



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

TRANSFORMACIONES DE FASES NO ISOTÉRMICAS EN REDES CRISTALINAS DE
LA ALEACIÓN AA8011 MEDIANTE MÉTODOS ESTOCÁSTICOS
(Modalidad: Tesis de Grado)

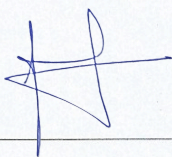
JUAN DANIEL GALINDO GONZÁLEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR
AL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

CUMANÁ, ABRIL DE 2024

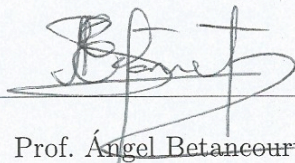
TRANSFORMACIONES DE FASES NO ISOTÉRMICAS EN REDES
CRISTALINAS DE LA ALEACIÓN AA8011 MEDIANTE MÉTODOS
ESTOCÁSTICOS

APROBADO POR:



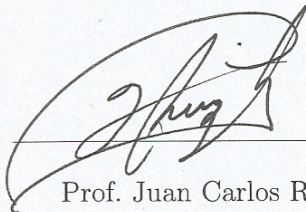
Prof. José Bastardo

Asesor



Prof. Ángel Betancourt

Jurado Principal



Prof. Juan Carlos Ruíz

Jurado Principal

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS	VII
DEDICATORIA	VIII
AGRADECIMIENTOS	IX
RESUMEN	X
INTRODUCCIÓN	1
I. MARCO TEÓRICO	4
I.1. Procesos no isotérmicos	4
I.2. Método de Kissinger	7
I.3. Procesos estocásticos	8
I.4. Procesos estocásticos de Markov	9
I.5. La ecuación maestra química	10
I.6. El método de Montecarlo	13
I.7. Cinética química estocástica	13
I.8. El algoritmo de Gillespie	15
II. LAS ALEACIONES DE ALUMINIO	19
II.1. Clasificación de las aleaciones de Al	19
II.2. Diagrama de Fases	20

II.3. La aleación AA8011	23
II.4. Base experimental de las cinéticas a caracterizar	24
III.METODOLOGÍA	29
III.1.El algoritmo de Gillespie no isotérmico	29
III.2.algoritmo qSSA	30
III.3.Datos estudiados	32
III.4.Simulación del Aluminio AA8011	33
III.5.Programación	34
IV.RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
IV.1.Simulación del sistema de reacciones	35
IV.2.Determinación de la energía de activación	41
CONCLUSIONES	43
BIBLIOGRAFÍA	45
APÉNDICES	A.1
A. Programa de Gillespie no isotérmico	A.1

ÍNDICE DE FIGURAS

I.1.	Una trayectoria estocástica etiquetada por ω	8
I.2.	Volúmen de colisión δV_{col} que la molécula A viajará en relación con la molécula B en el siguiente intervalo de tiempo δt	16
II.1.	Diagrama de fase para un elemento puro en donde solo están presentes tres fases: sólido, líquido y gaseoso.	21
II.2.	(a) Diagrama de fases de la aleación binaria Al-Si. (b) Diagrama de fases de la aleación binaria Al-Fe.	22
II.3.	Diagrama de fases de la aleación de aluminio AA8011 presentada por Lentz <i>et al</i> [39] donde se detallan las fases α AlFeSi y β AlFeSi.	23
II.4.	Gráficas de deconvolución obtenidas por Luiggi usando la función simétrica de Gauss (II.2) que muestran el flujo de calor frente a la temperatura para muestras homogenizadas en diferentes velocidades de calentamiento β . (a). $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (b). $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (c). $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (d). $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	27
II.5.	Gráficas de deconvolución obtenidas por Luiggi usando la función de asimétrica de Weibull que muestran el flujo de calor frente a la temperatura para muestras homogenizadas en diferentes velocidades de calentamiento β . (a). $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (b). $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (c). $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (d). $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	28

IV.1.	En negro: Simulación del sistema de reacciones AA8011 con $q=1.5$. En rojo: Suavizado Savitzky–Golay. (a). $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (b). $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (c). $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (d). $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	36
IV.2.	Propensidades del sistema de reacciones AA8011. (a). $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (b). $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (c). $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (d). $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Azul: reacción III.6. Amarillo: reacción III.7. Verde: reacción III.8. Rojo: reacción III.9. Morado: reacción en reversa III.9. Marrón: reacción III.10.	38
IV.3.	Fracción Transformada del sistema de reacciones AA8011. (a). $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (b). $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (c). $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (d). $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	39
IV.4.	Simulación del sistema de reacciones de la aleación de aluminio AA8011 a diferentes tasas de calentamiento β y diferentes q . Negro: $q \rightarrow 1$. Azul: $q \rightarrow 1,2$. Verde: $q \rightarrow 1,5$. Cyan: $q \rightarrow 1,7$. Rojo: $q \rightarrow 1,9$. (a). $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (b). $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (c). $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (d). $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	40
IV.5.	Gráfica de Kissinger para el AA8011.	42

ÍNDICE DE TABLAS

II.1.	Aleaciones de aluminio detallando los principales componentes de cada serie y sus propiedades [37].	20
II.2.	Composición química del aluminio AA8011(% Peso).	24
III.1.	Parámetros cinéticos obtenidos por Luiggi [6] para una muestra homogeneizada de Aluminio AA8011 mediante la deconvolución usando la función Asimétrica de Weibull.	33
IV.1.	Variables usadas por el algoritmo de Gillespie no isotérmico para simular el sistemas de reacciones del AA8011.	37

A MI FAMILIA

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no hubiese sido posible sin los invaluable aportes del profesor Ney Luiggi y mi asesor, el profesor José Bastardo.

También quiero agradecer a mi esposa María Medina y a mi familia por su apoyo en los momentos más difíciles.

RESUMEN

En el marco de la física computacional se estudian y reproducen las transformaciones de fase de la aleación de aluminio AA8011 de forma no isotérmica mediante métodos estocásticos haciendo uso del algoritmo de Gillespie que funciona para medios heterogéneos para luego determinar la energía de activación usando el método de Kissinger [1]. Para esto primero hacemos un repaso acerca de los procesos no isotérmicos y los procesos estocásticos, que nos servirán para ahondar en las teorías de Markov [2] y el método de MonteCarlo [3] donde explicamos por qué este último es más conveniente que resolver la Ecuación Maestra Química [4]. El algoritmo de Gillespie, aunque es efectivo en muchos campos científicos, nunca ha probado su efectividad en medios heterogéneos como el de una aleación metálica, para superar este inconveniente hacemos uso de la q-álgebra definiendo primero la ecuación de entropía generalizada desarrollada por C. Tsallis [5] de donde se desprende el parámetro q que denominamos como el grado de heterogeneidad que tendrá el sustrato en el cual el algoritmo trabajará. Con este parámetro q , el cual hemos fijado en 1,5, y gracias a la q-álgebra podemos definir nuevas variables del algoritmo de Gillespie para el tiempo de reacción τ , propensidades y el número aleatorio r_2 . Los resultados arrojados por el algoritmo concuerdan en cierta medida con los reportados por Luiggi en su trabajo, dando a entender que el sistema de reacciones propuesto para la aleación de aluminio AA8011 logra reproducir la dinámica reportada para este sistema. La energía de activación obtenida fue de $255,194 \text{ kJmol}^{-1}$ y concuerda con los valores de energía de activación reportados en estudios sobre la isoconversión de reacciones difusivas de aluminio que oscilan entre 139 y 489 kJmol^{-1} [6].

INTRODUCCIÓN

El estudio de transformaciones de fase, en el marco de la física computacional, debe sortear diferentes obstáculos en la simulación de reacciones químicas sometidas a procesos no isotérmicos. En estos se presentan desafíos adicionales debido a las variaciones de temperatura a lo largo del tiempo lo que implica considerar las fluctuaciones térmicas y su impacto en la difusión y la redistribución de átomos. Además, es necesario resolver las complejas interacciones entre los átomos al no tratarse de sistemas mecánicamente aislados [7]. La solución de estos obstáculos requiere de métodos numéricos avanzados y el desarrollo de algoritmos específicos que permitan simular de manera precisa y eficiente los procesos no isotérmicos en las aleaciones.

En 1976 surgió una forma de estudiar el comportamiento temporal de las reacciones químicas de la mano de Daniel Gillespie [8] cuando teorizó acerca de la posibilidad de simular reacciones acopladas basado en la teoría de procesos de Markov [8]. El algoritmo desarrollado por Gillespie se pudo extrapolar a diferentes áreas de interés científico gracias a sus ventajas con respecto a las soluciones deterministas [9]. Las simulaciones estocásticas son una de las piedras angulares del análisis de reacciones y a menudo son la única forma accesible de explorar su inherente comportamiento aleatorio y el desarrollo de algoritmos rápidos, como el de Gillespie, es fundamental para permitir simulaciones a gran escala de procesos estocásticos.

A pesar de esto, en las investigaciones metalúrgicas no es muy común el uso del algoritmo de Gillespie para evaluar el comportamiento temporal en las aleaciones metálicas. La causa de esto podría residir en que el Algoritmo de Gillespie solo es válido para medios homogéneos [7]. Sin embargo, es posible superar estas dificultades al hacer ciertas modificaciones que habiliten al algoritmo para modelar el comportamiento de las aleaciones, como las de aluminio, aún en condiciones heterogéneas.

El aluminio (Al), el segundo material más utilizado en el mundo después del hierro (Fe),

encuentra cada vez más aplicaciones en las industrias automovilística, aeroespacial y alimentaria. Esto se debe principalmente a sus excepcionales propiedades, entre las que se incluyen una favorable relación de resistencia mecánica y peso, una excelente resistencia a la corrosión, facilidad de fabricación y reciclaje [10]. Estas cualidades hacen que el aluminio y sus aleaciones sean objeto de diversos estudios en aras de extender sus aplicaciones y propiedades mecánicas [11, 12]. La aleación de aluminio 8011 es una aleación perteneciente a la serie 8xxx de aleaciones de aluminio compuesto principalmente de aluminio(Al), hierro(Fe) y silicio(Si). Es una aleación forjada, lo que significa que puede moldearse y formarse fácilmente mediante diversos procesos de fabricación.

La aleación comercial AA8011 ha sido estudiada mediante diferentes técnicas: Análisis Térmico Diferencial (DTA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) reportándose numerosos resultados en cuanto a las fases precipitadas, cristalización y sus propiedades cinéticas de reacción [6, 13–16]. En 2010, usando DSC y poder termoeléctrico ΔS , Luigi reportó dos efectos en muestras homogeneizadas y deformadas; la primera, tras la precipitación de Fe y Si a temperaturas inferiores a 673 K ($400\text{ }^\circ\text{C}$) correspondiente a la fase αAlFeSi , y la segunda, la fase Al_3Fe , a una temperatura próxima a 773 K ($500\text{ }^\circ\text{C}$) [14].

Luego, en un artículo publicado por el mismo autor [6] reporta la existencia de tres reacciones acopladas obtenidas a través de la deconvolución de resultados arrojados por DSC usando funciones de transferencia simétrica de Gauss (GTF) para muestras homogeneizadas, y también con diferentes niveles de deformación, de la aleación de forma no isotérmica. Aquí concluye, entre otras cosas, que por encima de los $400\text{ }^\circ\text{C}$ las reacciones en el 8011 ocurren mayormente por difusión de Fe.

Teniendo en cuenta lo anterior, los objetivos de esta investigación están orientados a determinar la energía de activación de la aleación de aluminio AA8011 mediante el desarrollo de un nuevo algoritmo que permita, por medio de los formalismos desarrollados por Gillespie, simular de manera estocástica la evolución temporal de la

reacción de manera no isotérmica, así como también determinar la curva característica de la fracción transformada α vs la temperatura T usando las energías de activación de las reacciones encontradas por Luiggi [6]. La revisión bibliográfica no reportó estudios realizados de esta manera en medios heterogéneos por lo que esta investigación abre una nueva forma de estudiar las transformaciones de fase en el área metalúrgica.

La estructura de esta tesis es la siguiente: en el capítulo I se profundiza en la teoría no isotérmica junto con la demostración teórica del cálculo de la energía de activación desarrollada por Kissinger [1]. Luego de esto se amplían los aspectos teóricos detrás de los procesos estocásticos y su relación con la teoría de probabilidad que permiten, mediante la cinética estocástica, desarrollar el formalismo de Gillespie para la creación del algoritmo estocástico. En el capítulo II se explica sucintamente la generalidad de las aleaciones de aluminio y, en concreto, la aleación AA8011, sus diagramas de fase y los datos experimentales en los que está basada esta investigación. En el capítulo III ofrecemos la metodología usada para obtener, en el capítulo IV, los resultados obtenidos y su discusión.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

I.1. Procesos no isotérmicos

El estudio de transformaciones de fase para sistemas complejos generalmente se realiza de manera isotérmica dentro de la teoría de velocidad de reacción [17] donde se asumen procesos térmicamente activados que siguen un comportamiento de Arrhenius. Sin embargo, muchos de los procesos tecnológicamente importantes ocurren en condiciones no isotérmicas [18, 19].

Si bien desde el punto de vista teórico, el análisis isotérmico es el más adecuado, la fiabilidad de los resultados obtenidos por este método pueden verse comprometidos si la muestra experimenta una reacción significativa antes de alcanzar la temperatura preestablecida. En tales casos, la interpretación de los datos puede ser cuestionable, lo que subraya la importancia de controlar cuidadosamente las condiciones experimentales.

Además, la evolución del calor durante el proceso de reacción, ya sea exotérmico o endotérmico, puede dar lugar a diferencias notables en la temperatura de la muestra en comparación con la de control. Esto es particularmente cierto cuando la velocidad de reacción alcanza su punto máximo en tiempos muy cortos. Estas indefiniciones pueden resultar en una incertidumbre en la temperatura de referencia para la velocidad de reacción, lo que puede poner en duda la precisión y la fiabilidad de los resultados experimentales [20].

El calentamiento no isotérmico ha ganado popularidad en el estudio cinético de reacciones heterogéneas pues los problemas del análisis isotérmico no se encuentran presentes [20]. Además de esto, el desarrollo cada vez más avanzado de instrumentos de regulación y control de temperatura en el mercado de la instrumentación han desplazado rápidamente los estudios isotérmicos por los no isotérmicos que han probado su

efectividad siempre y cuando se pueda resolver el problema de la compleja dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura [21].

El formalismo no isotérmico parte de los estudios hechos en condiciones isotérmicas, por lo que es necesario primero definir las ecuaciones a temperatura constante y extrapolar esta teoría al caso no isoterma [20].

Para aplicar el método isoterma se necesita conocer la velocidad de reacción a un tiempo t , dada por el cociente entre la tasa de cambio del calor liberado o absorbido durante la reacción a tiempo t $(dH/dt)_t$ y el calor total de reacción ΔH_0 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)_t}{\Delta H_0}, \quad (\text{I.1})$$

y el grado de conversión, determinado por el cociente entre el calor parcial de reacción a tiempo t $(\Delta H)_t$ y el calor total de reacción:

$$\alpha = \frac{(\Delta H)_t}{\Delta H_0}, \quad (\text{I.2})$$

la ecuación (I.2) nos permite escribir la ecuación cinética básica para expresar la velocidad de reacción de un proceso térmicamente activado [22] como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (\text{I.3})$$

siendo $f(\alpha)$ una función del modelo de reacción que describe la dependencia de la velocidad de reacción con el grado de avance de esta y $K(t)$ la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura dada por la expresión de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (\text{I.4})$$

De la combinación de las ecuaciones (I.3) y (I.4) podemos obtener:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (\text{I.5})$$

donde T es la temperatura absoluta, k_0 el factor pre-exponencial, E la energía de activación (kJ/mol), R la constante de los gases.

El camino que tomará el estudio cinético (isotérmico o no isotérmico) depende de la ecuación (I.5). Para condiciones no isotérmicas podemos eliminar la dependencia explícita del tiempo de la ecuación cinética de velocidad (I.5) usando la velocidad de calentamiento definida por:

$$\beta = \frac{dT}{dt}. \quad (\text{I.6})$$

La transformación de la ecuación (I.6) implícitamente asume que el cambio de las condiciones experimentales, de isotérmica a no isotérmica, no afecta la cinética de la reacción [20]. Si diferenciamos en cadena la ecuación (I.6) obtenemos que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT}. \quad (\text{I.7})$$

Combinando las ecuaciones (I.7) y (I.5) se obtiene la siguiente expresión independiente del tiempo:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (\text{I.8})$$

de esta ecuación es posible determinar los parámetros de Arrhenius.

I.2. Método de Kissinger

Kissinger [1] desarrolló un procedimiento para estimar la energía de activación en procesos físicos o químicos a partir de la data obtenida de diferentes experimentos no isotérmicos a diferentes tasas de calentamiento [23] la cual relaciona la energía de activación con la velocidad de calentamiento y la temperatura determinada por el pico.

Partiendo de la ecuación (I.3) y hallando el máximo del termograma usando la ecuación:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0, \quad (\text{I.9})$$

se puede conseguir que:

$$k_0 = \frac{\beta E e^{E/RT_p}}{RT_p^2 [n(1 - \alpha_p)^{n-1}]}, \quad (\text{I.10})$$

en donde Kissinger considera que el término $(1 - \alpha_p)^{n-1}$ es cercano a la unidad e independiente de la velocidad de calentamiento, de ahí la ecuación (I.10) puede ser escrita de la siguiente forma:

$$k_0 = \frac{\beta E e^{E/RT_p}}{RT_p^2}. \quad (\text{I.11})$$

Reagrupando términos de la ecuación (I.11) y tomando logaritmos se obtiene la expresión:

$$\log\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \log\left(\frac{k_0 R}{E}\right). \quad (\text{I.12})$$

Graficando $\log\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ vs $1/T_p$ se puede calcular la energía de activación y el factor pre-exponencial.



Figura I.1: Una trayectoria estocástica etiquetada por ω .

I.3. Procesos estocásticos

Un proceso estocástico, o proceso aleatorio, es un modelo matemático que describe la evolución de un sistema o fenómeno a lo largo del tiempo, donde los resultados del proceso están sujetos a la aleatoriedad o incertidumbre [2]. En un proceso estocástico consideramos un sistema que evoluciona en el tiempo en donde sus posibles estados pueden ser representados por puntos en el plano real \mathbb{R} y el estado del sistema en un tiempo t se define como:

$$X(t). \tag{I.13}$$

La ecuación (I.13) nos permite definir un estado inicial del sistema:

$$X(t_0) = x_0. \tag{I.14}$$

Para un tiempo $t > t_0$ el comportamiento de la función de estado $X(t)$ se vuelve incierto y solo puede predecirse probabilísticamente, consideramos entonces que la función $X(t)$ es un proceso estocástico [24]. La probabilidad de que $X(t)$ tome un valor (X_1, X_2, \dots, X_n) para un tiempo (t_1, t_2, \dots, t_n) es:

$$P_n(X_1, t_1; X_2, t_2; \dots; X_n, t_n) = (\vec{X}_1; \vec{X}_2; \dots; \vec{X}_n), \quad (\text{I.15})$$

y la probabilidad condicional se define como:

$$P_{1|1}(X_2, t_2 | X_1, t_1) = \frac{P_2(X_1, t_1; X_2, t_2)}{P_1(X_1, t_1)}, \quad (\text{I.16})$$

que es la densidad de probabilidad del sistema y se puede entender como la probabilidad de pasar de un estado X_1 en un tiempo t_1 a un estado X_2 a un tiempo t_2 .

I.4. Procesos estocásticos de Markov

La evolución de un sistema se describe mediante una secuencia de variables aleatorias que dependen del tiempo y/o del espacio de una manera probabilística. Estas variables aleatorias pueden representar una amplia gama de cantidades, como el precio de una acción, la posición de una partícula o el número de individuos en una población [2].

Este comportamiento aleatorio se describe mediante una función de distribución de probabilidad $P(X(t))$ que describen la probabilidad de diferentes resultados en cada punto en el tiempo. La aleatoriedad en un proceso estocástico puede surgir de varias fuentes, como fluctuaciones en las condiciones ambientales, errores de medición o variabilidad inherente en el sistema que se está modelando. Para procesos de Markov, la función de distribución de probabilidad satisface la ecuación de Chapman-Kolmogorov [2]

$$P(X_t|X_{t-1}, X_{t-2}, \dots, X_0) = \int P(X_t|X_{t-1})P(X_{t-1}|X_{t-2}, \dots, X_0)dX_{t-1}. \quad (\text{I.17})$$

Donde X_t representa el valor de la variable aleatoria en el tiempo t , y X_{t-1} representa el valor anterior. Un proceso de Markov se define como un proceso estocástico que tiene la propiedad que para una sucesión de tiempos crecientes, como $t_1 < t_2 < t_3$, la probabilidad condicional satisface que:

$$P_{1|2}(X_3, t_3|X_1, t_1; X_2, t_2) = P_{1|1}(X_3, t_3|X_2, t_2), \quad (\text{I.18})$$

de esta ecuación se interpreta, para un proceso de Markov, que la probabilidad condicional a un tiempo t_n queda determinada por el valor $X_{t_{n-1}}$ sin importar el valor de tiempos anteriores. De esta definición se desprende la conclusión de que los procesos de Markov son aquellos *sin memoria* debido a que la probabilidad de obtener un valor determinado para un tiempo “futuro” t_{n+1} solo depende del tiempo “presente”, sin importar el estado del sistema en un tiempo “pasado”.

I.5. La ecuación maestra química

La ecuación maestra química [4, 25] es una ecuación matemática que gobierna la evolución temporal de la función de distribución de probabilidad $P(X, t)$ en las reacciones químicas y utilizada para describir el comportamiento estocástico de los sistemas químicos, en particular los que implican un número reducido de moléculas reactivas. Proporciona una descripción probabilística de la evolución temporal del sistema modelando los cambios en las poblaciones moleculares debidos a las reacciones químicas.

En la ecuación maestra química, el estado del sistema se representa mediante un vector de estado $X = (X_1, X_2, \dots, X_S)$, en el que cada elemento del vector corresponde

al número de moléculas de una determinada especie química presente en el sistema. La evolución temporal del sistema se describe mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas en la que las velocidades de cambio de las poblaciones moleculares vienen determinadas por las velocidades de las reacciones químicas.

Antes de definir la ecuación maestra química primero debemos describir la ecuación maestra, que es una forma diferencial de la ecuación de Champman-Kolmogorov (I.17). La terminología difiere entre diferentes autores [26–28]. A veces el término “ecuación maestra” es usado sólo para procesos de salto.

Los procesos de salto se caracterizan por tener un movimiento discontinuo, es decir, en un proceso de salto, cada transición de un estado a otro lleva asociada una probabilidad de transición. Esta probabilidad representa la probabilidad de que el sistema realice un salto concreto en un intervalo de tiempo determinado. En los procesos de salto, estas probabilidades de transición están acotadas y son distintas de cero. En otras palabras, existe un límite superior finito en la probabilidad de que se produzca una transición, y la probabilidad es siempre mayor que cero, lo que indica que los saltos pueden producirse con cierta frecuencia.

$$w(X|y, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(X, t + \Delta t|y, t)}{\Delta t}. \quad (\text{I.19})$$

Para cada y tal que $|X - y| > \epsilon$. Por lo que la propensidad es $w(X|y, t) = w(X, y)$ con lo que la ecuación maestra para un proceso de salto puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\frac{\partial P(X, t)}{\partial t} = \int (w(X, X')P(X', t) - w(X', X)P(X, t))dx'. \quad (\text{I.20})$$

La ecuación (I.20) tiene una interpretación muy intuitiva; el primer término de la integral es la *ganancia de probabilidad* del estado X' y la segunda parte es la *pérdida de probabilidad* del estado X' . La solución es la distribución de probabilidad del espacio

de estados.

Una reacción R es definida como el salto de un estado X_j al estado X . La propensidad $w(X_j) = a_j(X)$ es la probabilidad de transición de un estado X_j al estado X por unidad de tiempo. Una reacción puede ser escrita de la siguiente forma:



La diferencia entre las poblaciones moleculares $\nu_j = X_j - X$ es usada para definir el vector estequiométrico en la ecuación maestra química (I.20) para un sistema con M reacciones como:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(X, t|X_0, t) = \sum_{j=1}^M [a_j(X - \nu) P(X - \nu_j, t|X_0, t_0) - a_j(X) P(X, t|X_0, t_0)]. \quad (\text{I.22})$$

Donde M es el número de posibles reacciones, $a_j(X)$ es la función de propensidad para la reacción j que depende del estado X , y ν_j el vector estequiométrico que define la variación de las especies debido a la reacción. Difícilmente se encuentra una solución analítica a la ecuación maestra química [29] ya que la función $\frac{\partial}{\partial t} P(X, t|X_0, t)$ representa un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) acopladas, es decir, una ecuación para cada combinación posible de moléculas reactivas.

La ecuación maestra química tiene en cuenta tanto los aspectos deterministas como los estocásticos de las reacciones químicas. La parte determinista corresponde al índice de cambio esperado de las poblaciones moleculares basado en los índices de reacción y las concentraciones. La parte estocástica tiene en cuenta las fluctuaciones aleatorias en los eventos de reacción debido a la naturaleza discreta de las moléculas y la naturaleza probabilística de las reacciones químicas.

A pesar del problema en cuanto a su solución analítica, es posible obtener una buena

aproximación de la ecuación maestra química usando un Algoritmo de Simulación Estocástica (SSA), un Montecarlo que genera diferentes trayectorias del sistema de reacciones.

I.6. El método de Montecarlo

El método de Montecarlo [30] es una técnica computacional que utiliza el muestreo aleatorio para resolver problemas complejos o analizar sistemas difíciles de resolver analíticamente. Se aplica ampliamente en diversos campos, como la física, la ingeniería, las finanzas y la informática.

La idea fundamental del método de Montecarlo es utilizar números aleatorios y muestreo estadístico para aproximar el comportamiento o las propiedades de un sistema. Mediante la simulación de un gran número de muestras aleatorias o ensayos, es posible estimar el comportamiento global u obtener información estadística sobre el sistema [31].

El Montecarlo es especialmente útil cuando se trata de sistemas complejos con muchas variables, relaciones no lineales o comportamientos estocásticos. Permite explorar una amplia gama de escenarios y proporciona una visión probabilística del sistema, teniendo en cuenta las incertidumbres inherentes y la aleatoriedad presente en el problema [32].

La eficacia del método de Montecarlo radica en su capacidad para tratar una considerable variedad de problemas sin depender de soluciones analíticas. Sin embargo, la precisión de los resultados depende del número de muestras generadas y de la calidad del programa de números aleatorios utilizado.

I.7. Cinética química estocástica

El comportamiento cinético de las reacciones químicas tradicionalmente es descrito mediante un sistema que evoluciona en el tiempo linealmente de acuerdo a ecuaciones

diferenciales ordinarias (ODE) de la forma

$$\frac{dX_i}{dt} = f_i(X_1, \dots, X_n) (i = 1, \dots, N), \quad (\text{I.23})$$

donde f es la función que gobierna la evolución temporal del sistema de reacciones y X_i es la concentración en el tiempo de cada especie química S_i involucrada. Estas ecuaciones, como la (I.23), se conocen como las ecuaciones de tasa de reacción (RRE) [33].

Las RRE, a pesar de que las poblaciones moleculares de las especies químicas involucradas exhiben un comportamiento aleatorio y evolucionan estocásticamente, pueden funcionar bien en algunos casos [34]. Sin embargo cuando las poblaciones moleculares no son de órdenes de magnitud muy grandes la aleatoriedad y la estocasticidad toman un rol más protagónico [7] y la ecuación (I.23) podría no describir correctamente el comportamiento temporal de la reacción.

La cinética química estocástica resuelve este problema al tener en cuenta la naturaleza discreta de las moléculas e incorpora enfoques probabilísticos para comprender el comportamiento de los sistemas químicos [28]. Las reacciones se describen mediante procesos estocásticos, como los procesos de Markov. Estos procesos tienen en cuenta las probabilidades de que se produzcan diferentes reacciones a lo largo del tiempo, lo que conduce a múltiples trayectorias probabilísticas, y no una determinista, del comportamiento del sistema [2].

El concepto fundamental de la cinética química estocástica es que las reacciones químicas se producen por colisiones aleatorias entre moléculas. La ocurrencia de un evento de reacción es netamente probabilístico e influenciado por factores externos como la temperatura. Las velocidades de reacción dependen de las concentraciones de reactivos, pero los acontecimientos reales están sujetos a fluctuaciones aleatorias.

I.8. El algoritmo de Gillespie

El algoritmo de Gillespie [8] es una forma de simular el comportamiento temporal de un sistema de reacciones químicas [35] sin tener que resolver la ecuación maestra. Suponiendo que las especies se encuentran bien mezcladas en el volúmen que ocupa la muestra este algoritmo nos permite simular numéricamente, dadas las condiciones iniciales del sistema y las constantes de cada reacción, una de las posibles evoluciones en el tiempo del número de moléculas por especies que satisface la distribución de probabilidad $P(X_n, t_n)$.

Para que una reacción tenga lugar, las moléculas deben colisionar con suficiente energía para crear una transición de estado. Ludwig Boltzmann [7] desarrolló una idea muy general sobre cómo se distribuía la energía entre sistemas formados por muchas partículas. Boltzmann establece que el número de partículas con energía E sería proporcional al valor $\exp(-E/k_B T)$. La distribución de Boltzmann predice la función de distribución $P(X_n, t_n)$ para el número fraccionario de partículas N_i/N que ocupan un conjunto de estados i que tienen cada uno energía E_i :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i/K_B T}}{Z(T)}, \quad (\text{I.24})$$

donde K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, g_i es el número de estados con energía E_i , N es el número total de partículas:

$$N = \sum_i N_i, \quad (\text{I.25})$$

y $Z(t)$ es la función de partición:

$$Z(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}. \quad (\text{I.26})$$

En una reacción bimolecular simple $A + B \rightarrow \phi$, en el caso hipotético de que las moléculas sean esferas rígidas de diámetro $d_{A(B)}$ y de masa $m_{A(B)}$, decimos que ocurre una colisión $A - B$ cuando la distancia entre los centros de las moléculas es $d_{A,B} = (d_A + d_B)/2$. Si llamamos $v_{A,B}$ a la velocidad de una molécula de la especie A en relación a una de la especie B , podemos afirmar que en un corto período de tiempo δt , la molécula de la especie A se moverá una distancia de $v_{A,B}\delta t$ con respecto a la especie B . Si la especie B se encuentra en un volumen pequeño $\delta V_{col} = \pi d_{A,B}^2 v_{A,B} \delta t$ (Figura I.2), entonces será impactada por A . En consecuencia, podemos calcular la probabilidad promedio de que un par de moléculas específico de las especies A y B colisionen en el volumen V durante el próximo intervalo δt como:

$$\left\langle \frac{\delta V_{col}}{V} \right\rangle = \frac{\pi d_{A,B}^2 \langle v_{A,B} \rangle \delta t}{V} \equiv c_{A,B} \delta t, \quad (I.27)$$

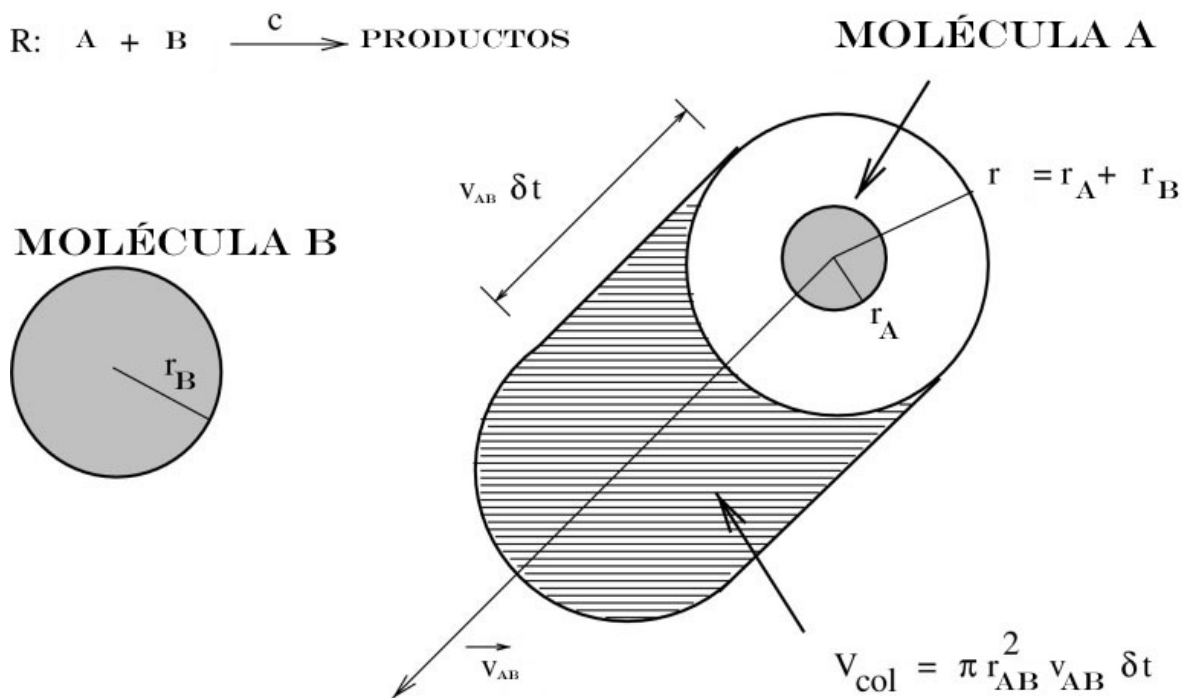


Figura I.2: Volúmen de colisión δV_{col} que la molécula A viajará en relación con la molécula B en el siguiente intervalo de tiempo δt .

donde el promedio es tomado sobre las velocidades relativas de todos los pares de moléculas $A - B$.

La hipótesis central del algoritmo de Gillespie es que las reacciones R_μ ($\mu = 1, 2, 3, \dots, M$) de un sistema estocástico ocurren de manera aleatoria y son independientes entre sí con lo que cada reacción estará caracterizada por una cantidad c_μ y $c_\mu \delta t$ será la probabilidad con la que dos partículas reaccionantes R_μ reaccionen en el próximo intervalo δt . Gillespie consideró que en una reacción química eran más frecuentes las colisiones elásticas que las inelásticas, esto permitía la distribución uniforme de partículas en todo el volumen.

Cuando la mezcla se encuentra en equilibrio térmico T , las velocidades de las partículas se encuentran aleatoriamente distribuidas según la distribución de Maxwell-Boltzmann (I.24) y la expresión (I.27) toma la forma:

$$\left\langle \frac{\delta V_{col}}{V} \right\rangle = \frac{\pi d_{1,2}^2 \delta t}{V} \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi m_{1,2}}}, \quad (I.28)$$

donde $m_{1,2}$ es la masa reducida $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. Si cada colisión $1 - 2$ conduce a una reacción R_μ entonces la ecuación (I.28) corresponde exactamente con la cantidad $c_\mu \delta t$ [8].

Si h_μ representa el número total de combinaciones de moléculas que pueden reaccionar según la reacción R_μ , tendremos que el número de reacciones por unidad de tiempo será $a_\mu = h_\mu c_\mu$. La probabilidad $P(\tau, \mu) d\tau$, que dado un estado X a tiempo t , la próxima reacción R_μ ocurrirá en el intervalo $(t + \tau, t + \tau + d\tau)$ está dada por:

$$P(\tau, \mu) d\tau = P_0(\tau) a_\mu d\tau, \quad (I.29)$$

donde $a_\mu d\tau$ es la probabilidad de que la reacción R_μ ocurra en el intervalo de tiempo $(\tau, \tau + d\tau)$ y $P_0(\tau)$ es la probabilidad de que ninguna reacción R_μ ocurra en el intervalo

$(t, t + \tau)$, entonces podemos describir $P_0(\tau)$ como:

$$P_0(\tau) = \exp \left[- \sum_{\nu} a_{\nu} \tau \right] = \exp(-a_0 \tau). \quad (\text{I.30})$$

Insertando la ecuación (I.30) en (I.29) se obtiene que:

$$P(\tau, \mu) = a_{\mu} \exp(-a_0 \tau), \quad (\text{I.31})$$

puesto que c_{μ} y h_{μ} son no-negativos cualquiera sea μ , a_{μ} y por lo tanto a_0 también lo será. La ecuación (I.31) define la probabilidad de que la próxima reacción ocurra en el sistema sea R_{μ} y ocurra en el intervalo de tiempo τ .

La efectividad y la rapidez del algoritmo de Gillespie es sólo posible si sabemos el tiempo τ en que la próxima reacción R_{μ} ocurra, para obtener la expresión de τ debemos integrar la ecuación (I.31) de 0 a τ , quedándonos que:

$$r = \int_0^{\tau} a_{\mu} \exp(-a_0 t) dt = \frac{a_{\mu}}{a_0} [1 - \exp(-a_0 \tau)], \quad (\text{I.32})$$

donde a_0 no depende explícitamente del tiempo. Se puede ver en la ecuación (I.32) que $0 \leq r < 1$. Considerando a $0 \leq r = 1 - \exp(-a_0 \tau) < 1$ como un número aleatorio de distribución uniforme en el intervalo $[0, 1)$, entonces el tiempo τ puede ser calculado como:

$$\tau = - \frac{\ln(r)}{a_0}. \quad (\text{I.33})$$

CAPÍTULO II

LAS ALEACIONES DE ALUMINIO

El Al, en su forma pura, se emplea predominantemente en la confección de aleaciones con la finalidad de conferir mejoras sustanciales a sus características mecánicas [36]. La adición de elementos aleantes, como el Fe y el Si en conjunción con el Mg, se traduce en un fortalecimiento significativo de las propiedades mecánicas del Al. La selección adecuada de aleantes en la aleación de Al depende del equilibrio entre las propiedades mecánicas requeridas y la resistencia a la corrosión para aplicaciones industriales específicas.

II.1. Clasificación de las aleaciones de Al

Una aleación de aluminio es una combinación única de elementos metálicos con el fin de conferirle al aluminio una resistencia y durabilidad diferentes. Ejemplos de estos elementos agregados incluyen Zn, Cu, Fe, Si, Mg, Mn y muchos otros en proporciones que se definen según las propiedades que se quieran mejorar en el metal. Estas aleaciones se forman combinando el Al en su forma líquida junto con el resto de elementos que correspondan a la aleación, que luego se solidifican y enfrían formando un bloque sólido.

Para identificar las aleaciones de Al se usa un sistema de numeración por dígitos; el primero de ellos indica el principal elemento aleante, por ejemplo para la serie 2XXX su principal elemento aleante es el Cu mientras que para la serie 3XXX es el Mn y para la serie 8XXX es el Fe y Si. El segundo dígito se refiere a modificaciones en la composición de los límites de impurezas o en los elementos aleantes originales [36]. Por su parte, los últimos dos dígitos en la serie 1xxx (correspondiente a aleaciones de alta pureza) reflejan el porcentaje mínimo de aluminio por encima de 99,00 %, mientras que en las demás series estos últimos dígitos no tienen un significado especial, y sólo sirven para

identificar las diferentes aleaciones de aluminio en el seno del grupo, dando a entender que no se establece por un orden cronológico determinado.

Tabla II.1: Aleaciones de aluminio detallando los principales componentes de cada serie y sus propiedades [37].

Aleación	Componentes	Propiedades
Aluminio 1XXX	Al puro (99%)	Dúctil, maleable, buena conductividad eléctrica.
Aluminio 2XXX	Al, Cu, Mg	Alta resistencia a la tracción, poco dúctil.
Aluminio 3XXX	Al, Mn, Cu	Buena conformabilidad y resistencia a la corrosión.
Aluminio 4XXX	Al, Si, Cu, Mg	Buena capacidad de soldadura.
Aluminio 5XXX	Al, Mg, Mn, Cu	Excelente resistencia a la corrosión.
Aluminio 6XXX	Al, Mg, Si, Cu	Buena resistencia a la corrosión, soldabilidad.
Aluminio 7XXX	Al, Zn, Cu, Mg	Muy alta resistencia mecánica, baja densidad.
Aluminio 8XXX	Al, Fe, Si, Mg, Cu	Alta resistencia, baja densidad y conductividad térmica mejorada.

II.2. Diagrama de Fases

Un diagrama de fases es una representación gráfica que muestra las condiciones de temperatura, presión y composición en las que coexisten diferentes fases de un sistema termodinámico. Estas fases pueden incluir sólidos, líquidos y gases, así como diferentes formas alótropas de un mismo elemento.

Los diagramas de fase muestran cómo los materiales, incluidos los metales y las aleaciones metálicas, cambian de estructura y propiedades en función de las condiciones de temperatura y composición. Estos diagramas muestran las fases estables y las condiciones en las que coexisten, proporcionando información crucial para el diseño y la fabricación de materiales.

En el caso de los metales y las aleaciones metálicas, los diagramas de fases revelan las transformaciones que experimentan cuando se someten a cambios de temperatura o composición. Los metales puros suelen exhibir transformaciones de fase simples, como la fusión y la solidificación, representadas por una curva de equilibrio líquido-sólido en

el diagrama de fases [38].

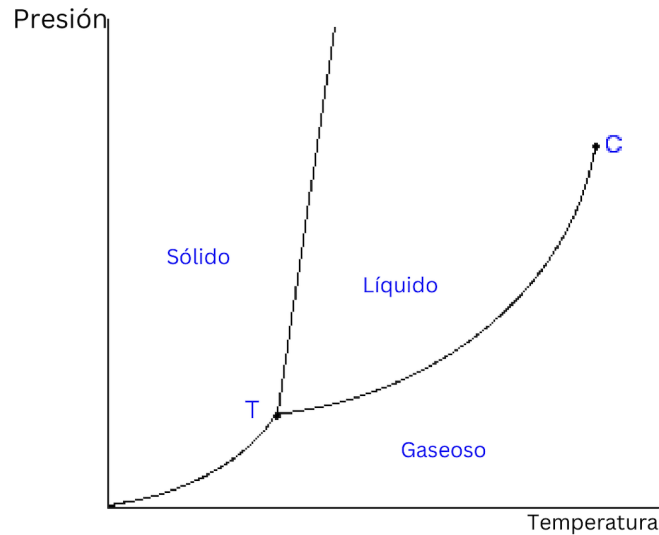


Figura II.1: Diagrama de fase para un elemento puro en donde solo están presentes tres fases: sólido, líquido y gaseoso.

Sin embargo, las aleaciones metálicas, que son combinaciones de dos o más metales o elementos, presentan una mayor complejidad. Esto se debe a que pueden formar diversas fases sólidas, como soluciones sólidas, compuestos intermetálicos y fases eutécticas, que influyen en sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Un ejemplo de esto es el diagrama de fases del AA8011 presentada por Lentz et al [39] en la Figura II.3.

Para las aleaciones de aluminio, los diagramas de fase son usados para determinar la solidificación, fusión, rutas de solidificación y rutas de equilibrio que se forman y sus temperaturas de disolución [37]. La gráfica (b) de la Figura II.2 muestra el diagrama de fase del binario Al-Fe y predice que durante la solidificación de una aleación Al-Fe que contiene un pequeño porcentaje de Fe, la mayor parte del Fe permanece en la fase líquida hasta que este llega a su fase eutéctica, o de solución sólida, en donde el intermetálico Al_3Fe forma una estructura cristalina monoclinica. Debido al método de obtención del aluminio, basado en la refinación y fundición de la bauxita, prácticamente todas las aleaciones de aluminio contienen trazas de Fe como impureza [37].

Por otro lado el diagrama de fases (a) presentado en la Figura II.2 muestra la aleación

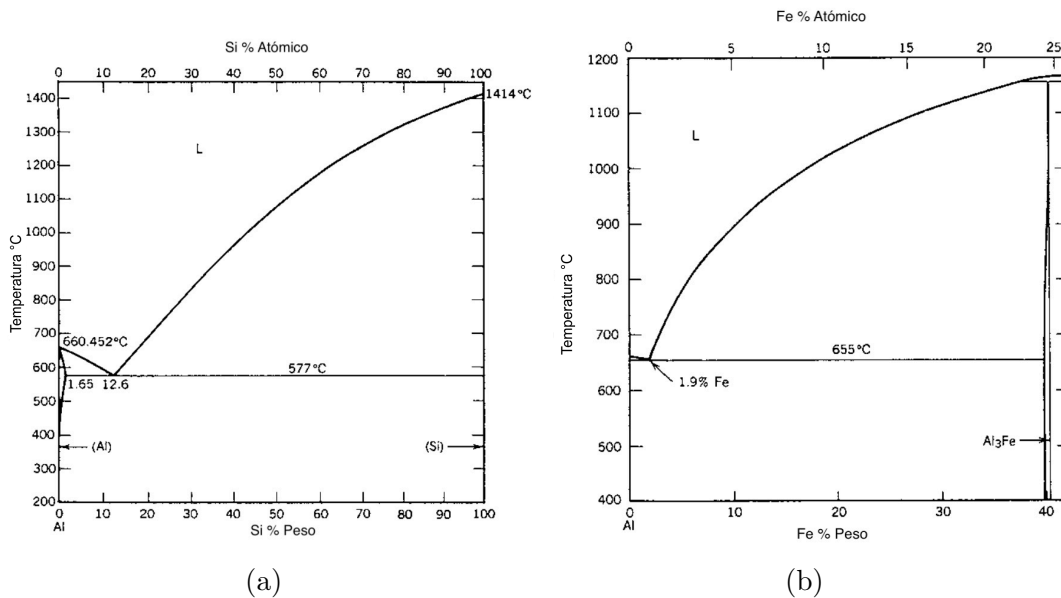


Figura II.2: (a) Diagrama de fases de la aleación binaria Al-Si. (b) Diagrama de fases de la aleación binaria Al-Fe.

binaria Al-Si. En este tipo de aleaciones la naturaleza y la distribución de los grupos de silicio en la solución sólida dependen del contenido de silicio. En diferentes tipos de aleaciones, los átomos de silicio pueden asociarse con los de aluminio o agruparse entre sí. La formación de estos grupos de silicio se ve facilitada por la condensación de vacantes y se precipitan en forma de estructuras de diamante, influyendo en la morfología de la nueva fase en la matriz de aluminio [37].

Estos diagramas de fase de las aleaciones binarias Al-Fe y Al-Si de la Figura II.2 son una introducción de lo que ocurre en la aleación de nuestro interés, la aleación de aluminio AA8011 cuyos aleantes principales son el Al-Fe-Si. La Figura II.3 predice que durante la solidificación de una aleación de Al-Fe-Si, con apenas unas pocas décimas de Fe y Si, los intermetálicos que contienen Fe y Si permanecen en fase líquida hasta que llegan a la fase eutéctica.

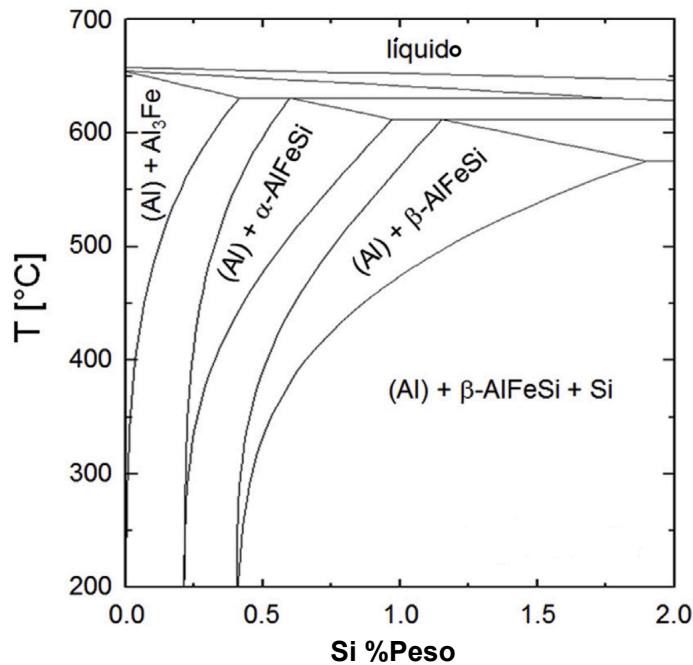


Figura II.3: Diagrama de fases de la aleación de aluminio AA8011 presentada por Lentz *et al* [39] donde se detallan las fases α AlFeSi y β AlFeSi.

II.3. La aleación AA8011

La aleación de aluminio 8011 es un material altamente versátil y ampliamente utilizado en diversas industrias debido a sus excelentes propiedades mecánicas, químicas y de procesamiento. Como parte de la serie 8XXX de aleaciones de aluminio, la 8011 se distingue por su alta ductilidad, resistencia a la corrosión y facilidad de procesamiento, lo que la convierte en una opción popular para una variedad de aplicaciones, especialmente en el sector del envasado y la fabricación de productos farmacéuticos.

El Fe y el Si presentes en la aleación AA8011 determinan el comportamiento de esta, siendo la presencia de partículas de segunda fase formada por dichos elementos capaz de estabilizar una estructura de granos finos, lo que le da una combinación de resistencia y ductilidad [40]. También se sabe que en esta aleación, durante su homogenización,

laminado en caliente y fundición forma compuestos intermetálicos como partículas gruesas de solidificación y precipitados finos [41]. La composición de la aleación AA8011 se especifica en la Tabla II.2.

Tabla II.2: Composición química del aluminio AA8011(% Peso).

Al	Fe	Si	Mn	Zn	Cr	Cu
Rem	0.56	0.40	0.01	0.004	0.003	0.01

Rajat K. y colaboradores [42] concluyeron que la AA8011 al ser laminada en frío al 92 % y a diferentes condiciones de recocido, la precipitación toma lugar en las primeras etapas del calentamiento y la textura de cristalización está supeditada a la precipitación a los 280 °C y es máxima alrededor de los 300 °C. Estos precipitados dan lugar a una distribución heterogénea del tamaño de grano y límites de grano irregulares en la microestructura recristalizada.

García-Cordovilla y Louis [43] mediante medidas de DSC diferencian reacciones exotérmicas asociadas a la precipitación y a la cristalización de las fases αAlFeSi y Al_3Fe en la AA8011. En 2010 Luiggi [14] logra demostrar que existe tal interacción en muestras deformadas usando para esto DSC y poder termoeléctrico.

Las fases αAlFeSi y Al_3Fe fueron estudiadas en un trabajo reciente hecho por Luiggi [6] en donde usando DSC, a una temperatura por encima de la temperatura de recristalización, logra puntualizar que las reacciones por encima de los 400 °C ocurren por la difusión del Fe y que en muestras deformadas ocurren otras reacciones cuya energía de activación coincide con la energía de difusión de contorno de grandes ángulos.

II.4. Base experimental de las cinéticas a caracterizar

Luiggi [6] seleccionó una muestra de AA8011 fabricada por C.V.G ALCASA Venezuela homogeneizada durante 4 horas a 600 °C y luego templada en agua a 2 °C con la composición mostrada en la Tabla II.2. Los datos obtenidos fueron arrojados por el

equipo de calorimetría Netsch STA-Jupiter 499, un equipo que mide con precisión el flujo de calor de las tres muestras estudiadas, de la misma aleación, con tres condiciones microestructurales diferentes; dos muestras fueron laminadas en frío al 50 % y 80 % y la última, la que vamos a estudiar en el presente trabajo, no fue laminada en frío.

La convolución es una operación matemática que combina dos o mas funciones para producir una señal de salida, esta función de salida representa cómo una señal de entrada modifica otra señal a medida que se propaga a través de un sistema. Como comentamos anteriormente, el diagrama de fases de una aleación es más complejo que su contraparte de un metal puro por lo que la señal arrojada por el calorímetro, para una aleación, tiende a estar convolucionada provocando que se enmascaren las funciones individuales o, en otras palabras, las reacciones que se producen en el material al ser sometido a calentamiento.

Para develar estas reacciones se debe realizar el proceso inverso, también llamado deconvolucion, y para hacerlo primero debemos definir la integral de convolución como:

$$Y(t) = X(t) * g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(\tau)g(t - \tau)d\tau, \quad (\text{II.1})$$

donde $Y(t)$ es la señal de salida y $g(t)$ es la función de transferencia. Sabiendo la señal de salida $Y(t)$ y la función de transferencia $g(t)$ es posible determinar las funciones de entrada que generaron la señal de salida [44].

Para el análisis se usaron dos funciones de transferencia $g(t)$, la primera fue la función Gaussiana [45]:

$$W = W_0 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{T - W_1}{W_2} \right)^2 \right], \quad (\text{II.2})$$

donde W representa el flujo de calor, T la temperatura y W_0 , W_1 y W_2 representan la amplitud, centro y ancho de la curva, respectivamente. Para la segunda función de

transferencia se usó la función asimétrica de Weibull [46] que se expresa como:

$$\begin{aligned}
 W = W_0 & \left(\frac{W_3 - 1}{W_3} \right)^{\frac{1-W_3}{W_3}} \left(\frac{T - W_1}{W_2} + \left(\frac{W_3 - 1}{W_3} \right)^{\frac{1}{W_3}} \right)^{W_3 - 1} \\
 & \times \exp \left\{ \left[- \left(\frac{T - W_1}{W_2} + \left(\frac{W_3 - 1}{W_3} \right)^{\frac{1}{W_3}} \right)^{W_3} + \frac{W_3 - 1}{W_3} \right] \right\}, \quad (\text{II.3})
 \end{aligned}$$

que incluye un cuarto parámetro W_3 que regula la asimetría del pico.

Los resultados obtenidos por Luigi en su trabajo se detallan en las Figuras II.4 y II.5 en donde las curvas experimentales y teóricas se resaltan en cada una de las Figuras.

Para la Figura II.4, la deconvolución de la señal experimental, resaltada con puntos rojos, a diferentes tasas de calentamiento usando la función simétrica de Gauss (II.2) fueron necesarias tres reacciones para representar la señal experimental, a diferencia de la deconvolución usando la función asimétrica de Weibull (II.3), mostrada en la Figura II.5, donde sólo fueron necesarias dos.

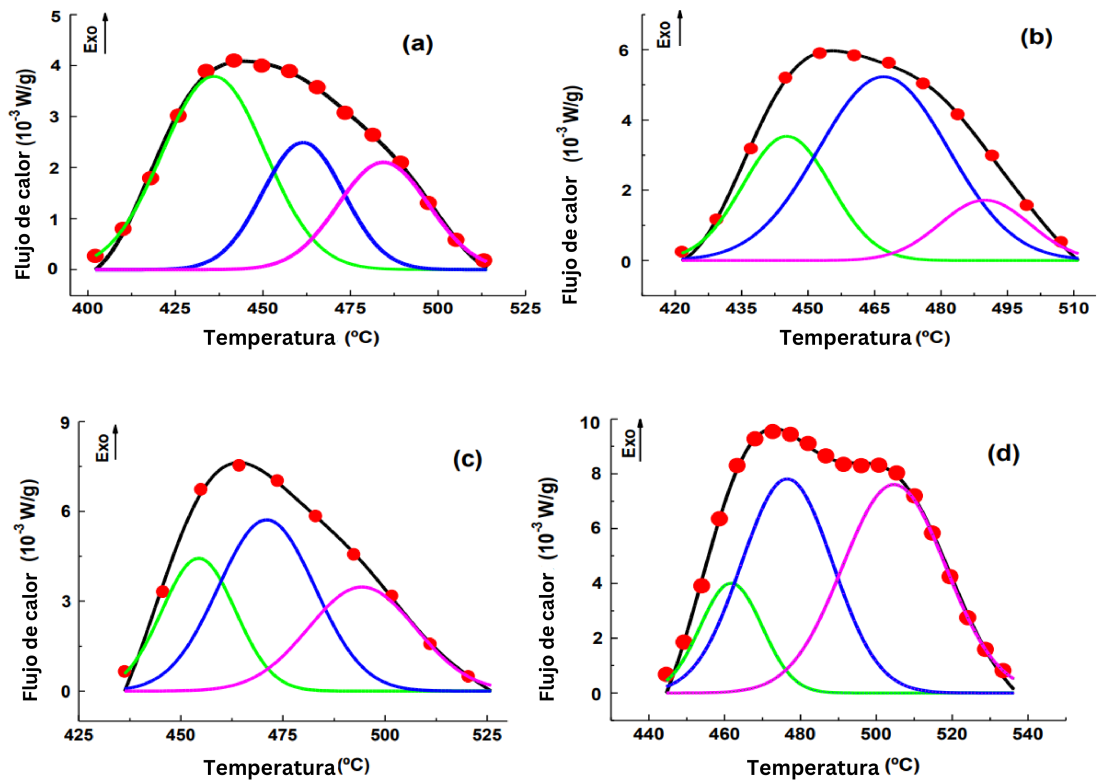


Figura II.4: Gráficas de deconvolución obtenidas por Luiggi usando la función simétrica de Gauss (II.2) que muestran el flujo de calor frente a la temperatura para muestras homogenizadas en diferentes velocidades de calentamiento β . (a). $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (b). $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (c). $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (d). $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

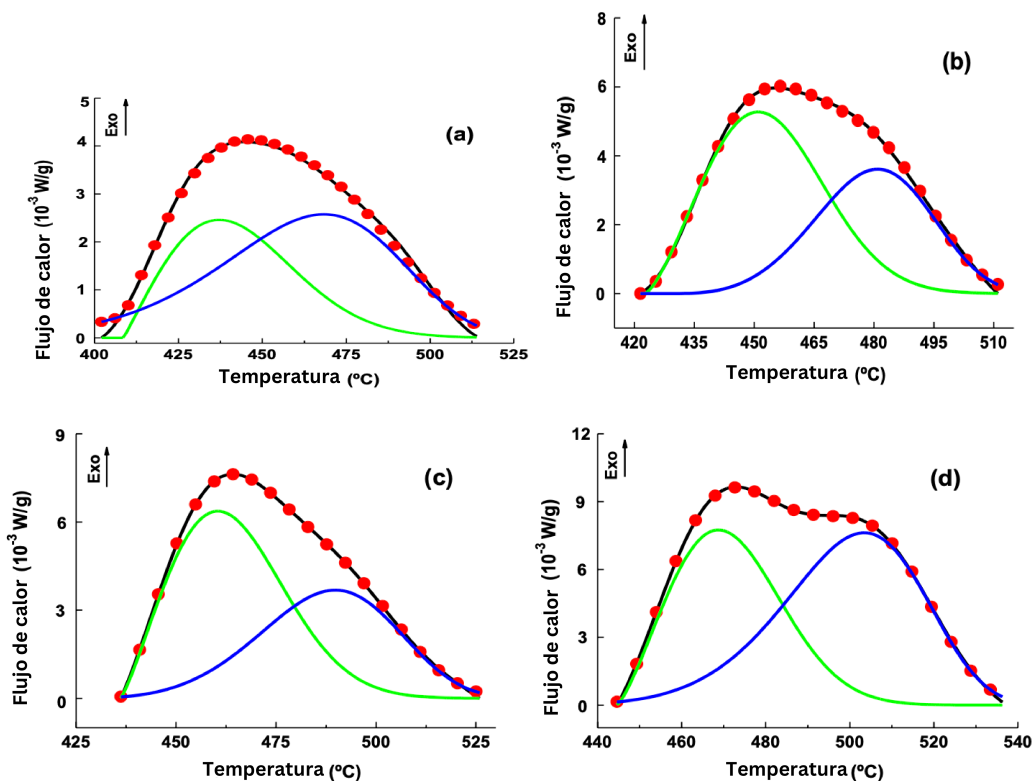


Figura II.5: Gráficas de deconvolución obtenidas por Luigi usando la función de asimétrica de Weibull que muestran el flujo de calor frente a la temperatura para muestras homogenizadas en diferentes velocidades de calentamiento β . (a). $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (b). $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (c). $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (d). $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

La forma más precisa de describir una reacción química es mediante una simulación de dinámica molecular en donde se registran las posiciones, velocidades, energías y colisiones de todas las especies químicas reaccionantes en el tiempo [29]. Sin embargo este tipo de simulaciones son poco convenientes al necesitar un poder computacional considerable. La cinética química estocástica busca describir estos comportamientos, que son muy difíciles de explicar usando un enfoque determinista, considerando la discreción y la estocasticidad.

Tomando esto en cuenta podemos construir un algoritmo capaz de simular estocásticamente reacciones químicas acopladas que puedan reproducir de manera aproximada las reacciones mostradas en la Figura II.5 y que tome en cuenta la heterogeneidad de las aleaciones metálicas. Luego de esto podemos calcular la energía de activación E_a del sistema con la data arrojada por el algoritmo usando el método de Kissinger.

III.1. El algoritmo de Gillespie no isotérmico

Una de las reglas fundamentales del algoritmo de Gillespie es que, idealmente, sólo es aplicable para sistemas isotérmicos, por lo que, antes de hacer cualquier prueba, se le hicieron ajustes al algoritmo para que aceptara los cambios de temperatura lineal β .

En líneas generales el bucle del algoritmo descrito por Gillespie [35] es el siguiente:

1. Se definen las condiciones iniciales del sistema: energía, temperatura, poblaciones moleculares y constante k de cada reacción.
2. Se calculan las propensidades de las reacciones involucradas en el sistema.

3. Se generan dos números aleatorios r_1 y r_2 .
4. Se calcula τ usando la ecuación (I.33).
5. Se elige la reacción más probable según el valor de r_2 .
6. Se actualizan las poblaciones moleculares de cada especie involucrada en la reacción y el tiempo $t = t_i + \tau$.
7. Se repiten los pasos del 2 al 6 hasta que todas las partículas hayan reaccionado o en nuestro caso, que la reacción sea tan lenta que su avance requiera de una temperatura tan elevada que sobrepase el rango de estudio.

Para incluir el cambio lineal de temperatura modificamos los pasos 2 y 6 del algoritmo, para esto incluimos la ecuación de Arrhenius (I.8) en el cálculo de las propensidades y actualizamos la temperatura en el paso 6 tal que $T = T_0 + \beta t_i$, donde β es la velocidad de calentamiento. Este pequeño pero potente cambio nos habilitó para simular el comportamiento lineal de cualquier sistema de reacciones acopladas de forma no isotérmica si conocemos sus métodos de reacción.

III.2. algoritmo qSSA

Para simular sistemas con cierto nivel de heterogeneidad se debe modificar la forma en la que el algoritmo se comporta y calcular un nuevo tiempo τ , r y nuevas propensidades que podemos obtener gracias al q-análisis desarrollado por C. Tsallis en 1988 [5] al introducir la funcional de entropía generalizada como

$$S_q(p) = \frac{\sum_i p_i^q - 1}{1 - q}. \quad (\text{III.1})$$

El parámetro q en el q-análisis es una medida de la no extensividad de la entropía y controla la sensibilidad de la entropía a las fluctuaciones en el sistema. Se puede observar en (III.1) que cuando $q \rightarrow 1$, la entropía no extensiva se reduce a la entropía

de Boltzmann-Gibbs.

Mediante la notación propuesta por Tsallis también es posible definir la exponencial basada en la q -álgebra, llamada q -exponencial, que se denota por $\exp_q(x)$

$$\exp_q(x) = (1 + (1 - q)x)_+^{\frac{1}{1-q}}, \quad (\text{III.2})$$

donde $\{a\}_+$ significa el $\max\{0, a\}$ y el parámetro q es un número en el rango $0 < q \leq 2$.

Mendes y colaboradores [47] introdujeron la ecuación cinética de orden n y plantearon la ecuación (III.3) para uno de los reactivos.

$$-\frac{dc_n(t)}{dt} = k_n c_n^n(t), \quad (\text{III.3})$$

donde n representa a q .

La ecuación planteada por Gillespie (I.33) para encontrar el tiempo que tarda la próxima reacción en ocurrir solo es aplicable a sistemas homogéneos, sin embargo creemos que es posible, mediante el formalismo introducido por Tsallis en la q -álgebra, encontrar un nuevo τ que nos permita simular sistemas heterogéneos.

Si partimos del hecho de que la probabilidad de que la siguiente reacción puede ocurrir está dada por la ecuación (I.31) podemos calcular la siguiente integral cumulativa

$$r_1 = \int_0^\tau P(\tau, \mu) dt = \int_0^\tau a_\mu \exp_q(-a_0 t) dt, \quad (\text{III.4})$$

y usando la ecuación (III.2), con $\lambda = -a_0$, podemos encontrar el nuevo tiempo τ para una reacción heterogénea como:

$$\tau = \frac{1 - r_2^{\frac{1-q}{2-q}}}{(1-q)a_0}, \quad (\text{III.5})$$

donde $r_2 = 1 - (2 - q)r_1$, tal que solo admite $q > 1$ y r_1 es un número aleatorio entre 0 y 1 tal que $0 < r_1 < 1$.

También es necesario definir las propensidades de las especies para el caso heterogéneo, donde para una reacción del tipo $S \xrightarrow{k_1} Z$, la propensidad cambia a $a_{1q} = k_1 S_0^{(1-q)} X_s^q$ y al igual que en la ecuación (III.1), si hacemos $q \rightarrow 1$ se recuperan las propensidades clásicas de Gillespie, el resto de los pasos del algoritmo descritos en la sección III.1 se mantienen iguales.

III.3. Datos estudiados

Para este estudio se simularon los resultados obtenidos por Luiggi [6] de una muestra de aluminio AA8011 homogeneizada durante 4 horas a 600 °C y luego templada en agua a 2 °C. La composición del metal AA8011 se especifica en la Tabla II.2.

Se tomó la data obtenida a partir de la deconvolución por medio de la función asimétrica de Weibull (II.3) en donde existen 2 reacciones acopladas y cada una de estas con una energía de activación diferente, esta función de transferencia arrojó los parámetros cinéticos para cada tasa de calentamiento $\beta = [5, 10, 20, 40]$ que se muestran en la Tabla III.1 para una muestra homogeneizada.

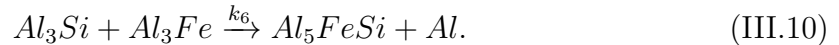
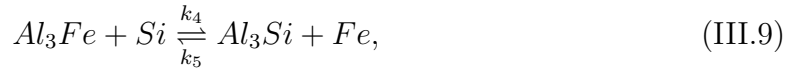
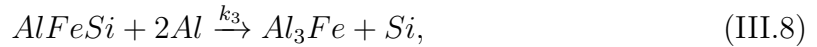
Los valores de la energía de activación, poblaciones moleculares y temperatura inicial fueron introducidos en el algoritmo a partir de las Tablas III.1, de manera que encontrar los picos dados por las gráficas de deconvolución (Figura II.5) solo dependía de hallar un valor de la propensidad tal que ambas, experimental y teóricas, coincidieran.

Tabla III.1: Parámetros cinéticos obtenidos por Luiggi [6] para una muestra homogeneizada de Aluminio AA8011 mediante la deconvolución usando la función Asimétrica de Weibull.

T(°C)	β (°C m ⁻¹)	TF	React	n	m	Q (kJmol ⁻¹)	A	R ² (L)
437.141	5	W	1	0.920	0.465	35.3244	4.26894E0	0.9998
451.022	10	W	1	0.920	0.510	61.3737	1.9220E+2	0.9998
460.422	20	W	1	0.940	0.480	63.3537	1.1773E+2	0.9997
468.758	40	W	1	0.935	0.495	74.6479	3.5959E+2	0.9998
468.323	5	W	2	0.845	0.275	109.180	3.6507E+5	0.9998
480.933	10	W	2	0.740	0.700	36.2915	2.47504E0	0.9996
489.789	20	W	2	0.775	0.670	52.7781	1.3313E+1	0.9998
503.422	40	W	2	0.805	0.605	98.9312	7.4988E+3	0.9999

III.4. Simulación del Aluminio AA8011

El sistema de reacciones que se utilizó en el algoritmo de Gillespie no isotérmico para simular los resultados obtenidos por Luiggi en la Tabla II.5 es el siguiente:



Este sistema de reacciones se obtuvo tomando en cuenta que Luiggi, en su trabajo [6], identificó que las reacciones a 400 °C, por lo general, son difusivas y ocurren principalmente por difusión de Fe. Además de esto, de acuerdo con investigaciones

ampliamente aceptadas se conoce que las fases $AlFeSi$, Al_3Fe y Al_5FeSi se encuentran en equilibrio dentro de la estructura sólida del AA8011 [37].

III.5. Programación

La elección del entorno de desarrollo es crucial para el éxito de cualquier proyecto de software, especialmente cuando se trata de aplicaciones que implican cálculos intensivos como en este caso.

Python es un lenguaje de programación de alto nivel que permite escribir código de manera clara y concisa, facilitando el desarrollo y la depuración de programas acelerando así los tiempos de desarrollo. Además de esto, Python ha ganado una popularidad notable como uno de los lenguajes de programación más versátiles y ampliamente utilizados en la actualidad. Su sintaxis clara y legible, junto con una gran variedad de bibliotecas especializadas, lo hacen idóneo para una multitud de aplicaciones, incluso en las simulaciones estocásticas.

Las bibliotecas NumPy y Pandas de Python nos permiten llevar a cabo simulaciones de datos estocásticos de manera eficiente y precisa. NumPy ofrece una amplia gama de funciones y herramientas para manipular matrices y realizar operaciones numéricas, facilitando así la generación y manipulación de datos aleatorios. Por otro lado, Pandas proporciona estructuras de datos flexibles y potentes llamadas *DataFrames*, que permiten organizar y analizar datos de manera intuitiva y eficiente. Por estas razones se eligió Python por sobre otros lenguajes de programación.

Para correr la simulación se usó una computadora Mac con MacOS Sonoma 14.3.1 con un procesador M1 Pro. Estas computadoras basan su sistema operativo en Unix con lo que nos aseguramos que los cálculos que se ejecuten sean lo más eficientes y a un tiempo aceptable para realizar múltiples pruebas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Simulación del sistema de reacciones

En el presente trabajo se simulará la evolución del aluminio AA8011 mediante el algoritmo de Gillespie no isotérmico que funciona en medios heterogéneos. Para implementar el algoritmo usaremos diferentes parámetros para cada velocidad de calentamiento β . Estos parámetros son la temperatura inicial T_0 , energía de activación E , concentración de especies iniciales S y un conjunto factores de Arrhenius ($k_{01}, k_{02}, k_{03}, k_{04}, k_{05}, k_{06}$) para una temperatura T dada tal que las tasas de reacción se consiguen mediante la ecuación:

$$k_i = k_{0i} \exp(-E/T). \quad (\text{IV.1})$$

En la Figura IV.1 se muestran los resultados obtenidos por el algoritmo de simulación estocástica para las reacciones químicas acopladas III.6, III.7, III.8, III.9 y III.10 a diferentes tasas de calentamiento β .

Los resultados obtenidos en la Figura IV.1 muestran una resolución típica de los sistemas simulados estocásticamente y a su vez guardan una similitud apreciable con los resultados reportados en la literatura (Figura II.5).

La similitud de ambas Figuras valida que el algoritmo es capaz de simular reacciones en medios heterogéneos y se espera que no solo en el AA8011 sino también de forma general para otras reacciones en diferentes aleaciones. También podemos confirmar lo dicho por Luigi [6] que la precipitación de fases en las aleaciones comerciales no ocurren mediante una única reacción, sino que estas son el resultado de reacciones más sencillas que se solapan en un solo pico mostrado por los instrumentos de DSC.

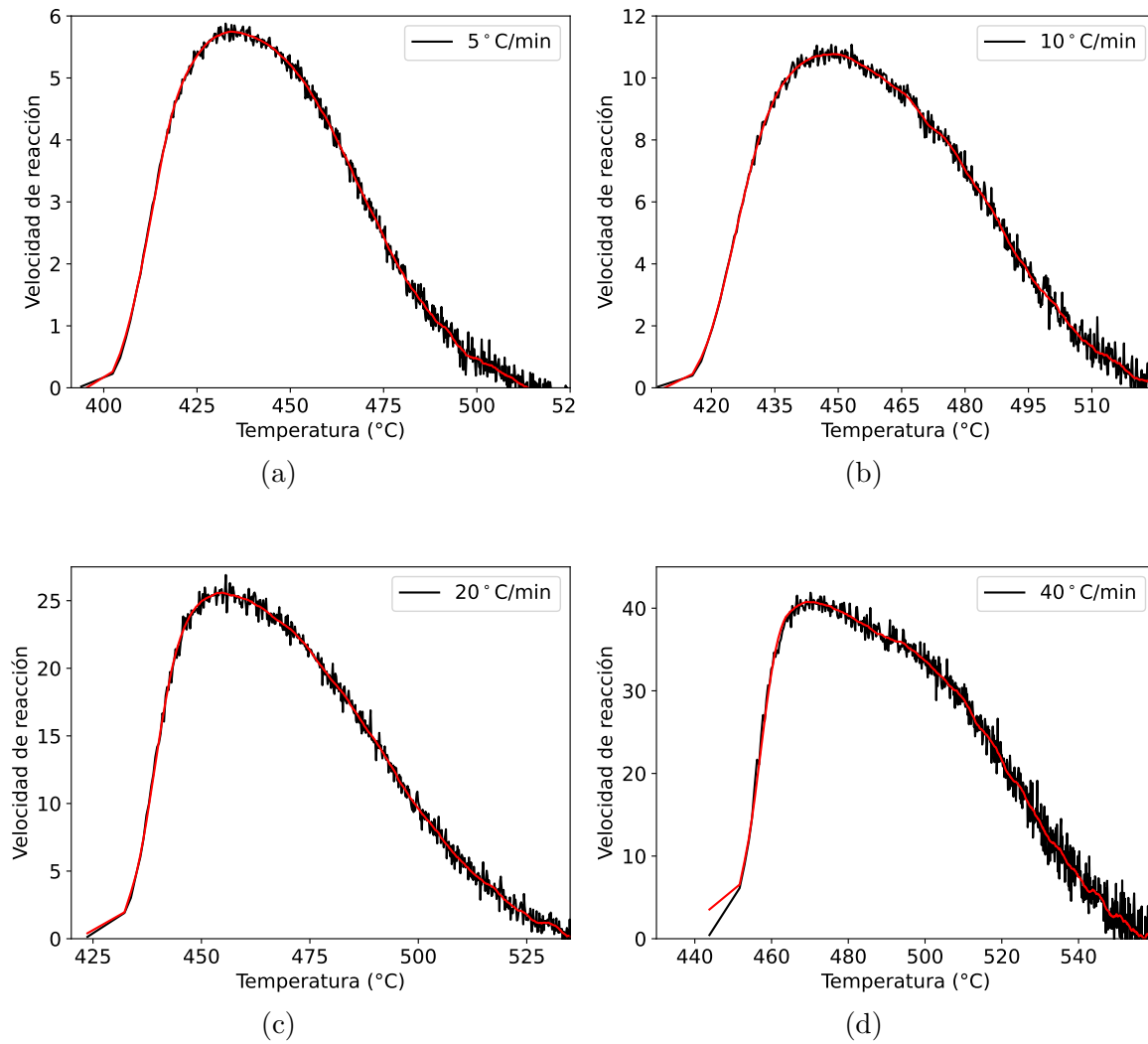


Figura IV.1: En negro: Simulación del sistema de reacciones AA8011 con $q=1.5$. En rojo: Suavizado Savitzky–Golay. (a). $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (b). $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (c). $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (d). $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Para suavizar la señal arrojada por el algoritmo se usó el filtro de Savitzky-Golay [48], abreviado como “*Savgol*”, es uno de los filtros más usados en el procesamiento de señales y basa su efectividad en el cálculo de una regresión polinomial local, con al menos $k + 1$ puntos equiespaciados, para determinar el nuevo valor de cada punto. Esto da como resultado una función similar a los de la señal de entrada pero suavizada. Las variables usadas para obtener las gráficas de la Figura IV.1 se muestran en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1: Variables usadas por el algoritmo de Gillespie no isotérmico para simular el sistemas de reacciones del AA8011.

β ($^{\circ}\text{C m}^{-1}$)	$T_0(^{\circ}\text{C})$	$E(\text{kJ})$	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
5	50	363.63	5.3E-5	5E-6	1E-12	2E-5	6E-5	3E-4
10	50	363.63	1.01E-4	8E-6	1E-11	6E-5	3E-4	4E-4
20	50	363.63	1.95E-4	3E-5	2E-10	8E-5	4E-4	7E-4
40	50	363.63	3.699E-4	9E-5	1E-10	4E-4	2E-3	7E-4

Una de las particularidades que presenta este sistema es la aparición de un segundo pico cuando $\beta = 40$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para lograr este segundo pico fue necesario la incorporación al sistema de las reacciones (III.9) y (III.10). En nuestro caso este segundo pico viene dado por el comportamiento de la especie Al_3Fe cuando la reacción reversible (III.9) empieza a ganar más relevancia dentro del sistema, esto se puede observar en el cuarto gráfico de la Figura (IV.2).

Los resultados de la Figura IV.3 muestran la fracción transformada de la suma de las fases Al_3Fe y el $AlFeSi$ acopladas para cada β .

Si hacemos que $q \rightarrow 1$ obtenemos los resultados de la Figura IV.4 en donde podemos ver un claro contraste con los resultados presentados en IV.1. Cuando $q \rightarrow 1$, curva negra en IV.4, se recuperan las propensidades clásicas con lo que el sistema se encuentra totalmente homogéneo y las partículas se pueden mover con un mayor grado de libertad. La inclusión de la q-álgebra en el algoritmo nos permite restarle movilidad a las partículas y con esto obtener una mejor aproximación del rango de temperatura al que ocurre el precipitado en medios heterogéneos como el de un metal.

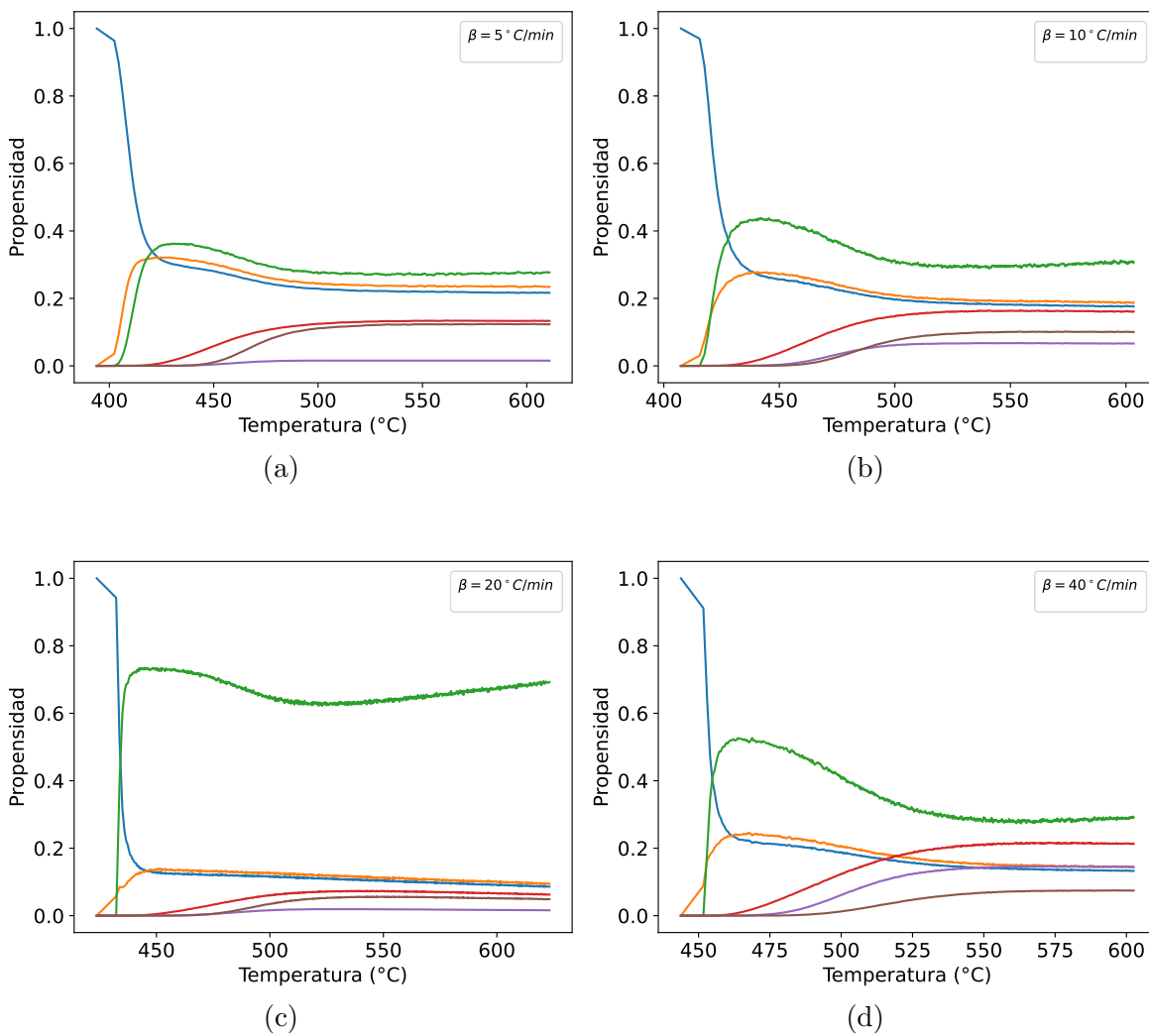


Figura IV.2: Propensidades del sistema de reacciones AA8011. (a). $5^\circ\text{C}\ \text{min}^{-1}$ (b). $10^\circ\text{C}\ \text{min}^{-1}$ (c). $20^\circ\text{C}\ \text{min}^{-1}$ (d). $40^\circ\text{C}\ \text{min}^{-1}$. Azul: reacción III.6. Amarillo: reacción III.7. Verde: reacción III.8. Rojo: reacción III.9. Morado: reacción en reversa III.9. Marrón: reacción III.10.

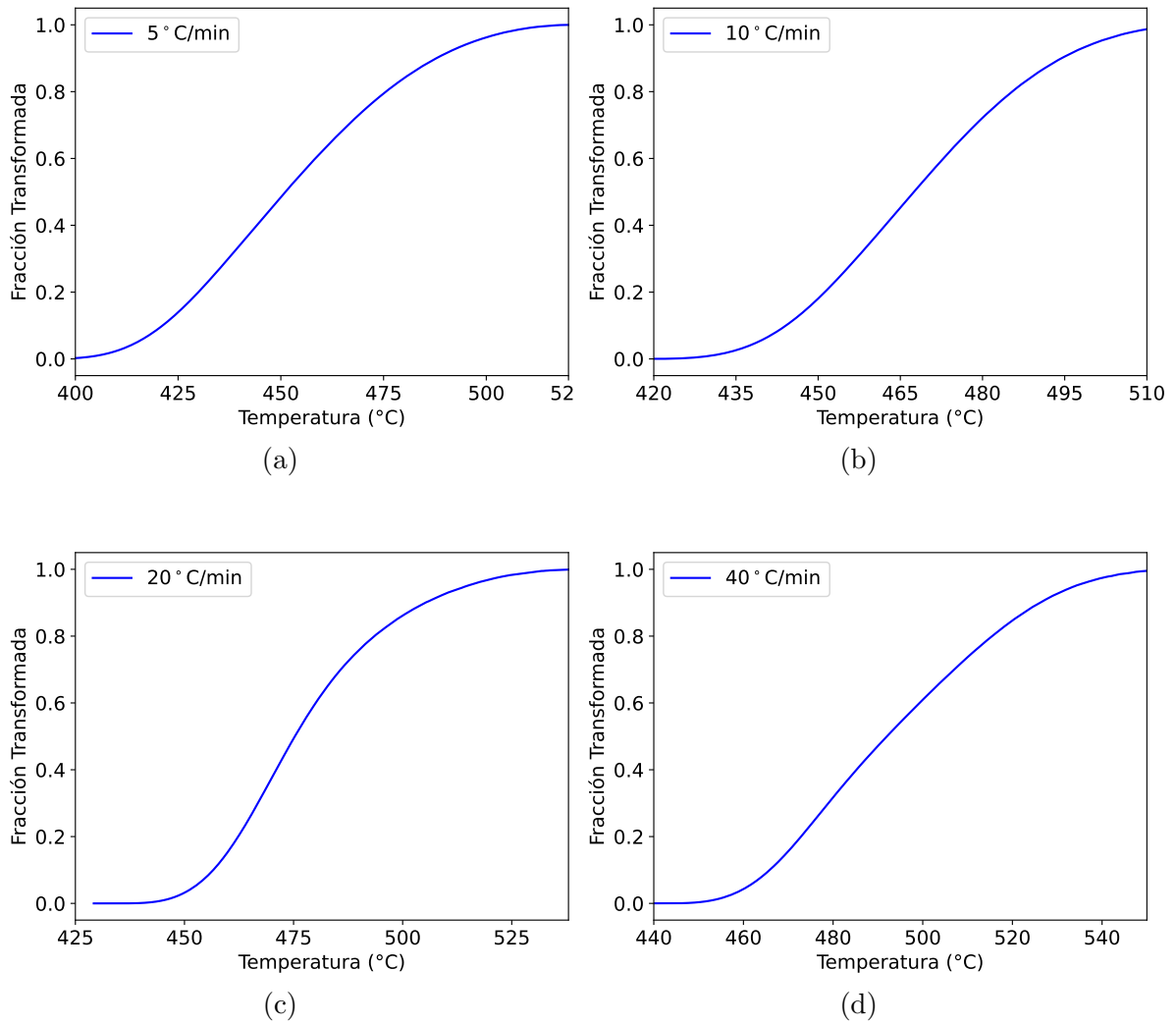


Figura IV.3: Fracción Transformada del sistema de reacciones AA8011. (a). $5\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$ (b). $10\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$ (c). $20\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$ (d). $40\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$.

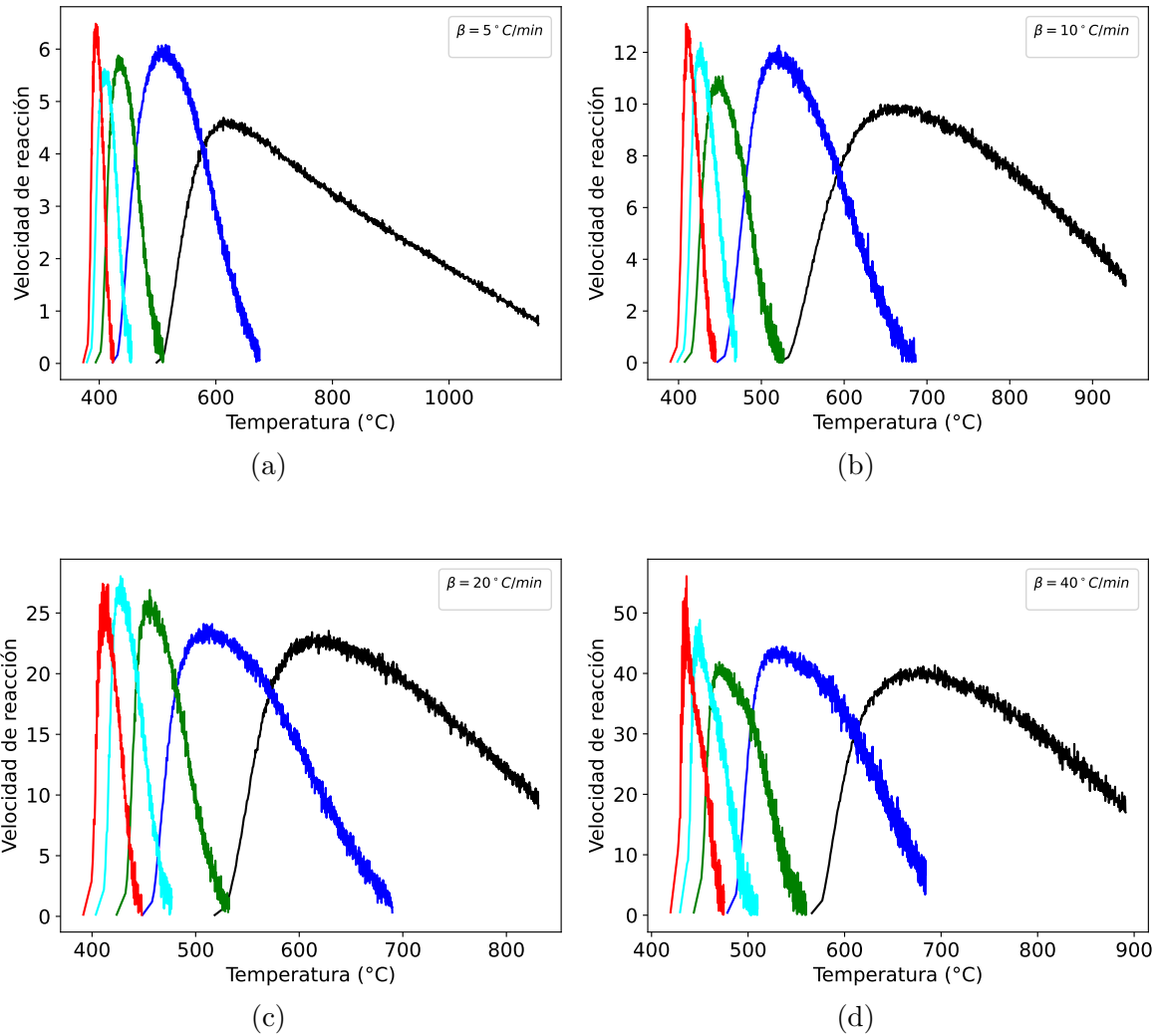


Figura IV.4: Simulación del sistema de reacciones de la aleación de aluminio AA8011 a diferentes tasas de calentamiento β y diferentes q . Negro: $q \rightarrow 1$. Azul: $q \rightarrow 1,2$. Verde: $q \rightarrow 1,5$. Cyan: $q \rightarrow 1,7$. Rojo: $q \rightarrow 1,9$. (a). $5^\circ \text{C min}^{-1}$ (b). $10^\circ \text{C min}^{-1}$ (c). $20^\circ \text{C min}^{-1}$ (d). $40^\circ \text{C min}^{-1}$.

IV.2. Determinación de la energía de activación

Para determinar la energía de activación, se analizaron los diversos picos de temperatura correspondientes a diferentes valores de β en las gráficas presentadas en las Figuras IV.1. Utilizando estos datos, se generó un gráfico de $\ln(\beta/T^2)$ vs $1/T$. Siguiendo el enfoque propuesto por Kissinger [1], se determinó la pendiente m de la línea resultante y se utilizó la ecuación (I.12) para calcular la energía de activación E_a .

La linealidad observada en las mediciones experimentales sugiere que el algoritmo es capaz de simular con precisión sistemas de reacciones de este tipo. La Figura IV.5 exhibe un comportamiento similar al rango de estudio presentado por Luiggi, con un valor de energía de activación de $255.194 \text{ kJ mol}^{-1}$. En la leyenda ubicada en la esquina superior derecha de la Figura IV.5 se especifican los valores de la pendiente m , el punto de corte b y la desviación estándar σ .

Para poder determinar una energía de activación de un sistema, que esté acorde con los datos reportados en la literatura, se requiere una captura de manera precisa y realista de la dinámica del sistema que se está modelando. La gráfica de la Figura IV.5 representa, además del resultado mostrado, de que el algoritmo garantiza la precisión, eficiencia, interpretación física y fiabilidad de los resultados que se pueden obtener con este.

Los resultados obtenidos con nuestro algoritmo de simulación estocástica concuerdan con los valores de energía de activación informados en estudios sobre la isoconversión de reacciones difusivas de aluminio, que oscilan entre 139 y 489 kJ mol^{-1} . Asimismo, se encuentran en línea con las energías de activación de los principales elementos presentes en la aleación AA8011, que son 136 kJ mol^{-1} para el Si en Al y 232 kJ mol^{-1} para el Fe en Al.

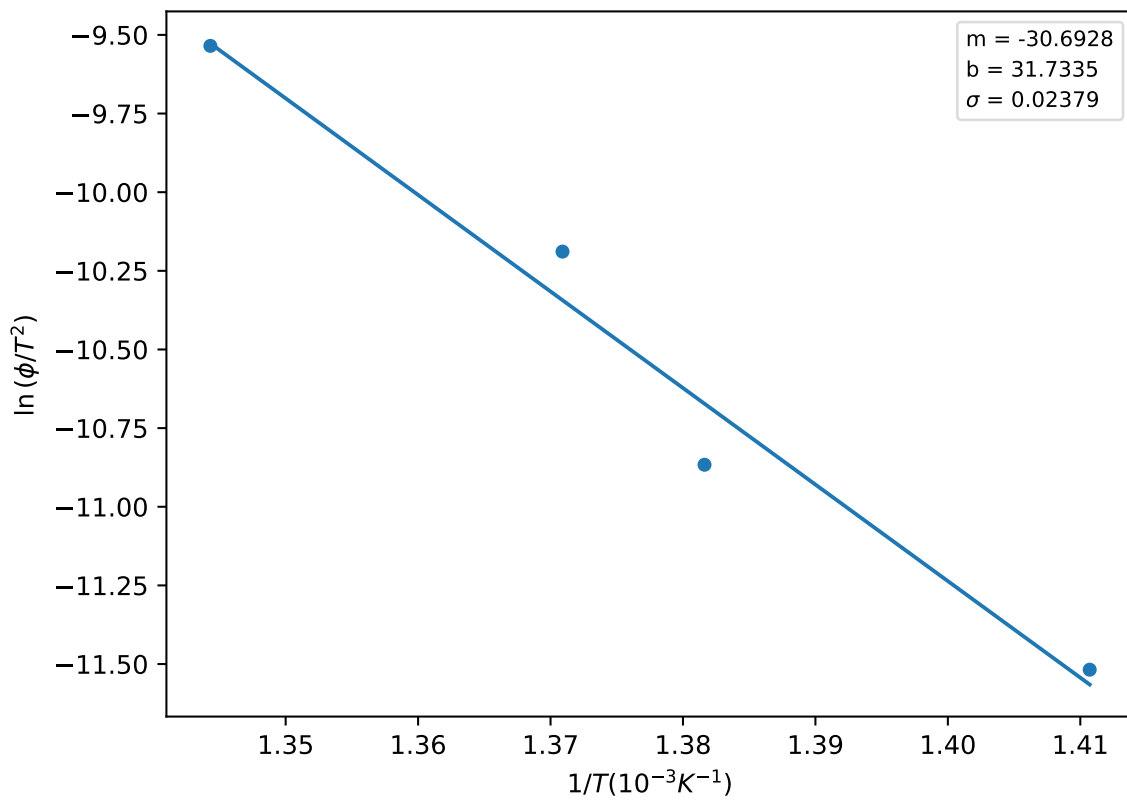


Figura IV.5: Gráfica de Kissinger para el AA8011.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió la posibilidad de desarrollar un algoritmo de simulación estocástica que simulara reacciones químicas en medios heterogéneos y a temperatura variable, siendo los resultados obtenidos más importantes los siguientes:

- Se logró realizar un algoritmo funcional y con bajo coste computacional y tiempo de ejecución que puede simular reacciones químicas acopladas en medios heterogéneos y de forma no isotérmica.
- Para simular correctamente el comportamiento temporal de la reacción publicada por Luiggi y deconvolucionada usando la función asimétrica de Weibull fueron necesarias seis reacciones. Este resultado hace contraste con la bibliografía consultada en donde sólo fueron necesarias dos reacciones para simular el comportamiento temporal de la aleación.
- El desfase observado al variar q en el algoritmo se debe a que las partículas al tener mayor grado de libertad reaccionan unas con otras sin control alguno, provocando que las propensidades no decaigan tan rápido como lo harían en un sistema rígido.
- El segundo pico de la muestra calentada a 40 °Cmin^{-1} en la Figura (d) en II.5 y que se logró simular en el algoritmo está dado por el comportamiento de la especie Al_3Fe en las últimas dos reacciones III.9 y III.10.
- La heterogeneidad de los materiales es un fenómeno físico que puede de ser simulado por el algoritmo de Gillespie no isotérmico gracias a la incorporación de la q -álgebra al variar el parámetro q .
- La energía de activación determinada por el algoritmo es congruente con valores reportados en investigaciones posteriores, validando así que el algoritmo arroja resultados acordes a la literatura.

Como continuación a este trabajo se propone continuar caracterizando el resto de los resultados publicados por Luigi y que por limitaciones de tiempo de ejecución no fue posible.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kissinger, H. E., 1956. Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **57** (4): 217–221.
- [2] Gillespie, D. T., 1992. *Markov Processes: An Introduction for Physical Scientist*. First edition. United Kingdom: Academic Press Limited.
- [3] Binder, K. & Heermann, D. W., 2010. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Graduate Texts in Physics.
- [4] Gillespie, D. T., 1992. A rigorous derivation of the chemical master equation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **188** (1): 404–425.
- [5] Tsallis, C., 1988. Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics. *Journal of Statistical Physics*, **52**: 479–487.
- [6] Luiggi, N., 2019. Kinetic Characterization of an AA8011 alloy non-isothermally annealed above 400 C. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **39** (1): 16–40.
- [7] Gillespie, D. T., 2007. Stochastic Simulation of Chemical Kinetics. *Annual Review of Physical Chemistry*, **58**: 35–55.
- [8] Gillespie, D. T., 1976. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. *Journal of Computational Physics*, **22** (4): 403–434.
- [9] Erban, R., Chapman, J. & Maini, P., 2007. A practical guide to stochastic simulations of reaction-diffusion processes.

- [10] Rana, R., Purohit, R., Soni, V. & Das, S., 2015. Characterization of Mechanical Properties and Microstructure of Aluminium Alloy-SiC Composites. *Materials Today: Proceedings*, **2** (4): 1149–1156.
- [11] B., B., Karthikeyan, L., Karthik, K. & Keerthi, C., 2018. ENHANCEMENT OF MECHANICAL PROPERTIES ON ALUMINUM ALLOYS – A REVIEW. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engeneering*.
- [12] Cui, X., Wu, Y., Zhang, G., Liu, Y. & Liu, X., 2017. Study on the improvement of electrical conductivity and mechanical properties of low alloying electrical aluminum alloys. *Composites Part B: Engineering*, **110**: 381–387.
- [13] Luiggi, N., 1998. Characterization by thermoelectric power of a commercial aluminum-iron-silicon alloy (8011) during isothermal precipitation. *Metallurgical and materials transactions A*, **29** (11): 2669–2677.
- [14] Luiggi, N., 2010. A preliminary study of the phase transformations in rolled Al-Fe-Si alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **41** (13): 3271–3275.
- [15] Luiggi, N., 2015. Kinetic analysis of recovery, recrystallization, and phase precipitation in an Al-Fe-Si alloy using JMAEK and Sesták–Berggren Models. *Metallurgical and materials transactions A*, **46** (3): 1376–1399.
- [16] Luiggi, N., 2016. Aquilanti–Mundim deformed Arrhenius model in solid-state reactions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **126** (3): 1175–1184.
- [17] Sbirrazzuoli, N., Vincent, L., Mija, A. & Guigo, N., 2009. Integral, differential and advanced isoconversional methods Complex mechanisms and isothermal predicted conversion–time curves. *Elsevier*, **96** (2): 219–226.
- [18] El-Saden, M., 1970. Non-isothermal measurements in semiconductors. *International Journal of Mechanical Sciences*, **12** (6): 553–559.

- [19] Hu, M., Xie, J., Li, W. & Lu, K., 2019. Study on non-isothermal hot-embossing of polymer micro-prism array with efficiency and accuracy. *Journal of Materials Processing Technology*, **266**: 675–686.
- [20] Viazovkin, S. & Wight, C. A., 1998. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. *International Review In Physical Chemistry*, **17** (3): 407–433.
- [21] Lázaro, M.-J., Moliner, R. & Suelves, I., 1998. Non-isothermal versus isothermal technique to evaluate kinetic parameters of coal pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **47** (2): 111–125.
- [22] Starink, M., 2003. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica acta*, **404**: 163–176.
- [23] Wellen, R. M. & Canedo, E. L., 2014. On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. *Polymer Testing*, **40**: 33–38.
- [24] Van Kampen, N. G., 1992. *Stochastic processes in physics and chemistry*. North-Holland.
- [25] McQuarrie, D. A., 1967. Stochastic Approach to Chemical Kinetics. *Journal of Applied Probability*, **4** (3): 413–478.
- [26] E, W., Liu, D. & Vanden-Eijnden, E., 2007. Nested stochastic simulation algorithms for chemical kinetic systems with multiple time scales. *Journal of Computational Physics*, **221** (1): 158–180.
- [27] Jöberg, P. S., 2005. Numerical solution of the Fokker-Planck approximation of the Chemical Master Equation. Master’s thesis, Uppsala University.

- [28] Lecca, P., 2013. Stochastic chemical kinetics: A review of the modelling and simulation approaches. *Biophysical reviews*, **5** (4): 323–345.
- [29] Cao, Y. & Samuels, D. C., 2009. Discrete stochastic simulation methods for chemically reacting systems. *Methods in enzymology*, **454**: 115–140.
- [30] Voter, A. F., 2007. INTRODUCTION TO THE KINETIC MONTE CARLO METHOD. Sickafus, K. E., Kotomin, E. A. & Uberuaga, B. P., editors, *Radiation Effects in Solids*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1–23.
- [31] Johansen, A., 2010. Monte Carlo Methods. Peterson, P., Baker, E. & McGaw, B., editors, *International Encyclopedia of Education (Third Edition)*, third edition edition. Oxford: Elsevier, 296–303.
- [32] Gentle, J., 2010. Computational Statistics. Peterson, P., Baker, E. & McGaw, B., editors, *International Encyclopedia of Education (Third Edition)*, third edition edition. Oxford: Elsevier, 93–97.
- [33] Moore, J. W. & Pearson, R. G., 1961. *Kinetics and Mechanism*. Second edition. New York: John Wiley & Sons, inc.
- [34] Danaila, I., Joly, P., Kaber, S. M. & Postel, M., editors, 2007. *Nonlinear Differential Equations: Application to Chemical Kinetics*. New York, NY: Springer New York.
- [35] Gillespie, D. T., 1977. Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions. *The Journal of Physical Chemistry*, **81** (25): 2340–2361.
- [36] Javier, A., Ríó, P. D., Lazlo, A. & Vandor, M., 2018. Estudio sobre la factibilidad técnica para la obtención de foil de aluminio sin la aplicación de recocidos intermedios. <http://hdl.handle.net/10872/18574>.
- [37] Totten, G. E. & MacKenzie, D. S., 2003. *Handbook of Aluminum Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes*. First edition. CRC Press.

- [38] Wang, J., 2018. *Physical Metallurgy of Aluminum Alloys*, volume 2A. ASM International.
- [39] Lentz, M., Laptyeva, G. & Engler, O., 2016. Characterization of second-phase particles in two aluminium foil alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **660**: 276–288.
- [40] Aghaie-Khafir, M. & Mahmudi, R., 2005. The effect of preheating on the formability of an Al-Fe-Si alloy sheet. *Journal of Materials Processing Technology*, **169**: 38–43.
- [41] Shoji, R. & Fujikura, C., 1990. Precipitation of Fe and Si in Cold Rolled Al-Fe-Si Sheet during Annealing. *Effect of Iron and Silicon in Aluminium and its Alloys*, volume 44 of *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications Ltd, 163–180.
- [42] Roy, R. K., Kar, S. & Das, S., 2009. Evolution of microstructure and mechanical properties during annealing of cold-rolled AA8011 alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **468** (1): 122–129.
- [43] Cordovilla, C. G. & Louis, E., 1986. A differential scanning calorimetry study of recrystallization and its interaction with precipitation in Al-Fe-Si commercial alloys (AA1145 and AA8011). *Journal of Materials Science*, **21** (3): 971–979.
- [44] Mendel, J. M., 1990. *Maximum-Likelihood Deconvolution*. Signal Processing and Digital Filtering, First edition. Springer New York. Softcover ISBN: 978-1-4612-7985-3.
- [45] Guo, H., 2011. A Simple Algorithm for Fitting a Gaussian Function. *IEEE Signal Processing Magazine*, **28**: 134–137.
- [46] Abernethy, R., 1999. *The New Weibull Handbook*. Third edition. Gulf Pub. Co.
- [47] Brouers, F. & Sotolongo-Costa, O., 2006. Generalized fractal kinetics in complex

systems (application to biophysics and biotechnology). *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **368** (1): 165–175.

- [48] Savitzky, A. & Golay, M. J. E., 1964. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, **36** (8): 1627–1639.

APÉNDICE A

Programa de Gillespie no isotérmico

```
1 import numpy as np
2 import pandas as pd
3 from math import log, pow, exp
4 import random
5
6
7 class SSA():
8
9     def __init__(self, k1, k2, k3, k4, k5, k6,
10 A0, B0, C0, Cj0, P0, T0, E1, E2, E3, E4, beta, q, Nc):
11         '''
12         k1 = reaction velocity constant
13         k2 = reaction velocity constant
14         k3 = reaction velocity constant
15         A0 = initial particles of A
16         B0 = initial particles of B
17         C0 = initial particles of C
18         P0 = initial particles of P
19         T0 = initial temperature
20         E = Energy
21         Nc = number of run
22         q = heterogeneity
23         '''
```

```
24
25     #Definning initial variables
26     self.A0 = A0
27     self.B0 = B0
28     self.C0 = C0
29     self.Cj0 = Cj0
30     self.P0 = P0
31     self.T0 = T0
32     self.E1 = E1
33     self.E2 = E2
34     self.E3 = E3
35     self.E4 = E4
36     self.initial_time = 0
37     self.A = np.empty(0)
38     self.Aj = np.empty(0)
39     self.B = np.empty(0)
40     self.Bj = np.empty(0)
41     self.C = np.empty(0)
42     self.Cj = np.empty(0)
43     self.D = np.empty(0)
44     self.P = np.empty(0)
45     self.T = np.empty(0)
46     self.time = np.empty(0)
47     self.sum_propen = np.empty(0)
48     self.propen_1 = np.empty(0)
49     self.propen_2 = np.empty(0)
50     self.propen_3 = np.empty(0)
51     self.propen_4 = np.empty(0)
```

```

52     self.propen_5 = np.empty(0)
53     self.propen_6 = np.empty(0)
54     self.k1 = k1
55     self.k2 = k2
56     self.k3 = k3
57     self.k4 = k4
58     self.k5 = k5
59     self.k6 = k6
60     self.dif = np.empty(0)
61     self.Nc = Nc
62     self.beta = beta
63     self.shape = 1000
64     self.q = q
65     #self.max_time = max_time
66
67
68     def SSA(self):
69         for i in range(self.shape):
70             self.step(self.beta, i)
71
72
73
74     def step(self, beta, i):
75
76         F = self.arrhenius(i)
77
78         r1 = np.random.random_sample()
79         r2 = np.random.random_sample()

```

```

80
81     propen, sum_propen = self.propensities_calculation(F, i)
82
83     self.chemical_operation(beta, r1, r2, propen, sum_propen, i)
84
85     def random_Generator(self):
86         r = np.random.random_sample()
87         while (r > 0.999):
88             r = np.random.random_sample()
89         return r
90
91     def arrhenius(self, i):
92         F = np.array([0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0])
93         F[0] = (self.k1) * exp(-(self.E1/(self.T[i])))
94         F[1] = (self.k2) * exp(-(self.E2/(self.T[i])))
95         F[2] = (self.k3) * exp(-(self.E3/(self.T[i])))
96         F[3] = (self.k4) * exp(-(self.E4/(self.T[i])))
97         F[4] = (self.k5) * exp(-(self.E4/(self.T[i])))
98         F[5] = (self.k6) * exp(-(self.E4/(self.T[i])))
99         return F
100
101     def propensities_calculation(self, F, a_pos):
102         #Calculate propensities and their sum.
103         propen = np.array([0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0])
104         propen[0] = F[0] * self.A[a_pos]**self.q * self.B[a_pos]**self.q *
105             self.A0**(1 - self.q)* self.B0**(1-self.q)
106         propen[1] = F[1] * self.Aj[a_pos]**self.q * self.C[a_pos]**self.q *
107             self.C0**(1-self.q)

```



```

108     propen[2] = F[2] * self.Bj[a_pos]**self.q * self.C[a_pos]**(2*self.q) *
109         self.C0**(1-self.q)
110     propen[3] = F[3] * self.P[a_pos]**self.q * self.B[a_pos]**self.q *
111         self.B0**(1-self.q)
112     propen[4] = F[4] * self.Cj[a_pos]**self.q * self.A[a_pos]**self.q *
113         self.A0**(1-self.q)
114     propen[5] = F[5] * self.P[a_pos]**self.q * self.Cj[a_pos]**self.q
115     sum_propen = np.sum(propen)
116     return propen, sum_propen
117
118     def chemical_operation(self, beta, r1, r2, propen, sum_propen,
119                           array_pos):
120         #selecting the reaction and calculating TAU
121         if sum_propen > 0:
122             r_new = (1 - (2 - self.q) * r1)**((1 - self.q) / (2 - self.q))
123             tau = (1 - r_new)/((1 - self.q) * sum_propen)
124             #tau=-np.log(r1)/sum_propen
125
126
127             if r2 < (propen[0]/sum_propen):
128                 self.A[array_pos + 1] = self.A[array_pos] - 1
129                 self.B[array_pos + 1] = self.B[array_pos] - 1
130                 self.Aj[array_pos + 1] = self.Aj[array_pos] + 1
131                 self.Bj[array_pos + 1] = self.Bj[array_pos]
132                 self.Cj[array_pos + 1] = self.Cj[array_pos]
133                 self.C[array_pos + 1] = self.C[array_pos]
134                 self.P[array_pos + 1] = self.P[array_pos]
135                 self.D[array_pos + 1] = self.D[array_pos]

```

```

136     self.time[array_pos + 1] = self.time[array_pos] + tau
137     self.T[array_pos + 1] = self.T0 + beta*self.time[array_pos + 1]
138     self.dif[array_pos + 1] = 1/tau
139     self.sum_propen[array_pos + 1] = sum_propen
140     self.propen_1[array_pos + 1] = propen[0]
141     self.propen_2[array_pos + 1] = propen[1]
142     self.propen_3[array_pos + 1] = propen[2]
143     self.propen_4[array_pos + 1] = propen[3]
144     self.propen_5[array_pos + 1] = propen[4]
145     self.propen_6[array_pos + 1] = propen[5]
146
147     elif (r2 >= (propen[0]/sum_propen)
148           and r2 < ((propen[0] + propen[1]) / sum_propen)):
149         self.A[array_pos + 1] = self.A[array_pos]
150         self.B[array_pos + 1] = self.B[array_pos]
151         self.Aj[array_pos + 1] = self.Aj[array_pos] - 1
152         self.Bj[array_pos + 1] = self.Bj[array_pos] + 1
153         self.Cj[array_pos + 1] = self.Cj[array_pos]
154         self.C[array_pos + 1] = self.C[array_pos] - 1
155         self.P[array_pos + 1] = self.P[array_pos]
156         self.D[array_pos + 1] = self.D[array_pos]
157         self.time[array_pos + 1] = self.time[array_pos] + tau
158         self.T[array_pos + 1] = self.T0 + beta*self.time[array_pos + 1]
159         self.dif[array_pos + 1] = 1/tau
160         self.sum_propen[array_pos + 1] = sum_propen
161         self.propen_1[array_pos + 1] = propen[0]
162         self.propen_2[array_pos + 1] = propen[1]
163         self.propen_3[array_pos + 1] = propen[2]

```

```

164         self.propen_4[array_pos + 1] = propen[3]
165         self.propen_5[array_pos + 1] = propen[4]
166         self.propen_6[array_pos + 1] = propen[5]
167
168     elif (r2 >= ((propen[0] + propen[1])/sum_propen)
169           and r2 < (propen[0] + propen[1]
170                    + propen[2])/sum_propen):
171         self.A[array_pos + 1] = self.A[array_pos]
172         self.B[array_pos + 1] = self.B[array_pos] + 1
173         self.Aj[array_pos + 1] = self.Aj[array_pos]
174         self.Bj[array_pos + 1] = self.Bj[array_pos] - 1
175         self.Cj[array_pos + 1] = self.Cj[array_pos]
176         self.C[array_pos + 1] = self.C[array_pos] - 2
177         self.P[array_pos + 1] = self.P[array_pos] + 1
178         self.D[array_pos + 1] = self.D[array_pos]
179         self.time[array_pos + 1] = self.time[array_pos - 1] + tau
180         self.T[array_pos + 1] = self.T0 + beta*self.time[array_pos + 1]
181         self.dif[array_pos + 1] = 1/tau
182         self.sum_propen[array_pos + 1] = sum_propen
183         self.propen_1[array_pos + 1] = propen[0]
184         self.propen_2[array_pos + 1] = propen[1]
185         self.propen_3[array_pos + 1] = propen[2]
186         self.propen_4[array_pos + 1] = propen[3]
187         self.propen_5[array_pos + 1] = propen[4]
188         self.propen_6[array_pos + 1] = propen[5]
189
190     elif (r2 >= ((propen[0] + propen[1]
191                 + propen[2])/sum_propen)

```

```

192         and r2 < (propen[0] + propen[1] + propen[2] + propen[3])/sum_propen):
193     self.A[array_pos + 1] = self.A[array_pos] + 1
194     self.B[array_pos + 1] = self.B[array_pos] - 1
195     self.Aj[array_pos + 1] = self.Aj[array_pos]
196     self.Bj[array_pos + 1] = self.Bj[array_pos]
197     self.Cj[array_pos + 1] = self.Cj[array_pos] + 1
198     self.C[array_pos + 1] = self.C[array_pos]
199     self.P[array_pos + 1] = self.P[array_pos] - 1
200     self.D[array_pos + 1] = self.D[array_pos]
201     self.time[array_pos + 1] = self.time[array_pos - 1] + tau
202     self.T[array_pos + 1] = self.T0 + beta*self.time[array_pos + 1]
203     self.dif[array_pos + 1] = 1/tau
204     self.sum_propen[array_pos + 1] = sum_propen
205     self.propen_1[array_pos + 1] = propen[0]
206     self.propen_2[array_pos + 1] = propen[1]
207     self.propen_3[array_pos + 1] = propen[2]
208     self.propen_4[array_pos + 1] = propen[3]
209     self.propen_5[array_pos + 1] = propen[4]
210     self.propen_6[array_pos + 1] = propen[5]
211
212     elif (r2 >= ((propen[0] + propen[1] +
213                 propen[2]+ propen[3])/sum_propen)
214           and r2 < (propen[0] + propen[1] + propen[2]
215                     + propen[3] + propen[4])/sum_propen):
216     self.A[array_pos + 1] = self.A[array_pos] - 1
217     self.B[array_pos + 1] = self.B[array_pos] + 1
218     self.Aj[array_pos + 1] = self.Aj[array_pos]
219     self.Bj[array_pos + 1] = self.Bj[array_pos]

```

```

220     self.Cj[array_pos + 1] = self.Cj[array_pos] - 1
221     self.C[array_pos + 1] = self.C[array_pos]
222     self.P[array_pos + 1] = self.P[array_pos] + 1
223     self.D[array_pos + 1] = self.D[array_pos]
224     self.time[array_pos + 1] = self.time[array_pos - 1] + tau
225     self.T[array_pos + 1] = self.T0 + beta*self.time[array_pos + 1]
226     self.dif[array_pos + 1] = 1/tau
227     self.sum_propen[array_pos + 1] = sum_propen
228     self.propen_1[array_pos + 1] = propen[0]
229     self.propen_2[array_pos + 1] = propen[1]
230     self.propen_3[array_pos + 1] = propen[2]
231     self.propen_4[array_pos + 1] = propen[3]
232     self.propen_5[array_pos + 1] = propen[4]
233     self.propen_6[array_pos + 1] = propen[5]
234
235     elif (r2 >= ((propen[0] + propen[1]
236                 + propen[2]+ propen[3]
237                 + propen[4])/sum_propen)
238           and r2 < (propen[0] + propen[1] + propen[2]
239                   + propen[3] + propen[4] + propen[5])/sum_propen):
240     self.A[array_pos + 1] = self.A[array_pos]
241     self.B[array_pos + 1] = self.B[array_pos]
242     self.Aj[array_pos + 1] = self.Aj[array_pos]
243     self.Bj[array_pos + 1] = self.Bj[array_pos]
244     self.Cj[array_pos + 1] = self.Cj[array_pos] - 1
245     self.C[array_pos + 1] = self.C[array_pos]
246     self.P[array_pos + 1] = self.P[array_pos] - 1
247     self.D[array_pos + 1] = self.D[array_pos] + 1

```

```

248         self.time[array_pos + 1] = self.time[array_pos - 1] + tau
249         self.T[array_pos + 1] = self.T0 + beta*self.time[array_pos + 1]
250         self.dif[array_pos + 1] = 1/tau
251         self.sum_propen[array_pos + 1] = sum_propen
252         self.propen_1[array_pos + 1] = propen[0]
253         self.propen_2[array_pos + 1] = propen[1]
254         self.propen_3[array_pos + 1] = propen[2]
255         self.propen_4[array_pos + 1] = propen[3]
256         self.propen_5[array_pos + 1] = propen[4]
257         self.propen_6[array_pos + 1] = propen[5]
258
259     else:
260         print("equilibrium")
261         pass
262
263     def reset_SSA(self):
264         self.A = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
265         self.A[0] = self.A0
266         self.Aj = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
267         self.Aj[0] = 0
268         self.B = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
269         self.B[0] = self.B0
270         self.Bj = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
271         self.Bj[0] = 0
272         self.C = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
273         self.C[0] = self.C0
274         self.Cj = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
275         self.Cj[0] = self.Cj0

```

```

276     self.P = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
277     self.P[0] = self.P0
278     self.D = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
279     self.D[0] = 0
280     self.time = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
281     self.time[0] = 0
282     self.T = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
283     self.T[0] = self.T0
284     self.dif = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
285     self.dif[0] = 0
286     self.sum_propen = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
287     self.propen_1 = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
288     self.propen_2 = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
289     self.propen_3 = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
290     self.propen_4 = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
291     self.propen_5 = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
292     self.propen_6 = np.empty(self.shape + 1, dtype=float)
293     # print("reset")
294
295
296     def organize(self):
297         row = []
298
299         for i in range(self.Nc):
300             self.reset_SSA()
301             self.SSA()
302             data = pd.DataFrame({'AParticles': [self.A],
303                                'BParticles': [self.B], 'CParticles': [self.C],

```

```
304     'PParticles': [self.P], 'AjParticles': [self.Aj],
305     'BjParticles': [self.Bj], 'CjParticles': [self.Cj] ,
306     'DParticles': [self.D], 'Dif': [self.dif],
307     'time': [self.time], 'Temperature': [self.T],
308     'sum_propen': [self.sum_propen], 'propen_1': [self.propen_1],
309     'propen_2': [self.propen_2,], 'propen_3': [self.propen_3],
310     'propen_4': [self.propen_4], 'propen_5': [self.propen_5],
311     'propen_6': [self.propen_6]})
312     row.append(data)
313     c_i = pd.concat(row, ignore_index=True)
314     return c_i
```


HOJAS DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	Transformaciones de fase no isotérmicas en redes cristalinas de la aleación de aluminio 8011 mediante métodos estocásticos.
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código ORCID / e-mail	
Galindo González Juan Daniel	ORCID	
	e-mail	juan.gdanilo@gmail.com
	e-mail	
	ORCID	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Transformaciones de fase
No isotérmico
Algoritmo de simulacion estocastica
Cadenas de Markov
Algoritmo de Gillespie

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Área o Línea de investigación:

Área	Subáreas
Ciencias	Física
Línea de Investigación:	

Resumen (abstract):

Resumen

En el marco de la física computacional se estudian y reproducen las transformaciones de fase de la aleación de aluminio AA8011 de forma no isotérmica mediante métodos estocásticos haciendo uso del algoritmo de Gillespie que funciona para medios heterogeneos para luego determinar la energía de activación usando el método de Kissinger. Para esto primero hacemos un repaso acerca de los procesos no isoterminos y los procesos estocásticos, que nos servirán para ahondar en las teorías de Markov y el método de MonteCarlo donde explicamos por qué este ultimo es más conveniente que resolver la Ecuación Maestra Química. El algoritmo de Gillespie, aunque es efectivo en muchos campos científicos, nunca ha probado su efectividad en medios heterogéneos como el de una aleación metálica, para superar este inconveniente hacemos uso de la q-álgebra definiendo primero la ecuación de entropía generalizada desarrollada por C. Tsallis de donde se desprende el parámetro q que denominamos como el grado de heterogeneidad que tendrá el sustrato en el cual el algoritmo trabajará. Con este parámetro q, el cual hemos fijado en 1,5, y gracias a la q-álgebra podemos definir nuevas variables del algoritmo de Gillespie para el tiempo de reacción τ , propensidades y el número aleatorio r_2 . Los resultados arrojados por el algoritmo concuerdan en cierta medida con los reportados por Luiggi en su trabajo, dando a entender que el sistema de reacciones propuesto para la aleación de aluminio AA8011 logra reproducir la dinámica reportada para este sistema. La energía de activación obtenida fue de 255,194 kJmol⁻¹ y concuerda con los valores de energía de activación reportados en estudios sobre la isoconversión de reacciones difusivas de aluminio que oscilan entre 139 y 489 kJmol⁻¹.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código ORCID / e-mail										
Bastardo José	ROL										
		CA		AS	X	TU		JU			
	ORCID										
	e-mail	elderbastardom@gmail.com									
	e-mail										
Ruíz Juan	ROL										
		CA		AS		TU		JU	X		
	ORCID										
	e-mail	juancarlosruizgomez@gmail.com									
	e-mail										
Betancourt Ángel	ROL										
		CA		AS		TU		JU	X		
	ORCID										
	e-mail	a.e.betancourt@gmail.com									
	e-mail										

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2024	06	21

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo
NSUTTG GGJD2024

Alcance:

Espacial: UNIVERSAL

Temporal: INTEMPORAL

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Física

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

Área de Estudio: Física

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: UNIVERSIDAD DE ORIENTE

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

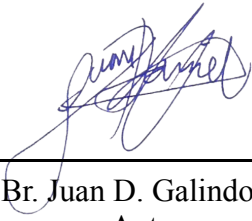
UNIVERSIDAD DE ORIENTE SISTEMA DE BIBLIOTECA	Cordialmente,	
RECIBIDO POR <i>[Signature]</i>	<i>[Signature]</i> JUAN A. BOLANOS CUNPEL Secretario	
FECHA 5/8/09 HORA 5:30		

C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

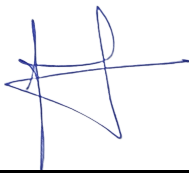
JABC/YGC/maruja

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



Br. Juan D. Galindo G.
Autor



Prof. José J. Bastardo M.
Asesor