

00582



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

22Ej

FACULTAD DE QUÍMICA

**PROPIEDADES MECÁNICAS Y ELECTROQUÍMICAS
DE ALEACIONES INTERMETÁLICAS FeAl A ALTAS
TEMPERATURAS**

T E S I S
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)**
P R E S E N T A

M. en C. MANUEL GUADALUPE AMAYA MALPICA

ASESOR: Dr. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ



MÉXICO D.F.

2750.57

MARZO, 1999

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

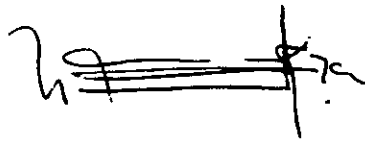
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

MIEMBROS DEL JURADO

Presidente:	Dr. Joan Genescá Llongueras	(FG-UNAM)
Primer Vocal:	Dr. Ramiro Pérez Campos	(CCF-UNAM)
Segundo Vocal:	Dr. David López López	(IIE)
Tercer Vocal:	Dr. Jesús Porcayo Calderón	(IIE)
Secretario:	Dr. Carlos González Rivera	(FQ-UNAM)
Primer Suplente:	Dr. José Gonzalo González Rodríguez	(UAEM)
Segundo Suplente:	Dra. Adriana del Carmen Wong Moreno	(IIE)



M. en C. Manuel Guadalupe Amaya Malpica
Candidato al grado de doctor



Dr. Lorenzo Martínez Gómez
Asesor de tesis

DEDICATORIAS

Este trabajo esta dedicado a la mujer de mi vida, por su amor, su comprensión y su motivación. Por creer en mi.

Mi esposa Virginia Yudiche Barbosa

A mi madre: Sra. Paulina Malpica Morales.

Ejemplo de lucha y superación, todo mi amor y respeto.

*A mis hermanos: Siddharta, Aldivar, Blanca Estela, Reina, Filiberto y
Fernanda.*

RECONOCIMIENTOS

Al Dr. Lorenzo Martínez Gómez

Por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo doctoral con su apoyo incondicional y su invaluable asesoría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Por el apoyo económico para realizar mis estudios doctorales a través de la beca: 112654, registro 66449.

Por el apoyo económico para materiales y equipo a través del proyecto 400363-5-3756PA.

Al Centro de Ciencias Físicas - UNAM (antes Instituto de Física - Laboratorio Cuernavaca)

Por el apoyo brindado como estudiante asociado y por permitirme el uso de sus instalaciones para realizar el trabajo experimental de esta investigación doctoral.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM

Por el apoyo económico brindado para la difusión de los resultados de este trabajo, a través del programa de apoyo a los estudios de posgrado 1998, proyecto PAEP 012324.

AGRADECIMIENTOS

A los miembros del jurado

Dr. Joan Genescá Llongueras.
Dr. Ramiro Pérez Campos.
Dr. David López López.
Dr. Jesús Porcayo Calderón.
Dr. Carlos González Rivera.
Dr. José Gonzalo González Rodríguez.
Dra. Adriana del Carmen Wong Moreno.

Por sus valiosos comentarios para enriquecer este trabajo y por el tiempo dedicado a su revisión.

Al Dr. Dr. Jesús Porcayo Calderón.

Por compartir su tiempo y experiencia durante las pruebas de corrosión en alta temperatura, por su amistad y compañerismo.

Al Dr. Ramiro Pérez Campos.

Por sus valiosos comentarios, su apoyo, sus consejos y su amistad.

Al M. en I. Bernardo Campillo I.

Por sus consejos y orientaciones, por su amistad.

Al Técnico Académico Sr. Anselmo González.

Por su valioso apoyo técnico en la preparación de los dispositivos experimentales.

A los técnicos académicos: M. en C. Osvaldo Flores C. y José Luis Albarran G.

Por la asesoría brindada en el manejo del microscopio electrónico de barrido.

A la Sra. Silvia Landa.

Por el apoyo administrativo y de servicios generales brindado durante mi estancia en el Centro de Ciencias Físicas. Por su amistad.

“PROPIEDADES MECÁNICAS Y ELECTROQUÍMICAS DE ALEACIONES INTERMETÁLICAS FeAl A ALTAS TEMPERATURAS”

RESUMEN

Se realizó una investigación de las propiedades de las aleaciones FeAl40at.%, FeAl40+0.1at.%B y FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ fabricadas por atomización-depositación a partir de temperaturas de 600°C. La investigación consistió inicialmente de una caracterización microestructural seguida de un estudio de la estabilidad microestructural en el intervalo de temperaturas de 600 a 1200°C; posteriormente se estudiaron las propiedades mecánicas mediante pruebas de compresión a temperatura ambiente y en el intervalo de temperaturas de 700 a 900°C; finalmente se estudio la resistencia a la corrosión en una mezcla sintética fundida de 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄ en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, mediante las técnicas de polarización potenciodinámica y de pérdida de peso. Los resultados de estos estudios indican que:

- La fabricación de las aleaciones por el método de atomización-depositación resultan en un mejoramiento de la microestructura comparadas con la obtenidas por métodos convencionales de colada. Además, la adición de partículas de alúmina al FeAl40at.% mejora su microestructura al resultar tamaños de grano más pequeños y homogéneos.
- Las tres aleaciones estudiadas presentan una buena estabilidad microestructural en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, y por arriba de esta temperatura, hasta 1200°C, la cinética de crecimiento de grano se incrementa significativamente. Asimismo, las tres aleaciones presentan una anomalía en su cinética de crecimiento de grano en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, que fue relacionada con la presencia de un proceso de recristalización alrededor de los 900°C. Por otra parte, se encontró que la adición de boro en la aleación FeAl40at.% disminuye significativamente su cinética de crecimiento de grano en el intervalo de temperaturas de 900 a 1200°C, mientras que la adición de partículas de alúmina la disminuye aun más. Finalmente, se encontró que después de su recocido isotérmico por 1, 12, 24, 48 y 72 horas en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, las aleaciones presentan una disminución constante de su microdureza, mientras que a temperaturas mayores la frenan y en algunos casos la incrementan.
- Se encontró que a temperatura ambiente el esfuerzo de cedencia de las aleaciones fue sensible a la velocidad de deformación. Las aleaciones FeAl40at.% y FeAl40+0.1at.%B disminuyen su esfuerzo de cedencia a velocidades de deformación de 10^{-3} s^{-1} mientras que a 10^{-4} s^{-1} la incrementan. La disminución del esfuerzo de cedencia fue asociada a la presencia de poros que generan grietas y disminuyen la integridad microestructural. Por su parte la aleación FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ disminuye su esfuerzo de cedencia con el incremento de la velocidad de deformación. Este comportamiento fue atribuido a la generación de trayectorias de fracturas a través de las partículas de alúmina que

“HIGH TEMPERATURE MECHANICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF FeAl INTERMETALLIC ALLOYS”

ABSTRACT

We studied the properties of FeAl40at.%, FeAl40+0.1at.%B, and FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ intermetallic alloys fabricated by spray atomization and deposition at temperatures above to 600°C. Initially we realized a microstructural characterization followed to a study of microstructural stability over the temperature interval of 600-1200°C. Later the room temperature and high temperature compression mechanical properties are studied over the temperature interval of 700-900°C. Finally we studied the corrosion resistance in a synthetic molten salt mixture of 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄ (wt.%) over the temperature interval of 600-900°C, by potentiodynamic polarization technique and weight loss technique. The results show that:

- The FeAl base alloys fabricated by spray atomization and deposition show an improvement of their microstructures in comparison with the alloys produced by as cast. In addition the reinforcement of FeAl40at.% with alumina particulate improve the microstructure and result in a grain refinement.
- The alloys show a good microstructural stability in the temperature interval of 600-900°C and then they coarsening to 1200°C. The grain growth kinetics show an anomaly in the temperature interval of 600-900°C, that was related with a set of recrystallization approximately to 900°C. On the other hand, we found that the FeAl40at.% doped with boron diminish significantly their grain growth kinetics compared to FeAl40at.% base alloy, in the temperature interval of 900-1200°C. The addition of alumina particulate increase the effect of boron on the grain growth kinetics. Finally the microhardness diminish in the temperature interval of 600-900°C after isothermal annealings for 1, 12, 24, 48, 72 hours, and then the microhardness was stabilized or increased when the temperature raise to 1200°C.
- The room temperature yield stress of the FeAl alloys are sensitive to strain rate. The yield stress of the FeAl40at.% and FeAl40+0.1at.%B alloys diminish at strain rates of 10^{-3} s^{-1} , and then it increase at strain rates of 10^{-2} s^{-1} . The drop of yield stress at strain rates of 10^{-3} s^{-1} was related to the pores in the microstructure that incubate fracture paths and diminish the microstructural integrity. On the other hand, in the FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ the yield stress diminish consistently with the increase of the strain rate. This behavior was attributed to the generation of the fracture paths through the alumina particulate that promote the grain decohesion. We found that the yield stress of FeAl alloys show high values (above to 1100 MPa), these values should be a result of the excess thermal vacancies retained in the lattice during the fabrication by spray atomization and deposition. The alloys show a mixture fracture mode predominantly intergranular. The boron addition no change the mode fracture to predominantly transgranular, however, the boron induce significantly microplasticity on the fracture surfaces.
- The high temperature compression tests show that yield stress diminishes dramatically with the temperature increase during their deformation at strain rates of 10^{-3} s^{-1} . However we

found that the alumina particulate improve the yield stress from 20 MPa at 900°C to 140 MPa at 800°C. This behavior show that the reinforcement with alumina particulate of the FeAl40at.% alloys is an alternative to improve the mechanical properties at high temperatures.

- The corrosion resistance of the FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ was superior to FeAl40at.% and FeAl40+0.1at.%B alloys after immersion in the molten salt mixture for 200 hours in the temperature interval 600-900°C. All three alloys show an increase of corrosion rate at 700°C and it was highest in the FeAl40+0.1at.%B. We propose that the corrosion mechanism involve the evolution of a mixed oxidation-corrosion process, where the corrosion rate is a function of the melt corrosively and the oxidation kinetics with the temperature increase. The high corrosion rate at 700°C was related to the synergistic dissolution of the F₂O₃ and Al₂O₃ oxides in presence of highly corrosive sodium vanadates formed in the melt at this temperature. On the other hand, all three alloys were more corrosion resistance with respect to some superalloys with medium nickel and high chromium composition. The FeAl alloys were competitive with the superalloys rich in chromium and low or high nickel additions at 750°C. However, none of the last superalloys was superior with the FeAl alloys at 900°C. Finally, we found that the potentiodynamic polarization electrochemical technique reproduce well the boron and alumina particulate effect on the corrosion behavior of FeAl alloys, in comparison with the results obtained with the conventional immersion tests. Nevertheless the electrochemical technique did not provide a real corrosion rate.
- The microstructural stability, mechanical properties and corrosion resistance of the FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ alloy are attractive to potential application in applications both high temperature and at hostile environments content salts of vanadium, sodium and sulfur. However the technical application of FeAl alloys are restricted by their low ductility, in this case the FeAl can be utilized as metallic coating.

OBJETIVO

Estudiar el efecto de la adición de boro y de partículas de alúmina sobre la estabilidad microestructural, las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión en una mezcla de sales fundidas conteniendo V, Na y S en condiciones de alta temperatura, de las aleaciones intermetálicas FeAl40at.% fabricadas por atomización-depositación.

ALCANCES

Realizar trabajo experimental en las aleaciones intermetálicas FeAl40at.%, FeAl40+0.1at.%B y FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ a partir de temperaturas de 600°C, con el fin de obtener parámetros característicos de comportamiento que nos permitan evaluar los factores que gobiernan su desempeño y su potencial aplicación en sistemas que operan en condiciones de alta temperatura y medios altamente agresivos.

JUSTIFICACIÓN

La gran demanda de materiales avanzados para aplicaciones en sistemas ingenieriles que operan a altas temperaturas y condiciones ambientales agresivas, ha propiciado la investigación y desarrollo de aleaciones alternas. Las aleaciones intermetálicas del sistema FeAl presentan ventajas técnicas razonables y de costos que las convierten en potenciales competidoras de los aceros inoxidable de las series 300 y 400, así como de algunas aleaciones base níquel usados actualmente en condiciones extremas de temperatura y corrosión. No obstante su baja ductilidad a temperatura ambiente y su pobre resistencia a la termofluencia que han limitando su aplicación, su potencial como material alternativo justifica su estudio e investigación con el fin de mejorar sus desventajas y poder aprovechar al máximo sus propiedades. Por otra parte, debido a que nunca antes se han estudiado las propiedades en alta temperatura de las aleaciones FeAl fabricadas por atomización-depositación, el conocimiento generado proveerá elementos de evaluación que permitan avanzar en el entendimiento de los factores que gobiernan su desempeño en las condiciones de operación mencionadas.

ÍNDICE

Lista de figuras.	v
Lista de tablas.	viii

Introducción.

1

REFERENCIAS.	4
--------------	---

Capítulo 1 Estado del Arte.

1.1	ESTADO DEL ARTE.	8
1.1.1	Aluminuros de hierro.	10
	REFERENCIAS	14

Capítulo 2 Procedimiento Experimental.

2.1	OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES INTERMETÁLICAS FeAl.	18
2.2	CORTE Y PREPARACIÓN DE ESPECÍMENES.	23
2.2.1	Procedimiento experimental para las pruebas de estabilidad microestructural.	24
2.2.2	Procedimiento experimental para las pruebas mecánicas de compresión.	25

2.2.3	Procedimiento experimental para las pruebas de corrosión en sales fundidas $V_2O_5+Na_2SO_4$.	27
2.2.3.1	Pruebas de polarización potenciodinámica.	27
2.2.3.2	Pruebas de pérdida de peso.	30
	REFERENCIAS.	32

Capítulo 3

Estabilidad Microestructural.

3.1	INTRODUCCIÓN.	34
3.1.1	Ley de crecimiento de grano ideal.	36
3.1.2	Teorías de crecimiento de grano.	40
3.1.2.1	Crecimiento de grano normal.	40
3.1.2.2	Crecimiento de grano anormal.	41
3.2	ANTECEDENTES SOBRE CRECIMIENTO DE GRANO EN ALEACIONES FeAl.	42
3.3	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	44
3.3.1	Cinética de crecimiento de grano de la aleación FeAl40at.% (FA).	44
3.3.2	Cinética de crecimiento de grano de la aleación FeAl40+0.1at.%B (FAB).	46
3.3.3	Cinética de crecimiento de grano de la aleación FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ (FAL).	48
3.3.4	Efecto del boro y las partículas de alúmina sobre la cinética de crecimiento de grano.	49
3.3.5	Efecto de la temperatura de recocido sobre la microdureza.	51
	REFERENCIAS.	64

Capítulo 4

Propiedades Mecánicas.

4.1	ANTECEDENTES SOBRE EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN ALEACIONES FeAl.	70
4.1.1	Pruebas mecánicas de compresión.	73
4.2	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	74
4.2.1	Pruebas mecánicas de compresión a temperatura ambiente.	74
4.2.2	Pruebas mecánicas de compresión a alta temperatura.	79
	REFERENCIAS.	90

Capítulo 5

Corrosión.

5.1	GENERALIDADES.	94
5.2	CORROSIÓN PROVOCADA POR SALES FUNDIDAS.	95
5.2.1	La mezcla V_2O_5 - Na_2SO_4 .	96
5.3	ANTECEDENTES SOBRE ESTUDIOS DE OXIDACIÓN Y CORROSIÓN EN ALEACIONES FeAl.	97
5.4	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	100
5.4.1	Pruebas de polarización potenciodinámica.	100
5.4.1.1	Comportamiento de la rama catódica de las curvas.	100
5.4.1.2	Comportamiento de la rama anódica de las curvas.	101
5.4.1.3	Efecto de la temperatura sobre la densidad de corriente de corrosión.	102
5.4.1.4	Análisis de los productos de corrosión.	104
5.4.1.5	Efecto de la temperatura sobre el potencial de corrosión.	107
5.4.2	Pruebas de inmersión (pérdida de peso).	108
5.4.2.1	Efecto de la temperatura sobre la pérdida de peso.	108

5.4.2.2	Análisis de los productos de corrosión.	110
5.4.3	Comparación del desempeño de las aleaciones FeAl con respecto a algunas aleaciones usadas en generadores de vapor bajo condiciones de corrosión similares.	114
5.4.4	Alcances de la aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica para el estudio de la corrosión en mezclas de sales fundidas a alta temperatura.	115
	REFERENCIAS.	135
	Conclusiones.	139
	Recomendaciones para trabajos futuros.	144

LISTA DE FIGURAS.

Figura	Descripción	Pag.
1.1	Elementos metálicos de transición que forman aluminuros del tipo B2.	11
1.2	Diagrama de fases de la aleación intermetálica FeAl.	12
1.3	Vectores de deslizamiento activos durante la deformación del FeAl.	13
2.1	Lingote de la aleación FeAl40at.% obtenido por colada.	18
2.2	Diagrama esquemático del mecanismo de atomización-depositación y detalle del proceso de co-inyección de partículas de alúmina.	20
2.3	Lingote del FeAl40at.% atomizado y depositado.	21
2.4	Lingote del FeAl40+0.1at.%B atomizado y depositado.	22
2.5	Lingote del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ atomizado y depositado.	22
2.6	Tamaños de grano en diversas zonas de cada lingote FeAl.	23
2.7	Arreglo experimental adaptado a la máquina INSTRON para las pruebas mecánicas de compresión en condiciones de alta temperatura.	26
2.8	Detalle de la zona (a) del arreglo experimental para las pruebas mecánicas de compresión mostrado en la figura 2.7.	27
2.9	Diagrama esquemático del electrodo de trabajo y del arreglo de la celda electroquímica de tres electrodos.	29
2.10	Arreglo experimental utilizado en las pruebas electroquímicas de polarización potenciodinámica a alta temperatura.	29
3.1	Balance de tensiones en la intersección de 3 fronteras en equilibrio metaestable.	53
3.2	Cinética de crecimiento de grano del FeAl40at.% (FA).	53
3.3	Microestructura inicial de la aleación FeAl40at.% (FA).	54
3.4	Evolución microestructural de la aleación FeAl40at.% (FeAl40at.%).	54
3.5	Cinética de crecimiento de grano del FeAl40+0.1at.%B (FAB).	55
3.6	Microestructura inicial de la aleación FeAl40+0.1at.%B (FAB).	55
3.7	Evolución microestructural de la aleación FeAl40+0.1at.%B (FeAl40+0.1at.%B).	56
3.8	Frecuencia de distribución de caras por grano en la aleación FAB, (24 horas).	56
3.9	Cinética de crecimiento de grano del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ (FAL).	57
3.10	Microestructura inicial de la aleación FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ (FAL).	57
3.11	Evolución microestructural de la aleación FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ (FAL).	58
3.12	Efecto de la temperatura sobre la cinética de crecimiento de grano en las aleaciones intermetálicas base FeAl, (a) 1200°C, (b) 900°C y (c) 600°C.	59

Figura	Descripción	Pag.
3.13	Curvas de incrementos de tamaño de grano contra temperatura en las aleaciones intermetálicas base FeAl, (a) 1200°C, (b) 900°C y (c) 600°C.	60
3.14	Efecto del tiempo de recocido y la temperatura sobre el tamaño de grano (a) FeAl40at.%, (b) FeAl40+0.1at.%B y (c) FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ .	61
3.15	Efecto de la temperatura sobre el exponente n de crecimiento de grano.	62
3.16	Crecimiento de grano anormal del (a) FeAl40at.% y normal del (b) FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ , después de un recocido por 48 horas a 1200°C.	62
3.17	Comparación de la microdureza promedio de las aleaciones intermetálicas base FeAl con respecto al tiempo de recocido.	63
4.1	Curvas esfuerzo-deformación ingenieriles del (a) FeAl40at.%, (b) FeAl40+0.1at.%B y (c) FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ deformados en compresión a temperatura ambiente.	81
4.2	Efecto de la velocidad de deformación sobre la deformación a la fractura en las aleaciones base FeAl. Nota: excepto el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ a 10 ⁻⁴ y 10 ⁻³ s ⁻¹ .	82
4.3	Efecto de la velocidad de deformación sobre el esfuerzo de cedencia en aleaciones base FeAl40at.% deformadas en compresión a temperatura ambiente.	82
4.4	Efecto de la temperatura sobre el esfuerzo de cedencia (0.2% offset stress) del FeAl40at.% reportados en trabajos previos.	83
4.5	Efecto del boro sobre la deformación plástica localizada en las fronteras de grano de las aleaciones (a) FeAl40at.% y (b) FeAl40+0.1at.%B	83
4.6	Superficies de fractura típicas del FeAl40at.% deformado en compresión a temperatura ambiente, (a) 10 ⁻² , (b) 10 ⁻³ y (c) 10 ⁻⁴ s ⁻¹ .	84
4.7	Superficies de fractura típicas del FeAl40+0.1at.%B deformado en compresión a temperatura ambiente, (a) 10 ⁻² , (b) 10 ⁻³ y (c) 10 ⁻⁴ s ⁻¹ .	85
4.8	Superficies de fractura típicas del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ deformado en compresión a temperatura ambiente, (a) 10 ⁻² , (b) 10 ⁻³ y (c) 10 ⁻⁴ s ⁻¹ .	86
4.9	Curvas esfuerzo-deformación ingenieriles de las aleaciones base FeAl deformadas en compresión a 10 ⁻³ s ⁻¹ en alta temperatura.	87
4.10	Efecto de la temperatura sobre el esfuerzo de cedencia en las aleaciones base FeAl deformadas a 10 ⁻³ s ⁻¹ en alta temperatura.	88
4.11	Fractografías típicas de las aleaciones base FeAl deformadas mediante forja a 1100°C.	89
5.1	Curvas de polarización potenciodinámicas del FeAl40at.% y el aspecto típico de los productos de corrosión superficiales, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.	117
5.2	Curvas de polarización potenciodinámicas del FeAl40+0.1at.%B y el aspecto típico de los productos de corrosión superficiales, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.	118

Figura	Descripción	Pag.
5.3	Curvas de polarización potenciodinámicas del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ y el aspecto típico de los productos de corrosión superficiales, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.	119
5.4	Curvas de polarización potenciodinámicas de las aleaciones base FeAl y del acero inoxidable 304, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.	120
5.5	Procedimiento esquemático para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , (± 300 mV con respecto al potencial de corrosión).	121
5.6	Efecto de la temperatura sobre la densidad de corriente de corrosión en las aleaciones base FeAl y el acero inoxidable 304.	121
5.7	Mapeos en la sección transversal de la aleación FeAl40at.% después de las pruebas de corrosión electroquímica, (a) 700°C, (b) 800°C y (c) 900°C.	122
5.8	Análisis mediante EDS de los productos de corrosión superficiales formados a 600°C en el (a) FeAl40at.%, (b) FeAl40+0.1at.%B y (c) FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ .	123
5.9	Efecto de la temperatura sobre el potencial de corrosión en las aleaciones base FeAl y el acero inoxidable 304.	124
5.10	Pérdida de peso en función de la temperatura de ensayo para las aleaciones base FeAl después de 200 horas de inmersión en la mezcla 80%V ₂ O ₅ +20%Na ₂ SO ₄ .	124
5.11	Difractogramas de rayos x de los productos formados durante el tratamiento térmico de recocido por 5 horas en aire ambiental de la mezcla 80%V ₂ O ₅ +20%Na ₂ SO ₄ .	125
5.12	Disminución de la presión debido a la absorción de oxígeno de la mezcla V ₂ O ₅ -Na ₂ SO ₄ .	126
5.13	Concentración de los elementos presentes en los productos de corrosión adheridos sobre una cara de la aleación FeAl40at.% después de su exposición por 200 horas en la mezcla 80%V ₂ O ₅ +20%Na ₂ SO ₄ .	126
5.14	Concentración de los elementos presentes en los productos de corrosión adheridos sobre una cara de la aleación FeAl40+0.1at.%B después de su exposición por 200 horas en la mezcla 80%V ₂ O ₅ +20%Na ₂ SO ₄ .	127
5.15	Concentración de los elementos presentes en los productos de corrosión adheridos sobre una cara de la aleación FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ después de su exposición por 200 horas en la mezcla 80%V ₂ O ₅ +20%Na ₂ SO ₄ .	127
5.16	Mapeos en la sección transversal de la muestra FeAl40at.% después de las pruebas de pérdida de peso, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.	128
5.17	Mapeos en la sección transversal de la muestra FeAl40+0.1at.%B después de las pruebas de pérdida de peso, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.	129
5.18	Mapeos en la sección transversal de la muestra FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ después de las pruebas de pérdida de peso, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.	130

Figura	Descripción	Pag.
5.19	Perfiles de concentración de Fe, Al y V a lo largo de la línea indicada en las secciones transversales del FeAl40at.% después de las pruebas de pérdida de peso por 200 horas, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.	131
5.20	Perfiles de concentración de Fe, Al y V a lo largo de la línea indicada en las secciones transversales del FeAl40+0.1at.%B después de las pruebas de pérdida de peso por 200 horas, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.	132
5.21	Perfiles de concentración de Fe, Al y V a lo largo de la línea indicada en las secciones transversales del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al ₂ O ₃ después de las pruebas de pérdida de peso por 200 horas, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.	133
5.22	Comparación del comportamiento a la corrosión de las aleaciones base FeAl y de algunas reportadas en la referencia [30] en presencia de mezclas fundidas conteniendo V, Na y S.	134

LISTA DE TABLAS.

Tabla	Descripción	Pag.
2.1	Parámetros complementarios usados en los tres procesos de atomización.	21
5.1	Lista de compuestos identificados mediante difracción de rayos x después del tratamiento térmico de la mezcla 80%V ₂ O ₅ +20%Na ₂ SO ₄ en el rango de temperaturas de 600 a 1000°C.	125

Introducción

La demanda de materiales para servicios en alta temperatura ha aumentado significativamente en los últimos años, en gran parte debido al extraordinario avance tecnológico de la industria aeroespacial, así como por la imperiosa necesidad de incrementar las temperaturas de trabajo de los sistemas de conversión de energía, esto con el fin de mejorar su eficiencia terminal. En la carrera tecnológica por la búsqueda de nuevos materiales, los compuestos intermetálicos han llamado la atención, en especial por sus excelentes propiedades mecánicas y desempeño en condiciones de oxidación a alta temperatura.

Por mucho tiempo se ha reconocido la buena resistencia mecánica a altas temperaturas de los compuestos intermetálicos con estructura cristalina ordenada. La fuerte tendencia química de sus estructuras para ordenarse cristalográficamente reduce la movilidad atómica en estas condiciones, lo cual da como resultado una buena estabilidad estructural y alta resistencia a la deformación [1]. Además, debido a que las redes cristalinas ordenadas de los compuestos intermetálicos dificultan la difusión de los átomos, se requerirán varios saltos atómicos para que un átomo difunda a un sitio vecino sin distorsionar el orden de la red, lo cual trae como consecuencia una fuerte resistencia a la termofluencia [2]. Sin embargo, asociada con sus excelentes propiedades a alta temperatura también se encuentra su inherente fragilidad a temperatura ambiente, en particular, en sus formas policristalinas [3].

Las aleaciones intermetálicas con redes cristalinas ordenadas son una de las pocas clases de materiales que tienen potencial para ser usados en aplicaciones estructurales de gran demanda. Por ejemplo los componentes críticos de sistemas avanzados de conversión de

energía y equipos móviles aéreos, para servicio a elevadas temperaturas y condiciones ambientales hostiles [3], donde se requieren materiales con propiedades como: alto punto de fusión, alta conductividad térmica, buena resistencia a la oxidación y a la corrosión así como baja densidad [4].

Debido a que poseen buena resistencia mecánica, las aleaciones intermetálicas son en ciertos aspectos mejores que las aleaciones convencionales, y más seguras que los materiales cerámicos [5]. No obstante que los nuevos materiales cerámicos ofrecen interesantes combinaciones de resistencia y estabilidad a altas temperaturas, así como bajas densidades, continúan siendo extremadamente frágiles. Ya que el balance entre propiedades como la resistencia a la termofluencia, la tenacidad y la resistencia a la corrosión de las superaleaciones actuales es difícil de superar, sobre todo debido a las limitaciones de sus puntos de fusión, es de esperarse que en el futuro inmediato aumente más el interés por las aleaciones intermetálicas [4].

El desarrollo de los materiales intermetálicos está en algunos aspectos todavía en su etapa inicial, ya que a pesar de que han sido estudiados muchos de los posibles sistemas binarios, sólo se ha investigado menos del 5% del posible número de sistemas ternarios [6]. Dentro de los sistemas binarios investigados a la fecha, se puede considerar que las aleaciones Ni_3Al , $NiAl$, Ti_3Al , $TiAl$, Fe_3Al y el $FeAl$ se encuentran entre las de mayor desarrollo [7].

De los sistemas binarios mencionados anteriormente, las aleaciones intermetálicas $FeAl$ con estructura cristalina ordenada del tipo B2 han sido consideradas desde hace algún tiempo como potenciales materiales estructurales [5,8-10], ya que poseen bajas densidades comparadas con la de los aceros inoxidable y de algunas aleaciones base níquel [11]. Además, tienen excelente resistencia a la oxidación a altas temperaturas (hasta $1000^{\circ}C$) [12-13], buena resistencia a la cedencia a temperaturas moderadamente altas ($600-800^{\circ}C$) [14] así como bajo costo de sus materias primas [12,14]. Sin embargo, existen dos factores que han limitado su aplicación: su baja ductilidad a temperatura ambiente que

impide su conformado en formas útiles [15-17] y en particular, la pobre resistencia a la termofluencia que presenta esta aleación a altas temperaturas [18-20].

Hoy en día se sigue realizando mucha investigación sobre las aleaciones intermetálicas FeAl, con el fin de suprimir o disminuir sus deficiencias, lo cual ha traído como consecuencia la exploración de nuevas rutas de procesamiento [11,21-24], el uso de microaleantes [25-28], el estudio de la microestructura y métodos de control microestructural [31-36] así como el reforzamiento con fibras y/o partículas [4,35-37]. Por otra parte, es notoria la falta de más trabajos experimentales que estudien el efecto que puedan tener los nuevos métodos y técnicas de fabricación sobre el desempeño de estas aleaciones en medios altamente corrosivos.

Como ha podido observarse, a pesar de los avances logrados en el estudio y desarrollo de las aleaciones intermetálicas FeAl, es necesario continuar realizando enormes esfuerzos de investigación con el fin de mejorarlas y poder aprovechar al máximo sus ventajas, antes de que estas puedan dejar de ser considerados para su potencial uso ingenieril.

REFERENCIAS

- [1] M. H. Yoo, J. A. Horton and C. T. Liu, "Micromechanisms of Yield and Flow in Ordered Intermetallic Alloys", *Acta metall.* Vol. 36, No. 11, pp. 2935-2946, 1988.
- [2] Morihiko Nakamura, "Fundamental Properties of Intermetallics Compounds", *MRS Bulletin*, pp. 33-38, August, 1995.
- [3] M. H. Yoo, S. L. Sass, C. L. Fu, M. J. Mills, D. M. Dimiduk and E. P. George, "Deformation and Fracture of Intermetallics", *Acta metall. mater.*, Vol. 41, No. 4, pp. 987-1002, 1993.
- [4] E. Artz, R. Behr, E. Göhring, P. Grahle and R. P. Mason, "Dispersion Strengthening of intermetallics", *Materials Science and Engineering A234-236*, pp. 22-29, 1997.
- [5] V. Paidar, "Mechanical Properties of Iron- and Nickel-base Aluminides", *Materials Science and Engineering A234-236*, pp. 15-21, 1997.
- [6] Brian F. Gilp, James E. Payne, Ronald D. Dudley, and Pramod D. Desai, "Properties of Intermetallics Alloys", MIAC Staff, <http://cindas.www.ecn....miac/march95/n2a3.html>, 1995.
- [7] R. A. Varin, "Structural Applications of Intermetallics and Their Composites", *Steel Product-Process Integration*, Halifax Nova Scotia, Canada, pp. 105-132, 20-24 August, 1989.
- [8] I Baker and P. R. Munroe, "Properties of B2 Compounds", *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 425-452, 1990.
- [9] J. H. Westbrook, "Structural Intermetallics: Their Origins, Status and Future", *Structural Intermetallics*, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 1-15, 1993.
- [10] I Baker, "A Review of The Mechanical Properties of B2 Compounds", *Materials Science and Engineering A192/193*, pp. 1-13, 1995.
- [11] Vinod K. Sikka, "Processing and Applications of Iron Aluminides", *Processing, Properties, and Applications of Iron Aluminides*, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 3-17, 1994.
- [12] James L. Smialek, Joseph Doychak, and Darrel J. Gaydosh, "Oxidation Behavior of FeAl+Hf, Zr, B", *Oxidation of High-Temperature Intermetallics*, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 83-95, 1989.
- [13] P. J. Maziasz and C. G. MacKamey, "Microstructural Characterization of Precipitates Formed During High Temperature Testing and Processing of Iron-Aluminide Alloys", *Materials Science and Engineering A152*, pp. 322-334, 1992.
- [14] Graham Webb and Alain Lefort, "Evaluation and Metallurgical Control of Ambient Temperature Embrittlement in FeAl (40 at.% Al) Alloys", *Fatigue and Fracture of Ordered Intermetallic Materials: I*, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 103-111, 1994.
- [15] C. T. Liu and C. G. McKamey, "Environmental Embrittlement—A major Cause for Low Ductility of Ordered Intermetallics", *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 133-151, 1990.

- [16] C. T. Liu and E. P. George, "Environmental Embrittlement in Boron-Free and Boron-Doped FeAl (40at.% AL) Alloys", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 24, pp. 1285-1290, 1990.
- [17] E. P. George, C. L. White, and J. A. Horton, "Grain Boundary Cohesion and Fracture in Ordered Intermetallics", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 25, pp. 1285-1290, 1991.
- [18] S. L. Draper, D. J. Gaydos, and M. V. Nathal, "Compatibility of Fe-40Al with Various Fibers", *J. Mater. Res.*, Vol. 5, No. 9, pp. 1976-1984, Sep., 1990.
- [19] I. Baker, H. Xiao, O. Klein, C. Nelson and J. D. Whittenberger, "The Effect on Temperature and Fe:Al Ratio on The Flow and Fracture of FeAl", *Acta metall. mater.*, Vol. 43, No. 4, pp. 1723-1730, 1995.
- [20] C. Briguet and D. G. Morris, "Deformation Mechanics in a Mechanically Alloyed Fe-40Al Alloy and The Influence of Recrystallizing and Ageing Heat Treatments", *Acta mater.*, Vol 45, No. 12, pp. 4939-4951, 1997.
- [21] E. A. Fesst and J. H. Tweed, "Comparative Viability of Processing Routes for Intermetallic Based Materials", *Materials Science and technology*, Vol. 8, pp. 308-316, April, 1992.
- [22] D. Poggi, O. Tassa, and C. Testani, "Production and Properties FeAl Intermetallic Alloys", *Processing, Properties, and Applications of Iron Aluminides*, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 19-30, 1994.
- [23] E. C. Deane and R. F. Cochrane, "The effect of Process Variables on The Mechanical Alloying of Iron Aluminide", *Processing, Properties, and Applications of Iron Aluminides*, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 59-61, 1994.
- [24] R. Subramanian, J. H. Schneibel, K. B. Alexander and K. P. Plucknett, "Iron Aluminide-Titanium Carbide Composites by Pressureless Melt Infiltration-Microstructure and Mechanical Properties", *Scripta Materialia*, Vol. 35, pp. 583-588, 1996.
- [25] J. H. Schneibel, "Mechanical Alloying of FeAl with Y_2O_3 ", *Materials Science and Engineering A153*, pp. 684-690, 1992.
- [26] G. Webb, P. Juliet and A. Lefort, "Optimization of The Boron Content in FeAl (40at.%) Alloys", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 28, pp. 769-772, 1993.
- [27] I Baker, O. Klein, C. Nelson and E. P. George, "Effects of Boron and Grain Size on The Strain-Rate Sensitivity of Fe-45Al", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 30, No. 7, pp. 863-868, 1994.
- [28] C. H. Kong and P. R. Munroe, "Microstructural Characterization of FeAl-Based Alloys with Small Vanadium Additions", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 32, No. 3, pp. 469-474, 1995.
- [29] R. J. Lynch and L. A. Heldt, "Effects on Annealing Temperature on The Mechanical Properties of an Fe-36%Al Alloy", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 30, No. 7, pp. 895-898, 1994.
- [30] T. G. Nieh and J. Wadsworth, "Microstructural Characteristics and Deformation Properties in Superplastic Intermetallics", *Materials Science and Engineering A239-240*, pp. 88-96, 1997.
- [31] L. C. R. Lopes, C. B. Thomson and V. Randle, " Grain Boundary Character Distribution in Ordered FeAl", *Scripta Materialia*, Vol. 37, No. 12, pp. 1863-1868, 1997.

- [32] J. Bystrzycki, J. Paszula and R. A. Varin, "Structure and Hardness of Explosively Loaded FeAl Intermetallic Alloys", *Materials Science and Engineering A239-240*, pp. 546-558, 1997.
- [33] M. A. Morris and D. G. Morris, "Quenching and Ageing Effects on Defects and Their Structures in FeAl Alloys, And The Influence on Hardening and Softening", *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 3, pp. 509-516, 1998.
- [34] J. Bystrzycki and R. A. Varin, "Anomalous Softening Behaviour Prior to Static Recrystallization of Shock-Wave Deformed FeAl Intermetallic Alloys", *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 3, pp. 465-470, 1998.
- [35] Dong Xu, Dening Wang and Dongliang Lin (T. L. Lin), "Interface Phenomena of Fe-40Al with Al_2O_3 ", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 28, pp. 599-603, 1993.
- [36] D. G. Morris and M. A. Morris, "Strengthening at Intermediate Temperatures in Iron Aluminides", *Materials Science and Engineering A239-240*, pp. 23-38, 1997.
- [37] R. Subramanian, C. G. McKamey, L. R. Buck, and J. H. Schneibel, "Synthesis of Iron Aluminide— Al_2O_3 Composites by in-situ Displacement Reactions", *Materials Science and Engineering A239-240*, pp. 640-646, 1997.

Capítulo 1

Estado del Arte

Se presenta el estado del arte respecto al estudio de las propiedades de las aleaciones intermetálicas. Se hace énfasis en los principales descubrimientos y el desarrollo alcanzado a la fecha sobre las aleaciones intermetálicas FeAl y se presentan sus propiedades básicas.

1.1 ESTADO DEL ARTE.

El estudio intensivo de las propiedades mecánicas de los compuestos intermetálicos se inició a principios del siglo XX. Uno de los primeros estudios sistemáticos fue realizado por Kurkanov y Zhemchuzhni en 1908. En su estudio comparan la dureza de alrededor de 20 compuestos binarios con respecto a sus componentes individuales, y encuentran sin excepción que su dureza excede considerablemente la de sus componentes por separado [1].

Más tarde, en 1928 Tamman y Dahl [2], en uno de los primeros estudios de los procesos de deformación y de la dependencia del comportamiento mecánico con la temperatura, analizaron el efecto de la temperatura sobre la fractura y la cedencia en más de 30 compuestos intermetálicos, así como de algunas soluciones sólidas relativas a ellos. Los ensayos incluyeron dureza, impacto y compresión. En ese entonces no se hizo tanto énfasis en la dependencia de la resistencia con la temperatura, como con la observación microscópica de las líneas de deslizamiento y el clivaje, sin embargo, no reportaron detalles de la cristalografía.

En los años 30, Shishokin y sus colaboradores [3-4] estudiaron la dependencia del esfuerzo de cedencia (presión de extrusión) y de la dureza en diversos intermetálicos con la composición y la temperatura. A composiciones estequiométricas ideales, encontraron una mínima dependencia de las propiedades estudiadas con la temperatura. De esta manera, presagiaron su potencial como materiales estructurales para alta temperatura. Por otra parte, Sachs y Wert [5] encontraron que los materiales con alto rango de ordenamiento cristalográfico, exhibían un comportamiento muy diferente de la resistencia a la cedencia inicial y del endurecimiento por deformación, cuando eran ensayados en su condición cristalográfica desordenada. Los materiales con estructura cristalina ordenada mostraron un punto de cedencia más bajo, pero con coeficientes de deformación mucho más altos que los de estructura cristalina desordenada. Smith [6] hizo otra contribución al observar que cuando una estructura cristalina desordenada (fase intermedia o solución sólida) se ordenaba, ésta usualmente no lo hacía de manera homogénea. En otras palabras, el proceso de ordenamiento se daba por una nucleación y crecimiento en diferentes regiones para la misma

estructura final, pero independientemente una de la otra. Lo que dio como resultado el reconocimiento de las llamadas fronteras y dominios antifase.

En resumen, a principios de los años 50's la situación con respecto al estudio del comportamiento mecánico de compuestos intermetálicos se encontraba en el siguiente estado de desarrollo:

- Se conocía su alta resistencia y dureza a alta temperatura.
- Estaban siendo identificados diversos mecanismos de endurecimiento novedosos (orden/desorden, defectos puntuales fuera de estequiometría y dominios antifase) que no habían sido observados en soluciones sólidas desordenadas, que suplieran y explicaran los mecanismos de deformación convencional (solución sólida, transformación y endurecimiento por precipitación).
- Se sabía que la extrema fragilidad a temperatura ambiente era una característica común, algunas veces asociada con la susceptibilidad al hidrógeno ambiental.
- Cualquier fundamento para su entendimiento mecánico era inadecuado como para ofrecer una descripción predictiva de por que los intermetálicos debían ser de manera simultánea resistentes en alta temperatura, pero duros a bajas temperaturas.

Posteriormente, durante los años 50's y 60's se realizaron los primeros esfuerzos de investigación coordinados. Los trabajos pioneros fueron probablemente la publicación en 1959 del Simposium de la Sociedad Electroquímica y el libro "Intermetallic Compounds" de Westbrook en 1967 [1]. Más adelante, a pesar de que su baja ductilidad disminuyó considerablemente el ritmo de las investigaciones en los años 70's. En 1979 ocurrió un progreso real cuando un grupo de investigación japonés [7] reportó que el policristal Ni_3Al (frágil), podía ser ductilizado mediante la adición de pequeñas cantidades de boro. Este descubrimiento dio un nuevo impulso al interés por los intermetálicos y un incremento exponencial en la cantidad de los trabajos de investigación. Posteriormente en los años 80's, el repentino aumento de la actividad de investigación y estudio de las propiedades mecánicas, fue simplemente estimulada por la acumulación substancial de información fundamental sobre las estructuras, enlaces, y constitución, así como por el optimismo que a menudo acompaña la

apertura de un “nuevo” campo de investigación [8]. En contraste, el aumento de las investigaciones a mediados de los años 80's, pudo ser simplemente un reflejo de la demanda de materiales estructurales para alta temperatura, requeridos por la nueva tecnología aeroespacial (para la NASA y la USAF), que tuvieran propiedades que claramente no podían ser encontradas en los cerámicos o en las superaleaciones convencionales [8].

Se puede decir que debido al constante desarrollo de algunas herramientas tecnológicas que no existían en su tiempo, para salvar las desventajas que frenaron su investigación, así como el crecimiento en la demanda que se sigue teniendo de materiales avanzados, en la última década se ha estado desplegando gran actividad en el desarrollo de los compuestos intermetálicos, con el propósito de aprovechar sus ventajas y además poder obtener combinaciones atractivas de propiedades mecánicas, químicas y metalúrgicas [8].

1.1.1 Aluminuros de hierro.

De toda la gama de compuestos intermetálicos posibles, los aluminuros con estructura cristalina del tipo B2 se han estado perfilando como potenciales materiales para aplicaciones estructurales en alta temperatura. Los aluminuros del tipo B2 son compuestos intermetálicos con estructura cristalina ordenada cúbica centrada en el cuerpo (del tipo CsCl) [9]. En la figura 1.1 se muestran los metales de transición que pueden formar aluminuros binarios del tipo B2 con el aluminio.

Debido a los grandes avances logrados con el Ni_3Al , hoy en día el FeAl es uno de los compuestos intermetálicos que más se está investigando. Existen diversas razones por las cuales el FeAl es sujeto de investigación. Entre otras, las aleaciones intermetálicas FeAl con estructura cristalina del tipo B2 pueden existir sobre un amplio rango de composición que va desde ~36.5 hasta ~50 at.%Al, y mantener su estructura cristalina ordenada desde la temperatura ambiente hasta temperaturas cercanas a su punto de fusión (ver figura 1.2). Poseen una densidad razonablemente baja (5.6 gr/cm^3) y una temperatura de fusión moderadamente alta (1417°C). Independientemente de la composición, durante su deformación presentan un cambio del vector de deslizamiento desde $\langle 111 \rangle$ a temperatura

ambiente hasta <100> con el incremento de la temperatura (ver figura 1.3) [10-11]. Este cambio o transición del vector de deslizamiento, ha sido relacionado con el endurecimiento anómalo que presentan (pico de resistencia a la cedencia entre ~0.40-0.45 de su temperatura de fusión) tanto los monocristales como los policristales (con tamaños grandes de grano) de la aleación FeAl rica en hierro (~40–48 at.%) a temperaturas intermedias, conteniendo inicialmente bajas concentraciones de vacancias [12-14].

Tabla periódica para los aluminuros del tipo B2.

						13 Al
	26 Fe 1215°C 2.909Å	27 Co 1648°C 2.870Å	28 Ni 1638°C 2.887Å			
	44 Ru 2100°C 3.030Å	45 Rh 2.986Å	46 Pd 1645°C 3.036Å			
75 Re 1590°C 2.880Å	76 Os 3.005Å	77 Ir 2.983Å				

Punto de Fusión
Cte. de Red

Figura 1.1 Elementos metálicos de transición que forman aluminuros del tipo B2 [9].

Las propiedades mecánicas del FeAl dependen no solamente de los parámetros metalúrgicos usuales tales como la temperatura [15-16], el tamaño de grano [17-18] y las adiciones de microaleantes [19-21], sino también de la relación Fe:Al [11], el tratamiento térmico previo y el ambiente de ensayo [22]. Solamente hasta hace algunos años se ha logrado identificar que dos factores extrínsecos, el exceso de vacancias retenidas después de recocidos a altas temperaturas [23-27] y el ambiente de ensayo [28-31] afectan de manera importante el comportamiento mecánico de este tipo de aleaciones.

Se sabe que las aleaciones FeAl son extremadamente frágiles a temperatura ambiente en aire y ésta persiste en todo el rango de estabilidad de la fase B2. En composiciones cercanas a la estequiométrica prácticamente no presentan ductilidad en tensión, pero en

composiciones ricas en hierro algunas muestran alrededor de 2-3% de elongación. En estas condiciones la deformación plástica del FeAl ocurre mediante el movimiento de dislocaciones $a/2\langle 111 \rangle$ acopladas por fronteras antifase sobre los planos $\{110\}$ [31].

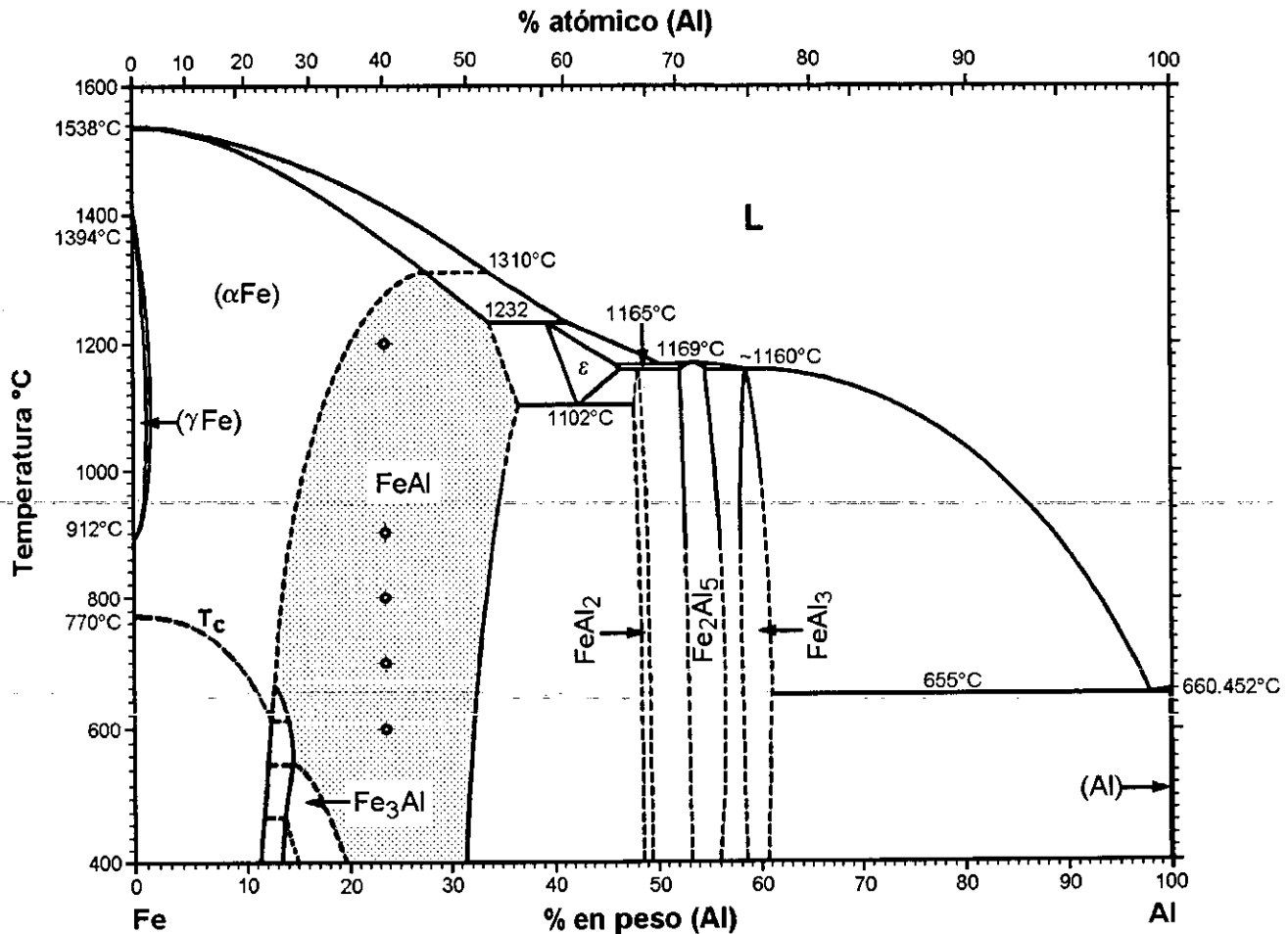


Figura 1.2 Diagrama de fases de la aleación intermetálica FeAl [32].

Un aspecto importante durante el proceso de selección de materiales es su tenacidad a la fractura. La fractura a temperatura ambiente de las aleaciones policristalinas FeAl depende fuertemente de la cantidad de aluminio, con fractura intergranular total para su composición estequiométrica. Con el incremento en la concentración de Fe, el FeAl muestra inicialmente un cambio a modo mixto de fractura (intergranular-transgranular), y finalmente ésta se hace completamente transgranular [9,31,33-36]. Por otra parte, en alta temperatura el FeAl

muestra fractura en fronteras de grano con evidencia de considerable flujo plástico y cavitación en las fronteras [11,37-39]. También se ha observado recristalización dinámica durante su deformación en alta temperatura [40-45].

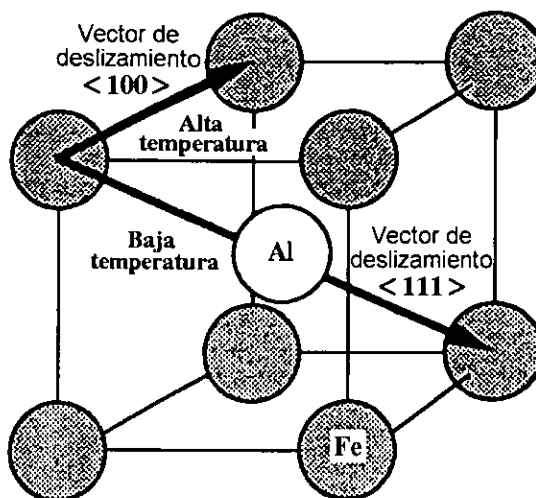


Figura 1.3 Vectores de deslizamiento activos durante la deformación del FeAl [22].

Uno de los tópicos más estudiados hoy en día, tiene que ver con el mejoramiento de las propiedades mecánicas en alta temperatura. Por ello se ha estado estudiando la compatibilidad de un número de fibras de reforzamiento con la aleación FeAl [46-47], con el fin de darles resistencia mecánica [48].

También se han reportado algunos trabajos sobre las propiedades de expansión térmica en diversas aleaciones FeAl desde 20 hasta 1450°C [49-50], así como otro muy interesante relacionado con los procesos de corte usados durante el maquinado de especímenes del FeAl40at.% [51]. El agrietamiento de especímenes durante su maquinado ha sido un problema durante la preparación de muestras para la evaluación de las propiedades mecánicas y el análisis microestructural de este tipo de aleaciones.

REFERENCIAS

- [1] J. H. Westbrook, "Intermetallics Compounds", Edited by J. H. Westbrook, Jonh Wiley & Sons, Inc., 1967.
- [2] Tamman G. and K. Dahl, Z. Anorg. Allgem Chem., No. 126, pp. 104, 1923.
- [3] Shishokin V. P., Tsvetnue Metalli, Nov. 1930.
- [4] Shishokin V. P., Bull. Acad. Sci., URSS, Cl. Sci. Math. And Natur., 341, 1937.
- [5] Sachs G. And Weerta, J. Z. Physik, No. 67, pp. 507-515, 1931.
- [6] Smith, C. S. Trans., AIME 152, pp. 144, 1943.
- [7] K. Aoki and O. Izumi, J. Jpn. Inst. Met., No. 43, pp. 1190, 1979.
- [8] Westbrook, "Structural Intermetallics: Their Origins, Status and Future", Proc. TMS, 1993.
- [9] K. M. Chang, R. Darolia and H. A. Lipsitt, "Cleavage Fractura in B2 Aluminides", Acta metall. Mater., Vol. 40, No. 10, pp. 2727-2737, 1992.
- [10] P. R. Munroe and I. Baker, "Observation of <001> Dislocations and a Mechanism for Transgranular Fracture on {001} in FeAl", Acta metall. mater. Vol. 39, No. 5, pp. 1011-1017, 1991.
- [11] I. Baker, H. Xiao. O. Klein, C. Nelson and J. D. Whittenberger, " The Effect on Temperature and Fe:Al Ratio on The Flow and Fracture of FeAl", Acta metall. mater., Vol. 43, No. 4, pp. 1723-1730, 1995.
- [12] J. T. Guo, O. Jin, W. M. Yin, and T. M. Wang, "Discovery and Study of Anomalous Yield Strength Peak in FeAl Alloy", Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 29, pp. 783-785, 1993.
- [13] K. Yoshimi, N. Matsumoto, S. Hanada and M. H. Yoo, "Strength Anomaly in B2 FeAl Single Crystals", Processing, Properties, and Applications of Iron Aluminides, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 205-216, 1994.
- [14] I. Baker and Y. Yang, "On the Yield Stress Anomaly in Stoichiometric FeAl", Materials Science and Engineering A239-240, pp. 109-107, 1997.
- [15] K. Yoshimi and S. Hanada, "Positive Temperature Dependence of Yield Stress in B2 FeAl", Structural Intermetallics, Edited by R. Darolia, J. J. Lewandowsky, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle and M. V. Nathal, Proc. TMS, pp. 475-482, 1993.
- [16] D. G. Morris, S. Gunther, "Strength and Ductility of Fe-40Al Alloy Prepared by Mechanical Alloying", Materials Science and Engineering A208, pp. 7-19, 1996.
- [17] I. Baker, P. Nagpal, F. Liu and P. R. Munroe, "The Effect of Grain Size on The Yield Strength of FeAl and NiAl", Acta metall mater., Vol. 39, No. 7, pp. 1637-1644, 1991.
- [18] L. M. Pike and C. T. Liu, "The Effect of Boron Doping on The Hall-Petch Slope of FeAl (40at%Al)", Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 25, pp. 2757-2761, 1991.
- [19] J. H. Schneibel, "Mechanical Alloying of FeAl with Y_2O_3 ", Materials Science and Engineering A153, pp. 684-690, 1992.
- [20] G. Webb, P. Juliet and A. Lefort, "Optimization of The Boron Content in FeAl (40at.%) Alloys", Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 28, pp. 769-772, 1993.

- [21] C. H. Kong and P.R. Munroe, "Microstructural Characterization of FeAl-Based Alloys With Small Vanadium Additions", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 32, No. 3, pp. 469-474, 1995.
- [22] I. Baker and P. R. Munroe, "Mechanical Properties of FeAl", *International Materials Reviews*, Vol. 42, No. 5, pp. 181-205, 1997.
- [23] J. Daniel Whittenberger, "Influence of Thermomechanical Processing on Elevated temperature Slow Plastic Flow Properties of B2 Aluminide Fe-39.8at%Al", *Materials Science and Engineering*, 57, pp. 77-85, 1983.
- [24] R. J. Lynch and L. A. Heldt, "Effects of annealing Temperature on The Mechanical Properties of and Fe-36%Al Alloy", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 30, No. 7, pp. 895-898, 1994.
- [25] Arvind Agarwal, R. Balasubramaniam, and S. Bhargava, "Effect of Thermomechanical Treatments on The Room-Temperature Mechanical Behavior of Iron aluminide Fe₃Al", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 27a, pp. 2985-2993, 1996.
- [26] C. Brigue and D. G. Morris, "Deformation Mechanics in a Mechanically Alloyed Fe-40Al Alloy and The Influence of Recrystallizing and Ageing Heat Treatments", *Acta mater.*, Vol 45, No. 12, pp. 4939-4951, 1997.
- [27] M. A. Morris and D. G. Morris, "Quenching and Ageing Effects on Defects and Their Structures in FeAl Alloys, And The Influence on Hardening and Softening", *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 3, pp. 509-516, 1998.
- [28] C. T. Liu and C. G. McKamey, "Environmental Embrittlement—A major Cause for Low Ductility of Ordered Intermetallics", *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 133-151, 1990.
- [29] C. T. Liu and E. P. George, "Environmental Embrittlement in Boron-Free and Boron-Doped FeAl (40at.% Al) Alloys", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 24, pp. 1285-1290, 1990.
- [30] Graham Webb and Alain Lefort, "Evaluation and Metallurgical Control of Ambient Temperature Embrittlement in FeAl (40 at.% Al) Alloys", *Fatigue and Fracture of Ordered Intermetallic Materials: I*, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 103-111, 1994.
- [31] J. W. Cohron, Y. Lin, R. H. Zee and E. P. George, "Room-Temperature Mechanical Behavior of FeAl: Effects of Stoichiometry, Environment, and Boron Addition", *Acta mater*, Vol. 46, No. 17, pp. 6245-6256, 1998.
- [32] ASM Handbook, Volume 3, Alloy Phase Diagrams, pp. 2-44, December, 1992.
- [33] M. H. Yoo and C. L. Fu, "Cleavage Fracture of Ordered Intermetallics Alloys", *Materials Science and Engineering A153*, pp. 470-478, 1992.
- [34] I. Baker and P. Nagpal, "A Review of The Flow and Fracture of FeAl", *Structural intermetallics*, Edited by R. Darolia, J.J. Lewandowsky, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle and M. V. Nathal, Proc., TMS, pp. 463-473, 1993.
- [35] I. Baker, "Flow and Fracture of FeAl", *Processing, Properties, and Applications of Iron Aluminides*, Edited by J. H. Schneibel and M. A. Crimp, Proc., TMS, pp. 101-113, 1994.

- [36] M. Inoue, K. Suganuma and K. Niihara, "Fracture Properties at Ambient Temperatures of Iron aluminides Fabricated by Reactive Hot-Pressing", *Scripta Materialia*, Vol. 39, No. 10, pp. 1477-1482, 1998.
- [37] C. A Hipsley and M. Strangwood, "Embrittlement and Crack Growth in High temperature Intermetallics", *Materials Science and technology*, Vol. 8, pp. 350-358, 1992.
- [38] C. Vailhé and D. Farkas, "Shear Faults and Dislocation Core Structure Simulations in B2 FeAl", *Acta mater.*, Vol. 45, No. 11, pp. 4463-4473, 1997.
- [39] L. Martinez, O. Flores, M. Amaya, A. Duncan, S. Viswanathan, D. Lawrynolics, and E. J. Lavernia, "The Role of Alumina Particulate in Microstructural and Forging Properties of Spray-Atomized and -Deposited Fe-Al Ordered Intermetallic Compounds", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol. 5, No. 1, 1997.
- [40] I. Baker and D. J. Gaydosh, "Dynamic Recrystallization and Grain Boundary Migration in B2 FeAl", *Metallography* 20, pp. 347-357, 1987.
- [41] Robert W. Cahn, "Recovery, Strain-Age-Hardening and recrystallization in Deformed Intermetallics", *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, Edited by S. H. Wang, C. T. Liu, D. P. Pope and J. O. Stiegler, Proc., TMS, pp. 245-270, 1990.
- [42] J. Bystrzycki, J. Paszula and R. A. Varin, "Structure and Hardness of Explosively Loaded FeAl Intermetallic Alloys", *Materials Science and Engineering A239-240*, pp. 546-558, 1997.
- [43] O. Tassa, C. Testani, R. Ricci Bitti, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 26, pp. 1813-1816, 1992.
- [44] T. G. Nieh and J. Wadsworth, "Microstructural Characteristics and Deformation Properties in Superplastic Intermetallics", *Materials Science and Engineering A239-240*, pp. 88-96, 1997.
- [45] L. Martinez, M. Amaya, O. Flores, D. Lawrynolics and E. Lavernia, "High Temperature Fracture During Forging of FeAl Intermetallic Alloys Fabricated Using Spray Atomization and Alumina Particulate", *Proceedings of the Seventh International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, Edited by J. C. Earthman and F. A. Mohamed, TMS, pp. 395-404, 1997.
- [46] S. L. Draper, D. J. Gaydosh, and M. V. Nathal, "Compatibility of Fe-40Al with Various Fibers", *J. Mater. Res.*, Vol. 5, No. 9, pp. 1976-1984, Sep., 1990.
- [47] Dong Xu, Dening Wang and Dongliang Lin (T. L. Lin), "Interface Phenomena of Fe-40Al with Al₂O₃", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 28, pp. 599-603, 1993.
- [48] E. Arzt, R. Behr, E. Göhring, P. Grahle, R. P. Mason, "Dispersion Strengthening of Intermetallics", *Materials Science and Engineering A234-236*, pp. 22-29, 1997.
- [49] R. W. Clark and J. D. Whittenberger, "Thermal Expansion of Binary CoAl, FeAl, and NiAl Alloys", *Thermal Expansion-8*, Edited by T. A. Hahn, Plenum Press, New York, pp. 189, 1984.
- [50] W. D. Porter and P. J. Maziasz, "Thermal Expansion Data on Several Iron-and Nickel-Aluminide Alloys", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 29, pp. 1043-1048, 1993.
- [51] Patrick A. Ferguson and C. T. Liu, "Cracking Behavior of FeAl(40 at% Al) Alloys During Cutting Operations", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 26, pp. 1669-1674, 1992.

Capítulo 2

Procedimiento Experimental

Se presenta el método de obtención de las aleaciones FeAl utilizadas en este estudio, así como el proceso utilizado para el corte y preparación de muestras. Por otra parte, se describen detalladamente los procedimientos experimentales utilizados en los experimentos de estabilidad microestructural, pruebas mecánicas y de corrosión.

2.1 OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES INTERMETÁLICAS FeAl

Para este trabajo de investigación se seleccionaron tres aleaciones base FeAl40at.% con distintas composiciones: La primera fue una aleación FeAl40at.%, seleccionada en base a reportes previos que indican que es una de las que presentan mejor ductilidad a temperatura ambiente, de todo el intervalo de composiciones en el que puede existir el FeAl. La segunda, a partir de la adición de boro al FeAl40at.%, ésto en base a reportes previos que indican que el boro mejora substancialmente la ductilidad en diversas aleaciones intermetálicas, tales como el Ni₃Al. Finalmente, una tercera aleación a partir del FeAl40at.% con adición de boro y reforzada con partículas de alúmina. La decisión de reforzar con partículas de alúmina fue con el fin de intentar mejorar sus propiedades mecánicas en alta temperatura.

Inicialmente se fabricó una aleación base FeAl de colada empleando aluminio y hierro con 99.99% de pureza. El hierro y el aluminio fueron fundidos en un horno de inducción protegido con una atmósfera de argón, y posteriormente el fundido fue vaciado por gravedad en un molde cilíndrico de grafito de 4 cm de diámetro interno. La composición final de la aleación fue FeAl40at.%. En la figura 2.1 se muestra la aleación base de colada.

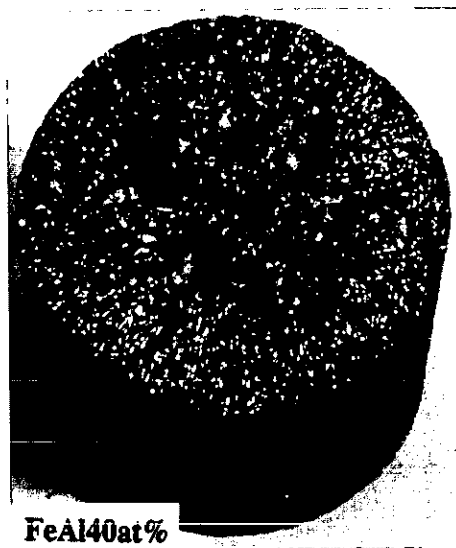


Figura 2.1 Lingote de la aleación FeAl40at.% obtenido por colada.

Posteriormente, se cortaron pequeños trozos de la aleación base de colada y se alimentaron al equipo usado para la atomización-depositación (ver figura 2.2).

La síntesis de las tres aleaciones FeAl atomizadas involucra el siguiente procedimiento: Para la obtención de la aleación atomizada base FeAl40at.%, los trozos de la aleación base de colada se fundieron dentro de un crisol calentado por una bobina de inducción (ver figura 2.2) a una temperatura de 1420°C, y se mantuvieron a esa temperatura durante 30 minutos con el fin de asegurar la homogeneización del fundido. En seguida el fundido fue liberado a través de una tobera de nitruro de boro con un mecanismo de atomización de 18 orificios concéntricos, donde fue desintegrado en una distribución de pequeñas gotitas usando gas nitrógeno. El cono atomizado de la aleación fue depositado sobre un substrato de cobre enfriado con agua. Para evitar la oxidación de la aleación durante la atomización, todo el proceso se realizó dentro de una cámara protectora previamente purgada con gas nitrógeno a una presión de 200 Pa y rellena con el mismo gas a una presión de 101 kPa.

Para la aleación FeAl40+B, el procedimiento básicamente es el mismo que para la aleación FeAl40at.%, con excepción de que la temperatura de fundición fue de 1485°C. El boro utilizado como microaleante fue de una pureza de 99.99%, y se adicionó en forma de Fe₂B. La composición final de la aleación fue FeAl40+0.1at.%B

Para la síntesis del FeAl40+B+Al₂O₃ se utilizó el mismo procedimiento usado para obtener la aleación FeAl40+B, pero además, se adicionaron mediante co-inyección partículas de alúmina. Las partículas usadas como fase de reforzamiento fueron plaquetas comerciales de mono-cristales puros de α -alúmina (99.99%), obtenidas de la empresa MicroGrit Inc. de Westfield Massachusetts. La distribución del tamaño de las partículas fue del tipo Gaussiano con un diámetro promedio de 3 μ m. El 90% en peso de la distribución anterior fue menor a 12 μ m y el 10% menor a 1 μ m [3].

Previo a su co-inyección las partículas de alúmina fueron calentadas en un flujo de argón por tres horas para remover la humedad y desaglomerarlas, esto con el fin de facilitar un flujo suave a través de los inyectores. Las partículas de alúmina se co-inyectaron

inmediatamente después de iniciada la atomización. En el momento en que las gotas parcialmente solidificadas de FeAl+B viajaban hacia el sustrato bajo las fuerzas combinadas de la gravedad y el arrastre del fluido, dos tubos inyectoros posicionados 180° uno del otro y a 90° con respecto al cono de gotas atomizadas (ver figura 2.2), inyectaron las partículas de alúmina a una presión de 241 kPa dentro del spray de atomización. La composición final de la aleación fue FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃. En la tabla 2.1 se muestran los parámetros complementarios usados en los tres procesos de atomización.

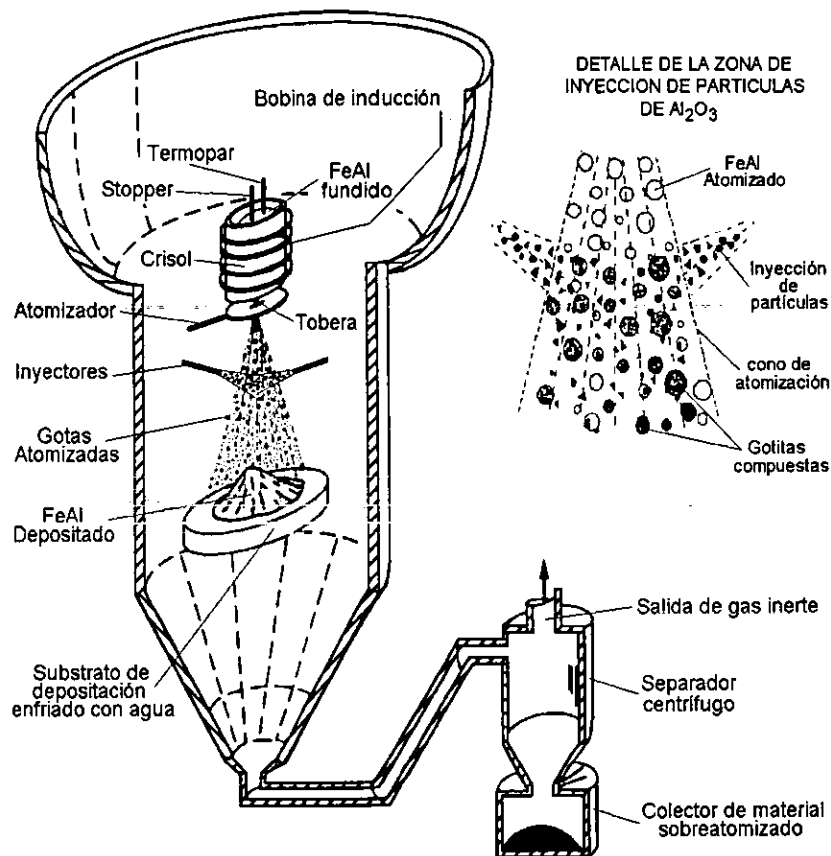


Figura 2.2 Diagrama esquemático del mecanismo de atomización-depositación y detalle del proceso de co-inyección de partículas de alúmina [1-2].

En las figuras 2.3, 2.4 y 2.5 se muestran las lingotes obtenidos durante los procesos de atomización-depositación del FeAl40at.%, FeAl40+0.1at.%B y el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃, respectivamente. La fabricación de las aleaciones se realizó en las instalaciones de la Universidad de California - Irvine en Estados Unidos.

Parámetro	FeAl	FeAl+B	FeAl+B+Al ₂ O ₃
Gas de atomización	N ₂	N ₂	N ₂
Gas de co-inyección	-	-	N ₂
Presión de atomización	2.4 MPa	2.4 MPa	2.4 MPa
Temperatura de sobrecalentamiento	1420°C	1485°C	1490°C
Velocidad de flujo del gas	0.022 kg/s	0.022 kg/s	0.022 kg/s
Velocidad de flujo del fundido	0.076 kg/s	0.077 kg/s	0.077 kg/s
Distancia de depositación	25 cm	25 cm	25 cm
Distancia de co-inyección	-	-	15 cm
Presión del inyector de partículas	-	-	0.24 MPa
Tiempo de atomización	54 s	64 s	55 s
Diámetro del tubo de atomización	0.3048 cm	0.3048 cm	0.3048 cm

Tabla 2.1 Parámetros complementarios usados en los tres procesos de atomización



Figura 2.3 Lingote del FeAl40at.% atomizado y depositado



Figura 2.4 Lingote del FeAl40+0.1at.%B atomizado y depositado.

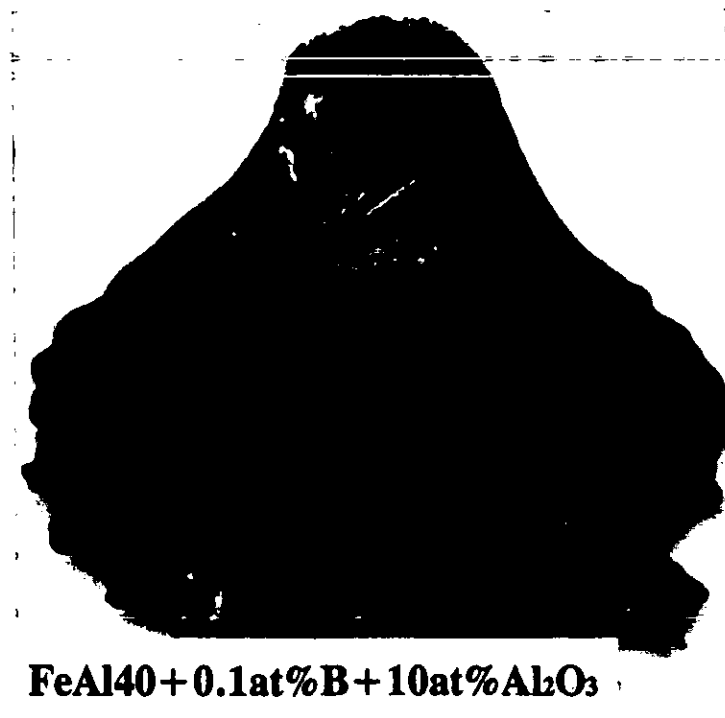


Figura 2.5 Lingote del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ atomizado y depositado.

2.2.1 Procedimiento experimental para las pruebas de estabilidad microestructural.

Se utilizaron 16 especímenes de 5x5x5 mm de cada uno de los lingotes y cada espécimen fue lijado por una de sus caras con lijas de carburo de silicio de los números 240, 320 400, 500 y 600; después fueron pulidos a espejo con alúmina de 1 μm .

A cada uno de los especímenes pulidos se les midió su microdureza (considerando las recomendaciones de la norma ASTM E 384 [4]) con un microdurómetro marca MATSUZAWA MHTZ, aplicando una carga de 0.2 kg y un tiempo de carga de 20 s. Se tomaron 3 series de 10 mediciones en cada espécimen de cada lingote y la microdureza inicial se obtuvo del promedio de todas las mediciones.

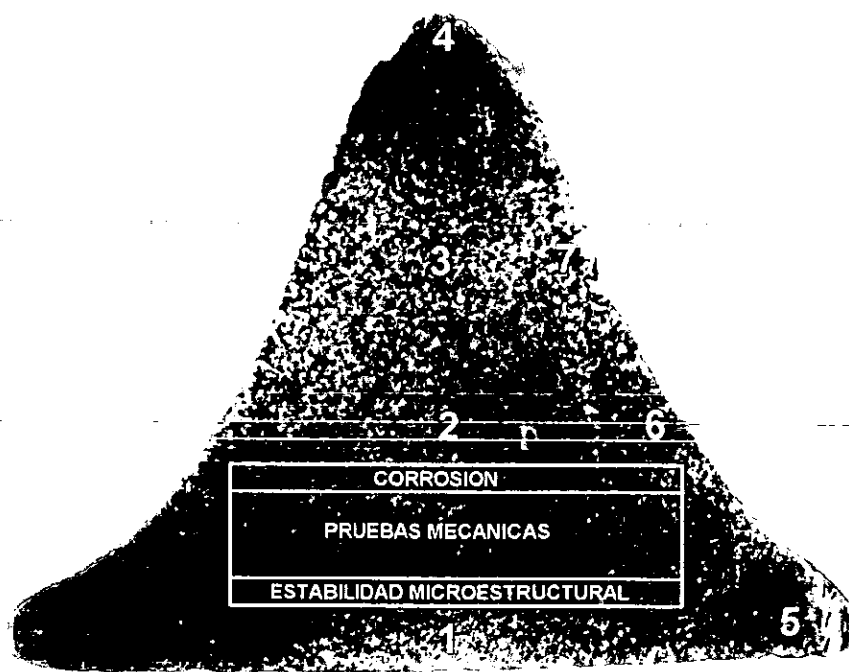
Posteriormente, los especímenes se volvieron a pulir y fueron atacados con una solución de 33% de ácido nítrico, 33% de ácido acético, 33% de agua tridestilada y 1% de ácido fluorhídrico (% en volumen), con el fin de revelar su microestructura inicial. El tiempo de ataque fluctuó entre 5 y 8 min. Las muestras atacadas fueron analizadas en un microscopio óptico marca OLYMPUS PMG3 y se tomaron micrografías en diversas zonas de cada muestra con el fin de determinar su tamaño de grano promedio inicial. El tamaño de grano se determinó bajo la norma ASTM E-112 [5]. Se realizaron mediciones por lo menos en cuatro micrografías de las diversas zonas del espécimen y se obtuvo el promedio.

Los tamaños de grano promedio para el FeAl40at.%, FeAl40+0.1at.%B y FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ fueron 77 μm , 79 μm y 33 μm , respectivamente.

El recocido de los especímenes se realizó en un horno de resistencia marca NABERTHERM C-19 en aire estático. Las temperaturas de recocido fueron de 600, 900 y 1200°C durante 1, 12, 24, 48 y 72 horas. Las muestras recocidas se dejaron enfriar dentro del horno hasta temperatura ambiente y posteriormente se midió su tamaño de grano promedio y su microdureza promedio. El procedimiento empleado fue el mismo que el usado en la caracterización inicial, salvo que se realizó para cada condición de ensayo.

2.2 CORTE Y PREPARACIÓN DE ESPECÍMENES.

Inicialmente los lingotes de las tres aleaciones atomizadas fueron seccionados a la mitad mediante un equipo de electro-erosión. En la figura 2.6 se muestra el corte transversal de un lingote representativo de las tres aleaciones con los tamaños de grano medidos en las zonas numerados del 1 al 7. Debido a que los lingotes presentaron una gran variabilidad en tamaño de grano a través de su configuración, los especímenes usados en este trabajo de investigación se seccionaron de zonas controladas marcadas en la figura 2.6.



Zona	FA μm	FAB μm	FAL μm
1	31	95	29
2	128	159	28
3	120	147	28
4	114	189	24
5	20	22	22
6	114	278	21
7	154	189	18

Nota: FeAl40at.% (FA), FeAl40+0.1at.%B (FAB) y FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ (FAL).

Figura 2.6 Tamaños de grano en diversas zonas de cada lingote FeAl [3].

Los especímenes usados en las pruebas mecánicas se cortaron mediante electro-erosión en el sentido del atomizado, mientras que los usados en las pruebas de estabilidad microestructural y de corrosión se seccionaron con una cortadora mecánica de disco de diamante, enfriada con aceite mineral.

2.2.2 Procedimiento experimental para las pruebas mecánicas de compresión.

Para los ensayos de compresión se utilizaron especímenes de aproximadamente 10x5x5 mm ($h/d \approx 2$). Los especímenes fueron cortados de una misma zona del lingote, en el sentido del atomizado. A cada uno de los especímenes se les realizó una metalografía inicial con el fin de comprobar su homogeneidad microestructural. Previo a las pruebas de compresión cada uno de los especímenes fue lijado con lijas de hasta grado 600 y se midieron cuidadosamente con el fin de asegurar que las dimensiones fuesen las recomendadas en la norma E 9-70 [6].

Los ensayos se realizaron bajo las condiciones recomendadas en la norma E 209-65 [7]. Se utilizó una máquina de ensayos marca INSTRON 4206 automatizada a la cual se adaptó un dispositivo de pruebas con un horno vertical de resistencias eléctricas. En la figura 2.7 se muestra un diagrama esquemático del dispositivo de ensayo diseñado y construido para las pruebas de compresión en alta temperatura. Las temperaturas de ensayo fueron en el intervalo de 700 a 900°C cada 100°C, y se monitorearon con un termopar tipo K colocado muy cerca del espécimen de ensayo. La temperatura de cada muestra dentro del horno se mantuvo por 30 minutos antes de aplicar carga, con el fin de asegurar el equilibrio y un mínimo de fluctuaciones de la temperatura durante la prueba. Todos los ensayos se realizaron en aire estático.

La carga de compresión fue transmitida a los especímenes a través de dos barras cilíndricas de SiC, a una velocidad de deformación constante de $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Con el fin de evitar que las muestras se soldaran con las barras de compresión, se colocaron entre éstas dos placas cilíndricas de SiN de 5 mm de espesor. Además, se utilizó polvo de grafito como lubricante entre los especímenes y las placas de SiN, para evitar el abarillamiento de las muestras provocado por la fricción entre los especímenes y las placas de carga [8].

La deformación de las muestras se midió con un extensómetro directamente de las barras de compresión cercanas al espécimen, a través de dos varillas de acero inoxidable 304 usadas como extensiones (ver figura 2.7). Las curvas esfuerzo-deformación se desplegaron

automáticamente en la pantalla del equipo de la máquina de ensaye, durante el desarrollo de las pruebas. Inmediatamente después de finalizar el ensayo de compresión, cada espécimen fue removido del horno y enfriado rápidamente en agua hasta la temperatura ambiente, esto con el fin de evitar cualquier recristalización estática de la microestructura, y con esto preservar las subestructuras presentes a las condiciones de alta temperatura.

Para fines de comparación las aleaciones también se deformaron a temperatura ambiente en condiciones ambientales. Se utilizaron tres velocidades de deformación (1×10^{-4} , 1×10^{-3} y $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) con el fin de estudiar su efecto sobre las propiedades mecánicas. En estas pruebas los especímenes se colocaron entre dos placas cilíndricas de una aleación H12 templada (ver figura 2.8), y se utilizó cinta de teflón como lubricante. La carga fue transmitida mediante las dos barras de SiC. Después de finalizar las pruebas, las muestras fueron montadas inmediatamente en un porta muestras y se analizaron en el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 600, con el fin de estudiar las superficies de fractura.

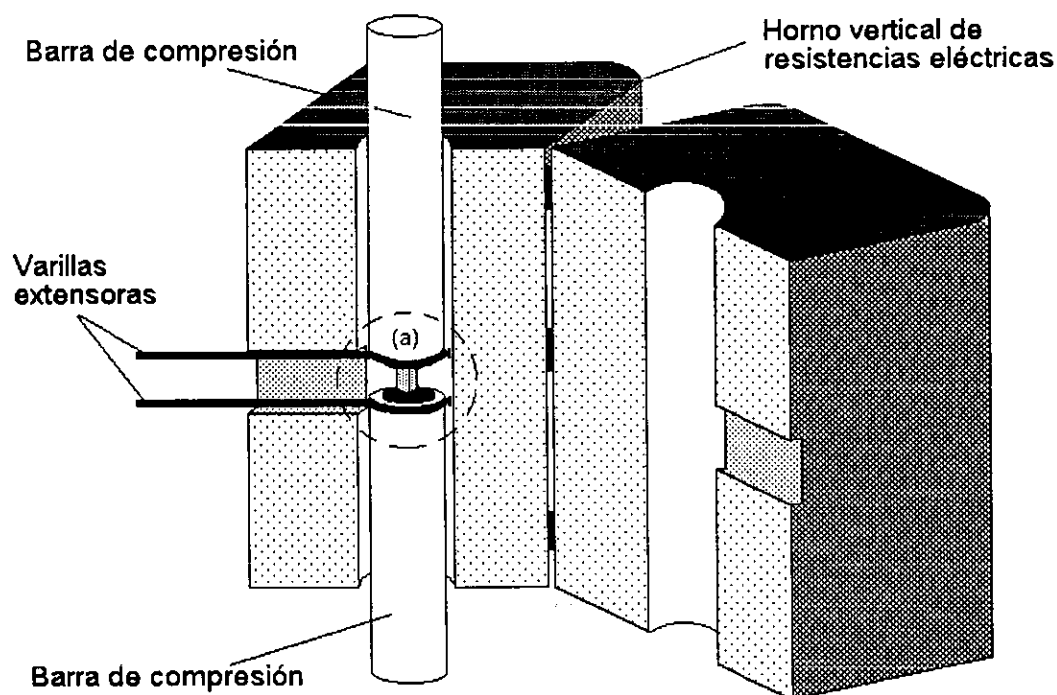


Figura 2.7 Arreglo experimental adaptado a la máquina INSTRON para las pruebas mecánicas de compresión en condiciones de alta temperatura.

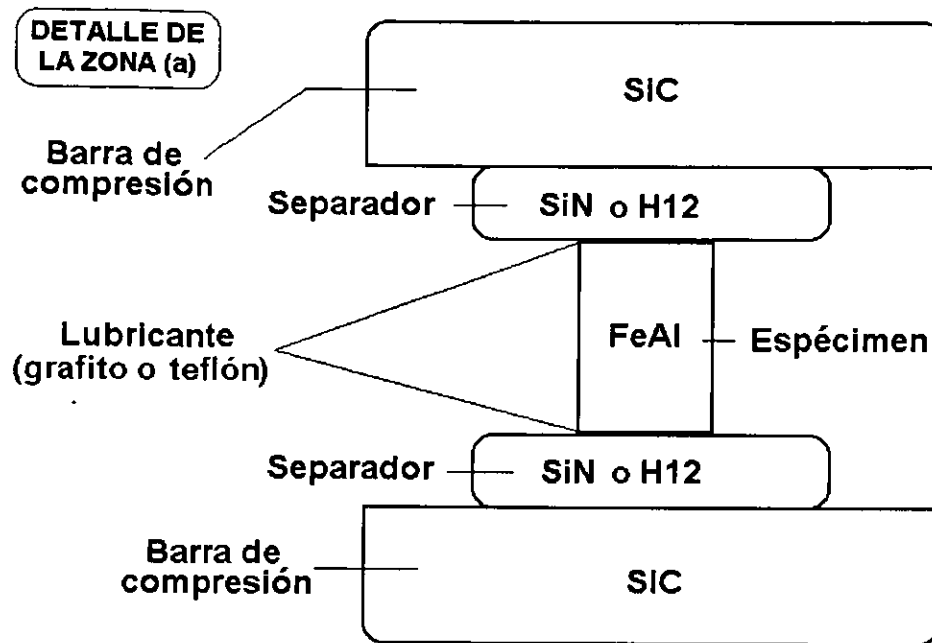


Figura 2.8 Detalle de la zona (a) del arreglo experimental para las pruebas mecánicas de compresión mostrado en la figura 2.7

2.2.3 Procedimiento experimental para las pruebas de corrosión en sales fundidas $V_2O_5+Na_2SO_4$.

Las pruebas de corrosión en la mezcla de sales fundidas de pentóxido de vanadio y sulfato de sodio, se realizaron mediante dos tipos de ensayos: pruebas electroquímicas de polarización potenciodinámica y pruebas de pérdida de peso. En ambas pruebas se preparó y usó una mezcla sintética de $80\%V_2O_5+20\%Na_2SO_4$ (% en peso) altamente corrosiva como electrolito fundido. Las temperaturas de ensayo fueron de 600, 700, 800 y 900°C.

2.2.3.1 Pruebas de polarización potenciodinámica.

Para estas pruebas se construyeron celdas electroquímicas típicas de tres electrodos. Para los electrodos de trabajo se utilizaron especímenes de 5x5x5 mm, a los cuales se les realizó una perforación de 1 mm de diámetro por 2 mm de profundidad con una broca de

carburo de tungsteno, y se les insertó y remachó un alambre de platino de 0.5 mm de diámetro como conductor eléctrico. Cada uno de los especímenes fue pulido con lijas grado 240, 320, 400 y 600.

Posteriormente, se cortaron tubos de cuarzo de 30 cm de largo por 8 mm de diámetro interno y 2 mm de espesor, y se insertó un espécimen de FeAl en cada uno de ellos. El espacio entre el espécimen y las paredes del tubo se selló con un cemento cerámico (marca OMEGA-BOND) y se dejó secar por 4 horas a temperatura ambiente.

Previo al sellado cada tubo de cuarzo fue lijado internamente con una lija grado 240 en la zona de contacto pared-cemento, con el fin de proveer rugosidad a la pared y asegurar un buen sellado. Finalmente se realizó un curado a 104°C por 12 horas dentro de un horno de resistencia eléctrica previamente calentado hasta la temperatura de curado.

Como electrodo de referencia y contra-electrodo (electrodo auxiliar) se utilizaron dos alambres de platino de 0.5 mm de diámetro, insertados en un bi-tubo de mullita con el fin de aislarlos eléctricamente. En la figura 2.9 se muestra un diagrama esquemático del arreglo final de la celda electroquímica de tres electrodos.

Antes de iniciar las pruebas, a todos los electrodos de trabajo se les realizó un pulido final empleando lijas grado 600, y se les dio una limpieza ultrasónica en alcohol etílico. Finalmente, una vez armadas las celdas, éstas fueron lavadas con acetona para desengrasarlas.

Los experimentos electroquímicos de polarización potenciodinámica fueron conducidos en un potenciostato marca AUTOTAFEL ACM interfaseado a una computadora personal. En la figura 2.10 se muestra un diagrama esquemático del arreglo experimental.

Las pruebas de polarización se realizaron por duplicado para cada condición de ensayo, en las tres aleaciones estudiadas.

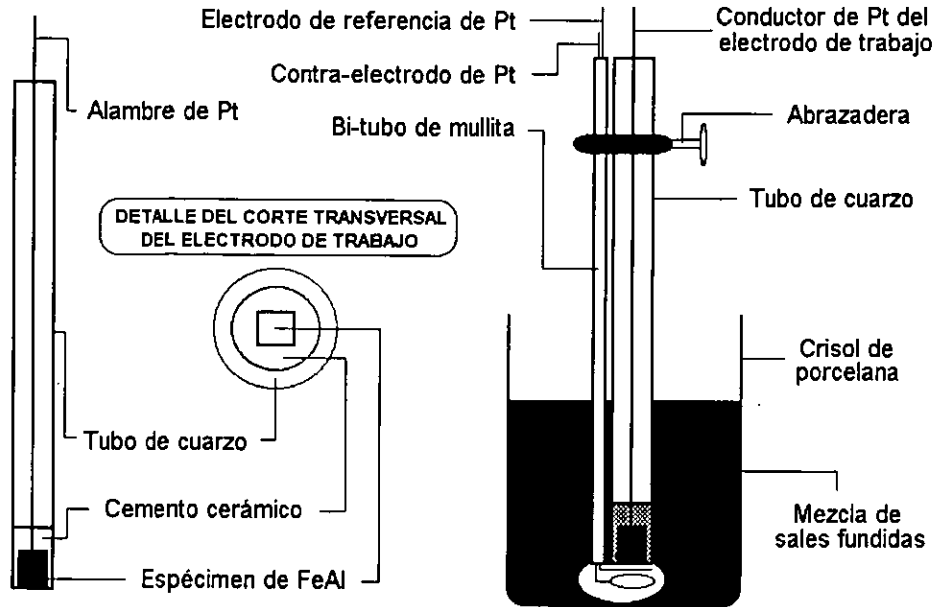


Figura 2.9 Diagrama esquemático del electrodo de trabajo y del arreglo de la celda electroquímica de tres electrodos.

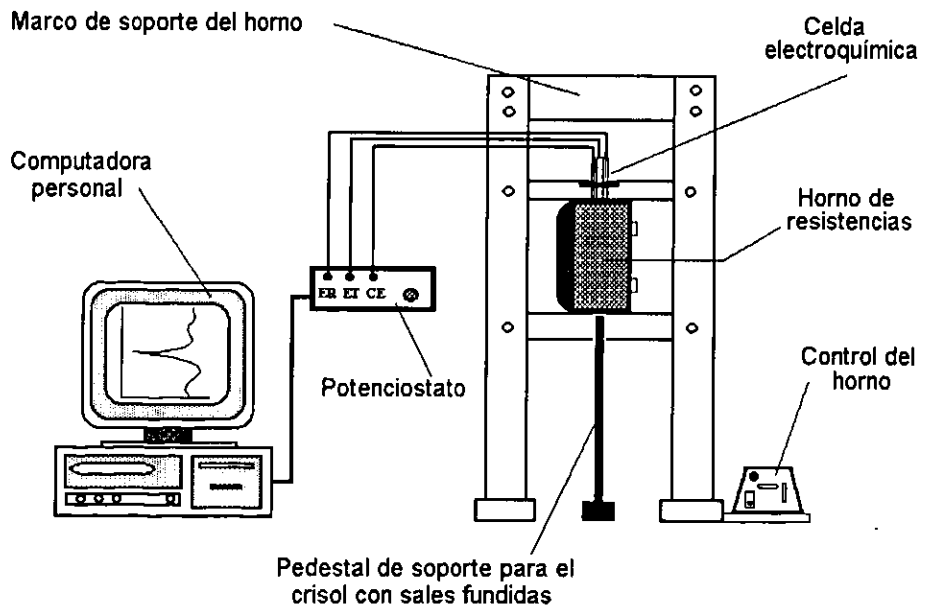


Figura 2.10 Arreglo experimental utilizado en las pruebas electroquímicas de polarización potenciodinámica a alta temperatura.

Los experimentos electroquímicos se realizaron de acuerdo al siguiente procedimiento: se introduce el crisol de porcelana con una cantidad suficiente de la mezcla de sales (como para cubrir el área de exposición de la celda electroquímica) dentro del horno vertical, y se calienta hasta la temperatura de trabajo (alrededor de una hora). Posteriormente se introduce la celda de tres electrodos dentro de las sales fundidas, se activa el potenciostato y se monitorea el potencial de corrosión de manera continua hasta que éste alcance un valor constante (aproximadamente después de 15-20 minutos). Inmediatamente después se inicia la prueba de polarización potenciodinámica.

Las pruebas se realizaron en el rango de polarización de ± 2000 mV con respecto al potencial de corrosión y a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Al final de los ensayos los especímenes fueron examinados en un microscopio electrónico de barrido (SEM) equipado con un espectrómetro dispersivo de energía (EDS), para analizar las superficies corroídas y los productos de corrosión resultantes.

2.2.3.2 Pruebas de pérdida de peso.

En las pruebas de pérdida de peso por inmersión se utilizaron especímenes en forma de paralelepípedos rectangulares de 10x5x5 mm. Todos los especímenes fueron pulidos con lijas de 240, 320, 400 y 600 y finalmente con alúmina de 1 μm . Antes de las pruebas de inmersión todos los especímenes fueron dimensionados y pesados con una precisión de 0.1 mm y 0.0001g, respectivamente. Finalmente se limpiaron con acetona y se secaron.

Las pruebas de inmersión implicaron el siguiente procedimiento: las muestras se empacaron con la mezcla sintética de sales en crisoles de porcelana de 10 ml de capacidad. La cantidad de sales fue de 500 mg por cada cm^2 de área del espécimen [9]. Posteriormente, los crisoles fueron introducidos en hornos eléctricos en aire estático, durante 200 horas para cada una de las siguientes temperaturas: 600, 700, 800 y 900°C. Se ensayaron 3 especímenes para cada condición de experimentación.

Al finalizar las pruebas de inmersión, a dos especímenes de cada condición de ensayo se les retiraron los productos de corrosión adheridos a su superficie con una espátula; y se les realizó una limpieza química con una solución recomendada en la norma ASTM G1 81 [10] (900 ml de H₂O, 100 ml de HNO₃, 60°C, 20 min). Por último fueron pesados nuevamente con una precisión de 0.0001 g y se obtuvo el promedio en peso de ambas para cada condición de ensayo.

Cada una de las probetas restantes de cada condición de ensayo se analizaron en el microscopio electrónico de barrido (SEM) sin desprender los productos de corrosión adheridos, con el fin de estudiar su morfología y caracterizar los productos de corrosión resultantes. Finalmente, las mismas probetas fueron montadas en baquelita y debastadas con lijas de 320 hasta exponer la capa de productos de corrosión transversalmente, posteriormente, fueron pulidas con lijas de 400, 500 y 600 y después con pasta de diamante de 3 μm. En esta condición fueron analizadas mediante SEM con microanálisis.

REFERENCIAS

- [1] J. Zhang, Y. Wu and E. J. Lavernia, "Kinetics of Ceramic Particulate Penetration into Spray Atomized Metallic Droplet at Variable Penetration Depth", *Acta metall. mater*, Vol. 42, No. 9, pp. 2955-2971, 1994.
- [2] B. Li, N. Nordstrom and E. J. Lavernia, "Spray Forming of Zircaloy-4", *Materials Science and Engineering A237*, pp. 207-215, 1997
- [3] L. Martinez, O. Flores, M. Amaya, A. Duncan, S. Viswanathan, D. Lawrynowics and E. J. Lavernia, "The role of Alumina Particulate in Microstructural and Forging Properties of Spray-Atomized and -Deposited Fe-Al Ordered Intermetallic Compounds", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol. 5, No. 1, 1997.
- [4] ASTM, "Standar Tst Methods for Microhardness of Materials", (E 384), pp. 497-518, 1984.
- [5] ASTM, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size", (E-112), 1988.
- [6] ASTM, "Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature", (E 9-70), 1973.
- [7] ASTM, "Compression Tests of Metallic Materials at Elevated Temperatures with Conventional or Rapid Heating Rates and Strain Rates", (E 209 -65), 1988.
- [8] Chait, R. And Curl, C. H., "Evaluating Engineering Alloys in Compression", *Recent Developments in Mechanical Testing*, ASTM STP 608, American Society for Testing and Materials, pp. 3-19, 1976.
- [9] A. Wong, M. C. Huerta, "Determinación de la corrosividad de depósitos mediante pruebas en crisol", *Informe Técnico del Instituto de Investigaciones Eléctricas IIE/12/1815/I 02/P*, Febrero 1985.
- [10] ASTM, *Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*", (G 1-81), 1981.

Capítulo 3

Estabilidad Microestructural

Se presentan los resultados del estudio de la estabilidad microestructural de las aleaciones FeAl40at.% (FA), FeAl40+0.1at.%B (FAB) y FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ (FAL) sometidas a recocidos isotérmicos a temperaturas de 600, 900 y 1200°C. En este estudio se analizan el efecto del boro y de las partículas de alúmina sobre la cinética de crecimiento de grano, en condiciones atomizadas-depositadas. Los datos obtenidos fueron graficados y ajustados mediante una ecuación del tipo $D=Kt^n$. Con excepción del FAB a 1200°C y el FAL a 900 y 1200°C, la cinética de crecimiento de grano no siguió el comportamiento de crecimiento de grano normal dado por la ecuación $D=Kt^n$. En general, todas las aleaciones mostraron buena estabilidad microestructural hasta 900°C, siendo la aleación FAL la que presenta la mejor estabilidad microestructural. Por otra parte, se observó que las aleaciones muestran un comportamiento anómalo de la cinética de crecimiento de grano, en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, y que ésta se incrementa con la adición de boro. Este comportamiento anómalo se atribuyó a un proceso de recristalización ocurrido a 900°C en las microestructuras. Por otra parte, se encontró que el boro inhibe de manera significativa la cinética de crecimiento de grano a 1200°C. Finalmente, se encontró evidencia de que la adición de partículas de alúmina y de boro en la aleación FAL, juegan un papel importante en la inhibición del crecimiento de grano, en todo el rango de temperaturas.

3.1 INTRODUCCIÓN

Es conocido que las propiedades de los materiales dependen fuertemente de su microestructura. En general, los métodos de procesamiento durante la manufactura no se emplean solamente para obtener productos finales con formas útiles, sino también, para producir microestructuras que tengan propiedades superiores. La deformación mecánica y el tratamiento térmico son los métodos de procesamiento básicos que han sido aplicados extensivamente para controlar las microestructuras, con el fin de obtener materiales con propiedades mejoradas [1].

Los tratamientos de recocido representan la mayor parte del proceso termomecánico de muchos materiales ingenieriles. Se acostumbra dividir el régimen de recocido en tres regiones distintas: recuperación, recristalización primaria y crecimiento de grano. La recuperación se relaciona con los procesos que ocurren dentro de una estructura trabajada en frío, que no resulta en una modificación de la distribución de granos. No obstante, la recuperación por sí misma, contribuye a la nucleación del proceso de recristalización, vía por ejemplo, el mecanismo de coalescencia de subgranos. Durante un régimen de recocido a altas temperaturas, ocurre un fenómeno mediante el cual un nuevo grupo de granos reemplaza la estructura original, normalmente mediante una nucleación y proceso de crecimiento, el cual es conocido como recuperación primaria. Finalmente, después de la recuperación primaria se presenta la etapa de crecimiento de grano, la cual está asociada a temperaturas de recocido más altas y fijas [2].

En algunas microestructuras, la etapa de crecimiento de grano, a veces es reemplazada por un fenómeno conocido como recristalización secundaria, que se presenta cuando algunos granos crecen de manera más rápida que el promedio, lo cual provoca un crecimiento de grano anormal en las microestructuras. El crecimiento de grano anormal se ha observado en microestructuras con partículas reforzantes, microaleadas (con potenciales segregaciones secundarias a altas temperaturas), así como en aquellas que presentan una fuerte textura cristalográfica.

El interés tecnológico por el crecimiento de grano es el resultado de importantes relaciones entre el tamaño de grano y las propiedades, particularmente las mecánicas, tales como la resistencia y la tenacidad (relación Hall-Petch). De esta manera, para aplicaciones a baja temperatura es usual tratar de suprimir el crecimiento de grano, ya sea limitando la temperatura de recocido o mediante la incorporación de partículas. Por otra parte, en situaciones donde el material estará sujeto a un ambiente que involucre la influencia conjunta de esfuerzos y temperatura, es favorable tener un tamaño de grano grande o aún monocristales [2].

Cuando se estudia el comportamiento del tamaño de grano en materiales policristalinos, las fronteras de granos y las interfaces de fronteras son elementos microestructurales importantes. Debido a que éstas pueden afectar una amplia variedad de fenómenos, que en principio, afectan las propiedades promedio de este tipo de materiales. Las fronteras de grano (incluyendo interfaces de fronteras en materiales multifase) pueden jugar papeles más significativos sobre la deformación y la fractura con el incremento de la temperatura, debido al deslizamiento, migración, segregación y fractura de fronteras de grano, así como el inicio de cualquier otro fenómeno intergranular. Los fenómenos intergranulares están involucrados en la plasticidad a alta temperatura en materiales policristalinos, y están estrechamente relacionados con cualquier otro tipo de fenómeno [3]. Se sabe que durante la aplicación de tratamientos térmicos de recocido para control microestructural, las fronteras de grano pueden ejercer tanto efectos benéficos (tales como fuentes de endurecimiento para resistencia a la termofluencia o plasticidad) como perjudiciales (fuentes de heterogeneidad para deformación y fractura así como otros fenómenos relacionados) [3].

Los compuestos intermetálicos con estructuras cristalinas fuertemente ordenadas tales como el FeAl, presentan una fragilidad intrínseca a temperatura ambiente que dificulta su deformación en frío, e imposibilita la aplicación de tratamientos térmicos para su mejoramiento microestructural. Afortunadamente, el uso de técnicas alternativas tales como la atomización-depositación, permitirían producir piezas preformadas con microestructuras más homogéneas y tamaños de grano controlados, en este tipo de aleaciones. No

obstante, debido a que las aleaciones intermetálicas FeAl se consideran para potenciales aplicaciones estructurales a altas temperaturas, donde los materiales estarán sujetos a ciclos térmicos provocados por paros y arranques de equipos, o bien por reparaciones debidas a soldaduras. El estudio y entendimiento del efecto de los tratamientos térmicos de recocido sobre la estabilidad microestructural, es importante e ineludible.

3.1.1 Ley de crecimiento de grano ideal.

El proceso conocido como crecimiento de grano es realizado por la migración de fronteras de grano, con la energía libre de las fronteras como fuerza motriz. El crecimiento de grano puede ser clasificado en dos tipos: crecimiento de grano normal, en donde el tamaño de grano promedio se incrementa sin cambios esenciales en las distribuciones de tamaño y de forma; y el crecimiento de grano anormal (o recristalización secundaria) en donde solamente algunos granos crecen desproporcionadamente a tamaños de grano muy grandes, a expensas de una microestructura de granos pequeños. Existe en la literatura una gran cantidad de trabajos sobre crecimiento de grano [4-23], por lo que en esta sección sólo lo analizaremos de forma breve y selectiva.

Smith [24] mostró que el crecimiento de grano puede ser simulado por el crecimiento de celdas en una espuma de jabón, en la cual las formas de las celdas están controladas por la tensión superficial de sus paredes. El considera que el crecimiento de grano es una consecuencia de la interacción entre los requerimientos topológicos y las necesidades geométricas del equilibrio local de la tensión superficial. El equilibrio metaestable de las celdas requiere que se satisfagan ciertas condiciones en los ángulos que interceptan tres fronteras, es decir, que las tensiones γ_a , γ_b y γ_c de las fronteras deben estar balanceadas (ver figura 3.1). En términos matemáticos esto puede expresarse como:

$$\frac{\lambda_{bc}}{\text{sen } \theta_a} = \frac{\lambda_{ac}}{\text{sen } \theta_b} = \frac{\lambda_{ab}}{\text{sen } \theta_c} \quad (3.1)$$

La ecuación (3.1) se aplica a cualquiera de las tres fronteras, de tal forma que la celda a podría ser una fase diferente a las celdas b y c .

Si se asume que todas las fronteras de la celda en la espuma tienen la misma energía de fronteras, independientemente de la orientación de éstas, la ecuación 3.1 predice que $\theta_a = \theta_b = \theta_c = 120^\circ$. Esto indica que los hexágonos formados por líneas rectas con ángulos internos promedio de 120° , son las figuras geométricas bidimensionales más estables. Además, predice que las celdas con menos de 6 caras serán básicamente inestables y tenderán a disminuir su tamaño, mientras las celdas con más de 6 caras aumentaran. Las celdas con menos de 6 caras serán forzadas a asumir curvaturas bastantes pronunciadas para mantener el equilibrio (ángulos de 120°), y como estas curvaturas serán cóncavas hacia el centro de la celdas, puede esperarse la migración de las caras y en consecuencia la disminución del área de la celda, hasta desaparecer.

Asumiendo que la velocidad de crecimiento de las celdas es proporcional a la curvatura de las paredes del promedio de las celdas, en un instante dado de tiempo. Lo cual esta de acuerdo con el hecho de que las fronteras se mueven como resultado de la difusión gaseosa, causada por una diferencia de presión (desde un lado de una película de jabón a otra), que es proporcional a la curvatura de la frontera. En base a lo anterior podemos derivar una expresión que relacione el tamaño promedio de las celdas con el tiempo. Si D representa el diámetro promedio de las celdas de la espuma de jabón, y c la curvatura de las paredes de las celdas, tenemos que:

$$\frac{dD}{dt} = K'c \quad (3.2)$$

donde t es el tiempo y K' una constante de proporcionalidad. Asumamos ahora que la curvatura del tamaño promedio de la celda es inversamente proporcional a su diámetro, y reescribamos la ecuación 3.2 de la siguiente forma:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{K}{D} \quad (3.3)$$

donde K es otra constante de proporcionalidad. La integración de la ecuación (3.3) nos lleva al siguiente resultado:

$$D^2 = Kt + c \quad (3.4)$$

Asumiendo que D_0 es el tamaño promedio de la celda al iniciar la observación ($t=0$), la

evaluación de la constante de integración resulta en:

$$D^2 - D_0^2 = Kt \quad (3.5)$$

Si bien, se hicieron diversas consideraciones para derivar la ecuación (3.5) [20], las mediciones experimentales del crecimiento de celdas en una espuma de jabón, han mostrado que esta expresión concuerda muy bien con los resultados experimentales. Por otra parte, si asumimos que el tamaño inicial de la celda es muy pequeño al inicio del crecimiento de la celda, entonces es posible despreciar D_0^2 en relación a D^2 , y podemos expresar la ecuación (3.5) como:

$$D^2 = Kt \quad \text{o} \quad K_0 e^{-Q/RT} \quad (3.6)$$

donde $k = K^{1/2}$. La ecuación (3.6) nos dice que el diámetro promedio de las celdas en un espuma de jabón crece en relación a la raíz cuadrada del tiempo.

Por otra parte, si se asume que el crecimiento de grano en los metales ocurre como un resultado de consideraciones de energía superficial, y de la difusión de átomos a través de una frontera de grano, entonces, se puede esperar que la ley de crecimiento de grano a cualquier temperatura dada sea de la misma forma que la que controla el crecimiento de celdas en una espuma de jabón. Además, si se considera que la difusión de átomos a través de la frontera de grano es un proceso activado, se puede demostrar que la constante K de la ecuación (3.5) puede ser reemplazada por la expresión:

$$K = K_0 e^{-Q/RT} \quad (3.7)$$

donde Q es el calor de activación empírico del proceso, T es la temperatura en grados Kelvin y R es la constante universal de los gases. Por lo tanto, la ecuación de la ley de crecimiento de grano puede ser escrita como una función de la temperatura y el tiempo:

$$D^2 - D_0^2 = K_0 t e^{-Q/RT} \quad (3.8)$$

A pesar de que algunos trabajos experimentales de crecimiento de grano se ajustan muy bien con esta ecuación, muchos no concuerdan muy bien con ella. A fin de comparar los resultados de la ecuación (3.8) con la ley de crecimiento de celdas (3.6), y asumiendo que D_0^2 puede ser despreciable en comparación con D^2 , podemos establecer que la ley de crecimiento de grano ideal puede ser escrita en su forma más simple como:

$$D = Kt^{1/2} \quad (3.9)$$

donde $k = K^{1/2}$ y debería ser una función de la temperatura de la forma:

$$k = K^{1/2} = (K_0 e^{-Q/RT})^{1/2} = k_0 e^{-Q/2RT} \quad (3.10)$$

donde $k_0 = K_0^{1/2}$.

La cinética de crecimiento de grano isotérmico para metales puros y materiales de una sola fase, puede ser descrita por la ecuación empírica establecida por Beck [25]:

$$D = Kt^n \quad (3.11)$$

donde D es el diámetro de grano promedio, t es el tiempo de recocido y K y n son parámetros que dependen de la temperatura. Esta ecuación requiere que a $t = 0$, $D = 0$, lo cual no es cierto en el crecimiento de grano. Por esta razón, la ecuación de crecimiento de grano se expresa frecuentemente en la forma:

$$D^{1/n} - D_0^{1/n} = Ct \quad (3.12)$$

donde D_0 es el diámetro de grano promedio antes del crecimiento y C es un parámetro similar a K en la ecuación (3.11). Las ecuaciones (3.11) y (3.12) llegan a ser esencialmente equivalentes cuando D_0 llega a ser despreciable en comparación con D . Se ha demostrado mediante simples manipulaciones matemáticas de la ecuación (3.11), que el exponente n de crecimiento de grano puede ser relacionado con el exponente m de la fuerza motriz en la migración de fronteras.

$$G = M (\Delta F)^m \quad (3.13)$$

donde G es la velocidad promedio de la migración de fronteras, M es la movilidad de las fronteras y ΔF es la energía libre neta para la migración de las fronteras. Resultando que:

$$m = (1/n) - 1 \quad (3.14)$$

Esta correlación no significa necesariamente que la velocidad promedio de crecimiento de grano sea la misma que la de migración de fronteras de grano. Solo se infiere que m y n son parámetros correspondientes en ambos casos.

3.1.2 Teorías de crecimiento de grano.

El fenómeno de crecimiento de grano ha sido objeto de considerables investigaciones teóricas y de simulación, y los detalles experimentales del proceso están más o menos bien entendidos. Se ha encontrado que los granos en un metal policristalino muestran una distribución característica tanto en tamaño y forma durante su crecimiento normal, y se han propuesto dos modelos básicamente diferentes para explicar esto. En la siguiente sección se da una breve explicación de estos modelos:

3.1.2.1 Crecimiento de grano normal.

En la década de los 50's diversos investigadores dedujeron una ley de crecimiento parabólica para el crecimiento de grano normal, aunque lo lograron por distintos métodos [1]. Tiempo después, Hillert [26] propuso un tipo de modelo que considera que el movimiento de granos dentro de un espacio de tamaños de grano, se da bajo la acción de fuerzas capilares (modelo de arrastre). En este modelo el crecimiento de grano se describe como un proceso determinístico, en donde cada grano dentro de una clase de tamaños de grano, crece de una manera similar y predecible. Hillert determina una ecuación que también es parabólica. Se ha mostrado que muchas de las observaciones experimentales sobre crecimiento de grano en zonas refinadas de hierro concuerdan muy bien con las formulaciones de Hillert. Sin embargo, su función teórica de distribución de tamaños de grano, muestra mucha variación con los resultados experimentales.

Más tarde, Lout [27] con un método muy diferente, propone un modelo en el que el crecimiento de grano puede ser considerado como un proceso de movimientos de granos al azar, a través del espacio tamaño de grano. En este método el crecimiento de grano llega a ser un proceso como la difusión, con la función de distribución F , dada mediante una ecuación tipo difusión. Lout considera que son las caras en vez de los granos las que tienen un significado físico en el crecimiento de grano, y que el movimiento de las caras es claramente un proceso estadístico. Una condición necesaria para que este tratamiento sea válido, es que las distribuciones de tamaños y formas de grano deben permanecer

invariantes durante el proceso de crecimiento.

Posteriormente Hunderi y Ryum [28], mostraron que el modelo de arrastre de Hillert no tenía bases físicas sólidas, ni que tampoco el modelo de difusión de Lout podía ser considerado satisfactorio, ya que éste ignoraba las fuerzas capilares. Como un método alternativo, ellos sugirieron un modelo que asume que el movimiento de granos se debe tanto al arrastre como a la difusión, y combinan las dos teorías en una ecuación de difusión Fokker-Plank, en el espacio tamaño de grano. Ellos han estado intentando modificar los modelos y unificarlos en uno sólo, sin embargo, admiten que esto es muy complicado y se necesita seguir realizando enormes esfuerzos de investigación para lograrlo.

Finalmente, en una de las últimas teorías de crecimiento de grano propuestas, dada por Pande [29] y Pande y Dantsker [30], sugieren que el crecimiento de grano en materiales policristalinos se desarrolla dentro del espacio y tiempo de acuerdo a leyes probabilísticas, y por lo tanto, puede ser clasificado como un proceso estocástico. El elemento estocástico del crecimiento de grano puede ser debido a variaciones locales en la vecindad de granos individuales, así como por la fluctuación al azar de las fronteras de grano. Adicionalmente, el crecimiento de grano puede tener una componente de arrastre debida a procesos físicos que imponen cambios sobre el sistema. Sin embargo, esta teoría ha sido duramente criticada por Hunderi y Ryum [31], ya que aseguran que en ésta, no se satisface el requerimiento de la conservación del volumen durante el crecimiento de grano, y por lo tanto, no representa una distribución cuasiestacionaria. Ellos creen que la teoría estocástica solamente satisface las condiciones de frontera para crecimiento de grano en una dimensión. Como puede verse, hoy en día no existe una teoría o modelo que explique de manera contundente el fenómeno de crecimiento de grano normal.

3.1.2.2 Crecimiento de grano anormal.

Con respecto al crecimiento de grano anormal, no existen teorías formales para su explicación, sin embargo, existe consenso de que ésta ocurre bajo una o más de las siguientes condiciones estructurales [32-40]: (1) que exista una fase secundaria finamente

dispersada, (2) que exista una fuerte textura cristalográfica preferencial, y (3) que los granos primarios hayan alcanzado un tamaño límite impuesto por el espesor de las láminas.

3.2 ANTECEDENTES SOBRE CRECIMIENTO DE GRANO EN ALEACIONES FeAl.

Los primeros estudios del comportamiento del crecimiento de grano en aleaciones con estructura cristalina ordenada (FeCo, Ni₃Fe, Cu₃Au), deformadas y subsecuentemente recocidas se realizaron a principios de los años 60's, cuando estaban de moda estudios tales como: temperaturas críticas de ordenamiento cristalográfico, recristalización primaria en presencia de una super-red cristalográfica, así como del endurecimiento y ablandamiento de las aleaciones deformadas antes de iniciarse la recristalización [41].

En lo que respecta a las aleaciones FeAl, según Vedula y Stephens [42], aparentemente hasta finales de 1987 ya se habían realizado algunos experimentos de crecimiento de grano sobre esta aleación, pero no mencionan detalles. Whittenberger [43] fue el primero en reportar el efecto del recocido sobre el crecimiento de grano en una aleación FeAl. Él encontró que el tamaño de grano de una aleación Fe-40Al producida por compactación de polvos, se incrementaba desde 55 hasta 185 μm después de 16 horas de recocido a 1262°C. Por otra parte, Baker y Gaydosch [44] identificaron por primera vez de manera concluyente la migración de fronteras de grano y recristalización dinámica en una aleación Fe-47Al, obtenida por extrusión de listones fabricados por la técnica conocida en inglés como "melt spinning". En este trabajo reportan migración de fronteras de grano por arriba de los 627°C y recristalización dinámica a 727 y 827°C, en especímenes policristalinos de grano fino deformados lentamente. Asimismo, observaron un incremento del tamaño de grano de 16 a 27 μm después de un recocido por 5 horas a 1200°C.

No fue sino hasta finales de 1989, cuando Schmidt, Nagpal y Baker [45] presentaron el primer estudio sistemático del efecto de la concentración de aluminio y la temperatura de recocido, sobre la cinética de crecimiento de grano en 5 aleaciones FeAl (34, 40, 45, 50 y 51 at.%Al). Las aleaciones obtenidas mediante extrusión de lingotes de colada fueron

recocidas a 900 y 1200°C durante tiempos de 1 a 336 horas. Los resultados obtenidos indicaron que la velocidad de crecimiento de grano disminuía con el incremento del contenido de aluminio, además de que a temperaturas de 1200°C la velocidad de crecimiento era muy rápida, alcanzándose tamaños de grano mayores a 1 mm. En este trabajo no se pudo observar una tendencia clara y sistemática de crecimiento a 900°C, como la que se presentó a 1200°C.

A principios de la década de los 90's, se reportó la ocurrencia de crecimiento de grano anormal en aleaciones FeAl fabricadas por extrusión en caliente de polvos pre-aleados [46-47]. El crecimiento anormal fue atribuido a la fuerte textura cristalográfica que presentaron las aleaciones después del extruido, así como a la presencia de partículas oxidadas formadas durante el extruido.

En 1994 Fasching, Edwards y David [48] publicaron un trabajo sobre la cinética de crecimiento de grano del aluminuro de hierro denominado FA-129 (77.7%Fe, 15.9%Al, 5.45%Cr, 0.97%Nb y 0.05%C (% en peso)). La aleación FA-129 fue obtenida por el proceso colada-extruido-rolado en caliente. Ellos encontraron que en el intervalo de temperaturas de 500 a 1050°C y tiempos de recocido de 20 minutos hasta 170 horas, los datos obtenidos se ajustaban a una ley de crecimiento del tipo $D=Kt^n$. Además, de que el exponente de crecimiento n , se incrementaba de manera consistente con el aumento de la temperatura en todos los ensayos. Solo pudieron observar crecimiento de grano anormal a temperaturas por arriba de los 960°C, el cual relacionaron con la disolución de partículas de segunda fase y la alta energía de deformación almacenada durante la extrusión y el rolado.

En 1996 Yang y Baker [49] publicaron un trabajo donde presentan los resultados de un estudio de recristalización estática en aleaciones FeAl (40, 43, 45, 48 y 50 at.%Al) y Ni₃Al con y sin boro. Ellos usaron una máquina para medir durezas con el fin de impartir deformación a las aleaciones. En este trabajo reportan que con el aumento del grado de ordenamiento cristalográfico, la temperatura de recristalización se incrementa y la velocidad de crecimiento de grano disminuye. Mientras que el boro retarda la recristalización resultando en un crecimiento de grano lento.

Finalmente, en 1997 Bystrzycki, J. Paszula y Varin [50] y en 1998 Bystrzycki y Varin [51] presentan un par de trabajos sobre el efecto de la deformación mediante cargas explosivas y el subsecuente tratamiento térmico de recocido, en la microestructura y la microdureza de dos aleaciones base FeAl fabricadas mediante colada. En ambos trabajos descubren que la aleación Fe-40Al (0.1at.%Zr, 0.05at.%B) inicia su recrystalización después de 1 hora de recocido a 700°C, y que el Fe-35Al-4.3Cr (0.1at.%Zr, 0.05at.%B), lo hace después de 1 hora a 900°C. Además, reportan una disminución anómala de la microdureza antes del inicio de la recrystalización.

Los antecedentes discutidos anteriormente sobre el estudio de tratamientos térmicos de recocido y la cinética de crecimiento de grano en aleaciones intermetálicas base FeAl, muestran que aún quedan muchos aspectos por evaluar en este tipo fenómeno, con el fin de lograr un mejor entendimiento. Además, no se encontró ningún trabajo referente al estudio de la estabilidad microestructural y la cinética de crecimiento de grano, en aleaciones FeAl fabricadas por el método atomización-depositación, microaleadas con boro y reforzadas con partículas de alúmina.

3.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los datos obtenidos durante los experimentos de recocido isotérmico se graficaron como tamaño de grano promedio contra tiempo de recocido, y se ajustaron usando una ecuación del tipo $D=Kt^n$. Esta ecuación se seleccionó para fines de comparación con los resultados obtenidos por Fasching, Edwards y David [48].

3.3.1 Cinética de crecimiento de grano de la aleación FeAl40at.%, (FA).

En la figura 3.2 se muestran las curvas de la cinética de crecimiento de grano de la aleación FA, así como la ecuaciones de crecimiento de grano con sus respectivos coeficientes de determinación estadística, R^2 . Estas curvas indican que la velocidad de crecimiento de grano más alta se presentó a 1200°C, y fue a esa temperatura donde los datos se ajustaron mejor a la ecuación $D=Kt^n$, con un valor del coeficiente R^2 de 0.8799. Es

bien conocido que cuando un material policristalino se acerca a temperaturas cercanas a su punto de fusión, la cinética de crecimiento se describe mejor con la ecuación de crecimiento de grano ideal [52].

Por otra parte, podemos observar que a temperaturas de 600 y 900°C, las velocidades de crecimiento de grano fueron significativamente más bajas que las observadas a 1200°C, aunque en estas condiciones, el ajuste de los datos con la ecuación $D=Kt^n$ resulta en coeficientes de regresión muy pobres (0.6486 y 0.4319). La presencia de microporos en la microestructura del FeAl40at.% (ver figura 3.3) pudo jugar un papel importante en la inhibición del crecimiento de grano a esas temperaturas. Se sabe que los poros representan obstáculos para el movimiento de las fronteras de grano, y retardan el crecimiento de grano en materiales policristalinos. En la figura 3.4 se presenta la evolución microestructural de la aleación FA durante su recocido isotérmico. En esta figura se muestra evidencia del efecto de los poros sobre el movimiento de los granos. Obsérvese, que algunas fronteras de grano muestran ondulaciones que coinciden con los poros de la microestructura. El efecto de los poros sobre el crecimiento de grano en una microestructura de un metal sometido a recocido, se discute ampliamente en la referencia [14].

Aunque no existen estudios sistemáticos previos de la cinética de crecimiento de grano en aleaciones FeAl fabricadas por atomización-depositación, Schmidt, Nagpal y Baker [45] reportan que durante el recocido de aleaciones FeAl obtenidas por extrusión múltiple de lingotes (de colada), la cinética de crecimiento de grano del Fe-40Al (at.%) después de 336 horas de recocido, es mucho mayor a 1200°C (con tamaños de grano mayores a 1 mm) que a 900°C. Tales resultados concuerdan bien con la tendencia mostrada por los obtenidos en esta investigación, aunque en nuestro caso las aleaciones se recocieron solo por 72 horas. Sus datos experimentales graficados como $(d_2 - d_0^2)$ contra $t^{1/2}$ mostraron que a 900°C la curva obtenida no representaba una buena descripción de la cinética de crecimiento de grano. Sin embargo, a 1200°C la curva si mostró un buen ajuste lineal. A este respecto, sus resultados a 900°C pudieron ser afectados por la fuerte textura cristalográfica que presentan las aleaciones FeAl obtenidas por extrusión. Stout y Crimp

[46], han reportado que existe una fuerte relación entre la textura y el crecimiento de grano bimodal observado en barras de FeAl40at% producida por extrusión. En nuestro caso la porosidad del material pudo ser la causante del comportamiento a 900°C.

La figura 3.2 también muestra que en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, la cinética de crecimiento de grano es prácticamente la misma. Lo anterior sugiere que en este intervalo de temperaturas la aleación tiene una buena estabilidad microestructural, y la cinética de crecimiento de grano es independiente de la temperatura de recocido. No obstante, el ajuste de las curvas con la ecuación $D=Kt^n$, pareciera mostrar un comportamiento anómalo, que podría ser relacionado con la recristalización de la microestructura. En la siguiente sección se discute esto más ampliamente.

3.3.2 Cinética de crecimiento de grano de la aleación FeAl40+0.1at.%B, (FAB).

Las curvas de la cinética de crecimiento de grano de la aleación FAB se presentan en la figura 3.5. En ellas se puede observar que al igual que en la aleación FA, la cinética de crecimiento de grano más alta se presentó a 1200°C, con un valor para R^2 de 0.9023. Mientras que para 600 y 900°C los valores de R^2 fueron pobres, denotando con esto lo inapropiado de la ecuación $D=Kt^n$, para la descripción del comportamiento de crecimiento de grano a estas condiciones de ensayo. La presencia de boro en la microestructura aunado a la de los poros (ver figura 3.6), pudieron afectar la cinética de grano en este intervalo de temperatura. En la figura 3.7 se muestra la evolución microestructural del FAB durante los ensayos de recocido, y se puede observar el efecto de los poros sobre las fronteras de grano. Los poros presentan obstáculos para el movimiento de las fronteras de grano, e inhiben su crecimiento.

También es posible observar en la figura 3.5, que la diferencia de las cinéticas de crecimiento de grano en el intervalo 900 a 1200°C, no es tan alta como la mostrada por el FA (ver figura 3.2). En un trabajo previo, Yang y Baker [49] reportan que la aleación FeAl40at.% dopada con boro (0.12at.%) disminuye su velocidad de recristalización y de crecimiento de grano, en comparación con la de la aleación FeAl40at.%. En su discusión

sugieren que los átomos de boro se concentran presumiblemente alrededor de las dislocaciones reduciendo su movilidad, lo que provoca a su vez una reducción de la movilidad de las fronteras de grano. Esto podría explicar en principio, porque en nuestros ensayos, la diferencia en la cinética de crecimiento de grano del FAB en el intervalo de temperaturas de 900 a 1200°C, no fue tan alta como la mostrada por el FA.

La figura 3.5 también muestra una anomalía en la cinética de crecimiento de grano en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C. Esta anomalía pudo ser provocada por la presencia de proceso de recrystalización de la microestructura. En la figura 3.7 se puede observar la diferencia del tamaño de grano en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C. Recordemos que el método de fabricación de la aleación fue un proceso de solidificación rápida, que implica un enfriamiento rápido del metal fundido y atomizado. La fuerza motriz para la recrystalización del FAB, pudo venir de la energía almacenada por la microestructura en forma de esfuerzos residuales, provocados por el choque térmico al que se sometió durante su solidificación rápida. Se han reportado varios estudios del efecto del boro sobre la microestructura del FeAl40at.%, y se han propuesto varios mecanismos para explicarlo [49,53-55]. Se cree que el boro induce cambios en la química y estructura de las fronteras de grano, y que puede segregar y/o provocar desorden de la red cristalina en las fronteras de grano, disminuyendo su movilidad. En base a lo anterior, se puede esperar que la adición de boro en el FeAl40at.%, haya provocada una alta retención de esfuerzos residuales en la microestructura.

En un trabajo previo, Yang y Baker [49] reportan que una aleación FeAl40+0.12at.%B deformada mediante una indentación, y posteriormente recocida en el intervalo de temperaturas de 700 a 900°C, empieza a mostrar signos evidentes de recrystalización a 900°C. Por su parte Liu y George [53] reportaron que para alcanzar la recrystalización de la aleación FeAl40at.% con y sin boro (colada y rolada a 1100°C), tuvieron que recocerla por 1 hora a 900°C. Los antecedentes anteriores respaldan la hipótesis de la presencia un proceso de recrystalización a 900°C, en la aleación FAB fabricada por atomización-depositación.

Para una discusión complementaria, en la figura 3.8 se muestra una gráfica del efecto de la temperatura de recocido sobre la topología del grano (número de caras por grano, n) de la aleación FAB, recocida por 24 horas. Se sabe que si el número de caras alrededor de un grano es menor a 6, éste eventualmente encogerá y desaparecerá durante el recocido, mientras que los granos con más de 6 caras crecerán. Se puede observar que a 900°C la distribución del número de caras por grano no sigue el comportamiento normal del resto de las temperaturas. Además, a esta temperatura el porcentaje de granos con menos de 6 caras es muy alto, lo cual traería como consecuencia una disminución del tamaño de grano promedio en la microestructura (evidencia de la presencia de un proceso de recristalización). Lo anterior refuerza la hipótesis de la presencia un proceso de recristalización a 900°C en la aleación FAB.

3.3.3 Cinética de crecimiento de grano de la aleación FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃, (FAL).

Para el caso de la aleación FAL, las curvas de la cinética de crecimiento de grano se presentan en la figura 3.9. En general, en esta aleación se obtuvieron los mejores ajustes de los datos experimentales con la ecuación $\bar{D}=Kt^n$, con valores de R^2 de 0.9513, 0.9561 y 0.8572 para las temperaturas de 1200, 900 y 600°C, respectivamente. Obsérvese que el tamaño de grano inicial de la aleación FAL (ver figura 3.10) muestra una distribución muy homogénea, en comparación con los tamaños de grano del FA y del FAB (figuras 3.3 y 3.6). El tamaño de grano homogéneo del FAL pudo tener mucha influencia en la obtención de buenos ajustes de los datos de crecimiento de grano. Se sabe que una microestructura con tamaños de grano inicial no homogéneo, puede provocar crecimiento de grano anormal. Lo cual traería como consecuencia un mal ajuste de los datos con la ecuación de crecimiento de grano normal.

Al igual que en el FA y el FAB, el FAL presenta la cinética de crecimiento de grano más alta a 1200°C, y la menor a 600 y 900°C. Es evidente que la adición de boro, la presencia de microporos y las partículas de alúmina en la microestructura, inhiben de manera significativa el crecimiento de grano en esta aleación. En la figura 3.10 se muestra la

microestructura inicial de la aleación $\text{FeAl}_{40}+0.1\text{at.}\% \text{B}+10\text{at.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$, en ella se pueden observar claramente las partículas de alúmina y los microporos.

Asimismo, el FAL también presentó la anomalía de la cinética de crecimiento de grano en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C. La presencia de esta anomalía se discutió ampliamente en la sección previa. Por otra parte, parece ser que el menor tamaño de grano inicial y las partículas de alúmina de la aleación FAL, no tienen ningún efecto sobre la aparición de esta anomalía. Finalmente, en la figura 3.11 se muestra la evolución microestructural de la aleación FAL durante su recocido isotérmico. En ella se puede observar el efecto que tienen las partículas de alúmina, en la inhibición del crecimiento de grano.

3.3.4 Efecto del boro y las partículas de alúmina sobre la cinética de crecimiento de grano.

Para fines de comparación, en la figura 3.12 se muestran las curvas de la cinética de crecimiento de grano de las tres aleaciones estudiadas, a 600, 900 y 1200°C. Sin embargo, sólo es posible comparar la cinética de las aleaciones FA y FAB, ya que son las únicas que presentan aproximadamente el mismo tamaño de grano inicial. Esta comparación nos permite observar que a 1200°C (figura 3.12a), el boro juega un papel importante en la inhibición del crecimiento de grano, mientras que a 900°C (figura 3.12b), éste no parece tener un efecto significativo. Sin embargo, a 600°C (figura 3.12c) el boro sí parece afectar la cinética de crecimiento. Aunque de acuerdo con los resultados discutidos hasta ahora, sería más conveniente hablar de cinética de recristalización en vez de cinética de crecimiento de grano, a temperaturas menores de 900°C.

Con el fin de comparar la cinética de crecimiento de grano de las tres aleaciones, en la figura 3.13 se presentan las curvas de la cinética de crecimiento de grano, graficadas como incrementos de tamaño de grano contra temperatura de recocido. En estas curvas, también se puede observar que a 1200°C (figura 3.13a), el boro retarda la cinética de crecimiento de grano del $\text{FeAl}_{40}\text{at.}\%$, y disminuye más con la presencia de partículas de alúmina.

Existen algunos trabajos donde se reporta que las partículas de segunda fase, así como la segregación de impurezas en las fronteras de grano, promueven el anclaje de las fronteras de grano y frenan su movimiento [3,56]. También se puede notar que a 900°C (figura 3.13b) la cinética de las tres aleaciones es muy similar, lo cual sugiere que a esta temperatura el boro y las partículas de alúmina no tienen ningún efecto sobre la cinética de crecimiento de grano. Sin embargo, a 600°C (figura 3.13c) tanto el boro como la alúmina afectan la cinética de recristalización del FeAl40at.%.

En la figura 3.14 se presenta el efecto del tiempo de recocido sobre el tamaño de grano en función de la temperatura de recocido, para las tres aleaciones estudiadas. Se observa en general, desde el punto de vista microestructural, que su estabilidad es buena en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, y que se pierde rápidamente al aumentar la temperatura hasta 1200°C. Estas curvas muestran bien el efecto del proceso de recristalización presente en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, en las aleaciones FeAl.

El efecto de la temperatura de recocido sobre el exponente de crecimiento de grano, n , se muestra en la figura 3.15. Uno de los parámetros menos entendidos en la ecuación de crecimiento de grano es el exponente de tiempo, n . Existe reportes que indican que para un material dado, usualmente el exponente n se incrementa con el incremento de la temperatura, y varía dentro de un amplio límite, desde valores menores de 0.1 hasta 0.5 [1,14]. Podemos observar que el exponente n de las tres aleaciones FeAl, disminuye en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C y después aumenta gradualmente a 1200°C. Obsérvese que la disminución del exponente n en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, es más marcada para el FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B. Esta disminución podría ser un reflejo del proceso de recristalización ocurrido en ese intervalo de temperaturas, en ambas aleaciones.

Puede destacarse que los valores de n de las tres aleaciones fueron muy bajos, desde 0.0133 a 0.0824 para el FA, de 0.0133 a 0.0514 para el FÁB y de 0.0341 a 0.0729 para el FAL. Se sabe que la presencia de impurezas, poros o partículas de segunda fase en una

microestructura, inhiben el crecimiento de grano y provocan que el exponente n presente valores muy bajos [14]. En un trabajo previo, Fasching, Edwards y David [48] realizaron estudios de cinética de crecimiento de grano sobre la aleación FA-129 (Fe77+Al15.9+Cr5.45+Nb0.97+C0.05 (wt%)) producida por colada y doblemente rodada en caliente, obteniendo valores de n desde 0.02 hasta 0.08 (500-1050°C). Posteriormente, volvieron a realizar el mismo experimento, pero antes, rolaron la aleación en frío, y obtuvieron valores de n desde 0.018 hasta 0.06 (500-1050°C). Sus resultados confirman el efecto de los microaleantes y de los tratamientos termomecánicos, sobre los valores del exponente de tiempo, n . Por otra parte, en nuestros experimentos no fue posible determinar una energía de activación aparente para el proceso de crecimiento de grano, debido a que n varía con la temperatura. Lo mismo ocurrió con los resultados obtenidos por Fasching, Edwards y David.

Finalmente, en la figura 3.16a se muestra evidencia de la ocurrencia de crecimiento de grano anormal en la aleación FA a 1200°C, mientras que en la figura 3.16b la aleación FAL muestra una microestructura característica del crecimiento de grano normal (con tamaño de grano homogéneo), a la misma temperatura de recocido.

3.3.5 Efecto de la temperatura de recocido sobre la microdureza.

Las gráficas de la figura 3.17 presentan el efecto de la temperatura de recocido sobre la microdureza de las aleaciones FA, FAB y FAL. El FA disminuye su microdureza de manera significativa en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, y después la incrementa en intervalo de 900 a 1200°C, para todos los tiempos de recocido. Bystrzycky y Varin [51] reportan la ocurrencia de un fenómeno de ablandamiento anómalo previo a la recristalización de las aleaciones Fe-40Al-0.1Zr-0.05 (at.%) y Fe-35Al-4.3Cr-0.1Zr-0.05B (at.%), durante su recocido isotérmico. Ellos encontraron que mientras la microdureza del Fe-40Al-0.1Zr-0.05B (at.%) aumentaba gradualmente después de iniciada la recristalización, la del Fe-35Al-4.3Cr-0.1Zr-0.05B (at.%) lo hacía muy lentamente. Cabe mencionar que sus aleaciones fueron producidas mediante fusión en un horno de inducción y succionadas en tubos de cuarzo de 4.8 mm de diámetro. Antes de los experimentos de

recocido isotérmico, sus aleaciones fueron homogeneizadas por 10 horas a 1000°C y después por 100 horas a 500°C, y finalmente deformadas mediante cargas explosivas. Posteriormente, las aleaciones se recocieron por una hora en el intervalo de temperaturas de 500 a 1000°C, y se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente. En nuestro caso, la disminución de la microdureza de la aleación FA, también parece estar relacionada con la ocurrencia de un proceso de recristalización, el cual se ha discutido ampliamente en las secciones anteriores.

Por otra parte, en el FAB la microdureza disminuyó significativamente hasta los 900°C y posteriormente muy lentamente hasta los 1200°C, durante recocidos de hasta 48 horas. Sólo pudo observarse el comportamiento mostrado por el FA hasta las 72 horas de recocido. Se sabe que la adición de microaleantes puede aumentar la temperatura de recristalización de las aleaciones intermetálicas con estructuras cristalinas altamente ordenadas. A este respecto Bystrzycky y Varin [51] muestran que los microaleantes también afectan la microdureza de este tipo de aleaciones durante su recristalización, al disminuir su incremento de manera significativa (manteniéndolo casi constante). En nuestro caso, observamos que efectivamente la adición de boro disminuyó la caída de la microdureza durante el proceso de recristalización.

Finalmente, la microdureza del FAL disminuyó significativamente durante las primeras 12 horas de recocido en todo el intervalo de temperaturas, mientras que en el intervalo de recocido de 12 a 24 horas lo hizo de manera lenta. En el resto de los tiempos de recocido la microdureza mostró el mismo comportamiento que el FA. Al parece ser las partículas de alúmina afectan de manera importante la microdureza durante las primeras 12 horas de recocido.

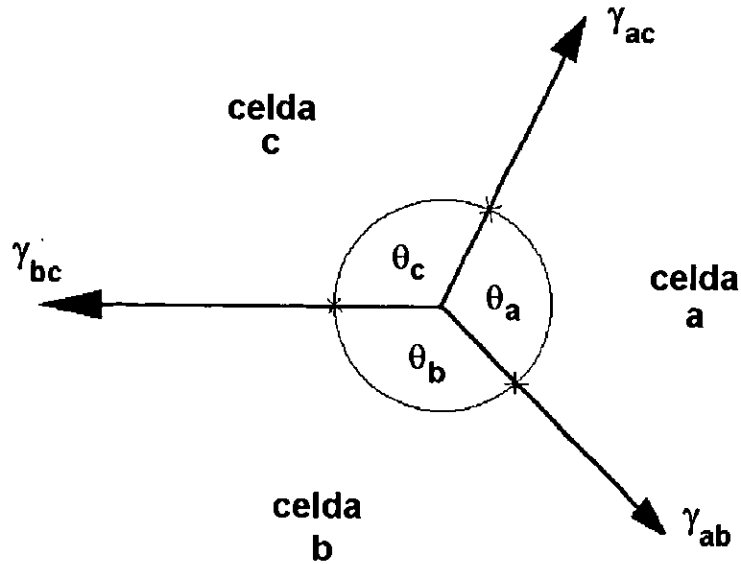


Figura 3.1 Balance de tensiones en la intersección de 3 fronteras en equilibrio metaestable.

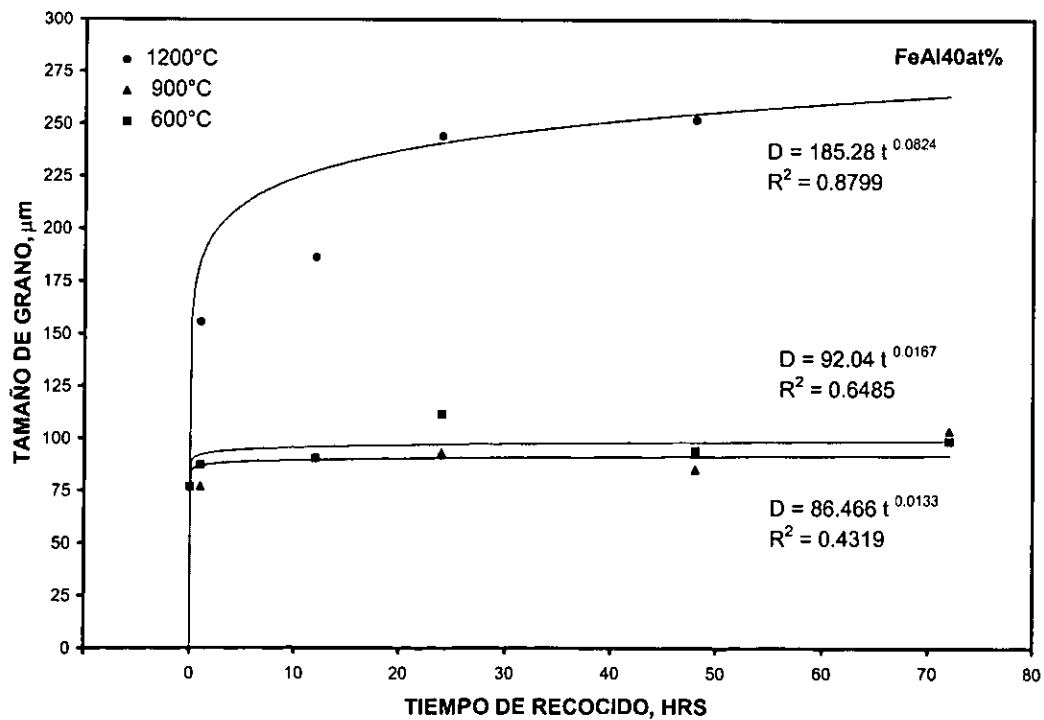


Figura 3.2 Cinética de crecimiento de grano del FeAl40at.%, (FA).



Figura 3.3 Microestructura inicial de la aleación FeAl40at.%, (FA).

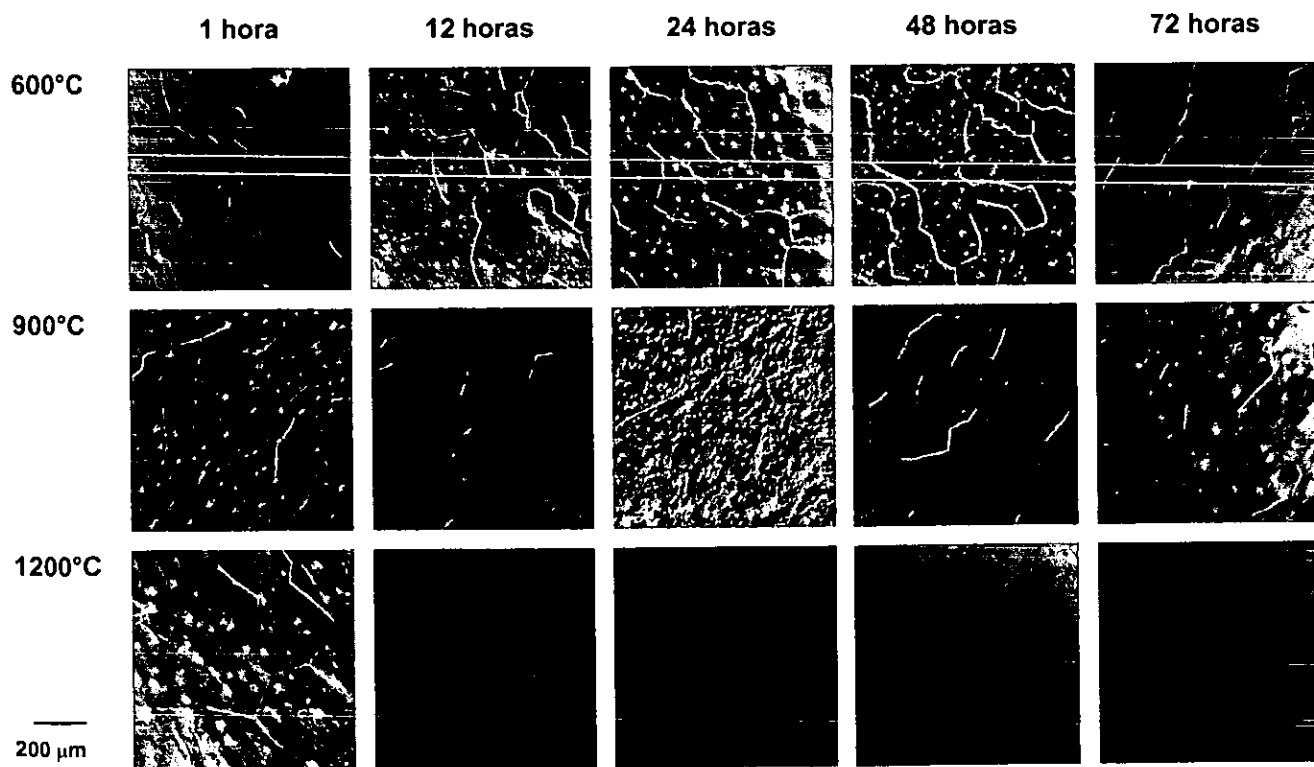


Figura 3.4 Evolución microestructural de la aleación FeAl40at%, (FeAl40at.%).

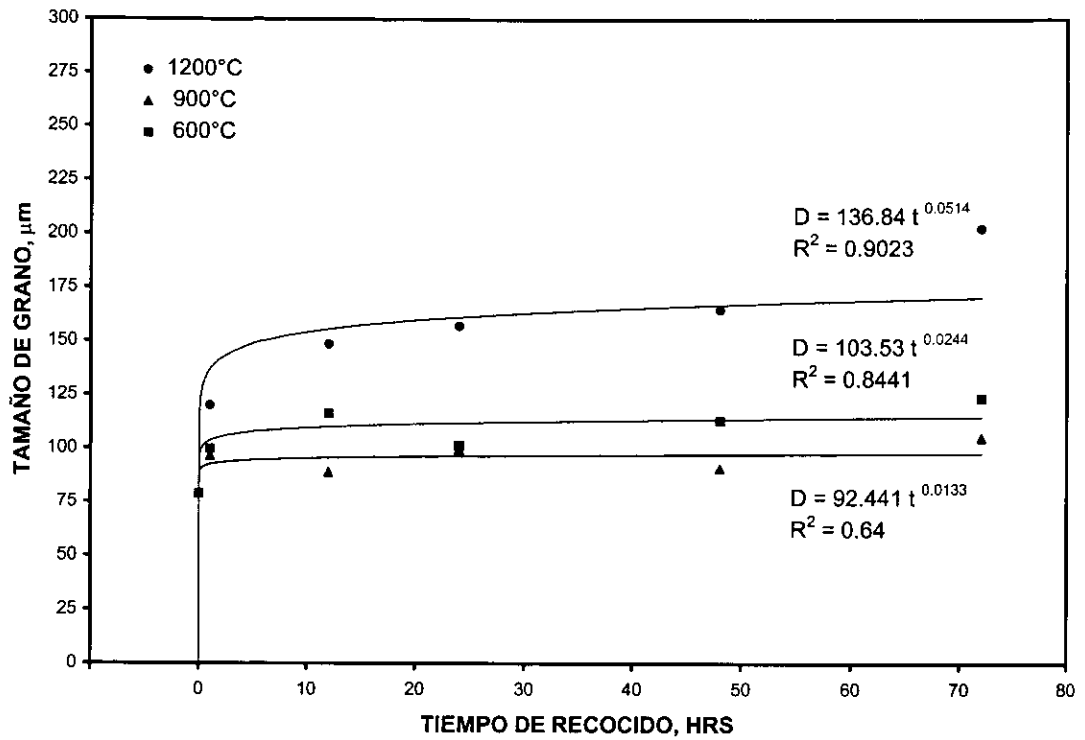


Figura 3.5 Cinética de crecimiento de grano del FeAl40+0.1at%B, (FAB).

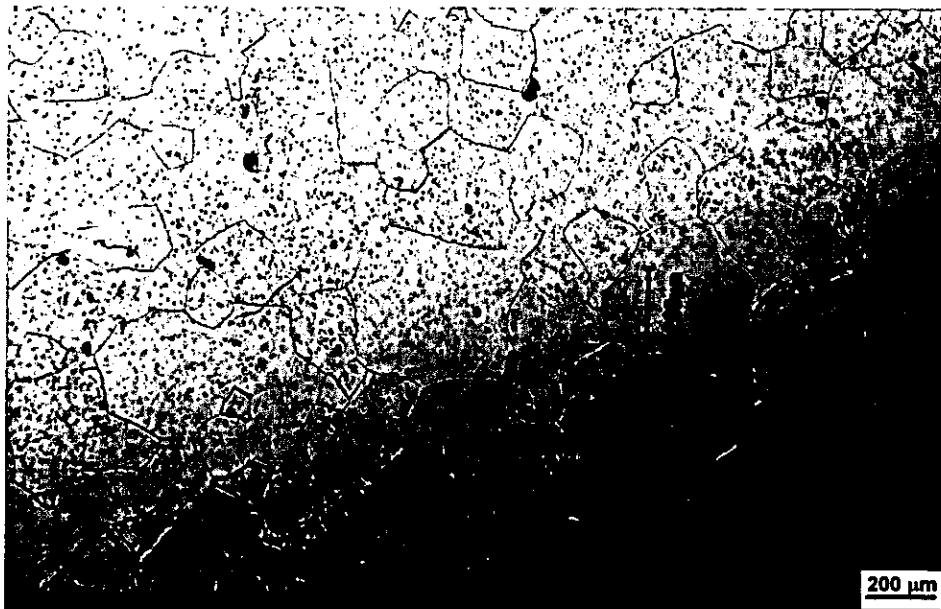


Figura 3.6 Microestructura inicial del FeAl40+0.1at%B, (FAB).

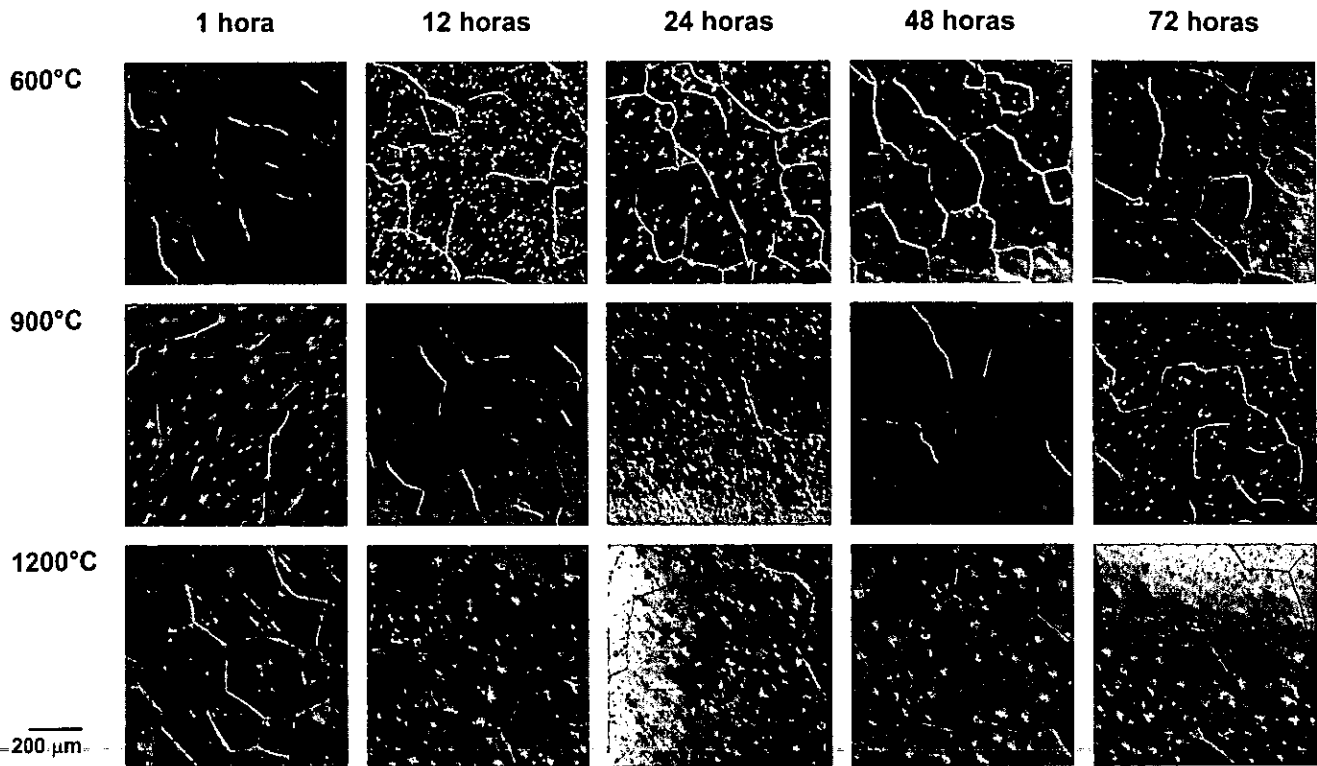


Figura 3.7 Evolución microestructural del FeAl₄₀+0.1at%B, (FeAl₄₀+0.1at.%B).

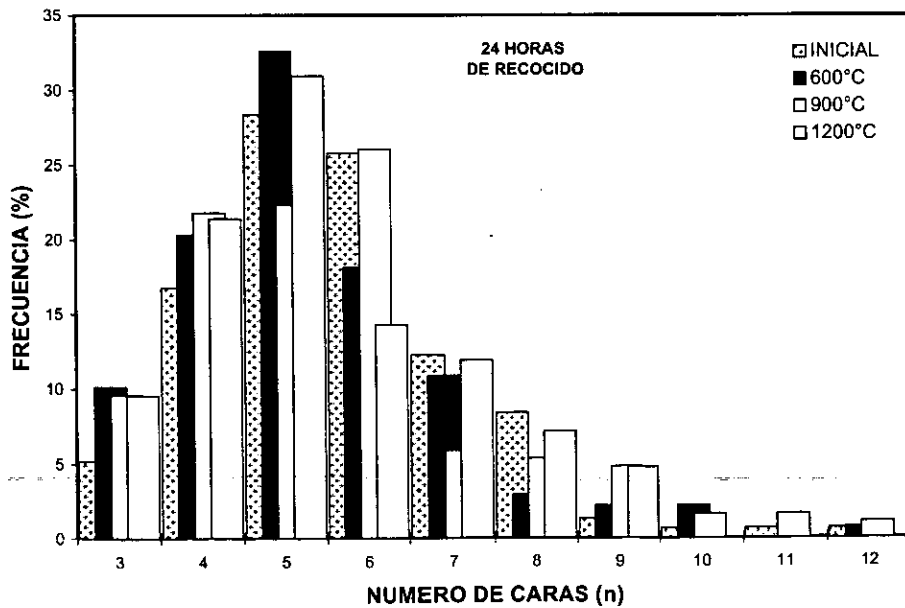


Figura 3.8 Frecuencia de distribución de caras por grano en la aleación FAB, (24 horas).

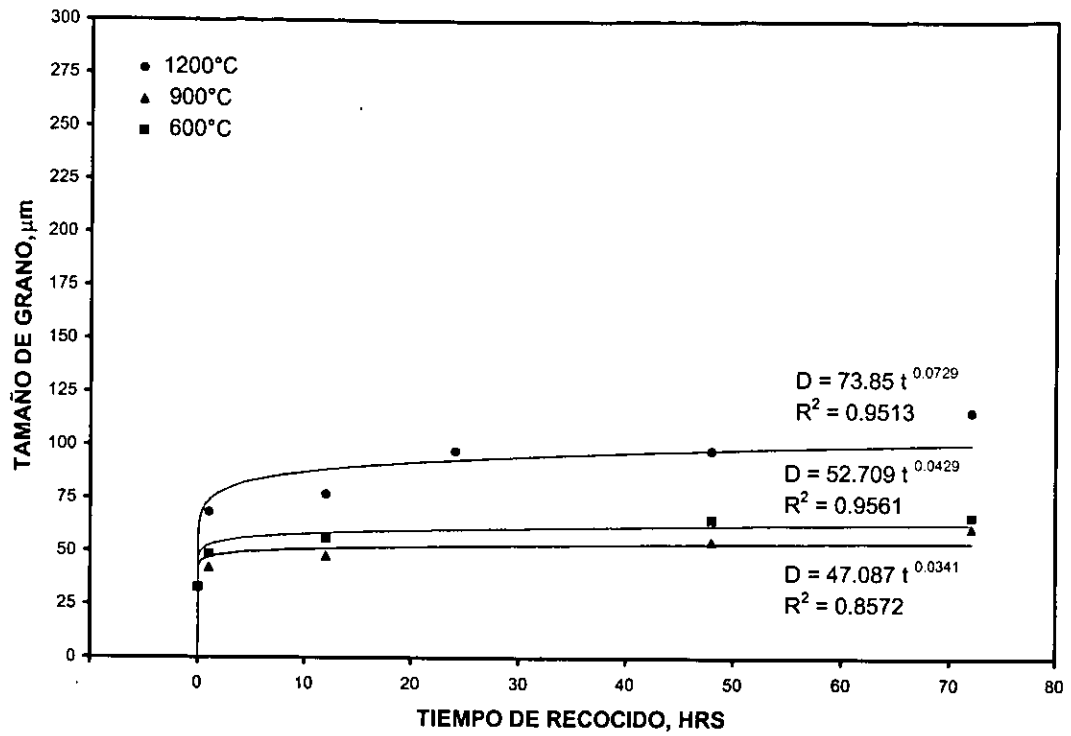


Figura 3.9 Cinética de crecimiento de grano del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃, (FAL).



Figura 3.10 Microestructura inicial del FeAl40+0.1at%B+10at%Al₂O₃, (FAL).

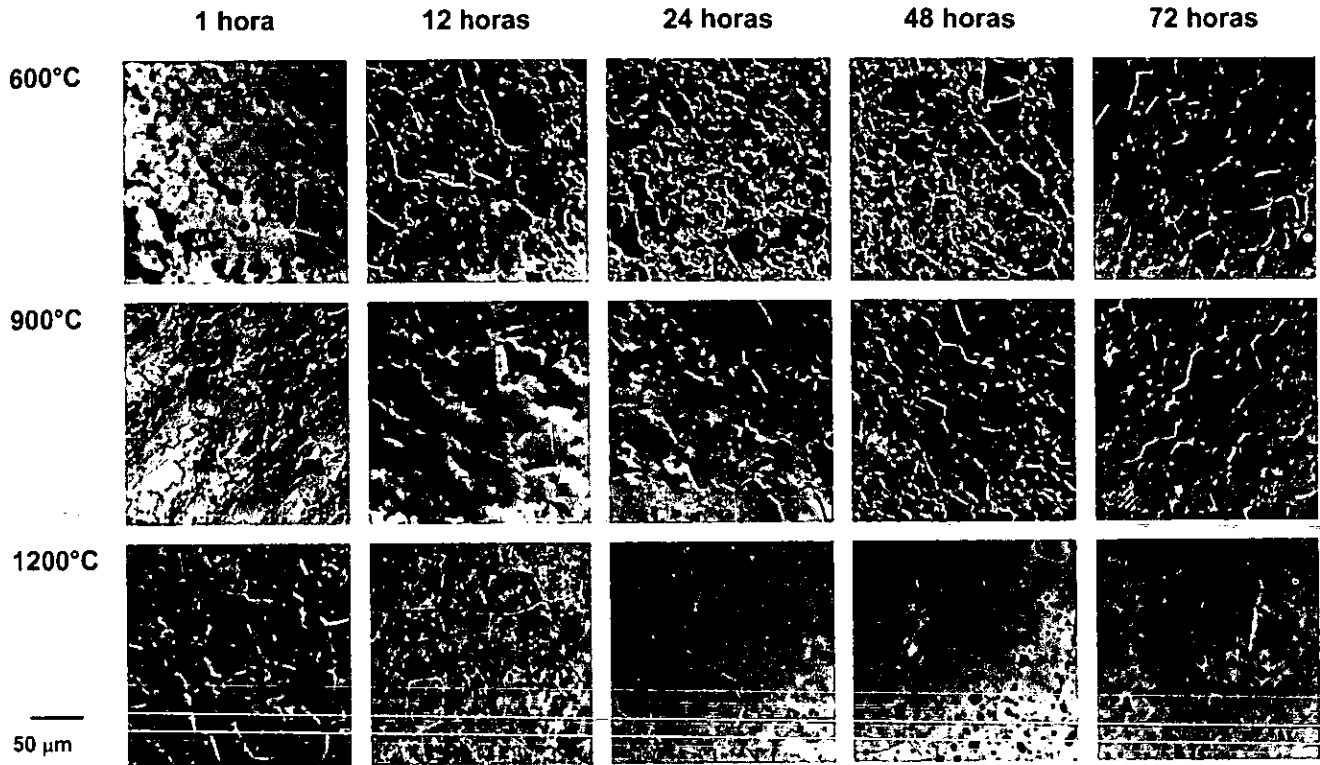


Figura 3.11 Evolución microestructural del $\text{FeAl}_{40}+0.1\text{at}\% \text{B}+10\text{at}\% \text{Al}_2\text{O}_3$, (FAL).

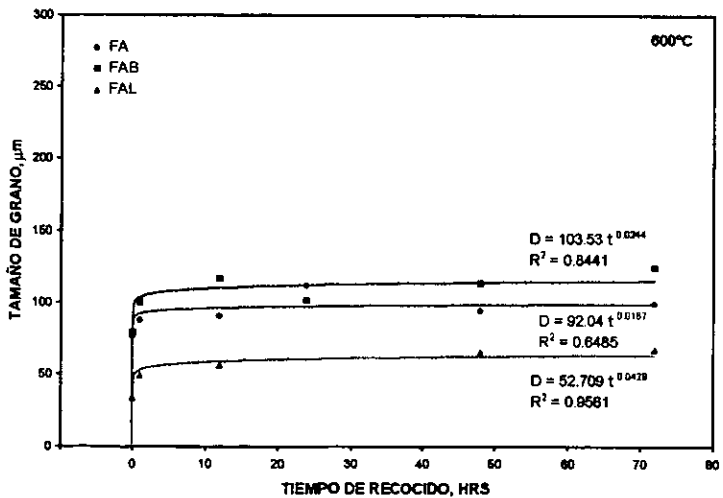
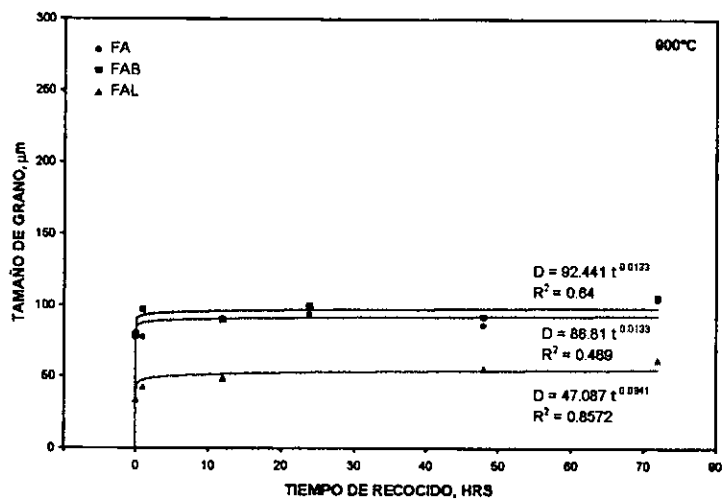
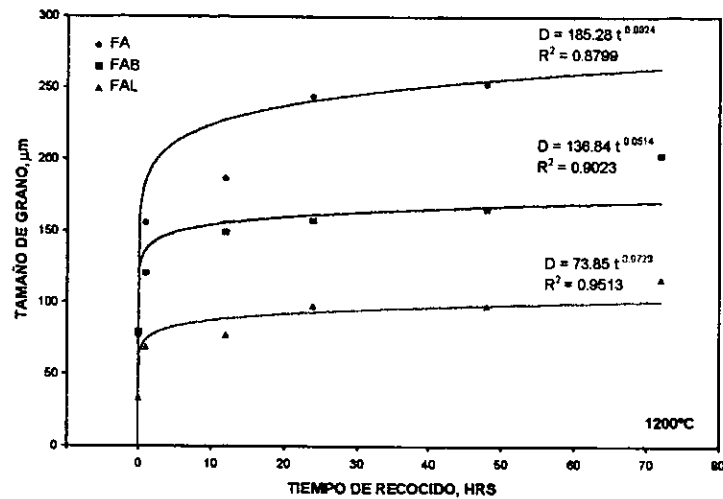


Figura 3.12 Efecto de la temperatura sobre la cinética de crecimiento de grano en las aleaciones intermetálicas base FeAl, (a) 1200°C, (b) 900°C y (c) 600°C.

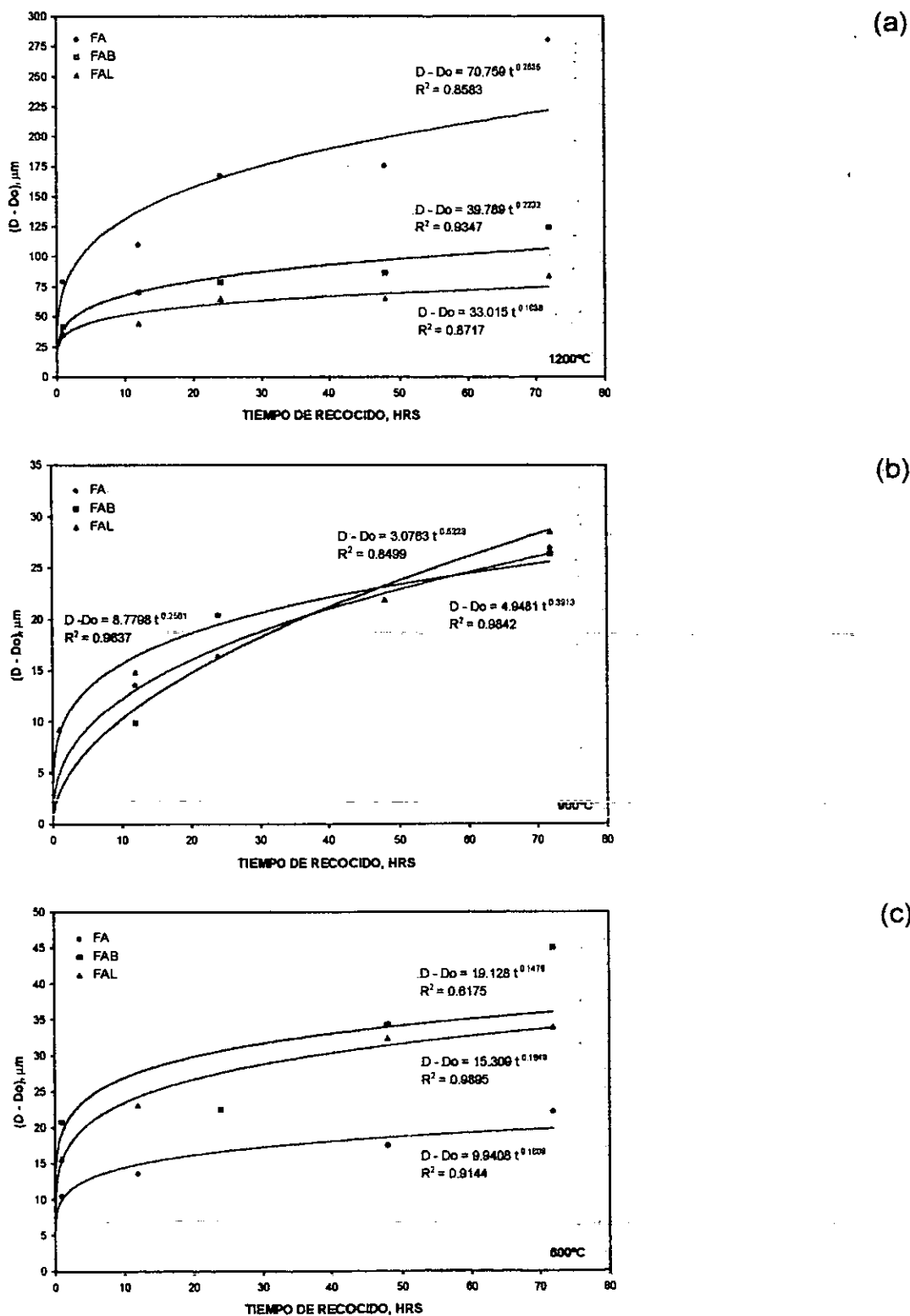
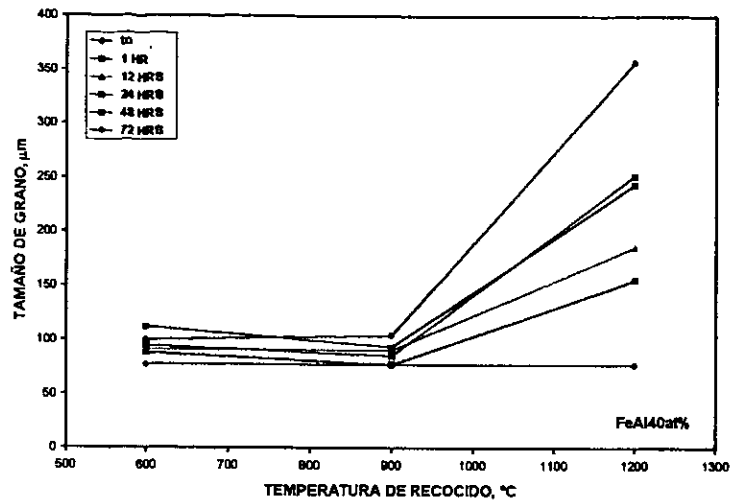
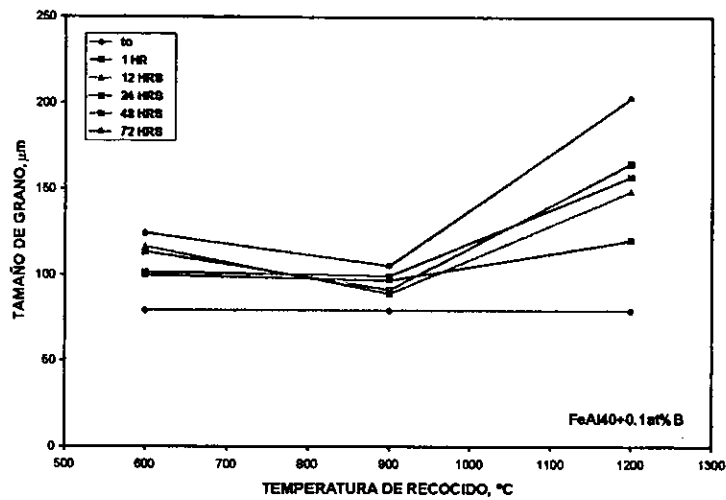


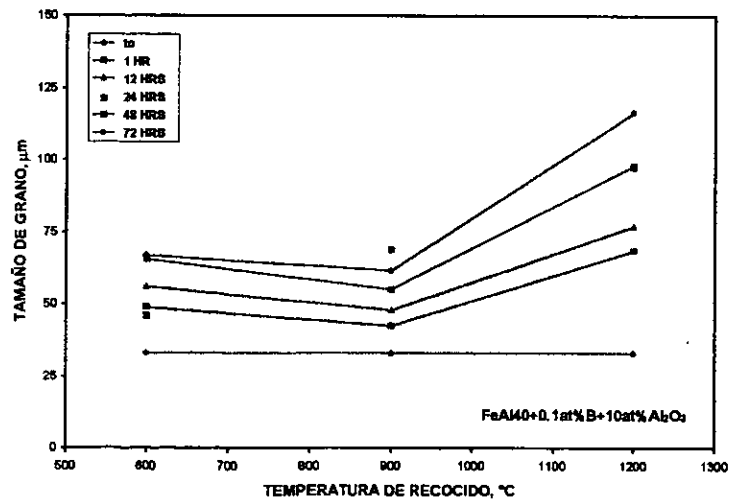
Figura 3.13 Curvas de incrementos de tamaño de grano contra temperatura en las aleaciones intermetálicas base FeAl, (a) 1200°C , (b) 900°C y (c) 600°C .



(a)



(b)



(c)

Figura 3.14 Efecto del tiempo de recocido y la temperatura sobre el tamaño de grano (a) FeAl40at%, (b) FeAl40+0.1at%B y (c) FeAl40+0.1at%B+10at%Al₂O₃.

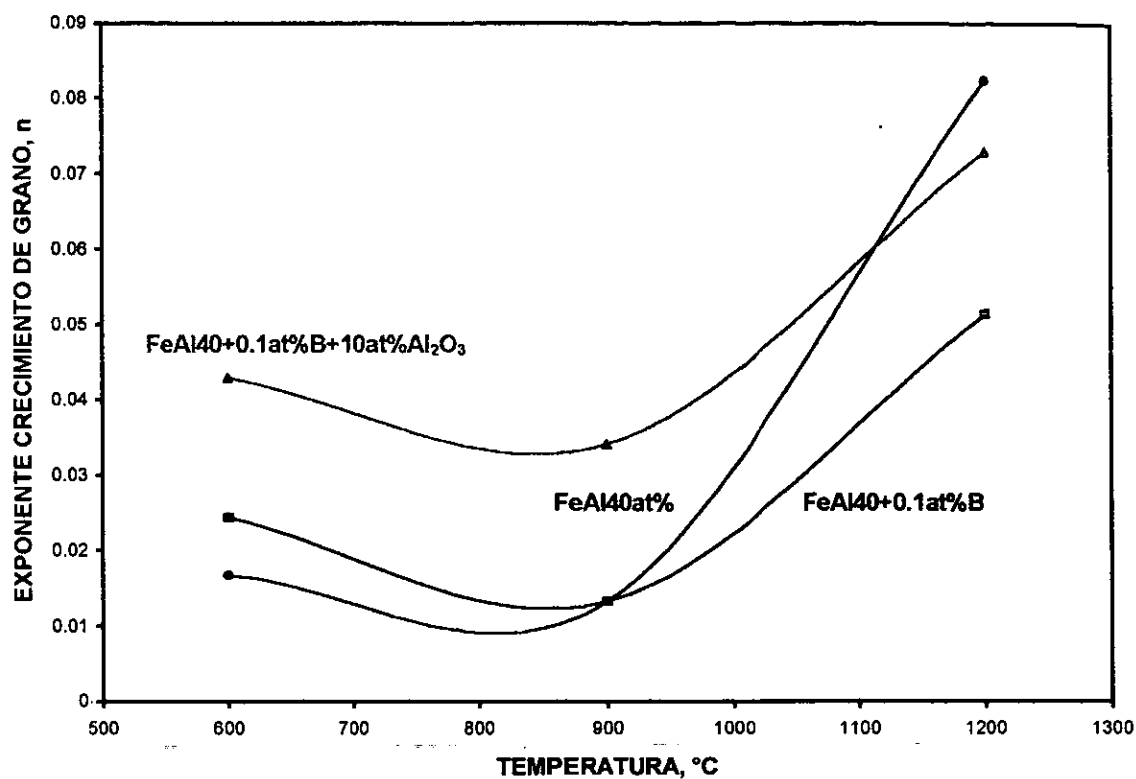


Figura 3.15 Efecto de la temperatura sobre el exponente n de crecimiento de grano.

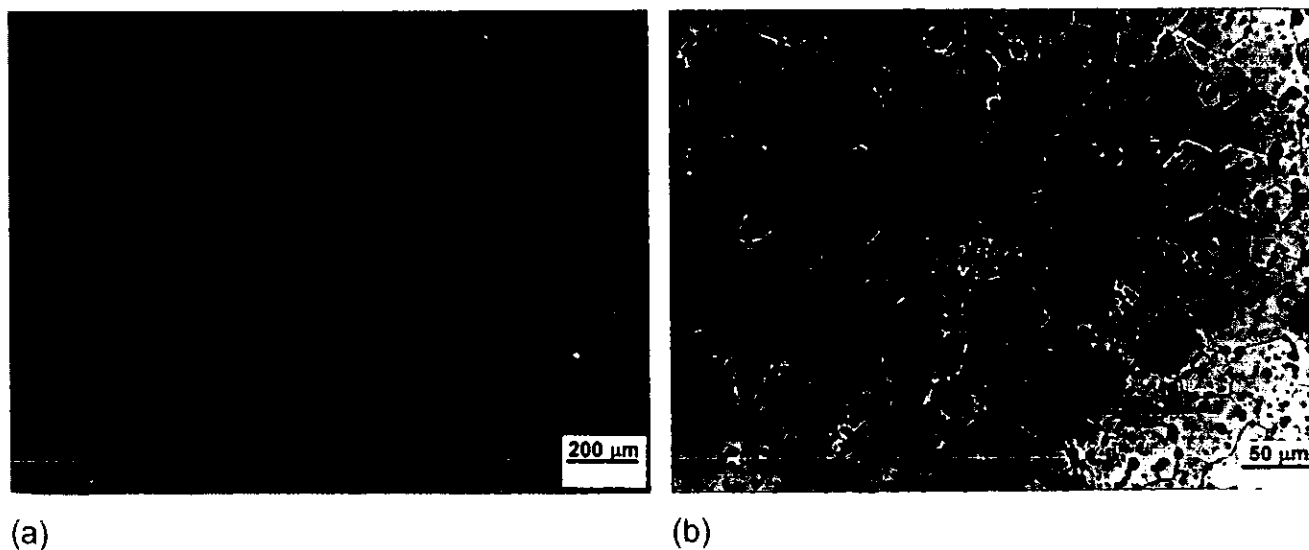


Figura 3.16 Crecimiento de grano anormal del (a) FeAl40at.% y normal del (b) FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃, después de un recocido por 48 horas a 1200°C.

Propiedades Mecánicas y Electroquímicas de Aleaciones Intermetálicas FeAl a Altas Temperaturas

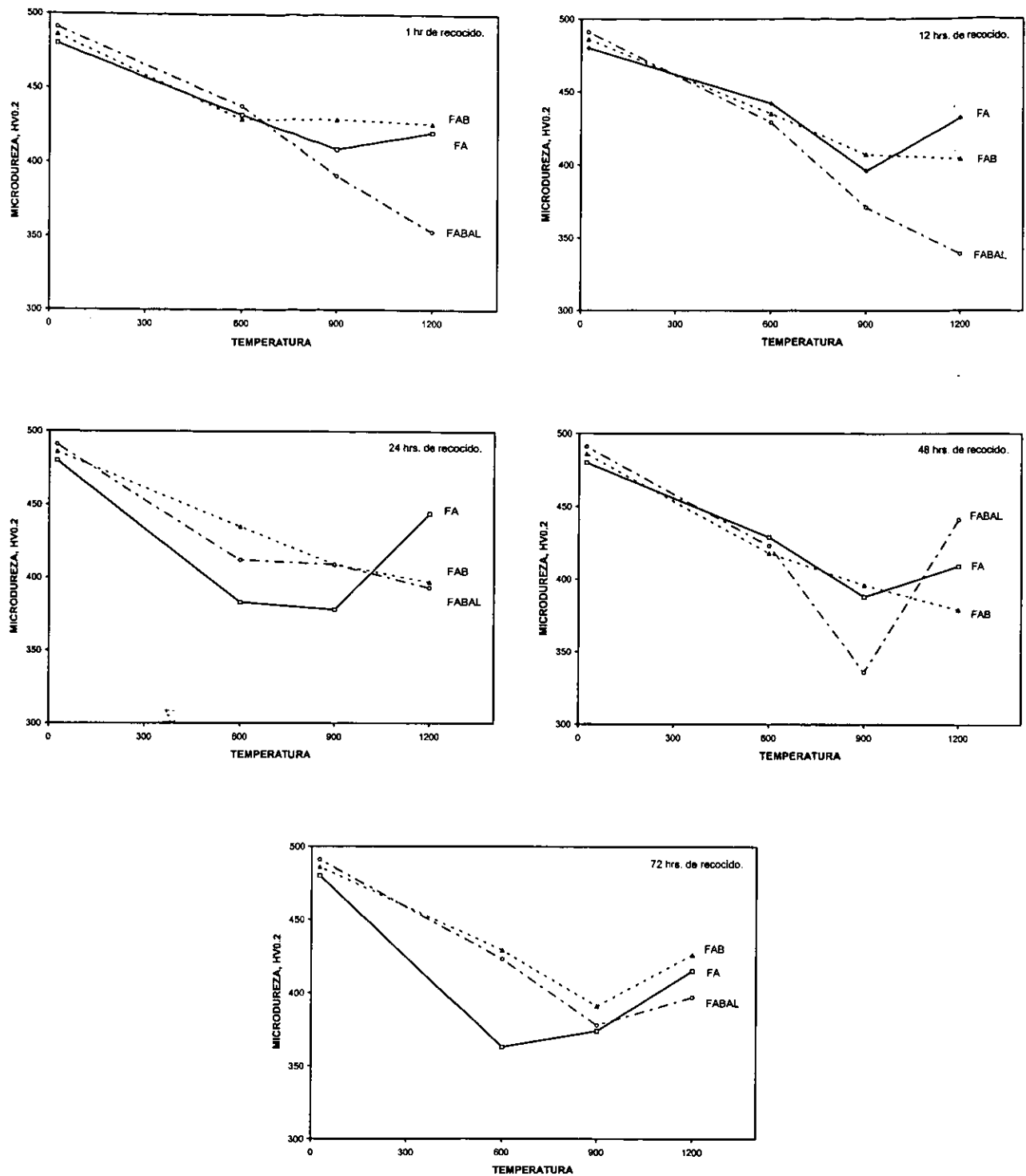


Figura 3.17 Comparación de la microdureza promedio de las aleaciones intermetálicas base FeAl con respecto al tiempo de recocido.

REFERENCIAS

- [1] Hsun Hu, B. B. Rath, and R. A. Vandermeer, "An Historical Perspective and Overview of the Annealing Studies of Cold Worked Metals", Recrystallization '90, TMS, pp. 3-16, 1990.
- [2] B. Ralph, "Grain Growth", Materials Science and Technology, Vol. 6, pp. 1139-1144, November, 1990.
- [3] Tadao Watanabe, "Grain Boundary Design and Control for High Temperature Materials", Materials Science and Engineering, A166, pp. 11-28, 1993.
- [4] P. Feltham, "Grain Growth in Metals", Acta Metallurgica, Vol. 5, pp. 97-103, February, 1957.
- [5] R. Viswanathan and C. L. Bauer, "Kinetics of Grain Boundary Migration in Copper Bicrystals with [001] Rotation Axes", Acta Metallurgica, Vol. 21, pp. 1099-1109, August, 1973.
- [6] S. K. Kurtz, F. M. A. Carpay, "Microstructure and Normal Grain Growth in Metals and Ceramics. Part I. Theory" J. Appl. Phys. 51(11), pp. 5725-5744, November, 1980.
- [7] M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest and P. S. Sahni, "Computer Simulation of Grain Growth - I. Kinetics", Acta metall., Vol. 32, No. 5, pp. 783-791, 1984.
- [8] D. J. Srolovitz, M. P. Anderson, P. S. Sahni and G. S. Grest, "Computer Simulation of Grain Growth - II. Grain Size Distribution, Topology, and Local Dynamics", Acta metall., Vol. 32, No. 5, pp. 793-802, 1984.
- [9] M. A. Fortes and A. C. Ferro, "Topology and Transformations in Cellular Structures", Acta metall., Vol. 33, No. 9, pp. 1697-1708, 1985.
- [10] N. Ryum and O. Hunderi, "On the Analytic Description of Normal Grain Growth", Acta metall., Vol. 37, No. 5, pp. 1375-1379, 1989.
- [11] Kurt Lücke, G. Abbruzzese, I. Heckelmann, "Fundamentals of a Statistical Theory of Grain Growth", Recrystallization '90, Edited by T. Chandra, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 37-48, 1990.
- [12] James A. Glazier, Gary S. Grest and Michael P. Anderson, "'Ideal' Two Dimensional Grain Growth", Simulation and Theory of Evolving Microstructure, Edited by M. P. Anderson and A. D. Rollett, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 41-54, 1990.
- [13] R. D. Doherty, Kang Li, M. P. Anderson, A. D. Rollet and D. J. Srolovitz, "Modelling of Recrystallization Kinetics and Particle Limited Grain Boundary Motion", Recrystallization '90, Edited by T. Chandra, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 129-150, 1990.
- [14] Robert E. Reed-Hill Reza abbaschian, "Annealing", Physical Metallurgy Principles, Chapter 8, Third Edition, PWS Publishing Company, Boston, pp. 227-271, 1991.
- [15] K. Lücke, I. Heckelmann and G. Abbruzzese, "Statistical Theory of Two-Dimensional Grain Growth -II. Kinetics of Grain Growth", Acta metall. mater., Vol. 40, No. 3, pp. 533-542, 1992.
- [16] O. Hunderi and N. Ryum, "The Interaction Between Spherical Particles and Triple Lines and Quadruple Points", Acta metall. mater., Vol. 40, No. 3, pp. 543-549, 1992.
- [17] F. J. Humphreys, "Modelling Mechanisms and Microstructures of Recrystallization", Materials Science and Technology, Vol. 8, pp. 135-143, 1992.
- [18] P. R. Rios, "On the Relationship Between Time Exponent and Quasi Stationary Grain Size Distribution",

- Acta metall. mater., Vol. 40, No. 4, pp. 873-875, 1992.
- [19] Andreas Thorvaldsen, "Theoretical Aspects of Grain Growth in Polycrystalline Materials", Modelling of Coarsening and Grain Growth, Edited by C. S. Pande and S. P. Marsh, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 121-132, 1993.
- [20] D. Weaire, Soap Froth and Grain Growth: The Coarsening of Cellular Patterns", Modelling of Coarsening and Grain Growth, Edited by C. S. Pande and S. P. Marsh, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 155-162, 1993.
- [21] S. K. Kurtz, S. Kumar, J. R. Banavar, and H. Zhang, "Normal Grain Growth in Metals and Ceramics: Constrains of Statistical Topology and Geometry", Modelling of Coarsening and Grain Growth, Edited by C. S. Pande and S. P. Marsh, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 165-182, 1993.
- [22] A. Thorvaldsen, "The Intercept Method - 1. Evaluation of Grain Shape", Acta mater., Vol. 45, No. 2, pp. 587-594, 1997.
- [23] A. Thorvaldsen, "The Intercept Method - 2. Determination of Spatial Grain Shape", Acta mater., Vol. 45, No. 2, pp. 595-600, 1997.
- [24] C. S. Smith, "Grain Shapes and other Metallurgical Applications of Topology", Metal Interfaces, pp. 65-108, Cleveland: ASM, 1952.
- [25] P. A. Beck, Advances in Physics (Phil. Mag. Sup.) Vol. 3, pp. 245, 1954.
- [26] M. Hillert. "On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth", Acta Metall., Vol. 13, pp. 227-238, 1965.
- [27] N. P. Louat, "On the Theory of Normal Grain Growth", Acta Metall., Vol. 22, pp. 721-724, 1974.
- [28] O. Hunderi and N. Ryum, "The Kinetics of Normal Grain Growth", J. Materials Science, Vol. 15, pp. 1104-1108, 1980.
- [29] C. S. Pande, Acta metall., Vol. 35, pp.2671, 1987.
- [30] C. S. Pamde and E. Dantsker, "On the Stochastic Theory of Grain Growth - III", Acta metall. mater., Vol. 39, No. 6, pp. 1359-1365, 1991.
- [31] O. Hunderi and N. Ryum, "A Note on The Stochastic Theory of Normal Grain Growth", Acta metall. mater., Vol. 40, No. 5, pp. 1069-1071, 1992.
- [32] V. Yub, "On Computer Simulation of Texture Development in Grain Growth", Acta metallurgica, Vol. 27, pp. 1461-1466, 1979.
- [33] D. J. Srolovitz, M. P. Anderson, G. S. Grest P. S. and Sahni, "Computer Simulation of Grain Growth - III. Influence of a Particle Dispersion", Acta metall., Vol. 32, No. 9, pp. 1429-1438, 1984.
- [34] D. J. Srolovitz, G. S. Grest and M. P. Anderson, "Computer Simulation of Grain Growth - V. Abnormal Grain Growth", Acta metall., Vol. 33, No. 12, pp. 2233-2247, 1985.
- [35] C. H. Wörner and A. Cabo, "On the Grain Growth Inhibition by Second Phases Particles", Acta metall., Vol. 35, No. 11, pp. 2801-2804, 1987.
- [36] P. R. Rios, "A theory for Grain Boundary Pinning by Particles", Overview No. 62, Acta metall., Vol. 35, No. 12, pp. 2805-2814, 1987.

- [37] G. S. Grest, M. P. Anderson, D. J. Srolovitz and A. D. Rollett, "Abnormal Grain Growth in Three Dimensions", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 24, pp. 661-665, 1990.
- [38] P. R. Rios, "Abnormal Growth in the Presence of Coarsening Particles", *Acta metall. mater.*, Vol. 40, No. 4, pp. 649-651, 1992.
- [39] P. R. Rios, "Abnormal Grain Growth Development from Uniform Grain Size Distributions", *Acta mater.*, Vol. 45, No. 4, pp. 1785-1789, 1997.
- [40] Sonali Mukherjee, Bernard R. Cooper, "Coarsening in the Presence of Vacancies", *Materials Science and Engineering A248*, pp. 101-114, 1998.
- [41] Robert W. Cahn, "Recovery, Strain-Age-Hardening and Recrystallization in Deformed Intermetallics", *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, TMS, pp. 245-270, 1990.
- [42] K. Vedula and J. R. Stephens, "B2 Aluminides for High Temperature Applications", *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II*, MRS Symp. Proc., Vol. 81, pp. 381-391, 1987.
- [43] J. D. Whittenberger, "Influence of Thermomechanical Processing on Elevated temperature Slow Plastic Flow Properties of B2 Aluminide Fe-39.8at%Al", *Materials Science and Engineering*, Vol. 57, pp. 77, 1983.
- [44] I. Baker and D. J. Gaydos, "Dynamic Recrystallization and Grain Boundary Migration in B2 FeAl", *Metallography*, Vol. 20, pp. 347-357, 1987.
- [45] Berndt Schmidt, Pavan Nagpal and Ian Baker, "Annealing Studies of B2 FeAl", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 133, pp. 755-760, 1989.
- [46] J. J. Stout and M. A. Crimp, "Abnormal Grain Growth in Textured FeAl Intermetallics", *Materials Science and Engineering*, A152, pp. 335-340, 1992.
- [47] D. J. Gaydos, S. L. Draper, R. D. Noebe and M. V. Nathal, "Room Temperature Flow and Fracture of FeAl40at% Alloys", *Materials Science and Engineering*, A150, pp. 7-20, 1992.
- [48] A. A. Faschig, G. R. Edwards and S. A. David, "Grain Growth Kinetics of an Iron Aluminide Alloy", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 30, No. 8, pp. 1003-1008, 1994.
- [49] Y Yang and I. Baker, "Recrystallization of FeAl and Ni₃Al With and Without Boron", *Scripta Materialia*, Vol. 34, No. 5, pp. 803-807, 1996.
- [50] J. Bystrzycki, J. Paszula, and R. A. Varin, "Structure and Hardness of Explosively Loaded FeAl Intermetallic Alloys", *Materials Science and Engineering*, A239-240, pp. 546-558, 1997.
- [51] J. Bystrzycki and R. A. Varin, "Anomalous Softening Behavior Prior to Static Recrystallization of Shock-Wave Deformed FeAl Intermetallic Alloys", *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 3, pp. 465-470, 1998.
- [52] F. Haessner and S. Hoffman, "Recrystallization of Metallic Materials", De. F. Haessner, Dr. Riederer-Verlag, Stuttgart, pp. 78, 1978.
- [53] C. T. Liu and E. P. George, "Environmental Embrittlement in Boron-Free and Boron-Doped FeAl (40at%) Alloys", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 24, pp. 1285-1290, 1990.
- [54] E. P. George, C. L. White, and J. A. Horton, "Grain Boundary Cohesion and Fracture in Ordered Intermetallics", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 25, pp. 1259-1264, 1991.

- [55] G. Webb, P. Juliet, and E. Lefort, "Optimization of the Boron Content in FeAl (40at%) Alloys", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 28, pp. 769-772, 1993.
- [56] E. Arzt, R. Behr, E. Göhring, P. Grahel, and R. P. Mason, "Dispersion Strengthening of Intermetallics", *Materials Science and Engineering A234-236*, pp. 22-29, 1997.

Capítulo 4

Propiedades Mecánicas

Se presentan los resultados del estudio de las propiedades mecánicas de las aleaciones base FeAl, deformadas en compresión a temperatura ambiente y en alta temperatura. El estudio indica que a temperatura ambiente las aleaciones presentan esfuerzos de cedencia por arriba de 1100 MPa (típicamente más altos que los reportados previamente en la literatura), en todo el intervalo de velocidades de deformación estudiado (10^{-4} a 10^{-3} s $^{-1}$). Lo anterior se relacionó con la posible retención de vacancias térmicas en la red cristalina, debida al efecto del proceso de fabricación de las aleaciones. Además, se encontró que la ductilidad y el esfuerzo de cedencia de las aleaciones fue sensible a la velocidad de deformación, y que el efecto benéfico del boro era oscurecido por la presencia de poros en la microestructura. Asimismo, se observó que la adición de partículas de alúmina disminuía el esfuerzo de cedencia del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ con el aumento de la velocidad de deformación. Se encontró evidencia de que las partículas de alúmina generan trayectorias de fractura y además provocan la decohesión de los granos, lo que a su vez disminuye las propiedades mecánicas del material. Además, se observó que las tres aleaciones mostraron un modo de fractura mixto, con predominio de fracturas intergranulares. Sin embargo, el FeAl40+0.1at.%B mostró significativa microplasticidad sobre la superficie de los granos. Por otra parte, en el caso de las propiedades mecánicas a alta temperatura, se encontró que el esfuerzo de cedencia disminuye dramáticamente con el incremento de la temperatura. Sin embargo, se pudo observar que la adición de partículas de alúmina mejora de manera notable el esfuerzo de cedencia, hasta temperaturas de 800°C. No se observaron fracturas macroscópicas evidentes en ninguna de las aleaciones deformadas en alta temperatura.

4.1 ANTECEDENTES SOBRE EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN ALEACIONES FeAl.

Los primeros trabajos de investigación sobre el comportamiento mecánico en compuestos intermetálicos, estuvieron limitados al estudio de las características de la deformación. Básicamente, se realizaban ensayos de compresión, indentación y técnicas de impacto a ciertas temperaturas de interés, con el fin de evitar fallas prematuras asociadas a la fragilidad del material [1].

En la década de los 80's se inició el trabajo extensivo sobre las propiedades mecánicas del FeAl [2-4], sin embargo, ha sido en la presente década donde se han publicado la mayoría de los trabajos más importantes referentes a este tópico [5-32]. Baker y Munroe [30] publicaron una de las últimas revisiones sobre el estado del arte de las propiedades mecánicas en las aleaciones FeAl. A continuación se presenta un breve resumen del trabajo realizado por estos investigadores:

Las propiedades mecánicas del FeAl se ven fuertemente afectadas por la presencia de vacancias térmicas, que pueden ser retenidas dentro de la red cristalina después de un tratamiento térmico. Sus efectos dependerán tanto de la temperatura del tratamiento térmico como de la velocidad de enfriamiento después del recocido. Sin embargo, el exceso de vacancias térmicas puede ser removido mediante prolongados tratamientos térmicos a baja temperatura.

Muchos de los datos experimentales adquiridos hasta hace algunos años, provenían de materiales a los que no se les había dado un tratamiento térmico previo, con el fin de remover el exceso de vacancias térmicas (o bien éstos no fueron especificados) antes de los ensayos, por esta razón, la comparación de los resultados obtenidos por los diferentes investigadores se torna algunas veces difícil. No obstante, la mayoría de los trabajos publicados coinciden en que se puede alcanzar un incremento significativo de la dureza, en especímenes templados o enfriados en aire desde temperaturas mayores o alrededor de 727°C, donde se alcanza una sobre saturación de vacancias térmicas. De manera inversa,

ocurría un ablandamiento cuando los mismos especímenes eran recocidos prolongadamente a bajas temperaturas (típicamente se usan 400°C), donde las vacancias térmicas son removidas.

Por otra parte, los primeros datos obtenidos sobre FeAl policristalino sugerían que tanto la dureza como la resistencia a la cedencia, se incrementaban monotónicamente con el incremento del contenido del aluminio. Sin embargo, como se comentó en el párrafo anterior, estos datos fueron oscurecidos por el efecto de las vacancias térmicas que dependen también de la composición de la aleación. Posteriores mediciones realizadas en aleaciones (con tamaños de grano grandes) con tratamientos previos de recocido, mostraron que la dureza era casi independiente de la composición en el intervalo de 34 a 45at.%Al, pero después, ésta aumentaba rápidamente cerca de la composición estequiométrica.

Asimismo, diversos investigadores han mostrado que las adiciones de boro en el FeAl incrementa la resistencia a la cedencia a temperatura ambiente. Además, se ha mostrado que el efecto de endurecimiento provocado por el boro depende tanto de la concentración de aluminio como de la presencia de vacancias. Interesantemente, también se ha encontrado que diferentes tratamientos térmicos tienen pequeños efectos sobre la resistencia a la cedencia del FeAl45at.% dopado con y sin boro, sugiriendo que el boro interactúa con las vacancias dentro del material.

Se ha encontrado también que la ductilidad del FeAl depende fuertemente del ambiente de ensayo. Diversos estudios han mostrado subsecuentemente que el FeAl40at.% (sin recocido térmico a baja temperatura) exhibe una mayor elongación en vacío (~5%) que en aire (~1%), con modos de fractura intergranular en ambos casos. Sin embargo, estudios posteriores en aleaciones tratadas térmicamente, muestran que ocurre un aumento de la ductilidad debido a la remoción del exceso de vacancias térmicas, indicando que estos dos efectos son aditivos. Además, se ha sugerido que la fragilización ambiental del FeAl se debe al aumento del hidrógeno atómico, causado por una reacción entre el vapor de agua y los átomos de aluminio, esto es, $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}$. Los átomos de hidrógeno así

producidos, se difunden a las puntas de grieta y reducen el esfuerzo de fractura. Se ha propuesto que el Al se liga al O_2 cuando el agua es adsorbida y disociada sobre la superficie del aluminio, mientras que la adsorción y disociación del hidrógeno es influenciada principalmente por el hierro. También se ha podido notar que el boro afecta la velocidad de disociación.

El comportamiento a la fractura a temperatura ambiente del FeAl policristalino dependerá fuertemente del contenido a aluminio. Se acepta que la fractura es completamente intergranular a la composición estequiométrica, pero cambia inicialmente a un modo mixto y después completamente a clivaje transgranular, cuando la concentración de aluminio se reduce. No obstante, algunos estudios fractográficos del FeAl40at.% en aire ambiente, muestran que éste presenta un modo de fractura intergranular, mientras que con la adición de boro resulta en una fractura completamente transgranular. Sin embargo, se ha observado que la fractura del FeAl40at.% fabricado por metalurgia de polvos, presenta un modo de fractura mixto, cuando se ensaya en aire. La variación de los resultados encontrados por diferentes investigadores, sugiere que la fractura de las aleaciones FeAl puede ser afectada fuertemente por las diferentes velocidades de enfriamiento, nivel de impurezas y/o la textura cristalográfica.

Por otra parte, se ha sugerido que es posible mejorar la ductilidad de las aleaciones FeAl a temperatura ambiente, mediante la reducción del tamaño de grano y/o mediante la adición de finas partículas de óxidos. Sin embargo, se ha demostrado que a bajas velocidades de deformación, los efectos ambientales pueden opacar el efecto de la reducción del tamaño del grano.

Por su parte, las propiedades mecánicas del FeAl a alta temperatura han demostrado que el esfuerzo de cedencia exhibe un incremento anómalo alrededor de 0.45 la temperatura de fusión, y por arriba de ésta disminuye dramáticamente. Asimismo, se ha notado en algunos estudios sobre el efecto de la adición de microaleantes en la resistencia del FeAl a alta temperatura, que las microaleantes que fueron solubles en el FeAl fueron menos efectivos que aquellos que mostraban una solubilidad limitada. Además, se ha observado que la

dispersión de alúmina dentro del FeAl40at.% mejora la resistencia por un factor de 4 alrededor de 727°C.

En general, se ha observado también que la ductilidad de las aleaciones FeAl se incrementa con el incremento de la temperatura. Asimismo, ocurre un cambio en el modo de fractura con ruptura dúctil conocida en inglés como "dimple" (hoyuelos) en lingotes extruidos, a fractura intergranular con evidencia de cavitación en fronteras de grano en algunas aleaciones conteniendo solutos. Sin embargo, se ha observado que la deformación disminuye dramáticamente a altas temperaturas en aleaciones conteniendo solutos.

Como puede observarse, las propiedades mecánicas de las aleaciones FeAl en alta y baja temperatura pueden ser afectadas por un gran variedad de variables, lo cual hace que su estudio sea complicado.

4.1.1 Pruebas mecánicas de compresión.

La determinación de las propiedades mecánicas de las aleaciones FeAl a sido realizada tanto por pruebas de tensión como de compresión. Las pruebas mecánicas de compresión son un método conveniente para determinar la respuesta mecánica de metales sujetos a grandes deformaciones, así como de aquellos que presentan muy poca deformación plástica en ensayos típicos de tensión. Durante un ensayo de compresión los especímenes no están sujetos a inestabilidades (después de deformaciones finitas) como en un ensayo de tensión, ya que en compresión se evita el fenómeno de constricción (necking) que provoca inestabilidad durante las pruebas de tensión. Cuando ocurre este fenómeno, se presenta un estado triaxial de esfuerzos que hace necesaria la aplicación de correcciones, si se desea obtener esfuerzos de flujo uniaxial reales. En una deformación bajo compresión, además de evitar el fenómeno de constricción se pueden obtener datos de esfuerzo-deformación uniaxiales, incluso hasta la fractura.

Los ensayos mecánicos de compresión también son deseables por otras razones. En primer lugar, porque generalmente las probetas son cilindros rectos o paralelepípedos de

poco volumen, fáciles de maquinar y baratos, en comparación con las probetas que se usan en ensayos de tensión convencionales. Además, el uso de este tipo de especímenes permite ahorrar material, debido a que se pueden obtener más probetas de compresión que de tensión, una ventaja importante en algunos estudios como el presente, donde se cuenta con cantidades limitadas de material.

4.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Durante las pruebas mecánicas de compresión los especímenes se ensayaron en condiciones de llegada (atomizadas-depositadas), sin ningún tratamiento térmico o termomecánico previo. Asimismo, los especímenes se lijaron con lijas grado 320 hasta 600, y no fueron pulidos a espejo. Lo anterior con la finalidad de evaluar las aleaciones en su condiciones menos favorables, según reportes previos en este tipo de materiales [1-3]. Durante las pruebas a temperatura ambiente, los especímenes de las aleaciones FeAl40at.% y FeAl40+0.1at.%B se programaron para ser deformados alrededor del 5% o hasta la fractura, lo que ocurriera primero. Mientras que los especímenes del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ se programaron para deformarse alrededor de 6%, 10% y hasta la fractura, a velocidades de deformación de 10⁻⁴, 10⁻³ y 10⁻² s⁻¹, respectivamente. Lo anterior, con el fin de observar la respuesta de la microestructura con el aumento de la deformación. Por otra parte, durante las pruebas de compresión a alta temperatura los especímenes sólo se ensayaron a una velocidad de deformación de 10⁻³ s⁻¹ (debido a la falta de material), con una deformación de alrededor de 5%. El tamaño de grano promedio de las aleaciones ensayadas fue de 80, 147 y 65 µm para el FeAl40at.%, el FeAl40+0.1at.%B y el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃, respectivamente. El esfuerzo de cedencia se calculó en base al 0.2% de deformación (0.2% offset).

4.2.1 Pruebas mecánicas de compresión a temperatura ambiente.

En la figura 4.1 se muestra el efecto de la velocidad de deformación sobre las curvas esfuerzo-deformación ingenieriles de las aleaciones base FeAl, deformadas en compresión a temperatura ambiente. En general, estas curvas muestran que la velocidad de

deformación afecta tanto la ductilidad como el esfuerzo de cedencia de las tres aleaciones. Para facilitar la discusión de las curvas de la figura 4.1, en la figura 4.2 se presenta una recopilación de los datos del % de deformación como una función de velocidad de deformación para las tres aleaciones. En esta curva se puede observar que la ductilidad del FeAl40at.% disminuye lentamente con el aumento de la velocidad de deformación de 5.45% a 10^{-4} s^{-1} hasta 4.89% a 10^{-2} s^{-1} . Contrario al FeAl40at.%, el FeAl40+0.1at.%B incrementa su ductilidad con el aumento de la velocidad de deformación de 3.7% a 10^{-4} s^{-1} hasta 6.27% a 10^{-2} s^{-1} . Estos resultados muestran que la adición de boro revierte el efecto negativo de la velocidad de deformación sobre la ductilidad del FeAl40at.%.

Baker y colaboradores [14], estudiaron el efecto de la velocidad de deformación sobre el tamaño de grano y la adición de boro en la aleación FeAl45at.%, durante ensayos de tensión en aire estático. Encontraron que el FeAl45+0.05at.%B ($50 \mu\text{m}$) aumentaba su ductilidad de $\sim 4.5\%$ a 10^{-4} s^{-1} hasta $\sim 8\%$ a 10^{-2} s^{-1} , mientras que el FeAl45at.% ($80 \mu\text{m}$) lo hacía de manera insignificante de $\sim 2\%$ a 10^{-4} s^{-1} , hasta $\sim 3\%$ a 10^{-2} s^{-1} . Sin embargo, también encontraron el FeAl45+0.05at.%B ($230 \mu\text{m}$) y el FeAl45at.% ($28 \mu\text{m}$) disminuía su ductilidad de $\sim 3\%$ a $\sim 2\%$ en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-2} s^{-1} , respectivamente. Ellos concluyen que la adición de boro incrementa la ductilidad intrínseca (insensitiva al medio ambiente) del FeAl45at.% ($50 \mu\text{m}$), pero tiene menos efecto sobre la extrínseca (sensitiva al medio ambiente). Sin embargo, no discuten la disminución de la ductilidad en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-2} s^{-1} , para la aleación FeAl45at.% ($28 \mu\text{m}$) y FeAl45+0.05at.%B ($230 \mu\text{m}$). Aunque se trata de distintas aleaciones y diferentes métodos de ensayo, nuestros resultados tienen similitud con los encontrados en este trabajo por Baker y colaboradores. En un trabajo muy reciente L. Pang y K. S. Kumar [33], encontraron que el FeAl40at.% con 0.6at.%C mostraba un aumento de deformación a temperatura ambiente con el incremento de la velocidad de deformación de ~ 4 al $\sim 6\%$ en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-2} s^{-1} , respectivamente. Ellos atribuyeron este fenómeno al efecto de la fragilización ambiental. Como puede observarse, al parecer en general la ductilidad es sensible a la velocidad de deformación, aunque esta no es tan significativa.

Por otra parte, se puede observar que la ductilidad del $\text{FeAl40+0.1at.\%B+10at.\%Al}_2\text{O}_3$ aumenta dramáticamente hasta 13.08% a 10^{-2} s^{-1} , esto sugiere que además del efecto benéfico del boro, el reforzamiento con partículas de alúmina mejora substancialmente la ductilidad de las aleaciones FeAl40at.%. Sin embargo, más adelante se mostrará que el efecto sobre la ductilidad del $\text{FeAl40+0.1at.\%B+10at.\%Al}_2\text{O}_3$ sólo es aparente.

El efecto de la velocidad de deformación sobre el esfuerzo de cedencia se muestra en la curva de figura 4.3. En general se puede observar que el esfuerzo de cedencia de las tres aleaciones es mayor a 1100 MPa, estos resultados resultan más altos que los reportados previamente por otros investigadores [25,29] (ver figura 4.4). Se ha encontrado que el esfuerzo de cedencia de las aleaciones FeAl se incrementa con el tratamiento térmico de temple, y varía según el medio y la velocidad de enfriamiento. Este incremento ha sido relacionado con la capacidad intrínseca del FeAl para retener una gran cantidad de vacancias, después de ser sometido a tratamientos térmicos [9-12,30,34]. En nuestras aleaciones, es evidente que a causa del método de fabricación (atomización-depositación), éstas podrían haber retenido una gran cantidad de vacancias, debido al fuerte choque térmico durante su enfriamiento (solidificación rápida). Esto podría explicar el porque de los altos valores del esfuerzo de cedencia obtenidos durante nuestras pruebas mecánicas.

Por otra parte, podemos observar que contrario a lo reportado por otros investigadores [6,8,12,14,16,32], la adición de boro al FeAl40at.% fabricada por atomización-depositación, no mejoró sus propiedades mecánicas. No obstante, se encontró evidencia de que el boro contribuyó a mejorar la cohesión de las fronteras de grano, y promovió la transferencia de planos de deslizamiento a través de éstas. En la figura 4.5 se muestra el efecto del boro sobre las fronteras de grano. Las micrografías fueron tomadas cerca de indentaciones realizadas con un máquina de medir durezas sobre superficies pulidas del FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B.

La evidencia anterior nos hace pensar que el efecto negativo del boro sobre el FeAl40at.% podría deberse a otras causas.

En primer lugar, a la distribución no homogénea del boro dentro de la microestructura, debido al proceso de fabricación de las aleaciones. G. Webb, P. Juliet y A. Lefort [12] reportan que la solubilidad del boro en una aleación FeAl40at.% obtenida por extrusión de lingotes fabricados por inducción al vacío, es extremadamente baja (< 80 wppm), y cuando se excede el límite de solubilidad el boro se concentra en regiones altamente enriquecidas (distribución no homogénea), presumiblemente boridos precipitados. Además, sus ensayos de tensión a temperatura ambiente revelaron que el boro promovió deformación plástica sólo en concentraciones de 12 wppm, mientras que en concentraciones de 80 wppm no se vio ningún efecto benéfico. El FeAl40+0.1at.%B de nosotros contiene una cantidad de boro muy por arriba (alrededor de 300 ppm) de la del límite de solubilidad reportada por ellos.

En segundo lugar, el efecto del boro en el FeAl40at.% podría ser afectado por la presencia de poros en la microestructura, ya que se sabe que el boro tiene una fuerte tendencia a segregarse en las fronteras de grano del FeAl [6,14], es posible que parte del boro disponible para segregarse en las fronteras de grano lo haya hecho en los poros, disminuyendo con esto su efecto benéfico. En la figura 4.7 se presentan fractografías del FeAl40+0.1at.%B, en ellas se muestra que la aleación exhibe una gran cantidad de poros con tamaños de alrededor de $10\mu\text{m}$, mientras que en la microestructura FeAl40at.% los poros son más pequeños, alrededor de $3\mu\text{m}$ (ver figura 4.6).

Por otra parte, también se puede observar en la figura 4.3, que el esfuerzo de cedencia del FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B es sensible a la velocidad de deformación, disminuyendo en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-3} s^{-1} y aumentando de 10^{-3} a 10^{-2} s^{-1} . Se ha reportado previamente [14] que el esfuerzo de cedencia de la aleación FeAl45at.% con y sin boro, es sensible a la velocidad de deformación, sin embargo, no se explican las causas que lo provocan. En nuestro caso, encontramos evidencia que relaciona la caída del esfuerzo de cedencia en el rango de velocidades de 10^{-3} s^{-1} , con la presencia de poros en las microestructuras del FeAl40at.% y del FeAl40+0.1at.%B. Las figuras 4.6 y 4.7 muestran las superficies de fractura de las dos aleaciones en la dirección de la compresión, en el intervalo de velocidades de deformación de 10^{-4} a 10^{-2} s^{-1} .

Podemos observar que a velocidades de deformación de 10^{-4} s^{-1} ambas aleaciones muestran microclivaje, mientras que a 10^{-3} s^{-1} además del microclivaje los poros generan grietas que en principio disminuyen la resistencia del material (ver figura 4.3). Finalmente, a velocidades de deformación de 10^{-2} s^{-1} los poros no parecen afectar el comportamiento del material, y las aleaciones muestran cierta microplasticidad en sus superficies. A estas velocidades de deformación el aumento del esfuerzo de cedencia solo sería el reflejo del endurecimiento por deformación.

Por su parte, el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ muestra una disminución del esfuerzo de cedencia con el aumento de la velocidad de deformación, con valores menores a los mostrados por el FeAl40at.% pero mayores al del FeAl40+0.1at.%B, en el intervalo de velocidades de deformación de 1×10^{-4} a $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. En las micrografías de la figura 4.8 se muestra la superficie de fractura de la aleación deformada a 10^{-2} s^{-1} , y las superficies de los especímenes después de deformarse alrededor de 10 y 6%, a velocidades de deformación de 10^{-3} y 10^{-4} s^{-1} , respectivamente. Las micrografías muestran que a todas las velocidades de deformación, las partículas de alúmina generan trayectorias para el crecimiento de grietas y además provocan la decohesión de las fronteras de grano, disminuyendo con esto la resistencia del material. R. Subramanian y colaboradores [35], reportan que el esfuerzo de cedencia y de fractura de las aleaciones base FeAl reforzadas con distintas cantidades de alúmina, disminuyen significativamente con la presencia de las partículas en las fronteras de grano. Este comportamiento fue relacionado con la pobre resistencia entre las interfaces del FeAl y la alúmina, provocada por la presencia de poros en las interfaces y por los distintos coeficientes de expansión térmica del FeAl y la alúmina, que podrían causar a su vez decohesión y agrietamiento de las interfaces.

Al principio de esta sección se mencionó que las partículas de alúmina incrementaban dramáticamente la ductilidad del FeAl40at.%, pero que ésta era aparente. Las micrografías de la figura 4.8c muestran que el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ pierde su integridad microestructural aún a deformaciones tan bajas como el 6%. Por esta razón decimos que la ductilidad del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ es aparente.

Finalmente, podemos mencionar que básicamente, las tres aleaciones mostraron un modo de fractura mixto, con predominio de fracturas intergranulares en todos los casos (ver figuras 4.6, 4.7 y 4.8). Sin embargo, el FeAl40+0.1at.%B mostró significativa microplasticidad sobre la superficie de los granos.

4.2.2 Pruebas mecánicas de compresión a alta temperatura.

En la figura 4.9 se muestran las curvas esfuerzo-deformación ingenieriles obtenidas durante las pruebas de compresión a 700, 800 y 900°C, con una velocidad de deformación de $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Estas curvas muestran que las propiedades mecánicas de las tres aleaciones disminuyen con el aumento de la temperatura. Aunque desafortunadamente no fue posible obtener datos experimentales para el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ a 700°C, debido a una falla irrecuperable en el dispositivo de ensayo, podría esperarse que su comportamiento superara al de las aleaciones FeAl40at.% y FeAl40+0.1at.%B, a esa temperatura de ensayo.

Por otra parte, la figura 4.10 muestra el efecto de la temperatura de ensayo sobre el esfuerzo de cedencia de las aleaciones. En ellas podemos observar que el esfuerzo de cedencia disminuye dramáticamente con el aumento de la temperatura. Este comportamiento ha sido reportado en trabajos previos [25,29] (ver figura 4.4), y depende fuertemente del modo de fabricación y tratamientos termomecánicos previos en las aleaciones. En la misma figura 4.10 podemos ver que en el intervalo de temperaturas de 800 a 900°C, las partículas de alúmina juegan un papel importante en el endurecimiento del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃, ya que su esfuerzo de cedencia es tres veces más alto que el de las aleaciones FeAl40at.% y FeAl40+0.1at.%B. Se sabe que la resistencia a la termofluencia puede ser aumentada considerablemente, mediante la dispersión de partículas impenetrables en la matriz de los materiales policristalinos. Tales partículas actúan como obstáculos para el movimiento de dislocaciones a altas temperaturas [36]. En un trabajo previo de R. Subramanian y colaboradores [35], encontraron que el esfuerzo de cedencia de las aleaciones Fe-32at.%Al+7%Al₂O₃ (% en volumen) aumentaba dos veces con respecto a la aleación Fe-28at.%Al, durante su deformación en compresión a 700°C.

Nuestros resultados confirman que la adición de partículas de alúmina también mejora el esfuerzo de cedencia de la aleación FeAl40at.%, a temperaturas de hasta 800°C.

Finalmente, podemos mencionar que no se observó ninguna fractura macroscópica aparente en ninguna de las aleaciones ensayadas, que nos permitiera conocer su comportamiento fractográfico. Sin embargo, en un trabajo previo de deformación mediante forja a 1100°C [37], las mismas aleaciones mostraron regiones con fractura. Las tres aleaciones mostraron modos de fractura mixto con predominio de fracturas intergranulares para el FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃FeAl40at.%, mientras que el FeAl40+0.1at.%B presentó predominio de fracturas transgranulares (ver figura 11).

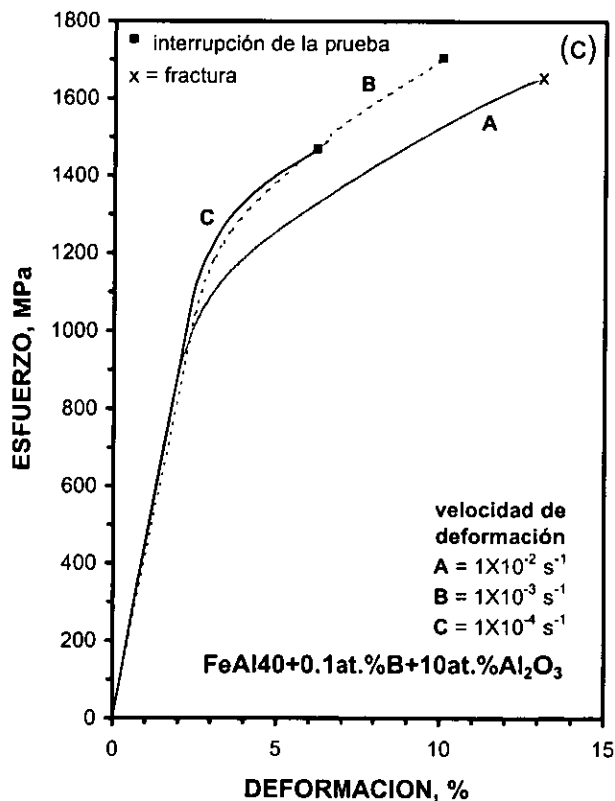
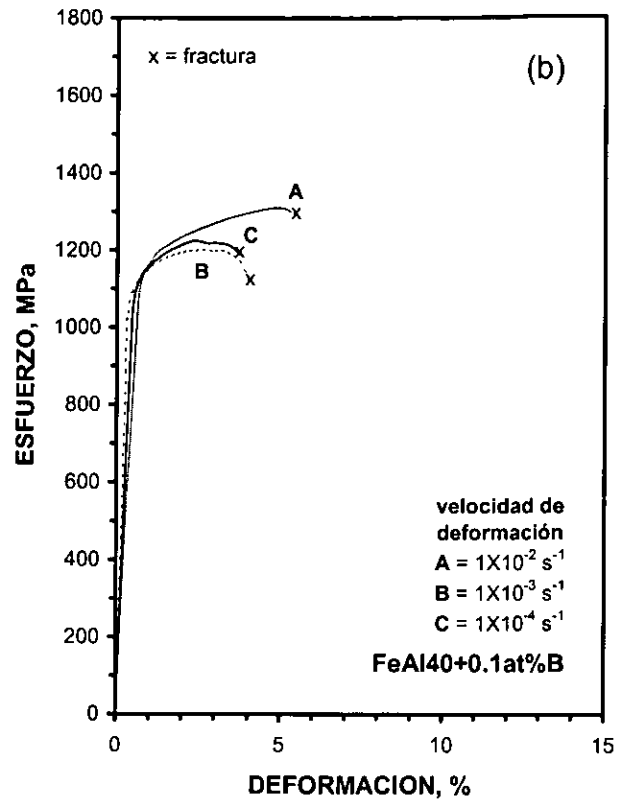
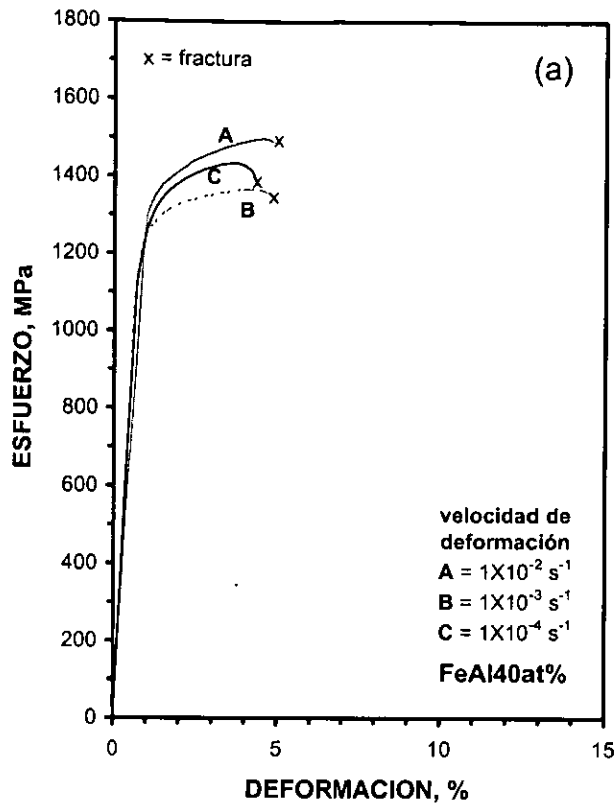


Figura 4.1 Curvas esfuerzo-deformación ingenieriles del (a) FeAl40at.%, (b) FeAl40+0.1at.%B y (c) FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ deformados en compresión a temperatura ambiente.

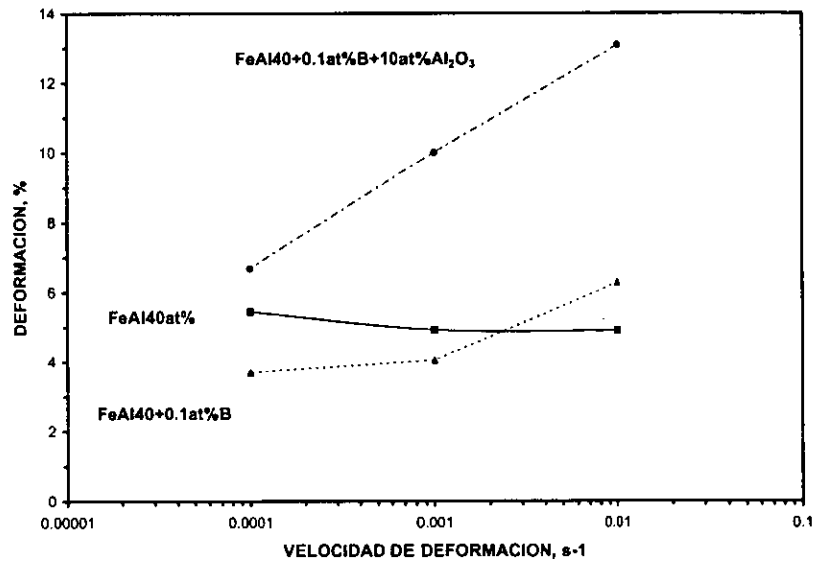


Figura 4.2 Efecto de la velocidad de deformación sobre la deformación a la fractura en las aleaciones base FeAl. Nota: excepto el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ a 10⁻⁴ y 10⁻³ s⁻¹.

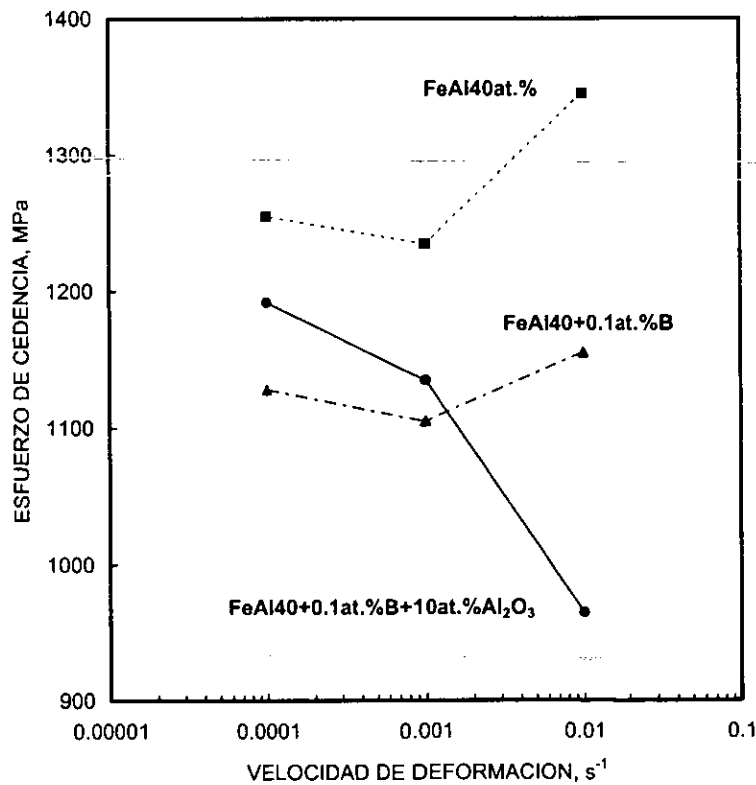


Figura 4.3 Efecto de la velocidad de deformación sobre el esfuerzo de cedencia en aleaciones base FeAl40at% deformadas en compresión a temperatura ambiente.

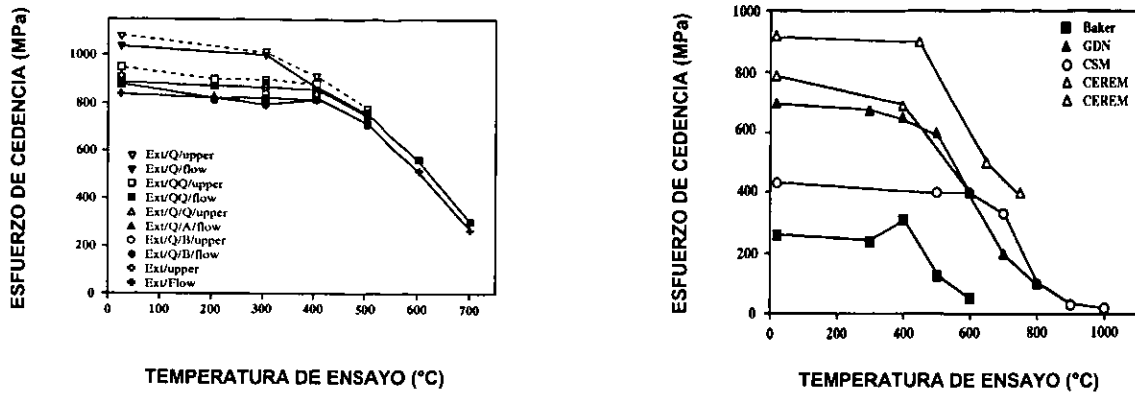


Figura 4.4 Efecto de la temperatura sobre el esfuerzo de cedencia (0.2% offset stress) del FeAl40at% reportados en trabajos previos [25,29].

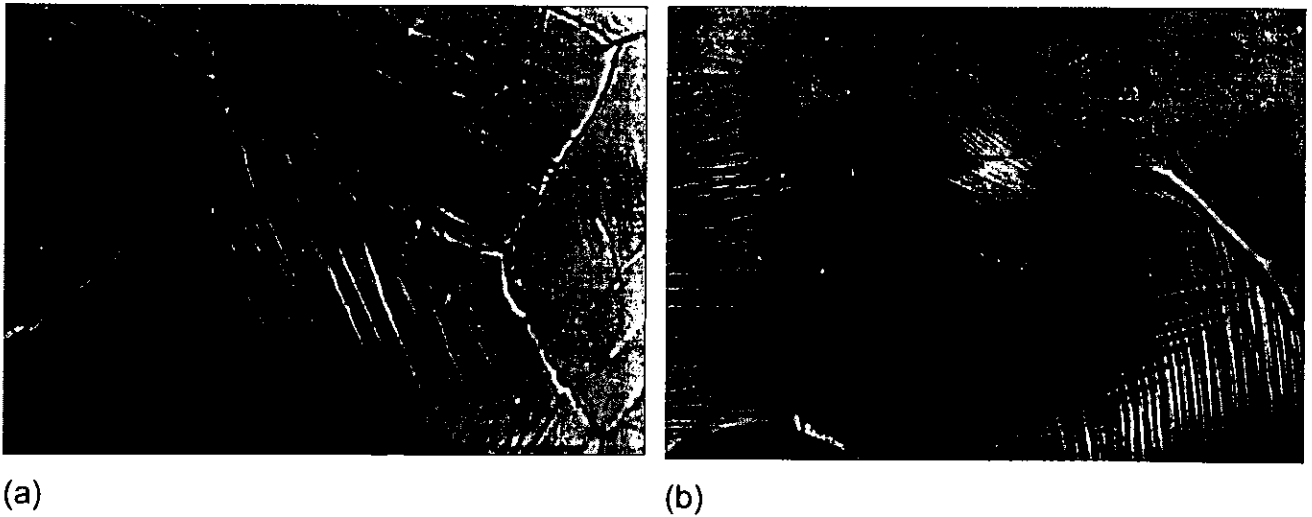


Figura 4.5 Efecto del boro sobre la deformación plástica localizada en las fronteras de grano de las aleaciones (a) FeAl40at.% y (b)FeAl40+0.1at.%B.

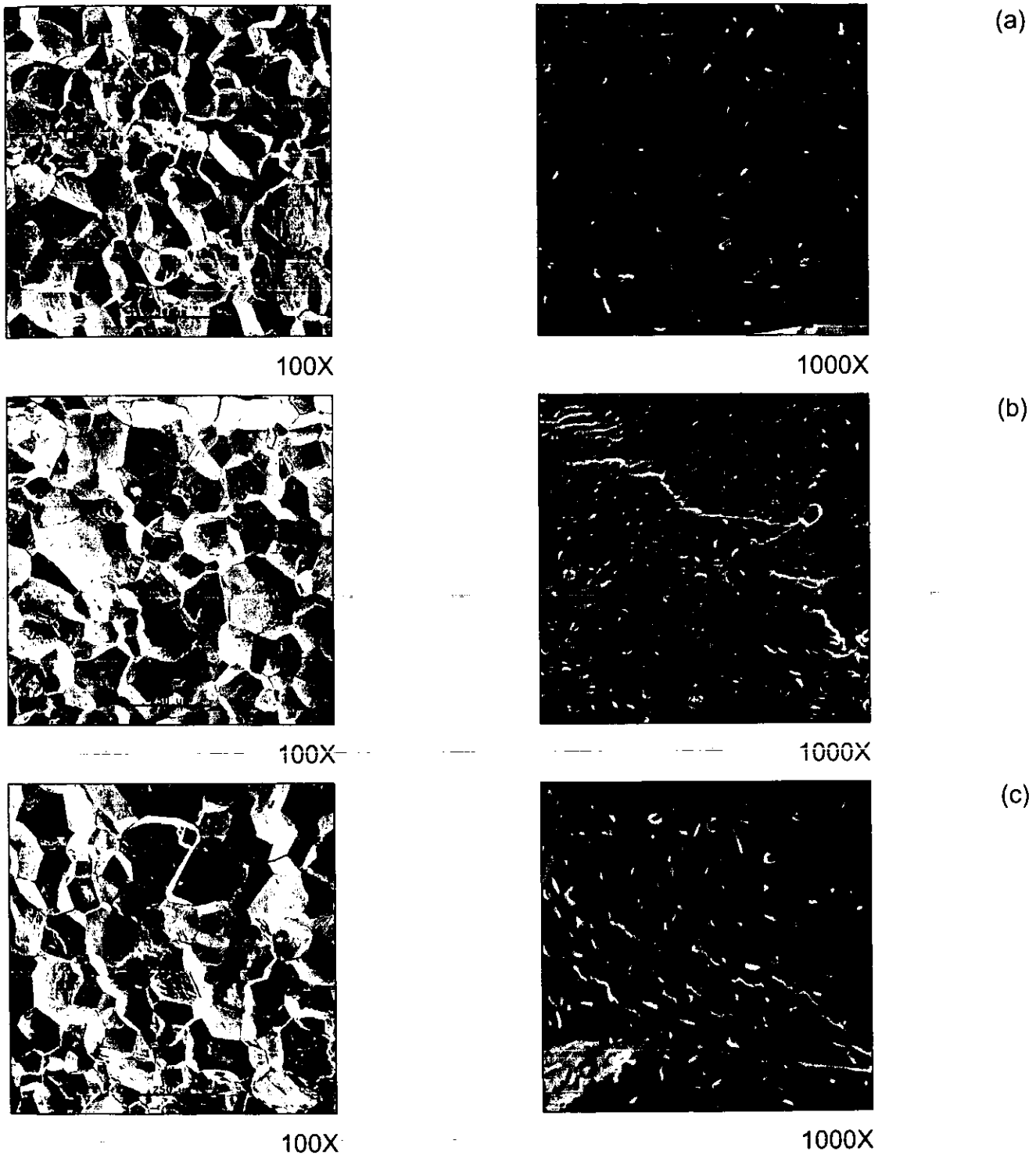


Figura 4.6 Superficies de fractura típicas del FeAl40at.% deformado en compresión a temperatura ambiente, (a) 10^{-2} , (b) 10^{-3} y (c) 10^{-4} s $^{-1}$.

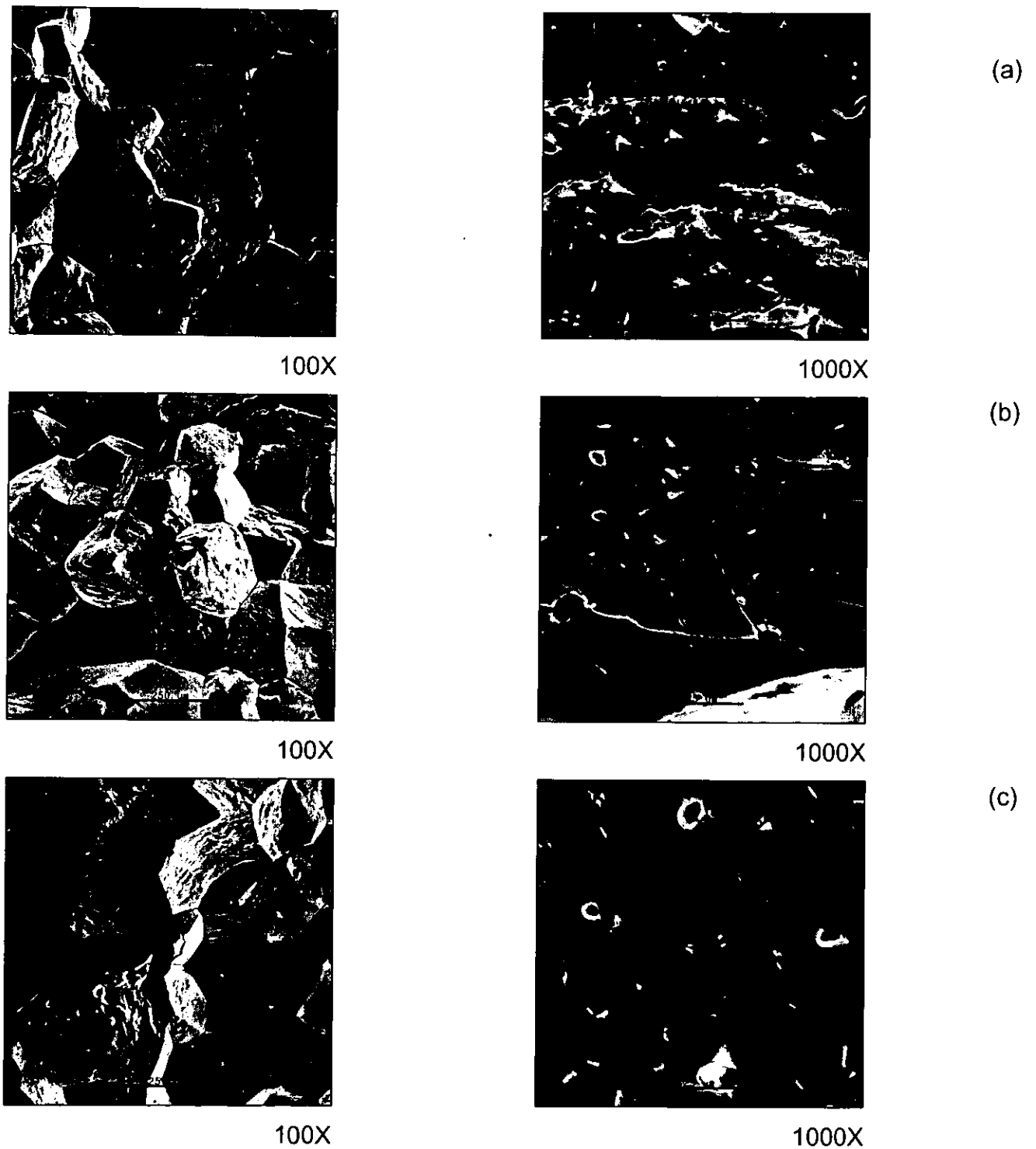


Figura 4.7 Superficies de fractura típicas del FeAl40+0.1at.%B deformado en compresión a temperatura ambiente, (a) 10^{-2} , (b) 10^{-3} y (c) 10^{-4} s^{-1} .

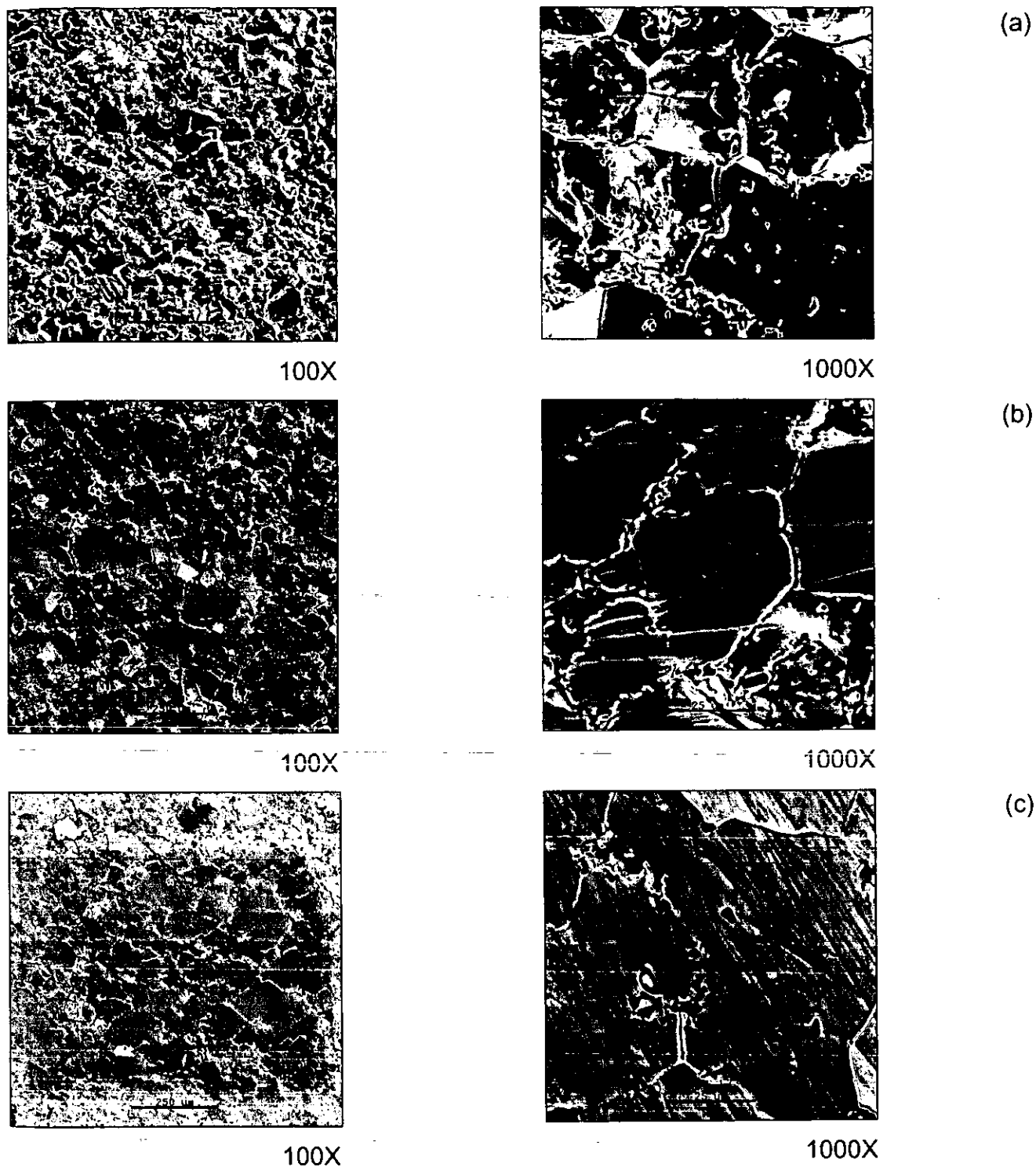


Figura 4.8 Superficies de fractura típicas del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ deformado en compresión a temperatura ambiente, (a) 10^{-2} , (b) 10^{-3} y (c) 10^{-4} s⁻¹.

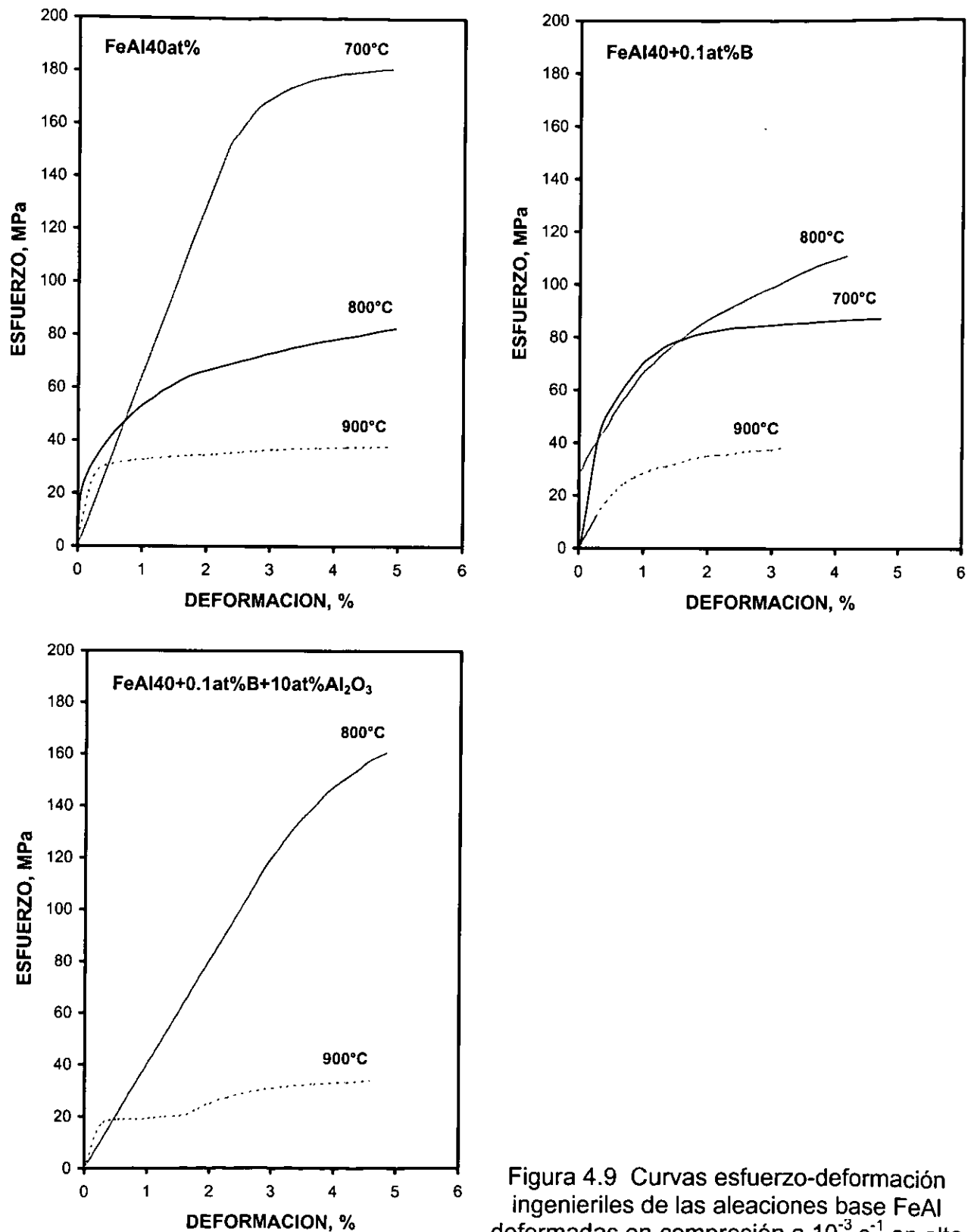


Figura 4.9 Curvas esfuerzo-deformación ingenieriles de las aleaciones base FeAl deformadas en compresión a 10^{-3} s^{-1} en alta temperatura.

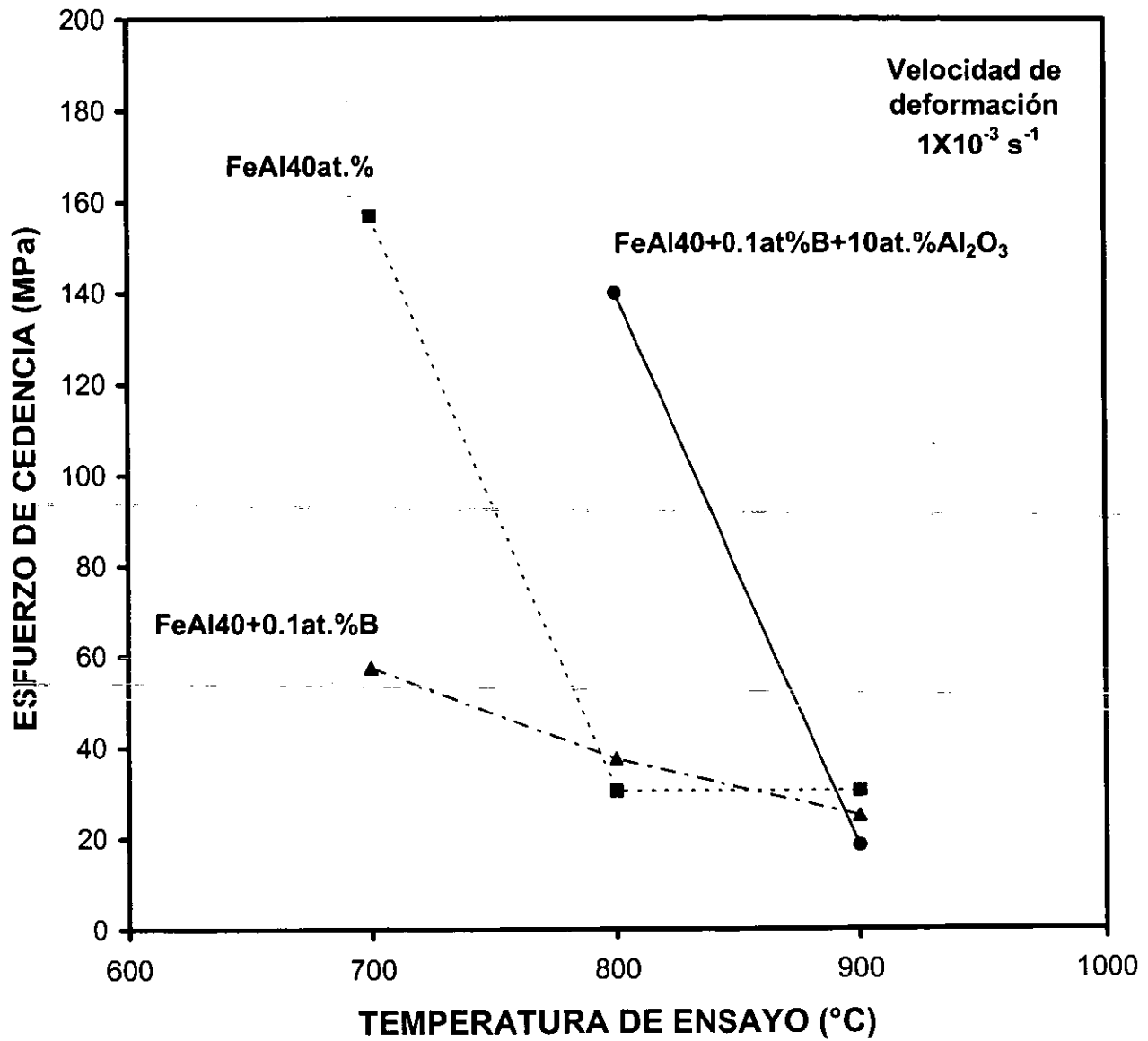


Figura 4.10 Efecto de la temperatura sobre el esfuerzo de cedencia en las aleaciones base FeAl deformadas en compresión a 10^{-3} s^{-1} en alta temperatura.



FeAl40at.%



FeAl40+0.1at.%B

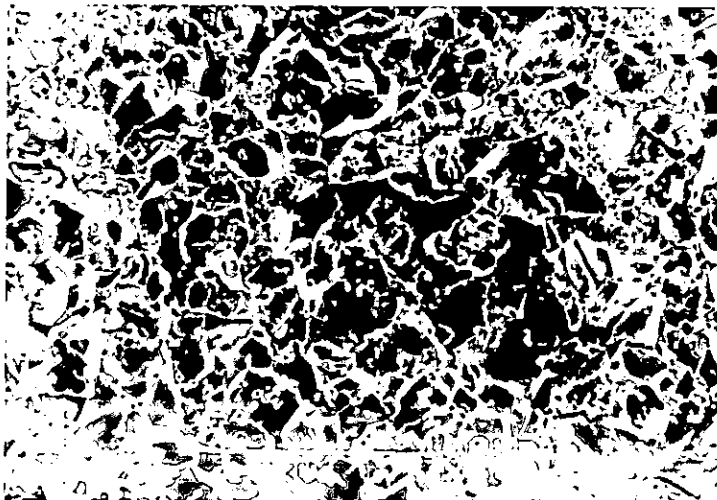
FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃

Figura 4.11 Fractografías típicas de las aleaciones base FeAl deformadas mediante forja a 1100°C.

REFERENCIAS

- [1] J. H. Westbrook, "Intermetallics Compounds", John Wiley & Sons, Inc., 1967.
- [2] J. Daniel Whittenberger, "Influence of Thermomechanical Processing on Elevated temperature Slow Plastic Flow Properties of B2 Aluminide Fe-39.8at%Al", *Materials Science and Engineering*, 57, pp. 77-85, 1983.
- [3] I. Baker and D. J. Gaydos, "Flow and Fracture of Fe-Al", *Materials Science and Engineering*, 96, pp. 147-158, 1987.
- [4] Berndt Schmidt, Pavan Nagpal and Ian Baker, "Annealing Studies of B2 FeAl", *Mat. Res. Soc. Symp Proc. Vol. 133*, pp. 755-760, 1989.
- [5] I. Baker and P. R. Munroe, "Properties of B2 Compounds", *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, Edited by S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope and J. O. Stiegler, TMS Symp. Proc., pp. 425-452, 1990.
- [6] C. T. Liu and E.P. George, "Environmental Embrittlement in Boron-Free and Boron-Doped FeAl (40at%Al) Alloys", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 24, pp. 1285-1290, 1990.
- [7] I. Baker, P. Nagpal, F. Liu and P. R. Munroe, "The Effect of Grain Size on The Yield Strength of FeAl and NiAl", *Acta metall mater.*, Vol. 39, No. 7, pp. 1637-1644, 1991.
- [8] L. M. Pike and C. T. Liu, "The Effect of Boron Doping on The Hall-Petch Slope of FeAl (40at%Al)", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 25, pp. 2757-2761, 1991.
- [9] D. J. Gaydos, S. L. Draper, R. D. Noebe and M. V. Nathal, "Room Temperature Flow and Fracture of Fe-40at%Al-Alloys", *Materials Science and Engineering*, A150, pp. 7-20, 1992.
- [10] I. Baker and P. Nagpal, "A Review of The Flow and Fracture of FeAl", *Structural Intermetallics*, Edited by R. Darolia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle and M. V. Nathal, TMS Symp. Proc., pp. 463-473, 1993.
- [11] K. Yoshimi and S. Hanada, "Positive Temperature Dependence of Yield Stress in B2 FeAl", Edited by R. Darolia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle and M. V. Nathal, TMS Symp. Proc., pp. 475-482, 1993.
- [12] G. Webb, P. Juliet and L. Lefort, "Optimization of The Boron Content in FeAl (40at%Al) Alloys", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 28, pp. 769-772, 1993.
- [13] J. T. Guo, O. Jin, W. M. Yin and T. M. Wang, "Discovery and Study of Anomalous Yield Strength Peak in FeAl Alloy", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 29, pp. 783-785, 1993.
- [14] I. Baker, O. Klein, C. Nelson and E. P. George, "Effects of Boron and Grain Size on The Strain-Rate Sensitivity of Fe-45Al", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 30, No. 7, pp. 863-868, 1994.
- [15] R. J. Lynch and L. A. Heldt, "Effects of Annealing Temperature on the Mechanical Properties of an Fe-36%Al Alloy", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 30, No. 7, pp. 895-898, 1994.
- [16] I. Baker, "Flow and Fracture of FeAl", *Processing, Properties, and Applications of Iron Aluminides*, Edited by J. H. Schneibel and M. A. Crimp, TMS Symp. Proc., pp. 101-113, 1994.

- [17] K. Yoshimi, N. Matsumoto, S. Hanada and M. H. Yoo, "Strength Anomaly in B2 FeAl Single Crystals", Edited by J. H. Schneibel and M. A. Crimp, TMS Symp. Proc., pp. 205-216, 1994.
- [18] Graham Webb and Alain Lefort, "Evaluation and Metallurgical Control of Ambient Temperature Embrittlement in FeAl (40at%Al) Alloys", Fatigue and Fracture of Ordered Intermetallics Materials: I, Edited by W. O. Soboyejo, T. S. Srivatsan and D. L. Davidson, TMS Symp. Proc., pp. 103-111, 1994.
- [19] I. Baker, H. Xiao, O. Klein, C. Nelson and J. Whittenberger, "The Effect of Temperature and Fe:Al ratio on The Flow and Fracture of FeAl", Acta metall mater., Vol. 43, No. 4, pp. 1723-1730, 1995.
- [20] K. Yoshimi, S. Hanada and M. H. Yoo, "Yielding and Plastic Flow Behavior of B2-Type Fe-39.5 mol.% Al Single Crystals in Compression", Acta metall mater., Vol. 43, No. 11, pp. 4141-4151, 1995.
- [21] I. Baker, "A Review of The Mechanical Properties of B2 Compounds", Materials Science and Engineering, A192/193, pp. 1-13, 1995.
- [22] R. Imayev, E. Evangelista, O. Tassa, J. Stobrawa, "Relationship Between Mechanism of Deformation and Development of Dynamic Recrystallization in FeAl Intermetallic", Materials Science and Engineering, A202, pp. 128-133, 1995.
- [23] S. A. Scheff, J. J. Stout and M. A. Crimp, "Effect of Extrusion Texture on The Compressive Behavior of B2 Fe-Al Alloys", Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 32, No. 7, pp. 957-980, 1995.
- [24] Arvind Agarwal, R. Balasubramaniam, and S. Bhargava, "Effect of Thermomechanical Treatments on The Room-Temperature Mechanical Behavior of Iron aluminide Fe₃Al", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27a, pp. 2985-2993, 1996.
- [25] D. G. Morris, S. Gunther, "Strength and Ductility of Fe-40Al Alloy Prepared by Mechanical Alloying", Materials Science and Engineering, A208, pp. 7-19, 1996.
- [26] D. G. Morris, M. A. Morris, "Strengthening at Intermediate Temperatures in Iron Aluminides", Materials Science and Engineering, A239-240, pp. 23-38, 1997.
- [27] I. Baker, Y. Yang, "On the Yield Stress Anomaly in Stoichiometric FeAl", Materials Science and Engineering, A239-240, pp. 109-117, 1997.
- [28] R. Subramanian, C. G. McKamey, L. R. Buck, J. H. Schneibel, "Synthesis of Iron Aluminide-Al₂O₃ Composites by in Situ Displacement Reactions", Materials Science and Engineering, A239-240, pp. 640-646, 1997.
- [29] C. Briguet and D. G. Morris, "Deformation Mechanics in a Mechanically Alloyed Fe-40Al Alloy and The Influence of Recrystallization and Ageing Heat Treatments", Acta mater, Vol. 45, No. 12, pp. 4939-4951, 1997.
- [30] I. Baker and P. R. Munroe, "Mechanical Properties of FeAl", International Materials Reviews, Vol. 42, No. 5, pp. 181-205, 1997.
- [31] Anne Tonneau, Gilbert Hénaff, Michel Gerland, Jean Petit, "Fatigue Crack Propagation Resistance of a FeAl-Based Alloy", Materials Science and Engineering, A256, pp. 256-264, 1998.

- [32] J. W. Cohron, Y. Lin, R. H. Zee and E. P. George, "Room-Temperature Mechanical Behavior of FeAl: Effects of Stoichiometry, Environment, and Boron Addition", *Acta mater*, Vol. 46, No. 17, pp. 6245-6256, 1998.
- [33] L. Pang and K. S. Kumar, "Mechanical Behavior of an Fe-40Al-0.6C Alloy", *Acta mater.*, Vol. 46, No. 11, pp. 4017-4028, 1998.
- [34] J. H. Schneibel and C. T. Liu, "Structure, Stability, and Mechanical Properties of Intermetallic Phases", *Alloy Modeling and Design*, Edited by G. M. Stocks and P. E. A. Turchi, TMS, pp. 235-247, 1994.
- [35] R. Subramanian, C. G. McKamey, J. H. Schneibel, L. R. Buck, P. A. Menchhofer, "Iron Aluminide- Al_2O_3 Composites by in Situ Displacement Reactions: Processing and Mechanical Properties", *Materials Science and Engineering*, A254, pp. 119-128, 1998.
- [36] E. Arzt, R. Behr, E. Göhring, P. Grahle, R. P. Mason, "Dispersion Strengthening of Intermetallics", *Materials Science and Engineering*, A234-236, pp. 22-29, 1997.
- [37] L. Martinez, M. Amaya, O. Flores, D. Lawrynolics and E. J. Lavernia, "High Temperature Fracture During Forging of FeAl Intermetallic Alloys fabricated Using Spray Atomization and Alumina Particulate", *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, Edited by J. C. Earthman and F. A. Mohamed, Proc., TMS, pp. 395-404, 1997.

Capítulo 5

Corrosión

Se presentan los resultados del estudio del comportamiento a la corrosión de las aleaciones base FeAl40at.% en una mezcla de sales fundidas 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄ en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C. Se utilizaron dos métodos distintos para determinar las velocidades de corrosión: pruebas de polarización potenciodinámica y pruebas de pérdida de peso por inmersión. Las velocidades de corrosión obtenidas con ambos métodos se discutieron en base a la formación de los productos de corrosión y de los óxidos protectores desarrollados por las aleaciones, así como por la evolución de la mezcla de sales con el aumento de la temperatura. El comportamiento de las velocidades de corrosión obtenidas mediante las pruebas de pérdida de peso y el análisis de los productos de corrosión, permitieron establecer que el mecanismo de corrosión que controla el comportamiento de estas aleaciones, se debe a un mecanismo mixto de oxidación-corrosión por vanadatos que evoluciona con el incremento de la temperatura. Por otra parte, las velocidades de corrosión obtenidas mediante la técnica de polarización no mostraron el comportamiento real de las aleaciones, debido a que éstas no fueron válidas para períodos de tiempo largos de exposición. Sin embargo, se mostró que el uso de esta técnica predice el comportamiento de los aleantes como el boro y fases reforzantes como las partículas de alúmina, sobre las velocidades de corrosión obtenidas por el método convencional de pérdida de peso. Finalmente, se encontró que las aleaciones base FeAl40at.% presentan un excelente comportamiento contra la corrosión en comparación con algunas aleaciones base níquel y de alto contenido de cromo, en el intervalo de temperaturas de 800 a 900°C.

5.1 GENERALIDADES

La corrosión en sales fundidas corresponde a la parte más pequeña, pero importante, del campo de la corrosión asociada a ambientes líquidos. Los mecanismos de deterioro durante la corrosión en sales fundidas son más complejos y variados que los que ocurren en la corrosión acuosa. Este tipo de corrosión se presenta en sistemas que operan a altas temperaturas (600 a 1000°C), tales como los generadores de vapor, turbinas de gas, incineradores y numerosos recipientes utilizados en procesos petroquímicos [1-2]. Hoy en día, es posible encontrar en la literatura científica diversos trabajos sobre corrosión en sales fundidas, la mayoría de ellos sobre aceros inoxidable y superaleaciones actualmente usados en sistemas de potencia avanzados [3-9].

Para el estudio y medición de las velocidades de la corrosión se utilizan básicamente dos procedimientos diferentes: los métodos convencionales de pérdida y/o ganancia en peso; y las técnicas electroquímicas. En los métodos de pérdida y/o ganancia de peso, simplemente se expone una pieza de material cuidadosamente medida y pesada, al ambiente corrosivo por un periodo de tiempo conocido. Posteriormente se pesa y se limpia cuidadosamente y se calcula su pérdida de masa. Por otra parte, las técnicas electroquímicas son muy utilizadas debido a su velocidad y universalidad para predecir la susceptibilidad de los metales a la corrosión. La técnica de polarización potenciodinámica es la técnica electroquímica más usada para el estudio del comportamiento general de los materiales a la corrosión, y utiliza el método de Tafel para medir las velocidades de corrosión [9]. Además, durante los ensayos, la técnica permite controlar de manera precisa tanto los estados activos como pasivos del fenómeno de la corrosión. Las bases de estos métodos y técnicas se encuentran extensamente documentadas en diversas fuentes de consulta [10-16].

Sin embargo, a la fecha no existen normas para el estudio de la corrosión en sales fundidas, debido a que las reacciones que ocurren en un material expuesto a este tipo de medio son muy complejas, y no están del todo entendidas. Además, éstas dependen de diversos factores tales como la cantidad de la sal fundida, composición de la aleación,

temperatura, ciclos térmicos, etc. No obstante, se pueden encontrar diversas recomendaciones y procedimientos para su estudio [17-18].

5.2 CORROSIÓN PROVOCADA POR SALES FUNDIDAS.

La corrosión por sales fundidas puede presentarse en cualquier lugar donde éstas tengan contacto con superficies metálicas o cerámicas a elevadas temperaturas. Existen numerosos procesos industriales en donde se puede presentar este tipo de corrosión. Por ejemplo, en la industria química las sales fundidas se usan como fluidos para transferencia de calor y algunas veces éstas no son del todo compatibles con los materiales de construcción, e inevitablemente la corrosión se convierte en un problema serio [19]. Asimismo, en las celdas de combustible a base de carbonatos fundidos que se encuentran a altas temperaturas, las sales también pueden corroer el material de los contenedores [2]. Los problemas de corrosión provocados por sales fundidas son importantes en sistemas donde se emplean combustibles fósiles, tales como generadores de vapor, turbinas de gas, hornos e incineradores [1,4].

Debido a lo reactivo de las sales y las altas temperaturas de trabajo en este tipo de sistemas, es muy difícil y costoso inhibir la corrosión. Frecuentemente se utiliza MgO con el fin de inhibir la corrosión inducida por sales fundidas [20]. A menudo, las sales fundidas actúan como fluidos que remueven las películas de óxido formadas sobre los materiales, y que generalmente deberían ser protectoras. Asimismo, debido a que las sales son buenos solventes de precipitados; generalmente no ocurre pasivación de la corrosión generada por los productos de los depósitos [17].

Durante la combustión de combustibles fósiles la mayoría de los compuestos no volátiles, provienen de contaminantes inorgánicos tales como el sodio, azufre y vanadio. En una atmósfera oxidante, las reacciones de estos contaminantes resultan en una condensación de depósitos de cenizas tales como sulfato de sodio (Na_2SO_4), metavanadato de sodio (NaVO_3), vanadatos de sodio con diferentes proporciones Na/V y pentóxido de vanadio (V_2O_5), entre otros, que forman una capa de electrolito sobre las superficies de los

materiales, provocando corrosión severa [5-6,8]. Por otra parte, específicamente el sistema V_2O_5 - Na_2SO_4 tiene un eutéctico que induce corrosión catastrófica a una temperatura relativamente baja ($535^\circ C$) [8].

En aceites combustibles residuales de petróleo, el vanadio puede estar presente como una porfirina de vanadio u otros compuestos inorgánicos y organo-metálicos complejos [21]. La porfirina de vanadio se transforma durante el proceso de combustión en $VO(OH)_3$ (gaseoso) y V_2O_3 , V_2O_4 y V_2O_5 (sólido), la última especie aparece siempre que exista un exceso de aire [7]. Por otra parte, el sodio que se encuentra como $NaCl$ en el combustible, es liberado durante la combustión como $NaOH$, y posteriormente reacciona con los óxidos de azufre para formar Na_2O o Na_2SO_4 [21]. El azufre por su parte se encuentra en forma de compuestos orgánicos, y se libera durante la combustión para reaccionar con el oxígeno y formar SO_2 y SO_3 . En los depósitos de cenizas, el azufre también puede encontrarse como sulfato de sodio y en menor grado como sulfato de potasio o de calcio.

5.2.1 La mezcla V_2O_5 - Na_2SO_4 .

La mezcla 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 (% en peso) que ha sido reportada como muy corrosiva es precursora del compuesto vanadil vanadato de sodio ($Na_2 \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$), el componente más común encontrado en depósitos de sobrecalentadores de generadores de vapor [20]. Existen en la literatura trabajos bien documentados sobre el efecto de la relación V_2O_5/Na_2SO_4 y el comportamiento corrosivo de esta mezcla [3,21-22].

La corrosión debida a sulfatos, vanadatos o mezclas de sulfato-vanadato dependerá fuertemente de la composición de las sales, de la atmósfera que las rodea y de la temperatura. En la literatura científica se puede encontrar una variedad de trabajos sobre estudios electroquímicos, termoquímicos y termodinámicos de la mezcla V_2O_5 - Na_2SO_4 y de sus componentes individuales [23-28]. Recientemente, J. Porcayo-Calderón [29] realizó un análisis termoquímico muy completo de la mezcla sintética 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 en el intervalo de temperaturas de 500 a $1000^\circ C$. Asimismo, A. Wong [30] realizó un extenso estudio sobre el comportamiento de 14 diferentes aleaciones, comúnmente usadas a altas

temperaturas y atmósferas corrosivas, durante su exposición en 15 depósitos de cenizas (conteniendo V, S y Na) con diferente potencial corrosivo, recolectadas de diversas calderas de centrales eléctricas del país. En ambos trabajos se puede encontrar una excelente revisión de los antecedentes y caracterización del sistema V_2O_5 - Na_2SO_4 .

5.3 ANTECEDENTES SOBRE ESTUDIOS DE OXIDACIÓN Y CORROSIÓN EN ALEACIONES FeAl.

La mayoría de los trabajos realizados sobre el comportamiento a la corrosión de las aleaciones intermetálicas ha sido direccionada al estudio de la oxidación. Aitken [31] ha realizado una excelente revisión de los avances alcanzados sobre este tópico hasta el año 1967. Posteriormente, durante el congreso Oxidation of High-Temperature Intermetallics realizado en 1989, se reportan algunos trabajos más específicos y detallados sobre la oxidación en alta temperatura de aleaciones base FeAl. En este congreso G. H. Meier [32] presenta una recopilación de la oxidación selectiva y la transición de oxidación interna a externa en diversos compuestos intermetálicos de interés, y discute a detalle los mecanismos de oxidación propuestos hasta ese entonces.

Por su parte, Smialek, Doychak y Gaydosh [33] reportan un estudio del comportamiento a la oxidación y oxidación cíclica de la aleación FeAl40at.% con adiciones de Hf, Zr y B a temperaturas de 900, 1000 y 1100°C. Ellos encontraron que la cinética de oxidación correlaciona muy bien con la presencia y cambio de películas θ - Al_2O_3 a α - Al_2O_3 entre 900 y 1000°C. Además, observaron desprendimiento de las películas protectoras a 1100°C, durante la oxidación cíclica. En el mismo congreso J. H. DeVan [34] presentó un trabajo sobre la respuesta a la oxidación-sulfidación de aleaciones Fe_3Al y FeAl expuestas a mezclas de gases de H_2S - H_2 - H_2O a 700 y 800°C. DeVan encontró que las aleaciones FeAl (en el intervalo de composiciones de 26 a 28at.%) fueron muy resistentes a la corrosión, pero su resistencia a la corrosión disminuyó significativamente con la adición de Cr (en cantidades superiores al 2at.%). Además, observó que las aleaciones FeAl (40at.%) seguían manteniendo sus buenas propiedades de corrosión, aún con adiciones de Cr de hasta 4at.%.

Por otra parte, en la década de los 90's podemos encontrar algunos otros trabajos que presentan los avances del conocimiento en oxidación a alta temperatura. G. H. Meier y F. S. Petit [35] describen la oxidación selectiva de compuestos intermetálicos, con particular interés de los efectos de la temperatura sobre el desarrollo de películas externas protectoras, y la ocurrencia del fenómeno conocido en inglés como "peeling". Además, estudian el efecto de la adición de terceros elementos sobre los mecanismos de oxidación y la influencia de la composición de los gases presentes sobre las velocidades de oxidación, así como los efectos de fragilización intersticial.

Asimismo, Tortorelli y DeVan [36] reportaron que las aleaciones Fe_3Al muestran bajas ganancias en peso con comportamientos parabólicos constantes, y bajas velocidades de oxidación durante su exposición en aire seco a 800 y 900°C. Además, observaron que en las mismas condiciones las adiciones de Cr provocaban velocidades iniciales de oxidación altas, y generalmente incrementaban substancialmente las velocidades de reacción durante su exposición en una mezcla de gases oxidantes/sulfidantes muy agresiva, cuando el Cr era mayor al 2at.%. Ellos también encontraron evidencia de la formación de una capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante la exposición extensiva de las aleaciones a 900°C.

Por su parte, Kai, Chu, Huang y Lee [37] estudiaron el comportamiento a la corrosión en alta temperatura de 4 aleaciones base Fe-18Al (at.%) conteniendo adiciones de Cr, Mn y Mo, a temperaturas de 700 a 900°C en una atmósfera de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$. Encontraron que en todos los casos la cinética de corrosión seguía un comportamiento parabólico con respecto a la temperatura y la composición de las aleaciones. Asimismo, observaron que el Mo era efectivo para mejorar la resistencia contra la corrosión a $T \leq 800^\circ\text{C}$ mientras el Cr proveía un mejor desempeño a 900°C.

Muy recientemente, Tortorelli y Natesan [38] publicaron una revisión de los principales avances sobre el estudio de la corrosión en alta temperatura de las aleaciones FeAl, y analizan los factores que afectan su desempeño. En resumen, ellos concluyen que el factor común que relaciona la buena resistencia a la corrosión de las aleaciones FeAl en alta temperatura, es su habilidad para formar y mantener una capa superficial de Al_2O_3 .

Con respecto a la corrosión de las aleaciones intermetálicas en sales fundidas, aunque pocos, se han reportado algunos trabajos. Por ejemplo, Tortorelli y Bishop [39] investigaron la corrosión de aluminuros de titanio, hierro y níquel durante su exposición en una mezcla de sales de NaNO_3 - $(-\text{KNO}_3)$ - Na_2O_2 a 650°C . Descubrieron que para minimizar la corrosión de los aluminuros de hierro y níquel era necesario tener concentraciones de aluminio mayores a 30 at.%. Sin embargo, la resistencia del TiAl (50 at.% Al) siempre fue inferior a la de las aleaciones base FeAl y NiAl con bajas concentraciones de aluminio (25 a 28 at.%). Por otra parte, en 1994 Tortorelli y DeVan [40] presentaron una excelente revisión bibliográfica del comportamiento a la oxidación y a la corrosión de los aluminuros de hierro, en una variedad de ambientes en alta temperatura, con especial atención del efecto de las variaciones en composición de las aleaciones. Los ambientes estudiados incluían oxidación en aire y oxígeno, sulfidación, oxidación/sulfidación a bajas y altas presiones de oxígeno, así como carburización y corrosión en sales fundidas con sulfatos y nitratos.

Los trabajos de investigación sobre la corrosión del FeAl en mezclas de pentóxido de vanadio y sulfato de sodio son escasos. En la literatura científica sólo existe un trabajo reportado que involucra la corrosión de aleaciones FeAl en mezclas de V_2O_5 - Na_2SO_4 , aunque ha sido publicado dos veces en diferentes revistas especializadas [41-42]. En este trabajo se estudia la corrosión de las aleaciones Fe_3Al (27at.%Al-2.2at.%Cr-0.1at.%B) y FeAl (40at.%Al-0.05at.%Zr-0.06at.%B-0.085at.%C) recubiertas con una mezcla de sales de Na_2SO_4 -15 wt.% V_2O_5 , y expuestas en gases de combustión simulados a 600°C , conteniendo N_2 , 1% O_2 , 0.5% SO_2 (% vol.). Los resultados indican que después de 96 horas de exposición el Fe_3Al y el FeAl presentan ganancias en masa de 14 y 8 mg/cm^2 , respectivamente.

Finalmente, no se encontraron antecedentes en la literatura científica sobre estudios de corrosión del FeAl a alta temperatura en la mezcla de sales V_2O_5 - Na_2SO_4 , mediante pruebas de pérdida de peso por inmersión o técnicas electroquímicas. Las técnicas electroquímicas sólo han sido empleadas para el estudio de la corrosión acuosa (soluciones NaOH , Na_2SO_4 y H_2SO_4) de las aleaciones FeAl50.4at.% y Fe-(5, 10, 15, 20, 25 wt.% Al, a temperatura ambiente [43-44].

5.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Las pruebas de corrosión en la mezcla de sales fundidas de 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄ se realizaron siguiendo los procedimientos descritos en el capítulo 2. Para las pruebas de polarización con las celdas de tres electrodos se utilizó un alambre de platino como electrodo de referencia. Se ha sugerido que el platino puede usarse como electrodo de referencia debido a su estabilidad y reproducibilidad [45]. Básicamente, existen dos tipos generales de electrodos de referencia para usos en sales fundidas a altas temperaturas: los electrodos reversibles tales como los metales haluros y los electrodos no reversibles que comprenden los elementos nobles tales como el Pt, Ag, Au, etc. En la referencia [46] se puede encontrar la descripción y las especificaciones técnicas de los primeros, mientras que en la referencia [47] se presenta la evaluación de la estabilidad de los últimos.

5.4.1 Pruebas de polarización potenciodinámica.

En las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica y el aspecto típico que presentan los productos de corrosión formados sobre las aleaciones FeAl40at.%, FeAl40+0.1at.%B y FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃, respectivamente, en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C.

5.4.1.1 Comportamiento de la rama catódica de las curvas.

En términos generales todas las curvas de polarización obtenidas en las tres aleaciones muestran el mismo comportamiento en sus ramas catódicas (ver figuras 5.1, 5.2 y 5.3). Esto es debido a que estas regiones se relacionan con transformaciones ocurridas en la mezcla de las sales, que en principio son las mismas en todos los experimentos. Asimismo, puede observarse que la temperatura no parece tener un efecto significativo sobre la transformaciones ocurridas durante el proceso de reducción catódica. El comportamiento típico presentado por los segmentos catódicos de las curvas de polarización, ha sido observado en otros estudios similares [19,25,29].

Por otra parte, también puede notarse que todas las curvas presentan una corriente límite a partir de la cual ocurre un cambio en su tendencia, y al final de las pruebas vuelve a ocurrir otra corriente límite aparente que vuelve a cambiar la tendencia de las curvas. Este comportamiento podría estar relacionado con la reducción de iones vanadio que ocurre conforme aumenta el proceso de reducción catódica [6,8,27]. De acuerdo a lo anterior, el primer cambio de tendencia indicado por la disminución de la densidad de corriente en el intervalo de potencial de -400 a -1800 mV, podría estar relacionado con la reducción de iones de V^{+5} a V^{+4} . Posteriormente, a potenciales más negativos (mayores a -1800 mV) la tendencia de la curvas se invierte y la densidad de corriente aumenta, este incremento podría estar relacionado con la presencia de otro paso de reducción de iones de V^{+4} a V^{+3} . En algunos trabajos previos [48-50] se ha sugerido que la reducción de vanadatos implica cambios de valencia desde V^{+5} a V^{+3} .

5.4.1.2 Comportamiento de la rama anódica de las curvas.

En las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se muestran las ramas anódicas de las curvas de polarización potenciodinámica. Puede observarse que con excepción del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ a 800 y 900°C, todas las curvas anódicas muestran un cambio muy abrupto en las densidades de corriente, desde el estado activo hasta el estado pasivo como una función del potencial aplicado. Para el caso de la aleación FeAl40at.% (figura 5.1), se puede observar que después de la región de Tafel las curvas presentan inestabilidades, las cuales podrían estar relacionadas con el desprendimiento repentino de los productos de corrosión, desde las superficies del metal. Nótese también que a 600 y 700°C las inestabilidades son más marcadas, y que es a estas temperaturas donde se presentan las densidades de corriente más altas, antes de que lleguen a ser independientes del potencial aplicado.

Por su parte, la aleación FeAl40+0.1at.%B (figura 5.2) también presenta inestabilidades después de la región de Tafel, con un comportamiento muy similar al mostrado por la aleación FeAl40at.%. En el caso de la aleación FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ las inestabilidades a 600 y 700°C son menos marcadas que en las dos aleaciones anteriores.

Sin embargo, a 800 y 900°C la aleación muestra intentos de pasivación a potenciales alrededor de 350 mV. Al parecer a 800°C la pasivación no logra completarse debido a la rápida disolución de la costra protectora en formación, sin embargo, a 900°C la detención del fenómeno de pasivación a un potencial alrededor de 1000 mV parece ser provocada por el rompimiento sistemático de la costra protectora.

En la figura 5.4 se anexan las curvas de polarización potenciodinámicas del acero inoxidable 304 (Al-304) obtenidas bajo las mismas condiciones de prueba [29], con el fin de compararlas con el comportamiento de las aleaciones base FeAl. Puede observarse que hasta los 700°C el Al-304 presenta una densidad de corriente de pasivación independiente del potencial, y menor al de las aleaciones base FeAl. Mientras que por arriba de esta temperatura, el Al-304 muestra un comportamiento similar al de las aleaciones estudiadas en este trabajo de investigación.

5.4.1.3 Efecto de la temperatura sobre la densidad de corriente de corrosión.

La determinación de la densidad de corriente de corrosión se realizó mediante el método de Tafel en el intervalo de ± 300 mV con respecto al potencial de corrosión. En la figura 5.5 se muestra gráficamente el método para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión, y en la figura 5.6 se resumen los resultados obtenidos. Para fines de comparación, en la misma figura 5.6 se anexan los resultados del Al-304 tomados de la referencia [29]. El Al-304 es un acero muy usado en sistemas que operan en presencia de mezclas de sales fundidas de V y Na. Es importante mencionar que las densidades de corriente de corrosión del Al-304 fueron calculadas bajo el mismo criterio que el de las aleaciones base FeAl de esta investigación.

Se sabe que para determinar la velocidad de corrosión (pérdida de peso o velocidad de penetración) a partir de la densidad de corriente de corrosión obtenida mediante técnicas electroquímicas, se utiliza la ley de Faraday [10,12]. Para aplicar esta ley se necesita conocer el peso atómico de las especies electroactivas o bien el peso equivalente de la especie que se corroe. Estos se pueden calcular directamente en metales puros o mediante

el cálculo de las fracciones atómicas de cada componente, en el caso de las aleaciones. Sin embargo, en el caso de las aleaciones, esto supondría que todos los elementos se oxidan a la misma velocidad cuando la aleación se corroe. Este comportamiento es muy difícil que ocurra en un proceso de corrosión por sales fundidas a altas temperaturas, donde los mecanismos de corrosión son muy complejos y dependen de muchos factores. Debido a esto, el cálculo de las velocidades de corrosión mediante la aplicación de la ley de Faraday, a partir de las densidades de corriente de corrosión, podría resultar en medidas inadecuadas en comparación con las obtenidas por métodos convencionales de pérdida de peso. No obstante, en las referencias [5-6] se ha reportado que las velocidades de corrosión de las aleaciones In-657 y HK-40 calculadas mediante la ley de Faraday a partir de densidades de corriente de corrosión, correlacionan bien con los datos de pérdida de peso obtenidos mediante pruebas de inmersión. Sin embargo, dejan muchos puntos oscuros que ponen a pensar en la confiabilidad de sus resultados.

Rätzer-Scheibe [9] sugiere que la densidad de corriente de corrosión obtenida mediante pruebas electroquímicas en sales fundidas a altas temperaturas, podría ser tomada como un índice equivalente de la velocidad de corrosión, y en consecuencia como una medida de la resistencia a la corrosión. En base a esta consideración analizaremos el comportamiento de la corrosión a partir de las densidades de corriente de corrosión, calculadas mediante el método de Tafel. Las curvas de la figura 5.6 presentan las densidades de corriente de corrosión en función de la temperatura de ensayo. Estas curvas muestran que a 600°C el FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B se corroen prácticamente a la misma velocidad, con valores alrededor de 156 mA/cm². Posteriormente, sus velocidades de corrosión disminuyen constantemente con el aumento de la temperatura hasta un valor aproximado a 95 mA/cm², a 900°C. Además, se puede observar que en el intervalo de temperaturas de 700 a 800°C la adición de boro al FeAl40at.% parece tener un efecto negativo sobre la velocidad de corrosión.

Por otra parte, el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ presenta velocidades de corrosión más bajas en comparación con las del FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B en todo el rango de temperaturas, desde 85 mA/cm² a 600°C hasta 70 mA/cm² a 900°C. La disminución de la

velocidad de corrosión puede atribuirse a la presencia de partículas de alúmina en la matriz del material (ver figura 4.8 del capítulo 4). Se sabe que las aleaciones FeAl tienen la capacidad intrínseca de formar películas de alúmina sobre su superficie a alta temperatura, que las protege contra la oxidación y la corrosión [38]. En este caso, la adición de partículas de alúmina en principio podría incrementar el porcentaje de alúmina presente sobre la superficie de la aleación, mejorando con ésto su protección contra la corrosión.

En el caso del Al-304 podemos observar que en el intervalo de temperaturas de 600 a 700°C presenta las velocidades de corrosión más bajas (alrededor de 50 mA/cm²), en comparación con las de las aleaciones FeAl. Sin embargo, a temperaturas por arriba de 700°C, su velocidad de corrosión se incrementa hasta alcanzar valores similares a los mostrados por el FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B, mientras que en el intervalo de temperaturas de 700 a 900°C su comportamiento contra la corrosión se ve claramente superado por el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃. Los resultados anteriores indican que a temperaturas ≤ a 700°C la selección del Al-304 sería la mejor opción para las condiciones de ensayo, mientras que a temperaturas > a 700°C el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ parece ser la mejor opción.

Finalmente, es importante tomar en cuenta que debido a que las densidades de corriente de corrosión se obtuvieron al inicio del período de pasivación de las aleaciones (tiempo de prueba ~1.11 horas), estos resultados no deben considerarse válidos para períodos grandes de exposición. Otero y colaboradores [5-6], han encontrado que la densidad de corriente de corrosión de algunas superaleaciones ensayadas en una mezcla de 60%V₂O₅-40%Na₂SO₄ (% molar) disminuye significativamente y se estabiliza después de períodos de tiempo de 200 horas.

5.4.1.4 Análisis de los productos de corrosión.

En la figura 5.7 se presentan los mapeos en secciones transversales de la aleación FeAl40at.% a 700, 800 y 900°C, respectivamente. Estos mapeos muestran que a 700°C la aleación presenta un frente de corrosión uniforme con una costra rica en aluminio, la cual

se ve empobrecida cerca del metal base. Además, se puede observar una delgada película rica en hierro en la interfase metal-costra, mientras que el vanadio se encuentra distribuido uniformemente dentro de la costra de óxidos. Lo anterior sugiere que el incremento de la densidad de corriente hasta los 360 mV (ver figura 5.1) podría corresponder a la disolución sistemática de los óxidos formados sobre el material. Posteriormente, se alcanzaría un equilibrio entre la formación y la disolución de los óxidos, que provocaría que la densidad de corriente fuera independiente del potencial aplicado.

Por otra parte, los mapeos muestran que a 800°C la aleación presenta un frente de corrosión no uniforme con una costra más gruesa que la observada a 700°C. La costra muestra zonas bien definidas de precipitados ricos en hierro y aluminio, con evidencia de penetración de vanadatos. Además, es posible observar una película delgada rica en hierro y pobre en aluminio con presencia de vanadio en la interfase metal-costra. Lo anterior sugiere que al igual que a 700°C, el incremento de la densidad de corriente hasta los 600 mV (ver figura 5.1) podría corresponder a la disolución sistemática de los óxidos de hierro y aluminio provocada por los vanadatos. Sin embargo, a esta temperatura el equilibrio entre la formación y la disolución de los óxidos tardaría más tiempo en lograrse, debido a que los vanadatos penetran con más facilidad a través de la costra y en consecuencia corroen al metal con más rapidez. Obsérvese que el incremento de la densidad de corriente donde ésta llega a ser independiente del potencial aplicado, es ligeramente mayor que a 700°C.

Finalmente, a 900°C los mapeos muestran la presencia de un frente de corrosión con picaduras, con una costra rica en aluminio cerca de la interfase metal-costra y con evidencia de disolución en la parte más externa. Obsérvese que la parte externa de la costra presenta una zona rica en vanadio que coincide con la disolución de los óxidos de aluminio, y disminuye conforme se acerca a la interfase metal-costra. Es evidente que a esta temperatura existe una competencia entre la disolución de los óxidos protectores debida a los vanadatos y la formación de una película de alúmina que protege al metal. Se sabe que el FeAl forma películas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el intervalo de temperaturas de 600 a 800°C y que a partir de 900°C, las películas formadas son de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que es una forma cristalina más estable y protectora [33,38]. Del mismo modo que en los dos casos

anteriores, el incremento de la densidad de corriente hasta los 560 mV (ver figura 5.1) podría corresponder a la disolución sistemática de los óxidos de hierro y aluminio provocada por los vanadatos. Sin embargo, a esta temperatura el equilibrio entre la formación y la disolución de los óxidos se alcanzaría en menor tiempo, debido que la costra de aluminio sería más resistente a la corrosión por vanadatos. Obsérvese que el incremento de la densidad de corriente donde ésta llega a ser independiente del potencial aplicado, es significativamente menor que a 700 y 800°C.

Es importante tomar en cuenta que las probetas estuvieron sujetas a un barrido muy severo de potencial, lo que podría complicar mucho la interpretación de los mapeos obtenidos. Sin embargo, en este caso, el análisis de los mapeos del FeAl40at.% parece correlacionar con el comportamiento mostrado por las ramas anódicas de sus curvas de polarización, en el intervalo de temperaturas de 700 a 900°C. Desafortunadamente, no fue posible realizar mapeos en las aleaciones FeAl40+0.1at.%B y FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃, debido al extravío de las probetas durante su envío a un laboratorio para su análisis mediante la técnica de mösbauer.

Por otra parte, las micrografías de las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 presentan el aspecto típico de los productos de corrosión formados sobre el FeAl40at.%, el FeAl40+0.1at.%B y el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃, respectivamente, después de las pruebas de polarización.

Básicamente, podemos observar que el FeAl40at.% presenta productos de corrosión de consistencia blanda ricos en vanadio. En la figura 5.8 se muestran los análisis de EDS realizados sobre los productos de corrosión de las tres aleaciones ensayadas a 600°C. Estos análisis indican que los productos sobre el FeAl40at.% (figura 5.8a) consisten principalmente de vanadatos de sodio y posiblemente de sulfuros de hierro y óxidos de hierro y aluminio. Por su parte, el FeAl40+0.1at.%B presenta productos de corrosión de consistencia dura ricos en vanadio. El análisis de EDS (figura 8.b, a 600°C), muestra que los productos de corrosión consisten principalmente de vanadatos de sodio y posiblemente óxidos de hierro y aluminio. Finalmente, el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ presenta productos de corrosión con consistencia blanda en el intervalo de temperaturas de 600 a

700°C, mientras a temperaturas mayores su consistencia es dura. El análisis de EDS (figura 8.c, 600°C) muestra que la aleación presenta una capa externa similar a la del FeAl40at.%, pero con una cantidad mayor de óxidos de hierro y aluminio, así como una capa interna rica en aluminio, posiblemente alúmina y cantidades menores de óxido de hierro y vanadatos de sodio.

Los análisis anteriores muestran entre otras cosas, que la aleación FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ es capaz de formar una película de alúmina que disminuye su velocidad de corrosión (no obstante el potencial tan severo al que fueron expuestas), en comparación con el FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B. Asimismo, se pudo observar que al parecer la presencia de boro en el FeAl40at.% afecta la morfología de los productos de corrosión, produciendo un cambio en su consistencia. Mientras que en el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ las partículas de alúmina parecen opacar el efecto del boro sobre los productos de corrosión en el intervalo de temperaturas de 600 a 700°C.

5.4.1.5 Efecto de la temperatura sobre el potencial de corrosión.

En la figura 5.9 se presentan las curvas de potencial de corrosión contra la temperatura de ensayo mostradas por las aleaciones FeAl. Se sabe que los materiales con menor resistencia a la corrosión presentan potenciales de corrosión más negativos [51]. Sin embargo, en este caso no se observó ninguna correlación entre los potenciales de corrosión y las velocidades de corrosión. En un trabajo previo similar a éste, pero en aceros inoxidable con y sin recubrimientos de FeSi, tampoco pudo observarse claramente una tendencia que correlacionara el potencial de corrosión con las velocidades de corrosión medidas [29].

Se sabe que la inmunidad, la corrosión y la pasivación de un metal en una solución acuosa puede ser evaluada a partir de un diagrama de Pourbaix (diagrama potencial-pH). Para el caso de metales expuestos en sales fundidas y haciendo una analogía con los diagramas de Pourbeux, se han ideado diagramas potencial- pO^{2-} para definir las zonas de corrosión y de pasivación, teniendo en cuenta que el anión más probable para reducirse durante una

reacción catódica es el anión oxígeno [52]. En las referencias [19,52] se pueden encontrar algunos diagramas potencial- pO^{2-} para algunos metales puros en mezclas fundidas de KCl, (Na, Li, K)₂SO₄, (Na, Li, K)₂CO₃, NaNO₃-KNO₃ y NaOH. Sin embargo, su potencial aplicación se hace muy difícil debido a que en una aleación el efecto de los microaleantes sobre los mecanismos de corrosión en sales fundidas a altas temperaturas, no se encuentra del todo entendida; ya que las propiedades de las sales fundidas varían considerablemente con la composición y la temperatura, debido a que algunos productos de las reacciones tales como el SO₃, se pierden por vaporización durante el ensayo.

Los resultados de los potenciales de corrosión obtenidos en esta investigación y los reportados en la referencia [29], muestran que la presencia de microaleantes (por ejemplo, la adición de boro al FeAl40at.%) es uno de los factores que pueden afectar la interpretación del comportamiento de las aleaciones en sales fundidas.

5.4.2 Pruebas de inmersión (pérdida de peso).

En la figura 5.10 se grafican los datos de pérdida de peso contra la temperatura de ensayo de las aleaciones FeAl, corroídas por un período de tiempo de 200 horas en la mezcla de 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄.

5.4.2.1 Efecto de la temperatura sobre la pérdida de peso.

Las curvas de la figura 5.10 muestran que las pérdidas de peso a 600°C son aproximadamente iguales en las tres aleaciones estudiadas, mientras que a 700°C las tres aleaciones presentan un incremento considerable en su velocidad de corrosión. A esta temperatura el FeAl40+0.1at.%B presenta la velocidad de corrosión más alta seguida del FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃. Por otra parte, a 800°C las tres aleaciones disminuyen significativamente su velocidad de corrosión, y el FeAl40+0.1at.%B continúa siendo el de menor resistencia a la corrosión seguido del FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃. Finalmente, a 900°C el FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B continúan disminuyendo su velocidad de corrosión de manera significativa, mientras que el

FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ presenta una resistencia a la corrosión similar a la mostrada a 800°C. En general, a 900°C el FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ muestran velocidades de corrosión similares, mientras que en el FeAl40+0.1at.%B ésta es ligeramente menor.

Por otra parte, se puede observar que la adición de boro al FeAl40at.% tiene un efecto negativo sobre la resistencia a la corrosión a 700 y 800°C, pero no se aprecia ningún efecto a 600°C mientras que a 900°C su efecto fue muy poco. Además, es evidente el efecto benéfico que tienen las partículas de alúmina en la disminución de la corrosión a 700 y 800°C, mientras que a 600 y 900°C no parece haber ninguno ya que las velocidades de corrosión son similares a las de la aleación FeAl40at.% con y sin boro.

Finalmente, en la figura 5.11 se presentan difractogramas de rayos x de los compuestos formados después de someter la mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ a un tratamiento térmico por 5 horas en aire estático, en el intervalo de temperaturas de 600 a 1000°C [29]. En la tabla 5.1 se presentan los compuestos identificados, cuyas estequiometrías se ajustan a arreglos del tipo NV₆ (el Na₂OV₂O₄5V₂O₅ es el compuesto que mejor lo representa) y NV₃ (el 5Na₂O•V₂O₄•11V₂O₅ es el compuesto que mejor lo representa), donde N=Na₂O y V=V₂O₅. Se ha reportado que la corrosividad de los vanadatos en alta temperatura es una función de su capacidad de absorción de oxígeno [3,21], y que los compuestos del tipo NV₆ y NV₃ tienen gran capacidad de absorción de oxígeno [22]. Se ha observado que en estado fundido la mezcla V₂O₅-Na₂SO₄ muestra una disminución de presión debido a la absorción de oxígeno y que esta disminución es mayor al disminuir el contenido de Na₂SO₄ [3]. En la figura 5.12 se presenta una curva que muestra la capacidad de absorción de oxígeno de las distintas mezclas de V₂O₅-Na₂SO₄ [3].

Los difractogramas y los compuestos identificados reportados en la referencia [29], muestran que a 700°C la señal del pico correspondiente a los compuestos del tipo NV₆ es máxima y además se empieza a notar la señal de los compuestos del tipo NV₃. Aparentemente a esta temperatura la mezcla presentaría una alta capacidad de absorción de oxígeno que aumentaría significativamente su corrosividad. Esto concuerda bien con las

altas velocidades de corrosión mostradas por las tres aleaciones a 700°C. Asimismo, a 800°C la señal de los compuestos del tipo NV_6 empieza a disminuir mientras que la de los compuestos del tipo NV_3 se incrementa rápidamente. Esto en principio disminuiría la capacidad de absorción de oxígeno de la mezcla y por lo tanto su corrosividad. Lo anterior podría explicar la disminución de la velocidad de corrosión a 800°C, sin olvidar por supuesto, que con el aumento de la temperatura las aleaciones FeAl incrementan su capacidad de formación de alúmina, que las protege contra la corrosión. Finalmente, podemos observar que a 900°C la señal de los compuestos del tipo NV_3 es mayoritaria mientras que la de los compuestos del tipo NV_6 disminuye significativamente. Esto debería disminuir la corrosividad del fundido según la curva de la figura 5.12. La velocidad de corrosión más baja de las aleaciones FeAl se dio a 900°C, lo cual sugiere que pudo ser debido a la disminución de la corrosividad del fundido, sin embargo, también es posible que la alta cinética de formación de alúmina de las aleaciones haya contribuido a frenar la velocidad de corrosión a esta temperatura. Recuérdese que el FeAl forma películas de α - Al_2O_3 a partir de 900°C, que en principio es una forma cristalina más estable y protectora que las formadas a temperaturas menores [33,38].

5.4.2.2 Análisis de los productos de corrosión.

Las figuras 5.13, 5.14 y 5.15 muestran curvas típicas de la concentración de los elementos presentes en los productos de corrosión adheridos a las muestras ensayadas. Estas mediciones se obtuvieron de una cara de cada muestra al final de los ensayos. En términos generales, las curvas muestran una disminución de la concentración de aluminio en el intervalo de temperaturas de 600 a 700°C y posteriormente un aumento constante hasta los 900°C, para las tres aleaciones. Obsérvese que a 700°C la concentración de aluminio es la menor en todos los casos, esto coincide con la temperatura en la cual las aleaciones presentan la más alta velocidad de corrosión. Lo anterior hace suponer que la alta corrosividad de la mezcla a esta temperatura provoca que la mayor parte de los óxidos de aluminio se encuentran disueltos en la mezcla fundida, lo que disminuiría su concentración sobre los productos de corrosión (más externos) adheridos a las probetas.

Por otra parte, también es posible observar que en el intervalo de temperaturas de 700 a 800°C las concentraciones de hierro fueron las más altas. En un estudio previo Yie-Shing Hwang y Robert A. Rapp [27] midieron la velocidad de disolución de los óxidos de Fe_2O_3 y Cr_2O_3 en un fundido de Na_2SO_4 , y observaron que cada óxido se disolvía más rápido en presencia del otro que cuando se ensayaban individualmente, bajo las mismas condiciones. Ellos sugieren que este tipo de disolución (disolución sinérgica) puede representar un problema potencial en las aleaciones expuestas en sales fundidas a altas temperaturas que contengan Na_2SO_4 , y cuyos elementos base (Fe, Ni o Co) formen óxidos básicos en presencia de óxidos protectores de Cr o Al. De esta manera, si durante la etapa inicial de oxidación en la que generalmente se desarrollan películas protectoras de Cr_2O_3 o Al_2O_3 también se encuentran presentes óxidos de Fe_2O_3 , NiO o CoO, podría presentarse el fenómeno mencionado anteriormente, con la probable consecuencia de la penetración de las sales fundidas en la costra hasta la interfase del metal base.

El análisis de rayos x de los productos de corrosión (más externos) retirados de los especímenes revelaron un alto porcentaje de Fe_2O_3 y de vanadatos de hierro (FeVO_4 , FeV_2O_4 y $\text{Fe}_2(\text{VO}_4)_2$) a 700 y 800°C. Mientras que a 700°C también se detectó una alta concentración de NaAlO_2 y $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$. Lo anterior sugiere que el mecanismo de corrosión presente en el intervalo de temperaturas de 700 a 800°C, y que provoca la disolución acelerada de los óxidos formados en las aleaciones FeAl, podría ser del mismo tipo que el sugerido por Hwang y Rapp.

Cabe aclarar que el comportamiento de la velocidad de corrosión del FeAl40+0.1at.%B+10at.% Al_2O_3 a 800°C no parece correlacionar con el mecanismo descrito anteriormente. En este caso es probable que la presencia de las partículas de Al_2O_3 provoque que la película de alúmina formada por la aleación se estabilice más rápidamente en comparación con las de las otras dos aleaciones, disminuyendo el efecto de la disolución sinérgica, debida a la dificultad de las sales para acceder a la interfase metal-costra.

Finalmente, podemos observar que a 900°C las concentraciones de aluminio son las más altas, mientras que las de hierro y de vanadio son las más bajas en las tres aleaciones. Lo anterior sugiere que a esta temperatura, la alta cinética de crecimiento del óxido protector permite la formación de una costra suficientemente estable de Al_2O_3 , que impide que los vanadatos accedan con facilidad hasta el metal base, disminuyendo la formación Fe_2O_3 y en consecuencia la disolución sinérgica de los óxidos.

Con el fin de profundizar en el estudio de los productos de corrosión formados en la interfase metal-costra de las aleaciones FeAl, se realizaron mapeos en secciones transversales de los especímenes al final de los ensayos. En las figuras 5.16, 5.17 y 5.18 se presentan los mapeos obtenidos en las aleaciones FeAl40at.%, FeAl40+0.1at.%B y FeAl40+0.1at.%B+10at.% Al_2O_3 , respectivamente. En términos generales, se puede observar que a 600°C todas las aleaciones presentan una delgada película en la interfase metal-costra rica en aluminio (posiblemente Al_2O_3) y pobre en hierro, así como vanadio a través de ella. Además, en las figuras 5.19, 5.20 y 5.21 se presentan los perfiles de concentración de Fe, Al y V en las secciones transversales de las aleaciones FeAl40at.%, FeAl40+0.1at.%B y FeAl40+0.1at.%B+10at.% Al_2O_3 , respectivamente. Los perfiles de concentración muestran que a 600°C el vanadio disminuye su concentración conforme se acerca al metal base penetrando a través de la película de Al_2O_3 . Lo anterior sugiere que debido a que esta película es pobre en hierro, el fenómeno de disolución sinérgica de la costra en esta zona sería casi nula. De esta forma, el metal base podría autogenerar una película de alúmina que disminuiría la velocidad de difusión de los vanadatos hasta el metal base, disminuyendo significativamente la corrosión. Esto concuerda con las relativamente bajas velocidades de corrosión presentes a 600°C (ver figura 5.10).

Por otra parte, los mapeos realizados a 700°C muestran que el aluminio y el hierro se encuentran uniformemente distribuidos a través de toda la costra (de apariencia porosa). A esta temperatura fue donde se presentó la velocidad de corrosión más alta en las tres aleaciones (figura 5.10), la cual fue relacionada con la alta corrosividad del fundido (ver sección 5.4.2.1). Lo anterior sugiere que debido a la alta corrosividad del fundido la delgada película de alúmina protectora formada a 600°C sería destruida, permitiendo la acelerada

corrosión del metal base. Además, la presencia de las sales cerca del metal base ocasionaría que el fenómeno de disolución sinérgica se acelerara evitando que se formara una nueva película de alúmina protectora. Los perfiles de concentración de las figuras 5.19b, 5.20b y 5.21b muestran evidencia que confirman la disolución sistemática de los óxidos de Fe y Al debido a la penetración de los vanadatos.

En el caso de los mapeos obtenidos en las probetas ensayadas a 800°C, con excepción del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ que muestra una costra muy gruesa rica en aluminio, el FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B presentan zonas muy definidas de precipitados ricos en aluminio y hierro. Asimismo, los perfiles de concentración de las figuras 5.19c, 5.20c y 5.21c muestran un empobrecimiento de aluminio en el metal base cerca de la interfase metal-costra para las tres aleaciones. Lo anterior sugiere que la disminución de la velocidad de corrosión observada en las tres aleaciones a esta temperatura, pudo ser causada por dos razones: en primer lugar debido a la disminución de la corrosividad del fundido y en segundo porque el mecanismo de oxidación en alta temperatura prevalece sobre la corrosión debida a los vanadatos. El empobrecimiento de aluminio en el metal base cerca de la interfase metal-costra muestra evidencia de que a esta temperatura el aluminio se difunde a mayor velocidad hacia la interfase metal-costra, provocando la formación de óxidos de aluminio protectores que dificultan la penetración de los vanadatos hacia la interfase.

Finalmente, podemos observar que a 900°C los mapeos muestran que todas las aleaciones presentan una costra gruesa rica en óxidos de aluminio (figuras 5.16d, 5.17d y 5.18d) muy pobre en óxidos de hierro, y con penetración de vanadio disminuyendo conforme se acerca a la interfase metal-costra. Por otra parte, los perfiles de concentración de las figuras 5.19d, 5.20d y 5.21d muestran que las tres aleaciones presentan una alta concentración de aluminio a través de la costra siendo muy alta cerca del metal base. Además, también muestran evidencia de una disminución significativa del vanadio conforme se acerca a la interfase metal-costra. Es evidente que a esta temperatura el mecanismo de oxidación en alta temperatura predomina sobre el de disolución debido a los vanadatos. Asimismo, la baja concentración de hierro en la costra sugiere que el aluminio sufre una oxidación

selectiva e induce la formación de alúmina protectora, que impide la corrosión acelerada del metal.

En resumen, el análisis anterior sugiere que la corrosión de las aleaciones base FeAl40at.% inmersas en la mezcla fundida de 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄ en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, esta controlada por un mecanismo combinado de oxidación-corrosión que evoluciona con el incremento de la temperatura de la siguiente manera: inicialmente a 600°C predomina un estado de oxidación que parece ser selectivo sobre el aluminio, mientras que la disolución de los óxidos provocada por el fundido es disminuida por la presencia de los óxidos de aluminio. Posteriormente, con el aumento de la temperatura a 700°C, el incremento de la corrosividad del fundido provoca que el mecanismo de oxidación-corrosión se equilibre, no obstante, el mecanismo de corrosión parece seguir un comportamiento de disolución sinérgica que provoca un incremento de la velocidad de disolución de los óxidos formados por el metal en presencia de los vanadatos de sodio del fundido, e induce corrosión severa. Más adelante, a 800°C el mecanismo de oxidación empieza a predominar sobre el de corrosión debido a que la corrosividad de la mezcla disminuye con el incremento de la temperatura y la oxidación aumenta. Finalmente, a 900°C el mecanismo de oxidación predomina sobre el de corrosión debido a dos razones: la cinética de oxidación se incrementa a esta temperatura e induce la formación de α -Al₂O₃ muy estable y protectora, y la corrosividad del fundido disminuye significativamente. Lo anterior se refleja en un mejoramiento del comportamiento contra la corrosión.

5.4.3 Comparación del desempeño de las aleaciones FeAl con respecto a algunas aleaciones usadas en generadores de vapor bajo condiciones de corrosión similares.

En la figura 5.22 se presentan curvas de pérdida de peso contra temperatura de las aleaciones FeAl obtenidas en este trabajo de investigación, así como de algunas aleaciones comúnmente utilizadas en generadores de vapor tomadas de la referencia [30]. Los datos de las velocidades de corrosión de las aleaciones de comparación se obtuvieron bajo las siguientes condiciones [30]: corroidas en sales obtenidas de generadores de vapor

con un índice de corrosividad de 1.96 ($V/(Na+S)$) y 250 horas de exposición en el intervalo de temperatura de 750 a 900°C. Mientras que las aleaciones de este estudio fueron corroídas en una mezcla sintética de sales fundidas con índice de corrosividad de 3.18 ($V/(Na+S)$ sin fundir), o con un índice de 8.38 una vez fundidas (considerando que todo el S se pierde en forma de SO_3) y 200 horas de exposición. No obstante que las aleaciones usadas en los generadores de vapor fueron corroídas por 50 horas más, el índice de corrosividad del fundido usado fue menor que el de las aleaciones FeAl. Lo anterior nos permite hacer una comparación estimativa.

En términos generales, las curvas de la velocidad de corrosión (figura 5.22) muestran que a 750°C las aleaciones base FeAl40at.% superan claramente el desempeño de las aleaciones RA330, RA333, Incoloy 800H y 304H, e igualan el del 310. Sólomente el Inconel 601 y el MA 956 superan el comportamiento del FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B, sin embargo, el desempeño del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ los supera. Por otra parte, a 900°C las tres aleaciones base FeAl40at.% superan el comportamiento de todas las aleaciones usadas en esta comparación. Sólomente el RA446 y el MA 956 se acercan al comportamiento de las aleaciones base FeAl40at.%, aunque su velocidad de corrosión es dos veces más alta. En resumen, las aleaciones base FeAl40at.% superan claramente el comportamiento contra la corrosión de las aleaciones con contenido medio de níquel y alto contenido de cromo en el intervalo de temperatura de 750 a 900°C; son competitivas con las de alto contenido de cromo y bajo o muy alto contenido de níquel a 750°C; mientras que a 900°C no tienen competencia. El comportamiento mostrado por las aleaciones base FeAl40at.% hace atractiva su aplicación en componentes que operen en condiciones de alta temperatura, como los en generadores de vapor que queman combustibles residuales de petróleo.

5.4.4 Alcances de la aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica para el estudio de la corrosión en mezclas de sales fundidas a alta temperatura.

El uso de la técnica de polarización potenciodinámica para el estudio de la corrosión en mezclas de sales fundidas podría resultar en la obtención de velocidades de corrosión

erróneas, debido a que los procesos de corrosión en estas condiciones son complejos, comparados con los que se presentan durante la corrosión acuosa a baja temperatura, donde estas técnicas son de uso común. Además, debido a que normalmente las velocidades de corrosión se determinan en la etapa durante la que se inicia el período de pasivación de las aleaciones, los resultados no deben considerarse válidos para períodos grandes de exposición. No obstante en este trabajo de investigación las pruebas de polarización reproducen bien el efecto del boro y las partículas de alúmina sobre las velocidades de corrosión obtenidas mediante las pruebas de pérdida de peso, aunque no fueron capaces de revelar el comportamiento mostrado a 700°C. Lo anterior sugiere que las pruebas de polarización podrían ser usadas solamente en estudios preliminares rápidos, con el fin de evaluar el efecto de microaleantes durante el desarrollo de nuevas aleaciones.

Finalmente, aunque no se hizo un estudio formal del efecto del tamaño de grano sobre la velocidad de corrosión de las aleaciones, durante el análisis de las secciones transversales no se vio ningún indicio de corrosión intergranular que indicara que las fronteras de grano y por ende el tamaño de grano tuviera un efecto sobre las velocidades de corrosión.

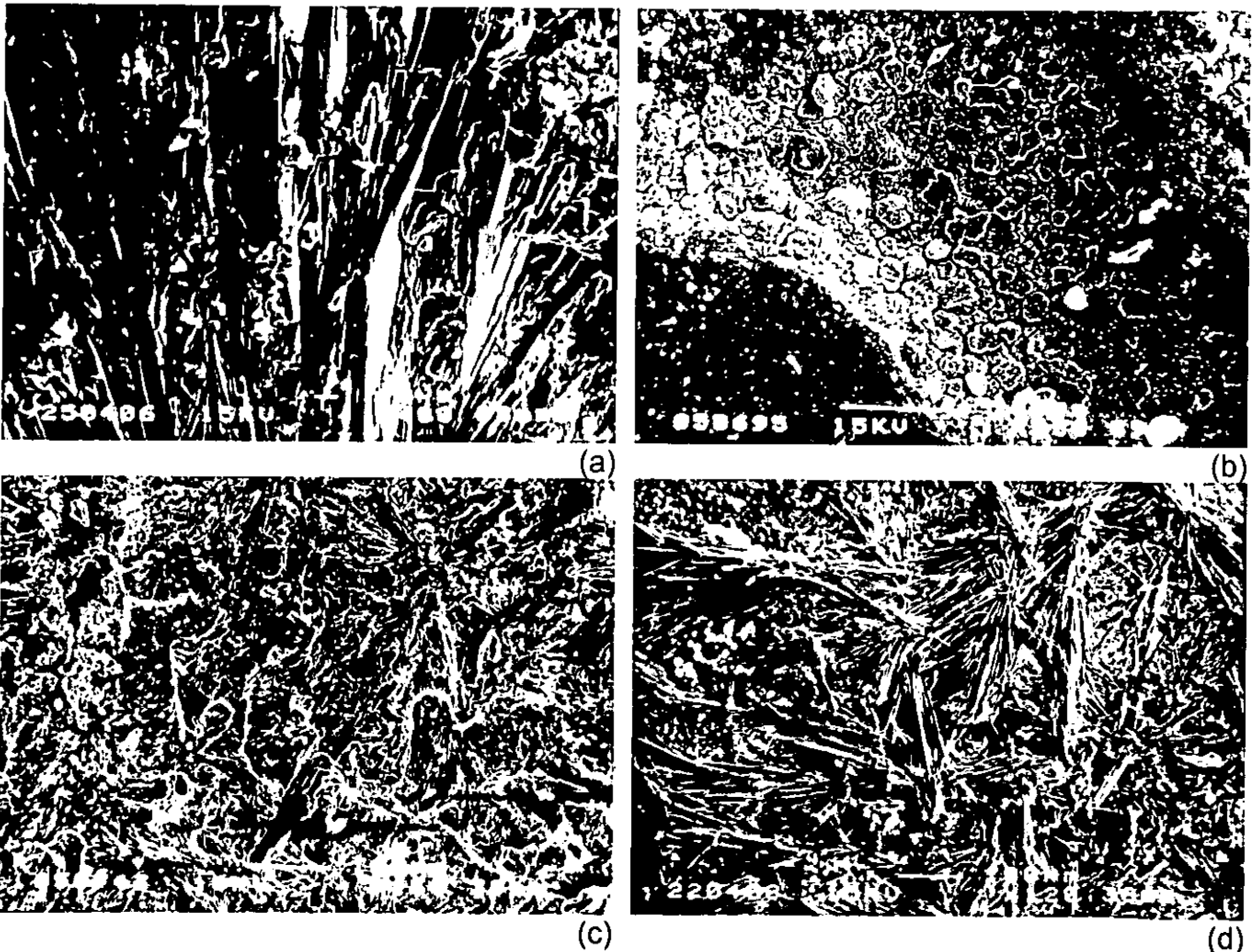
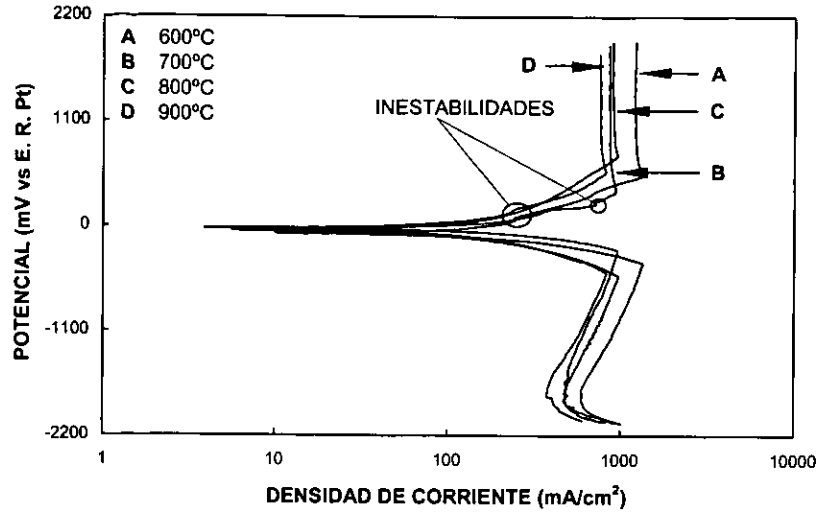


Figura 5.1 Curvas de polarización potenciodinámicas del FeAl40at% y el aspecto típico de los productos de corrosión superficiales, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.

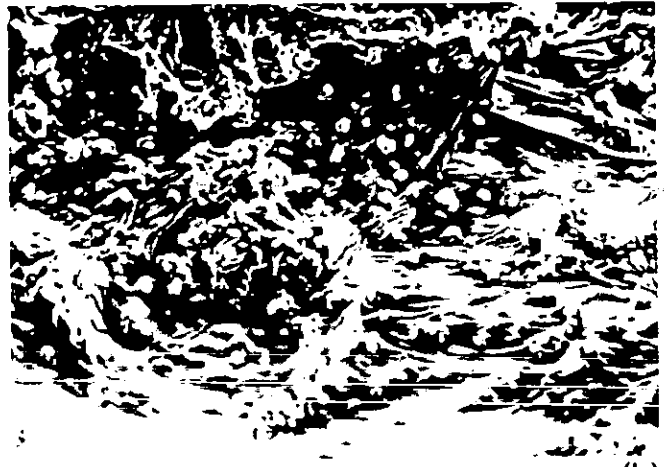
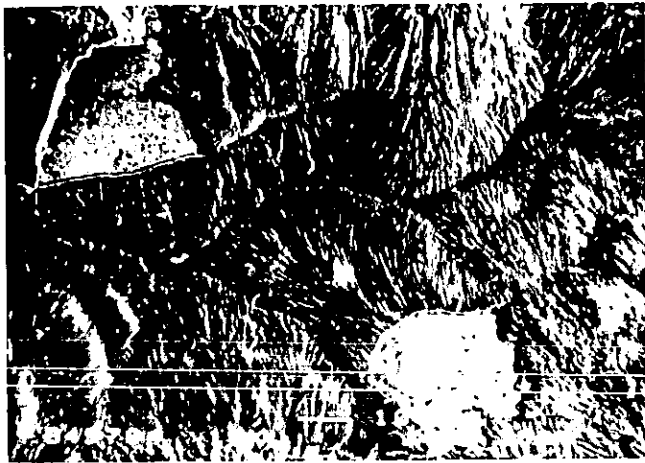
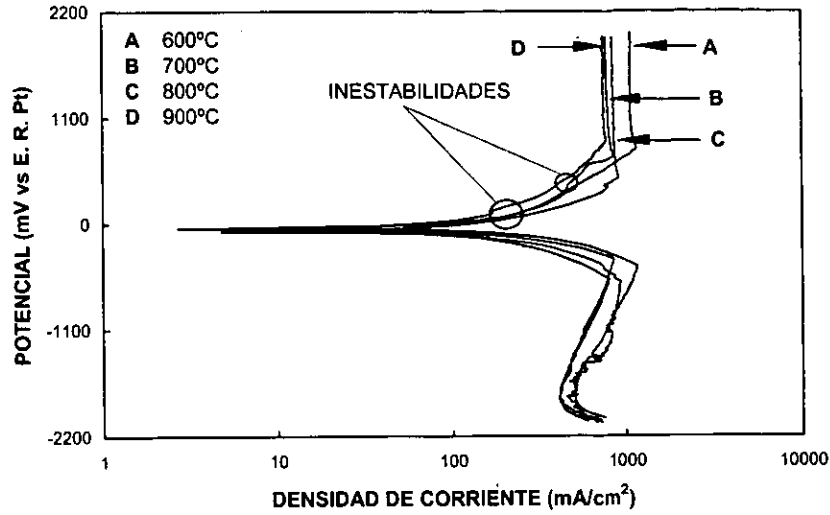
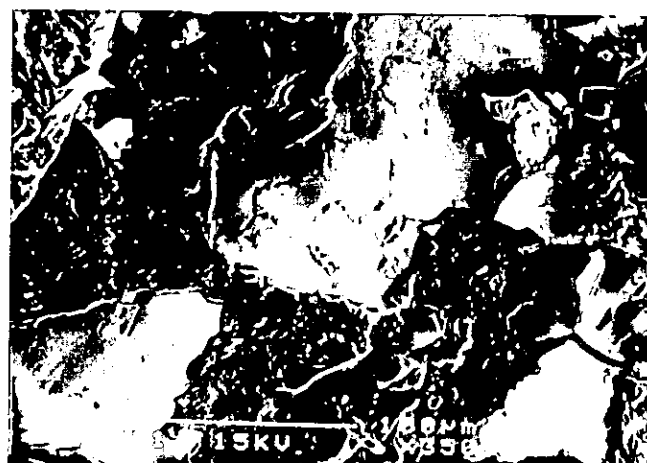
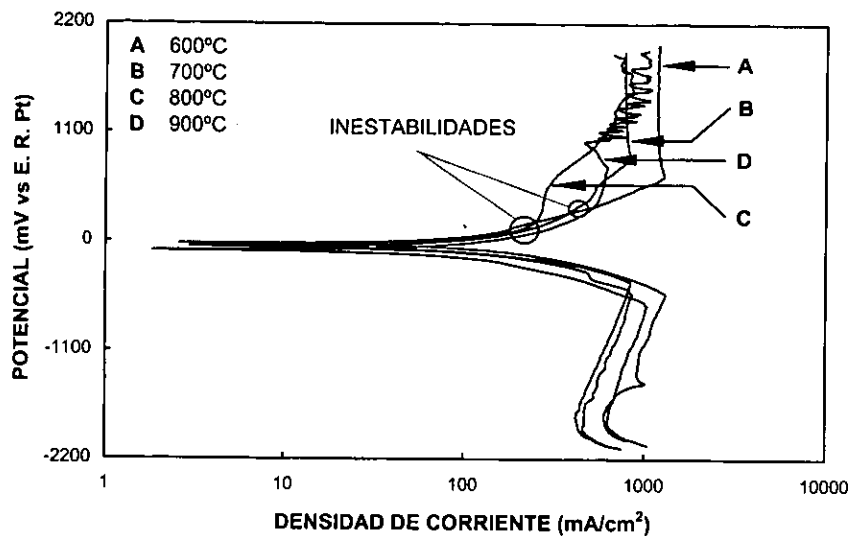
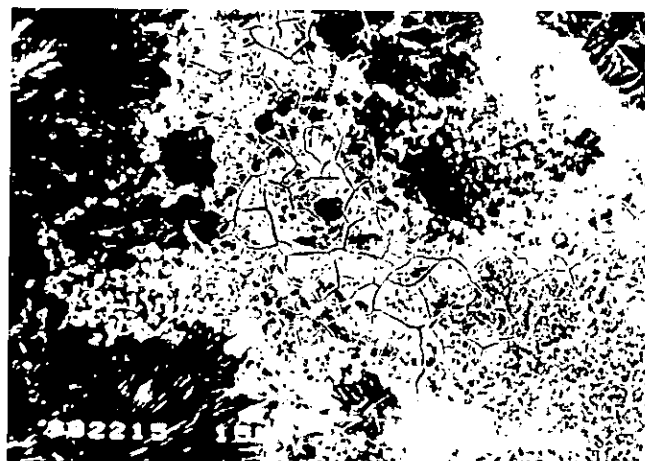


Figura 5.2 Curvas de polarización potenciodinámicas del FeAl40+0.1at.%B y el aspecto típico de los productos de corrosión superficiales, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.3 Curvas de polarización potenciodinámicas del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ y el aspecto típico de los productos de corrosión superficiales, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.

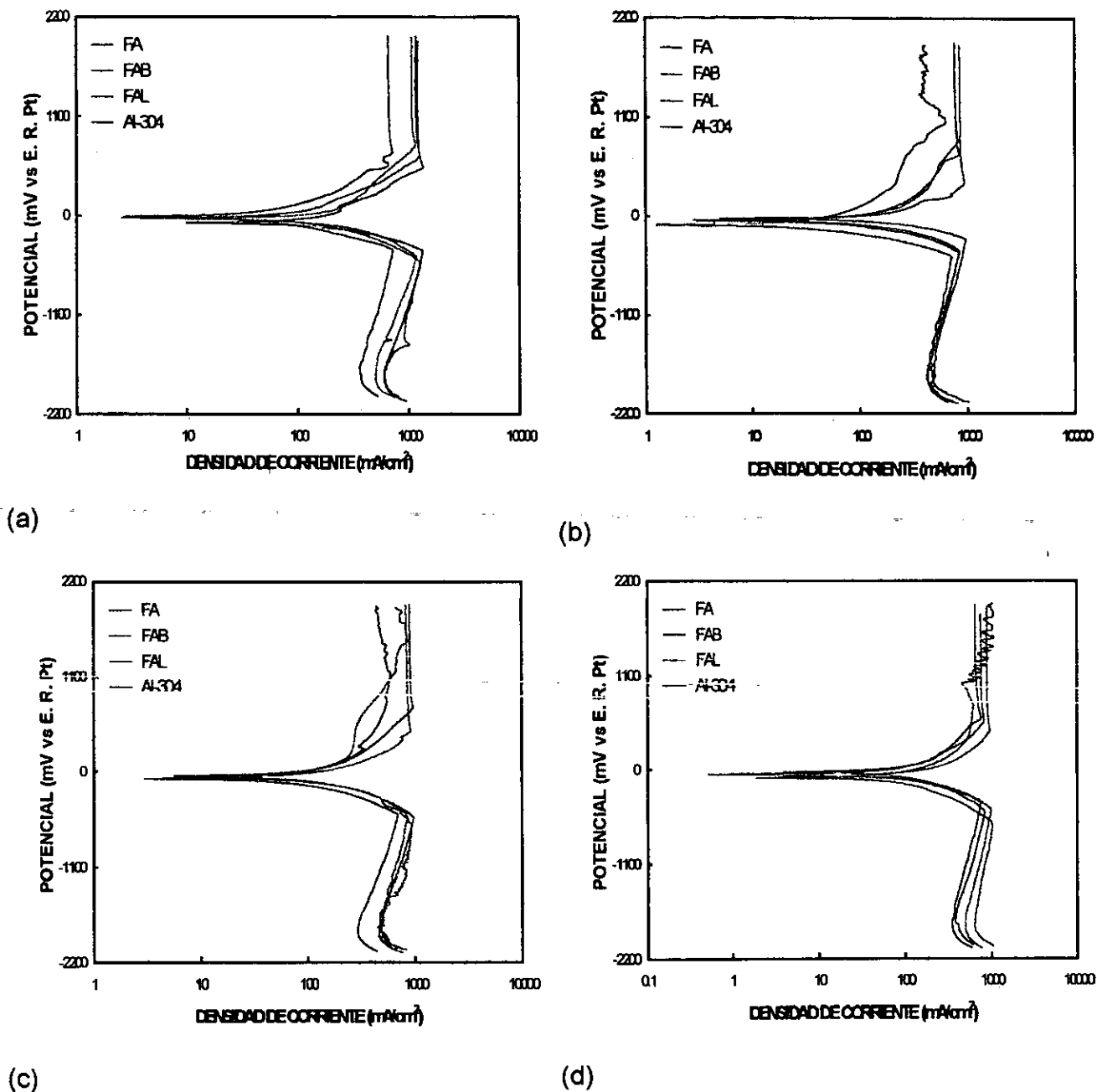


Figura 5.4 Curvas de polarización potenciodinámicas de las aleaciones base FeAl y del acero inoxidable 304, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C. Las curvas del Al-304 fueron tomadas de la referencias [29].

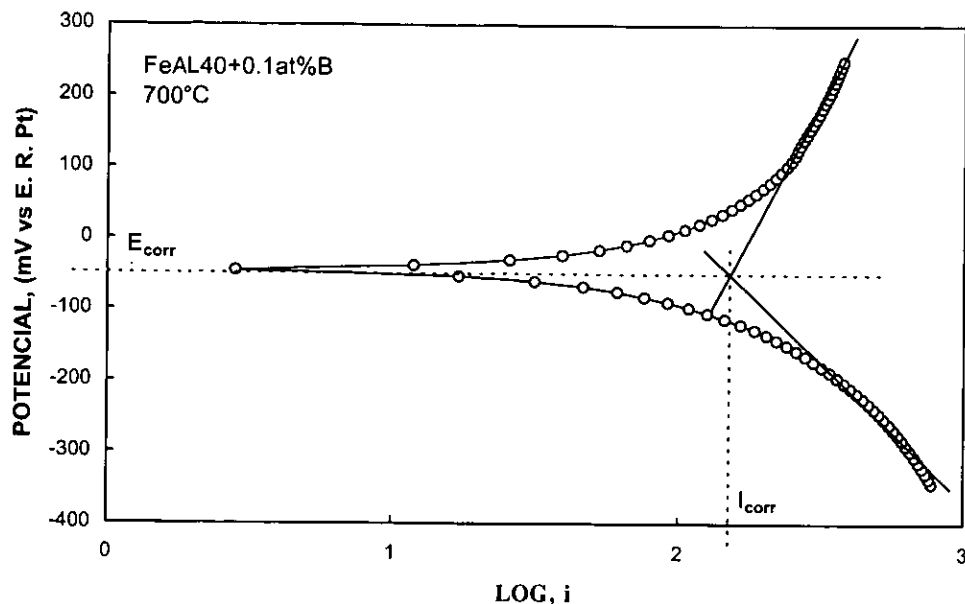


Figura 5.5 Procedimiento esquemático para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión, I_{corr} , (± 300 mV con respecto al potencial de corrosión).

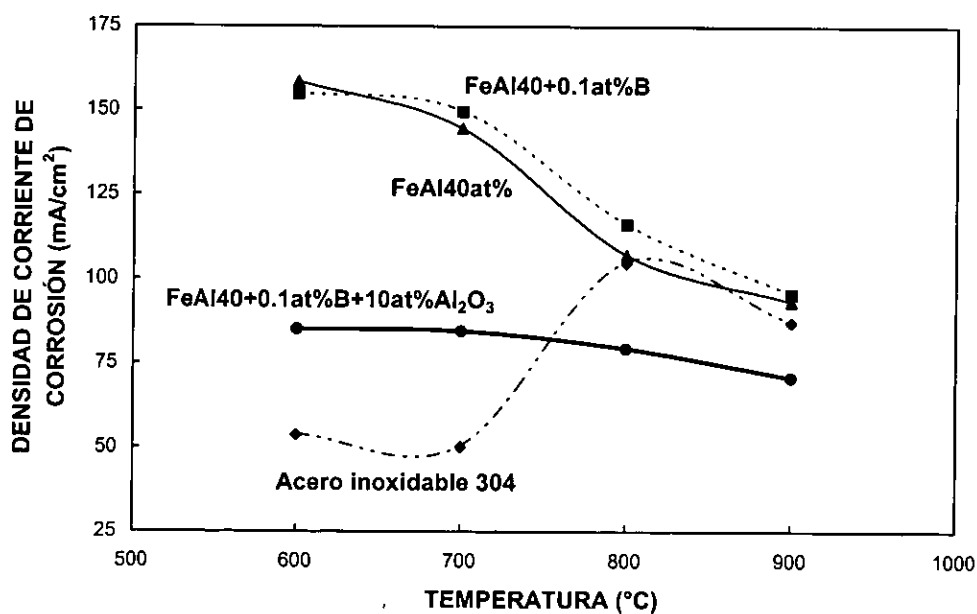
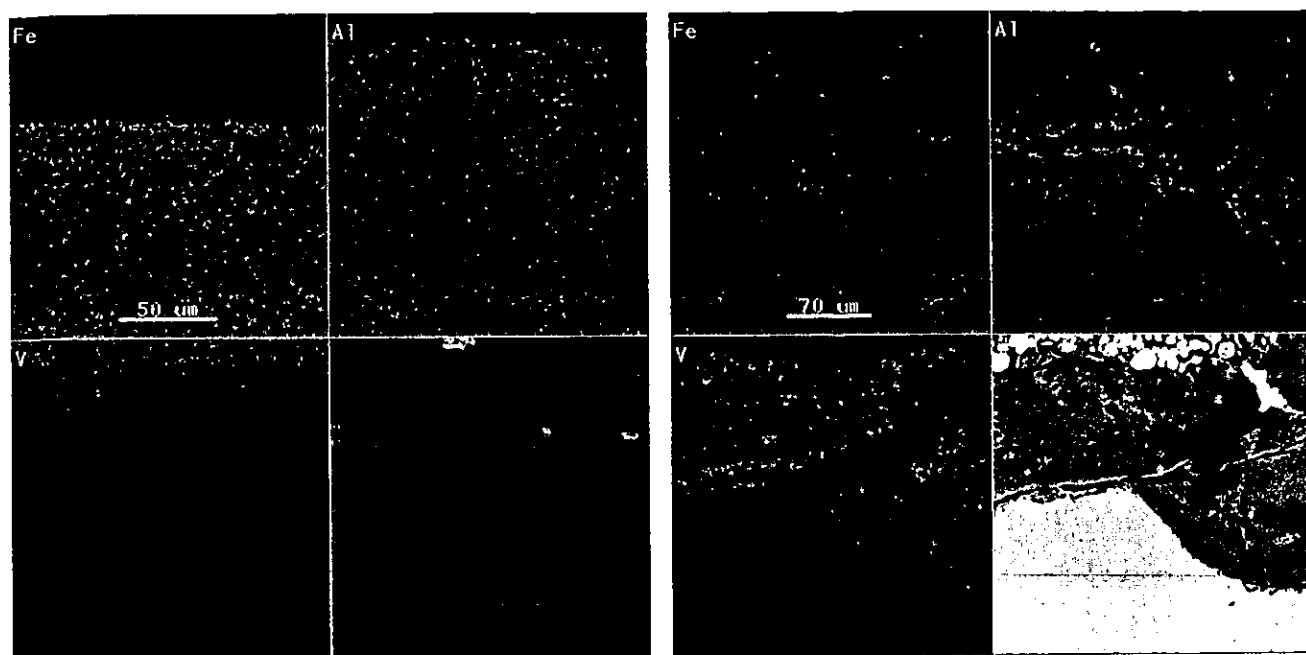
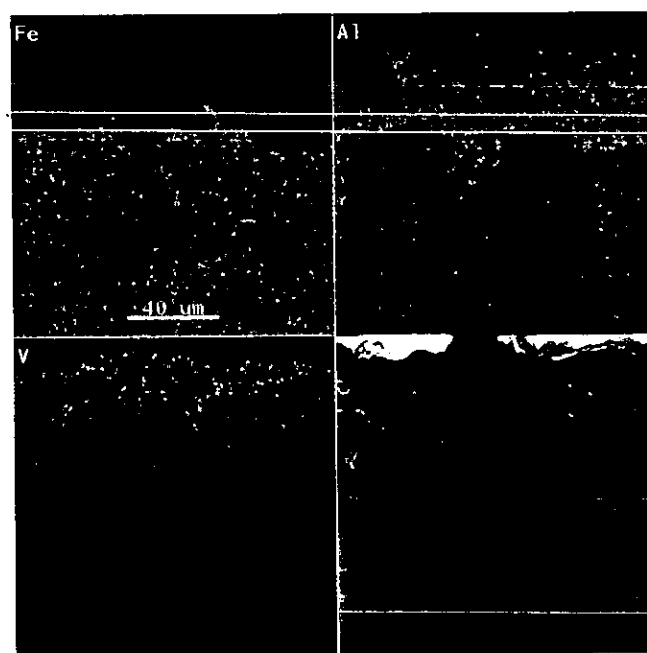


Figura 5.6 Efecto de la temperatura sobre la densidad de corriente de corrosión en las aleaciones base FeAl y el acero inoxidable 304.



(a)

(b)



(c)

Figura 5.7 Mapeos en la sección transversal de la aleación FeAl40at% después de las pruebas de corrosión electroquímica, (a) 700°C, (b) 800°C y (c) 900°C.

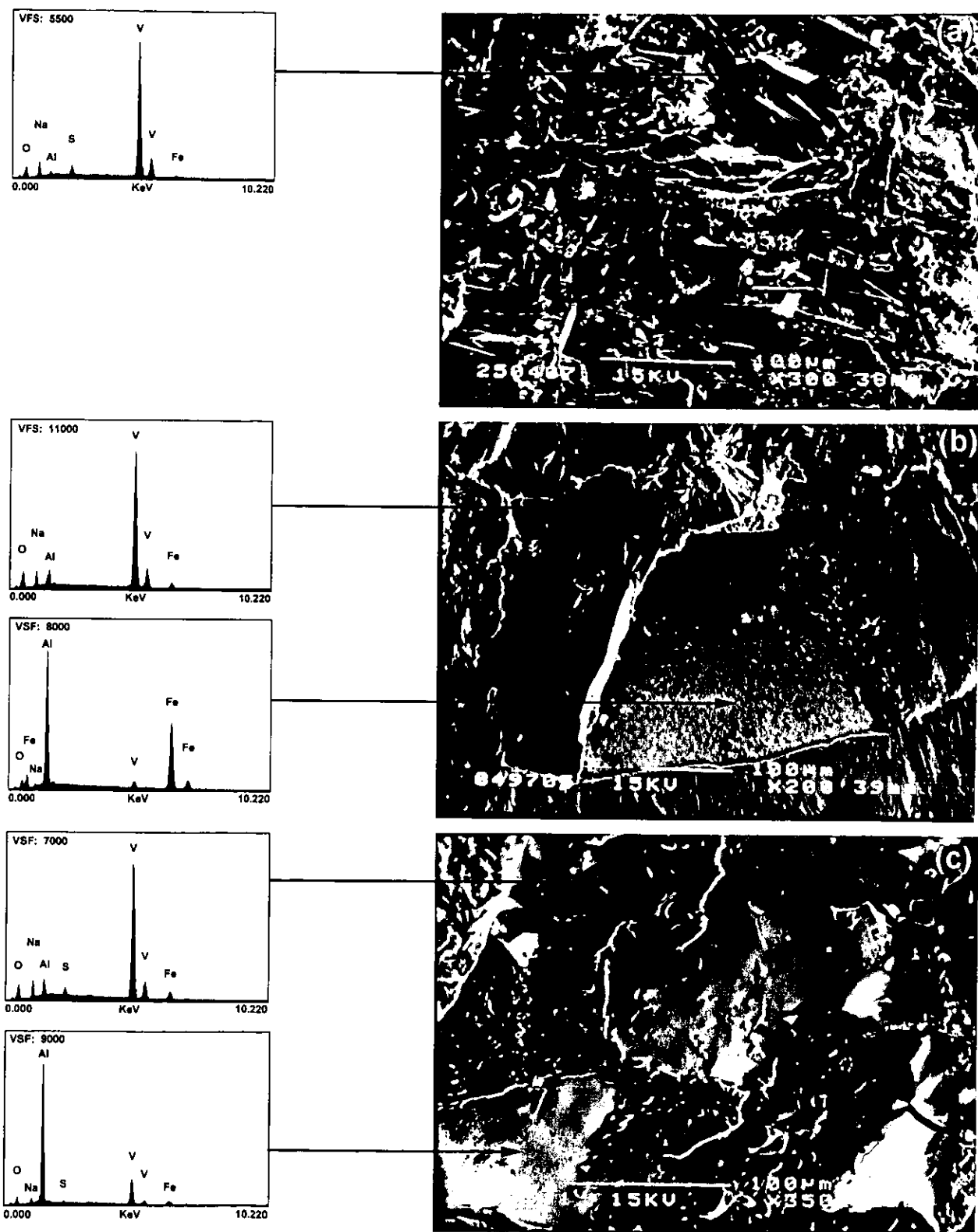


Figura 5.8 Análisis mediante EDS de los productos de corrosión superficiales formados a 600°C en el (a) FeAl40at.%, (b) FeAl40+0.1at.%B y (c) FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃.

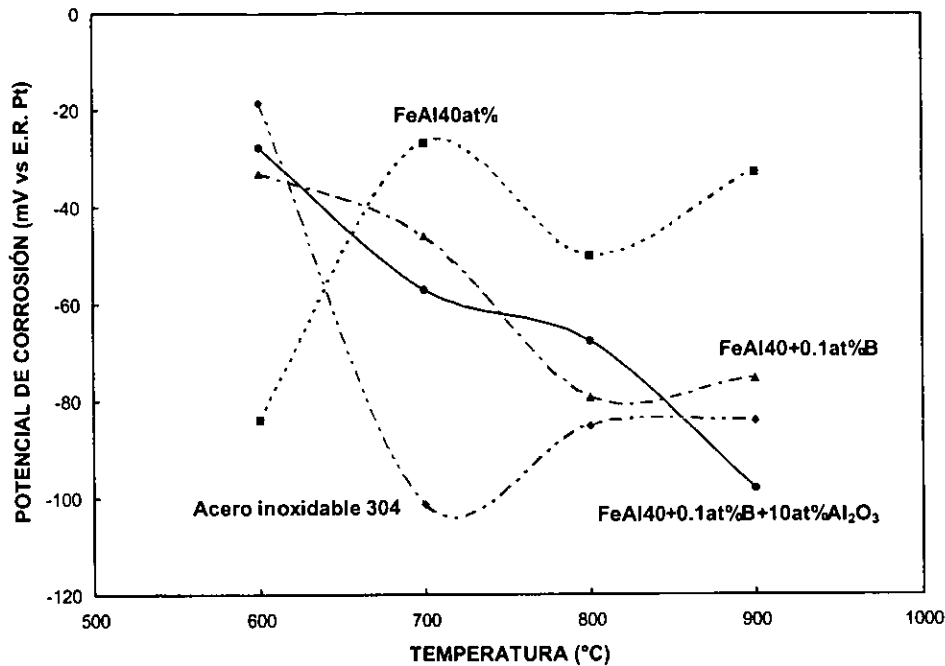


Figura 5.9—Efecto de la temperatura sobre el potencial de corrosión en las aleaciones base FeAl y el acero inoxidable 304.

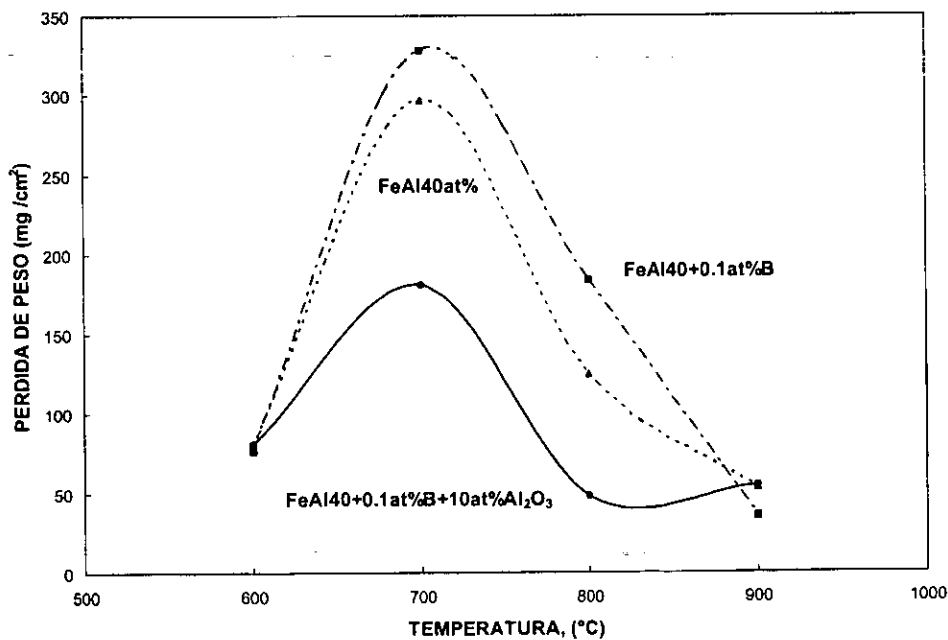


Figura 5.10 Pérdida de peso en función de la temperatura de ensayo para las aleaciones base FeAl después de 200 horas de inmersión en la mezcla 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄.

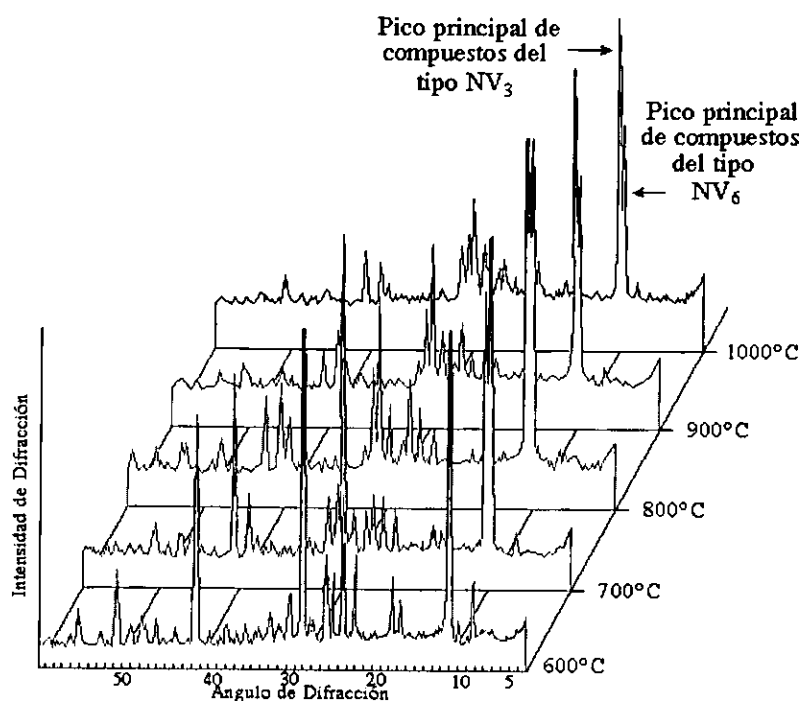


Figura 11 Difractogramas de rayos x de los productos formados durante el tratamiento térmico de recocido por 5 horas en aire ambiental de la mezcla 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄ [29].

Temperatura de las sales fundidas	Compuestos identificados
600°C	Na ₂ O·V ₂ O ₄ ·5V ₂ O ₅ y NaV ₆ O ₁₅
700°C	Na ₂ O·V ₂ O ₄ ·5V ₂ O ₅ , NaV ₆ O ₁₅ , NaV ₃ O ₈ y Na ₈ V ₂₄ O ₆₃
800°C	Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ , NaV ₃ O ₈ , NaV ₆ O ₁₅ y Na ₂ O·V ₂ O ₄ ·5V ₂ O ₅
900°C	Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ , NaV ₃ O ₈ , NaV ₆ O ₁₅ y Na ₂ O·V ₂ O ₄ ·5V ₂ O ₅
1000°C	Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ , NaV ₃ O ₈ , NaV ₆ O ₁₅ y Na ₂ O·V ₂ O ₄ ·5V ₂ O ₅

Tabla 5.1 Lista de compuestos identificados mediante difracción de rayos x después del tratamiento térmico de la mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ en el rango de temperaturas de 600 a 1000°C [29].

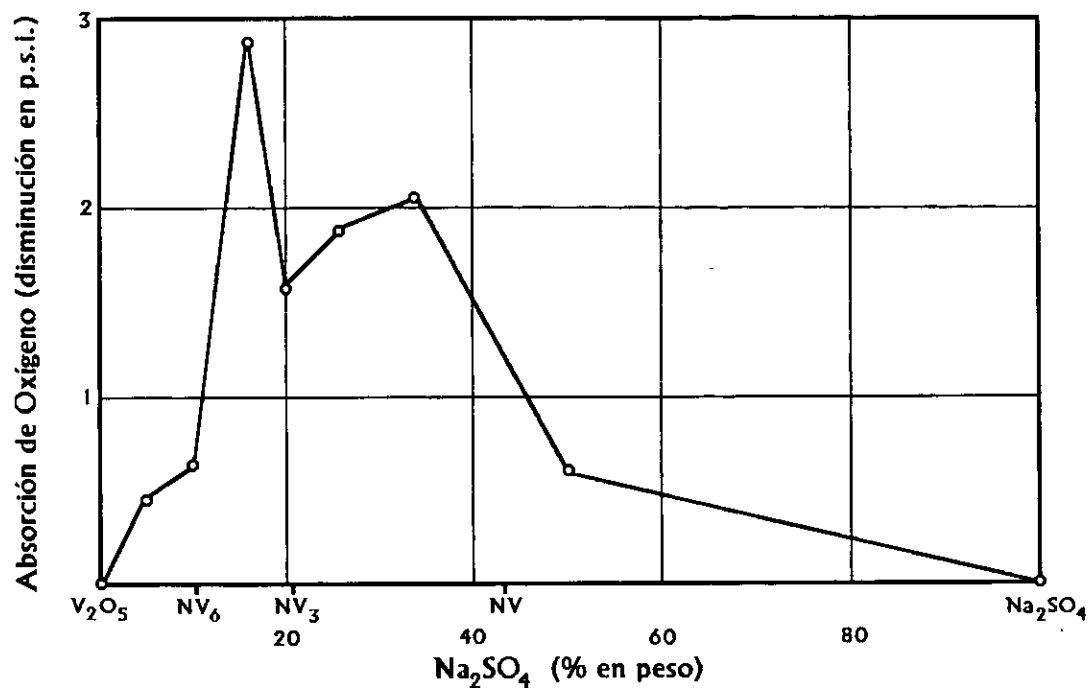


Figura 5.12 Disminución de la presión debido a la absorción de oxígeno de la mezcla V_2O_5 - Na_2SO_4 .

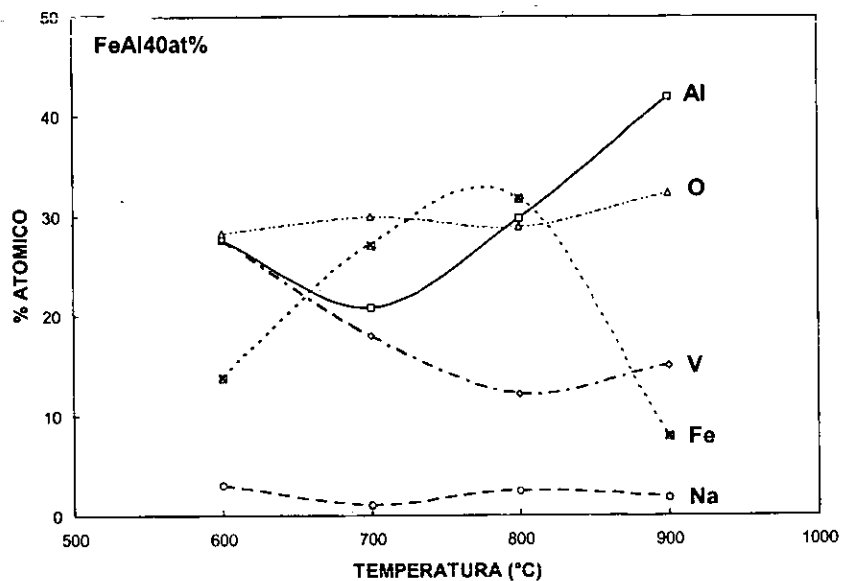


Figura 5.13 Concentración de los elementos presentes en los productos de corrosión adheridos sobre una cara de la aleación FeAl40at.% después de su exposición por 200 horas en la mezcla 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 .

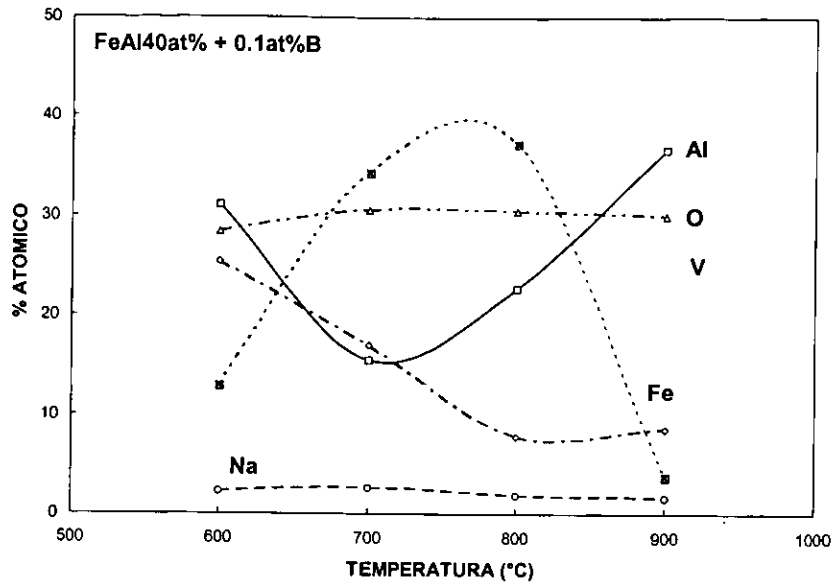


Figura 5.14 Concentración de los elementos presentes en los productos de corrosión adheridos sobre una cara de la aleación FeAl40+0.1at.%B después de su exposición por 200 horas en la mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄.

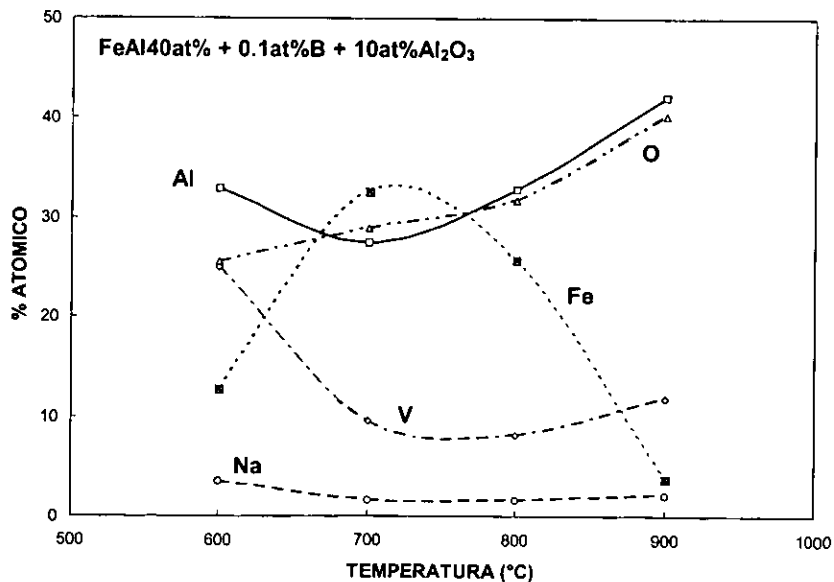


Figura 5.15 Concentración de los elementos presentes en los productos de corrosión adheridos sobre una cara de la aleación FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ después de su exposición por 200 horas en la mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄.

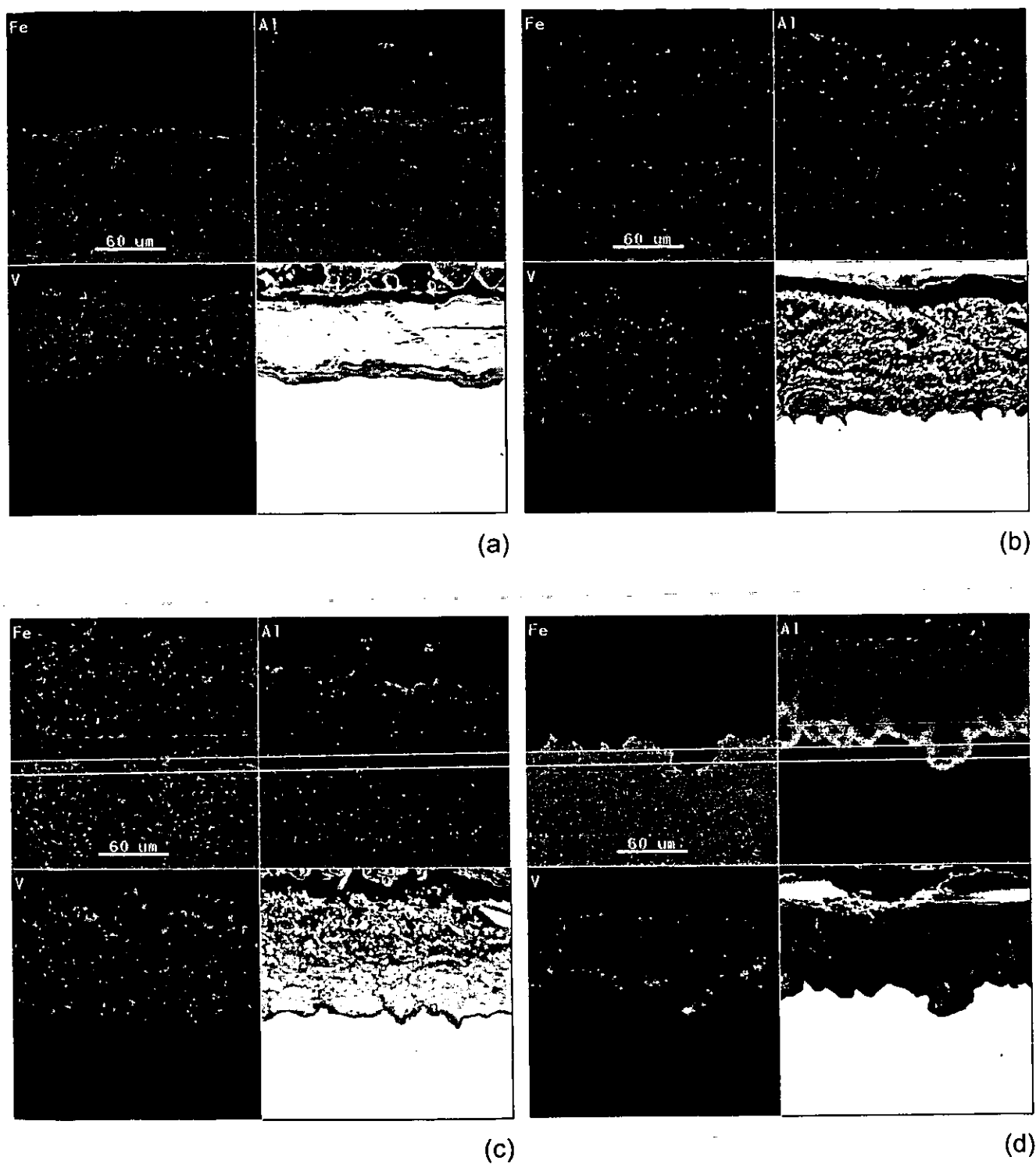


Figura 5.16 Mapeos en la sección transversal de la muestra FeAl40at.% después de las pruebas de pérdida de peso, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.

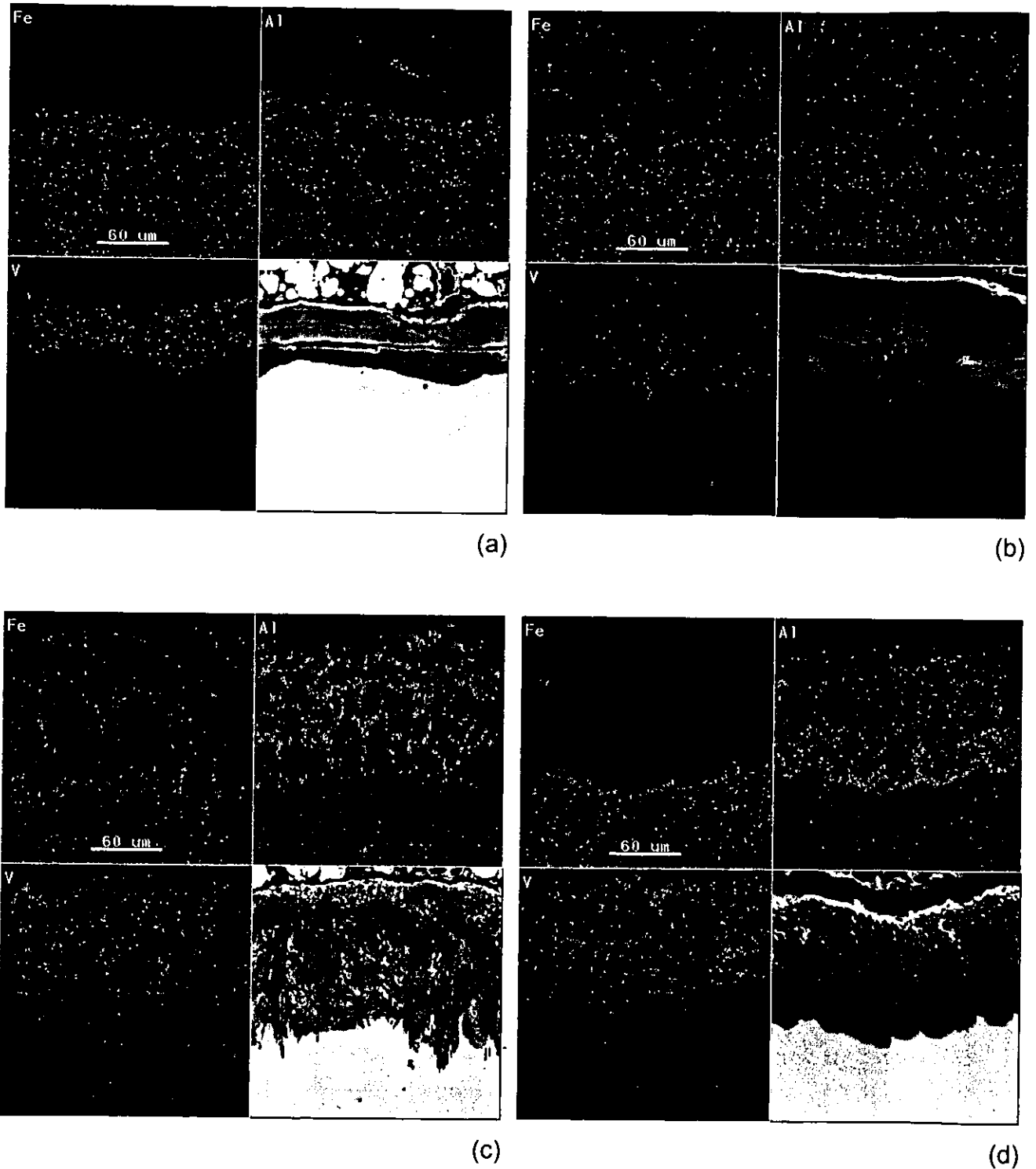


Figura 5.17 Mapeos en la sección transversal de la muestra FeAl40+0.1at.%B después de las pruebas de pérdida de peso, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.

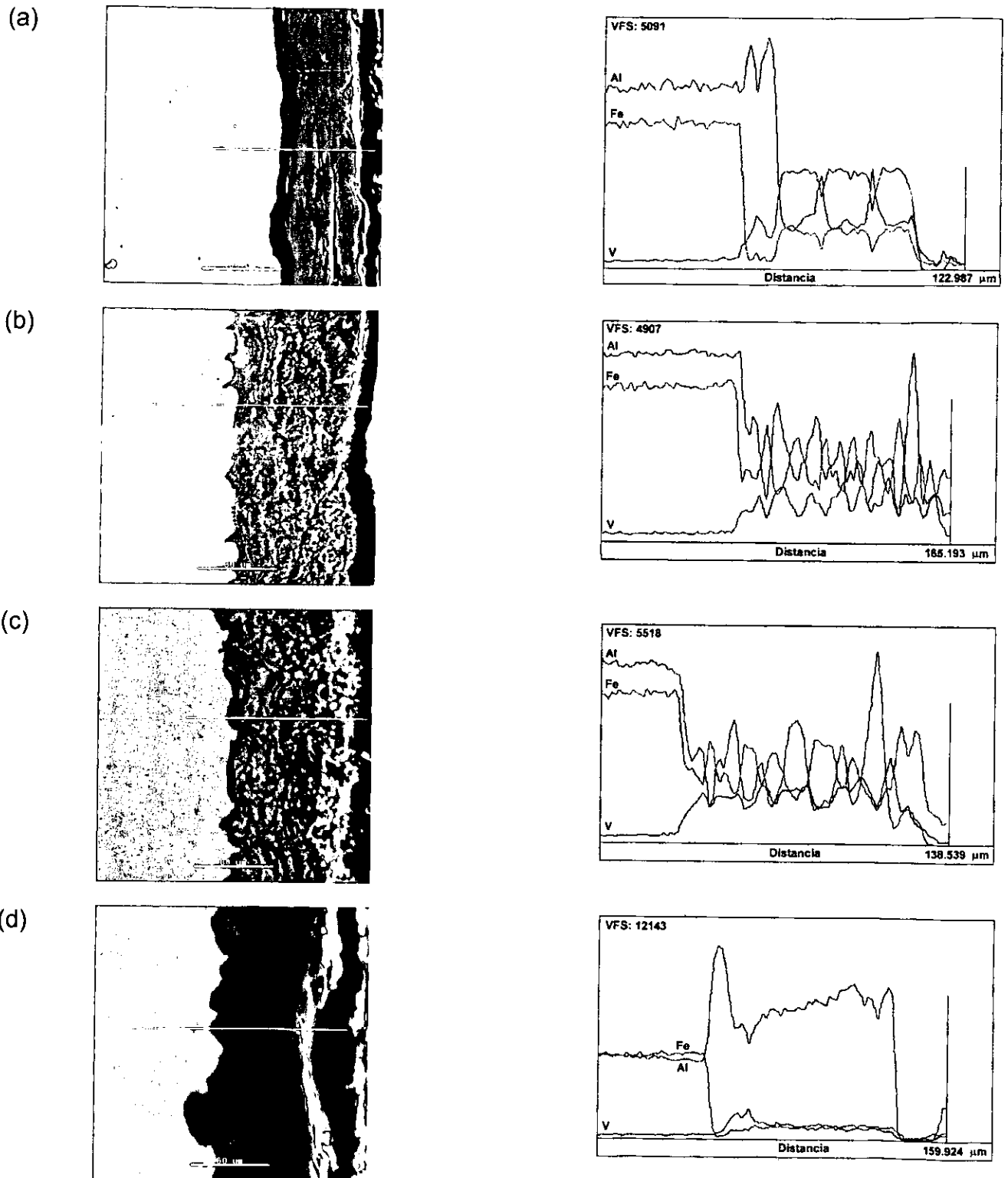


Figura 5.19 Perfiles de concentración de Fe, Al y V a lo largo de la línea indicada en las secciones transversales del FeAl_{40at.%} después de las pruebas de pérdida de peso por 200 horas, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 900°C.

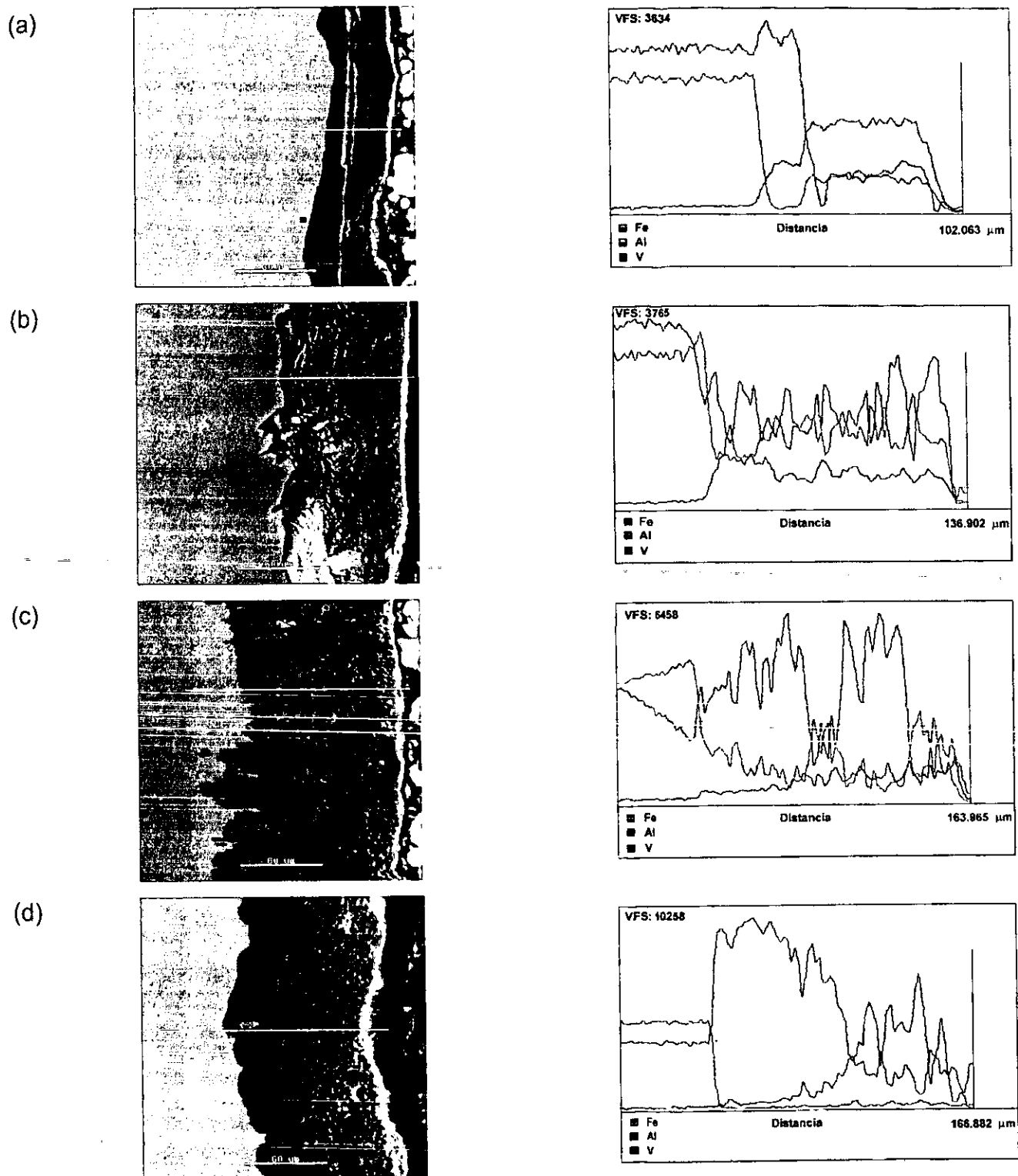


Figura 5.20 Perfiles de concentración de Fe, Al y V a lo largo de la línea indicada en las secciones transversales del FeAl40+0.1at.%B después de los ensayos de pérdida de peso por 200 horas, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800° y (d) 900°C.

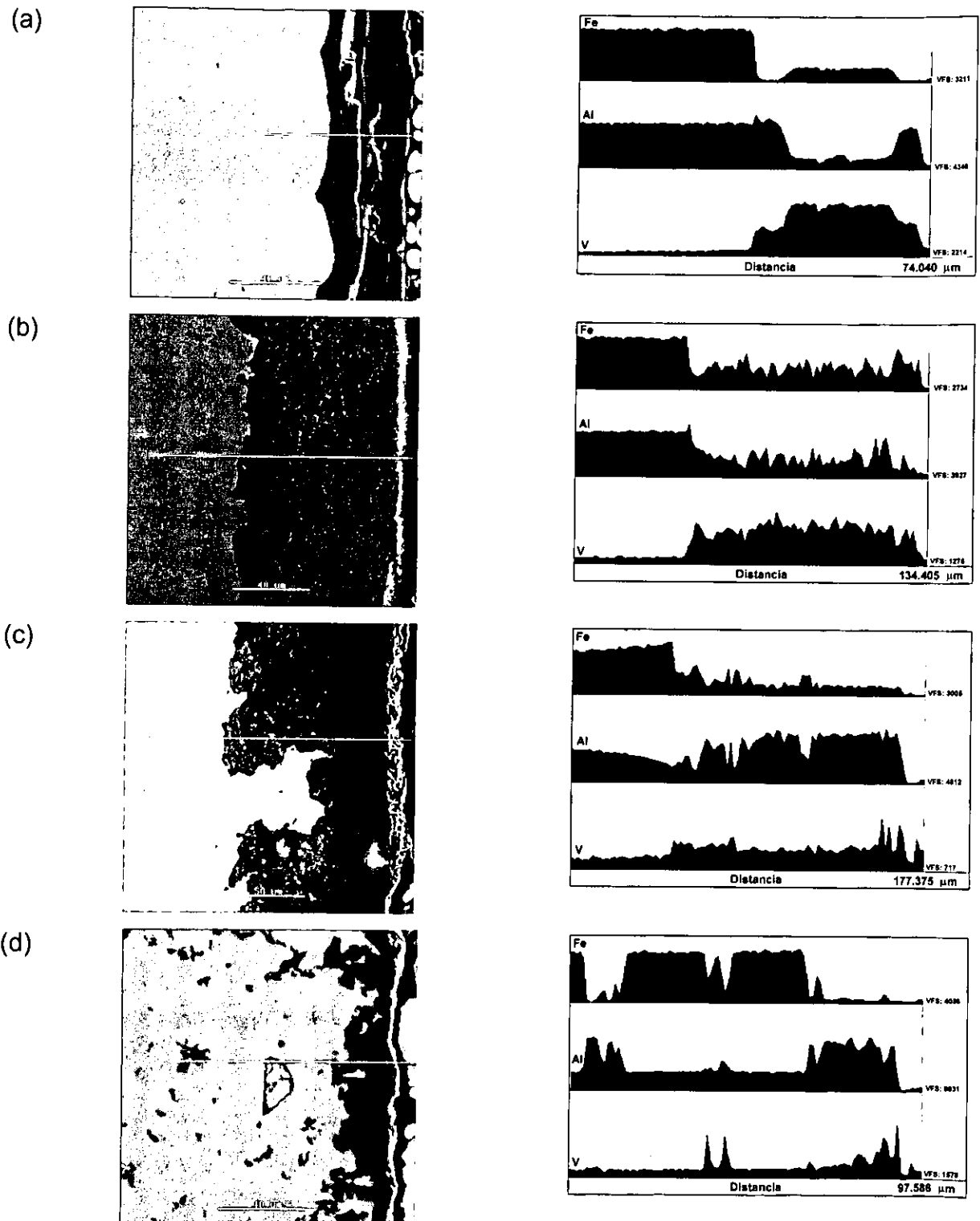


Figura 5.21 Perfiles de concentración de Fe, Al y V a lo largo de la línea indicada en las secciones transversales del FeAl₄₀+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ después de los ensayos de pérdida de peso por 200 horas, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800° y (d) 900°C.

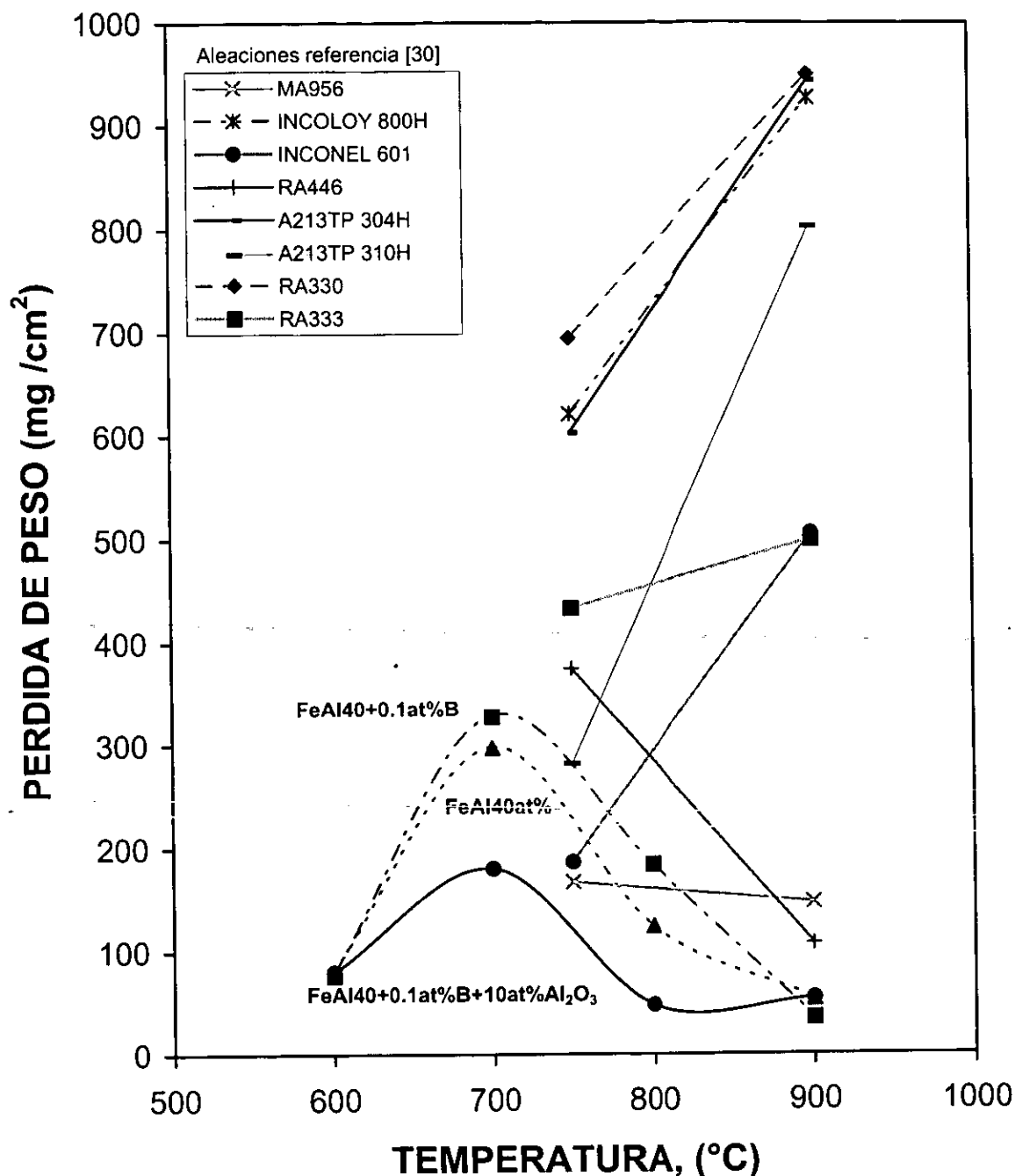


Figura 22 Comparación del comportamiento a la corrosión de las aleaciones base FeAl y de algunas reportadas en la referencia [30] en presencia de mezclas fundidas conteniendo V, Na y S. Aleaciones referencia [30] $\Rightarrow V/(Na+S)=1.96$, 250 horas de exposición; FeAl's $\Rightarrow V/(Na+S)=3.18$ mezcla sintética sin fundir, $V/Na=8.38$ mezcla fundida considerando que S se pierde como SO_3 , 200 horas de exposición.

REFERENCIAS

- [1] A. G. Anderson, Amst., Oxford, N. Y., Tokio: Elsevier, pp. 291-329, 1989.
- [2] F. S. Petit, "Molten Salts", Corrosion Tests and Standars Manual, Chapter 39, pp. 380-386, 19**.
- [3] G. W. Cunningham and Anton de S. Brasunas, "The Effects of Contamination by Vanadium and Sodium Compounds On the Air-Corrosion of Stainless Steel", Corrosion, Vol. 12, pp. 388t-408t, 1986.
- [4] A. Nishikata and s. Haruyama, "Electrochemical Monitoring of the Corrosion of Ni, Fe, and Their Alloys in Molten Salts", Corrosion-NACE, Vol. 42, No. 10, pp. 578-584, 1986.
- [5] E. Otero, A. Pardo, J. Hernández and F. J. Pérez, "The Corrosion of Some Superalloys (at 1000K) in Molten Eutectic Mixture 60% V₂O₅-40% Na₂SO₄. The Influence of The Oxygen and Carbon Residues", Corrosion Science, Vol. 33, No. 11, pp. 1747-1757, 1992.
- [6] E. Otero, A. Pardo, J. Hernández y P. Hierro, "Influencia del tiempo y de la temperatura en la resistencia a la corrosión de superaleaciones Ni-Cr-Nb en presencia de mezclas Na₂SO₄-V₂O₅ fundidas", Rev. Metal. Madrid. 26 (1), pp. 26-30, 1990.
- [7] A. Pardo, E. Otero, F. J. Pérez, J. F. Alvarez y M. V. Utrilla, "Estudio de la cinética de corrosión a alta temperatura de las superaleaciones IN-657 y HK-40 en presencia de la mezcla eutéctica fundida de 82% K₂SO₂O₇-18% V₂O₅", Rev. Metal. Madrid. 29 (5), pp. 300-306, 1993.
- [8] Y. Longa Nava, Y. S. Zhang, M. Takemoto, and R. A. Rapp, "Hot Corrosion of Nickel-Chromium and Nickel-Chromium-Aluminum Thermal-Spray Coatings by Sodium Sulfate-Sodium Metavanadate Salt", Corrosion Science, Vol. 52, No. 9, pp. 680-689, 1996.
- [9] H.-J. Rätzer-Schiebe, "Electrochemical Studies of Uncoated and Coated Ni-Base Superalloys in Molten Sulphate", 4th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, 20-24 mai/May 20-24, Les Embiez (Var), France, 1996.
- [10] Richard A. Corbet, "Immersion", Corrosion Tests and Standars: Application and Interpretation, Robert Baboian, Editor, ASTM, pp. 98-105, 1995.
- [11] D. W. Shoesmith, Kinetics of Aqueous Corrosion", ASTM Metals Handbook, Corrosion, Vol. 13, Nine Edition, pp. 29-36, 1987.
- [12] John R. Scully, "Electrochemical", Corrosion Tests and Standars: Application and Interpretation, Robert Baboian, Editor, ASTM, pp. 75-90, 1995.
- [13] F. Mansfeld, "Don't Be Afraid of Electrochemical Techniques — But Use Them with Care!", Corrosion Science, Vol. 44, No. 12, 1988.
- [14] Zoltan Nagy, "DC Electrochemical Techniques for the Measurement of Corrosion Rates", Modern Aspects of Electrochemistry, No. 25, edited by John O'M. Bockris *et al.*, Plenum Press, New York, pp. 135-190, 1993.
- [15] J. Kruger, "Passivity of metals – a materials science perspective", International Materials Reviews, Vol. 33, No. 3, pp. 113-130, 1988.

- [16] I. Qamar, S. W. Husain, "Determination of electrochemical corrosion parameters using discrete Laplace transformation", *British Corrosion Journal*, Vol. 28, No. 1, pp. 71-73.
- [17] John W. Koger, "Fundamentals of High-Temperature Corrosion in Molten Salts", *ASTM Metals Handbook, Corrosion*, Vol. 13, Nine Edition, pp. 50-54, 1987.
- [18] Gaylord D. Smith, "High-Temperature", *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*, Robert Baboian, Editor, ASTM, pp. 149-157, 1995.
- [19] Atsushi Nishikata, Hiroo Numata and Tooru Tsuru, "Electrochemistry of molten salt corrosion", *Materials Science and Engineering*, A146, pp. 15-31, 1991.
- [20] S. N. Tiwari and S. Prakash, "Magnesium Oxide as Inhibitor of Hot Oil Ash Corrosion", *Materials Science and Technology*, Vol. 14, pp. 467-472, May, 1998.
- [21] N. J. H. Small, H. Strawson and A. Lewis, "Recent Advances in the Chemistry of Fuel Oil Ash", *International Conference on the Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities*, L. M. Wyatt and G. J. Evans (eds), (Butterworths, Marchwood, England, pp. 238-253, May, 1963.
- [22] W. J. Greenert, "High Temperature Slag Corrosion of Metallic Materials", *Corrosion-NACE*, Vol. 18, pp. 57t-67t, 1962.
- [23] A. K. Misra, D. P. Whittle, and W. L. Warrell, "Thermodynamics of Molten Sulfate Mixtures", *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and technology*, Vol. 129, No. 8, August, 1982.
- [24] Robert A. Rapp, "Chemistry and Electrochemistry of the Hot Corrosion of Metals", *Corrosion-NACE*, Vol. 42, No. 10, pp. 568-577, October, 1986.
- [25] Chong O. Park and Robert A. Rapp, "Electrochemical Reactions in Molten Na_2SO_4 at 900°C ", *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, Vol. 133, No. 8, pp. 1636-1641, August, 1986.
- [26] D. Z. Shi, J. C. Nava, and R. A. Rapp, "Electrochemical Reactions by NaVO_3 and Na_2CrO_4 solutes in Fused Na_2SO_4 ", *Electrochemical Society, High Temperature Materials Chemistry IV*, pp. 1-25, 1987.
- [27] Yie-Shing W Hwang and Robert A. Rapp, "Synergistic Dissolution of Oxides in Molten Salts", *Oxidation of High-Temperature Intermetallics*, Edited by T. Grobstein and J. Doychak, TMS, pp. 257-270, 1989.
- [28] Y.-S. Hwang and R. A. Rapp, "Thermochemistry and Solubilities of Oxides in Sodium Sulfate-Vanadate Solutions", *Corrosion*, Vol. 45, No. 11, November, 1989.
- [29] Jesús Porcayo Calderon, "Protección Contra Corrosión a Alta Temperatura por Medio de Recubrimientos Base Silicio Aplicados por Proyección Térmica", *Tesis Doctoral, Facultad de Química-UNAM, Enero, México, 1998.*
- [30] Adriana del Carmen Wong Moreno, "Corrosión de Aleaciones Resistentes a Altas Temperaturas Expuestas a Ceniza de Combustóleo Pesado", *Tesis Doctoral, Facultad de Química-UNAM, México, Marzo, 1998.*
- [31] E. A. Aitken, "Corrosion Behavior", *Intermetallic Compounds*, Chapter 25, Edited by J. H. Westbrook, Wiley, New York, pp. 491-516, 1967.

- [32] G. H. Meier, "Fundamentals of the Oxidation of High-Temperature Intermetallics", Oxidation of High-Temperature Intermetallics, Edited by T. Grobstein and J. Doychk, TMS, pp. 1-15, 1989.
- [33] James L. Smialek, Joseph Doychak, and Darrell J. Gaydosh, "Oxidation Behavior of FeAl+Hf, Zr, B", Oxidation of High-Temperature Intermetallics, Edited by T. Grobstein and J. Doychk, TMS, pp. 83-95, 1989.
- [34] J. H. Devan, "Oxidation Behavior of Fe₃Al and Derivative Alloys", Oxidation of High-Temperature Intermetallics, Edited by T. Grobstein and J. Doychk, TMS, pp. 107-115, 1989.
- [35] G. H. Meier and F. S. Petit, "The oxidation behavior of intermetallic compounds" Materials Science and Engineering A153, pp. 548-560, 1992.
- [36] P. F. Tortorelli and J. H. DeVan, "Behavior of iron aluminides in oxidizing and oxidizing/sulfidizing environments", Materials Science and Engineering A153, pp. 573-577, 1992.
- [37] W. Kai, J. P. Chu, R.T. Huang, P. Y. Lee, "High temperature corrosion behavior of iron aluminides containing ternary additions in H₂/H₂S/H₂O", Materials Science and Engineering A239-240, pp. 859-870, 1997.
- [38] P. F. Tortorelli, K. Natesan, "Critical Factors Affecting the High-Temperature Corrosion Performance of Iron Aluminides", Materials Science and Engineering A258, pp. 115-125, 1998.
- [39] P. F. Tortorelli and P. S. Bishop, "Corrosion of Aluminides by Molten Nitrate Salt", Environmental Effects on advanced Materials, Edited by Russell H. Jones and Richard E. Ricker, TMS, pp. 91-105, 1991.
- [40] P. F. Tortorelli and J. H. Devan, "Compositional Influences on The High-Temperature Corrosion Resistance of Iron Aluminides", Processing, Properties, and Applications of Iron Aluminides, Edited by J. H. Schneibel and M. a. Crimp, TMS, pp. 257-270, 1994.
- [41] F. Gesmundo, Y. Niu, F. Viani and O. Tassa, "The Hot Corrosion of Two Fe-Al Intermetallic at 600°C", Journal de Physique IV, Colloque C9, supplément au Journal de Physique III, Vol. 3, pp. 375-381, December, 1993.
- [42] D. Poggi, O. Tassa, C. Testani, "Production and Properties FeAl Intermetallic Alloys", Processing, Properties and Applications of Iron Aluminides, Edited by J. H. Schneibel and M. A. Crimp, TMS, pp. 19-30, 1994
- [43] Paul Janavicius and Joe H. Payer, "The Dissolution Behavior of Iron Aluminides", Environmental Effects on Advanced Materials, Edited by Russel H. Jones and Richard E. Ricker, TMS, pp. 199-212, 1991.
- [44] B. W. Madsen, "Corrosion and Erosion-Corrosion of Fe-Al Alloys in Aqueous Solutions and Slurries", Wear-Corrosion Interactions in Liquid Media, Edited by Alberto A. Sagues and Efstathios I. Meletis, TMS, pp. 49-77, 1991.
- [45] P.S. Sidky and M. G. Hocking, "The Hot Corrosion of Ni-Based Ternary Alloys and Superalloys for Application in Gas Turbines Employing Residual Fuels", Corrosion Science, Vol. 27, No. 25, pp. 499-530, 1987.
- [46] Laity, R. W., "Electrodes in Fused Salt Systems, Reference Electrodes - Theory and Practice", Edited by D. J. G. Ives and G. J. Janz, Academic Press, 1961.

- [47] Bottomley P. D. W., Dawson J. L. And Elliott P., High Temperature Technology, Vol. 4, pp. 37, 1986.
- [48] P. S. Sidky and M. G. Hocking, "The Hot Corrosion of Ni-Based Ternary Alloys and Superalloys for Application in Gas Turbines Employing Residual Fuels", Corrosion Science, Vol. 27, No. 5, pp. 499-530, 1987.
- [49] D. Z. Shi, J. C. Nava, and R. A. Rapp, "Electrochemical Reactions by NaVO_3 and Na_2CrO_4 Solutes in Fused Na_2SO_4 ", High Temperature Materials Chemistry IV, Electrochemical Soc., pp. 1-25, 1987.
- [50] X. Zheng and R. A. Rapp, "Electrochemical Impedance Study of Platinum Electrode in Fused Na_2SO_4 -10 Mole Percent NaVO_3 Melts", Journal Electrochemical Society, Vol. 142, No. 1, pp. 142-148, 1995.
- [51] H.-J Rätzer-Schiebe, "Hot Corrosion Resistance of Coated and Uncoated Superalloys Investigated by Electrochemical Experiments in Molten Sulphates", Materials for Advanced Power Engineering, Part II, Edited by D. Coutouradis et al, Kluwer Academic Publishers, pp. 1357-1366, 1994.
- [52] Tz. Tzvetkoff, A. Girginov, M. Bojinov, "Review Corrosion of Nickel, Iron, Cobalt and their Alloys in Molten Salt Electrolytes", Journal of Materials Science, Vol. 30, pp. 5561-5575, 1995.

Conclusiones.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente investigación permiten establecer diversas aportaciones, entre las que podemos destacar las siguientes:

- ❑ El método de fabricación conocido como atomización-depositación es una alternativa viable para producir aleaciones intermetálicas FeAl con mejores microestructuras comparadas con las obtenidas por métodos convencionales de colada.
- ❑ El reforzamiento de la aleación FeAl40at.% con partículas de alúmina mejoró significativamente su microestructura resultando en tamaños de grano más pequeños y homogéneos.
- ❑ Se encontró que las tres aleaciones estudiadas presentan una anomalía en su cinética de crecimiento de grano en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, que esta asociada a un proceso de recristalización ocurrido a 900°C.
- ❑ Con excepción del FeAl40+0.1at.%B y el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ a 1200°C, ninguna de las aleaciones siguió la cinética de crecimiento de grano normal dada por la ecuación $D=Kt^n$, para el resto de la temperaturas. Este comportamiento fue relacionado con el proceso de recristalización ocurrido a 900°C. Mientras que el crecimiento de grano anormal mostrado por el FeAl40at.% a 1200°C se debió al tamaño de grano inicial no homogéneo de la aleación.
- ❑ La adición de boro a la aleación FeAl40at.% disminuyó significativamente su cinética de crecimiento de grano en el intervalo de temperaturas de 900 a 1200°C, mientras que el reforzamiento con partículas de alúmina la disminuyó aun más.

- Las aleaciones FeAl40at.%, FeAl40+0.1at.%B y FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ presentan buena estabilidad microestructural en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C.
- La microdureza de las aleaciones FeAl40at.% disminuyó significativamente en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C y posteriormente se incrementa en el intervalo de 900 a 1200°C, después de su recocido isotérmico por 1, 12, 24, 48 y 72 horas. Este comportamiento fue asociado a un proceso de recristalización observado a 900°C.
- Contrario a lo observado en el FeAl40at.% la microdureza del FeAl40+0.1at.%B y el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ disminuyó significativamente en todo el intervalo de temperaturas hasta por 24 horas de recocido. Mientras que a tiempos de recocidos mayores estas aleaciones presentaron un comportamiento similar al FeAl40at.%. Lo anterior sugiere que el boro y las partículas de alúmina afectan la microdureza y la recristalización del FeAl40at.%.
- ◆ Se encontró que las tres aleaciones presentan esfuerzos de cedencia por arriba de 1100 MPa durante su deformación en compresión a temperatura ambiente, en el intervalo de velocidades de deformación de 10^{-4} a 10^{-2} s⁻¹. Este comportamiento fue relacionado con la alta retención de vacancias térmicas en la red cristalina durante el proceso de fabricación de las aleaciones.
- ◆ Se encontró que el esfuerzo de cedencia de las tres aleaciones fue sensible a la velocidad de deformación durante su deformación en compresión a temperatura ambiente. Las aleaciones FeAl40at.% y FeAl40+0.1at.%B disminuyeron su esfuerzo de cedencia en el intervalo de velocidades de deformación de 10^{-4} a 10^{-3} s⁻¹ y lo incrementaron en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-2} s⁻¹. Por su parte, en el FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ el esfuerzo de cedencia disminuyó constantemente con el incremento de la velocidad de deformación.

- ◆ Se encontró que la disminución del esfuerzo de cedencia de las aleaciones FeAl40at.% y FeAl40+0.1at.%B durante su deformación a 10^{-3} s^{-1} , fue provocada por la presencia de poros en sus microestructuras que generaban grietas y disminuían su integridad microestructural. Por otra parte, la disminución del esfuerzo de cedencia del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ con el incremento de la velocidad de deformación, fue provocada por la decohesión de los granos y la generación de fracturas debidas a las partículas de alúmina.
- ◆ Contrario a lo reportado en la literatura, la adición de boro al FeAl40at.% disminuyó su esfuerzo de cedencia en todo el intervalo de velocidades de deformación. Sin embargo, se demostró que el potencial efecto benéfico del boro sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones base FeAl fabricadas por atomización-depositación, fue oscurecido por la presencia de poros en la microestructura.
- ◆ Las tres aleaciones mostraron modos de fractura mixto con predominio de fracturas intergranulares. Contrario a lo reportado en la literatura, la adición de boro al FeAl40at.% no cambió su modo de fractura a transgranular, sin embargo, se encontró que las superficies de fractura del FeAl40+0.1at.%B mostraron significativa microplasticidad.
- ◆ El esfuerzo de cedencia de las aleaciones disminuyó dramáticamente con el incremento de la temperatura durante su deformación en compresión a una velocidad de deformación de 10^{-3} s^{-1} .
- ◆ No obstante la disminución del esfuerzo de cedencia con el incremento de la temperatura, se encontró que la adición de partículas de alúmina en el FeAl40at.% mejora sus propiedades mecánicas al aumentar su esfuerzo de cedencia desde 20 hasta 140 MPa en el intervalo de temperatura de 900 a 800°C. Mientras que la aleación con boro y la aleación base FeAl40at.% presentan esfuerzos de cedencia de alrededor de 30 MPa en el mismo intervalo de temperatura.

- Se encontró que la resistencia a la corrosión del FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ en una mezcla de sales fundidas de 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄ fue superior a la del FeAl40at.% y el FeAl40+0.1at.%B en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C.
- Se estableció que el mecanismo de corrosión de las aleaciones base FeAl40at.% fabricadas por atomización-depositación durante su corrosión en una mezcla fundida de 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄, involucra el desarrollo de un proceso mixto de oxidación-corrosión que es dependiente de la temperatura. La velocidad de corrosión fue una función de la corrosividad del fundido y de la cinética de oxidación con el incremento de la temperatura.
- Se encontró que la adición de boro a la aleación FeAl40at.% tiene un efecto negativo sobre la resistencia a la corrosión en la mezcla de 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄ a 700 y 800°C.
- Se demostró que la técnica de polarización potenciodinámica para el estudio de la corrosión en las aleaciones base FeAl40at.% en la mezcla de 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄ a alta temperatura, fue útil para predecir el efecto cualitativo del boro y la adición de las partículas de alúmina sobre la cinética de corrosión. Sin embargo, su uso no permitió encontrar velocidades de corrosión reales como las obtenidas por lo métodos convencionales de pérdida de peso.
- La resistencia contra la corrosión de las aleaciones base FeAl40at.% fabricadas por atomización-depositación en presencia de mezclas de sales conteniendo V, Na y S, fue superior a la de las aleaciones con contenido medio de níquel y alto contenido de cromo en el intervalo de temperaturas de 750 a 900°C; mientras que a 750°C fueron competitivas con las aleaciones de alto contenido de cromo y bajo y/o muy alto contenido de níquel; sin embargo, a 900°C ninguna de las aleaciones anteriores pudo mejorar el desempeño de las aleaciones base FeAl40at.%.

La integración de las conclusiones anteriores permite establecer que:

- Las aleaciones FeAl40+0.1at.%B+10at.%Al₂O₃ fabricadas por atomización-depositación son una alternativa viable para su utilización en sistemas que operen a alta temperatura en presencia de mezclas fundidas conteniendo V, Na y S, debido a su excelente resistencia a la corrosión en la mezcla de 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄ y su buena estabilidad microestructural en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, así como su buena resistencia mecánica hasta los 800°C (Y_s=140 MPa).
- No obstante que las aleaciones FeAl40at.% y FeAl40+0.1at.%B presentan pobres propiedades mecánicas después de los 700°C, sus buenas propiedades contra la corrosión en mezclas de 80%V₂O₅+20%Na₂SO₄ así como su buena estabilidad microestructural hasta temperaturas de 900°C, también las convierten en candidatos para aplicaciones en elementos sin carga mecánica que operen a alta temperatura, en presencia de mezclas fundidas de V₂O₅-Na₂SO₄.

Recomendaciones para trabajos futuros.

En base a los resultados obtenidos durante la presente investigación se sugieren los siguientes tópicos para trabajos futuros:

- ⊙ Optimizar el proceso de atomización-depositación con el fin obtener tamaños de grano más homogéneos en las aleaciones FeAl40at.% y FeAl40+0.1at.%B. Se sugiere además el uso de algún proceso termomecánico con el fin de disminuir la porosidad de las aleaciones y evaluar las microestructuras resultantes.
- ⊙ Continuar con el estudio de la estabilidad microestructural considerando tiempos de recocido más largos. Además, sería interesante realizar estudios de soldabilidad y evaluar el efecto de ésta sobre la estabilidad microestructural y las propiedades mecánicas.
- ⊙ Continuar los estudios de corrosión evaluando el desempeño de las aleaciones en otro tipo de sales y/o ambientes agresivos en alta temperatura.
- ⊙ Debido a su pobre ductilidad a temperatura ambiente que limita su conformado en formas útiles, se sugiere que las aleaciones base FeAl sean utilizadas inicialmente como recubrimientos en tubos de generadores de vapor y en general sobre elementos sujetos a condiciones de corrosión en alta temperatura. Por lo que desde el punto de vista de desarrollo tecnológico su estudio sería altamente rentable.
- ⊙ Se recomienda estudiar del efecto de las partículas de alúmina sobre la tenacidad a la fractura de las aleaciones base FeAl40at.% fabricadas por atomización-depositación. Además, debido a que los estudios de mecánica de la fractura en alta temperatura en este tipo de aleaciones son raros, se sugiere iniciar un estudio formal sobre este tópico.