,ny
      xx=kx*i+ky*j
      akr=xx*fac
      str(kx,ky)=str(kx,ky)+cos(akr)*c(1,i,j)
      sti(kx,ky)=sti(kx,ky)+sin(akr)*c(1,i,j)
325 continue
320 continue
315 continue
310 continue
C
do 425 kx=0,(nx-1)/2
do 435 ky=0,(ny-1)/2
  ksq=kx*kx+ky*ky
  if(ksq.eq.0) go to 435
  if(ksq.gt.625) go to 435
  ifq(ksq)=ifq(ksq)+1
st(iout,ksq)=st(iout,ksq)+(str(kx,ky)**2+sti(kx,ky)*
*2)/asys
435 continue

425 continue
  iout=iout+1
endif
110 continue
  delta=dx*1.0e7
  write (4,*)
  write (4,*)
  write (4,*) "Concentration vs. Distance"
  write(4,*)"d 0 .25hr .5hr 1hr 2hr 5hr 10hr
20hr 50hr 100hr 200hr"

  do 210 i=1,ny
    disp=delta*i-delta
    write(4,2000) disp,(cout(j,i),j=0,iout-1)
2000 format(f10.3,11f8.4)

210 continue
  write (4,*)
  write (4,*)
  write (4,*) "Amplitude vs. Wave Number"
  write(4,*)"k 0 .25hr .5hr 1hr 2hr 5hr 10hr
20hr 50hr 100hr 200hr"

  do 220 kx=1,625
    if(ifq(kx).ge.1) then
      fsq=ifq(kx)
      st(iout,kx)=st(iout,kx)/fsq
      ak=kx
      akk=fac*sqrt(akk)
      write(4,3000) akk,(st(j,kx),j=1,iout-1)
3000 format(f8.2,10f9.2)
    endif
220 continue
  write (6,*) "*****"
  WRITE(6,*) "End of Run"
  stop
end
  subroutine randu(xran)
  common/ran0/idummy
  anum=0.4656612e-9
  iy=idummy
  iy=iy*16807
  if(iy) 15,16,16
15 iy=iy+2147483647+1
16 y=iy
  xran=y*anum
  idummy=iy
  return
end

```

### C) Apéndice 3

```

C Last change: IPN 2 Oct 2006 9:25 pm
C Numerical calculation of Cahn-Hilliard
equation
C (2-Dimensional)
C V. M. Lopez Hirata and Carmen Gutierrez
(IPN)
C Cu-Rich Cu-Fe alloys
C
parameter(nt=2,ix=201,iy=201)
common/ran0/idummy
dimension c(nt,ix,iy),g(ix,iy),cout(0:100,ix),
itim(10)
dimension
st(10,10000),sti(0:100,0:100),str(0:100,0:100)
dimension ifq(2500)
data
itim/900,1800,3600,7200,18000,36000,72000,
* 180000,360000,720000/
open(unit=4,file='Cu-Fe-1.5-823K.dat')
idummy=139475347
nx=101
ny=101
a0=3.57e-8
nsys=nx*ny
asys=nsys
pi=3.14159
fac=2.0*pi/50
dt=1.
dx=10.0e-8
r=8.3144
1001 write(6,*) "Temperature, K(T< 1273)?"
write(4,*) "Temperature, K(T< 1273)?"
read(5,*) t
write(4,*) "T = "
write(4,*)t
if(t.gt.1273) go to 1001
write(6,*) "Cu, wt.frac(0.96<c<0.99)?"
write(4,*) "Cu, wt.frac(0.96<c<0.99)?"
read(5,*) cwt
write(4,*) " wt.%Cu ="
write(4,*) cwt
write(6,*) "Holding time(=<72000000)"
write(4,*) "Holding time(=<72000000)"
read(5,*) nzeit
write(4,*)nzeit
ak=0.08333*a0**2*(48206.0-8.45*t)*1.1
afe=55.85
acu=63.55
cav=cwt*afe/(acu*(1-cwt)+afe*cwt)
cav0=cav*asys
dcufe=1.4*exp(-216876.2/(r*t))*0.01
am=dcufe/(2.0*(48206.0-8.45*t)-4.0*r*t)
dx1=ak/(dx*dx)
dx2=am/(dx*dx)
cav1=0.0
write(4,*)
write(4,*)
write(4,*) "Initial distribution of Iron"
do 120 i=1,nx
do 130 j=1,ny
call randu(xran)
c(1,i,j)=cav+(xran-0.5)*0.05
cav1=cav1+c(1,i,j)
130 continue
120 continue
do 140 i=1,nx
do 150 j=1,ny
c(1,i,j)=c(1,i,j)*cav0/cav1
if (c(1,i,j).gt.1.) THEN
c(1,i,j)=0.9999
END if
c(1,i,j)=1.-c(1,i,j)
if(c(1,i,j).le.0.0) c(1,i,j)=1.-cav
150 continue
140 continue
do 161 i=1, nx
write(4,141) (100*c(1,i,j),j=1,ny)
141 FORMAT(101f10.3)
161 continue
do 160 i=1,ny
cout(0,i)=c(1,1,i)
160 continue
iout=1
do 110 izeit=1,nzeit
do 10 i=1,nx
do 20 j=1,ny
i1=i-1
i2=i+1
j1=j-1
j2=j+1
if(c(1,i,j).le.0.0) c(1,i,j)=0.00001
if(c(1,i,j).ge.1.0) c(1,i,j)=0.99999
c0=c(1,i,j)
c1=1.-c0
dfc=r*t*a*log(c0/c1)-2.*(c0-
0.5)*(48206.0-8.45*t)
if (Kc.eq.1) then
dx=1.
dx1=1./(dx*dx)
dx2=0.01/(dx*dx)
dt=1.
dfc=-1.*c0+c0*c0*c0
END if
if(i1.lt.1) i1=nx
if(i2.gt.nx) i2=1
if(j1.lt.1) j1=ny
if(j2.gt.ny) j2=1
g1=c(1,i1,j1)+c(1,i2,j1)+c(1,i,j1)+c(1,i,j2)-
4.0*c(1,i,j)
g(i,j)=(-dx1*g1+dfc)
20 continue
10 continue
do 30 i=1,nx
do 40 j=1,ny

```

```

i1=i-1
i2=i+1
j1=j-1
j2=j+1
if(i1.lt.1) i1=nx
if(i2.gt.nx) i2=1
if(j1.lt.1) j1=ny
if(j2.gt.ny) j2=1
f1=g(i1,j)+g(i2,j)+g(i,j1)+g(i,j2)-4.0*g(i,j)
c(2,i,j)=c(1,i,j)+dt*dx2*f1
40 continue
30 continue
do 50 i=1,nx
do 60 j=1,ny
c(1,i,j)=c(2,i,j)
if(c(1,i,j).le.0.0) c(1,i,j)=0.0
if(c(1,i,j).ge.1.0) c(1,i,j)=1.0
60 continue
50 continue
if (izeit.gt.3600)then
Kc=1
END if
if(izeit.eq.itim(iout)) then
write(4,1000) izeit
1000 format(" Time:", i8)
do 162 i=1, nx
write(4,61) (100*c(1,i,j),j=1,ny)
61 FORMAT(101f10.3)
162 continue
write(4,*) "distribution of Iron solute"
do 70 j=1,ny
cout(iout,j)=c(1,1,j)
70 continue
do 405 kx=0,(nx-1)/2
do 406 ky=0,(ny-1)/2
str(kx,ky)=0.0
sti(kx,ky)=0.0
406 continue
405 continue
do 407 kx=1,625
st(iout,kx)=0.0
ifq(kx)=0
407 continue
do 310 kx=0,(nx-1)/2
do 315 ky=0,(ny-1)/2
ksq=kx*kx+ky*ky
if(ksq.eq.0) go to 315
if(ksq.gt.625) go to 315
do 320 i=1,nx
do 325 j=1,ny
xx=kx*i+ky*j
akr=xx*fac
str(kx,ky)=str(kx,ky)+cos(akr)*c(1,i,j)
sti(kx,ky)=sti(kx,ky)+sin(akr)*c(1,i,j)
325 continue
320 continue
315 continue
310 continue
C
do 425 kx=0,(nx-1)/2
do 435 ky=0,(ny-1)/2
ksq=kx*kx+ky*ky
if(ksq.eq.0) go to 435
if(ksq.gt.625) go to 435
ifq(kx)=ifq(kx)+1
st(iout,ksq)=st(iout,ksq)+(str(kx,ky)**2+sti(kx,ky)*
*2)/asys
435 continue
425 continue
iout=iout+1
endif
110 continue
delta=dx*1.0e7
write (4,*)
write (4,*)
write (4,*) "Concentration vs. Distance"
write(4,*)"d 0 .25hr .5hr 1hr 2hr 5hr 10hr
20hr 50hr 100hr 200hr"
do 210 i=1,ny
disp=delta*i-delta
write(4,2000) disp,(cout(j,i),j=0,iout-1)
2000 format(f10.3,11f8.4)
210 continue
write (4,*)
write (4,*)
write (4,*) "Amplitude vs. Wave Number"
write(4,*)"k 0 .25hr .5hr 1hr 2hr 5hr 10hr
20hr 50hr 100hr 200hr"
do 220 kx=1,625
if(ifq(kx).ge.1) then
fsq=ifq(kx)
st(iout,kx)=st(iout,kx)/fsq
ak=kx
akk=fac*sqrt(ak)
write(4,3000) akk,(st(j,kx),j=1,iout-1)
3000 format(f8.2,10f9.2)
endif
220 continue
write (6,*) "*****"
WRITE(6,*) "End of Run"
stop
end
subroutine randu(xran)
common/ran0/idummy
anum=0.4656612e-9
iy=idummy
iy=iy*16807
if(iy) 15,16,16
15 iy=iy+2147483647+1
16 y=iy
xran=y*anum
idummy=iy
return
end

```