

# Efecto de la Descomposición Espinodal sobre el comportamiento mecánico de aleaciones base Cu-Ni

Tesis  
que para obtener el grado de  
Maestro en Ingeniería Mecánica

Presenta  
**Julio Cesar Lozano Rodríguez**

Director de Tesis: Dra. Erika Osiris Ávila Dávila

Codirectores: Dr. Mario Emigdio Rodríguez Castillo

M. en C. Luis Manuel Palacios Pineda

Pachuca, Hidalgo, México. Mayo del 2014



Carr. México – Pachuca Km 87.5, A. P. 276, C.P. 42080, Col. Venta Prieta.  
Pachuca, Hidalgo. Tels. (771) 711 3073, 711 3596, 711 5119, 7115538. Fax: 711 3399.

[www.itpachuca.edu.mx](http://www.itpachuca.edu.mx)



## Resumen

Esta investigación se aboca al estudio de la separación de fases por descomposición espinodal en el sistema hipotético y un sistema real de composiciones Cu35%-Ni55%-Cr10% peso y Cu50%-Ni40%-Cr10% peso mediante simulación. Con lo cual se pudo predecir de forma cualitativa, mediante el análisis de la morfología, las propiedades mecánicas que se modificarían en estas aleaciones y así estimar su comportamiento mecánico.

Se describe el procedimiento experimental que se llevó a cabo para la validación del modelo, así como la metodología numérica utilizada para la solución del modelo de campo de fases el cual se basa en la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn - Hilliard lo cual proporciona una excelente aproximación al fenómeno de separación de fases por descomposición espinodal.

Mediante la solución numérica del modelo, se analizaron los efectos en la microestructura de diferentes parámetros que forman parte de la ecuación y la modificación de algunas propiedades mecánicas del material en base a la morfología de las fases presentes, en un sistema hipotético ternario ABC con laguna de inmiscibilidad de composiciones A60%-B5%-C35% at, (1), A70%-B15% - C15% (2) at, y A60%-B35%-C5% at (3).

El sistema Cu-Ni, se analizó en dos composiciones Cu40%-Ni50%-Cr10% y Cu35%-Ni55%-Cr10% peso, obteniendo las microestructuras y perfiles de concentración mediante simulación, estos resultados se compararon con los obtenidos de literatura especializada, mostrando un alto grado de concordancia en la morfología. Así mismo se realizó un análisis cualitativo en base a la forma y distribución de las fases separadas, impactando directamente en la modificación de las propiedades mecánicas después de la separación de fases por descomposición espinodal, para estimar el tiempo de vida útil de elementos estructurales y de mecanismos con estas composiciones a fin de realizar a nivel operativo mantenimiento preventivos.

## Abstract

This research study focuses to phase separation by spinodal decomposition in the hypothetical system and a real system compositions Cu35%-Ni55%-Cr10% weight and Cu50%-Ni40%-Cr10% weight through simulation. Whereupon was predicted qualitatively by analyzing the morphology, mechanical properties they acquire these alloys and thus estimate the mechanical behavior.

The experimental procedure was carried out to validate the model and the numerical method used for solving the phase field model which is based on nonlinear partial differential equation is described Cahn - Hilliard which provides an excellent approximation to the phenomenon of phase separation by spinodal decomposition.

By numerical solution of the phenomenon, we analyzed the effects on the microstructure of various parameters that are part of the equation and modifying some mechanical properties of the material based on the morphology of the phases present in a hypothetical system with ternary ABC immiscibility compositions A60%-B5%-C35% at (1), A70%-B15%-C15% (2) at, y A60%-B35%-C5% at (3).

The Cu -Ni system was analyzed on two compositions Cu40%-Ni50%-Cr10% y Cu35%-Ni55%-Cr10% weight to obtain the microstructures and concentration profiles simulated and compared these results with those obtained from literature, showing a high degree of agreement morphology. Also qualitative analysis is performed based on the shape and distribution of the separated phases, directly impacting changes of mechanical properties after phase separation by spinodal decomposition, to estimate the lifetime of the structural elements and mechanisms with these compositions to perform preventive maintenance operational level.

# Contenido

<b>Resumen</b>	<b>II</b>	
<b>Abstrac</b>	<b>III</b>	
<b>Contenido</b>	<b>IV</b>	
<b>Índice de Tablas</b>	<b>VI</b>	
<b>Índice de figuras</b>	<b>VII</b>	
<b>Simbología</b>	<b>XIII</b>	
<b>Introducción</b>	<b>1</b>	
Justificación	1	
Planteamiento del problema	2	
Hipótesis	3	
Objetivos	3	
Objetivo General		
Objetivo Especifico		
<b>Capítulo 1 Fundamentos de Ingeniería de Materiales</b>		
1.1	Propiedades generales de aleaciones base cobre	4
1.1.1	Ventajas y desventajas de Aleaciones Base Cu-Ni	5
1.1.2	Aplicaciones Industriales del sistema base cobre nickel	6
1.1.3	Importancia del estudio microestructural por simulación	6
1.2	Diagramas de Fases	8
1.3	Teorías de descomposición de fases	12
1.3.1	Nucleación	14
1.3.1.1	Nucleación Homogénea	14
1.3.1.2	Nucleación Heterogénea	15
1.3.1.3	Descomposición Espinodal	15
1.4	Simulación	20

1.4.1	Método de Dinámica molecular	20
1.4.2	Método de Monte Carlo	20
1.4.3	Método de campo continuo o campo de fases	21
1.5	Estado del arte	22
1.5.1	Simulación y modelado	22
1.5.2	Experimentación	24
1.5.3	Experimentación y caracterización de sistemas ternarios Cu-Ni	27

## Capítulo 2 Metodología Experimental y numérica.

2.1	Metodología Experimental	30
2.2	Experimentación sistema ternario Cu-Ni-Cr	34
2.3	Metodología numérica	36

## Capítulo 3 Resultados y discusión

3.1	Simulación Numerica del sistema hipotético ABC	41
3.1.1	Análisis de perfiles de composición	42
3.1.2	Análisis Microestructural	57
3.2	Perfiles composicionales sistema real Cu35%-Ni55%-Cr10%	74
3.2.1	Análisis microestructural Sistema Cu35%-Ni55%-Cr10% sometido a 400-500 K	75
3.2.2	Análisis microestructural Sistema Cu35%-Ni55%-Cr10% sometido a 600-700 K	78
3.3	Perfiles composicionales sistema real Cu50%-Ni40%-Cr10%	83
3.3.1	Análisis microestructural sistema Cu50%-Ni40%-Cr10% sometido a 400-500 K	84
3.4	Comportamiento mecánico de aleaciones Cu-Ni-Cr	91
3.5	<b>Conclusiones</b>	94

<b>Referencias Bibliográficas</b>	96
-----------------------------------	----

<b>Anexo 1 Operación de Horno por Arco Eléctrico</b>	100
--	-----

<b>Anexo 2 Ecuación en diferencias finitas</b>	102
--	-----

<b>Anexo 3 Participaciones</b>	106
--------------------------------	-----

## Índice de Tablas

1.1	Características generales aleaciones Cu-Ni (Referencia ASTM-B-122M-2006)	5
1.2	Aportaciones de los sistemas Cu - Ni	6
1.3	Diferencias entre nucleación y crecimiento y descomposición espinodal	19
2.1	Composición de la aleación sujeta a estudio	36

## Índice de Figuras

1.1	Escalas espacial y temporal (modelado)	7
1.2	Diagramas binarios, a) sin laguna de inmiscibilidad b) con laguna de inmiscibilidad	8
1.3	Triangulo de gibbs [11]	9
1.4	Energías libres de una fase líquida y tres fases sólidas de un sistema ternario	10
1.5	a) Construcción de un plano tangencial para definir las superficies de energía libre en equilibrio entre s y l en un sistema ternario.[4], b) sección isotérmica a través de un diagrama de fases ternario obtenida en una región bifásica (L+S) y varias líneas de vinculo.	11
1.6	Solidificación de equilibrio de la aleación X	11
1.7	Diagrama de fases ternario	12
1.8	Grafica de curva espinodal a) Grafica energía libre-composición, b) temperatura-composición	16
1.9	Descomposición espinodal de una aleación de composición X0	18
2.1	Diagrama Ternario Cu-Ni-Cr para la sección de 930°C Calculado experimental Respectivamente [13]	30
2.2	Esquema experimental a) parte uno	31
2.2	Esquema experimental b) parte dos	32
2.3	Horno de arco Edmond Bulher	33
2.4	Horno de laboratorio Modelo 51848 para tratamientos térmicos	33
2.5	Muestra un acercamiento a 50 aumentos se pueden apreciar pequeñas grietas en la muestra (después del	35

	Homogeneizado)	
2.6	Análisis de la composición de la muestra	35
2.7	Grafica de la función 2.2, Energía libre vs composición	37
2.8	Esquema de simulación Numérica a)parte uno	39
2.8	Esquema de simulación Numérica b)parte dos	40
3.1	Diagrama Hipotético ternario ABC con laguna de inmiscibilidad	42
3.2	Caso I perfiles composicionales para A60%-B5%-C35% at. A) 360 s (0.1h)	43
3.2	Caso I perfiles composicionales para A60%-B5%-C35% at. B) 14400 s (4h)	44
3.2	Caso I perfiles composicionales para A60%-B5%-C35% at. C) 21600 s (6 h)	44
3.3	Perfiles composicionales para la composición A70%-B15%-C15% at, A) 360 s(0.1h) B) 1800 (0.5 h)	45
3.3	Perfiles composicionales para la composición A70%-B15%-C15% at, C) 14400 (4 h)	46
3.4	Perfiles composicionales para la composición A60%-B35% - C5% A) 360 s (0.1 h)	46
3.4	Perfiles composicionales para la composición A60%-B35%-C5% at, B)14400s (4 h) C)28800 s (8h)	47
3.5	Perfiles composicionales para la composición A70%-B%15-C15% at, A)180 s(0.05h) B)1800 (0.5h) C)14400s (4h)	48
3.6	Perfiles composicionales para la composición A60%-B5%-C35% at, A)180 s (0.05h) B)1080 s (0.3h) C)14400 (4h)	49

3.7	Perfiles composicionales para la composición A60%-B35%-C5% at, A)180 s (0.05h) B)7200 s (2h) C)21600 s(6h)	50
3.8	Perfiles composicionales para la composición A60%-B5%-C35% at, A)1800 s (0.5h) B)3600 s (1h) C)14400 s(4h) caso VI	51
3.9	Perfiles composicionales para la composición A70%-B15%-C15% at, A)1800 s (0.5h) B)3600 s (1h) C)14400 s(4h) IV	52
3.10	Perfiles composicionales para la composición A60%-B35%-C5% at, , A)1800 s (0.5h) B)14400 s (4h) caso IV	53
3.11	Perfiles composicionales para la composición A60%-B5%-C35% at, A)180 s (0.05h) B)360 (0.1h ) caso V	54
3.12	Perfiles composicionales para la composición A60%-B5%-C35% at, at A)180 s (0.05h) B)1800s (0.5h) C)14400 (4h) caso V	55
3.13	Perfiles composicionales para la composición A60%-B5%-C35% at, A)360 s (0.1h) B)3600 s (1h) caso III	56
3.13	Perfiles composicionales para la composición A60%-B5%-C35% at, A)14400 s (4h) caso III	57
3.14	Microestructuras para la composición A60%-B5%-C35% at, a diferentes tiempos de envejecido caso I	58
3.15	Microestructuras para la composición A70%-B15% C5% at, a diferentes tiempos de envejecido caso I	59
3.16	Microestructuras para la composición A60%-B35%-C5% at, a diferentes tiempos de envejecido caso I	60

3.17	Microestructuras para la composición A60%-B5%-C35% at, a diferentes tiempos de envejecido caso III	62
3.18	Microestructuras para la composición A70%-B15%-C15% at, a diferentes tiempos de envejecido caso III	63
3.19	Microestructuras para la composición A70%-B15%-C15% at, a diferentes tiempos de envejecido caso III	64
3.20	Microestructuras para la composición A60%-B5%-C35% at, A) 1800 (0.5h) caso IV	65
3.20	Microestructuras para la composición A60%-B5%-C35% at, B)3600 (1h) C)14400 (4h) caso IV	66
3.21	Microestructuras para la composición A70%-B15%-C15% at, a diferentes tiempos de envejecido caso IV	67
3.22	Microestructuras para la composición A60%-B35%-C5% at, A) 1080 (0.3h) caso IV	68
3.22	Microestructuras para la composición A60%-B35%-C5% at, B) 1080 s (1h) C) 14400 s (4h) caso IV	69
3.23	Microestructuras para la composición A60%-B5%-C35%, A)180 s (0.05h) B)360 s (0.1h) caso V	71
3.23	Microestructuras para la composición A60%-B5%-C35% at, C)7200 (2h) caso V	72
3.24	Microestructuras para la composición A70%-B15%-C15% at, A)180 s (0.05h) caso V	72
3.24	Microestructuras para la composición A70%-B15%-C15% a B)1800 s (0.5h) c)14400 s(4h) caso V	73

3.25	Perfiles de concentración para la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% peso a diferentes tiempos de envejecido	74
3.26	Microestructuras para la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% peso, a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 0 s la cual representa el solubilizado	75
3.27	Microestructuras para la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% peso, a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 18000 s.	76
3.28	microestructuras para la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% peso, a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 72000 s.	77
3.29	Microestructuras para la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% peso, a 600 K (columna izquierda) y 700 K (columna derecha) a 0 s que representa el solubilizado	79
3.30	Microestructuras para la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% peso, a 600 K (columna izquierda) y 700 K (columna derecha) a 18000 s.	80
3.31	Microestructuras para la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% peso, a 600 K (columna izquierda) y 700 K (columna derecha) a 144 000 s.	81
3.32	Microestructura de Cu33%-Ni52%-Cr5% envejecida a 36 Ks [1.29]	82
3.33	Perfiles composicionales de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% peso, a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) A)14400 (4h) B)612000 (170h).	83
3.33	Perfiles composicionales de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% peso, a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) C)720000s (200h).	84
3.34	Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% peso, a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna	84

	derecha) a) cobre	
3.34	Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% peso a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 144000 b) níquel C) cromo.	85
3.35	Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 216000 288000 A) cobre- níquel	85
3.35	Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 216000 288000, B)cromo	86
3.36	Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% peso, a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 720000.	86
3.37	Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 600 K (columna izquierda) y 700 K (columna derecha) a 18000 s	87
3.38	Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 600 K (columna izquierda) y 700 K (columna derecha) a 360000 s	88
3.39	Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 600 K (columna izquierda) y 700 K (columna derecha) a 720000 s.	90
3.40	Microestructura de Cu33%-Ni52%-Cr envejecida a 36 Ks [26]	91
3.41	Esfuerzo de cedencia- envejecido de Cu-31.6 Ni-1.7 Cr envejecido a 650 °C [29]	92
3.42	Curva de variación dureza-tiempo de envejecido de Cu-27 Ni-2 Cr envejecido de 773 a 1073 K (▲)1073 K (□)973 K (○)873 K (•)823 K (Δ)773 K	93

## Simbología

Símbolo	Descripción
$G^L$	Energía libre en fase líquida
$G^\alpha$	Energía libre en la fase sólida
$\alpha$	Región monofásica
$T_m$	Temperatura de fusión
$\hat{c}$	Composición promedio de la matriz
$F_p$	Fracción de volumen del precipitado
$T_H$	Temperatura de mono fase
$D$	Coefficiente de difusión
$T_E$	Temperatura de envejecido
DR-x	Difracción de rayos X
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión

## Introducción

Actualmente el conocer la microestructura de un material, su evolución, el proceso cinético, permite estimar el tiempo de vida útil y su comportamiento: mecánico eléctrico y térmico entre otras características, ya que estas propiedades están ligadas a la microestructura [17 p. 24].

En este trabajo se lleva a cabo la caracterización de una aleación ternaria mediante algoritmos computacionales de programación, Simulando la microestructura de un sistema ternario con laguna de inmiscibilidad y la evolución del mismo, cuando dicho sistema en su operación, se somete a cambios de temperatura con la suficiente energía para promover un proceso cinético de separación de fases (ej. Intercambiadores y recuperadores de calor), característico de sistemas susceptibles a descomponerse espinodalmente,

Con el fin de validar los resultados obtenidos por simulación, se promovió la descomposición espinodal de forma experimental del sistema base Cu-Ni, en las aleaciones Cu40%-Ni50%-Cr10% y Cu35%-Ni55%-Cr10% peso y posteriormente se sometió a tratamientos térmicos de envejecido, los cuales simulan, que ocurre con los elementos estructurales de estas aleaciones, bajo condiciones térmicas de operación, en diferentes ciclos de temperatura siendo estos suficientes para promover una separación de fases.

## Justificación

El estudio del proceso cinético de separación de fases, es de suma importancia en la industria ya que muchos componentes estructurales, de interconexión mecánica, eléctrica y térmica son sistemas multicomponente.

Las aleaciones ternarias Cu40%-Ni50%-Cr10% y Cu35%-Ni55%-Cr10% peso, objeto de esta investigación han sido poco estudiado tal situación motiva el análisis y estudio de la separación de fases por descomposición espinodal,

contribuyendo así al mejor entendimiento de mecanismo y cinética a diferentes tiempos de envejecido.

La separación de fases por descomposición espinodal y el entendimiento de su cinética durante diferentes tiempos de envejecido impactan en la determinación de tiempos de vida útil, mediante el conocer cuando el material incrementa su dureza fragilizándolo así, elementos estructurales con esta aleación, con lo cual se proporciona la capacidad de la optimización a nivel operativo, de programas de mantenimiento productivo predictivo [2], impactando en el costo, eficiencia operativa de equipos y maquinaria y en el sector financiero industrial, minimizando costos de investigación e infraestructura para la experimentación.

Este estudio valida el modelo de un sistema ternario y mediante la simulación, y se confirma mediante observaciones experimentales de forma cualitativa que hacen de este trabajo una excelente herramienta para minimizar costos y llevando a su vez al sector tecnológico.

## **Planteamiento del problema**

Con el fin de recopilar datos útiles y obtener una visión más completa del sistema de aleación base Cu-Ni, es importante analizar las aleaciones Cu35%-Ni55%-Cr10% y Cu50%-Ni40%-Cr10% peso, propuestas en este trabajo.

Con este propósito se estudia la evolución microestructural en aleaciones ternarias (base cobre), centrada específicamente las aleaciones antes mencionadas, y el efecto de la descomposición espinodal sobre el comportamiento mecánico. Este sistema por la naturaleza de sus propiedades es de gran aplicación en ambientes marítimos, industria petrolera llámese extracción o petroquímica donde las fluctuaciones de temperatura son considerables afectando directa y paulatinamente a los componentes sometidos a estos ambientes de trabajo.

Esto hace crítico y de gran importancia el programar un paro de equipo por mantenimiento a fin de evitar pérdidas cuantiosas debidas a una falla repentina, de ahí el interés de esta investigación a nivel operativo industrial.

## Hipótesis

Desarrollar una Herramienta computacional capaz de predecir la cinética y la evolución microestructural de un sistema ternario y confirmar la interpretación de observaciones experimentales. Que trae como consecuencia, aportar al conocimiento técnico la posibilidad de predecir tiempos de vida útiles de sistemas, sujetos a fluctuaciones de temperatura durante su operación, antes de que ocurra la falla y de esta forma lograr la planificación de un mantenimiento predictivo productivo minimizando costos y eficientando la productividad

## Objetivos

### Objetivo General

Analizar el efecto de la descomposición espinodal en el comportamiento mecánico del Sistema ternario Cu-Ni.

### Objetivos específicos

- Analizar el efecto de los parámetros que forman parte de la Ecuación de Cahn-Hilliard modificando los valores dependientes mediante el análisis de un sistema hipotético.
- Analizar el comportamiento mecánico del sistema Cu-Ni ,expuesto a descomposición espinodal, mediante la simulación numérica.
- Analizar de la morfología y cinética de descomposición espinodal durante las primeras etapas de la transformación en los sistemas Cu-Ni y su repercusión en la dureza y comportamiento mecánico del material mediante la simulación numérica y experimentación.
- Aclarar la naturaleza de los parámetros que forman parte del modelo de campo de fases y su efecto sobre el proceso estudiado.
- Obtener una simulación numérica de la evolución microestructural durante envejecidos isotérmicos de sistemas de aleación ternarios base Cu-Ni
- Analizar el efecto de la energía de deformación elástica sobre la morfología de sistemas Cu-Ni sometidos a la descomposición espinodal.

# CAPITULO 1

## ***Fundamentos de Ingeniería en Materiales***

### **Introducción**

La tecnología debe su desarrollo a la creciente influencia de la ciencia sobre las propiedades de los materiales, haciendo de equipos robustos y aparatosos, disminuir sus dimensiones, así como, obtener excelentes relaciones entre propiedades y peso. A fin de tener en consideración los fundamentos matemáticos y teóricos; el presente capítulo tocará en esencia los principales conceptos y aplicaciones de los mecanismos de separación de fases, para facilitar la lectura y así, abordar algunas investigaciones experimentales de descomposición espinodal.

### **1.1 Propiedades generales de aleaciones base cobre**

Las aleaciones base cobre industrialmente tienen un gran impacto en ambientes de operación agresivos en cuando a comportamiento mecánico, termo-mecánico y degradación química (oxidación), lo cual hace de gran importancia su estudio e investigación.

Las aleaciones Cu-Ni presentan una mejor resistencia a la fatiga, termo fluencia y al desgaste, que aleaciones ligeras de Al-Mg; este sistema tiene una excelente ductilidad, resistencia a la corrosión, su proceso de unión es fácil y sus propiedades mejoran aprovechando muchos de los mecanismos de endurecimiento (tratamientos térmicos) [3].

La designación estandarizada de sistemas similares al aquí estudiado (ASTM), así como algunas de sus propiedades mecánicas, se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Características generales aleaciones Cu-Ni [4]

Designación UNS	Composición Química [%]				Dureza (Rockwell) <sup>A</sup>			Temp. Designa ción	Tamaño De Grano [mm]
	Cu	Ni	Sn	Cr	Escala B	Escala F	Superficial 30-T		
C72200 [4]	85	15-18		3 - 7	14-31		24-36	OS035	0.035
					18-42		26-41		
					Esfuerzo tensión MPa (Ksi)	Esfuerzo cedensia MPa (Ksi)	% elongación In.,%	Aplicación general	
C72650 [7]	87.5	7.5	5		825-975 (120-140)	415-655 (60-95)	6	Engranés	
C72700 [7]	85	9	6		690-900 (100-130)	380-680 (55- 99)	15	Engranés	
C72900 [7]	77	15	8		825-1035 (120-150)	655-25 (95-120)	2	-----	

<sup>B</sup> Cuando el producto es para posteriores aplicaciones de soldadura, Zinc debe ser .50% max. fosforo 0.2% max, sulfuros .02% max. y carbón de: 05 max.

<sup>A</sup> Los valores de Dureza Rockwell se aplican como sigue: Las escalas B y F los valores aplican sobre valores de metales a espesores de 0.020in (0.508mm), y 30-T aplica sobre espesores de 0.015 in (0.381mm)

### 1.1.1 Ventajas y desventajas de aleaciones base Cu-Ni

Los sistemas base cobre-níquel adicionan gran campo de oportunidad para la fabricación de distintos componentes donde el Hierro (Fe), no puede alcanzar los requerimientos del ambiente de operación. El sistema Cu-Ni es utilizado en elementos con una geometría compleja. El Níquel (Ni) por ejemplo aporta dureza, así como, resistencia a la corrosión este sistema es fácil de soldar y susceptible a mecanismo de endurecimiento.

Tabla 1.2 Aportaciones de los sistemas Cu.Ni

Aportación de los sistemas base Cu	
Ventajas	Limitantes
Resistencia a la corrosión	Llegan a ser frágiles debido al hidrogeno, ante amoniaco, [2], la aleación puede presentar porosidad al presentarse la degradación.
Conductividad eléctrica	
Conductividad térmica	
Facilidad de fabricación	

### Efecto de la Descomposición Espinodal sobre el Comportamiento Mecánico de Aleaciones base Cu-Ni

### 1.1.2 Aplicaciones industriales de sistemas base cobre níquel

El sistema Ni-Cr (Nichrome), en diferentes porcentajes de Cromo (Cr) o níquel (Ni), adquiere resistencia a la corrosión en ácidos, alcalinos, oxidantes y reductores, así como, una resistencia a la fractura considerable, esta aleación se utiliza comúnmente para elementos calefactores de potencia (tubos de condensadores e intercambiadores de calor entre otros) [5].

En presencia del cobre el cromo incrementa considerablemente sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas mejorando en este último caso la conductividad, algunas de sus aplicaciones radican en electrodos de soldadura, moldes, interruptores y conductores eléctricos [6]. Así como, la construcción de barcos estructuras y tuberías, partes automotrices, radiadores, paneles para la absorción de la energía solar, impulsores, tubería, coronas, piñones y bujes antifricción (por la naturaleza estas últimas están dopadas), *ver tabla 1.2*.

Normas como ASTM y SAE, no hacen mención de la capacidad de estas aleaciones a mecanismos alternos para modificar sus propiedades. Como la separación de fases, la cual incrementa la dureza, esfuerzo a la tensión y esfuerzo a la cedencia [7].

### 1.1.3 Importancia del estudio microestructural por simulación

La ciencia de los materiales está basada en la experiencia fundamental de las propiedades de los materiales, sin embargo estas son en gran medida influenciadas por la microestructura.

La evolución microestructural es predicha por la termodinámica, y evolución mediante la cinética influenciada por mecanismos de no equilibrio, esta inestabilidad provee ventajas en ciertas propiedades del material. El estudio de la microestructura puede definir en su totalidad el comportamiento de un material de

forma cualitativa desde la escala temporal y espacial desde picosegundos hasta años respectivamente (ver figura 1.1).

Debido a la dispersión espacial y temporal de los elementos de la microestructura así como su complejidad, una predicción cualitativa de las propiedades relevantes de la microestructura requiere el empleo de experimentación. La cual resulta costosa, por tal motivo hace necesario explotar opciones económicas y con los mismos resultados como la simulación y modelación.

La simulación y modelado aplican particularmente bajo condiciones donde la experimentación resulta ser complicada, costosa y poco accesible, esta proporciona una ventaja económica facilitando el desarrollo de nuevos productos.

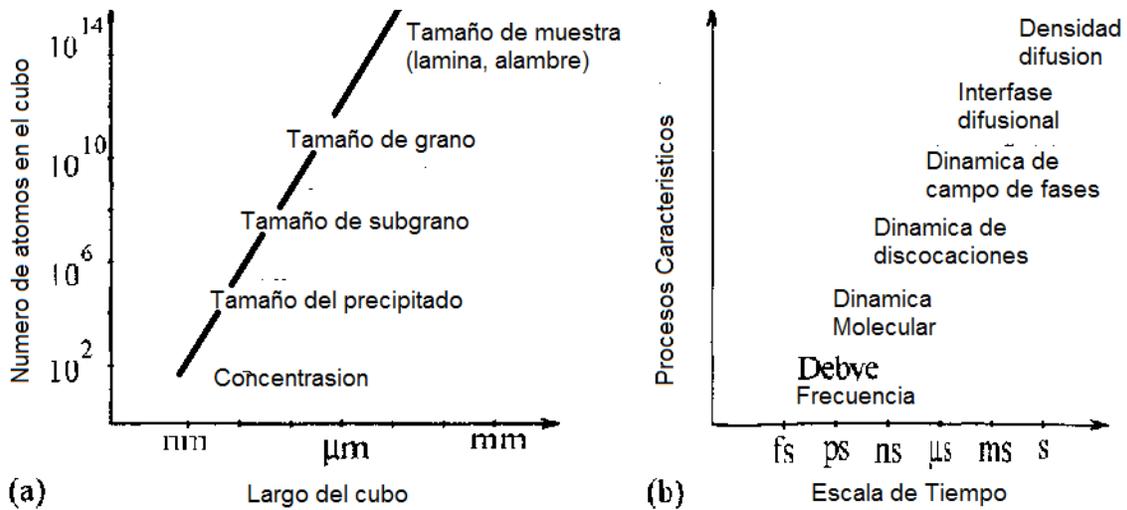


Figura 1.1 Escalas espacial y temporal (modelado) [9]

## 1.2 Diagramas de Fases

Un diagrama de fases es una representación gráfica de las variables de estado asociadas a la microestructura, el conocer e interpretar la información contenida

en este resulta importante, puesto que la separación de fases por descomposición espinodal, tiene lugar en la laguna de inmiscibilidad del diagrama de fases.

Antes de abordar esta temática es necesario tener presente que fase puede definirse, como una porción química y estructuralmente homogénea de la microestructura, esta puede ser policristalina donde cada grano solo difiere en su orientación.

Las variables de estado son grados de libertad sobre los cuales se tienen control para establecer la microestructura. Entre las más importantes son la temperatura, presión y composición; dado que el efecto de la presión es ligero se puede considerar como una presión de 1 atm lo que disminuye un grado de libertad de la regla de fases de Gibbs [10].

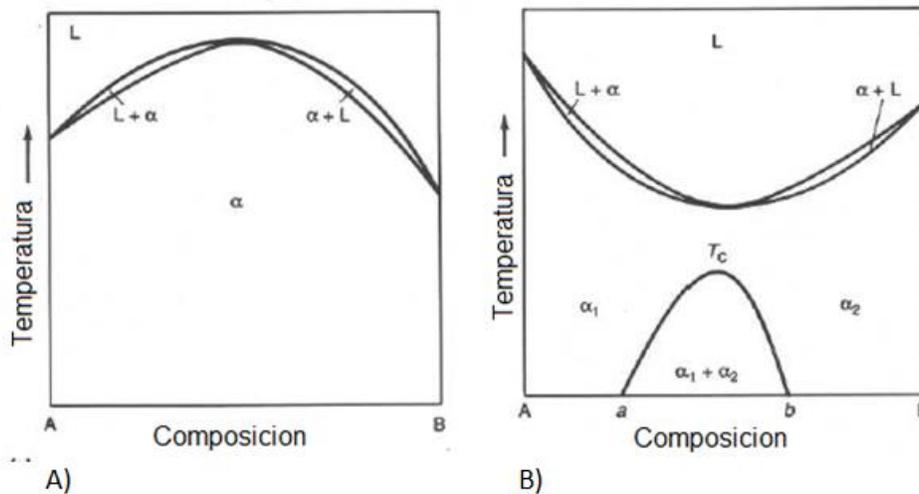


Figura 1.2 Diagramas Binarios a) sin laguna de inmiscibilidad b) con laguna de inmiscibilidad [8]

La simplicidad de los diagramas binarios Figura 1.2, hace posible entender los diagramas de sistemas

ternarios, de los cuales la composición es indicada sobre un triángulo equilátero conocido como “triángulo de Gibbs”; dividido por líneas paralelas a los tres lados, ver figura 1.3 donde los vértices representan el 100% de A, B, o C.

Las aleaciones sobre la línea PQ de la figura 1.3 consisten de 60% A, sobre TU de 10% C y sobre RS de 30% B. El punto de intersección X tiene una composición de A, B y C dada por las líneas PQ, RS y TU de tal forma que  $PQ + RS + TU = 100\%$ .

Las energías libres de Gibbs de cualquier fase se pueden representar por la distancia vertical a partir del punto en el triángulo de Gibbs. Si se realiza esto para todas las posibles composiciones los puntos marcados representarán las superficies de energía libre para todas las posibles fases, como se muestra en la Figura 1.4.

Los potenciales químicos de A, B y C en cualquier fase se dan a través de puntos donde el plano tangencial a la superficie de energía libre intercepte los ejes A, B y C. la figura 1.4 representa un sistema en el que los tres sistemas binarios AB, BC y CA son eutécticos simples y las superficies de energía libre existen para tres fases sólidas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  y la fase líquida, L.

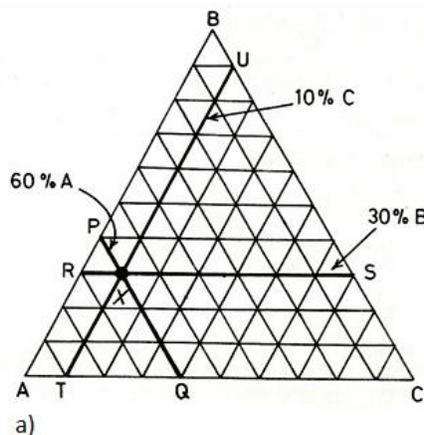


Figura 1.3 Triángulo de Gibbs [11]

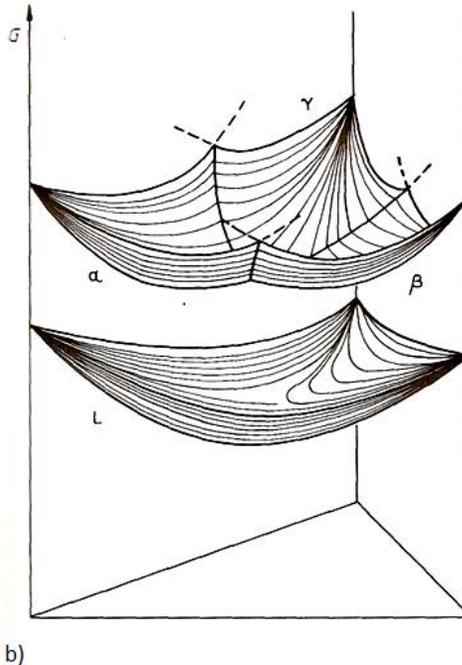


Figura 1.4 Energías libres de una fase líquida y tres fases sólidas de un sistema ternario [11]

A esta temperatura la fase líquida es más estable para todas las composiciones de la aleación. A temperaturas menores a la  $G^L$  de superficie se mueve hacia arriba e intercepta con  $G^\alpha$  de superficie como se muestra en la figura 1.5 las composiciones en ambas fases en equilibrio se deben presentar a través de puntos conectados por un plano tangencial común por ejemplo s y l en la figura 1.6 a estos puntos se marcan sobre la sección isotérmica de la fase de equilibrio del diagrama, girando el plano tangencial sobre las dos superficies de energía libre se generan líneas de vínculo pr y qt y la región cubierta por estas, pqtr representan una región bifásica en el diagrama de fases una aleación de composición X, mostrada minimiza su energía libre a través de la separación de un sólido  $\alpha$  de composición s y un líquido de composición l.

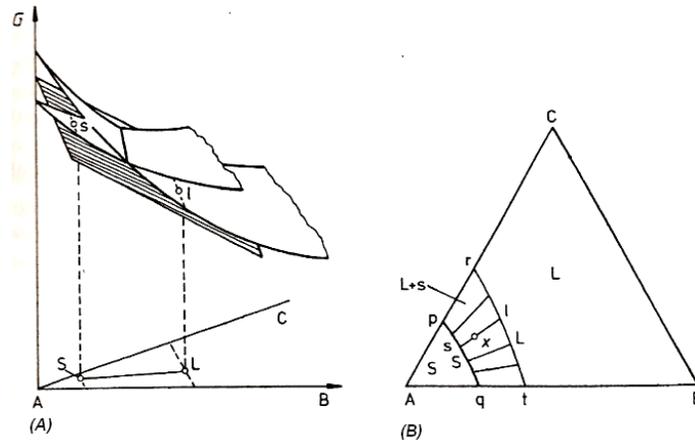
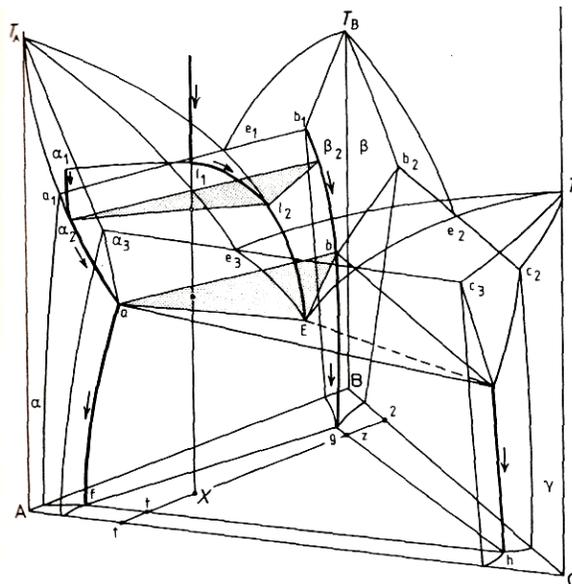
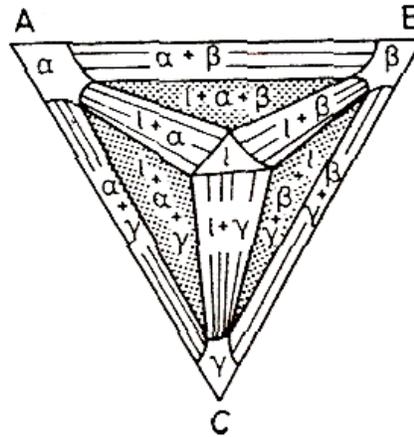


Figura 1.5 a) Construcción de un plano tangencial para definir las superficies de energía libre en equilibrio entre s y l en un sistema ternario.[4] b) sección isotérmica a través de un diagrama de fases ternario obtenida en una región bifásica (L+S) y varias líneas de vinculo.

Por otra parte, si las secciones isotérmicas son construidas para todas las temperaturas, ellas puede ser combinadas en tres dimensiones dentro de un diagrama de fases ternario como se muestra en la Figura 1.6, y 1.7 [11]



1.6 Solidificación de equilibrio de la aleación X [11].



1.7 Diagrama de fases ternario [11]

### 1.3 Teorías de descomposición de fases

El desarrollo de la microestructura en aleaciones, implica un tipo de transformación de fase, la mayoría de estas no ocurren de manera instantánea, se debe considerar el tiempo de reacción o la velocidad de transformación. Es importante considerar estas variables en el procesamiento de materiales por alterar la morfología de la microestructura lo cual ayuda en un estudio cualitativo de las propiedades que han de modificarse en el sistema.

Al hablar de las transformaciones de fase alude a la formación de por lo menos una nueva fase de características físicas y químicas diferentes así como una estructura diferente a la fase de partida o fase matriz.

Para iniciar el proceso de separación de fases se deben de tomar ciertas consideraciones, en primer lugar el sistema debe ser homogeneizado en la región monofásica  $\alpha$  a una temperatura  $T_H$  (ver terminología), para después.

- Enfriar lentamente dentro de la región de coexistencia de dos fases
- Templar en un medio (agua, aceite), y envejecer isotérmicamente dentro de la región bifásica para producir precipitación de la fase  $\beta$  en la matriz

En ambos casos la estabilidad termodinámica es alcanzada si la sobresaturación del gradiente  $\Delta c$  definido como  $\Delta c = \hat{c} - C_\alpha$  tiende a 0, obteniéndose el primer caso, si el enfriamiento es suficientemente lento a una temperatura tal que la difusión de átomos sea alta. La fracción del volumen del precipitado ( $F_p$ ) y la dispersión de partículas de segunda fase pueden ser controladas por medio de la velocidad de enfriamiento.

Sin embargo para el templado, es fácil describir las condiciones de equilibrio termodinámico puesto que se emplea con frecuencia para estudios de cinética de separación de fases ( $T = T_E = \text{constante}$ ,  $D = \text{constante}$ ), llevando a una microestructura de precipitado, cuya fracción de volumen y dispersión de partículas dependen del gradiente de composición en función del tiempo  $\Delta c(T)$  y del tiempo de envejecido [12]

La separación de fases de una aleación monofásica supersaturada a un estado bifásico ocurre a temperatura y presión constantes, mediante la reducción de energía libre de Gibbs la cual se puede expresar como:

$$G = H - TS$$

Donde H es la entalpía, T es la temperatura y S es la entropía.

En el estudio de cinética de separación de fase se distinguen 2 tipos.

I) si la solución sólida tiene un temple poco profundo encontrándose en la región metaestable (ver figura 1.8),

II) si la solución sólida tiene en si un temple profundo dentro de la región e inestabilidad de la laguna de inmiscibilidad (ver figura 1.8).

En el temple poco profundo la descomposición inicia con la formación de pequeños grupos de átomos ricos es soluto, solo fluctuaciones de composición térmica con amplitudes de composición  $\langle c - c_0 \rangle$ , grandes. Estas fluctuaciones favorecen la disminución de energía libre formando núcleos estables, esta formación, requiere que la barrera de nucleación sea superada, lo que caracteriza

un periodo de incubación definiendo esta solución sólida homogénea en la zona A de la figura 1.8 como metaestable y la transformación como nucleación y crecimiento.

### 1.3.1 Nucleación

Comprende la creación de partículas muy pequeñas o núcleos de la nueva fase (se habla en unos cientos de átomos), que tienen la capacidad de crecer esta al aumentar su tamaño iniciando una desaparición de la fase presente fase de partida o fase matriz.

Esta transformación se termina si el crecimiento de las partículas de la nueva fase continúa hasta alcanzar el equilibrio, hay dos diferentes tipos de nucleación: Heterogénea y Homogénea:

#### 1.3.1.1 Nucleación Homogénea

Considere un volumen de líquido dado a una temperatura  $\Delta T$  por debajo de la temperatura de fusión  $T_m$  con una energía libre  $G_1$  si algunos de los átomos de la solución líquida se agrupan formando una pequeña esfera de sólido, la energía libre del sistema cambiara como:

$$G_2 = V_S G_V^S + V_L G_V^L + A_{SL} \gamma_{SL} \quad (1.1)$$

Donde

$V_S$  Es el volumen de la esfera

$G_V^S$   $G_V^L$  Son las energías libres del sólido y líquido respectivamente

$A_{SL}$  Es el área interfacial del sólido o líquido

$V_L$  Es el volumen del líquido

$\gamma_{SL}$  es la energía libre interfacial del líquido y sólido

La energía libre del sistema fuera de cualquier sólido está dada por

$$G_1 = (V_s + V_L) G_V^L \quad (1.2)$$

aquí la formación del sólido resulta en un cambio de energía libre  $\Delta G = G_2 - G_1$

donde las energías libres están dadas por

$$\Delta G = -V_s G_V^S + A_{SL} \gamma_{SL}$$

$$\Delta G_V = G_V^L - G_V^S \quad (1.3)$$

### 1.3.1.2 Nucleación Heterogénea

En este tipo de proceso la energía de activación disminuye cuando se forman núcleos en las interfases existentes ya que se reduce la energía libre superficial es decir que es fácil que exista la nucleación en otros sitios o interfaces a este fenómeno se le llama nucleación heterogénea.

### 1.3.1.3 Descomposición Espinodal

Gibbs en 1876 mostró que existen dos tipos diferentes de cambios de fases en una solución sólida [13]. Primero es una reacción de precipitación normal en la cual se involucra por una etapa de activación térmica seguida, por la descomposición espinodal. El material es inherentemente e inestable a pequeñas fluctuaciones de composición de aquí que se descompone espontáneamente.

Basados en este postulado dio lugar a algunos criterios de espontaneidad en base a la energía libre como sigue:

- Si  $\Delta G$  es cero, el sistema está en equilibrio.
- Si  $\Delta G$  es negativo, la reacción tiende a producirse espontáneamente.
- Si  $\Delta G$  es positivo, la reacción ocurrirá espontáneamente en la dirección opuesta

La descomposición espinodal es un proceso espacial de descomposición de etapas homogéneas en la parte inestable del diagrama de fases. La dinámica del proceso muestra una variedad de características físicas interesantes como los

diferentes regímenes de engrosamiento, agrupamiento y comportamiento escalado aplicado se estudia en aleaciones ligeras base Cu-Ni, templadas dentro de la laguna de inmiscibilidad de sus diagramas de fases. Se lleva a cabo en fracciones de segundos en soluciones binarias y horas en aleaciones metálicas, lo que lo hace de este estudio difícil de realizar de forma experimental [14].

El concepto de espinodal es usualmente asociado a sistemas que presentan una laguna de inmiscibilidad en sus diagramas de fases, en otros sistemas tales como el eutéctico existe una región de dos fases [15].

Un espinodal es un lugar geométrico de los puntos  $G''(c)=0$  en función de la temperatura y composición, la descomposición espinodal se presenta como un proceso continuo sin barrera de nucleación (ver 1.3.1), en la figura 1.8 se muestra que las aleaciones entre los puntos espinodales son inestables y se pueden descomponer en dos fases coherentes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  sin tener que vencer una barrera de energía de activación. Las aleaciones entre la laguna de inmiscibilidad coherente y el espinodal, los cuales son metaestables y pueden descomponerse solo después de la nucleación de otra fase.

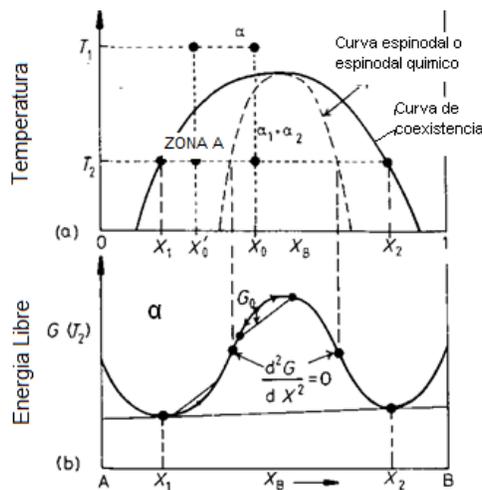


Figura 1.8 Grafica de curva espinodal a) Grafica energía libre-composición, b) temperatura-composición [11]

Si una aleación con una composición  $X_0$  se solubiliza a alta temperatura,  $T_1$ , y después se temple a baja temperatura,  $T_2$ , la composición inicial será la misma en todos lados y su energía será  $G_0$  en la curva de energía libre  $G$  Figura 1.8.

Sin embargo la aleación será inestable inmediatamente dadas las pequeñas fluctuaciones en composición que producen regiones ricas en  $\alpha$  y regiones ricas en  $\beta$  causando que la energía libre total disminuya.

Si las fluctuaciones de composiciones ocurrieran fuera de los puntos espinodales  $X_1$ , la energía libre del sistema se elevaría, de aquí que favorezcan pequeñas fluctuaciones de composición a composición dentro de los espinodales pero no fuera de ellos [15].

Tal proceso puede ocurrir en cualquier aleación donde la curva de energía libre tenga una curvatura negativa:

$$(d^2G/dx^2) < 0 \quad (1.4)$$

Entonces, la aleación se debe situar entre los dos puntos de inflexión sobre la curva de energía libre.

Si la aleación se sitúa fuera del espinodal, las pequeñas variaciones en la composición producen aumento en la energía libre y la aleación se vuelve metaestable Zona A Fig 1.7. La energía libre solo disminuirá si se forman núcleos con una composición muy diferente a la composición de la matriz y se lleva a cabo la separación mediante nucleación y crecimiento (ver 1.3). La velocidad de la transformación es controlada por el coeficiente de difusión  $D$  dentro del espinodal  $D < 0$  y las fluctuaciones de composición aumentan con el tiempo de la siguiente forma:

$$t = -\frac{\lambda^2}{4\pi^2} \quad (1.4a)$$

Si la aleación homogénea de composición  $X_0$  se descompone en dos partes de composición  $x_0+\Delta x$  y  $x_0-\Delta x$ , la energía libre química total cambiará por una cantidad.

$$f_0(c) = 1/2 (d^2G/dX^2) \Delta X^2 \tag{1.5}$$

Una aleación sobresaturada que experimenta descomposición espinodal debe tener una composición dentro del límite espinodal a la temperatura de transformación. El tratamiento para endurecer por descomposición espinodal consiste en un tratamiento por disolución a una temperatura por arriba de  $T_H$ , temple y envejecido dentro del límite de la región espinodal.

Este endurecimiento se debe a la estructura muy fina de una aleación de composición sobresaturada  $X_B$  se descompone o se transformará en una estructura modulada de dos soluciones solidas de composiciones  $X_1$  y  $X_2$  ver figura 1.9

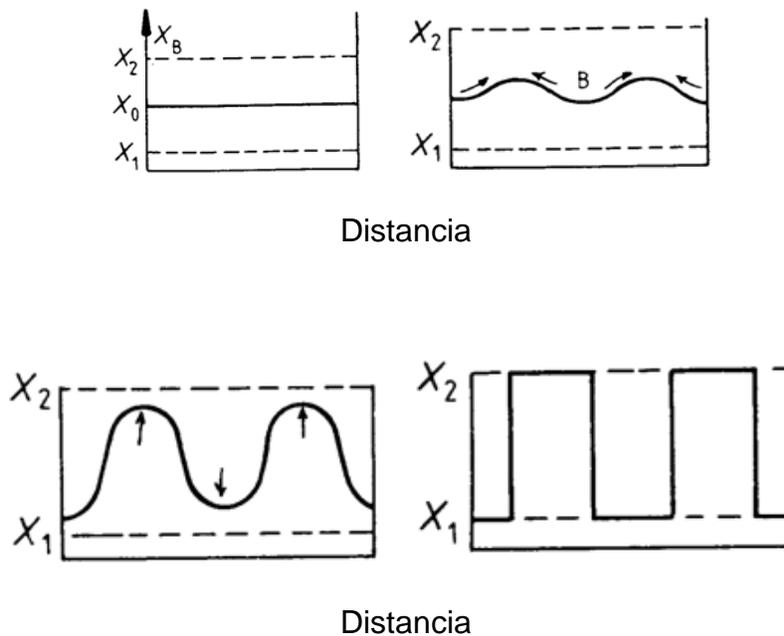


Figura 1.9 Descomposición espinodal de una aleación de composición  $X_0$

Las etapas de transformación desde una solución sobresaturada hasta una solución de composición y estructura modulada en la que la longitud de modulación es  $\lambda$ , a medida que el proceso avanza se produce una difusión ascendente de átomos de soluto, en las cuales existen regiones que se enriquecen en soluto y otras que se empobrecen hasta alcanzar composiciones de equilibrio.

Cuando  $\lambda$  es corta el gradiente de concentración es muy abrupto y al hacerse más larga la distancia de difusión se agranda y la longitud de modulación disminuye a medida que se reduce la temperatura de descomposición.

*Tabla 1.3 Diferencias entre nucleación y crecimiento y descomposición espinodal*

<b>Nucleación y crecimiento</b>	<b>Descomposición espinodal</b>
No existe variación de composición en una segunda fase.	Existe una variación continua de composición en el tiempo hasta alcanzar una composición de equilibrio
Tiende a tener una distribución aleatoria de partículas en la matriz.	La interfase entre las fases separadas es inicialmente difusa.
Las fases separadas de forma esférica tienen baja conectividad.	Regularmente el tamaño de las fases y su distribución se caracterizan por un espaciamiento geométrico (forma de fases).
	Las fases separadas de forma esférica tienen una alta conectividad.

## **1.4 Simulación**

El número de referencias clásicas o recientemente publicadas sobre los usos del método de campo de fases utilizado para simulaciones cinéticas se ha incrementado. La lista en ningún caso puede ser completa, pero puede servir como una referencia, para mejorar el entendimiento con algunos ejemplos de la literatura reciente en este campo, ayudando así para definir la referencia de este trabajo (ver figura 1.1).

Es necesario tener presente los métodos de simulación utilizados para el análisis computacional de descomposición espinodal como lo es: Dinámica Molecular, Monte Carlo y Método de campo de fases, con la finalidad observar las ventajas y desventajas de cada uno.

### **1.4.1 Método de Dinámica molecular**

Este método simula fenómenos que implican el tamaño de grano y subgrano. Esta es una técnica numérica de integración de ecuaciones de movimiento de Newton para simular el libre movimiento de las partículas en una celda específica de acuerdo con mutuas iteraciones.

Este método ofrece como ventaja principal el estudio de fenómenos directamente dependientes del tiempo, desde el campo de evolución temporal del sistema, utilizado para rangos de tiempo sumamente largos y grandes sistemas, su principal desventaja es que requiere una considerable cantidad de tiempo de cómputo [14].

### **1.4.2 Método de Simulación por Monte Carlo**

Hoy en día esta técnica se ha posicionado para investigar propiedades de sistemas en equilibrio y utilizado ampliamente para determinar características dinámicas de separación de fases. La naturaleza de este método es estocástica, este método se lleva a cabo por cambios de posición de una o dos partículas

basado en la probabilidad  $w[x_p \rightarrow x_p]$ , (en un tiempo determinados las partículas se muevan) en función de la aplicación de un cambio de energía.

$$\Delta E = E_{v'} - E_v \quad (1.6)$$

Donde  $E_{v'}$  es la energía del sistema con una configuración  $X_p$  (partículas) y  $w$  es el tiempo promedio por  $n$ -ésima de sucesivas configuraciones convergen en valores de equilibrio. La dinámica estocástica de este método es la razón del por qué las ecuaciones generalizadas de configuración en general no corresponde a un tiempo de evolución cuando el dominio es gobernado por ecuaciones determinísticas [14] (ver terminología), lo que resulta la principal desventaja para la utilización de este método.

### 1.4.3 Método de campo continuo o campo de fases

El método de campo de fases se utiliza para predecir la transición de fases el modelo se basa en la ecuación que generaliza el fenómeno desarrollada por Cahn - Hillard.

El modelo Cahn–Hilliard se basa en la expresión (1.7) y la hipótesis de que existe un campo de concentración, que caracteriza la fase del sistema en cada punto en espacio y tiempo, y que la energía libre total de una solución no homogénea, puede expresarse a través de su densidad de energía como un funcional de ese campo de concentración y sus respectivos gradientes como se muestra.

$$F = \int_V f_t(c(r,t)) dV = \int (f(c(r,t)) + k(\nabla c(r,t))^2) dV \quad (1.7)$$

Aquí  $V$  es el volumen ocupado por el sistema,  $f_t(c(r,t))$  la densidad total de la energía libre,  $f(c(r,t))$ , la porción homogénea de la densidad de energía libre  $f_t(c(r,t))$ . la densidad de energía libre de la fase homogénea se representa con un gradiente,  $k(\nabla c(r,t))^2$  este término describe la adición de energía libre en inhomogeneidades del sistema.

La constante  $k$  es positiva y se relaciona con las respectivas constantes interfaciales. Se puede considerarse como la constante de ponderación en el término de "penalty" interfacial. La porción homogénea  $f_c(r, t)$  en el término de densidad de energía libre es en el caso de problemas descomposición espinodal generalmente asumidas que debe señalarse.

$$f_{(c(r,t))} = f_0(c(r,t)) + f_{loc}(c(r,t)) - T_s(c(r,t)) \quad (1.8)$$

Donde  $f_0(c(r, t))$  es la función de densidad de energía libre de equilibrio de una solución ideal de dos fases,  $f_{loc}(c(r, t))$  la densidad de energía local y  $T_s(c(r, t))$  la entropía molar. Para una mezcla ideal de  $f_0(c(r, t))$  depende del potencial químico de los componentes puros, decir A y B, ponderado linealmente en función de la concentración.

Este método en particular presenta la simulación cinética de una descomposición espinodal e isoestructural competitivo que evoluciona en el sistema. La simulación considera la influencia de acentos internos anisotropicos elásticos entre las partículas haciendo de este una gran herramienta para realizar el estudio del fenómeno de descomposición espinodal por ser este sistema una aleación ligera base cobre.

## 1.5 Estado del arte

### 1.5.1 Simulación y modelado

La investigación es la base para minimizar costos de trabajos experimentales, de aquí que existe la necesidad de reemplazar un sistema real bajo estudio, por algo capaz de ser manipulado sin necesidad de experimentación. Con este propósito, surge el modelado, el cual es un conjunto de ecuaciones matemáticas, formulaciones o algoritmos que presentan las características reales de un fenómeno o sistema.

El modelo o formulación matemática debe ser simple y reproducir las características de interés de un sistema [17]. La simulación de los fenómenos físicos como vibraciones mecánicas, dinámica de fluidos y análisis estructural entre los más conocidos, no sería posible sin la previa formulación de un modelo. Dicho modelo permite generar un algoritmo computacional, capaz de simular fenómenos gobernados por ecuaciones o formulaciones matemáticas.

Como se mencionó, un modelo debe ser simple y debe ser capaz de hacer prevalecer las características del sistema real. Así el tener pleno conocimiento del fenómeno de estudio, permite tomar precauciones en cuanto a la escala de longitud y temporalidad. Por este motivo existe una clasificación del modelado.

Esta escala se define de la siguiente forma: modelado electrónico, atómico, microestructural y continuo. Para este caso de estudio (descomposición espinodal) se puede apreciar en la figura 1.1, su ubicación en la escala microestructural.

La selección adecuada las variables de estado y las ecuaciones de evolución [9], basándose en conceptos de inicio A-B, resulta importante para reflejar la ventaja física particular de aproximar con exactitud la solución computacional del problema. Las condiciones de inicio deben ser las apropiadas de forma que el modelado inicial resulte matemáticamente bien definido y pueda así referirse como una simulación numérica [17].

De acuerdo a la clasificación (ver figura 1.1), en función de las escala y fenómeno, existe, en el rango de escalas micro estructurales diferentes métodos de simulación, de los cuales las simulación de campo de fases, dinámica molecular y simulación por Monte Carlo son los más utilizados.

### 1.5.2 Experimentación.

En la actualidad se han realizado diferentes investigaciones que abordan el fenómeno de cambio de fases, desde la experimentación hasta simulación. Tomando en consideración esto el sistema Cu-Ni-Cr no ha sido estudiado con tanta profundidad. Lo cual hace necesario revisar investigaciones experimentales y de simulación a fin de tener un punto de partida para las aportaciones más relevantes de este trabajo.

S.W.Koch y Riner Liebman [14] comparan dos métodos de simulación, dinámica molecular y simulación por Monte Carlo, reportan que utilizando elementos triangulares con una concentración  $c=0.45$  y condiciones de frontera con un tiempo indefinido, desarrollan dos metodologías diferentes una para cada método, para el caso de Monte Carlo realiza un estudio de tres diferentes versiones, como el autor lo maneja, que son las siguientes. I) Vecino cercano, II) vacancias disponibles, III) bandas en línea recta en 6 direcciones.

Esta investigación aporta la existencia de una congruencia de forma cualitativa en algunos resultados de simulación respecto a los patrones de engrosamiento en la separación de fases, para longitudes y tiempos muy largos. Sin embargo, para el fenómeno específico de descomposición espinodal, reportan velocidades de crecimiento en sistemas binarios congruentes entre los dos métodos de simulación. Así, sus resultados a mismas condiciones, se atribuyen a la naturaleza del modelo estocástico (ver terminología y nomenclatura).

J.M Liu y colaboradores [18], analizan la separación de fases por descomposición espinodal en sistemas con granos finos, su investigación es en dos dimensiones utilizando condiciones de frontera y a diferencia de otros trabajos, utilizan restricciones ofreciendo de esta manera una difusión dominante, satisfaciendo la ley de conservación e imponiendo así un parámetro de giro. Esta investigación aporta el efecto, sobre descomposición espinodal de los límites de grano,

afectando la aceleración de la separación de fases siempre que el tamaño de grano sea aproximado a la longitud de la descomposición espinodal.

D.I.Kapou y A.Lkupshtokh [19], utiliza la simulación por dinámica molecular para analizar la separación de fases por descomposición espinodal con la aplicación un campo eléctrico para favorecer este fenómeno. La formulación matemática del modelo es función del campo eléctrico aplicado. Su metodología computacional se basa en el método termodinámico de Voroh [20] aplicado a dinámica molecular. La dinámica modelada basada en el modelo de Lennard-Jones reportando una discretización, de tipo banda con un ancho y una longitud confinados por dos electrodos, conteniendo en su dominio 1080 moléculas. Lo cual relaja el equilibrio termodinámico para aproximadamente 20000 pasos temporales y la existencia de un ordenamiento con una orientación predominante a lo largo de las líneas de campo del contenido del dominio.

Por otra parte W.S.Liu [21] aborda la dependencia de la elongación y plasticidad basado en el tamaño de grano, este autor realiza un modelo basado en el fenómeno de endurecimiento por deformación para metales policristalinos validando sus resultados mediante la experimentación con dos probetas, encontrando que la elongación decrece de forma rápida con un tamaño de grano de 2 micrómetros.

La metodología que desarrolla para su simulación computacional parte de la relación que existe entre esfuerzo deformación como modelo, considerando que esta última resulta de un incremento considerable de la densidad de dislocaciones y su movimiento en el material, con lo cual se puede apreciar que los fenómenos a macro escala comienzan a desarrollarse en una escala microestructural.

Kyung Jun [22] y colaboradores estudian el fenómeno del crecimiento anormal de grano utilizando simulación, con un modelo de campo de fases, validando sus resultados de forma experimental obteniendo semejanza microestructural del crecimiento anormal del grano. Para la simulación, define un estado de inicio

utilizando un dominio de 540x540 nodos con condiciones de frontera el número iteraciones fue de 400 a 30000 reportando una unión ente lo que llama "island grains" con su semejante más cercano propiciando así, el fenómeno de crecimiento anormal.

Erika O. Ávila Dávila y colaboradores [23], realizan el estudio de la descomposición espinodal de un sistema hipotético ternario, y un sistema usado industrialmente definido por una composición de Cu48%-Ni8%-Fe %at, reportando una velocidad de cinética de descomposición espinodal lenta en función de los parámetros de interacción. Para la simulación de este fenómeno utiliza el modelo no lineal de Cahn – Hilliard, la solución del método de campo de fases, se base en la formulación numérica de diferencias finitas. Se reporta un análisis de diferentes variables involucradas en el fenómeno de descomposición como es la energía de deformación elástica y movilidad para sistemas hipotéticos.

E.O. Ávila Dávila y colaboradores [24], realizan un estudio para sistemas binarios y ternarios reproduciendo por simulación, la cinética de evolución microestructural de la separación de fases por descomposición. Reportando una rapidez considerable en la separación de fases.

La metodología se fundamenta en la solución de la ecuación no lineal de Cahn-Hilliard variando su escala temporal, en un rango de 100 a 30 000 s, para el sistema ternario y obteniendo las correspondientes micrografías de evolución, así como perfiles de concentración para tiempos de envejecido desde 0 - 14 000s. Este trabajo es evidencia del potencial que muestra la simulación computacional ante la experimentación.

E.O. Ávila Davila y colaboradores [25], compara la simulación y experimentación en dos aleaciones (Cu-Ni-Fe y Cu-Ni-Cr). Utiliza el modelo de campo de fases basado en la ecuación no lineal de Cahn - Hilliard, utilizando microscopia iónica. El estudio se realizó en un rango de temperaturas de 600 K – 1273 K. La solución de este modelo fue numéricamente por diferencias finitas, es importante resaltar que utiliza una discretización de 101X101 nodos. Se obtuvo una considerable

similitud por simulación y experimentación, validando así el modelo, lo más destacado es la velocidad cinética de engrosamiento que está en función de un tercer elemento adicionado a la reacción base (Cu-Ni).

En base a lo anterior se puede enfatizar que el método de campo de fases o campo continuo es una excelente aproximación al fenómeno de descomposición espinodal comparado con las técnicas de dinámica molecular y simulación por Monte Carlo. Ya que estas investigaciones muestran una gran concordancia de forma experimental se concluye:

En primera instancia que la selección del método que se utilizó para desarrollar este trabajo de investigación resulta conveniente ya que resultados previos han sido validados en sistemas hipotéticos binarios, ternarios y reales con diferentes composiciones utilizando el mismo modelo y método de simulación.

### **1.5.3 Experimentación y caracterización de sistemas ternarios Cu- Ni- Cr**

Como se ha mencionado las aleaciones Cu-Ni-Cr, han sido poco estudiadas y los trabajos existentes mayoritariamente son experimentales, con técnicas costosas sofisticadas, como son: Difracción de rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) o bien Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) entre las más comunes.

A. Chou y colaboradores [15] realizan un estudio de un sistema ternario con estos elementos (Cu-Ni-Cr), obteniendo resultados enfocados al comportamiento mecánico, y el endurecimiento que adquiere esta aleación, sometido a descomposición espinodal, estos resultados proporcionan una referencia en función de la cedencia del material obtenidos a partir de temperaturas por encima de los 600 °C de envejecido.

P.Prassad Rao y colaboradores [26], analizan la cinética de descomposición de fases de forma espinodal en un sistema Cu-Ni-Cr, sin embargo, su composición nominal tiene apenas un pequeño porcentaje de Cr de un 2% en peso, las técnicas que utilizan son por completo experimentales principalmente la DR X y la

MET realizando su estudio en temperaturas, desde 773 a 1073 K, reportando un máximo endurecimiento a una temperatura de envejecido de 773 K.

Existen otras investigaciones que abordan el tema de la descomposición espinodal en sistemas tanto ternarios como binarios por ejemplo Cu-Ni-Ti y Fe-Cr, se debe tener presente que este mecanismo de separación de fases es característico de sistemas en los cuales su diagrama de fases tiene una laguna de miscibilidad.

T.de Nys y P.M.Gielen [27] analizan la descomposición espinodal en aleaciones binarias en un rango de temperaturas de 743 - 813 K, y como principal técnica de caracterización la espectroscopia reportando velocidades de separación, y el comportamiento del sistema en diferentes tiempos de envejecido.

E.O. Avila y colaboradores [25] analiza de forma experimental y por simulación la aleación Cu<sub>46%</sub>-Ni<sub>12%</sub>-Cr% at, utilizando AP-FIM, reportando un alto grado de concordancia entre la simulación y los resultados obtenidos por experimentación, el análisis se llevó acabo a temperaturas menores de 573 K, observando que bajo estas condiciones la velocidad de cinética de engrosamiento resulta ser lenta a causa de una baja difusión atómica.

O. S. Vargas, E.O. Avila y colaboradores [28], analizan la aleación Fe- Cr, utilizando HR-TEM, DR X y MET, en un rango de temperatura de 748 K, reportando un incremento significativo en la medición de Micro dureza Vickers atribuyendo este comportamiento al tamaño nanometrico de las fases descompuestas espinodalmente.

P.Prassat Rao, y colaboradores [29] analiza una serie de aleaciones de Cu-Ni-Cr en diferentes composiciones; reportando una velocidad de descomposición rápida para aleaciones simétricas así como un alto grado de interconectividad de fases.

Masamichi Miki y David E.Lauchlinen [30], utilizan en su trabajo un rango de temperaturas más elevado partiendo de 773 K, reportando una alta velocidad de la descomposición.

De la revisión de literatura realizada bajos los tópicos de experimentación y simulación de aleaciones base Cu-Ni, se puede decir que; para estudiar el

comportamiento mecánico de un material sometido a descomposición espinodal, éste debe ser homogeneizada en una región monofásica  $\alpha$  a una temperatura por arriba de la laguna de inmiscibilidad, para posteriormente promover dicha separación de fases, con la finalidad de analizar el efecto sobre el material de forma experimental (MET,MEB,DR-X entre otros), controlando la temperatura y velocidad de enfriamiento de tal forma que se propicie dicha separación.

Esto lleva a una microestructura de precipitado cuya fracción de volumen y dispersión de partículas dependan básicamente de un gradiente composicional en función de la temperatura  $\Delta c$  (T) y el tiempo de envejecimiento, variables que se pueden controlar con una instrumentación y equipo adecuados.

Los estudios arriba mencionados indican con precisión, algunos de los beneficios que provee la separación de fases por descomposición espinodal en una aleación, algunos procedimientos experimentales reportados, así como, los principales métodos de simulación para este fenómeno. Cabe resaltar que la mayoría de estos resultados son obtenidos de forma experimental y en menor número por simulación, sin embargo, ambos (simulación y experimentación) concuerdan en la modificación de algunas propiedades mecánicas como dureza, ductilidad así como altos puntos de cedencia.

# CAPITULO 2

## ***Metodología experimental y numérica***

A fin de analizar los parámetros del modelo de campo de fases y su influencia sobre la microestructura y posibles propiedades mecánicas que adquiere el sistema, susceptible a una separación de fases por descomposición espinodal. Es necesario utilizar la simulación numérica y experimentación en laboratorio para corroborar la congruencia entre la información obtenida por simulación y experimentación. Este capítulo describe la metodología empleada para promover la separación de fases de sistemas ternarios hipotéticos y reales de forma experimental para comparar los resultados obtenidos por simulación con los obtenidos por experimentación de las aleaciones Cu35%-Ni55%-Cr10%, Cu50%-Ni40%-Cr10% peso, así como en aleaciones hipotéticas ABC, A60% B5% C35%, (1), A70% B15% C15% (2), y A60% B35% C5% at (3).

### **2.1 Metodología Experimental**

Resulta importante considerar que con ayuda de la experimentación el modelo para simulación es validado. Se analizaron dos composiciones de la aleación, una en el centro de la región espinodal y la otra en un extremo según el diagrama de fases de las aleaciones propuestos cuyas composiciones son Cu35%-Ni55%-Cr10% peso y Cu50%-Ni40%-Cr10% peso Figura 2.1a.

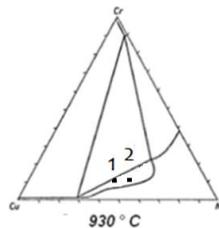


Figura 2.1 a Diagrama Ternario Cu-Ni-Cr para la sección de 930°C obtenido de forma experimental

[13]

La Figura 2.2a y 2.2b presenta un diagrama de flujo del procedimiento experimental en orden de promover la separación por descomposición espinodal en las aleaciones Cu-Ni-Cr con la finalidad de validar los resultados obtenidos por simulación. De igual manera, se presentan las técnicas de caracterización empleadas con el propósito de analizar la cinética de evolución y su influencia en las propiedades mecánicas del material.

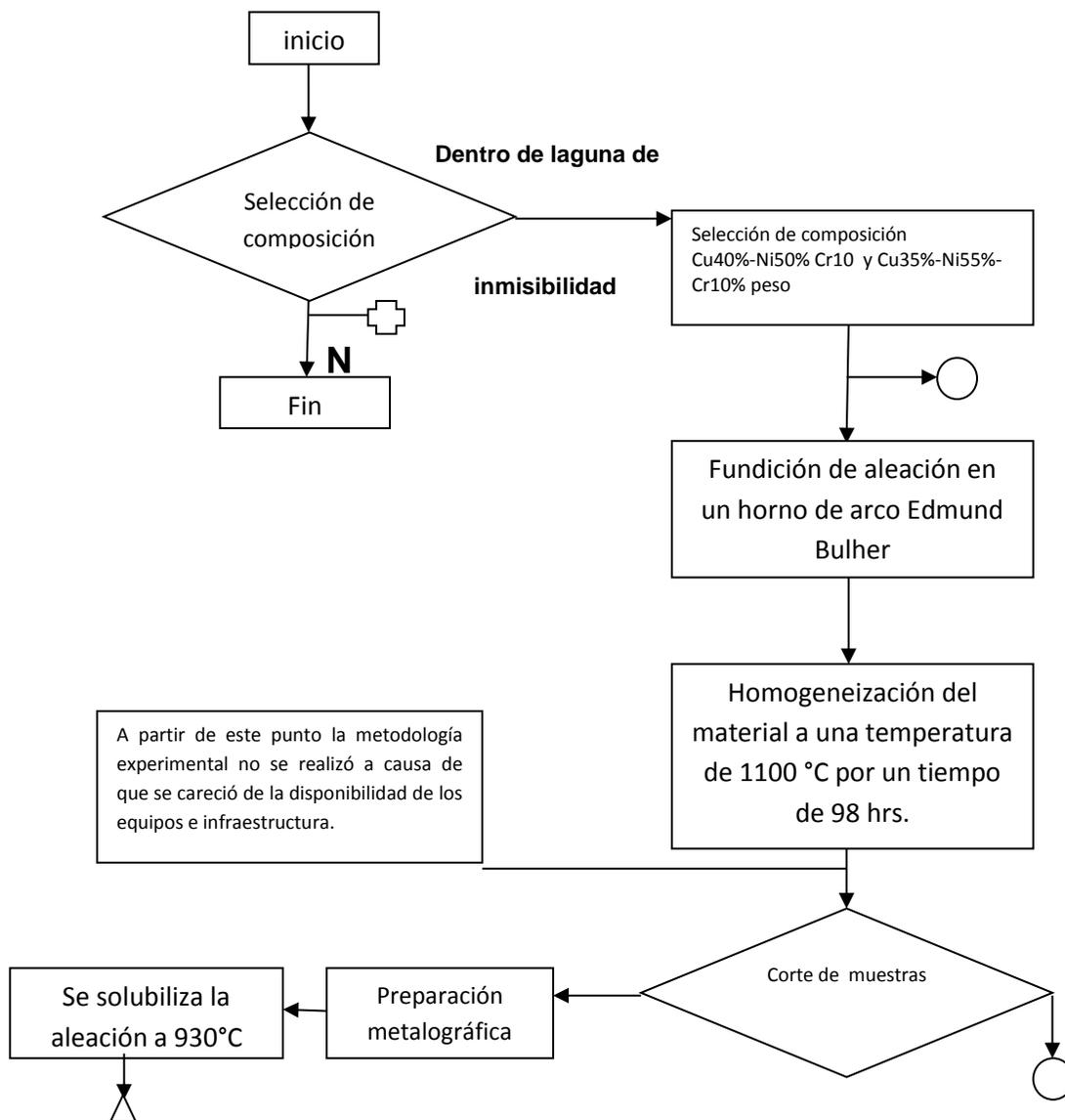


Figura 2.2 Esquema experimental a)parte uno

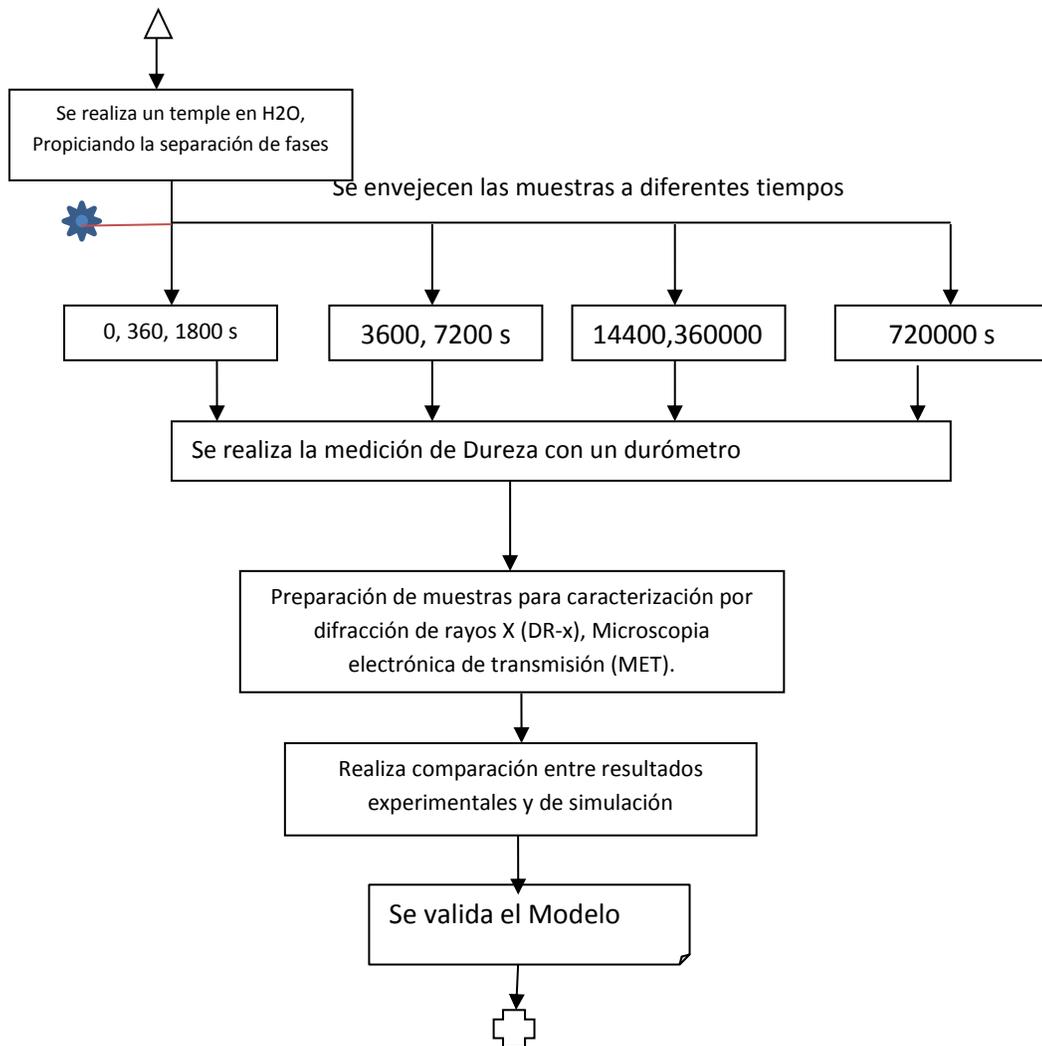


Figura 2.2 Esquema experimental b) parte dos

Las aleaciones Cu50%-Ni40%-Cr10% y Cu35%-Ni55%-Cr10% peso, seleccionadas se fundieron en un horno de arco Edmund, Buhler Figura 2.3 (ver anexo 1) con atmosfera protegida por gas, ubicado en el IPN, partiendo pelets metálicos de cobre, níquel, cromo con una pureza del orden de 99.99 %.



Figura 2.3 Horno de Arco Edmund Bulher

La muestra obtenida se homogenizo a 1100 °C por 98 Horas en un horno de laboratorio de tipo caja para esta finalidad *figura 2.4*.

Es importante resaltar que la metodología experimental no fue concluida, ya que se requería de un equipo con atmosfera controlada, puesto que no se tenía en la institución, debía concluirse en colaboración de otra institución de educación superior que tuviera disponible equipo, con estas características, sin embargo la muestra hasta esta etapa, tiene color y homogeneidad superficial (ver figura 2.5). Por tal motivo la validación del modelo propuesto se realizó mediante literatura especializada.



Figura 2.4 Horno de laboratorio Modelo 51848 para tratamientos térmicos

## 2.2 Experimentación sistema ternario Cu-Ni-Cr

El sistema Cu-Ni-Cr es ampliamente estudiado por su importancia industrial, ya que se aplica en ambientes de trabajo con condiciones severas (térmicas y mecánicas), por ejemplo los tubos de condensadores utilizados en altamar como hace referencia P.Prasad. Rao en su trabajo “estudio de la descomposición espinodal en Cu-27Ni-2Cr”.

Este sistema ternario (Cu-Ni-Cr), como resultado de una separación de fases por descomposición espinodal modifica sus propiedades mecánicas, como dureza y se obtienen altos límites elásticos.

La aleación de Cu50%-Ni40%Cr10% peso de composición nominal obtenida por fusión fue preparada para someterla a un estudio semicualitativo con ayuda de un microscopio electrónico de barrido.

Como un procedimiento adicional se tomaron lecturas de masa la cual muestra después de la fundición 14.892 gr, dicha lectura se realizó en una balanza analítica con una resolución de 4 dígitos, posterior al proceso de homogeneizado se obtuvo una lectura con una diferencia de 4.995 g.

Al colocar la muestra en el microscopio se aprecian pequeñas grietas en la muestra y una tonalidad gris oscura, así como pequeños puntos brillantes los cuales son atribuibles a un exceso de alúmina utilizado en el pulido de la pieza y a la falta de un proceso posterior (baño iónico), para eliminar de forma completa el exceso de alúmina ver figura 2.5.

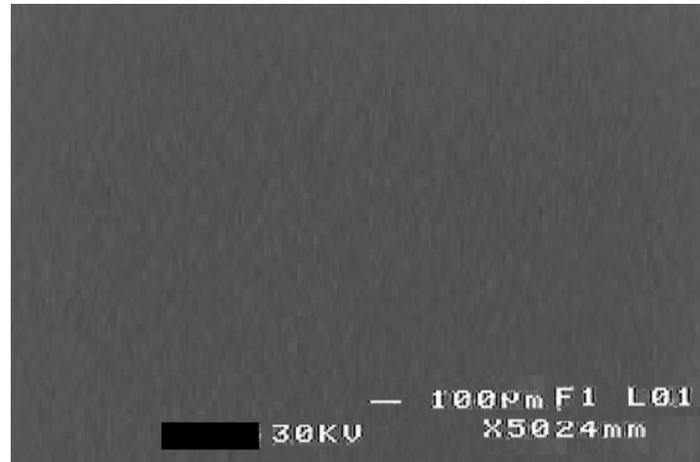


Figura 2.5 Se muestra un acercamiento a 50 aumentos se pueden apreciar pequeñas grietas en la muestra (después del Homogeneizado)

Se realizó un análisis químico semicuantitativo en una región de la muestra figura 2.6 este estudio muestra concordancia entre la composición nominal que es de Cu50%-Ni40%-Cr10% y la obtenida de forma experimental como se muestra en la tabla 2.1.

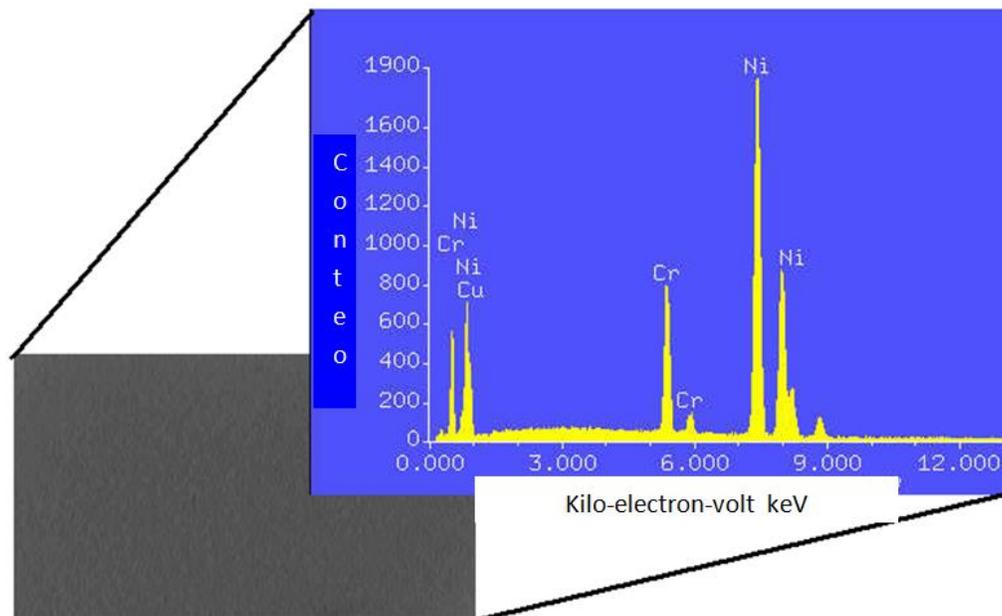


Figura 2.6 Análisis de la composición de la muestra

Tabla 2.1 Composición de la aleación sujeta a estudio

Elemento	% Atómico	% Peso
Ni-K	48.48	47.55
Cu-L	39.86	42.32
Cr-K	11.66	10.13
Total		100.00

### 2.3 Metodología numérica

El método de campo de fases es utilizado para simular fenómenos microestructurales como la solidificación, recristalización, precipitación, reacción eutectoide. Entre otros provee la evolución espacio-tiempo de la composición, a partir de la cual se puede obtener información detallada sobre el tamaño, forma de partículas y/o dominios así como su arreglo espacial en un determinado tiempo, durante la evolución microestructural.

Este método se fundamenta en la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn-Hilliard. Su solución mediante el método de diferencias finitas (ver anexo 2), permite analizar el efecto de los diferentes parámetros que forman parte de dicha ecuación, sobre la morfología y cinética de descomposición de fases. Su análisis cualitativo proporciona información sobre las posibles propiedades mecánicas que se modifican. Dicha ecuación se expresa matemáticamente como sigue:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = M_i \nabla^2 \left[ \left( \frac{\partial f_0(c)}{\partial C_i} \right) - K \nabla^2 C_i \right] \quad (2.1)$$

Donde el  $\frac{\partial C_{i(x,t)}}{\partial t}$  representa la variable de campo de concentración del componente  $i$  en función de una distancia,  $x$ , y de un tiempo  $t$ ,  $M_i$  representa la movilidad atómica del componente  $i$  la densidad total de energía libre está dada

por el término  $\frac{\partial f_0(c)}{\partial C_i}$  que representa la fuerza motriz de la porción homogénea del sistema con una composición local  $c$  [31], sin gradiente, y por  $K_i$ , que representa el coeficiente de energía del gradiente interfacial, lo que se traduce como el exceso de energía libre asociado con inhomogeneidades en la interface [9], la energía libre del sistema  $f_0$  es calculada en base a la función (ver ec. 2.2), cuyo resultado simula la curvatura del diagrama de energía libre VS composición característico de la separación de fases por descomposición espinodal y se muestra en la figura 2.7

$$F_0 = -(c-0.5)^2 + 2.5(c-0.5)^4 \quad (2.2)$$

La función anterior representa la curva de coexistencia o la región espinodal y es simétrica con una condición de máxima inestabilidad en  $c=0.5$ .

Motivo del análisis numérico propuesto se analizaron diferentes casos de estudio, manteniendo una condición lógica de  $C_A + C_B + C_C = 1$ , se varió la composición en incrementos de 0.1 hasta 0.9, con el valor del coeficiente de energía del gradiente interfacial constante e igual a 1, para facilitar los cálculos computacionales para el primer caso se tomó una movilidad constante e igual a 1,  $M=1$ , el segundo caso se tomaron valores diferentes a 1  $M \neq 1$ .

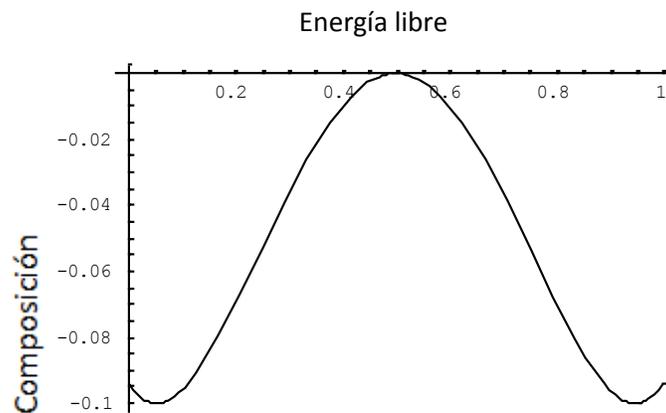


Figura 2.7 Grafica de la función 2.2, Energía libre Vs Composición

Se proponen para el siguiente caso  $K_i=1$ , y una movilidad atómica del componente de acuerdo a la siguiente expresión:

$$M_i = 1 - \alpha c^2 \quad (2.3)$$

Donde  $\alpha$  tiene un valor de 1, lo que permite concluir que si la concentración local es baja ( $c$ ), la movilidad resulta con un valor elevado lo que provoca una mayor rapidez en cuanto a la cinética de separación de fases y por el contrario si el valor de la movilidad resulta bajo la velocidad de separación de fases resulta lenta. Para el este caso se considera  $M_i$  como una función de la composición, que resulta de gran ayuda para los casos en los cuales existe una mayor concentración de soluto lo cual se representa matemáticamente (ec. 2.4) como:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = \nabla \left[ M_i \nabla \left[ \left( \frac{\partial f_i(c)}{\partial C_i} \right) - K_i \nabla^2 C_i \right] \right] \quad 2.4$$

Para el caso IV y V se introduce al modelo el efecto de la energía de deformación elástica  $f_{el}$ , a fin de analizar el efecto de la morfología sobre la evolución microestructural. Por lo tanto la ecuación se afecta de forma matemática como sigue:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = M_i \nabla^2 \left[ \left( \frac{\partial f_i(c)}{\partial C_i} \right) + \frac{\partial f_{el}}{\partial C_i} - K_i \nabla^2 C_i \right] \quad 2.5$$

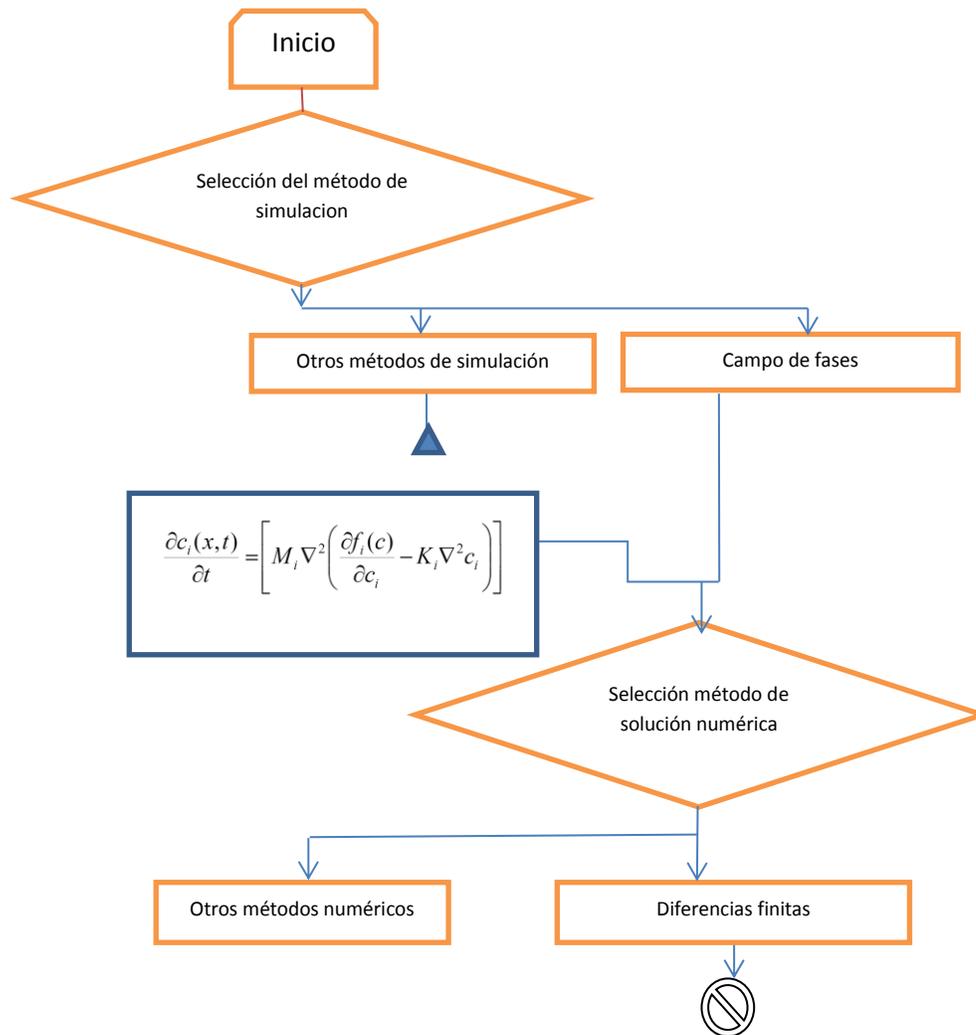
Manteniendo un valor de  $M_i = 1.0$  y considerando en el caso 4 la  $f_{el} = 1.0$  para ambas fases descompuestas, efecto isotrópico [31], para el último caso se analizó con valores arbitrarios de  $f_{el} = 0.5$  y  $1.0$  y diferentes de las derivadas para las fases ricas y pobre en soluto (átomos de B), respectivamente.

Para realizar este estudio las ecuaciones 2.1, 2.4, 2.5, se resolvieron de forma numérica por el método de diferencias finitas, utilizando una discretización de  $101 \times 101$  nodos, y para la dimensión espacial ( $\Delta x$ ) de 1 nm, y temporal de  $\Delta t$ , de 10 s valores que satisfacen el criterio de estabilidad [11], el lenguaje de programación utilizado para el análisis computacional fue FORTRAN, dicho algoritmo utiliza como variables de entrada, la concentración  $c$  en % atómico, y el tiempo  $t$  en segundos.

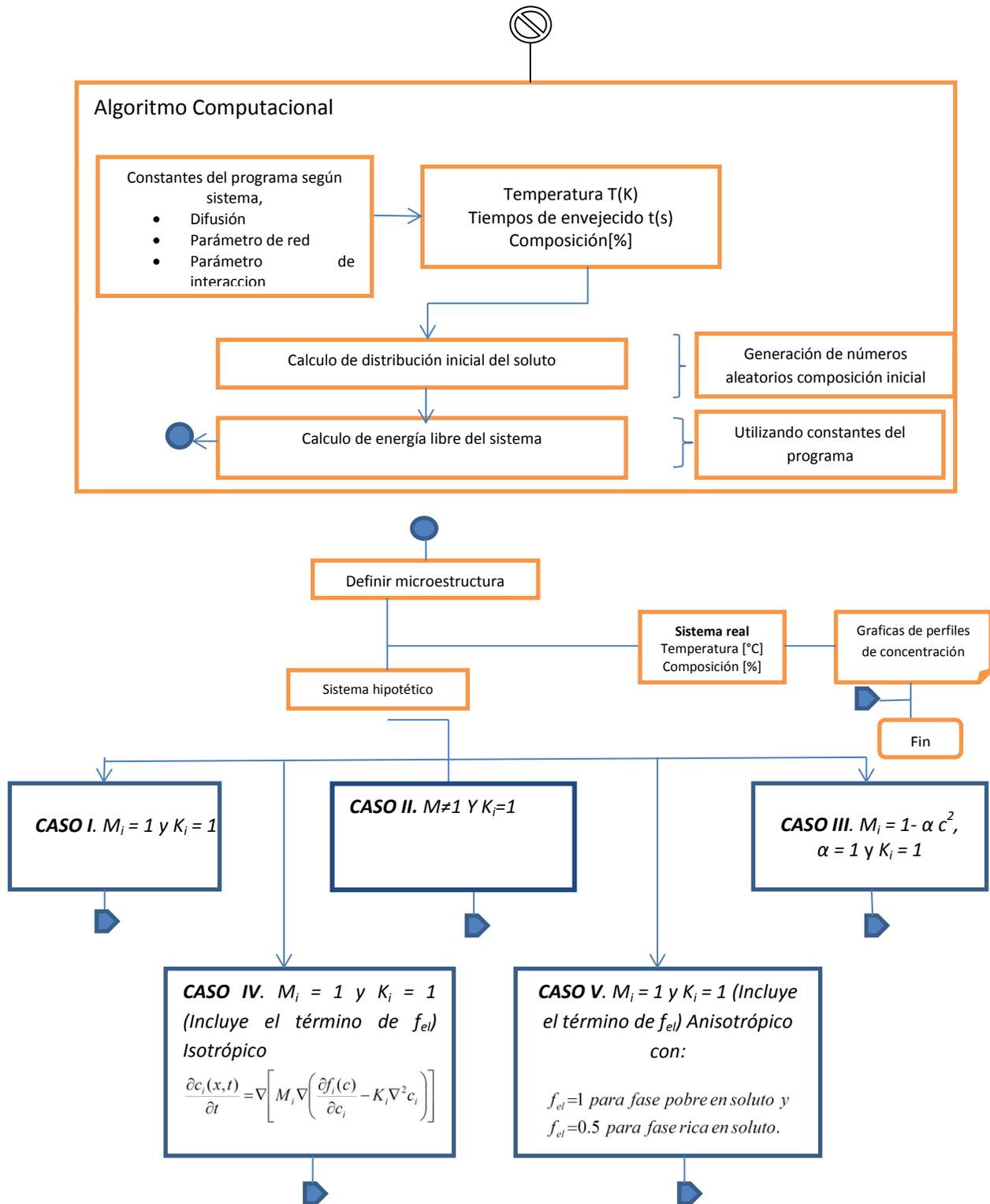
Se utiliza una concentración inicial, a  $t=0$  s. obtenida por medio de un generador de números aleatorios, en un rango de composición definido como variable de

entrada del programa, lo anterior es indicativo de un problema de valor inicial difuso [32].

Los tiempos sujetos a estudio oscilan en un rango de 0 a 30 000 s, la matriz de datos obtenida de la ejecución y solución del algoritmo computacional nos proporciona información cualitativa y cuantitativa como: perfiles de concentración, evolución microestructural, tamaño promedio de fases, distribución de fases y mecanismo y cinética de descomposición de fases, por descomposición espinodal.



2.8 Esquema de Simulación Numérica a) parte uno



# CAPITULO 3

## ***Resultados y Discusión***

El presente capítulo muestra los resultados obtenidos mediante análisis computacional de un sistema ternario hipotético ABC, cuyas composiciones son: A60% B5% C35%, A70% B15% C15% y A60% B35% C5% at. En el cual se estudiaron los efectos de algunas variables definidas en capítulos anteriores, también se presentan resultados de un sistema real Cu-Ni-Cr, en cuyo caso se dan a conocer las microestructuras y perfiles composicionales para las dos aleaciones Cu50%-Ni40%-Cr10% y Cu35%-Ni55%-Cr10% peso.

La validación del modelo solucionado numéricamente, se realizó con ayuda de literatura (artículos y revistas indexadas) y mediante, la comparación de morfología y distribución de las fases separadas, se estimó las propiedades mecánicas que se modifican, cuando la aleación es sometida a la separación de fases por descomposición espinodal.

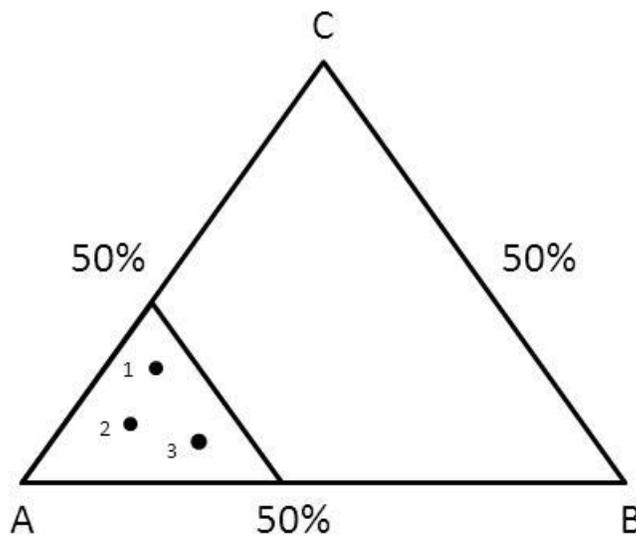
### **3.1 Simulación Numérica del Sistema Hipotético ABC**

Tomando como referencia la metodología numérica propuesta con anterioridad (figura 2.8a y 2.8b), se realizó la simulación para un sistema Hipotético Ternario lo que permitió observar y analizar la separación de fases por descomposición espinodal, así, como comprender el efecto de algunos parámetros que influyen sobre la morfología de las aleaciones arriba definidas.

Se analizaron 5 casos de los cuales el primero mantiene un valor constante de la movilidad atómica, y es igual a 1. De igual manera el coeficiente de energía del gradiente interfacial es igual a 1, la energía libre utilizada para el cálculo

computacional se determinó en base a la ecuación 2.2, y cuya representación gráfica es la figura 2.7.

La simulación de la descomposición espínodal en un sistema hipotético permitió construir en base a un análisis de la distribución de las fases separadas y su engrosamiento, la laguna de inmiscibilidad, región de interés, dentro del diagrama de fases del sistema Hipotético ABC, figura 3.1. Con éste, se determinaron las tres composiciones sujetas a estudio A60%-B5%-C35%, (1), A70%-B15%-C15% (2), y A60%-B35%-C5% at (3) y se analizaron para los 5 diferentes casos de estudio.



3.1 Diagrama Hipotético ternario ABC con laguna de inmiscibilidad

### 3.1.1 Análisis de perfiles de composición.

A continuación, se presentan las microestructuras obtenidas por simulación bajo el modelo descrito por la ecuación. (2.1), para las composiciones (1), (2), (3) mostradas en el diagrama de fases de la figura 3.1.

#### Casos I y II

Dado que los resultados para los casos I y II presentan similitudes solo se analizarán los resultados más significativos de microestructuras y perfiles de composición.

Composición A60%-B5%-C35% at **(1)** 

En las figuras 3,2a, 3,2b 3,2c, se muestran los perfiles composicionales a 21600 s 14400 s, 360 s (6,4 y 0.1 h), envejecido (tiempo en el que se expuso la aleación a temperatura elevada, simulando así condiciones de operación). Se puede observar en los perfiles composicionales que la separación de fases a tiempos cortos resulta lenta pues las modulaciones de onda no son considerables en amplitud. A tiempos mayores las amplitudes entre las fases BC muestran similitud en la amplitud coincidiendo en la forma de valles y crestas, lo cual indica que existen fases ricas en BC y ricas en A (ecuación 3.1). Además a medida que se incrementa el tiempo de envejecido las amplitudes comienzan a engrosar, proceso característico de la separación de fases por descomposición espinodal.

$$\alpha_{ABC} = \alpha_{\text{fase rica en BC}} + \alpha_{\text{fases ricas en A}} \tag{3.1}$$

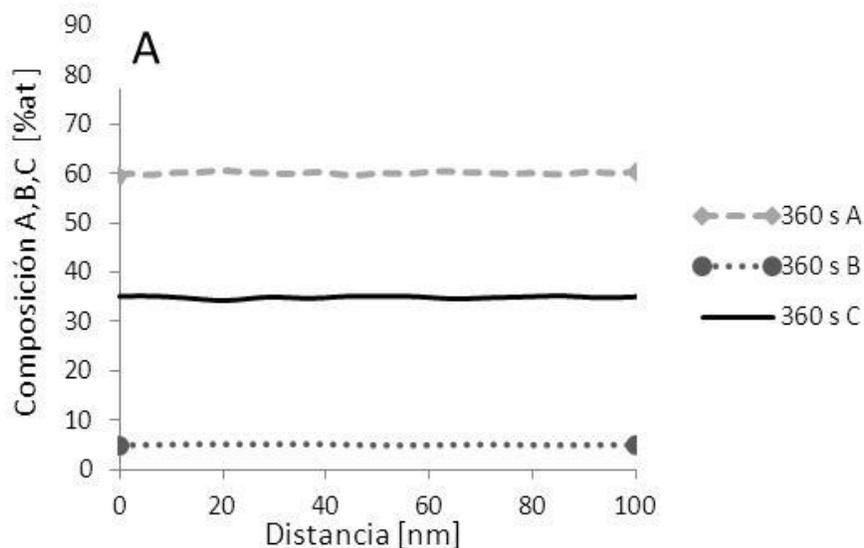


Figura 3.2 Caso I perfiles composicionales para A60%-B5%-C35% at. A) 360 s (0.1h)

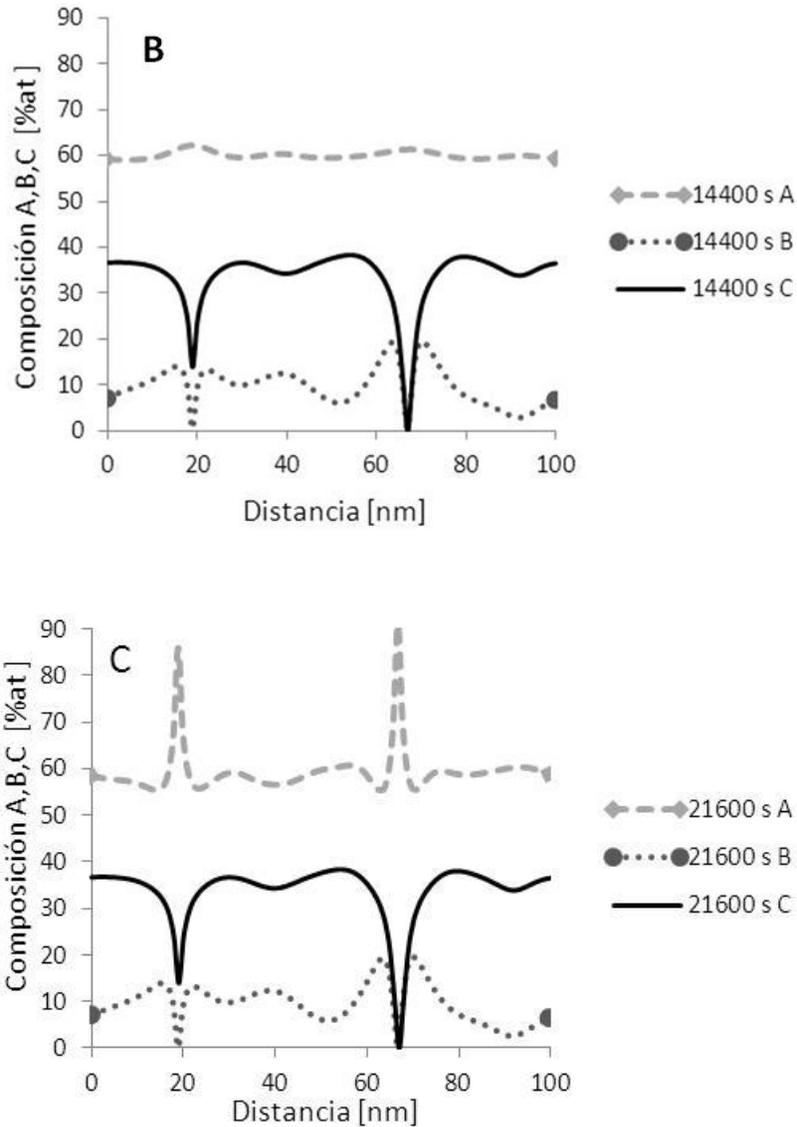


Figura 3.2 Caso I perfiles composicionales para A60%-B5%-C35% at. B)14400 (4h) c)21600 (6h)

Composición A70%-B15%-C15% at (2) 

El comportamiento del perfil composicional mostrado en las figuras 3.3a, 3.3b, y 3.3c las fluctuaciones composicionales se desarrolla de modo similar al descrito en la composición anterior, sin embargo se aprecian con mayor facilidad. La amplitud se incrementa con el tiempo de envejecido, lo que caracteriza una transformación de fase por descomposición espinodal en un sistema. La longitud de la onda crece

a medida que incrementa el tiempo lo cual indica que las fases inician su engrosamiento el comportamiento de la longitud y modulación de onda respecto a la composición anterior puede explicarse por el incremento en los componentes AB %at con lo cual se genera mayor inestabilidad energética en el sistema y una mayor fuerza motriz para que ocurra la separación de fases.

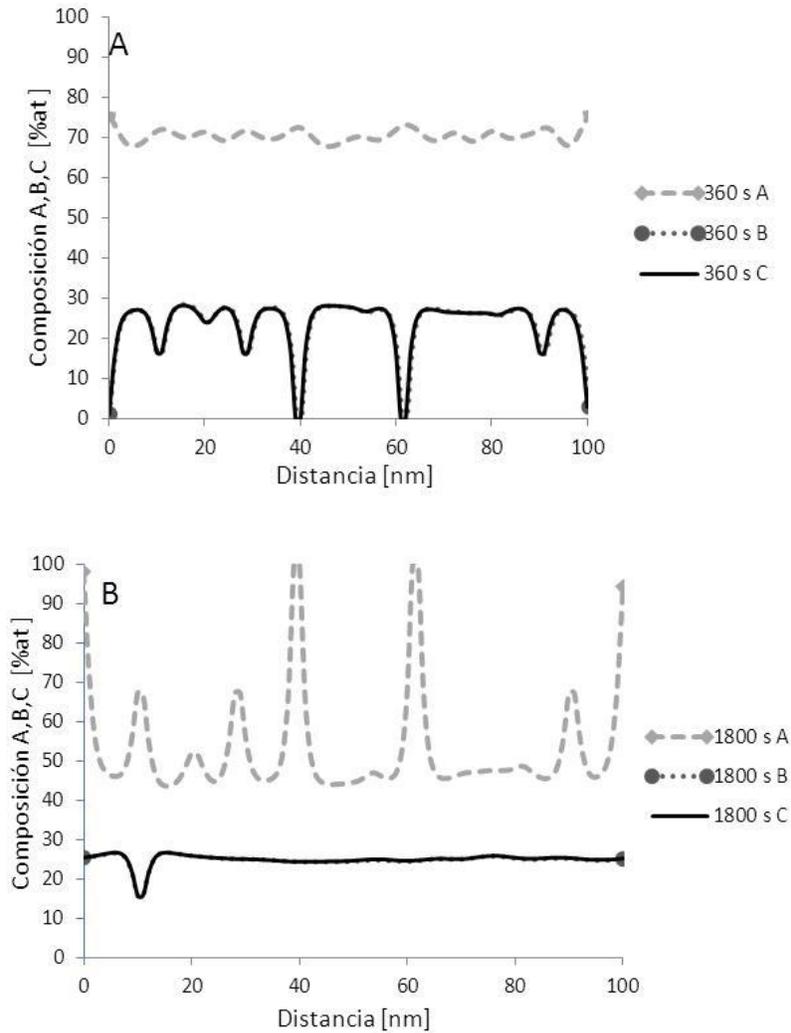


Figura 3.3 Caso 1 Perfiles composicionales para A70%-B15%-C15% at. A) 360 s(0.1h) B) 1800 (0.5 h)

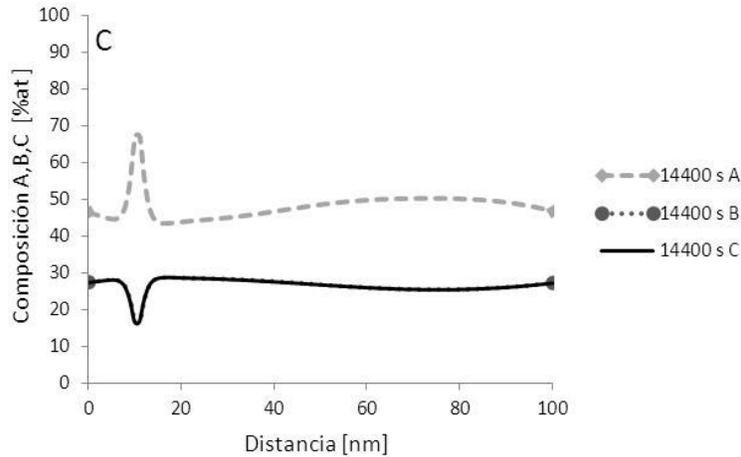


Figura 3.3c Caso 1 Perfiles composicionales para A70%-B15%-C15% at. C) 14400 (6h)

Composición A60%-B35%-C5%at. (3) 

Los perfiles composicionales de las figuras 3.4a, 3.4b y 3.4c, estos perfiles muestran un comportamiento similar a las composiciones anteriores, es decir zonas ricas en BC y en A, sin embargo a tiempos cortos los perfiles se desarrollan con lentitud, lo cual se debe a la posición de la composición en la laguna de inmiscibilidad del diagrama de fases construido (ver figura 3.1), es decir que la aleación se encuentra en una región de menor fuerza motriz.

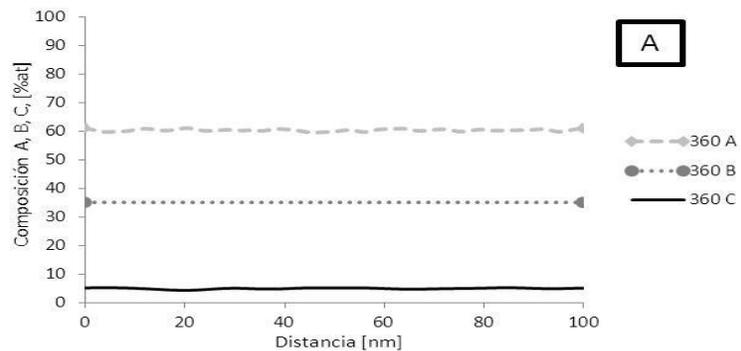


Figura 3.4 Caso 1 perfiles composicionales para A60%-B35%-C5% at a) 360 s (0.1h)

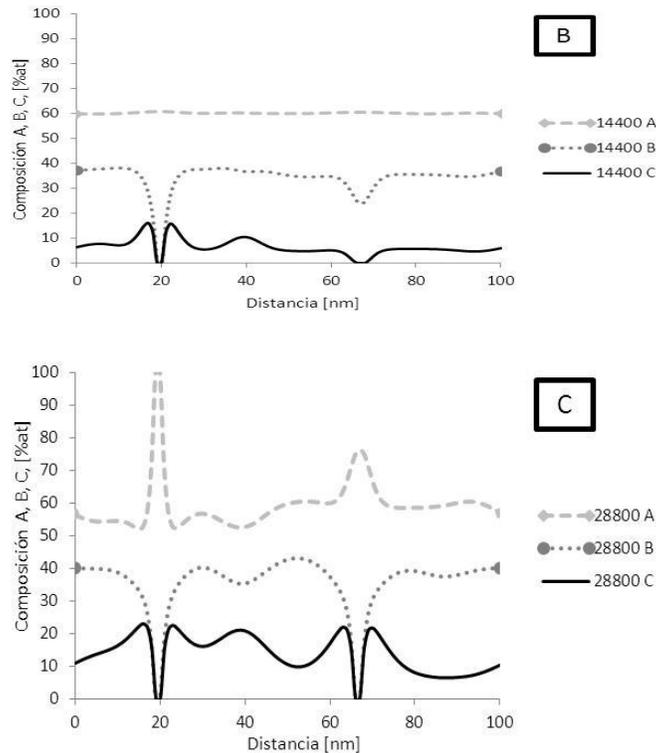


Figura 3.4 Caso 1 perfiles composicionales para A60%-B35%-C5% at B)14400s (4h) C)28800 s (8h)

### Caso III

Las figuras 3.5a, 3.5b, 3.5c y 3.6a, 3.6b, 3.6c muestran los perfiles composicionales del modelo definido por la ecuación (2.4) para las composiciones (1),(2) y (3) donde la composición es definida como una función, es claro, que el perfil se desarrolla de forma muy lenta para las dos composiciones.

Composición A60%-B5%-C35%at **(1)** 

Las gráficas 3.5a, 3.5b y 3.5c muestran fluctuaciones composicionales donde la amplitud y longitud de onda son similares entre las fases BC y A, lo cual indica la formación de fases ricas en BC y A. Los perfiles indican que las fases separadas engrosan de forma gradual, proceso característico de la separación de fases por descomposición espinodal.

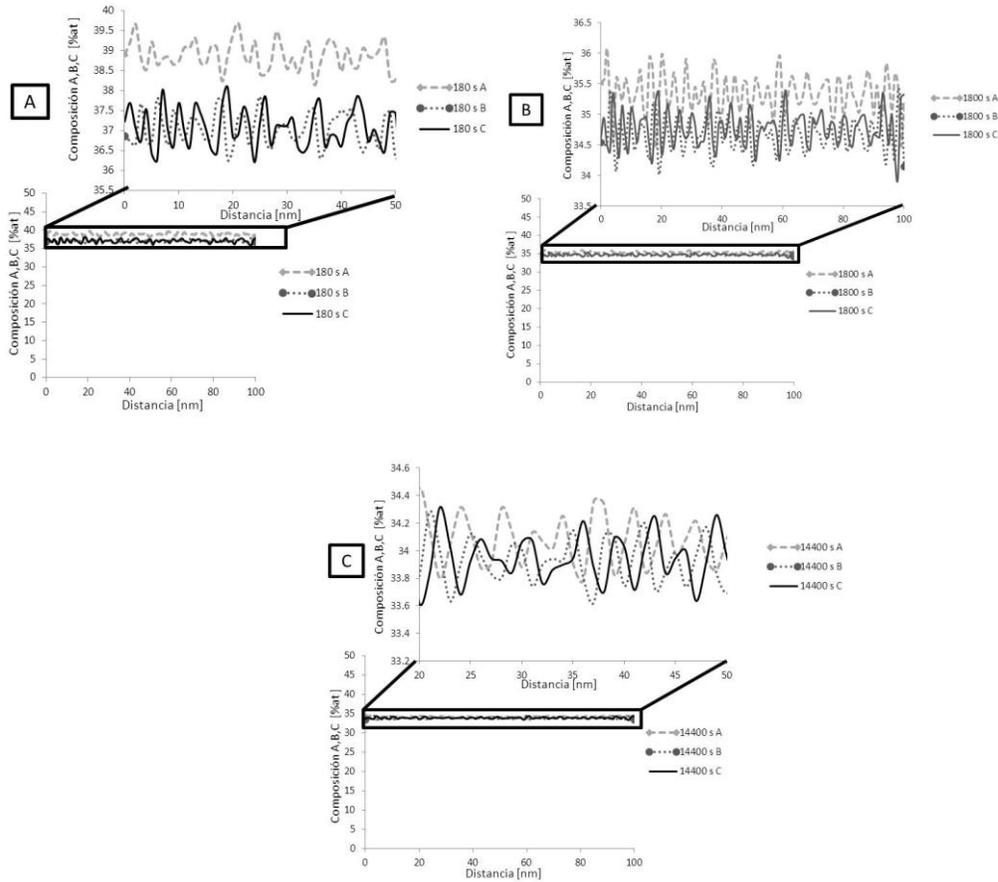


Figura 3.5 Caso III Perfiles composicionales para A60%-B5%-C35% at A)180 s(0.05h) B)1800 (0.5h) C)14400s (4h)

Composición A70%-B15%-C15% at (2)

Se aprecia en las figuras 3.6a, 3.6b y 3.6c que las fluctuaciones composicionales de las fases B y C resultan descomponerse con una forma de onda similar, lo cual indica que se forman zonas ricas en BC y zonas ricas en A. A tiempos de envejecido superiores a 1000 s, la amplitud de modulación de onda engrosa, indicando el crecimiento de la fase separada. Etapa característica de la descomposición espinodal [31], con lo que confirma el hecho de que las composiciones bajo estudio se encuentran dentro de la laguna de inmiscibilidad del diagrama de fases construido por simulación.

Así, los perfiles muestran la formación de fases ricas en BC y fases ricas en A. A tiempos largos de envejecido dichos perfiles son semejantes en su modulación y su comportamiento definido por la ecuación (3.1).

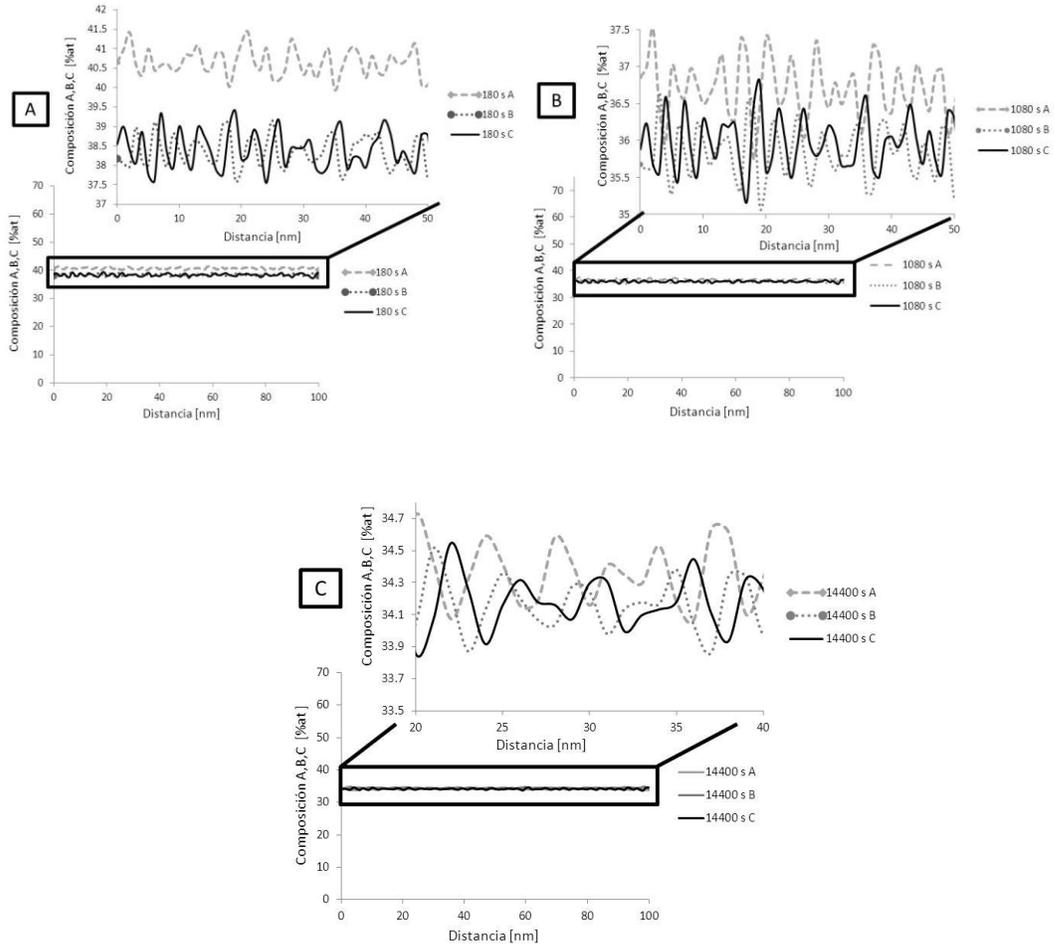


Figura 3.6 Caso III perfiles composicionales para A70%-B15%-C15% at A)180 s (0.05h) B)1080 s (0.3h) C)14400 (4h)

Composición A60%-B35%-C5% at (3) 

Las gráficas 3.7a, 3.7b y 3.7c muestran fluctuaciones composicionales donde la amplitud y longitud de onda son similares entre las fases BC y A, lo cual indica la formación de fases ricas en BC y A. Estos perfiles incrementan su longitud de onda a medida que se aumenta el tiempo de envejecido. Lo cual indica que las

fases separadas engrosan de forma gradual, proceso característico de la separación de fases por descomposición espinodal.

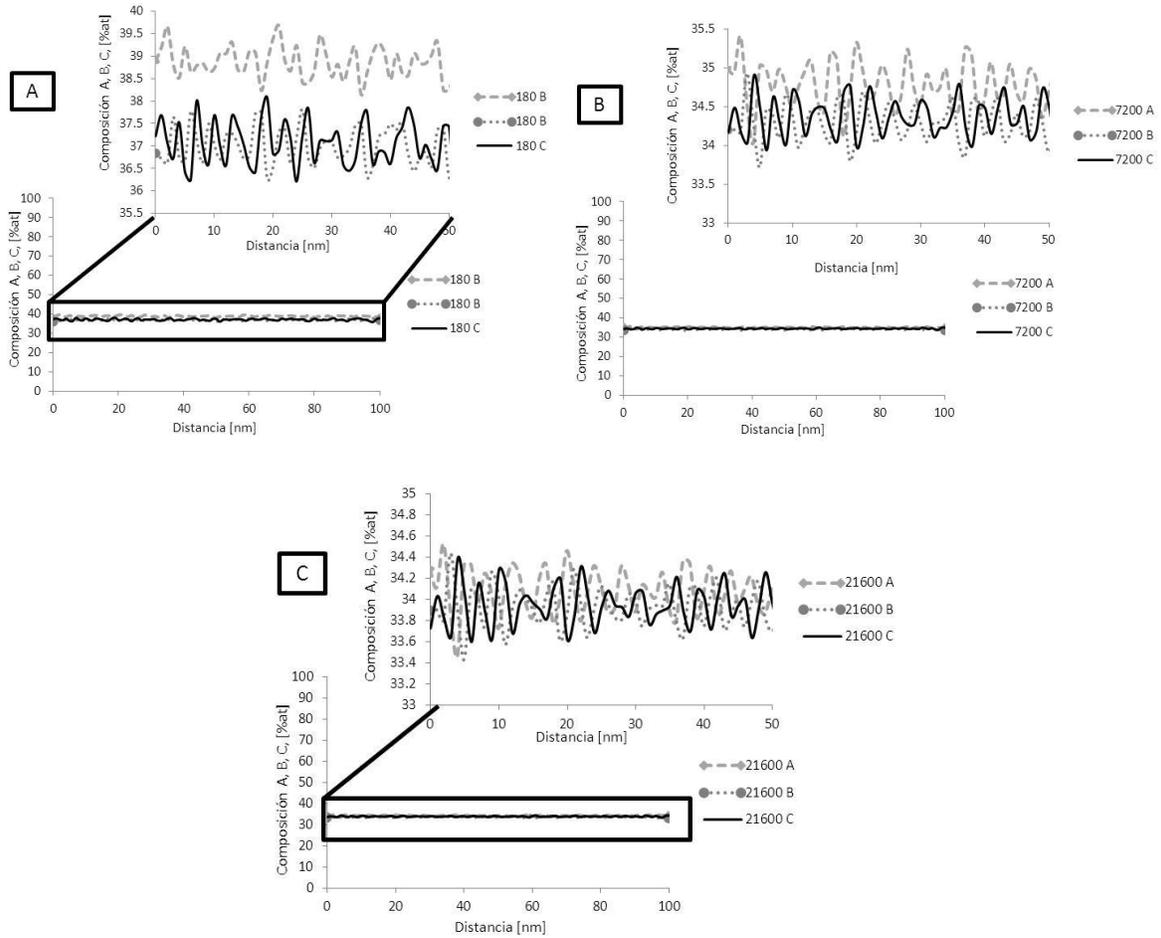


Figura 3.7 Caso III Perfiles composicionales para A60%-B35%-C5% at, A)180 s (0.05h) B)7200 s (2h) C)21600 s(6h)

#### Caso IV

En las figuras 3.8a, 3.8b, 3.8c, 3.9a, 3.9b, 3.9c y 3.10a, 3.10b, 3.10c, se presentan los perfiles composicionales obtenidos por simulación introduciendo como variable la energía de deformación elástica la cual es producida por la distorsión de la red debido al tamaño diferente de átomos de los elementos de la aleación para la cual se considera con un valor  $f_e=0.5$  para una fase rica en soluto y cuya expresión matemática se muestra en la ecuación 2.5, el comportamiento del perfil respecto a la modulación y longitud de onda aumentan de forma similar al caso anterior.

Composición A60%-B5%-C35%at **(1)** 

En esta composición, al igual que en los análisis anteriores dadas pequeñas fluctuaciones, el perfil (figura 3.8a, 3.8b, 3.8c), se desarrolla lentamente bajo periodos cortos de tiempo de envejecido (mayores de 1000 s).

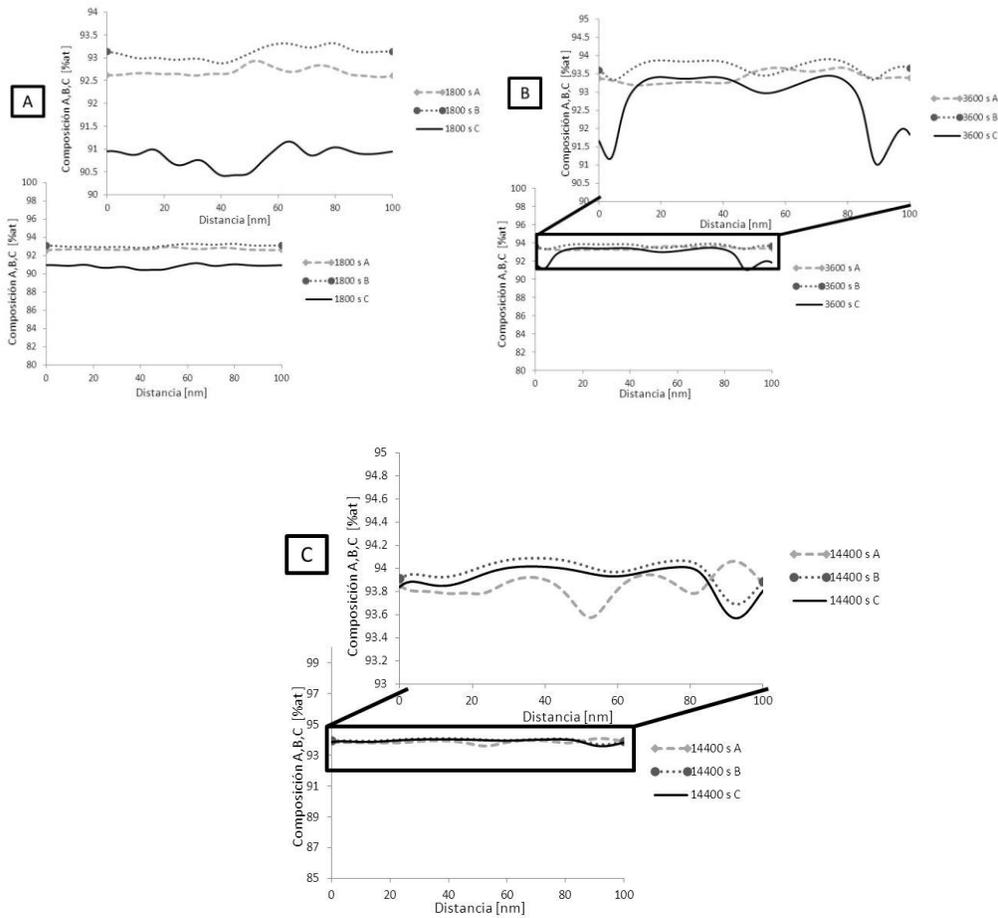


Figura 3.8 Perfiles composicionales para A60%-B5%-C35% at A)1800 s (0.5h) B)3600 s (1h) C)14400 s(4h) caso VI

Composición A70%-B15%-C5 %at. **(2)** 

En esta composición el desarrollo del perfil (figura 3.9a, 3.9b, 3.9c) es con mayor rapidez es de notar que al igual que en la composición anterior se presenta el comportamiento definido por la ecuación 3.1, con la diferencia que la amplitud es mayor para esta composición lo cual se debe a la posición de las composiciones

dentro de la laguna de inmiscibilidad, con lo cual se afecta la fuerza motriz de estas aleaciones.

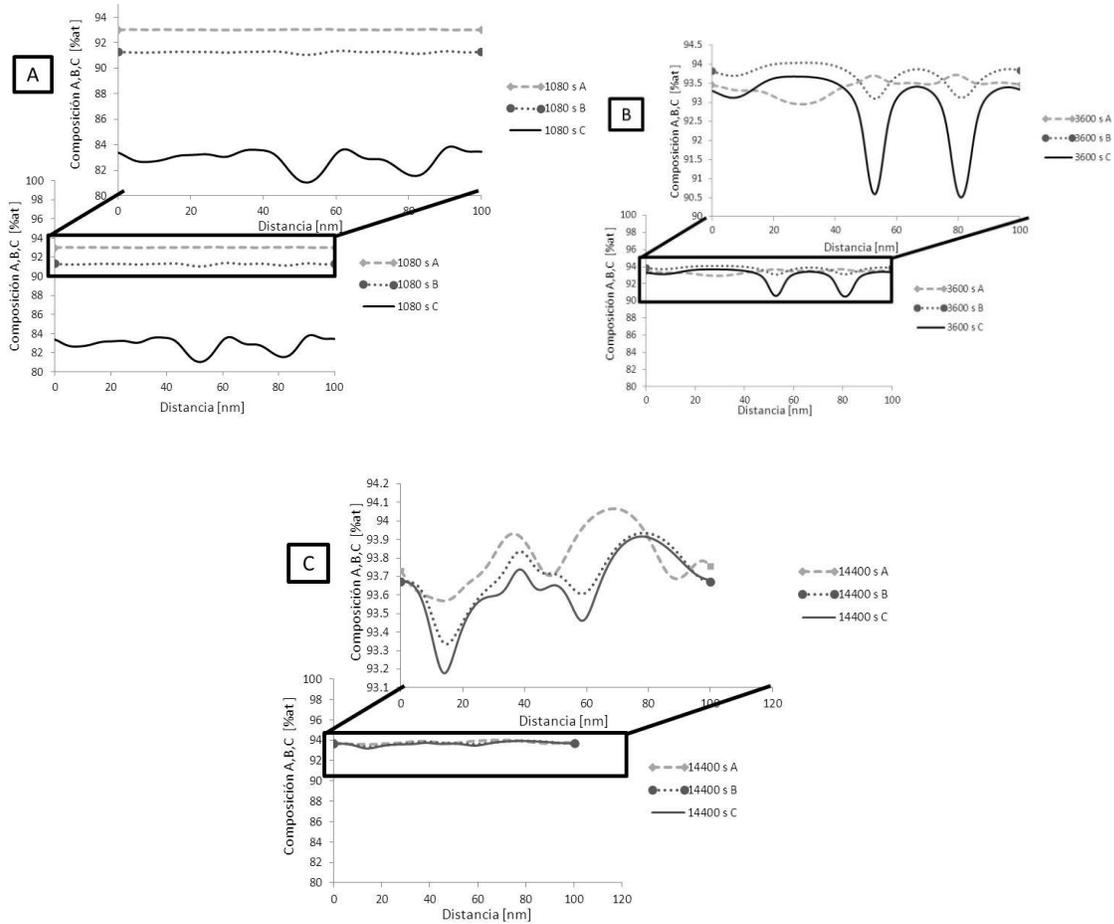


Figura 3.9 Perfiles composicionales para la composición A70%-B15%-C5% at A)1080 s (0.3 h) B)3600 s (1h) C)14400 s(4h) caso IV

Composición A60%-B35%-C5%at (3) 

El perfil mostrado en figura 3.10a, 3.10b, se desarrolla con lentitud. El tiempo de envejecido al igual que en la composición anterior propicia una separación con formas y longitudes muy similares.

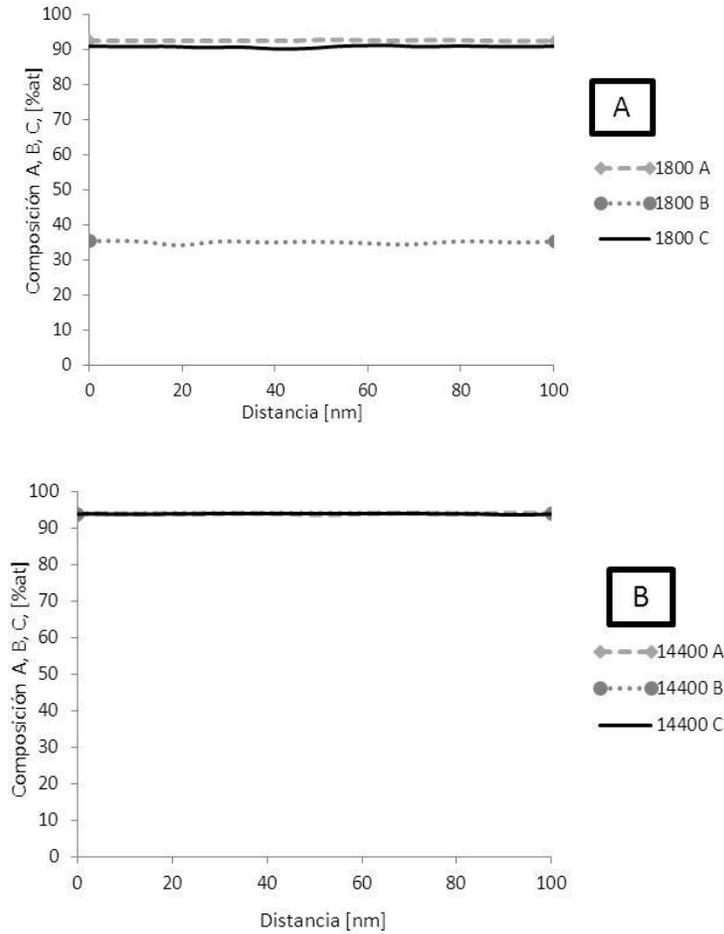
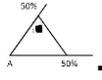


Figura 3.10 Perfiles composicionales para la composición A60%-B35%-C5% at, A)1800 s (0.5h) B)14400 s (4h) caso IV

**Caso V**

En las figuras 3.11a, 3.11b, 3.12a, 3.12b, 3.12c y 3.13a, 3.13b, 3.13c, se muestran los perfiles composicionales para el sistema ABC, obtenidos por simulación bajo el modelo matemático previamente definido considerando el efecto anisotrópico. Las composiciones muestran similitudes en la modulación y forma de onda a medida que se incrementa el tiempo de envejecido la amplitud se acerca al equilibrio y su amplitud crece lo que indica el engrosamiento de las fases descompuestas.

Composición A60%-B5%-C35%at **(1)** 

Los perfiles de composición (figuras 3.11a, 3.11b), muestran que existe una separación de fases AB, a tiempos cortos de envejecido la amplitud fluctúa e incrementa su amplitud, indicando que las fases se encuentran cercanas al equilibrio energético.

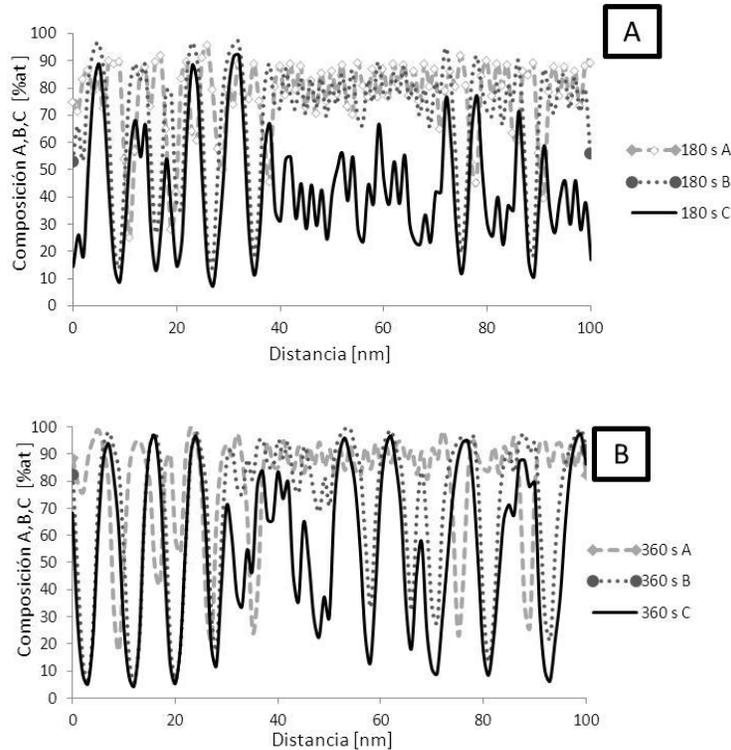


Figura 3.11 Perfiles composicionales para la composición A60%-B5%-C35% at a A)180 s (0.05h) B)360 (0.1h) caso V

Composición A70%-B15%-C15% at **(2)** 

Esta composición muestra en las figuras 3.12a, 3.12b y 3.12c un comportamiento muy similar, sus fluctuaciones composicionales incrementan con el tiempo de envejecido lo cual se aprecia en la longitud de modulación de onda. Se nota un cambio considerable en los perfiles a un mayor tiempo de envejecido pues se cierran a un rango composicional.

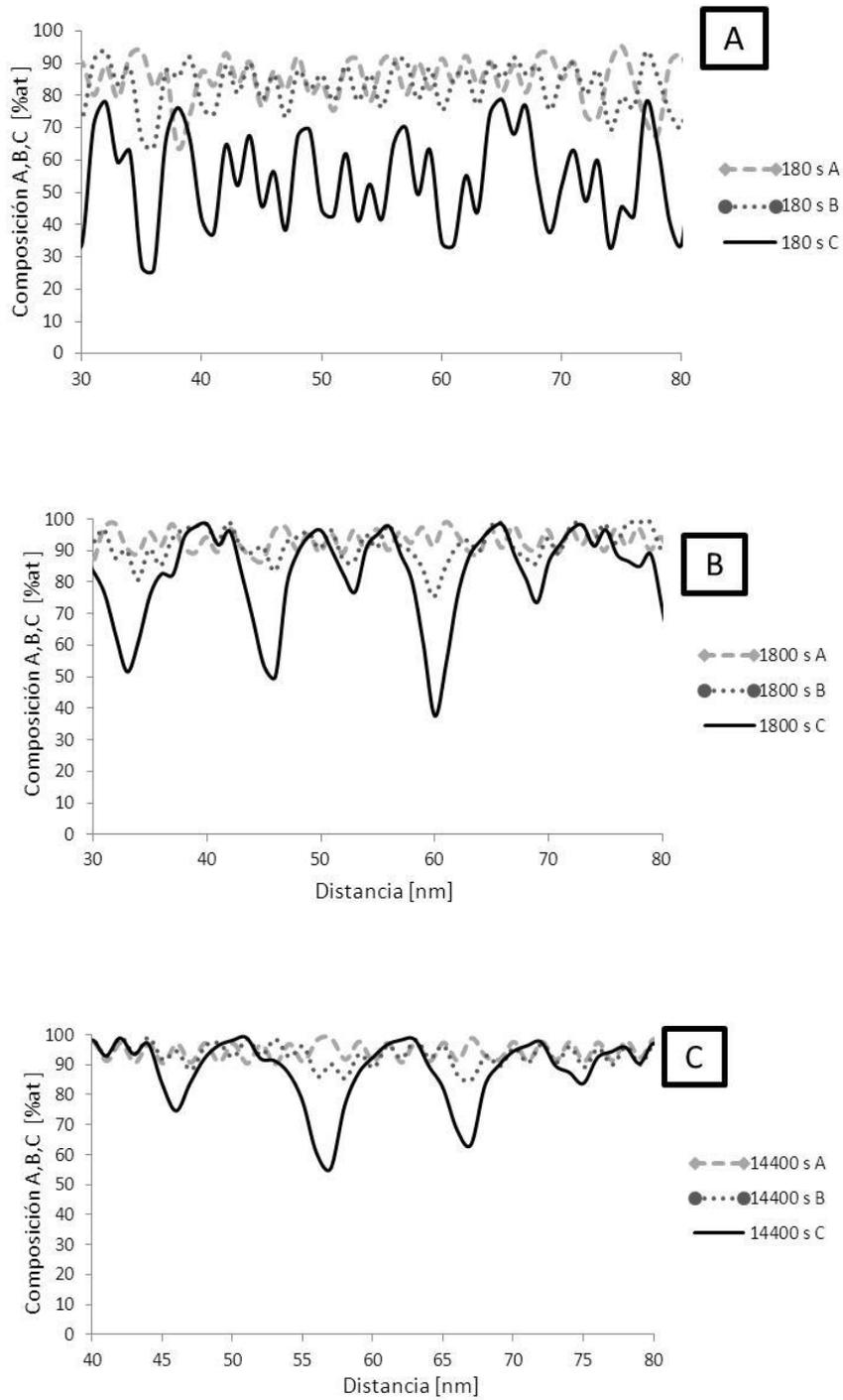


Figura 3.12 Perfiles composicionales para la composición A60%-B5%-C35% at A)180 s (0.05h) B)1800s (0.5h) C)14400 (4h) caso V

Composición A60%-B35%-C5%at (3)



Los perfiles composicionales figuras 3.13a, 3.13b y 3.13c, muestran una separación de fases que propicia zonas ricas en BC y A su desarrollo ocurre con rapidez y tiene una longitud de modulación considerable. Es posible decir que se esperan microestructuras con un tamaño de fases relativamente grandes, motivo del engrosamiento de estas.

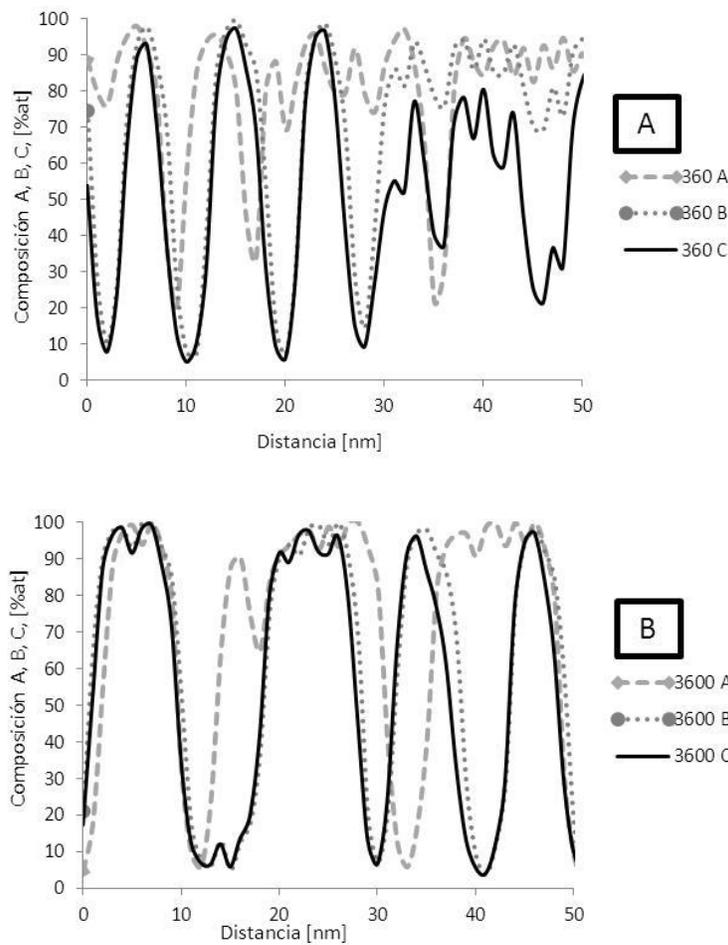


Figura 3.13a, 3.13b, Perfiles composicionales para A60%-B%-C35% at. A)360 s (0.1h) B)3600 s (1h) caso V

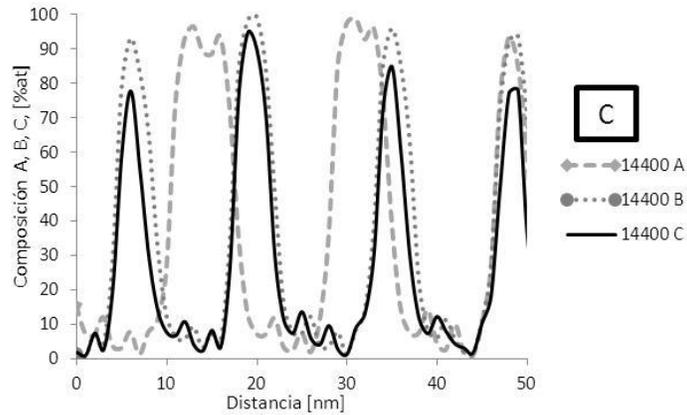


Figura 3.13 Perfiles composicionales para A60%-B5%-C35% at. C)14400 (4h) caso V

### 3.1.2 Análisis Microestructural

Para todos los casos se muestran la evolución microestructural para tiempos de envejecido del orden de 0 - 21000 s, las microestructura a 0 s muestra el sistema solubilizado, el análisis sobre las propiedades mecánicas del sistema ABC es cualitativo y dichos resultados son comparados con la literatura.

Existen ciertas consideraciones para determinar, como, las características de la morfología de una microestructura afectan las propiedades de una aleación las cuales son:

- 1) La fase dispersa debe ser pequeña y numerosa para aumentar la probabilidad de interferir el deslizamiento (movimiento de dislocaciones), ya que el área de interfaz aumenta en forma importante aumentando su resistencia y su tenacidad
- 2) Las partículas de esta fase dispersa debe ser redondas y no aciculares o con aristas aguda, ya que es menos probable que la forma redondeada inicie una grieta
- 3) A mayores concentraciones la fase dispersa con la forma anterior aumenta la resistencia de una aleación” [3].

Con base a lo anteriormente expuesto se realiza un análisis cuantitativo de las microestructuras obtenidas por simulación para las composiciones ya seleccionadas.

### **Caso I y II**

La figura 3.14 Muestra la evolución microestructural para A60%-B5%-C35% at, mostrando que a un mayor tiempo de envejecido a temperaturas elevadas, se observan la aparición de nuevas fases localizadas de forma aleatoria, la evolución microestructural es con lentitud, observación que concuerda con el desarrollo de los perfiles composicionales hecha con anterioridad. Su forma resulta ser circular y la cantidad de fases descompuestas no es numerosa, y la distancia entre estas fases es en algunos casos mayor a 20 nm.

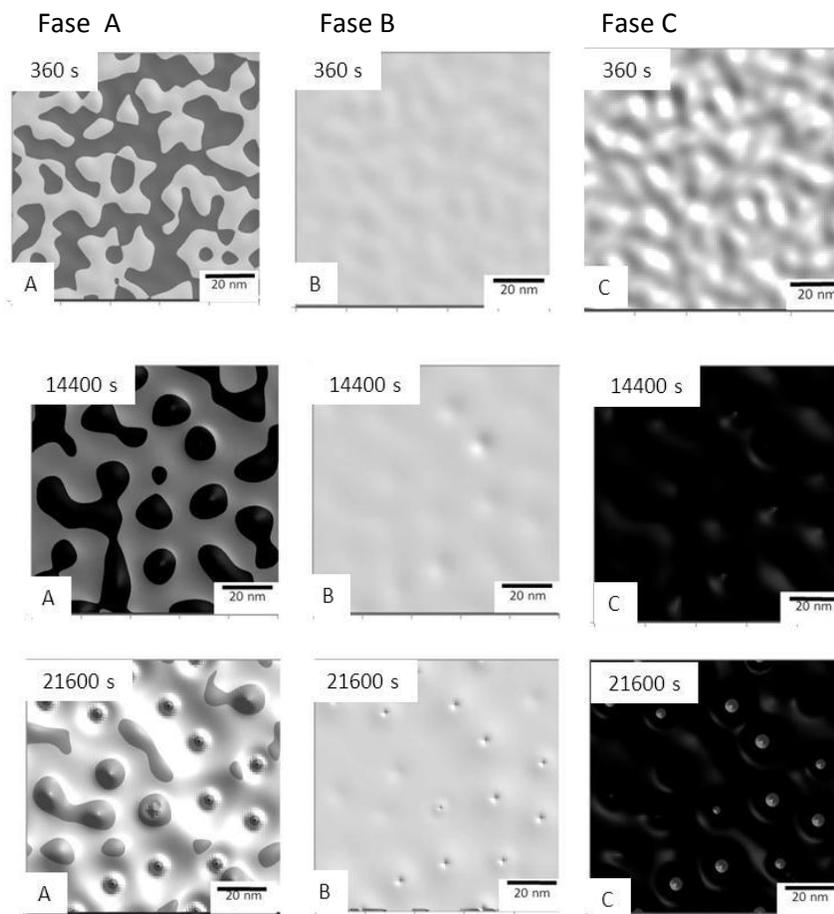
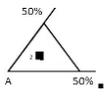


Figura 3.14 Microestructuras para la composición A60%-B5%-C35% at a diferentes tiempos de envejecido caso I

Composición A70%-B15%-C15%at (2) 

Las microestructuras de la figura 3.15 muestran una fase separada de forma circular y numerosa la distancia entre estas fases descompuestas es menor a 20 nm, esta separación inicia de forma progresiva a medida que se incrementa el tiempo de envejecido. A mayor tiempo de envejecido las fases separadas disminuyen en número e incrementan la distancia de separación entre ellas permaneciendo constante en la forma.

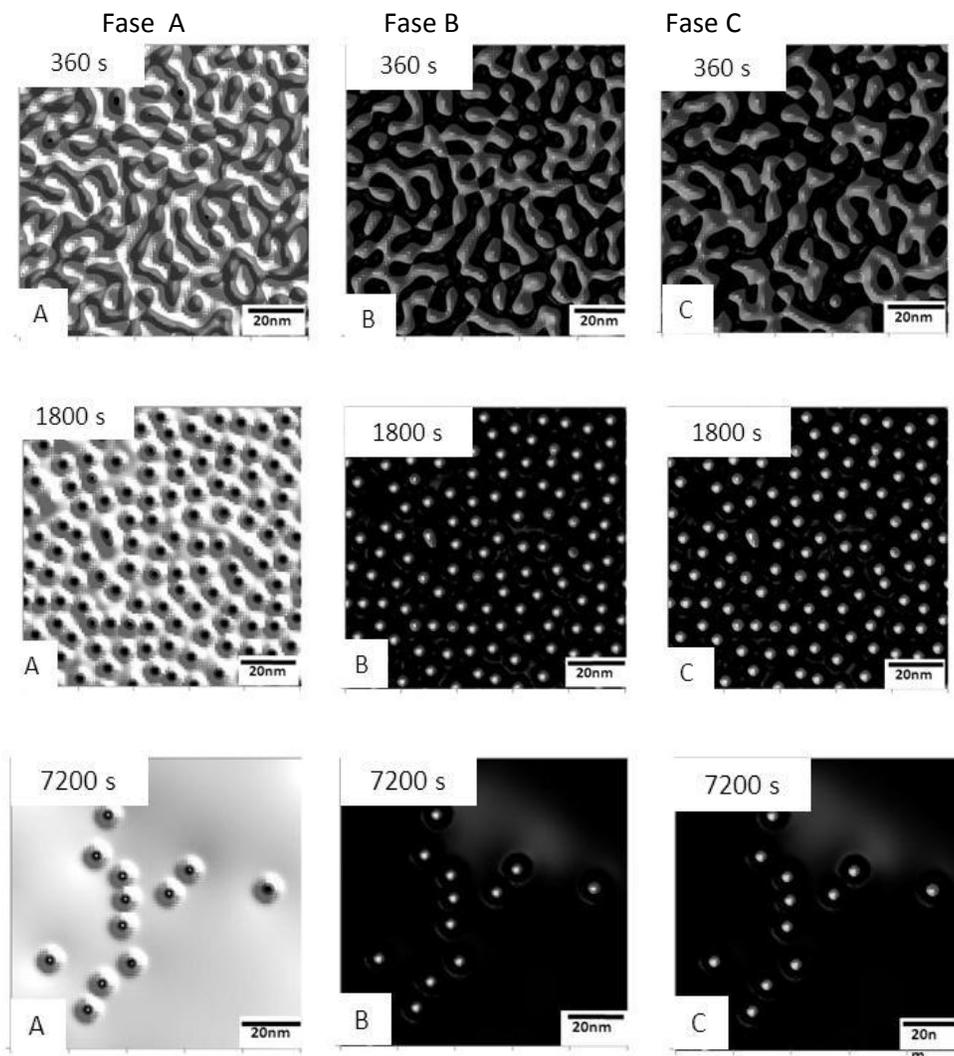


Figura 3.15 Microestructuras para la composición A70%-B15%-C15% at, a diferentes tiempos de envejecido caso I

Composición A60%-B35%-C5%at (3) 

Las microestructuras son mostradas en la figura 3.16, donde la separación de fases se lleva acabo con una velocidad relativamente lenta, no se aprecia una forma definida de las fases separadas, bajo las condiciones de envejecido y composición lo que puede atribuirse a la posición de esta aleación en el diagrama de fases y a la fuerza motriz.

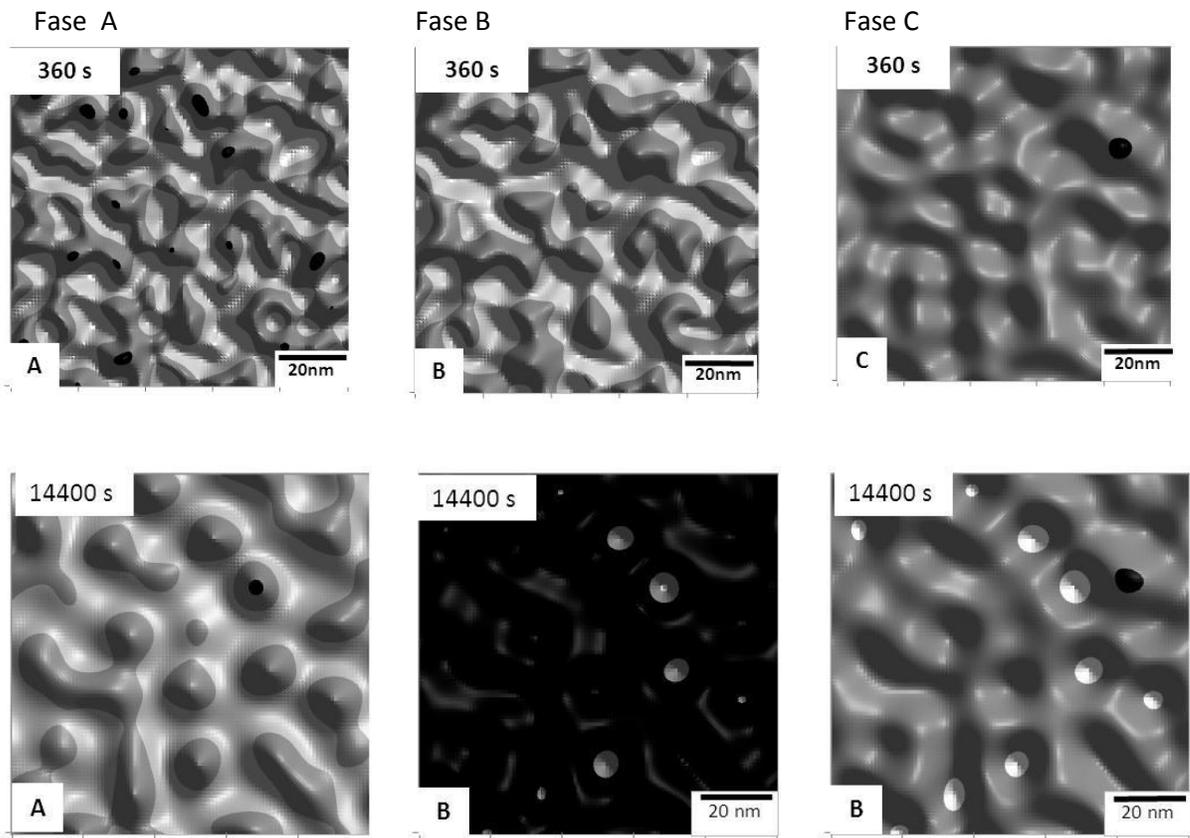


Figura 3.16 Microestructuras para la composición A60%-B35%-C5% at, a diferentes tiempos de envejecido caso I

### **Discusión Caso I y II**

Para tiempos de envejecido cortos la forma y distribución de fases es indefinida, figuras 3.14, 3.15 y 3.16, a medida que incrementa el tiempo, la forma cambia, pudiendo ésta ser circular y pequeña y, a su vez, numerosa y distribuida aleatoriamente. Esta distribución y forma concuerda con algunos criterios de forma y distribución definidos en literatura [3]. De lo anterior, la aleación presentará un incremento en su resistencia y tenacidad. Al continuar incrementando el tiempo de envejecido el número de fases descompuestas, de forma circular, disminuye lo cual cualitativamente indica que, el valor de la tenacidad, disminuirá si la aleación continúa expuesta a estas condiciones de operación modificando su comportamiento mecánico [3, 15].

Así, es importante conocer el comportamiento de un material expuesto a condiciones de operación térmicas severas, como 400-700 K, 127 – 427°C, sobre todo para el diseño de partes, elementos estructurales o de mecanismos para evitar situaciones de riesgo. Los elementos mecánicos con una dureza elevada, operando bajo condiciones dinámicas, deben ser muy cuidadosamente seleccionados a fin de evitar que fallen. Mediante el desarrollo y análisis de parámetros que influyen la evolución de una microestructura en un sistema de aleación hipotético y su estudio a través de la simulación por computadora, es posible establecer una referencia del comportamiento de una aleación ternaria ABC, y, de forma operativa, la simulación realizada se volvería una herramienta capaz de contribuir a programar de manera oportuna un mantenimiento preventivo a determinado tiempo de operación del elemento, por supuesto, con una composición cercana o igual a la simulada numéricamente. De ésta forma se lograrían evitar paros por reparaciones mayores en equipos y se prevendrían contingencias operativas.

**Caso III**

Composición A60%-B5%-C35% at (1) 

En la microestructura de la figura 3.17, se observa la formación de fases en forma de pequeñas laminaciones (color negro) con bordes agudos, su distancia de separación disminuye de 2-4 nm a medida que se envejece la aleación.

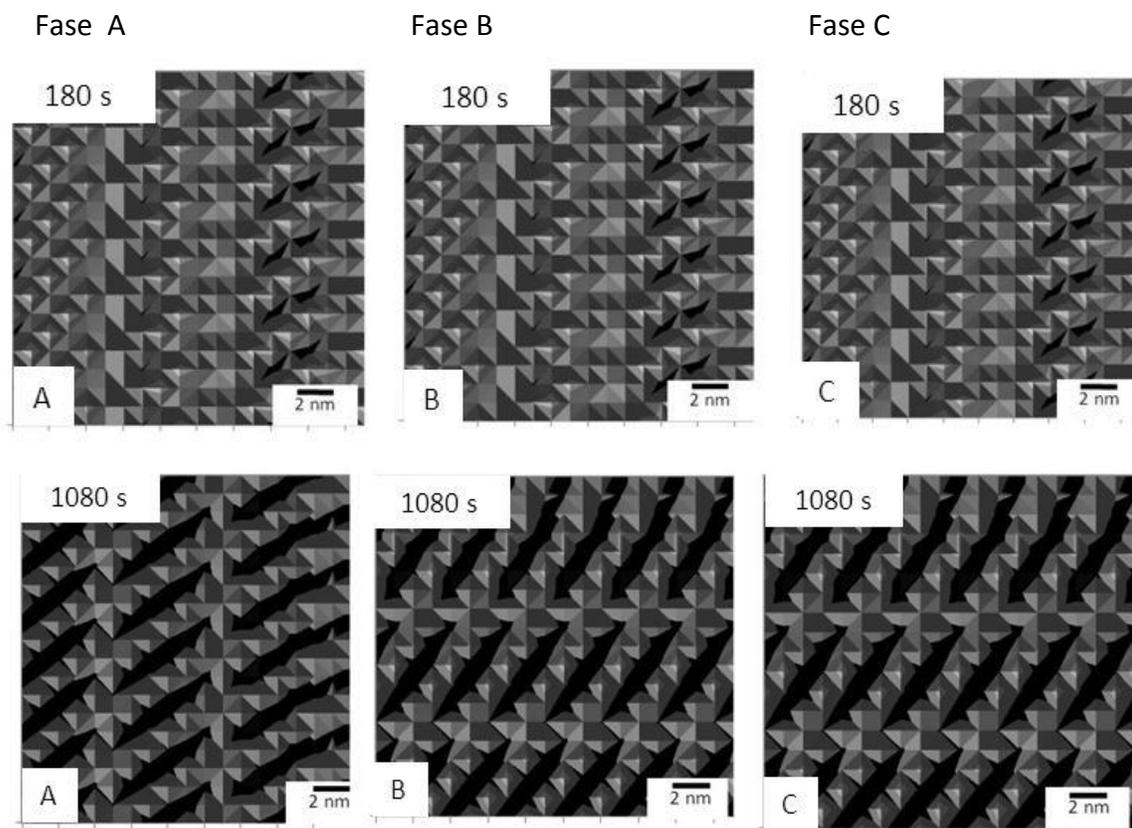
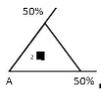


Figura 3.17 Microestructuras para la composición A60%-B5%-C35% at, a diferentes tiempos de envejecido caso III

Composición A70%-B15%-C15% at (2) 

Las microestructuras para esta composición (figura 3.18), muestran un comportamiento similar a la anterior en su forma distribución y cantidad incluso la distancia entre las fases separadas de 2 a 4 nm.

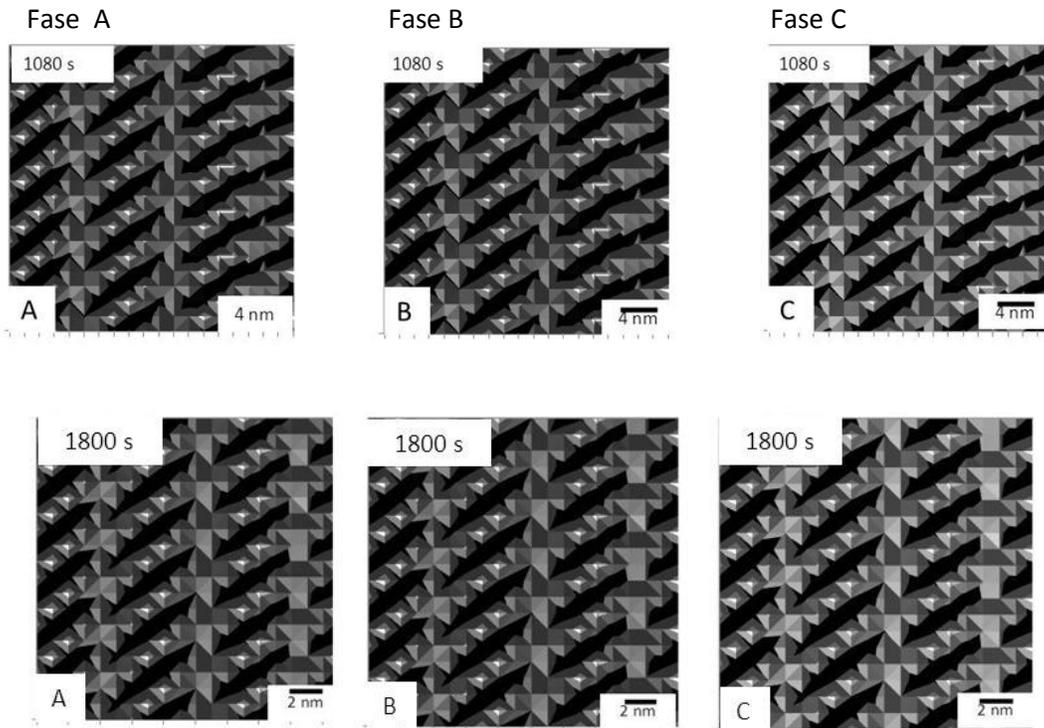


Figura 3.18 Microestructuras para la composición A70% B15% C15%at a diferentes tiempos de envejecido caso III

Composición A60%-B35%-C5% at (3) 

A tiempos muy cortos de envejecido la microestructura de la figura 3.19, evoluciona en forma de pequeñas laminas se observa que las fases BC son afines, la morfología se aprecia laminar con bordes agudos bajo las condiciones del modelo solucionado numéricamente, sin que su comportamiento se altere por la posición de la composición dentro del diagrama de fases (1,2 o 3).

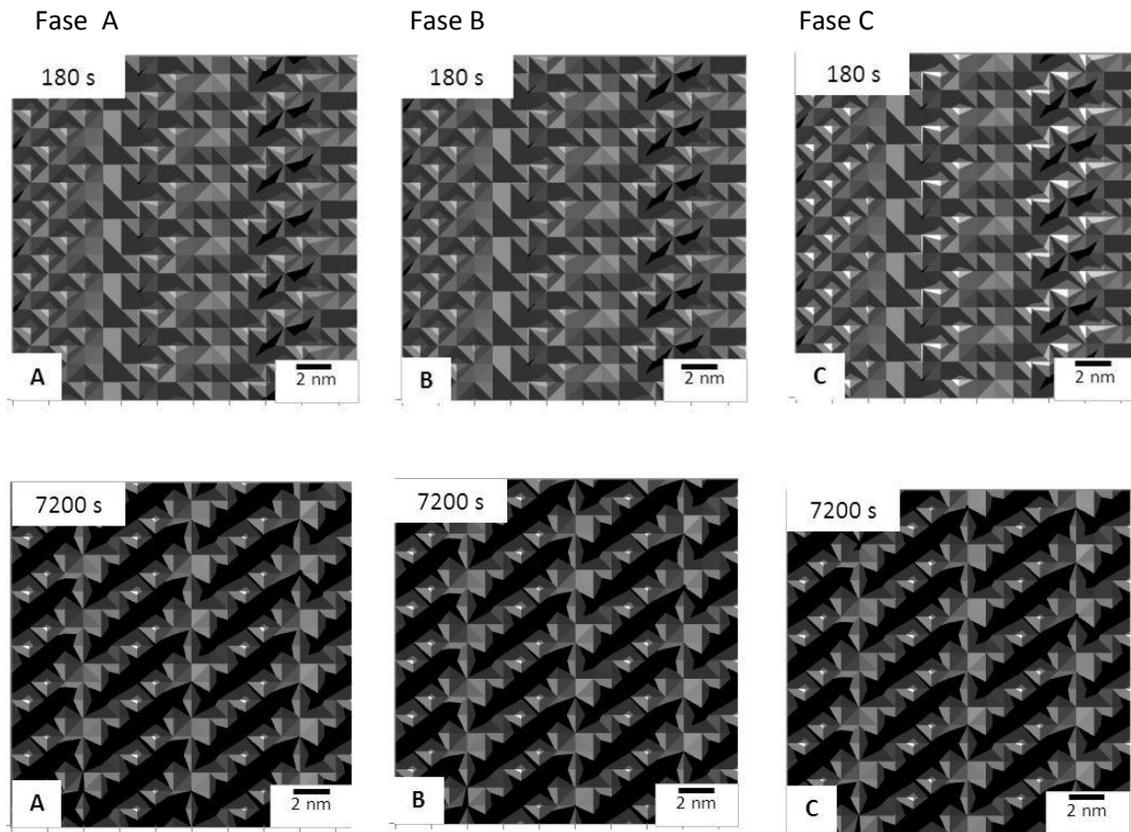


Figura 3.19 Microestructuras para A60% B35% C5% a diferentes tiempos de envejecido caso III

### **Discusión Caso III**

Las microestructuras mostradas en las figuras 3.17, 3.18 y 3.19 son resultado de la simulación, estas presentan una forma laminar con bordes agudos con una distancia entre las fases separadas corta (véase microestructuras caso III), lo cual en base a la literatura [3], sugiere que el material aumenta su dureza de tal forma que se modifica su comportamiento mecánico bajo condiciones severas de operación (no descritas en este trabajo), modificando su tenacidad y tendiendo a fragilizarse. Lo anterior, dado que, una nueva fase con forma de placas y bordes agudos no es capaz de retener impactos fuertes y repentinos en el material [3, 15]. Este conocimiento, como ya se mencionó, resulta de utilidad como criterio de

diseño y es válido destacar que proporciona una mejor aproximación al momento de considerar el factor de seguridad al seleccionar un material para diseño.

#### Caso IV

La figura 3.20 muestra las microestructuras correspondientes al caso IV para las composiciones previamente definidas, es importante recordar que en base al modelo solucionado numéricamente se incluyó la energía de deformación elástica, es decir, el efecto isotrópico ( $f_{el}=1$ ) la morfología de las fases separadas cambia considerablemente respecto los casos previos, mostrando fases de forma circular o de elipses con un mayor número, la distancia entre las fases separadas es menor a 20nm. A medida que se incrementa el tiempo de envejecido las fases descompuestas inician su engrosamiento propicia que la aleación tenga un comportamiento mecánico diferente al inicial del material, debido a la microestructura [3, 29].

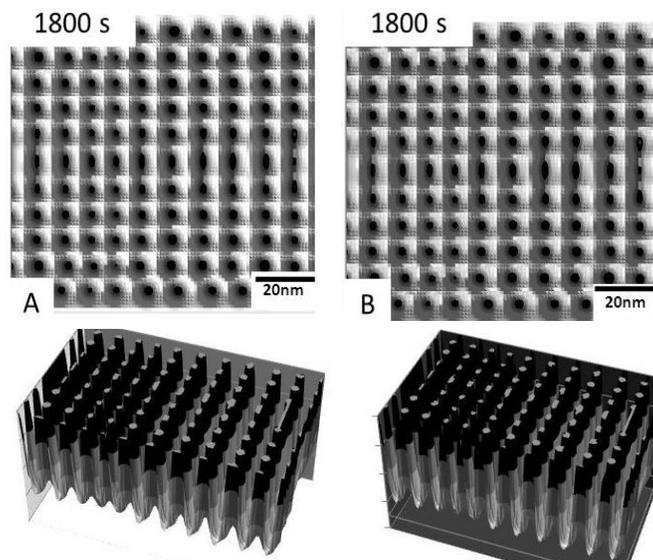


Figura 3.20 Microestructuras para la composición A60%-B5%-C35% at. A) 1800 s (0.5h) caso IV

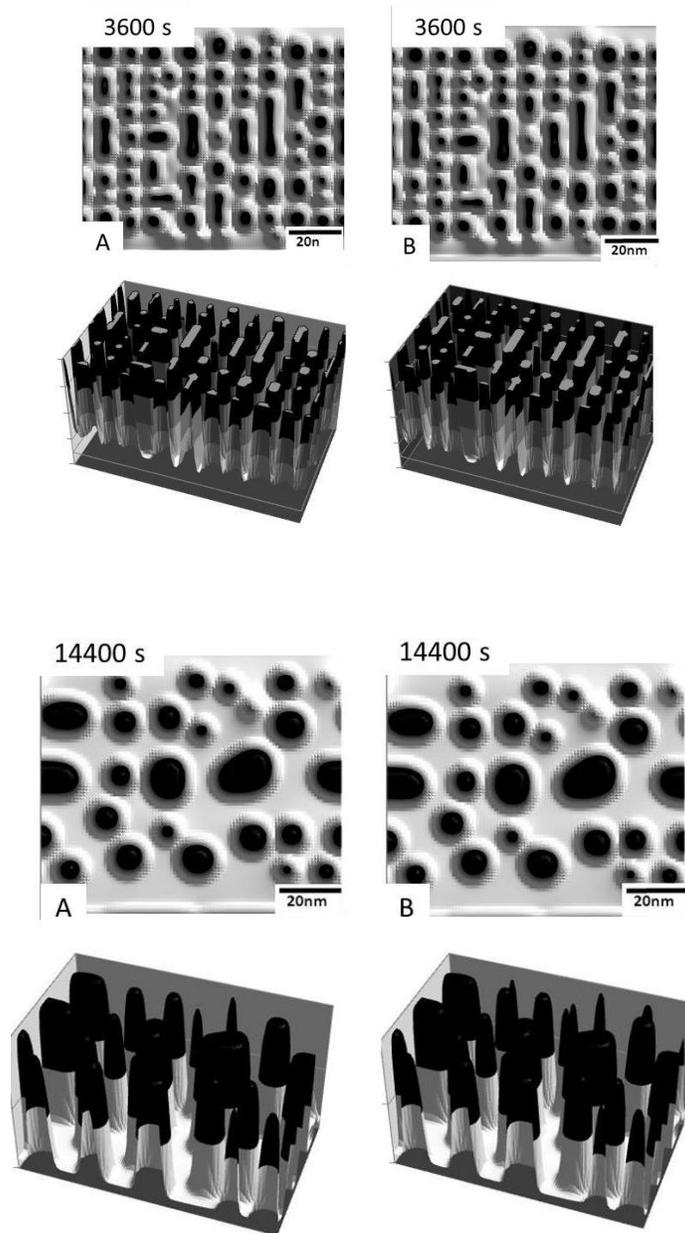


Figura 3.20 Microestructuras para la composición A60%-B5%-C35% at B)3600 (1h) C)14400 (4h) caso IV

Composición A60%-B35%-C5%at (3) 

En la figura 3.21 se muestran las microestructuras para esta composición. Se observa una morfología circular y uniformemente distribuida para tiempos cortos de envejecido este comportamiento es similar al de la composición anterior. La distancia de separación entre fases en tiempos cortos resulta variar muy poco y a

medida que se envejece la aleación la distancia entre fases se incrementa, la forma de las fases separadas incrementan su tamaño y distancia entre ellas así como disminuyen el número de fases presentes, observación que concuerda con la morfología y distribución hechas en literatura.

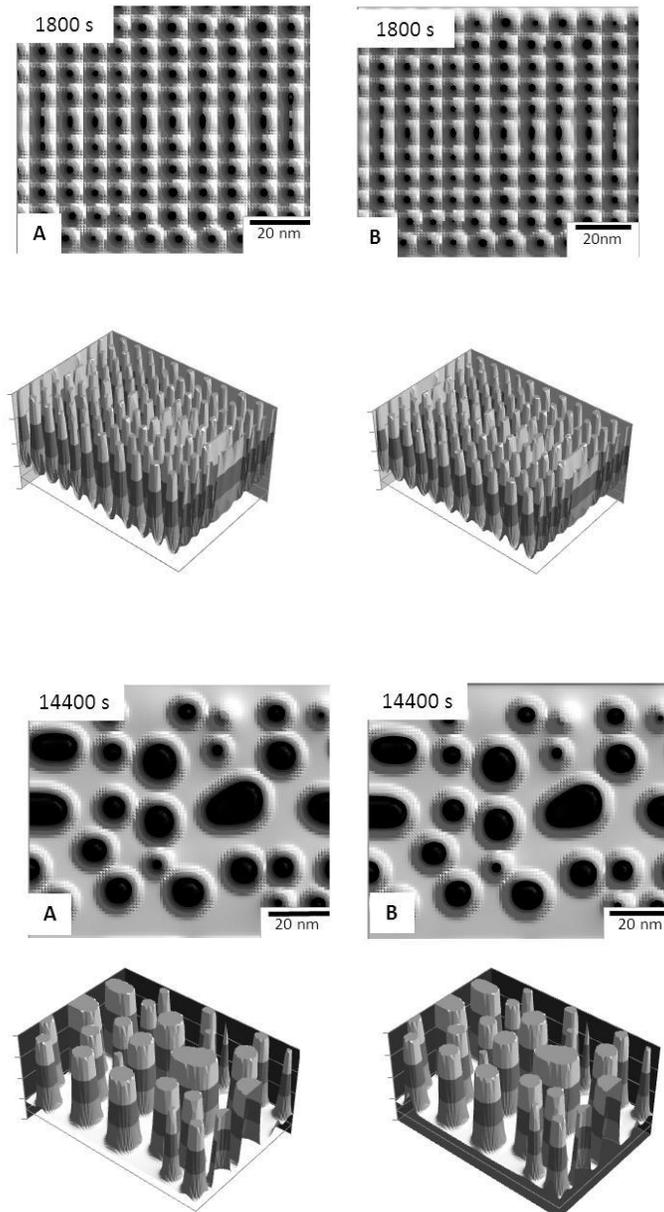


Figura 3.21 Microestructuras para la composición A60%-B35%-C5% at. a diferentes tiempos de envejecido caso IV

Composición A70%-B15%-C15% at (2) 

La figura 3.22 muestra las microestructuras obtenidas por simulación, su evolución resulta desarrollarse con lentitud a medida que el tiempo de envejecido incrementa, la morfología de fases cambia de una forma circular a alargada y distribuida aleatoriamente a una fase de mayor tamaño con forma cuasi circular.

La distancia de separación entre estas fases se incrementa. Su comportamiento evolutivo respecto a la composición anterior muestra semejanza en la morfología no así en su velocidad de evolución lo que se puede atribuir a un incremento en B debido a la posición de la composición en el diagrama de fases con lo cual se incrementa la fuerza motriz del sistema.

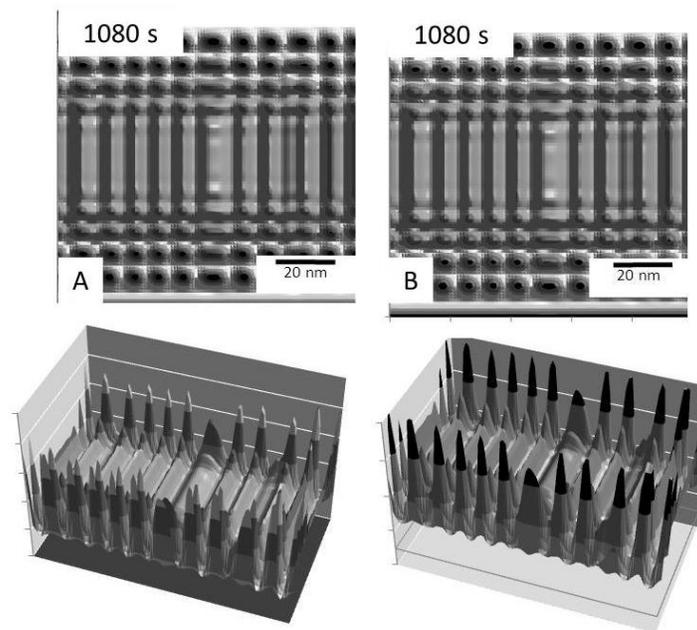


Figura 3.22 Microestructuras para la composición A70%-B15%-C15% at. A) 1080 s (0.3h) caso IV

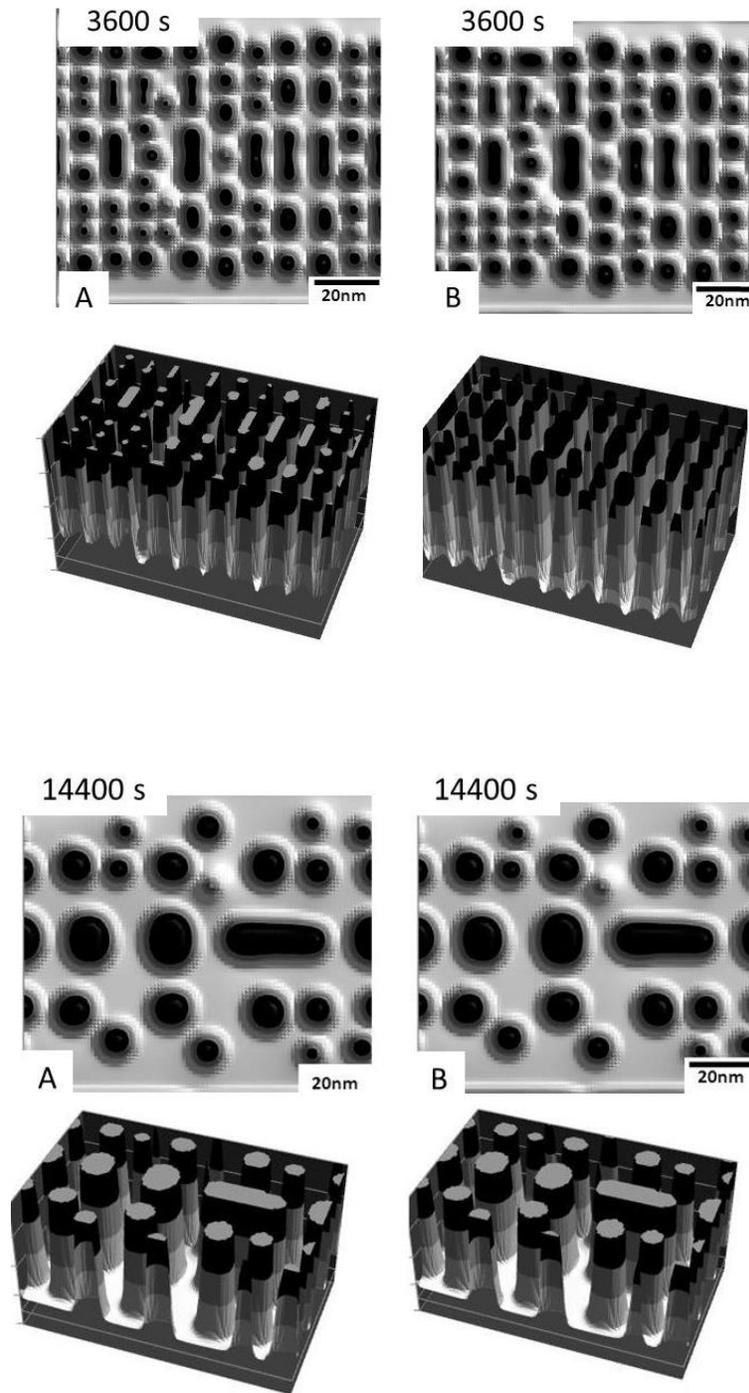


Figura 3.22 Microestructuras para la composición A70%-B15%-C15% at. B) 1080 s (1h) C) 14400 s (4h) caso IV

### **Discusión Caso IV**

El modelo matemático de la ecuación de Cahn – Hilliard, en este caso, incluye el efecto de la energía de deformación elástica. Las microestructuras obtenidas de éstas simulaciones, figuras 3.20, 3.21 y 3.22, presentaron una forma, relativamente, cubica con bordes redondeados y distribución numerosa, preferente a tiempos cortos de envejecido.

A medida que el tiempo se incrementa, las fases descompuestas crecen, más de 20 nm en algunos casos. Su distribución es aleatoria. Esta morfología sugiere que disminuirá la resistencia y tenacidad de una aleación ternaria, respecto a morfologías con nuevas fases pequeñas, numerosas y distribuidas uniformemente en el material.

### **Caso V**

Composición A60%-B5%-C35% at **(1)** 

En la figura 3.23 se muestran las microestructuras correspondientes caso V incluyendo el efecto anisotrópico  $f_{el}$  de lo cual es evidente que el comportamiento evolutivo de la microestructura se ve afectado.

Se observa una velocidad de evolución baja con una morfología laminar esta forma cambia a medida que se incrementa el tiempo de envejecido, observándose un engrosamiento de las fases separadas su tamaño es considerablemente mayor a las aleaciones y casos estudiados antes, su distribución no tiene un orden definido y sus bordes resultan ser agudos estas características de tamaño y morfología resulta coincidir con la literatura y cuya interpretación cualitativa se realizara más adelante.

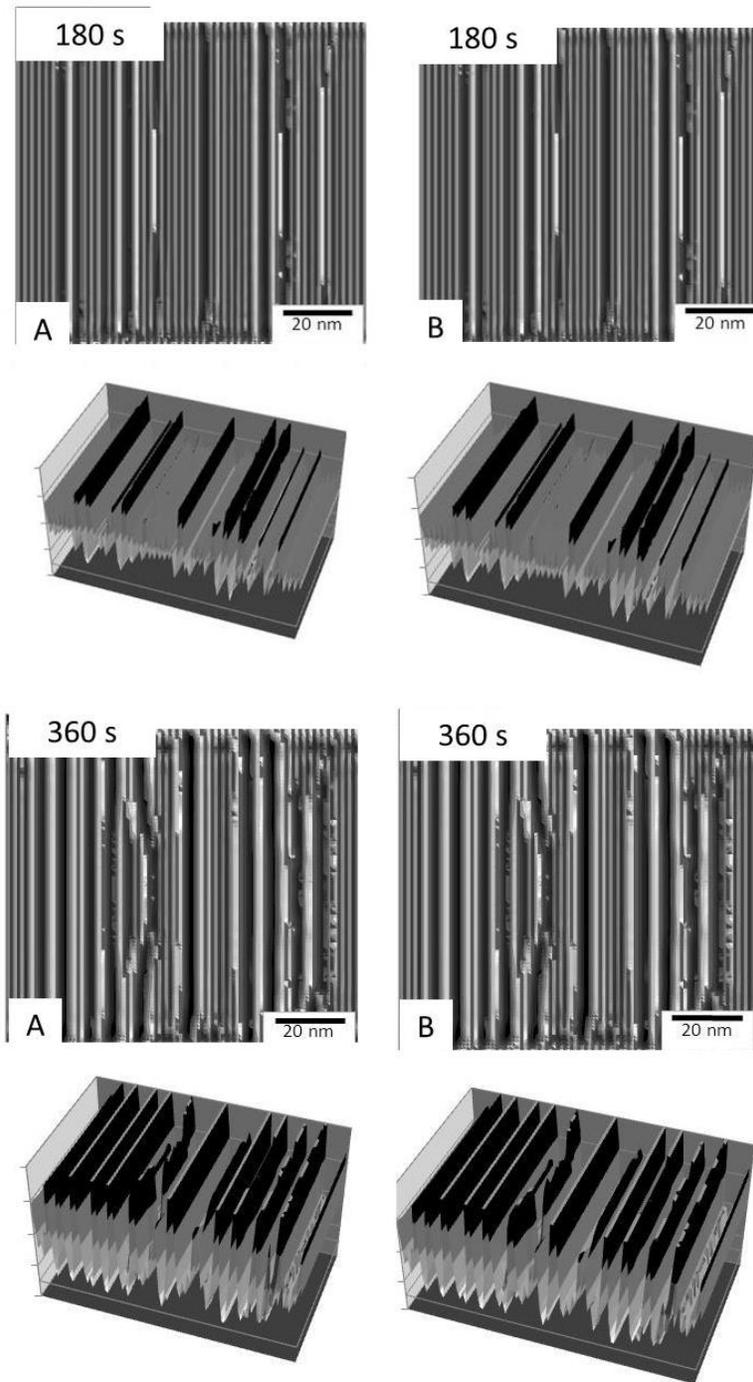


Figura 3.23 Microestructuras para la composición A60%-B5%-C35% at. A)180 s (0.05h) B)360 s (0.1h) caso V

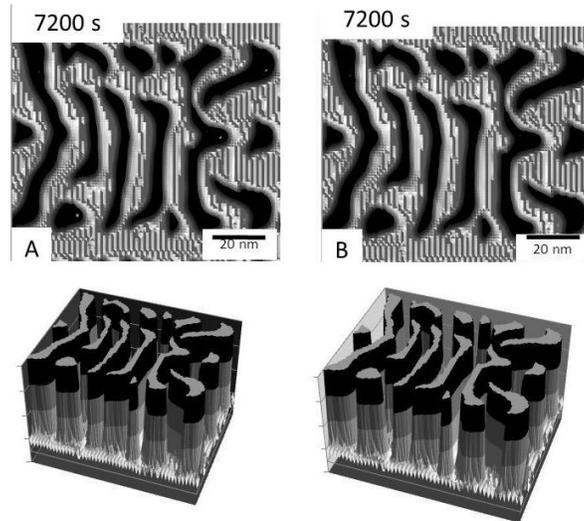
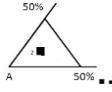


Figura 3.23 Microestructuras para la composición A60%-B5%-C35% at. C)7200 s (2h) caso V

Composición A70%-B15%-C15% at **(2)** 

En la figura 3.24 se muestran las microestructuras correspondientes caso V introduciendo el efecto anisotropico  $F_{el}$  de lo cual es evidente que el comportamiento evolutivo de la microestructura se ve afectado. Se observa un comportamiento similar a la composición anterior en cuanto a morfología y distribución a bajos tiempos de envejecido, sin embargo, esta aleación muestra una fase continua (color negro), con bordes agudos y una distribución donde la distancia entre estas fases resulta pequeña.

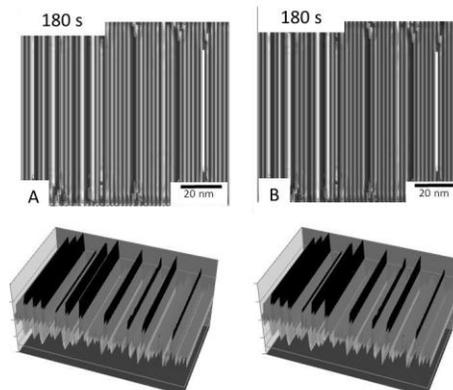


Figura 3.24 Microestructuras para la composición A70%-B15%-C15% at, A)180 s (0.05h) caso V

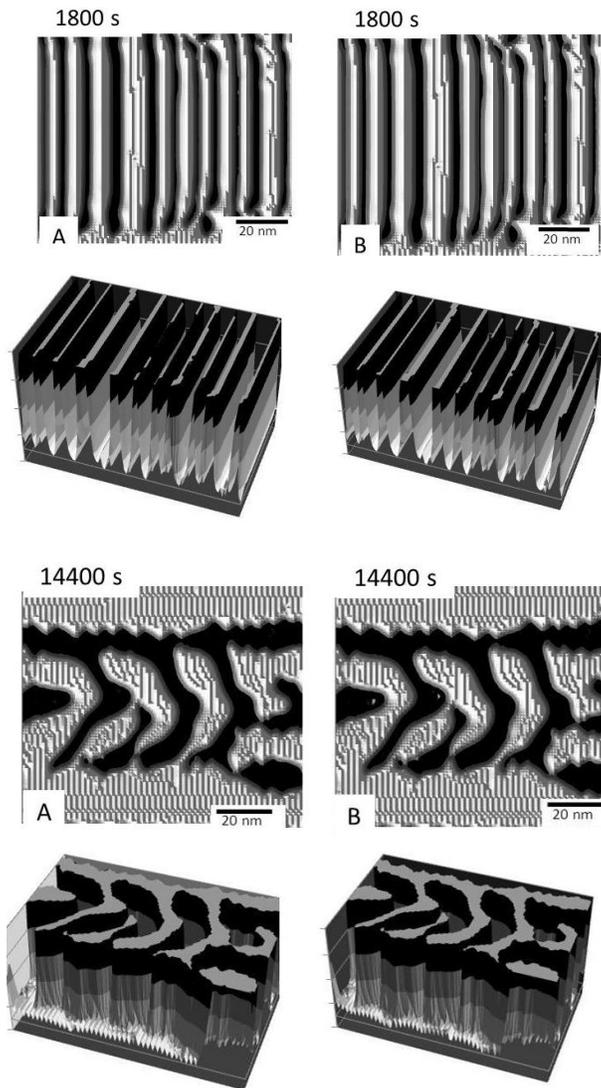


Figura 3.24 Microestructuras para la composición A70%-B15%-C15% at, B)1800 s (0.5h) c)14400 s(4h) caso V

### Discusión Caso V

Una morfología de la fase descompuesta obtenida de ésta simulación, figuras 3.23, 3.24, fases de tamaño mayor a 20 nm distribuidas aleatoriamente con forma de placas y con bordes agudos se presentó a tiempos de envejecido del orden de 14400 s. Cualitativamente se espera un comportamiento mecánico de menor resistencia y tenacidad respecto al caso anterior [3]

### 3.2 Perfiles composicionales sistema real Cu35%-Ni55%-Cr10%

En la figura 3.25 se muestran los perfiles composicionales para el sistema real (1) Cu35%-Ni55%-Cr10% at con los cuales se aprecia que la forma de onda entre la fase cobre y níquel concuerda. Este comportamiento involucra la formación de zonas ricas en cobre y níquel, y, zonas ricas en cromo a diferentes tiempos de envejecido, para la composición (1). Los perfiles a diferentes tiempos muestran un engrosamiento continuo sin mostrar diferencias significativas a medida que se incrementan los tiempos de envejecido. La morfología de las microestructuras no presentó cambios considerables a bajas temperaturas 400-500 K (127 – 227 °C).

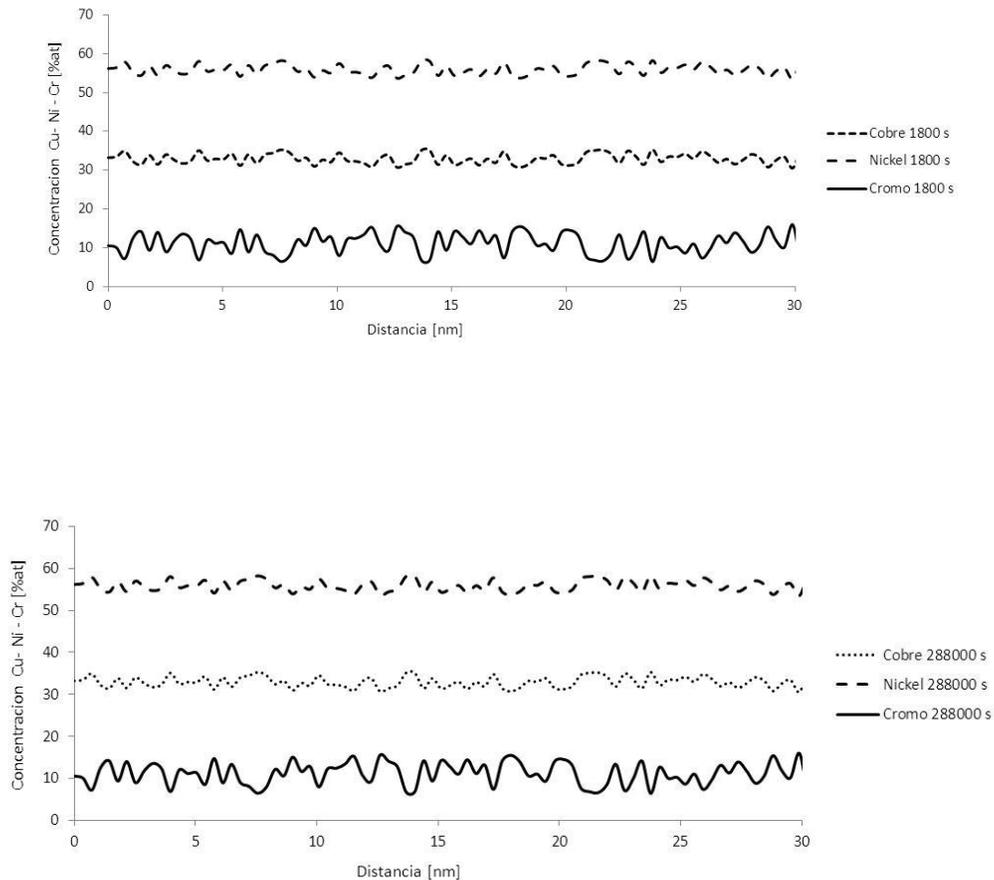


Figura 3.25 Perfiles de concentración para la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% a diferentes tiempos de envejecido

### 3.2.1 Análisis microestructural Sistema Cu35%-Ni55%-Cr10% sometido a 400-500 K

Las figuras 3.26, 3.27 y 3.28, muestran las microestructuras obtenidas por simulación del sistema Cu35%-Ni55%-Cr10%, es evidente que a temperaturas bajas 400-500 K (127 – 227 °C), no se aprecia ningún cambio significativo. Lo anterior, se atribuye a una cinética de transformación lenta. Hasta este punto no es posible realizar una estimación cualitativa del comportamiento mecánico de estas aleaciones sometidas a descomposición espinodal.

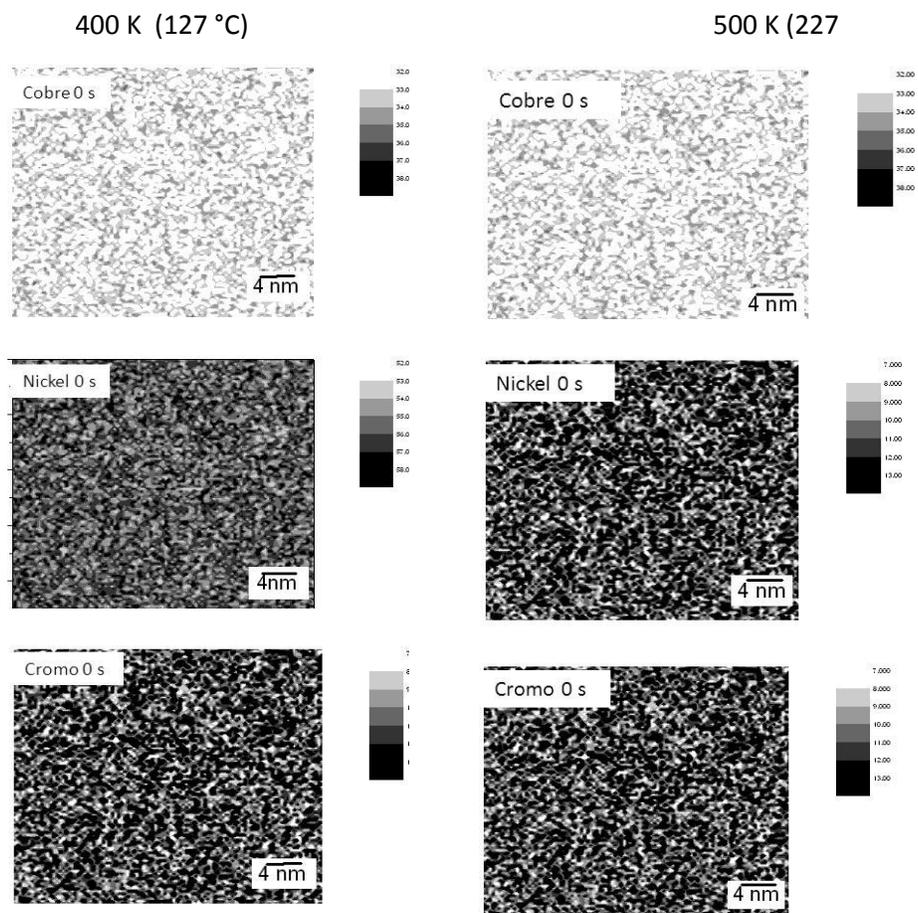


Figura 3.26 Microestructuras para la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 0 s.

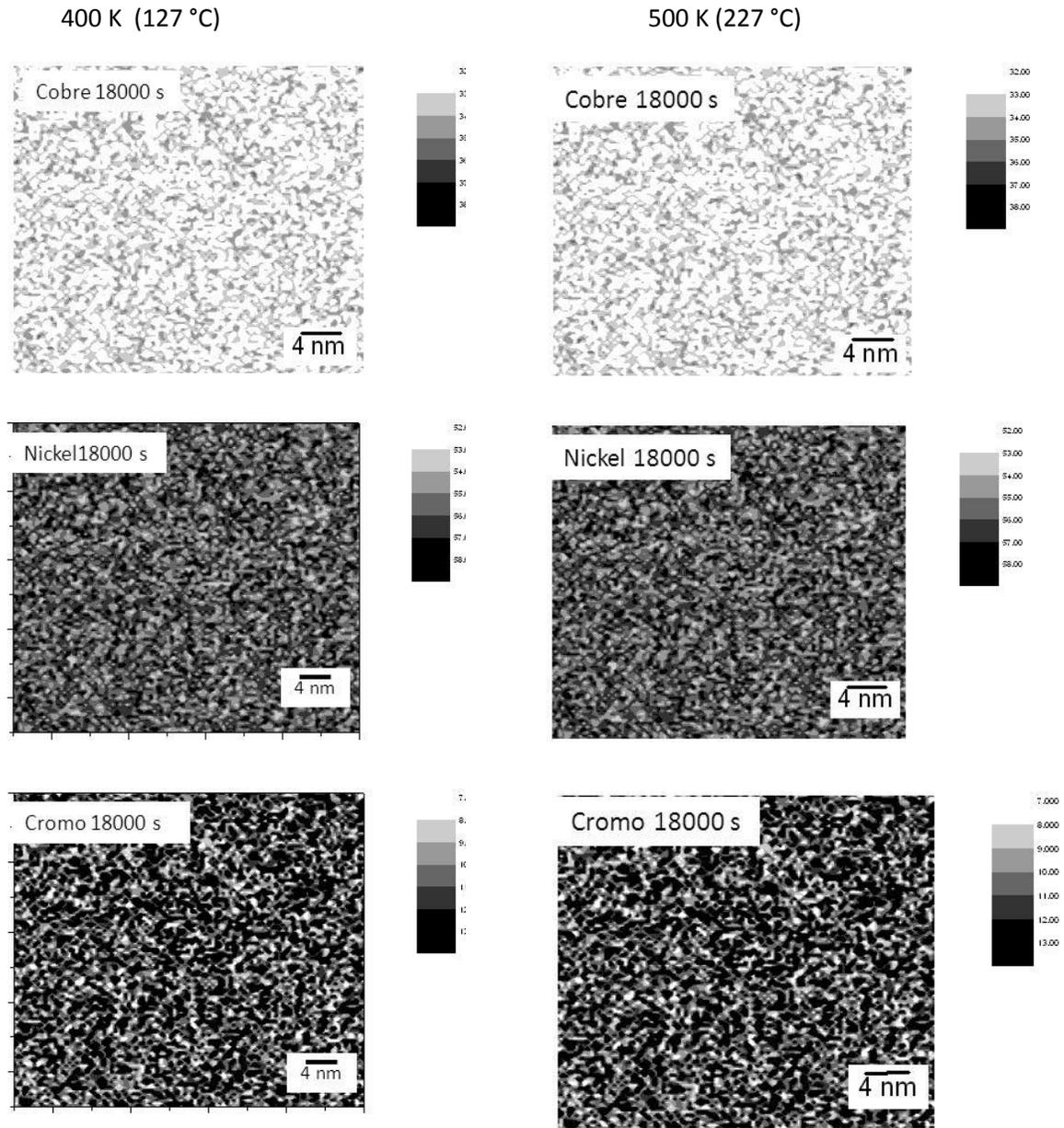


Figura 3.27 Microestructuras para la aleación  $\text{Cu}_{35}\text{-Ni}_{55}\text{-Cr}_{10}$  a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 18000 s.

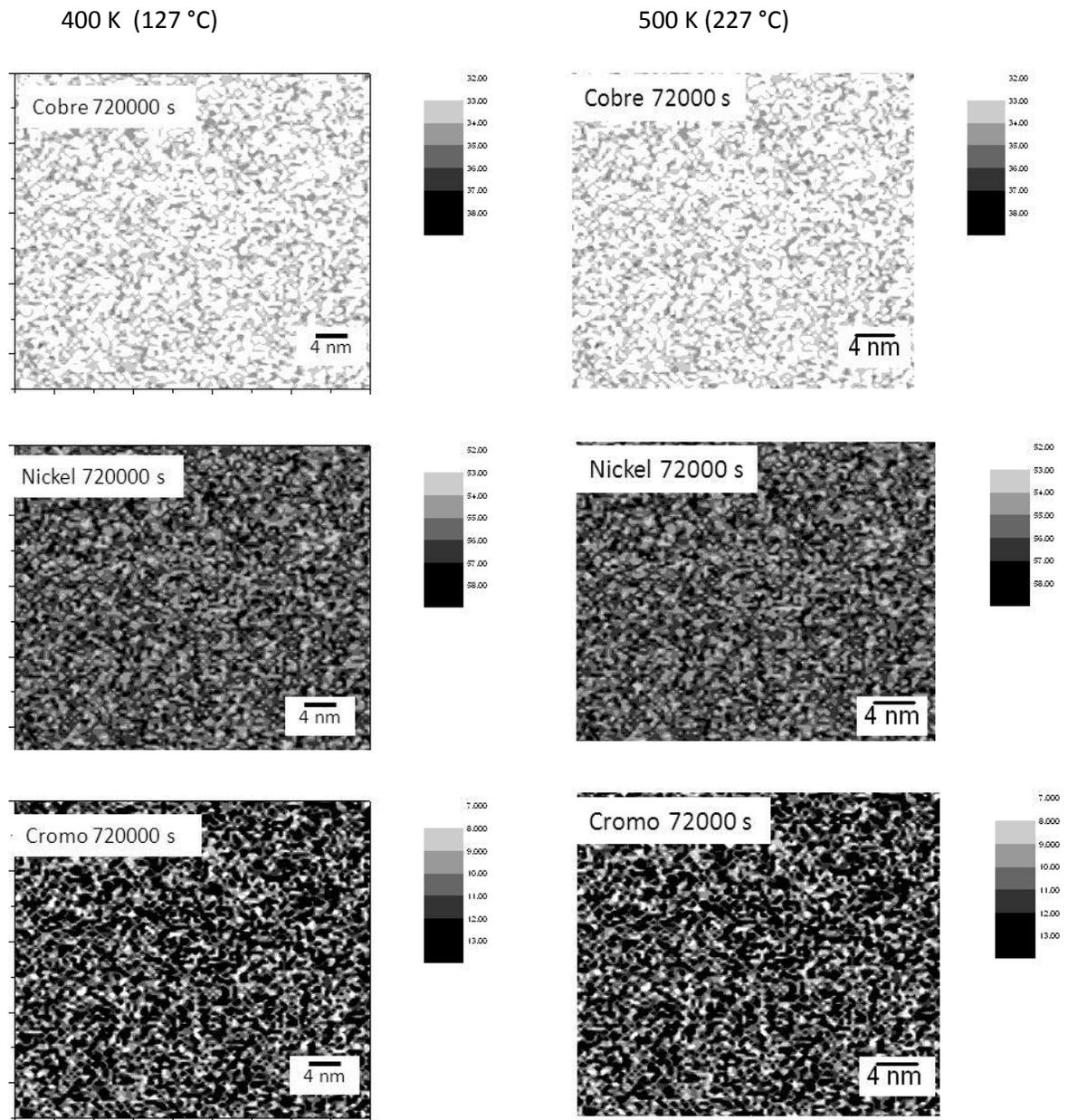


Figura 3.28 Microestructuras para la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 72000 s.

### **3.2.2 Análisis microestructural Sistema Cu35%-Ni55%-Cr10% sometido a 600-700 K**

En las figuras 3.29, 3.30 y 3.31, se muestran las microestructuras obtenidas por simulación del sistema Cu35%-Ni55%-Cr10% %at, a diferencia de las microestructuras anteriores (400-500 K (127 – 227 °C)), a medida que se incrementa el tiempo de envejecido a temperaturas altas 600 - 700 K (427-527), se aprecia una morfología diferente, lo cual se puede atribuir a la fuerza motriz del sistema. La aleación expuesta a 700 K (527 °C), muestra un cambio significativo en la morfología, respecto a las obtenidas a 600 K (427 °C). A 700 K la morfología concuerda con la evidencia experimental para tiempos de envejecido de las aleaciones Cu-Ni-Cr obtenidos de literatura [3, 15 y 29] y mostrados en la figura 32, la cual de acuerdo al autor [26] “alcanza su máximo endurecimiento en un rango de temperatura de 773 a 873 K”.

Tomando como referencia la discusión del sistema hipotético, mencionada anteriormente, la morfología de las microestructuras simuladas, así como la distribución de las fases presentes, hace posible decir que la aleación se vio afectada modificando sus propiedades mecánicas tales como, dureza y tenacidad, lo que concuerda con lo descrito en [26] de forma experimental.

Por lo anterior, se puede decir primero: que mediante el modelo de Cahn-Hilliard resuelto por de diferencias finitas, se obtiene una excelente aproximación a los resultados de técnicas experimentales costosas y sofisticas, los cuales implican una inversión considerable de recursos, respecto a los resultados obtenidos por simulación. Segundo: que el análisis de la evolución microestructural de la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10%, al ser comparado con composiciones similares, Cu33%-Ni-52%-Cr15% [26 y 29], estudiadas por métodos experimentales, indica que el material sujeto a estudio se endurece, comportamiento que concuerda con lo descrito en literatura, comprobado de forma experimentalmente en [29].

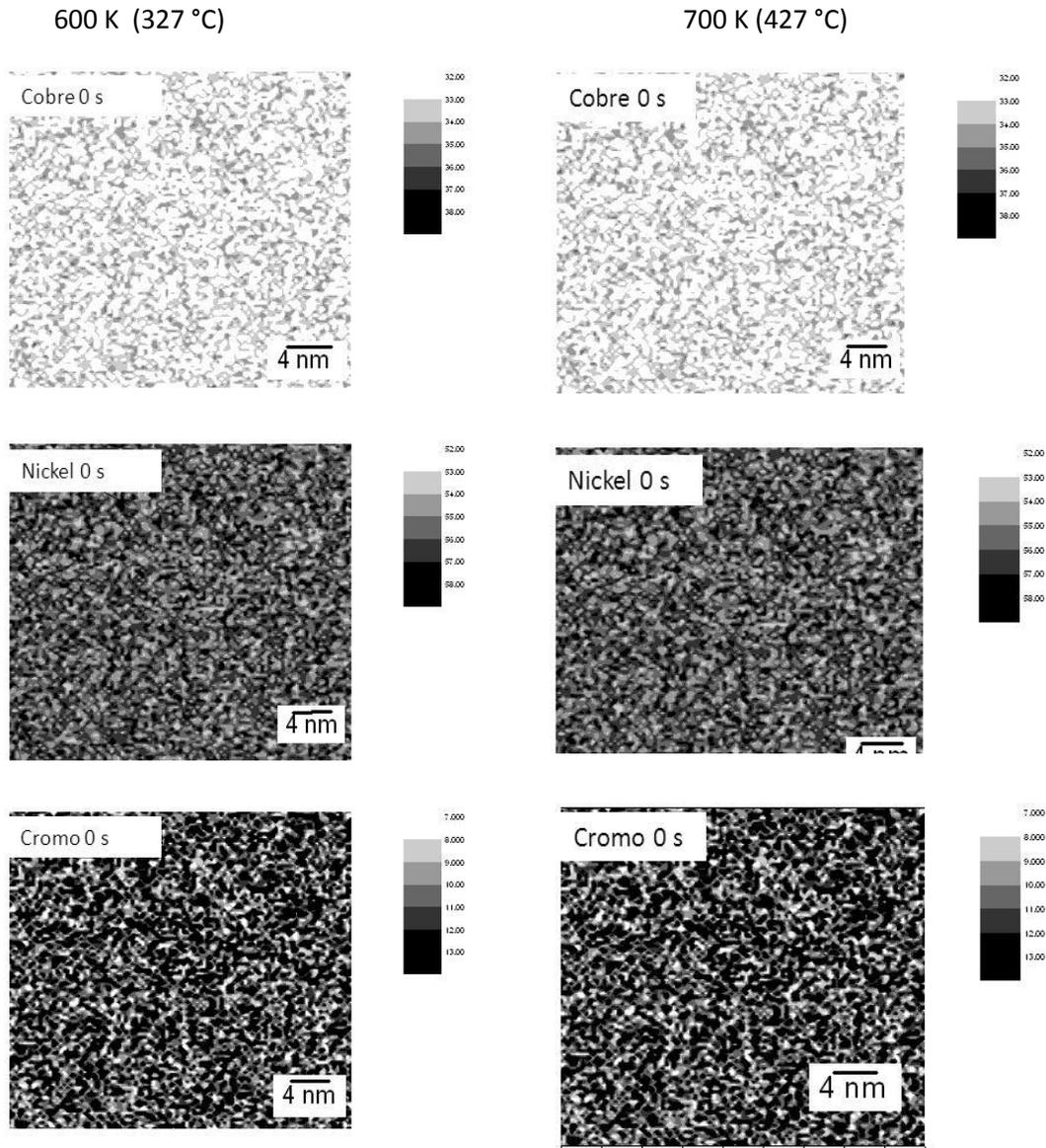


Figura 3.29 Microestructuras para la aleación  $\text{Cu}_{35\%}\text{-Ni}_{55\%}\text{-Cr}_{10\%}$  a 600 K (columna izquierda) y 700 K (columna derecha) a 0 s.

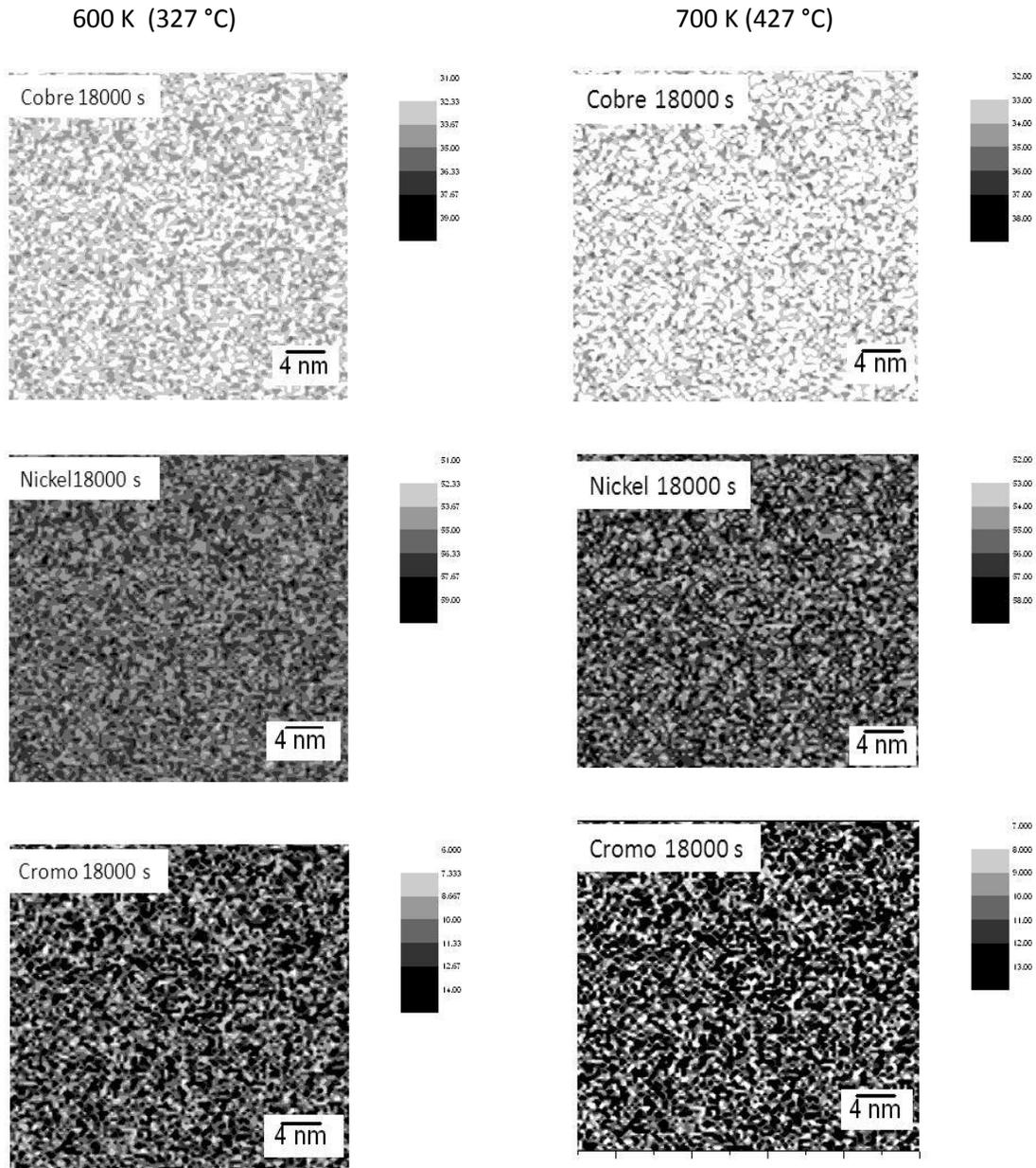


Figura 3.30 Microestructuras para la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% a 600 K (columna izquierda) y 700 K (columna derecha) a 18000 s.

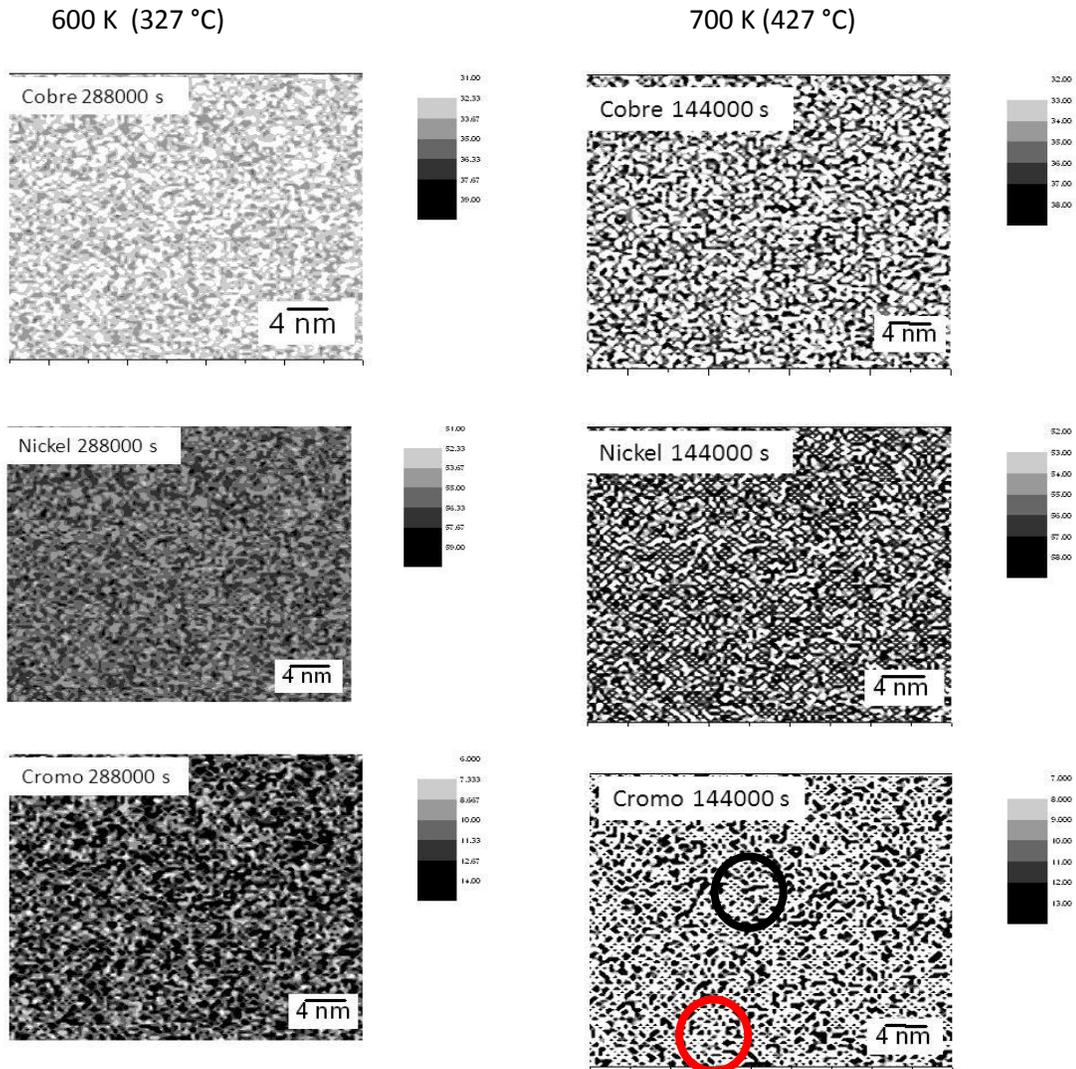


Figura 3.31 Microestructuras para la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% a 600 K (columna izquierda) y 700 K (columna derecha) a 144 000 s.

### Validación del modelo simulado

Se resolvió la ecuación diferencial no lineal de Cahn - Hilliard utilizando la formulación de diferencias finitas, los datos obtenidos por simulación no pudieron ser validados de forma experimental, ya que el equipo no se encontraba disponible para complementar dicha parte. Por tal motivo, la información se validó mediante

investigaciones experimentales de aleaciones similares como: Cu45%-Ni45%-Cr10%, Cu52%-Ni33%-Cr15% [29] cuya información es comparada con Cu50%-Ni40%-Cr10% y Cu35%-Ni55%-Cr10%, respectivamente, simuladas en este trabajo.

Al igual que lo muestran los perfiles de composición las microestructuras a bajas temperaturas (400-500 K), no muestran cambios en su distribución de fases, y permanece una afinidad entre las fases Cu-Ni. A medida que se incrementa la temperatura (600-700 K) de envejecido la morfología de las fases presentes Cu, Ni, y Cr cambia en su distribución y forma a tiempos del orden de 360 000 s (100h), a 720 000 s (200h) lo cual se debe a la separación de fases que ocurre bajo estas condiciones.

Las fases presentan una alineación al igual que se aprecia en la morfología de las microestructuras analizadas por P. Prasad Rao (figura 3.32 A), por lo que se dice que el modelo resuelto es válido cualitativamente, proporcionando información real. Las propiedades mecánicas de la aleación analizada experimentalmente fueron afectadas, obteniendo un incremento en la dureza a diferentes tiempos [29 y 26]. Puesto que la forma y distribución de fases es similar, es posible decir que, la aleación simulada tendrá un comportamiento semejante, es decir, un incremento en su dureza.

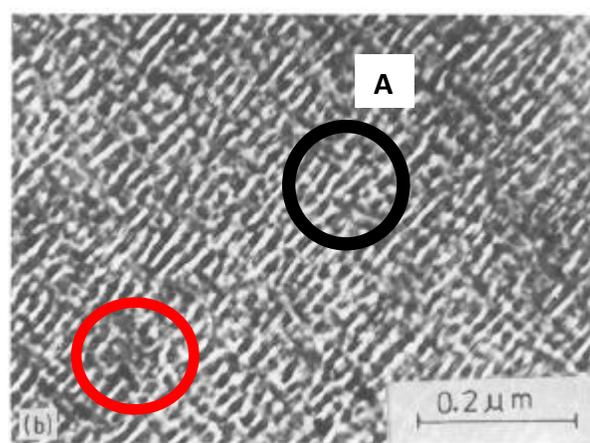


Figura 3.32 Microestructura de Cu33-Ni52-Cr envejecida a 36 Ks [29]

### 3.3 Perfiles composicionales sistema real Cu50%-Ni40%-Cr10%

A continuación, se muestran los perfiles composicionales de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10%, obtenidos por simulación para diferentes tiempos de envejecido y temperaturas de 400-500 K, es evidente que existe cierta afinidad entre el Cobre-Níquel, similar al caso anterior. Sin embargo, a diferencia de la composición anterior se aprecia que las fluctuaciones de composición son más cercanas y al igual que en la composición anterior no se aprecian cambios significativos en dichos perfiles para temperaturas de estudio bajas (400-500 K).

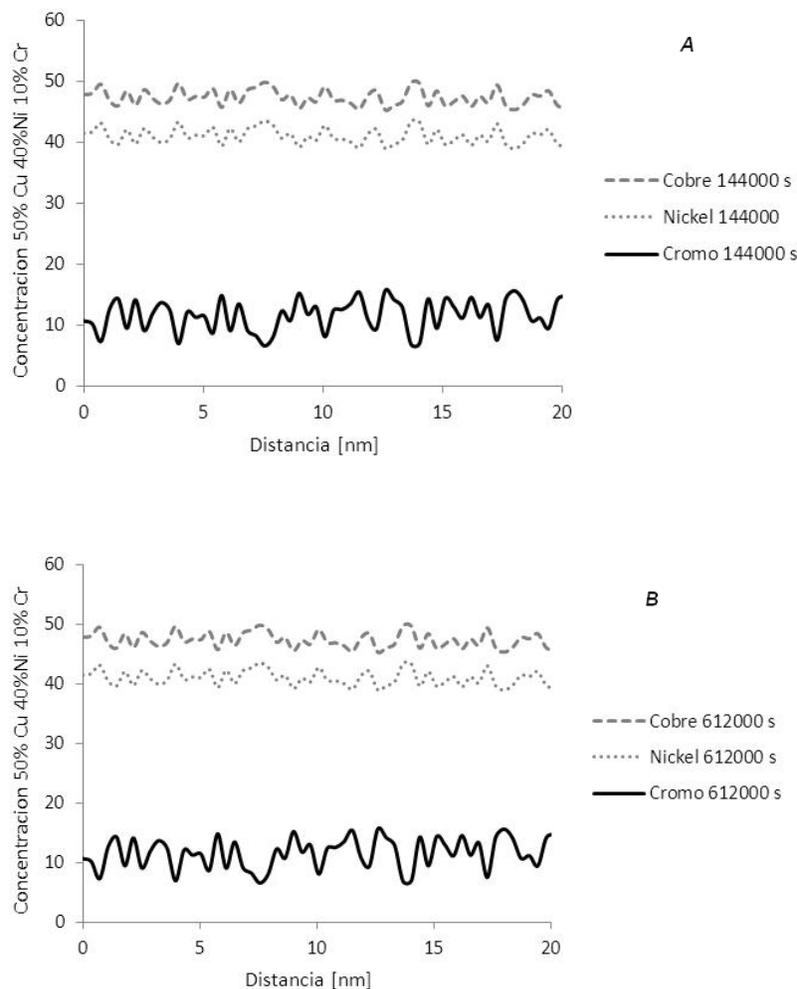


Figura 3.33 Perfiles composicionales de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) A)14400 (4h) B)612000 (170h).

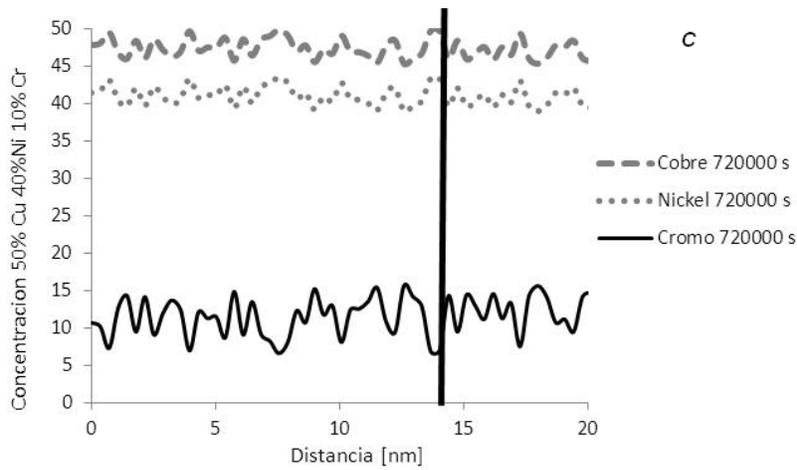


Figura 3.33 Perfiles composicionales de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) C)720000s (200h).

### 3.3.1 Análisis microestructural Sistema Cu50%-Ni40%-Cr10% sometido a 400-500 K

En las figuras 3.34, 3.35 y 3.36 se muestran las microestructuras obtenidas por simulación del sistema Cu50%-Ni40%-Cr10% at, es evidente que a temperaturas bajas 400-500 K (127 – 227 °C), no se aprecia ningún cambio significativo al igual que en la composición anteriormente analizada, y, concuerda con los perfiles composicionales.

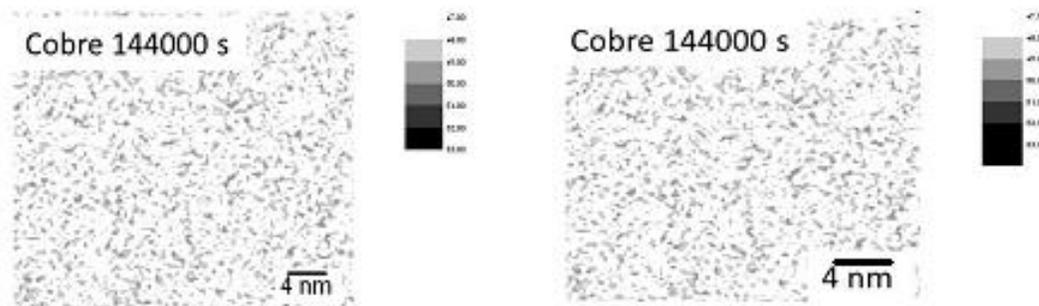


Figura 3.34 Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) A) 144000 s (4h).

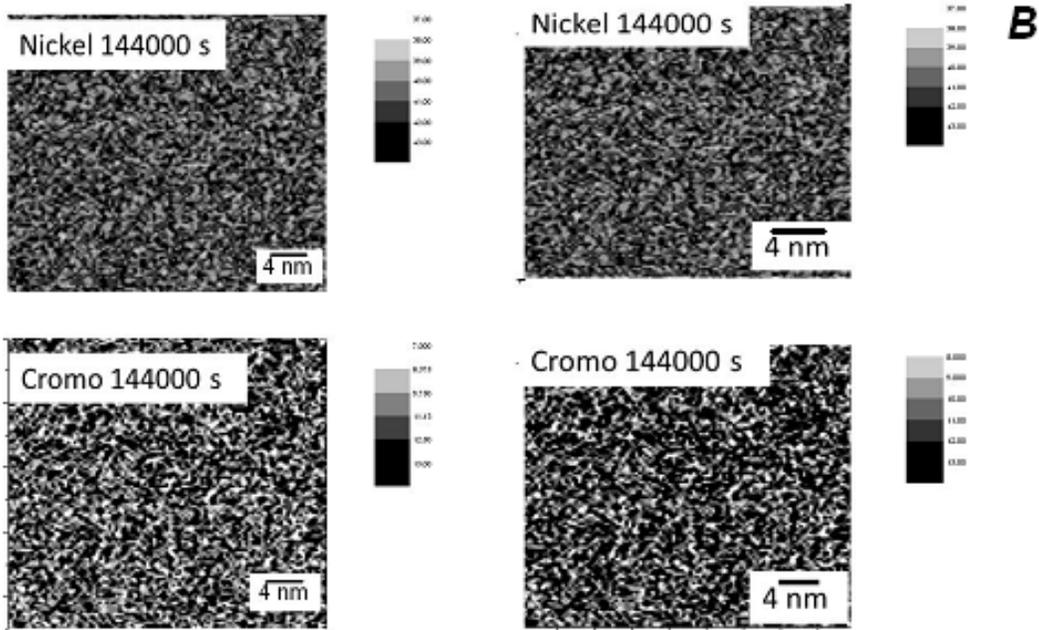


Figura 3.34 Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 144000 B) níquel C) cromo.

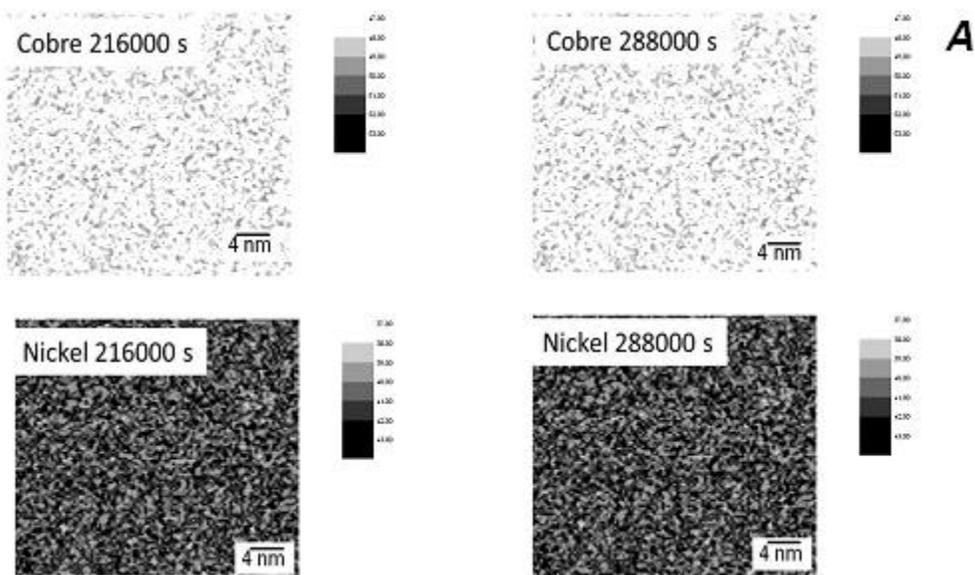


Figura 3.35 Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 216000 288000 A) cobre -níquel.

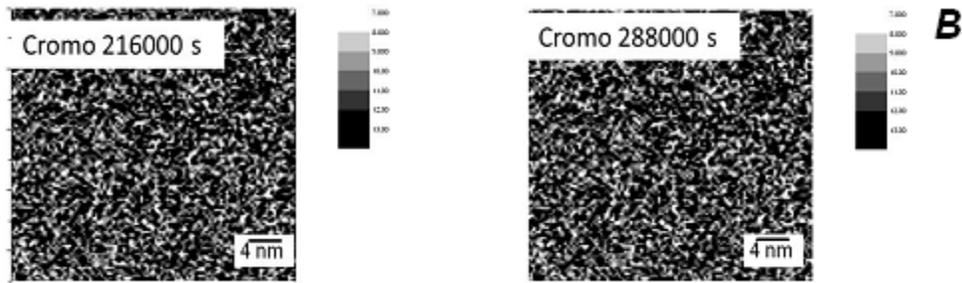


Figura 3.35 Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 216000 288000 B) cromo.

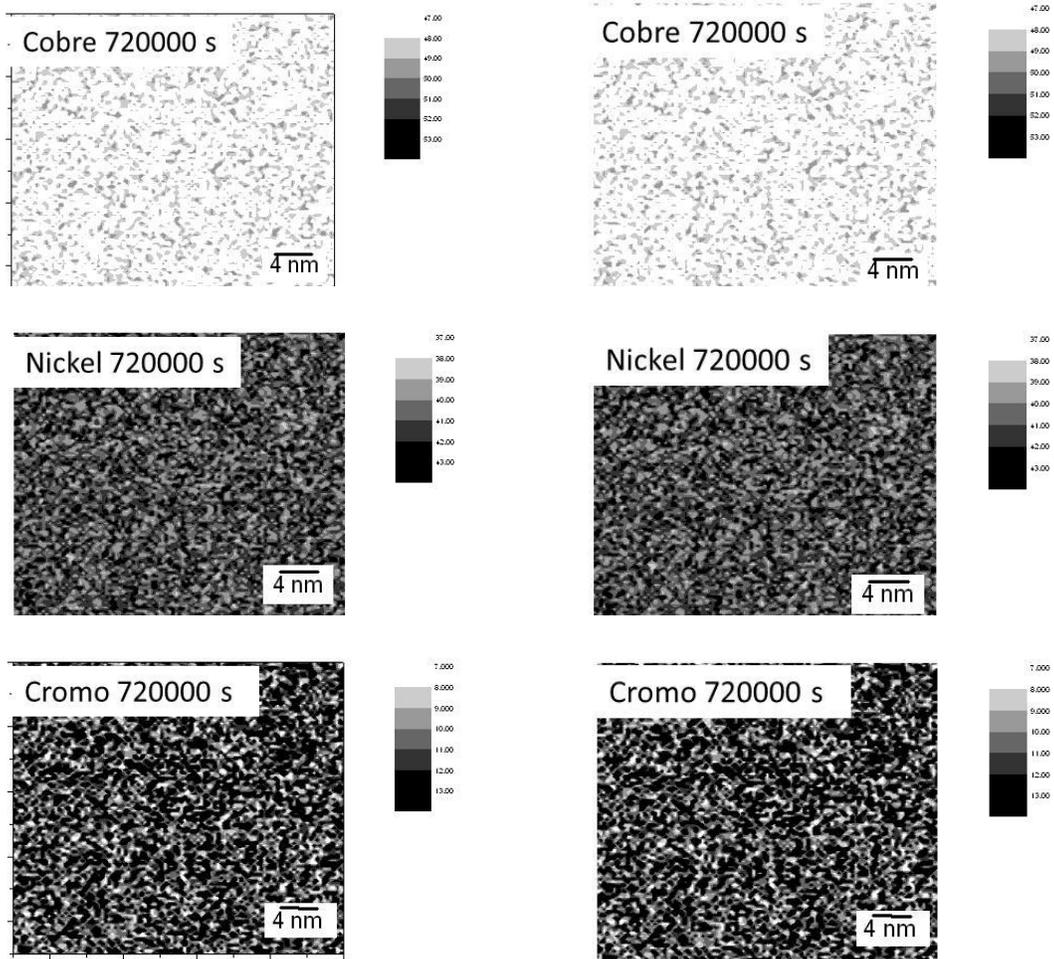


Figura 3.36 Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 400 K (columna izquierda) y 500 K (columna derecha) a 720000.

## **Análisis microestructural Sistema Cu50%-Ni40%-Cr10% sometido a 600-700 K**

En las figuras 3.37, 3.39 y 3.38 se muestran las microestructuras obtenidas por simulación del sistema Cu50%-Ni40%-Cr10% at, a diferencia de las microestructuras anteriores (400-500 K (127 – 227 °C)), a medida que se incrementa el tiempo de exposición a temperaturas altas 600 - 700 K (427-527), se aprecia una morfología diferente.

La aleación expuesta a 700 K (527 °C), muestra un cambio significativo en la forma y distribución de fases, respecto a las obtenidas a 600 K (427 °C). A 700 K la morfología concuerda con la evidencia experimental [26 y 29] para tiempos de exposición térmica de las aleaciones Cu-Ni-Cr obtenidos de literatura y mostrados en la figura 3.40. Esta se endurece en un rango de temperatura de 773 a 873 K [26].

Resultado de la forma alargada y la distribución de las fases presentes en la simulación, es posible decir que, la aleación obtuvo un incremento en su dureza, ya concuerda con lo descrito en literatura [3], y los estudios experimentales [26].

Para este caso, la morfología con forma de placas y bordes redondeados (figura 3.39, círculo), influye en el comportamiento mecánico haciendo que la aleación incremente su dureza en función del tiempo de exposición a estas temperaturas, esta forma de acomodamiento y distribución de fases concuerda con lo descrito en literatura [29] y comprobado experimentalmente en [26].

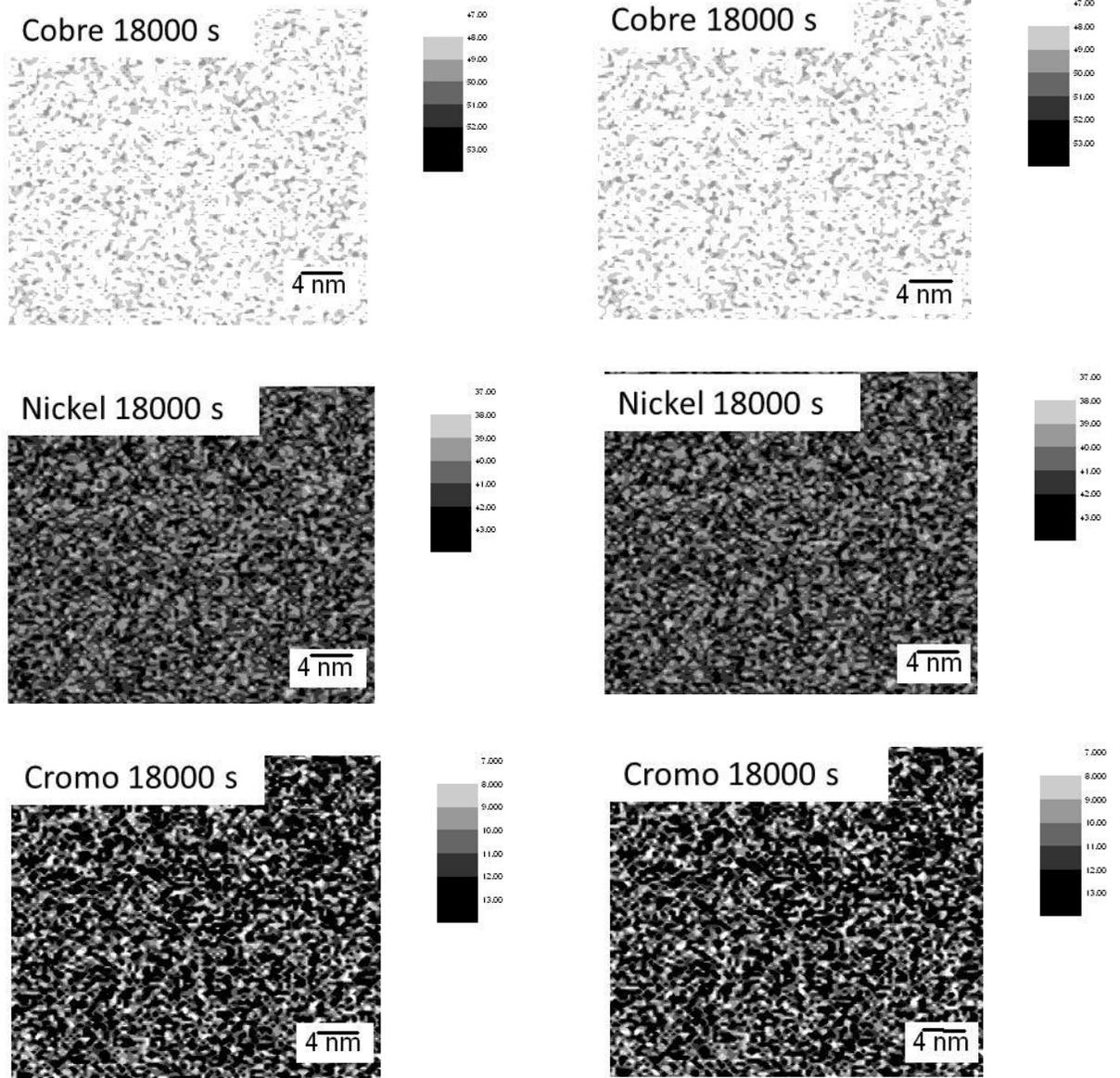


Figura 3.37 Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 600 K (columna izquierda) y 700 K (columna derecha) a 18000 s.

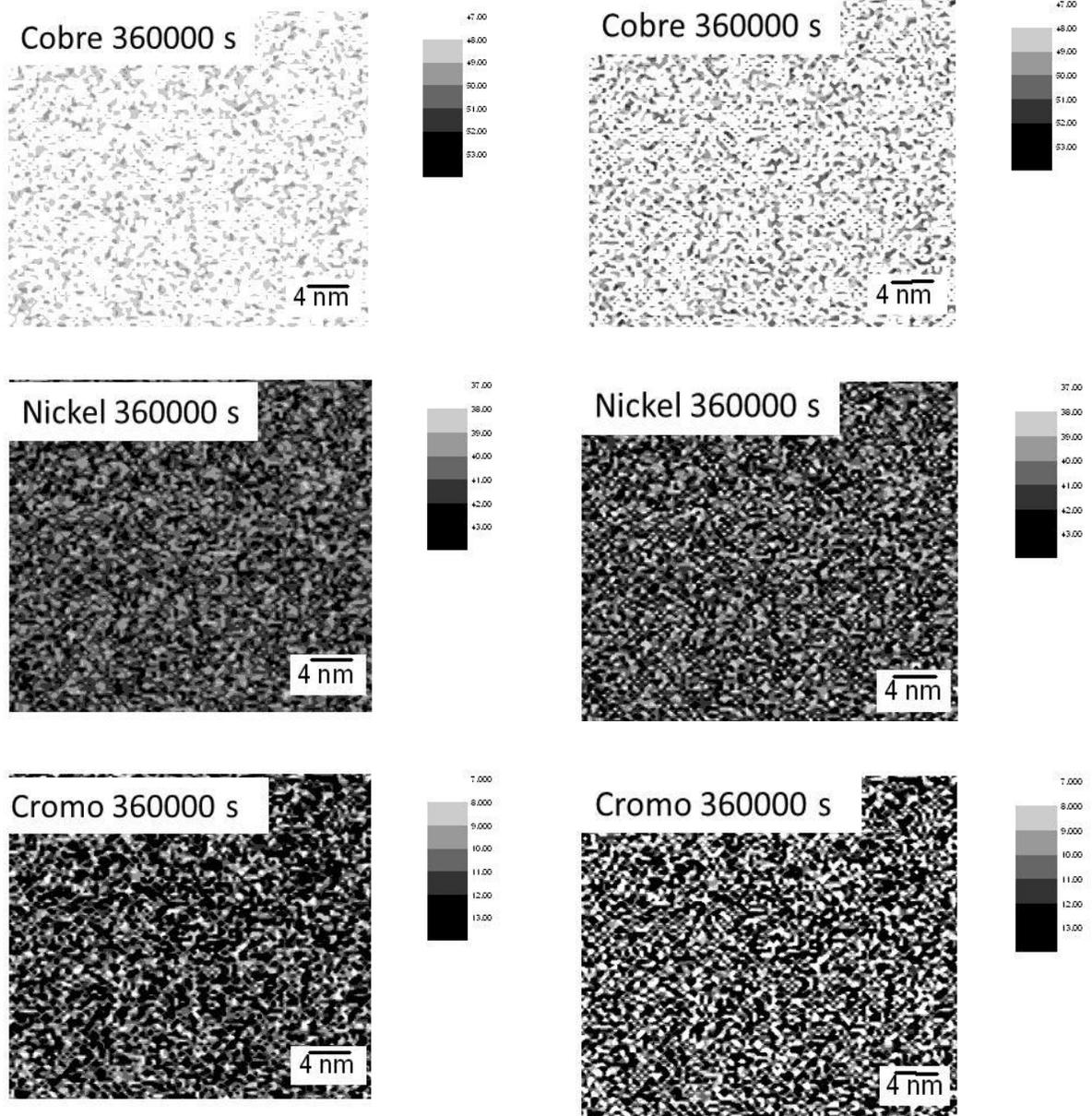


Figura 3.38 Microestructuras de la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% a 600 K (columna izquierda) y 700 K (columna derecha) a 360000 s.

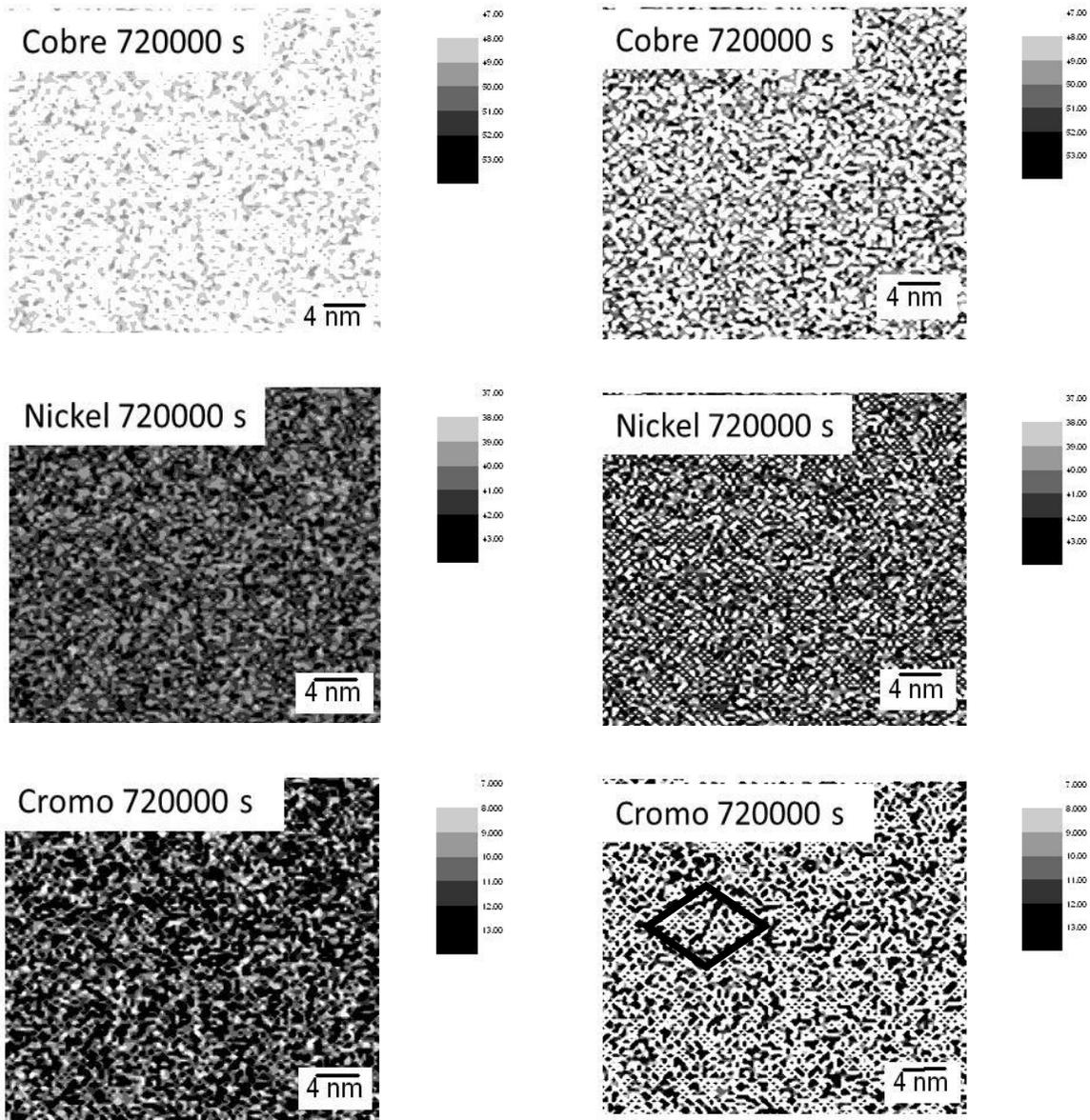
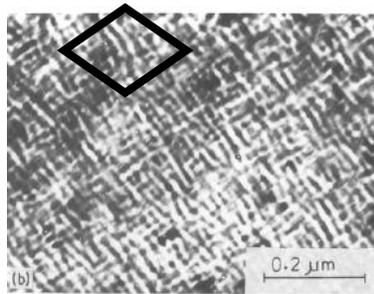


Figura 3.39 Microestructuras de la aleación Cu<sub>50</sub>-Ni<sub>40</sub>-Cr a 600 K (columna izquierda) y 700 K (columna derecha) a 720000 s.

### **Validación del modelo**

Las microestructuras obtenidas por simulación para la composición Cu50%-Ni40%-Cr10% resultan similares en la forma y distribución de fases a las mismas condiciones de exposición térmica y tiempos [29], con lo cual se puede decir que el modelo es válido. Así, la información cualitativa que proporciona concuerda con la evidencia experimental.



*Figura 3.40 Microestructura de Cu33-Ni52-Cr envejecida a 36 Ks [26]*

### **3.4 Comportamiento mecánico de aleaciones Cu-Ni-Cr**

Se sabe que la separación de fases por descomposición espinodal se lleva a cabo solo en sistemas cuyo diagrama de fases presenta una laguna de inmiscibilidad. Esta teoría de separación de fases ha sido estudiada recientemente de forma experimental como se ha definido en capítulos anteriores. Sin embargo, la simulación de este fenómeno en sistemas reales no ha sido estudiada con profundidad.

Las aleaciones Cu-Ni-Cr, son utilizadas principalmente en intercambiadores de calor en altamar, cuya utilidad radica en el enfriamiento de aceite de turbinas, motores, plantas de refrigeración y/o compresores [33] y la designación

estandarizada por la ASTM B 122M 2006 [4], por tal motivo es importante analizar el comportamiento mecánico de éste tipo de materiales.

El comportamiento mecánico de aleaciones de este tipo (Cu-Ni-Cr), que se ha analizado de forma experimental, muestra un incremento en propiedades mecánicas como esfuerzo de cedencia y dureza entre otras.

Este incremento en las propiedades mecánicas mantiene una estrecha relación con la temperatura de operación del material, la forma y distribución de las fases separadas en las microestructuras y su evolución con el tiempo (tópicos discutidos en este trabajo). Sin embargo, literatura especializada muestra con detenimiento que el modelo resuelto por diferencias finitas es válido, dado que se ha comparado exitosamente y de forma cualitativa con resultados obtenidos experimentalmente.

La figura 3.41 muestra el comportamiento mecánico de una aleación Cu-31.6Ni-1.7Cr expuesta a temperaturas superiores a 650°C que ocasionaron la separación de fases por descomposición espinodal. En tal estudio la variables estudiadas fueron tiempo de envejecido y temperatura.

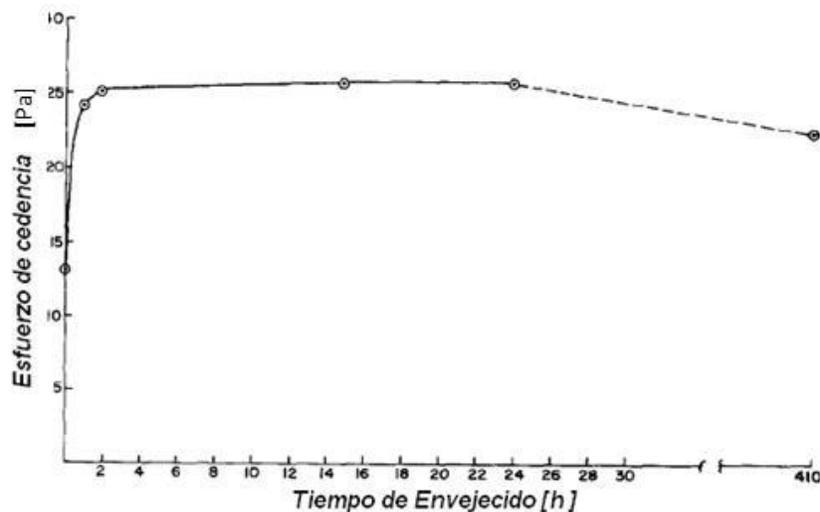


Figura 3.41 Esfuerzo de cedencia- envejecido de Cu-31.6 Ni-1.7 Cr envejecido a 650 °C [29]

El decaimiento del esfuerzo se debe a que la aleación fue sobre expuesto al envejecido propiciando en la microestructura fases de mayor tamaño. Es importante recordar en este punto que si el tamaño de la nueva fase incrementa y su forma no es redonda, aunado a una inhomogénea distribución de ésta en el sistema, la tenacidad del material disminuye, al igual que su resistencia. [3].

La figura 3.42 muestra un incremento de la dureza en una aleación Cu-27 Ni-2 Cr expuesta a diferentes tiempos de envejecido, que van de 773 a 1073 K, de igual manera las variables analizadas fueron temperatura y tiempo de envejecido.

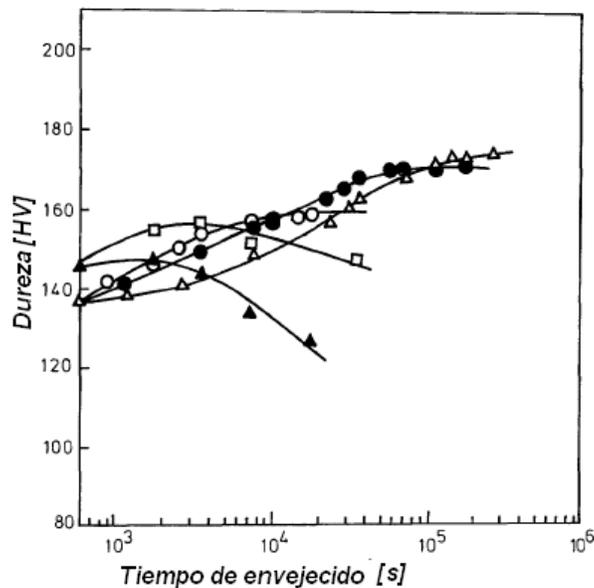


Figura 3.42 Curva de variación dureza-tiempo de envejecido de Cu-27 Ni-2 Cr envejecido de 773 a 1073 K (▲) 1073 K (□) 973 K (○) 873 K (●) 823 K (Δ) 773 K.

Finalmente, el presente trabajo relacionó de manera cualitativa un incremento en la dureza con los cambios microestructurales (con la evolución microestructural del sistema), específicamente en lo referente a la forma y distribución de las fases descompuestas (debido a la formación de interfases y al tamaño de las mismas).

A largo plazo éstos cambios puede ocasionar una falla catastrófica en el material debido a las condiciones de operación o de trabajo a las que éste es sometido.

## Conclusiones

Se realizó la simulación microestructural de un sistema hipotético ternario y un sistema real base Cu-Ni, utilizando diferencias finitas para dar solución numérica a la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn-Hilliard.

Con la finalidad de analizar cualitativamente el comportamiento mecánico de aleaciones ternarias se realizó el estudio de un sistema hipotético y un sistema real de composiciones Cu35%-Ni55%-Cr10%, Cu50%-Ni40%-Cr10% at. Se compararon los resultados y se obtuvo muy buena relación entre los resultados de la simulación numérica y aquellos resultados obtenidos de literatura.

Al analizar los diferentes casos de simulación para un sistema hipotético ternario se logró obtener información cualitativa, sobre la distribución y forma de fases bajo la influencia de diferentes variables que intervienen en el modelo, cuyo análisis experimental resulta muy difícil de llevar a cabo. El análisis de las diferentes morfologías observadas en la evolución microestructural del sistema hipotético y su distribución de fases, hace posible estimar de forma cualitativa el comportamiento y algunas propiedades mecánicas que tendría una aleación ternaria en la que ocurre descomposición espinodal.

Se obtuvo que si las aleaciones reales sujetas a estudio se someten a temperaturas de trabajo relativamente elevadas, ocurrirá en ellas una transformación de fase conocida como descomposición espinodal que traerá como consecuencia la modificación de algunas propiedades mecánicas como son dureza y tenacidad, resultado de la forma y distribución de fases en la microestructura.

Se realizó la validación del modelo, mediante la comparación cualitativa de las microestructuras resultado de la simulación y las obtenidas de literatura especializada [3]. De la comparación de forma y distribución de las fases se tiene un alto grado de similitud, con lo que se puede decir que el modelo resuelto de

forma numérica proporciona información real del comportamiento y evolución microestructura de sistemas reales.

Por otra parte la aleación Cu50%-Ni40%-Cr10% peso sometida a altas temperaturas 700 K (527°C), presenta una morfología de fases alargadas o laminares sin bordes agudos lo cual minimiza la probabilidad del movimiento de dislocaciones haciendo que esta aleación incremente su dureza cuando es sometida a tiempos muy largos de envejecido (200 h). A diferencia de la aleación Cu35%-Ni55%-Cr10% peso, la cual obtuvo una morfología similar a 144 000 s (40 h).

Se puede concluir que el someter estas aleación experimentan una separación de fases por descomposición espinodal a las temperaturas (600 700 K), se modifican algunas de sus propiedades mecánicas, sin embargo al continuar exponiéndolas a elevadas temperaturas por periodos largos de tiempo las aleaciones debido al engrosamiento y forma de las fases [1-26] facilita el movimiento de dislocaciones con lo cual facilita el inicio de fracturas.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Hernández Santiago F. 2005. "Estudio de Separación de Fases en aleaciones Cu-Ti", Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas Instituto Politécnico Nacional, México.
- [2] Gómez Milla R. 2012. "Técnicas de mantenimiento para Turbinas de Gas", CELT-033-2012,
- [3] Donald R. Askeland , Pradeep P. Phule, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Cuarta Edición 2005, Editorial Thomson.
- [4] ASTM B 122M 2006 Copper-Nickel-Zinc alloy(nickel Silver), and copper-Nickel alloy plate, Sheet,Strip, and Rolled Bar.
- [5] Alan M. Russell, kok long lee, Structure Property Relations in Nounferrous Metals, Wiley Interscience 2005.
- [6] Fathi Habashi, Alloys Preparation, Properties Aplications, Wiley Interscience, 2001.
- [7] ASTM B 740- 2002 Standard Specification for Copper-Nickel-Tin Alloy Strip.
- [8] ASM Metals HandBook Vol. 3 Alloy Phase Diagrams Editorial, Metals Hand Book, 1945-1973.
- [9] Raabe Dierk, Computational Materials Science. The Simulation of Materials, Microstructures and Properties, Wiley-VCH Verlag Gmbh 2001.
- [10] James F. Shackelford, Ciencia de los materiales para ingenieros, Tercera edición Prentice Hall.
- [11] David A. Porter, Kenneth E. Easterling, and Mohamed Y. Sherif, Phase Transformations in metals and Alloys, third edition, CRC Press, Tylor and Francis Group.
- [12] Espinoza Ramírez I.2006, "Descomposición de Fases en Aleaciones Cu-Ni-Cr obtenidas por aleado Mecánico", Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas Instituto Politécnico Nacional, México.
- [13] J.W. Martin R.D. Doherty y B. Cantor, "Stability of Microstructure in Metallic System", Cambridge University Press, Second Edition. 1997.

- [14] S. W. Koch y Rainer Liebmann 1983, "Comparison of Molecular Dynamics and Monte Carlo Computer Simulations of Spinodal Decomposition", Journal of Statistical Physics, Vol. 33, No. 1, 1983A.
- [15] A. Chou, A. Datta, G.H. Meler, W.A. Soffa, "Microstructural behavior and Mechanical Hardening in a Cu-Ni-Cr Alloy", Department of Metallurgical and Materials Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
- [16] Anderson, Leaver, Rawling. Alexander, Ciencia e ingeniería de los materiales, Serie Ciencia de los Materiales, Editorial Limusa, 1996.
- [17] Susana Lezama Álvarez, 2010, "Simulación numérica de la descomposición de fases durante el envejecimiento de aleaciones hipotéticas A-B", Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas Instituto Politécnico Nacional, México.
- [18] J.-M. Liu, L. C. Lim, Z. C. Wu, G. H. Cao, G. Chen, Z. G. Liu "Spinodal decomposition of fine-grained binary alloys: A Monte-Carlo simulation", Journal of Materials Science 35 (2000) 2729 – 2734.
- [19] D. I. Karpov\* and A. L. Kupershtokh, "Anisotropic Spinodal Decomposition of a Polar Dielectric in a Strong Electric Field: Molecular Dynamics Simulation", *is'ma v Zhurnal Tekhnicheskoe fiziki*, 2009, Vol. 35, No. 10, pp. 87 – 94.
- [20] V. S. Vorob'ev, S. P. Malysenko, and A. B. Petrin, "Electrodynamics of continuous media D:Appl, Phys". 35, 257 (2002).
- [21] W.J.Liu, "Modelling the Dependence of Uniform Elongation on Grain size", Materials Science Forum Vols 539-543 (2007) pp 2576-2581.
- [22] Kyung Jun, Ko, Pil Ryung, Cha, Nong-Moo, Hwang, "Phase Field Model of Normal Grain Growth by Solid-State Wetting" materials science Forum Vols 539-543 (2007) pp 2557-2563.
- [23] Erika O. Avila Davila, Susana Lezama Alvarez, Maribel L. Saucedo Muñoz, Victor M. Lopez Hirata, Miguel Perez Labra, Julio C. Lozano Rodriguez, Mario E. Rodriguez Castillo, "Análisis Termodinámico y Simulación Numérica de la Descomposición Espinodal en un Sistema de Aleación Ternario Hipotético y un Sistema Real de Interés Industrial" IX encuentro participación de la mujer en la ciencia Mayo 2012.

- [24] E.O. Avila Davila, S. Lezama Alvarez, M.L. Saucedo, V. Manuel Lopez Hirata, J.L. Gonzalez Velazquez, "Simulación Numérica de la Descomposición Espinodal en Sistemas de Aleación Hipotéticos A-B y A-B-C", Revista de Metalurgia 48, Mayo-Junio- 2012
- [25] E.O. Avila Davila, D.V. Melo-Maximo, C. Gutierrez-Mendez, M.L. Saucedo-Muñoz and V.M. Lopez-Hirata "Numerical Simulation of Microstructural Evolution in Isothermally Aged Cu-Ni based Alloys" journal advanced Materials Research pp. 672-677.
- [26] P. Prasad Rao, B.K. Agrawal, A.M. Rao "Studies on spinodal decomposition in Cu-27Ni-2Cr" journal of materials science 21 pp. 3759 - 3765.
- [27] T. de Nys and P.M. Gielen "spinodal decomposition in the Fe-Cr System" Journal Metallurgical Transactions" journal of materials science 17. pp. 1423 - 1428.
- [28] Orlando Soriano Vargas, Erika O. Avila Davila, Victor M. Lopez Hirata, Nicolas Cayetano-Castro, Jorge L. Gonzalez Velazquez "Effect of decomposition on the mechanical behavior of Fe-Cr alloys" journal Materials Science and Engineering A.
- [29] P. Prasad Rao, B.K. Agrawal, A.M. Rao "Comparative study of spinodal decomposition in symmetric and asymmetric Cu-Ni-Cr alloys" Journal of Materials Science 26 pp. 1485 - 1496.
- [30] Masimichi Miki and David E. Laughlin "Cellular decomposition in a Cu-25Ni-15Co side-band alloy" Journal Metallurgical Transactions A pp. 1751-1757.
- [31] G. Kostorz, "Phase Transformations in Materials", Wiley-VCH, Alemania, 2001, pp. 314-474.
- [32] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Brian P. Flannery, Numerical Recipes in Fortran 77, The Art. Of Scientific Computing, Volume 1 of Fortran Numerical Recipes, Cambridge University Press, New York, NY USA, 1997, pp. 818-844.
- [33] <http://www.luvata.com/es-mx/About-Luvata/Mexico/Products/Heat-Transfer-Solutions/Special-Industrial-Cooling/>



# Anexo 1

## Operación de Horno de Arco Edmund Buhler

### Descripción del equipo

Consiste en una cámara de fundición, dentro de la cual se coloca un electrodo con terminado en punta, una platina por la cual circula agua como refrigerante mediante una bomba de recirculación, el receptáculo de vidrio el cual es protegido mediante cristales obscurecidos, este es sometido a un vacío lo cual provee de la atmosfera protegida.



### Operación:

- Se abren las válvulas de circulación de agua (Entrada/salida) se enciende la bomba de circulación de agua
- Se coloca la punta del electrodo de tungsteno y se lubrica el O-ring, o sello colocado entre la cámara y la platina.



- Se coloca los elementos a fundir en la platina distribuidos de forma aleatoria a fin de lograr con facilidad una buena distribución,



- Se coloca el sello previamente lubricado
- Se enciende la bomba de vacío hasta alcanzar una presión de vacío de .8 bar
- se enciende generando el arco Nota: se debe verificar que la presión en el proceso de fundición sea de aproximadamente .3 bar por ser el electrodo un concentrador se debe manipular por encima de los elementos a fundir mediante la palanca que se encuentra en la parte superior de dicho horno realizada la fundición se da vuelta ala pieza fundida a fin de obtener una distribución

## Anexo 2

### Ecuación en diferencias Finitas

Se sabe que la ecuación diferencial parcial no lineal de Cahn – Hilliard depende de la difusión por tal motivo se presenta la aproximación en diferencias finitas.



De la serie de Taylor considerándola infinitamente derivable se puede definir mediante lo siguiente:

$$f'(x) = \sum c_n x^n = c_0 + c_1 x + 2c_2 x + 3c_3 x^2 \dots n c_n x^{n-1}$$

Para la segunda derivada y la n-esima derivada la serie puede definirse como:

$$\sum_{n \rightarrow 0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} = f_{(0)} + f'_{(0)} x + \frac{f''_{(0)} x^2}{2!} + \frac{f'''_{(0)} x^3}{3!} + \dots \frac{f^{(n)}_{(0)} x^n}{n!}$$

Considerando la función como una serie de potencia en (x-a)

$$f'(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (x-a)^n$$

Si el radio de convergencia es infinitamente derivable e igualando x=a se puede escribir la serie como:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x-a)^n = f_{(0)} + f'_{(a)} (x-a) + \frac{f''_{(a)} (x-a)^2}{2!} + \frac{f'''_{(a)} (x-a)^3}{3!} + \dots \frac{f^{(n)}_{(a)} (x-a)^n}{n!}$$

Puesto que el modelo de Cahn - Hilliard es difusivo resolviendo la siguiente ecuación en diferencias de acuerdo a lo siguiente.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial u}{\partial x} \right] = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (\text{A1})$$

Donde  $u(x,t)$  es función de distancia y tiempo

Puesto que existe una primera y segunda derivada se toma la primera y segunda derivada de la serie, como aproximaciones.

Si  $h = (x - a)$  es el espaciamiento entre nodos

$$u_{(x-h)} = u(x) + \frac{u'_{(x)}(h)^2}{1!} + \frac{u''_{(x)}(h)^2}{2!}$$

$$u_{(x+h)} = u(x) + \frac{u'_{(x)}(h)}{1!} + \frac{u''_{(x)}(h)^2}{2!} + \frac{u^{(3)}_{(x)}(h)^3}{3!}$$

Despejando para  $u'_{(x+h)}$  para la primera derivada (aproximación de primer orden), la cual es la aproximación en diferencias hacia adelante.

$$\frac{u_{(x+h)} - u(x)}{h} = \frac{u'_{(x)}}{1} \quad (\text{A2})$$

Para una aproximación de segundo orden

$$u_{(x+h)} = u(x) + \frac{u'_{(x)}(h)}{1!} + \frac{u''_{(x)}(h)^2}{2!} \quad (\text{A3})$$

$$u_{(x-h)} = u(x) - \frac{u'_{(x)}(h)}{1!} + \frac{u''_{(x)}(h)^2}{2!} \quad (\text{A4})$$

Sumando las ecuaciones (A2) y (A3)

$$u_{(x+h)} + u_{(x-h)} = u(x) + \frac{u'_{(x)}(h)}{1!} + \frac{u''_{(x)}(h)^2}{2!} + u(x) - \frac{u'_{(x)}(h)}{1!} + \frac{u''_{(x)}(h)^2}{2!}$$

$$u_{(x+h)} + u_{(x-h)} = 2u(x) + 2\frac{u''_{(x)}(h)^2}{2!}$$

$$u_{(x+h)} + u_{(x-h)} - 2u(x) = \frac{u''_{(x)}(h)^2}{2!}$$

$$\frac{u_{(x+h)} + u_{(x-h)} - 2u(x)}{(h)^2} = \frac{u''_{(x)}}{2!} \quad (\text{A5})$$

Siendo A5 la aproximación de segundo orden sustituyendo dichas formulaciones A2, A5. Para el modelo de difusión A1.

Queda como:

$$\frac{u_{(x+h)} - u(x)}{h} = D \left[ \frac{u_{(x+h)} + u_{(x-h)} - 2u(x)}{(h)^2} \right]$$

Puesto que el modelo difusivo del lado izquierdo depende de un campo de concentración en función del tiempo y del lado derecho se distribuye respecto una distancia (distribución). La formulación queda como sigue:

$$t = t_0 + n \Delta t$$

$$x = x_0 + j \Delta x$$

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} = D \left[ \frac{u_{(j+x)}^n + u_{(j-x)}^n - 2u_j^n}{(\Delta x)^2} \right] \quad (\text{A6})$$