



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

MATERIAL MANOESTRUCTURADO
Fe - 10% wt.Al

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO MECANICO - ELECTRICISTA
P R E S E N T A :
FERNANDO LOPEZ SANCHEZ



DIRECTOR DE TESIS: DR. JULIO ALBERTO JUAREZ ISLAS

MEXICO, D.F.

AGOSTO DE 2000



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.

El éxito no se logra haciendo algo correcto una vez, sino haciendo las cosas bien con regularidad.

Los hábitos son la clave de todos los éxitos.

Hal Urban

Dedicación

A mis padres

Fernando e Isabel, por todo el apoyo que recibí de su parte para poder llegar a este momento, por su ejemplo de constancia y trabajo, que son mis más grandes herramientas en la vida.

A mis abuelos

Por todas sus sabias enseñanzas que recibí y aún recibo, por todo el cariño para conmigo y su ejemplo de sencillez, tenacidad y amor al trabajo en esta vida.

A mis hermanos

Juan Carlos e Israel, por hacerme la vida más alegre, por permitirme aprender de ustedes y sentir que pertenezco en verdad a una familia.

A Dios

Por ser mi mejor y más grande amigo, por otorgarme el don de una familia, de entendimiento y paciencia para poder lograr llegar a esta primera gran meta de mi vida.

Agradecimientos

Al doctor Julio A. Juárez Islas, director de esta tesis, por todos los conocimientos transmitidos acerca de la ciencia de materiales, sus valiosos comentarios, correcciones y su apoyo para conocer y ayudarme a decidir por una vida dedicada a la investigación.

Desco expresar mi agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por haberme dado la oportunidad de formarme en sus aulas; a Fundación UNAM y al Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo económico que me brindaron para realizar este trabajo.

A todo el jurado de esta tesis Ing. Ubaldo Márquez Amador, Dr. Julio A. Juárez Islas, Dr. Arturo Barba Pingarrón, Ing. Magdalena Trujillo Barragán, Dr. Carlos González Rivera por acceder amablemente a revisar este trabajo y por sus valiosos comentarios y sugerencias.

A mis amigos por darme ánimos para continuar y brindarme momentos de alegría reflexión y paz en mi vida.

A todo el personal del Instituto de Investigaciones en Materiales por orientarme y proporcionarme amable y desinteresadamente su valiosa ayuda durante mi estancia en este instituto. A todo el personal de la biblioteca, en especial a la Sra. Sara por su paciencia y ayuda valiosa en la búsqueda de información.

Tabla de contenidos.

Introducción.....	1
Objetivo.....	3
1. Revisión de la literatura.	
1.1 Antecedentes.....	5
1.2 Principios, síntesis y estructura de materiales nanocrystalinos obtenidos en molinos de bolas.....	8
1.2.1 Molienda mecánica en molinos de alta energía.....	9
1.2.2 Productos de la molienda mecánica.....	12
1.3 Materiales nanocrystalinos por aleación mecánica.....	13
1.3.1 Atmósfera.....	13
1.3.2 Consolidación.....	15
1.3.3 Estabilidad térmica de materiales nanoestructurados en molino Attritor.....	16
1.4 Aleaciones Fe-Al procesadas por aleación mecánica.....	17
1.4.1 Diagrama Fe-Al.....	17
1.4.2 Efectos del empleo de una atmósfera reactiva (nitrógeno).....	18
1.4.3 Propiedades mecánicas de materiales nanocrystalinos Fe-Al.....	19
1.5 Evolución de estructuras nanofásicas en materiales multifase.....	21
1.6 Formación cinética de solución sólida durante la molienda mecánica.....	21
1.7 Aplicaciones.....	22
2. Técnicas experimentales.	
2.1 Objetivo del capítulo.....	25
2.2 Microscopía electrónica.....	26
2.2.1 Preparación de muestras	

Microscopía de barrido (SEM).....	27
Microscopio de transmisión electrónica.....	28
2.3 Difracción de rayos X: determinación de estructuras cristalinas.....	28
2.3.1 Preparación de la muestra.....	30
2.4 Pulvimetalurgia.....	30
2.4.1 Compresión.....	31
2.4.2 Compresión Isostática Caliente.....	31
2.5 Análisis térmico diferencial (DTA).....	33
2.6 Termodinámica de sólidos.....	37
3. Procedimiento experimental.	
3.1 Consideraciones previas a la selección del procedimiento experimental.....	40
3.1.1 Elección de la aleación.....	40
3.1.2 Aleantes.....	40
3.2 Elección del proceso para producir estructuras nanocristalinas.....	41
3.2.1 Molienda de alta energía.....	41
3.2.2 Molienda criogénica.....	41
3.2.3 Etapas de la molienda.....	42
3.2.4 Tiempo de molienda.....	43
3.3 Técnica de consolidación a emplear.....	43
3.4 Procedimiento experimental.....	43
3.4.1 Síntesis de polvos nanocristalinos.....	43
3.4.2 Consolidación de los polvos obtenidos.....	45
3.5 Tratamientos térmicos.....	45
3.6 Caracterización de la aleación obtenida.....	45
3.6.1 Difracción de rayos X.....	45
3.6.2 Preparación metalográfica.....	46
3.6.3 Microscopía óptica.....	46
3.6.4 Microscopía electrónica de barrido.....	46

3.6.5	Microscopia electrónica de transmisión.....	46
4.	Resultados y discusión.	
4.1	Objetivo del capítulo.....	48
4.2	Composición química.....	48
4.3	Microestructura.....	49
4.3.1	Microscopía electrónica.....	50
4.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	51
4.4	Difracción de rayos X.....	53
4.4.1	Análisis a través del empleo de microscopía electrónica de barrido (SEM).....	53
4.4.2	Difracción de rayos X.....	57
4.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	59
4.6	Entalpía de formación.....	61
4.7	Cálculo del parámetro de red.....	62
4.8	Cálculo del tamaño de grano.....	63
4.8.1	Corrección del tamaño de grano.....	64
4.9	Tratamientos térmicos.....	67
	Conclusiones.....	71
	Referencias.....	73
	Bibliografía.....	77

INTRODUCCIÓN

En un mundo, en el que cada día nuevos descubrimientos provocan el avance de la ciencia a pasos agigantados, la rama correspondiente a los materiales no podía quedarse a la zaga. Así, los diferentes tipos de materiales, metálicos, cerámicos, polímeros y materiales compuestos presentan nuevas y/o mejoradas propiedades.

Dentro del marco de estos avances, un nuevo tipo de materiales, los nanocristalinos, es decir, materiales con un tamaño de grano promedio por debajo de los 100 nm, atrae fuertemente la atención de los investigadores. En el caso particular de los materiales metálicos, las propiedades que estos presentan, dependen en gran medida de las características locales, químicas y morfológicas, que se presentan como resultado del procesamiento al que se les sujeta para llegar a los productos que finalmente cumplirán una función específica.

El desempeño que muestra un material en condiciones de trabajo depende de sus características microestructurales locales influidas por el tipo, cantidad relativa y morfología de los microconstituyentes que lo conforman, y también por la minimización de defectos micro y macroestructurales resultado de un apropiado control del proceso durante la manufactura de los productos de interés

Lo anterior ha provocado la necesidad de establecer parámetros microestructurales que permitan la determinación cuantitativa de la calidad microestructural que presenta un producto metálico, con el fin de detectar anomalías y comprobar la efectividad de medidas correctivas enfocadas a establecer las condiciones de proceso que promueven la obtención de la calidad microestructural deseada.

Dentro de este marco se ha encontrado que en materiales monofásicos metálicos, las propiedades son influenciadas de manera significativa por los tamaños y orientaciones diversas de los granos, de manera que un metal de grano fino posee una mejor distribución de los granos, lo que permite responder más efectivamente a los esfuerzos aplicados en cualquier dirección que en el caso de un metal de grano grueso. De más importancia, los granos finos presentan más límites de grano para inhibir la propagación de las dislocaciones. Por estas razones, un metal de grano fino, como regla, tiene una resistencia mayor a la cedencia (el nivel de esfuerzo requerido para iniciar la deformación plástica), resistencia final (nivel de esfuerzo a la falla), dureza, resistencia a la fatiga y resistencia de impacto.

Por todo lo anteriormente expuesto, se explica que la reducción del tamaño de grano a niveles nanométricos induzca en general un mejoramiento en las propiedades físicas y mecánicas con respecto a la de los materiales que presentan un tamaño de grano convencional ($1-10 \mu\text{m}$) lo cual hace a los materiales nanocristalinos potencialmente atractivos para aplicaciones estructurales

Muchas declaraciones prometedoras han sido hechas acerca de las potenciales propiedades mecánicas de los materiales nanocristalinos, sin embargo, a la fecha, son limitados los reportes experimentales reportados. Una de las más grandes dificultades para obtener dicha información se debe a que esta área de investigación se encuentra todavía en sus etapas iniciales

El primer problema consiste en desarrollar técnicas de preparación que permitan la obtención de dichas estructuras y productos que puedan ser aplicados a procesos factibles comercialmente

Otro de los problemas radica en la dificultad para consolidar el material obtenido. La naturaleza altamente inestable de los materiales nanoestructurados provoca que existan un número limitado de técnicas de consolidación y parámetros que puedan ser empleados para producir materiales de densidad total en cantidad suficiente para permitir la evaluación de sus propiedades macroscópicas. Recientemente se han reportado diferentes técnicas de consolidación, siendo la técnica por HIP (Hot Isostatic Pressure) una técnica prometedora donde, controlando de una manera cuidadosa el tiempo de procesamiento, temperatura y presión es posible producir muestras macroscópicas de materiales nanoestructurados con las propiedades deseadas

Sin embargo, persiste una limitación, y esta es el rápido crecimiento de grano a temperaturas elevadas, limitación que podría desaparecer gracias a la adición de nitrógeno y aluminio al material nanoestructurado de Fe, con el fin de formar nitruros y óxidos de hierro que contribuyan a dificultar el desplazamiento de los límites de grano y con esto inhibir el crecimiento de los granos de dimensiones nanométricas y aluminio que impedirían tal crecimiento. Con base a lo anterior, el objetivo de este trabajo se enuncia a continuación:

OBJETIVO

Mejorar la estabilidad térmica de Fe nanocristalino empleando la técnica de aleación mecánica en condiciones crogénicas con N_2 , incluyendo la adición de polvos de Al con el fin de propiciar la formación de compuestos que inhiban el crecimiento de granos durante la consolidación de componentes cuando se aplique el proceso HIP. La efectividad de esta metodología estará evaluada en términos del comportamiento del crecimiento de grano durante un subsecuente tratamiento térmico.

Con el fin de exponer con claridad lo realizado en este trabajo, esta tesis se presenta siguiendo la secuencia descrita a continuación:

- En el capítulo 1 se describen los antecedentes necesarios para la comprensión de este trabajo; en particular se describen los principios de la molienda mecánica, el efecto de la adición de nitrógeno y aluminio en hierro, así como también algunas de las aplicaciones que se vislumbran para esta nueva clase de materiales.
- En el capítulo 2 se detallan las técnicas de caracterización experimental empleadas en este estudio y la preparación de muestras requerida para cada técnica.
- El capítulo 3 describe el procedimiento experimental empleado, detallando cada uno de los pasos realizados.
- En el capítulo 4 se describen y discuten los resultados obtenidos, incluyendo los resultados reportados en la literatura a fin de analizar los alcances obtenidos.
- Las conclusiones generales y perspectivas de este trabajo son puntualizadas al final de esta tesis
- Se proporciona bibliografía actualizada para ayudar al lector a profundizar sobre aspectos no detallados en este estudio.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

CAPÍTULO I

Revisión de la literatura

1.1 Antecedentes

La obtención y estudio de los materiales nanocristalinos ha despertado un gran interés de la comunidad científica debido a las notables mejoras en propiedades que son teóricamente obtenidas empleando estos materiales^(1, 2)

A pesar de todos los esfuerzos hasta ahora realizados, este rama de la ciencia de los materiales se encuentra aún en su infancia, ya que es una línea de investigación que apenas comienza. En esta etapa de desarrollo, se han vislumbrado nuevas propiedades, muchas excitantes (por ejemplo, superplasticidad, transparencia en cerámicos opacos, homogeneidad mejorada, un inusual ferromagnetismo suave y enormes efectos magnetocaloríficos) como resultado de la reducción del tamaño de grano a dimensiones nanométricas. Cabe señalar que aún debe ser determinado si los cambios obtenidos en las propiedades se deben a una nueva física de los materiales nanométricos caracterizados por mecanismos únicos para pequeñas dimensiones de granos o a una extensión de las propiedades macroscópicas observadas, provocadas por la presencia de granos nanométricos.

De hecho, el estado de esta campo de la ciencia de materiales es tal que en el presente tiempo hay más preguntas que respuestas acerca de estos materiales con escalas nanométricas. Durante los seis últimos años, no obstante, las posibilidades que ofrecen estos materiales han generado actividades de investigación crecientes, de tal manera que poco a poco una base de datos esta comenzando a establecerse, lo cual es necesario para una mejor comprensión del comportamiento de estos materiales. Un medio para medir esta actividad es contar el número de reuniones y trabajos científicos en el área ya que este parámetro tiende a mostrar los esfuerzos de investigación que al respecto han sido realizados⁽³⁾.

En adición al entendimiento de las inusuales propiedades obtenidas en los materiales con nanofases, existen otras áreas asociadas, las cuales necesitan atención.

- 1) Identificación y desarrollo de métodos de preparación adecuados, especialmente aquellos que sean escalables para proporcionar grandes cantidades industriales de estos materiales de escala nanométrica.
- 2) Desarrollo de métodos de procesamiento para la manufactura de estos materiales en formas y tamaños más útiles sin perder las deseadas características en tamaño nanométrico.

3) Identificación de métodos de caracterización propios donde el rango de medidas de estos materiales cae justo debajo o en el límite de la resolución de las herramientas convencionales.

4) Consolidación.

H. Gleiter ⁽⁴⁾, fue uno de los primeros en dirigir su atención al hecho del porque del alto porcentaje de volumen de átomos en las interfaces de los materiales nanocristalinos, estos materiales son morfológicamente diferentes de sus contrapartes con texturas grandes, por lo que poseen propiedades totalmente diferentes. Este primer trabajo utilizando muestras preparadas por la condensación de especies de medidas nanométricas de vapor sobre un sustrato frío, trajo como consecuencia que muchos de los trabajos experimentales subsecuentemente realizados sobre este tipo de material hayan empleado métodos de preparación similares. Recientemente, sin embargo, muchas rutas diferentes para la preparación de materiales con nanofases han sido intentadas.

Además de las rutas de condensación de vapor (Gilmore ⁽⁵⁾, Hahn ⁽⁶⁾, Milligan⁽⁷⁾), pueden encontrarse materiales preparados por desgaste mecánico (mechanical attrition) (Gao⁽⁸⁾, Matteazzi ⁽⁹⁾, Russell⁽¹⁰⁾, Takacs⁽¹¹⁾), por solución química (Xiao)⁽¹²⁾, solución de infiltración (Min) ⁽¹³⁾, y por enfriamiento líquido (McMichael)⁽¹⁴⁾. Todos estos métodos proveen materiales con alguna longitud de escala nanométrica algunas, en una dimensión o tres dimensiones (clusters, monocapas, multicapas y fases), pero cada método está adaptado para sistemas específicos así como para volúmenes y formas de muestras específicas.

Un análisis particularmente interesante de las condiciones requeridas para la nucleación a escala nanométrica está dada por Russell ⁽¹⁰⁾, él ha examinado las ramificaciones sobre la teoría de nucleación por métodos atómicos no simples como alguno de los descritos anteriormente. Contrario a la teoría clásica de la nucleación, donde la relación de nucleación es fuertemente dependiente de la barrera de energía libre en el tamaño crítico del núcleo, Russell ⁽¹⁰⁾ encontró que en procesos como el desgaste mecánico y métodos de reacción química la relación de nucleación, depende aún en gran parte del tamaño del núcleo crítico. Esto es un resultado especialmente importante ya que estos dos procesos son los más atractivos para producción a gran escala ⁽¹⁵⁾. La molienda por bolas es ya un proceso industrial para proveer grandes cantidades de materiales con escalas nanométricas, y por muchos años la industria química ha estado haciendo cantidades comerciales de materiales de medidas nanométricas para su uso como catalizadores. Matteazzi⁽⁹⁾ y Takacs⁽¹¹⁾ presentan la versatilidad de la ruta de desgaste mecánico para la formación de nanofases y materiales nanocristalinos para un gran número de sistemas, los cuales han sido sucesivamente probados y por su evidencia experimental empleados en el proceso para iniciar reacciones químicas normalmente irrealizables. En contraste, Xiao⁽¹²⁾ presenta las ventajas de la vía química para sintetizar grandes cantidades de nanocompuestos homogéneos

Se observará también que existe un vacío en nuestro conocimiento de las diferencias atómicas y morfológicas entre los materiales preparados por las diferentes técnicas, entre las que podemos mencionar:

- Condensación de vapor
- Molienda mecánica (mechanical attrition)
- Solución química
- Electrodeposición
- Deposicionamiento electrónico

Esta carencia de conocimientos, reflejan la presente situación en el campo, en parte, esta comparación es deficiente, porque hasta el momento no se ha realizado suficiente trabajo de investigación en materiales con escalas nanométricas, en materiales metálicos y en especial con estructura cúbica de cara centrada f.c.c. procesados a temperatura ambiente⁽¹⁶⁾. Las investigaciones a la fecha, se han concentrado usualmente en materiales de un tipo, y han empleado diferentes herramientas de caracterización. Las técnicas de investigación, por lo tanto, han sido desde luego numerosas y sofisticadas, podemos encontrar aquellas que incluyen rayos X y difracción de electrones (Gao⁽⁸⁾, Hahn⁽⁶⁾, Matteazzi⁽⁹⁾, McMichel⁽¹⁴⁾, Takacs⁽¹¹⁾, Xiao⁽¹²⁾), microscopía de electrones (Gao⁽⁸⁾, Hahn⁽⁶⁾, Milligan⁽⁷⁾, Min⁽¹³⁾, Xiao⁽¹²⁾), espectroscopía de Mössbauer (Gao⁽⁸⁾, Matteazzi⁽⁹⁾), análisis térmico diferencial (McMichael⁽¹⁴⁾, Min⁽¹³⁾, Takacs⁽¹¹⁾, Xiao⁽¹²⁾), densidad (Hahn⁽⁶⁾, Min⁽¹³⁾), susceptibilidad magnética (McMichael⁽¹⁴⁾, Xiao⁽¹²⁾), medidas de esfuerzos y deformaciones (Hahn⁽⁶⁾, Milligan⁽⁷⁾, Min⁽¹³⁾) y resonancia nucleomagnética (Xiao⁽¹²⁾). Nuestra falta de habilidad para distinguir las diferencias atómicas o morfológicas entre materiales con módulos de escala nanométricas preparados por los diferentes procesos es también debido a las limitaciones de las herramientas de caracterización convencionales, las cuales proporcionan información cuando el área en estudio tiene una longitud característica mucho mayor que un nanómetro. Observaciones de detalles más finos que estos podrían requerir condiciones únicas de equipamiento las cuales no han sido aún aplicadas a estos materiales. Tales herramientas son necesarias donde los impedimentos en la preparación y selección de muestras no es tan restrictivo.

Para aplicaciones en grandes volúmenes, los problemas especiales de post-preparación deben ser confrontados. La mayoría de estos procesos para la preparación de grandes volúmenes de materiales nanocristalinos y con nanofases proveen polvos del material. Estos polvos deben ser subsecuentemente compactados y sinterizados hacia formas usuales. La habilidad del material para mantener su dimensión nanométrica durante estos procesos puede limitar su aplicación. Hahn⁽⁶⁾ aporta evidencia experimental de la superplasticidad en cerámicas nanocristalinas a bajas temperaturas, por lo tanto sugiriendo además que estos materiales normalmente frágiles pueden ser formados a bajas temperaturas donde el crecimiento de grano podría ser restringido, y Gao⁽⁸⁾

Los molinos anteriormente mencionados clasificados como de alta energía exhiben variaciones en la energía promedio de molienda, la cual es reflejada en el tiempo de molienda para producir una microestructura dada.

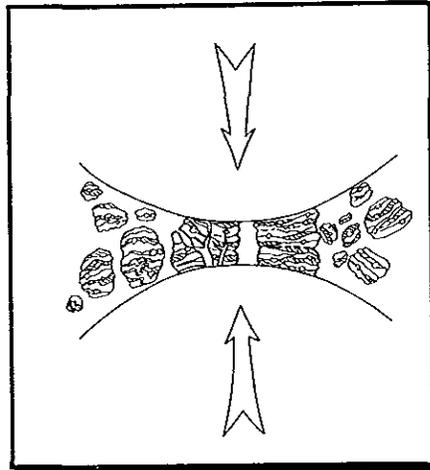


Fig. 1.1 Colisión entre las bolas y la mezcla de polvos durante el aleamiento mecánico.

La molienda mecánica es un proceso dinámico complejo en el que el papel central son las colisiones que se efectúan entre las bolas y los polvos (fig. 1.1) se han realizado diversos estudios que pretenden explicar todo el mecanismo, Maurice and Courtney⁽²³⁾ han modelado aleaciones mecánicas realizadas en molinos de bolas correlacionando las variables del proceso, tales como el tiempo, el diámetro de las bolas y la velocidad de rotación del molino, la morfología de los polvos así como sus propiedades.

1.2.1 Molienda Mecánica en molinos de alta energía

La molienda de materiales ha sido una herramienta importante en el procesamiento de materiales cerámicos para las industrias pulvimetalúrgicas. Los objetivos de la molienda incluyen la reducción del tamaño de la partícula, mezclado o amasado, involucrando cambios en la forma del material. El molino típico empleado para estos propósitos ha sido el molino de tambor de bolas, el cual es un contenedor cilíndrico que rota alrededor de un eje y dentro del cual las bolas se impactan sobre la carga de polvos. Las bolas pueden rodar por debajo de la superficie de la cámara en una serie de capas paralelas o pueden caer libremente e impactar los polvos o a las demás bolas (Fig. 1.2).

El primer molino de bolas de alta energía que la industria adoptó fue inventado por A. Szigvari en 1922, empleado para obtener una rápida dispersión fina de azufre empleado en la vulcanización del caucho. Este molino es llamado attritor (de ahora en adelante lo llamaremos así cuando hagamos referencia a él), el cual puede observarse en la Figura 1.3. La molienda ocurre por el movimiento de un agitador que tiene su eje de rotación en posición vertical y brazos en posición horizontal. El movimiento causa una diferencia de movimiento entre las bolas y los polvos, lo que provee un mayor grado de contacto superficial que el que es obtenido en los molinos de tambor. La energía cinética impartida por medio de la molienda en cada uno de estos molinos depende también de la velocidad de rotación, en el cilindro del molino de tambor, ó en la flecha del attritor.

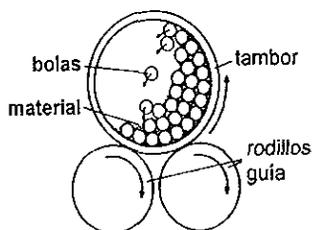


Figura 1.2 Esquema de la sección transversal de un molino de tambor de bolas

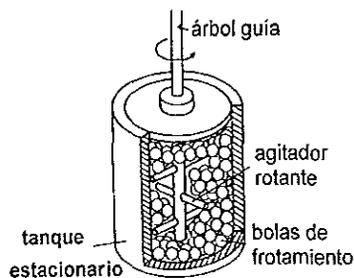


Figura 1.3 Esquema de un molino attritor

Los molinos de tambor pueden también considerarse molinos de alta energía si cuentan con un diámetro lo suficientemente grande (del orden de metros) y opera a la velocidad crítica de rotación en la cual la fuerza centrífuga "clava" las bolas a la pared del molino. Para producción a

gran escala de aleaciones comerciales, los molinos attritor han sido ampliamente remplazados por grandes molinos de tambor.

Otro tipo de molino que ha sido empleado para la producción de tamaños "piloto" es el molino vibratorio tubular. Molinos planetarios de bolas también han sido usados para estudios de investigación, particularmente por investigadores europeos.

La energía media de molienda depende del mecanismo interno del molino específico, el volumen de la cámara de molienda del molino, el polvo introducido a dicha cámara, así como también el tamaño, composición y distribución de las bolas.

Como es conocido que la energía cinética de las bolas es una función de su masa y velocidad, éstas están fabricadas con materiales densos, tales como aceros o carburos de tungsteno, los cuales tienen preferencia de uso frente a los materiales cerámicos, asimismo, el tamaño de las bolas y su distribución dentro de la cámara deben ser optimizados para cada molino, debido a que un empacamiento demasiado denso de las bolas reduce el patrón de movimiento libre de las bolas, es decir la frecuencia de colisión. Relaciones empíricas de masas de bolas – masas de polvos de 5 a 10 son empleadas usualmente obteniéndose resultados efectivos.

Una importante variable en este proceso es la temperatura del molino, la cual es inducida en los polvos por la energía cinética a través de la molienda, es decir las colisiones entre el mismo material a sintetizar y las bolas de molienda. Esta temperatura puede ser crítica para las reacciones o transformaciones en los polvos durante el proceso de molienda. Mientras que existen aún dudas acerca de las temperaturas que los polvos pueden experimentar, una buena aproximación experimental, así como cálculos por modelos, es tomar incrementos ≈ 100 a $200^\circ \approx$ presentes en la mayoría de las condiciones.

Cabe destacar aquí la importancia de la resistencia al desgaste del material con el que están hechas las bolas puesto que un problema serio en la molienda de polvos finos es el de contaminación potencial proveniente de la atmósfera o de las bolas. Si es empleado acero como material constituyente de las bolas o del contenedor, la contaminación hacia los polvos es un problema muy serio en molinos de alta energía, por ejemplo en un molino agitador SPEX (empleado ampliamente en los E.U.A para la investigación de cantidades pequeñas de polvos ≈ 10 cc), grandes periodos de molienda tienen como resultado una contaminación de acero $> 10\%$ at. en algunos polvos refractarios cerámicos. Para tratar de minimizar tal contaminación, molinos de menor energía - como el molino vibratorio - pueden ser usados, o emplear bolas de molienda hechas con materiales inertes, tales como los carburos de tungsteno. En casos extremos las bolas y el contenedor del molino pueden ser hechos del mismo material o aleaciones similares a la composición de los polvos que serán procesados.

La otra potencial fuente de contaminación para los polvos es la atmósfera en la cual es efectuada la molienda, si esta es llevada a cabo al aire libre, puede ocurrir una contaminación significativa de oxígeno y en algunos casos de nitrógeno. La contaminación de oxígeno es, de

hecho, la más severa en materiales reactivos tales como Al, Ti, Zr, etc. Las concentraciones de oxígeno pueden llegar a ser tres veces mayores después de tres horas de molienda⁽²⁴⁾ y el doble en polvos de Ni_3Al después de 6 horas de molienda en un molino SPEX trabajando bajo una atmósfera de argón Jang and Koch⁽²⁵⁾

Aún cuando la contaminación atmosférica es usualmente a través por oxígeno, la contaminación de nitrógeno no debe ser ignorada en ciertos casos Fu⁽²⁶⁾, ha presentado que el gas de nitrógeno reaccionó con una mezcla de polvos de Fe y Er para formar una fase ErN.

La contaminación atmosférica puede ser minimizada o eliminada realizando la molienda en una atmósfera inerte o en vacío. Un método es cargar los polvos dentro de una caja de gas inerte (argón). Una menor contaminación es frecuentemente observada con los molinos de baja energía lo cual puede ser consecuencia de una baja temperatura en los polvos y/o una mejor conservación del sellado. No debemos enfocar nuestra atención únicamente a la contaminación que puede ocurrir durante el proceso de molienda, sino también a la que puede ocurrir durante el manejo de los polvos, ya que en muchos casos, el tamaño final de la partícula molida mide unas pocas μm de diámetro, presentando una superficie grande a la contaminación atmosférica.

1.2.2. Productos de la molienda mecánica.

En el proceso de aleación mecánica el polvo resultante se desarrolla a través del repetido proceso de soldadura en frío, es decir los polvos son unidos entre sí por las constantes colisiones de estos con las bolas de molienda, y la fractura de las partículas de polvo hasta la composición final de estos correspondiente al porcentaje de los respectivos constituyentes en la carga inicial. Mientras que la primera aplicación de la molienda mecánica ha sido la producción de aleaciones reforzadas por dispersión de óxidos, en años recientes esta técnica ha sido usada para fabricar un amplio rango de materiales incluyendo muchas estructuras metaestables tales como materiales amorfos⁽²⁷⁾ y materiales quasicristalinos⁽²⁸⁾.

Los interesantes cambios de estructura en polvos de componentes simples tales como elementos o compuestos intermetálicos también han sido inducidos en el molino de bolas. Esto ha sido llamado molienda o abrasión mecánica en la literatura⁽²⁹⁾ en contraste con aleación mecánica donde los cambios de composición ocurren en los polvos. En este caso no hay cambio de composición, excepto si hay contaminación por las bolas de molienda⁽³⁰⁾ o por la atmósfera.

Los cambios estructurales ocurren a través de la acumulación de defectos los cuales son inducidos por la deformación plástica producida por la molienda. La molienda mecánica ha sido encontrada ser quien induce estructuras amorfas en ciertos compuestos intermetálicos^(31,32).

Esto es creíble de que ocurra cuando la energía almacenada por defectos introducida por la deformación plástica cíclica de la molienda excede la diferencia de energía libre entre las fases cristalinas y amorfas. La observación de estructuras de grano nanocristalinas en el curso de los

estudios de la amorfización del estado sólido por molienda mecánica fue, al menos en parte, responsable por el interés en este método para la producción de estructuras con dimensiones nanométricas.

Probablemente el primer reporte de síntesis de este tipo de estructuras por molienda mecánica fue para aleaciones Fe-Al por Shingu⁽³³⁾ y colaboradores. Por ejemplo la molienda de polvos de Fe y Al a una composición media de Al-24.4 at. % Fe condujo al desarrollo de partículas nanocristalinas (~ 10 nm. de diámetro) de partículas de hierro en la matriz de aluminio previa a la amorfización.

Materiales nanocristalinos pueden ser obtenidos por molienda mecánica en una amplia variedad de materiales. La estabilidad y propiedades de cada estructura no ha sido aún estudiada sistemáticamente. El proceso realizado en los molinos de bolas puede ser un método práctico para obtener grandes cantidades de este tipo de materiales.

1.3 Materiales nanocristalinos por aleación mecánica

La mayoría de los estudios los cuales han sido enfocados sobre la evolución microestructural de una estructura nanocristalina han sido llevados a cabo sobre materiales de una sola fase Borman⁽³⁴⁾ realizó estudios siguiendo la evolución microestructural durante el aleamiento mecánico de aleaciones $Ti_{25}Al_{75}$ junto a molindas de polvos puros de Ti y Al. Observaciones hechas en un TEM revelaron granos nanocristalinos en las capas de la aleación en la interface laminar entre Ti y Al en etapas muy tempranas de la molienda. En consecuencia estas diferencias con respecto a los polvos de los elementos simples donde el desarrollo de granos nanocristalinos se da al parecer de una manera gradual a partir de las dislocaciones de las estructuras de los elementos, y una abrupta aparición de nanocristales durante el desarrollo de la aleación mecánica. Esta interesante observación, sugiere que la molienda mecánica puede dar como resultado estructuras nanocristalinas tanto para la molienda mecánica de componentes simples, como para la aleación mecánica de polvos de multicomponentes y que el mecanismo puede ser completamente diferente.

1.3.1 Atmósfera

Como se recordará un problema serio que se presenta durante la molienda del material en proceso, es la contaminación potencial proveniente de la atmósfera, que en algunos materiales reactivos tales como Al, Ti, Zr puede ser severa cuando la contaminación es con oxígeno. Sin embargo pueden encontrarse ventajas en el empleo de atmósferas reactivas y no reactivas que aunadas a un proceso de molienda se desarrollan composiciones no equilibradas de materiales y microestructuras que no pueden ser producidas por técnicas convencionales de procesamiento

(35-36)

Recordemos que el aleamiento mecánico por molinda de bolas de alta energía normalmente es un proceso dentro del cual dos (o más) polvos son mezclados, soldados en frío, y fragmentados repetidamente, resultando polvos con una distribución atómicamente uniforme y una microestructura de dimensiones nanométricas o amorfa ⁽³⁷⁾

Mientras que la mayoría de las aleaciones mecánicas son realizadas en una atmósfera inerte, pueden encontrarse ventajas realizándose la molinda en una atmósfera de gas "reactiva" ^(35,38). Por ejemplo, el procesamiento de polvos en una atmósfera de nitrógeno (la cual es reactiva) puede tener como resultado la formación de nitruros ⁽³⁹⁾ o el nitrógeno puede ser atrapado en la matriz metálica sin formar precipitados de segunda fase ⁽⁴⁰⁾.

Incrementar la concentración de nitrógeno en aleaciones hierro-nitrógeno trae como consecuencia un mejoramiento en sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión ⁽⁴¹⁾. Por ejemplo, reduciendo el tamaño de grano e incrementando la concentración intersticial de nitrógeno en acero forjado TYPE 316SS se mejoran sus propiedades mecánicas por un factor de dos o tres ⁽⁴²⁾. El reforzamiento mecánico por la adición de nitrógeno al hierro esta limitado por la solubilidad del nitrógeno en el mismo (ver diagrama de fases Fe-N fig. 1.4).

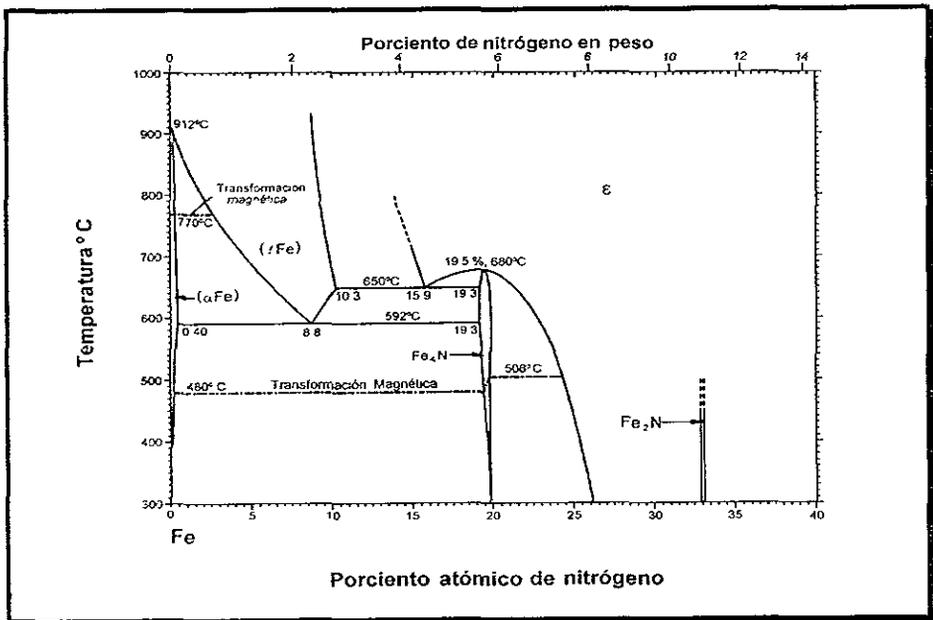


Figura 1.4 Diagrama Fe-N

La solubilidad intersticial del nitrógeno en el hierro que posee una red cristalina cúbica de cuerpo centrada (bcc) es menor al 0.4 % at. (05 % de su peso) ⁽⁴³⁾. Un método para incrementar el

contenido de nitrógeno es por fundición a alta presión ⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾. Pero posee la desventaja de ser un proceso caro, y debido a los límites de presión (5 MPa.) de los procesos comerciales, la concentración de nitrógeno que puede obtenerse en un acero b.c.c. es aún menor del 25 % en peso ⁽⁴⁴⁾.

Un estudio realizado por Wriedt ⁽⁴⁷⁾ demostró que la concentración de nitrógeno en aceros ferríticos es altamente dependiente de la cantidad de defectos en la estructura. Es decir conforme aumenta la cantidad de trabajo en frío, aumenta la cantidad de nitrógeno que se difunde dentro del hierro. El emplazamiento del nitrógeno esta asociado con las dislocaciones. Esto sugiere que será posible de una manera más rápida incrementar el contenido de nitrógeno a través de un procesamiento de deformación extremo. De hecho, concentraciones intersticiales de más del 1 % wt. ⁽⁴⁵⁾ y nitruros de hierro han sido obtenidos por procesamiento mecánico ⁽⁴⁹⁾. A estas altas concentraciones de nitrógeno, este reside en forma de nitruros metálicos

La molienda mecánica es una técnica conocida para obtener microestructuras extremadamente deformadas, hasta el grado de causar transiciones cristalinas-nanocristalinas-vidriosa ⁽⁵⁰⁻⁵⁴⁾. La posibilidad de realizar la molienda mecánica en una atmósfera de nitrógeno, hace de este proceso una opción deseable para obtener altos contenidos de nitrógeno en el hierro.

1.3.2 Consolidación

Numerosas técnicas han sido desarrolladas para producir materiales nanocristalinos, pero a pesar del gran interés generado por sus propiedades mecánicas potenciales, se han obtenido muy pocos datos experimentales. La mayor dificultad hasta el presente ha sido la limitada cantidad de material nanoestructurado disponible para realizar análisis o por una inadecuada retención de la nanoestructura durante su procesamiento.

Muchas de las propiedades de los materiales reportados han sido obtenidas a través de muestras con una densidad menor a la total. Recientemente, técnicas de consolidación (compactación explosiva, presión caliente isostática (HIP)), han sido parcialmente exitosas en la producción de compactados nanoestructurados muy cercanos a su densidad total o máxima. Cada una de estas técnicas de compactación tienen sus ventajas y desventajas:

1. La consolidación de polvos nanocristalinos a través de HIP produce compactados nanocristalinos con densidad total ⁽⁴⁸⁾. Sin embargo las elevadas temperaturas empleadas durante la consolidación frecuentemente resultan en un incremento significativo del tamaño de grano. En suma, la configuración de los compactados finales no puede ser controlada y frecuentemente es de forma irregular, lo cual restringe en mucho la evaluación de sus propiedades mecánicas

2. La consolidación de polvos mecánicamente procesados de dimensión nanométrica a través de presión caliente con temperaturas cercanas a $0.5 T_{MP}$ (donde MP = punto de fundición) ha demostrado producir compactados con una densidad cercana a la total, los cuales retienen mucho de su nanoestructura^(55,56). Las muestras obtenidas a través de esta técnica pueden ser de tamaño y forma deseadas para la evaluación de sus propiedades macroscópicas.
3. La consolidación por compactación explosiva también produce compactados con densidad total^(57,58). Sin embargo, estos compactados, frecuentemente contienen finas grietas que restringen de una manera importante la evaluación de sus propiedades mecánicas

Una limitación en la consolidación de los materiales nanoestructurados es su rápido crecimiento a elevadas temperaturas. La estabilidad térmica del tamaño de grano de polvos de hierro mecánicamente aleados ha sido demostrado ser una fuerte función del trabajo en frío, tamaño de grano, y composición de la aleación⁽⁵⁷⁾.

1.3.3 Estabilidad Térmica de materiales nanoestructurados en molino Attritor

El producto obtenido en los molinos de bolas es polvo, típicamente con unos pocos μm de diámetro, con una estructura interna nanocristalina. Para mayores aplicaciones potenciales los polvos deberán ser consolidados en formas más útiles por medio de procesos termomecánicos, por lo que la estabilidad térmica de la estructura nanocristalina es por lo tanto de importancia crítica. Numerosos reportes de materiales nanocristalinos preparados por molienda mecánica sugieren un prometedor comportamiento térmico el cual puede ser relacionado con la química del límite de grano. En la aleación $\text{Nb}_{100-x}\text{Cu}_x$ ($0 \leq x \leq 30$)⁽⁵⁹⁾ el crecimiento de grano fue aparentemente influenciado por la segregación sólida del cobre dentro del niobio en los límites de grano. Se sugirió que cuando los límites de grano son saturados con átomos de cobre los granos y los límites de estos alcanzan un equilibrio metaestable y el crecimiento de grano se detiene. Más aún el crecimiento del grano no toma lugar hasta que los átomos de cobre en los límites de los mismos son removidos por nucleación y crecimiento de una fase pura de cobre. En consecuencia, el crecimiento de grano no fue observado hasta temperaturas de recocido mayores de 550°C para una aleación $\text{Nb}_{90}\text{Cu}_{10}$. Justo después de 24 horas de encontrarse bajo una temperatura de 675°C , el tamaño de los granos solamente se incrementó en aproximadamente 40 nm.

Una dispersión fina de partículas también puede ser efectiva para obtener un retardo en el crecimiento de grano. Luton⁽⁶⁰⁾ ha demostrado esto en una nanofase de aluminio reforzada por dispersión preparada por criomolienda (cryomilling).

La criomolienda involucra la molienda de una pasta de polvos de aluminio y alumina en un molino attritor enfriada por nitrógeno líquido, el cual es colocado dentro de la cámara del molino.

1.4.2 Efectos del empleo de una atmósfera reactiva (nitrógeno).

Rawers y Doan ⁽⁴⁸⁾ realizaron un estudio en el cual polvos de hierro fueron mecánicamente procesados dentro de una atmósfera de argón (inerte) y otra de nitrógeno (reactiva) a temperatura ambiente, esto con el fin de incrementar la concentración de nitrógeno, encontrando lo siguiente:

Dos diferentes polvos fueron estudiados: (1) hierro puro; y (2) hierro con 2 % en peso de aluminio (Fe-2Al, de aquí en adelante se identificará como Fe-2%Al). El aluminio en la aleación Fe-2%Al es en solución sólida uniformemente distribuido a través de la aleación. Puesto que el aluminio posee una mayor afinidad por el nitrógeno que la que posee el hierro, el nitrógeno introducido debe poseer una mayor afinidad por los átomos de aluminio que por los vecinos átomos de hierro. Por consiguiente, la aleación Fe-2%Al debe permitir una solubilidad alta del nitrógeno antes de la formación de nitruros metálicos que en las aleaciones de hierro puro. Los resultados del procesamiento mecánico de los polvos sin nitrógeno son comparados con adiciones de nitrógeno los cuales fueron consolidados mediante el uso de presión y temperatura (HIP).

Tabla 1.4 Comparación de consolidación de polvos					
	Fe	Fe-(Ar)	Fe- (N)	Fe-2Al	Fe-2Al-(N)
Antes de consolidar					
Esfuerzo (pct)	---	0.41	0.58	---	0.81
Cristal (nm)	---	9.4	7.2	---	5.4
Tamaño promedio de la partícula (µm)	30	7	7	30	9
Fase	α	α	α	α	α
N (wt. pct.)	0.006	0.055	1.29	0.000	2.29
O (wt. pct.)	0.46	0.98	1.21	0.032	0.94
Después de consolidar					
Esfuerzo (pct)	0.126	0.124	0.161	0.116	0.308
Cristal (nm)	104.8	101.5	26.9	122.1	24.0
Fase	α	α	α	α	α
Dureza (HRA)	61	66	76	38	77
	INICIAL		MECANICAMENTE ALEADO		

Tabla 1.4 Comparación antes y después de la consolidación por HIP de polvos de hierro Fe y Fe-2%Al, como fueron recibidos y mecánicamente aleados en atmósferas de Argón y Nitrógeno⁽⁴⁸⁾.

Se obtuvo una concentración sobresaturada de nitrógeno en la matriz de hierro y una microestructura de medidas nanométricas. Análisis de la concentración de nitrógeno como una función del tamaño de la partícula y el tiempo de procesamiento sugiere que el nitrógeno comienza

a unirse a la recientemente creada superficie de alta energía durante la molienda realizada en molino de bolas. Cuando estas superficies comienzan a enfriarse y soldarse durante los subsecuentes impactos, el nitrógeno comienza a introducirse en la matriz metálica, lo que da lugar a que la concentración de nitrógeno se incremente linealmente con el tiempo de procesamiento mecánico. Diferencias significativas entre los polvos procesados en una atmósfera reactiva y no reactiva son observadas después de la consolidación, las cuales podemos observar en la tabla 4.1⁽⁴⁸⁾

El procesamiento mecánico introduce significativos esfuerzos dentro de los polvos y cuando son tratados térmicamente, esta energía de esfuerzos es liberada rápidamente, dando como resultado un rápido crecimiento cristalino del grano, pero con la presencia de nitrógeno durante la consolidación térmica, este rápidamente puede difundirse en la microestructura altamente deformada en frío y en los límites de grano. De este modo el nitrógeno podría retardar el crecimiento de grano y mejorando las propiedades mecánicas de los polvos consolidados

1.4.3 Propiedades mecánicas de materiales nanocristalinos Fe-Al.

A la fecha, la mayoría de las propiedades mecánicas reportadas de materiales nanoestructurados compactados han sido densidad, dureza y algunos estudios de resistencia a la tensión. Una técnica de tensión ha sido reportada recientemente, dicha técnica emplea discos compactados, lo cual puede reducir la cantidad de material necesario para realizar dicho estudio⁽⁶¹⁾.

Como ya hemos comentado cuando se procesan polvos dentro de una atmósfera de nitrógeno, este se infiltra dentro de las partículas, debido a la fragmentación continua que se presenta dentro de un molino de alta energía (attritor). El nitrógeno infiltrado tiende a establecerse principalmente en el límite de los nanogranos, lo cual reduce significativamente el crecimiento de grano hasta que la temperatura de consolidación excede los 800 K⁽⁵⁵⁾. Reducción del crecimiento de grano también ha sido observado para polvos de hierro mecánicamente procesados con aluminio. En dos estudios recientes, uno con 2 % wt. Al.⁽⁵⁵⁾ y el otro con 10 % wt. Al.^(62,63). Ambas composiciones contenían niveles de oxígeno mayores al 1% wt., la reducción del tamaño de grano a elevadas temperaturas fue debido a la presencia de óxidos de hierro-aluminio sobre la superficie de los nanogranos.

Rawers⁽³⁰⁾, realiza estudios sobre una aleación Fe-2%wt. Al. mecánicamente aleada y compactada por medio de la técnica de prensado caliente⁽⁵⁵⁾, tales estudios consistieron en determinar tamaño de grano, densidad, microestructura, densidad, dureza y resistencia a la tensión

Estudia los efectos de tres diferentes parámetros de procesamiento

1. Variación de la temperatura entre 700 ° C y 1500 °C manteniendo el tiempo y la presión constante
2. Variación del tiempo entre 1 y 50 minutos, manteniendo la presión y temperatura constante.
3. Variación de la presión entre 14 y 52 MPa.

A través de la obtención de la densidad por medio de análisis de inmersión observa que existe una relación lineal entre la densidad y la temperatura, tiempo y presión. A presiones elevadas (50 Mpa.) las relaciones densidad-temperatura, densidad-tiempo presentan indicios de alcanzar un valor máximo de densidad por presión caliente de 7.33 g/cm^3 , significativamente menor que el valor del hierro fundido, 7.86 g/cm^3 . Sin embargo, observaciones hechas a través de SEM, mostraron microestructuras que aparentemente poseen densidades totales.

El cambio en el tamaño de grano correspondió a una relación lineal con respecto a la presión y a la raíz cuadrada del tiempo de procesamiento. Sin embargo, con relación a la temperatura el cambio en el tamaño de grano presentó una relación no lineal.

Los estudios de tensión con una microestructura expuesta presentaron que las propiedades de tensión son proporcionales al cuadrado de la densidad relativa de la muestra, donde la densidad relativa es definida como la densidad medida dividida entre la densidad total del material⁽⁶⁴⁾

En lo que se refiere a tamaño de grano, este no fue afectado hasta que la temperatura para realizar el prensado caliente no alcanzó los 900°C.

En cuanto a la microestructura observada, el aluminio aleado mecánicamente se distribuyó uniformemente, en tanto que el oxígeno formó una delgada capa de FeO. La compactación de polvos de hierro procesados mecánicamente en argón resultó en grandes tamaños de grano y en la formación de finos precipitados de FeO que fueron incorporados dentro de granos de hierro puro cuando estos crecieron. La presencia de estos óxidos en los granos parecieron no retener el tamaño de grano. El examen de polvos compactados de Fe-2%Al mecánicamente aleados, mostraron el desarrollo de regiones subnanométricas ricas en aluminio y oxígeno o clusters o precipitados espinelas nanométricos $(\text{Fe-Al})_3\text{O}_4$. La presencia de estos clusters Fe-Al-O en los límites de los nanogranos, fue el instrumento que permitió conservar el tamaño de grano o prevenir su crecimiento. Similares observaciones han sido reportadas de precipitados Fe-Al-O en aleaciones Fe-10%Al mecánicamente aleadas^(62,63).

Se observó que la dureza está fuertemente relacionada con la densidad del material. Así para muestras compactadas con una densidad cercana a la total, los resultados mostraron ser consistentes con resultados previamente reportados para polvos de hierro mecánicamente procesados⁽⁶⁵⁻⁶⁷⁾, compactados por medio de HIP⁽⁴⁸⁾ y compactación explosiva⁽⁴⁸⁾ de polvos de hierro y hierro-aluminio procesados mecánicamente.

La resistencia a la tensión resultó también correlacionada fuertemente a la densidad. La relación entre resistencia a la tensión y la densidad de la muestra fue consistente con la relación densidad-esfuerzo a la tensión previamente observada en polvos compactados por métodos de pulvimetalurgia convencional ^(68,69) y para materiales porosos o celulares ⁽⁶⁴⁾. La resistencia a la tensión de la aleación en estudio, presentó ser proporcional al cuadrado de la densidad relativa, consistente con las predicciones teóricas y experimentales que resultaron para los materiales celulares. La resistencia a la tensión para muestras completamente compactadas fueron consistentes hasta aproximadamente 900 Mpa. Estos valores de tensión resultaron ser 50 a 100 % mayores que los que poseen aceros de alta resistencia y baja aleación.

1.5 Evolución de estructuras nanofásicas en materiales multifase

Mientras que el procesamiento de materiales de escala nanométrica de una sola fase provee información observando la formación de mecanismos y propiedades, es probablemente las aplicaciones lo que atraerá la atención hacia las aleaciones con multifases y composites. Una clase particularmente intrigante de posibles materiales con nanofases son composites de dos (o más) componentes inmiscibles. Esta nueva clase de materiales sobre la escala de 2 - 20 nm, deberá abrir un amplio rango de opciones para los diseñadores de materiales.

Shingu⁽³³⁾, observó una fina dispersión de partículas de hierro en una matriz de Al debido a un aleamiento mecánico. El equilibrio de la solubilidad sólida del hierro en el aluminio, y de este en el hierro es muy baja -esencialmente inmiscibles a temperatura ambiente- no obstante que existen muchos intermetálicos Fe-Al.

Sundaresan y Froes⁽⁷⁰⁾ reportan solubilidades por ambas del 6 % at. de Mg en aleaciones Ti-Mg mecánicamente aleadas donde el equilibrio de solubilidad es menor al 0.2 % at.

La estructura nanocristalina producida durante la molienda mecánica por largos periodos de tiempo puede ser responsable por el gran mejoramiento en la solubilidad sólida.

1.6 Formación cinética de solución sólida durante la molienda mecánica.

Desde la primera aplicación del aleamiento mecánico (AM) por Benjamín ^(71,72) para la síntesis de materiales endurecidos por dispersión de óxidos, esta técnica ha sido ampliamente utilizada para sintetizar nuevos materiales. Estos incluyen materiales amorfos ^(27, 73), soluciones sólidas supersaturadas ⁽³⁶⁾, materiales nanocristalinos ⁽⁷⁴⁾, compuestos intermetálicos ⁽⁷⁵⁾, etc..

Evidencias recientes han sugerido que la formación de soluciones sólidas empleando AM, puede, en ciertos casos, ser extremadamente baja ⁽⁷⁶⁾. Por ejemplo, durante la AM criogénica de polvos de Fe-3 wt % Al por 25 horas se ha presentado que produce un incremento insignificante en el parámetro de red del Fe, indicando una ausencia de átomos de Al disueltos en la red.

Un estudio⁽⁷⁷⁾ realizado para aleaciones Fe-4 wt. % Al y Fe-10 wt. % Al, procesadas dentro de una atmósfera de argón puro, parece dilucidar la naturaleza de la formación sólida de este tipo de aleaciones

1.7 Aplicaciones.

Los materiales nanoestructurados poseen características, tales como tamaño de grano, espacio entre capas, y precipitados en escala nanométrica generalmente en el rango de 1-100 nm. Como es conocido, los materiales de ingeniería derivan sus propiedades a partir de sus características estructurales las cuales se encuentran comúnmente en tamaño micrométrico, por lo que los materiales nanoestructurados obtienen sus propiedades únicas a partir de sus características estructurales que son 10 a 1000 veces menores que las encontradas en los materiales de ingeniería comunes.

Tales materiales se presentan en dos morfologías generales: materiales nanolaminares obtenidos por procesos de deposición física de vapor o electrodeposición y materiales nanogranulares, los cuales son consolidados a partir de polvos nanoestructurados. Como el tamaño de grano comienza a ser más pequeño, existe un número creciente de átomos asociados con los sitios de límites de grano comparado con los sitios en las redes cristalinas. Por ejemplo, a un tamaño de grano de 100 nm, aproximadamente 3 % de todos los átomos están asociados con sitios de límite de grano, cuando el tamaño de grano es reducido a 10 nm el porcentaje se incrementa a 30; y a 5 nm aproximadamente el 50 % de los átomos esta asociado con sitios de límite de grano. Las propiedades únicas de los materiales nanogranulados están asociadas con la fineza de la estructura, así como también la mejorada solubilidad y el incremento de la movilidad atómica asociada con los límites de grano.

Desde la introducción de turbinas de gas⁽⁷⁸⁾ dentro del servicio comercial de aerolíneas, ha habido un continuo perfeccionamiento de ellas, tales mejoras han sido específicamente en el ahorro en el consumo de combustible.

Las eficiencias de combustible han sido obtenidas por mejoras en los ciclos y eficiencia de sus componentes y por el incremento de resistencia en sus materiales y eficiencia a altas temperaturas. Como el costo del combustible puede representar hasta el 40 % de los costos de operación de las aerolíneas, existe una continua competencia para obtener una mayor eficiencia del combustible.

Una eficiencia adicional (20 % o más) es posible obtenerla con máquinas con ultra alto "bypass", en los cuales la mayor parte del aire del frente de la máquina pasa enteramente hacia el corazón de la misma. En suma la NASA esta apoyando estudios de diseño y programas de desarrollo de materiales para los requerimientos demandados por la aeronáutica civil.

Las turbinas militares también han presentado marcadas mejoras en su realización con el tiempo, medidas en la relación empuje/peso. Estas mejoras se derivan a partir del ciclo de la máquina, así como de la eficiencia de sus componentes y de las propiedades de los materiales empleados en su construcción, especialmente alta resistencia, peso ligero, a altas temperaturas.

No obstante el fin de la Guerra Fría, el departamento de defensa de los Estados Unidos de América tiene metas muy grandes y programas de desarrollo dirigidos hacia la fabricación de máquinas avanzadas con un *significante incremento en el empuje por unidad de peso*.

Las modernas turbinas de gas emplean un gran número de materiales estructurales y recubrimientos. Los materiales estructurales han sido tradicionalmente el foco de atención para la obtención de mejoras en su funcionamiento y los recubrimientos para obtener mejoras en su durabilidad.

Los diseñadores de turbinas de gas han sido cuestionados acerca de como podrán alcanzar las metas establecidas dentro de los campos militar y comercial. Ellos responden que más del 50 % de las mejoras en el funcionamiento de dichas turbinas provendrán de las mejoras realizadas a los materiales, procesamientos y revestimientos. Los materiales deberán poseer un incremento en la resistencia, menor densidad, alta capacidad térmica, incremento de la dureza y ductilidad, así como bajo costo. Como podemos ver, la demanda de mejoras en los materiales es mayor ahora más que nunca en la historia de las turbinas de gas.

Para aplicaciones como materiales estructurales muchas de las promesas de los materiales nanoestructurados están basadas sobre sus evaluaciones de dureza y resistencia. Los estudios realizados hasta hoy han estado ampliamente enfocados sobre materiales puros y relativamente sobre óxidos simples de materiales cerámicos ⁽⁷⁹⁾. Se ha encontrado que la dureza se incrementa en un factor de dos a diez cuando el tamaño de grano se reduce. Muchos materiales obedecen la relación de Hall-Petch en la cual la dureza es proporcional a la inversa de la raíz cuadrada del diámetro de grano. En metales, cuando la misma muestra se trata térmicamente para producir un incremento en el tamaño de grano, ambos efectos de endurecimiento y ablandamiento son observados, comportamiento que ha sido asociado con el importante crecimiento del límite de grano.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS

EXPERIMENTALES

CAPITULO 2

Técnicas Experimentales

2.1 Resumen

El presente capítulo tiene como objetivo presentar las diversas técnicas, su teoría y descripción de funcionamiento, que habrán de emplearse en el estudio de la aleación que nos ocupa.

En el capítulo anterior conocimos la importancia de obtener materiales con un tamaño de grano de escala nanométrica, el cual determinará en gran parte sus propiedades mecánicas. El obtener un determinado tamaño de grano depende, sin embargo, de los constituyentes de la aleación, así como de la ruta empleado para su procesamiento, el cual a su vez, determina el tipo de compuestos que han de generarse dentro de la aleación como resultado de las diversas reacciones químicas ocurridas durante dicho proceso. La sección 2.2, Microscopía electrónica, describe las ventajas y usos diferentes de los microscopios electrónicos (SEM y TEM), que nos ayudarán a vislumbrar el tamaño y distribución de las partículas del material en estudio. La sección 2.3, Técnica de difracción de rayos X, describe el principio de su funcionamiento; esta técnica nos ayudará a determinar el tamaño de grano, a la vez que un análisis químico cualitativo de las muestras.

De igual importancia es el método empleado para consolidar los polvos obtenidos (en el caso que nos ocupa), pues ya se ha mencionado que es ésta, quizá, la etapa más importante en la obtención de materiales nanoestructurados, pues las dimensiones nanométricas de grano que se obtienen, se pierden a temperaturas elevadas, durante la sinterización. La sección 2.4 describe el funcionamiento de la técnica de Presión Isostática Caliente (HIP, Hot Isostatic Pressure).

En lo que respecta a la inclusión de la sección referente a la técnica de análisis térmico diferencial, ha sido incluida debido a que en gran parte de la literatura se reporta la aplicación de análisis térmicos diferenciales con el objeto de conocer de que naturaleza, endotérmica o exotérmica, es el tipo de proceso térmico que ocurre durante tratamientos térmicos subsecuentes, los cuales están relacionados con la pérdida de las dimensiones nanométricas del tamaño de grano.

2.2 Microscopía electrónica

La microscopía ha sido la mayor técnica de caracterización desde aproximadamente el año 1600 cuando el holandés Antonio van Leeuwenhoek inventó el microscopio. En nuestros días contamos con microscopios ópticos y electrónicos, estos últimos esenciales y de amplia utilidad en el estudio de características no mayores a 1 μm en diferentes campos de la ciencia: biología, medicina, ciencia de materiales.

Definiéndola muy simplemente la microscopía electrónica es la ciencia y tecnología que emplea un haz de electrones para formar imágenes amplificadas de especímenes. La principal ventaja del uso de electrones, mucho mayor que la de la luz, para formar imágenes, es que los electrones proveen tanto como un mil por ciento en el incremento de poder de resolución, es decir aumenta nuestras posibilidades de poder distinguir finos detalles.

El poder de resolución de un moderno microscopio óptico es, a lo más de 200 nm, por el contrario un microscopio electrónico de transmisión (TEM Transmission Electron Microscope) puede dar resoluciones de hasta 0.2 nm., y un microscopio electrónico de búsqueda (SEM Scanning Electron Microscope) de 3 nm.

Características	Microscopio óptico	TEM	SEM
Uso general	Morfología de superficies y secciones (1- 40 μm)	Secciones (40-150 nm) o partículas pequeñas	Morfología de superficies
Fuente de iluminación	Luz visible	Electrones a alta velocidad	Electrones a alta velocidad
Mejor resolución	200 nm	0.2 nm	3 - 6 nm.
Rango de magnificación	10 - 1000 x	500 - 5000 x	20 - 150, 000 x
Tipo de lentes	Vidrio	Electromagnético	Electromagnético

Tabla 2.1 Comparación de características de microscopios ópticos y electrónicos.

Los microscopios electrónicos son empleados en una variedad de usos en biología, medicina y ciencia de materiales como ejemplos de esta última podemos mencionar la identificación de minerales en especímenes geológicos, determinación de la estructura de la red cristalina de cada material, así como la determinación de la estructura de materiales compuestos, películas delgadas y cerámicos, análisis de fractura y composición de la aleación en especímenes metalográficos; localización y cuantificación de elementos en muestras; y confirmación de datos químicos, metalúrgicos y geológicos.

Los dos tipos básicos de microscopios electrónicos como ya hemos visto son el TEM y SEM y como podemos observar en la tabla 2.1 poseen una gran capacidad de resolución, así como también un amplio y alto grado de magnificación. Para su operación requieren estar bajo

condiciones de alto vacío. Las muestras para estos microscopios requieren una preparación más extensa que la necesaria para aquellas que son observadas en microscopios ópticos. La preparación propia del espécimen es crítica para la calidad de imagen, y por lo tanto en la adquisición de datos en los microscopios electrónicos. Cada microscopio tiene su propio método para producir imágenes y, como consecuencia, ventajas y desventajas. En la mayoría de los casos, las ventajas y desventajas de cada uno son balanceadas en una serie de intercambios, los cuales dependen de la instrumentación en si y sobre la naturaleza particular de las condiciones impuestas para el tipo de espécimen y / o los protocolos de investigación. El microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue el primer microscopio electrónico. Dentro del campo de la ciencia de los materiales es empleado para examinar interfaces en materiales compuestos, dislocaciones en metales, la fina estructura de los polímeros así como de delgadas películas de metal.

El microscopio de alta resolución de transmisión electrónica (HRTEM), ha empezado a usarse más extensamente, debido a su punto de resolución de ~ 0.3 nm. Este tipo de microscopio se emplea cuando la distancia de resolución comienza a ser más pequeña que los parámetros de cristal (o distancias atómicas en un sólido amorfo). Este campo desarrollado en los 70 's gracias al advenimiento de una nueva generación de microscopios electrónicos con una resolución cercana a Ångström; ha sido favorecida por una mejor comprensión teórica de la imagen del electrón, así como también por el desarrollo de una alta tecnología en computo y procesamiento de imágenes. La frontera de la resolución atómica no ha sido alcanzada.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) fue introducido en 1965, teniendo una amplia ventaja sobre los microscopios ópticos debido a su amplio rango de magnificación, usualmente entre 10x y 100,000x.

2.2.1 Preparación de muestras

2.2.1.1 Microscopio de barrido (SEM)

Varias técnicas de preparación son empleadas para microscopía electrónica dependiendo de la clase de material y del objetivo que se tenga en mente.

En términos generales podríamos describir la preparación de una muestra a través de los pasos siguientes:

Desbaste, es el método más simple, pero un tanto rústico y más o menos método destructivo, esta limitado a materiales suaves o frágiles los cuales son fáciles de reducir a polvo. Al desbaste le sigue un pulido con paño suave, empleando como material abrasivo alúmina, este pulido debe prolongarse hasta obtener en la superficie del material en estudio un acabado espejo, usualmente es seguido por la suspensión en un fluido (alcohol o acetona), una posible dispersión

ultrasónica, (de esta manera se tratan de eliminar las partículas extrañas al material que pudieran haberse adherido al mismo durante el pulido con paño suave).

Una vez realizado los métodos anteriormente descritos, se procede a realizar un ataque químico, esto con el fin de poder revelar adecuadamente la microestructura que posee el material que ha de observarse y analizarse en el microscopio. Es importante recalcar que la cantidad y tipo de sustancias que han de emplearse para realizar el ataque químico depende del material de la muestra a analizar.

2.2.1.2 Microscopio de Transmisión Electrónica

La muestra a analizar debe ser desbastada hasta lograr obtener un diámetro de 3 mm. y un espesor de 50 μm de espesor. Posteriormente deberá ser perforada empleando una solución química y un equipo Struers.

2.3 Difracción de rayos X: determinación de estructuras cristalinas

Muchos de los actuales conocimientos de la disposición atómica y molecular de los sólidos han resultado de las investigaciones mediante difracción de rayos X; además, los rayos X tienen gran importancia en el desarrollo de nuevos materiales, pues a través del fenómeno de la difracción de los rayos X se deducen las estructuras cristalinas y las distancias interplanares.

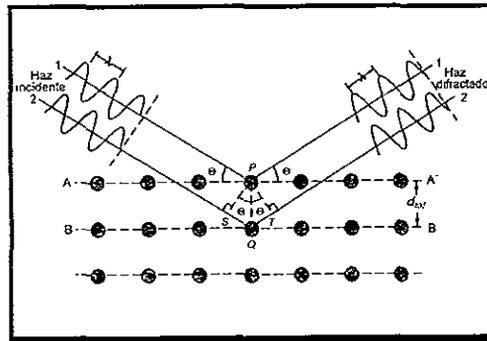


Figura 2.1

Ocurre difracción cuando una onda se encuentra con una serie de obstáculos separados regularmente entre sí, que (1) son capaces de dispersar la onda y (2) están separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y corta longitud de onda: del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de

rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto.

En la figura 2.1, se consideran dos planos paralelos de átomos, A - A' y B - B', que tienen los mismos índices de Miller h, k y l , y están separados por una distancia interplanar d_{hkl} . Se supone que un haz paralelo, monocromático y coherente (en fase) de rayos X de longitud de onda λ incide en estos dos planos según un ángulo θ . Dos rayos de este haz, señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. Según un ángulo θ con los planos, ocurre una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que las diferencias de recorrido entre 1-P-1' y 2-P-2' (por ejemplo $\overline{SQ} + \overline{QT}$) equivalgan a un número entero, n , de longitud de onda. Es decir, la condición para la difracción de.

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

ó

$$n\lambda = d_{hk} \text{sen } \theta + d_{hk} \text{sen } \theta = 2 d_{hk} \text{sen } \theta$$

Ecuación conocida como ley de Bragg; donde n es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero (1,2, 3...) siempre que θ no exceda la unidad

En la figura 2.2 podemos observar un espectro de difracción de una muestra de plomo pulverizada. Los picos de alta densidad aparecen cuando algún conjunto de planos cristalográficos cumple la condición de Bragg. Estos picos de la figura corresponden a índices de planos.

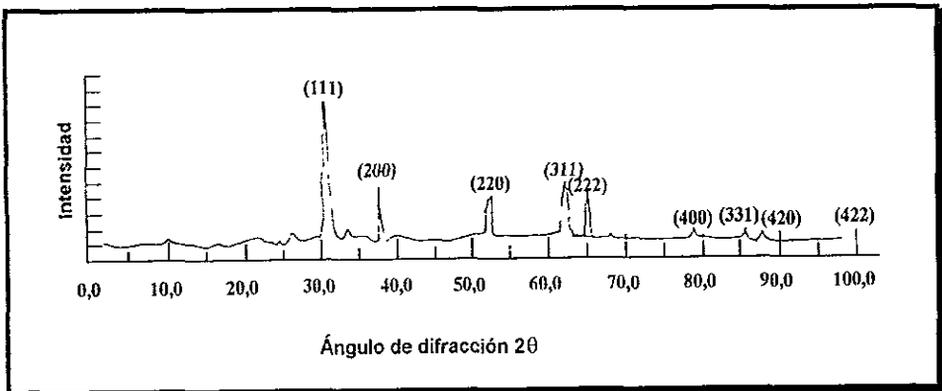


Figura 2.2 Espectro de difracción del plomo pulverizado.

Una de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X es la determinación de estructuras cristalinas. El tamaño y la geometría de la celdilla unidad se deducen de las posiciones angulares de los picos de difracción, y la disposición de los átomos en la celdilla se deduce de la intensidad relativa de estos picos.

Los haces de rayos X, de electrones y de neutrones también se utilizan para la investigación de otro tipo de materiales. Por ejemplo, para conocer las orientaciones cristalográficas de monocristales se observan los espectros de difracción de rayos X. Otras aplicaciones de rayos X incluyen el análisis químico cualitativo y cuantitativo, la determinación del tamaño de grano y las tensiones residuales.

2.3.1 Preparación de la muestra

El espécimen debe ser simplemente cortado y pulido en una de sus caras, el cual no deberá introducir impurezas las cuales podrían interferir con los elementos a ser analizados.

2.4 Pulvimetalurgia

La metalurgia de polvos es la manufactura de productos a partir de metales finamente divididos y compuestos metálicos. Los polvos están sueltos en algunas aplicaciones y en otras se comprimen en piezas y partes.

Las aplicaciones crecientes más importantes de la metalurgia de polvos en la industria se encuentran en la manufactura de piezas y partes. Como ejemplo, un automóvil contiene más de 100 partes de metal en polvo.

Las combinaciones de metales y no metales que no son obtenibles en forma económica en otras maneras pueden hacerse por la metalurgia de polvos, en algunos casos puede lograrse más alta pureza, más variedad y mejor control de las propiedades por la metalurgia de polvos que por fundir y colar a temperaturas de fusión. La metalurgia de polvos abarca la preparación de los polvos y su transformación en artículos útiles. En forma básica, un polvo de metal se compacta a la forma deseada y se calienta para reforzar el compacto. Los procesos reales son muchos y difieren para adecuar los materiales tratados y obtener las propiedades requeridas en el producto terminado. En forma sustancial, se usan polvos de metal puro para ciertas partes y aleaciones para otras. Las aleaciones pueden obtenerse aleando un metal antes de pulverizarlo o por el mezclado de polvos de los ingredientes deseados. El primer método da una aleación más fina y uniforme. El segundo es más fácil de componer pero debe sinterizarse con cuidado para asegurar que los ingredientes lleguen a difundirse.

Las características típicas de un metal en polvo están influenciadas por el modo en que se efectúa. Las principales características son forma de la partícula, tamaño y distribución del mismo, pureza, estructura del grano, densidad, velocidad de flujo y compresibilidad. Para obtener las propiedades deseadas, se acostumbra mezclar polvos diferentes.

La mayoría de los polvos se obtienen por *reducción* del mineral refinado, de escoria de laminadora o de óxidos preparados por monóxido de carbono o hidrógeno. Los granos tienden a

ser porosos. El tamaño de la partícula puede hacerse bastante uniforme, lo que contribuye a la uniformidad del producto terminado.

Los metales pueden atomizarse en una corriente de aire, vapor o gas inerte. Algunos pueden fundirse por separado e inyectarse a través de un orificio en la corriente. Otros como el hierro y el acero inoxidable, pueden fundirse en un arco eléctrico. Las partículas atomizadas son un poco redondas

La *molienda* en molinos de bolas, martillos, trituradores, etc., es un medio para producir polvos casi con cualquier grado de finura a partir de metales frágiles o maleables.

2.4.1 Compresión

El efecto de la presión en el metal en polvo es comprimir las partículas para enclavarlas en su lugar, iniciar enlaces interatómicos e incrementar la densidad de la masa. La presión aplicada a un compacto determina su densidad y resistencia finales. En forma teórica si un polvo se comprime lo suficiente, alcanzará el 100 % de la densidad y resistencia del metal padre, cuando menos al ser sinterizado. En ciertas partes esto se logra, en una manera por la recompresión después de la *presión inicial* y el *presinterizado*. Las altas presiones y en particular las operaciones adicionales son costosas y no se garantizan para partes que no requieren tener alta resistencia. En el otro extremo de la escala de densidad, no se necesita poca o ninguna presión para las partes porosas.

La mayoría de las partes se comprimen en frío. Para obtener más densidad y resistencia las partes pueden comprimirse en caliente o forjarse (martillado) subsecuentemente. La compresión en caliente produce la mayor exactitud, pero la forja da la mayor resistencia y cuesta más.

La *forma de la partícula* adecuada, el tamaño y la distribución del tamaño, y la selección cuidadosa y la mezcla son necesarias para obtener una parte comprimida satisfactoria.

2.4.2 Compresión Isostática Caliente

Existen otros métodos de compactación aparte de los que emplean prensas, existen *compactación centrifuga*, *moldeo por inyección*, *compactación magnética*.

Un medio para aplicar presión para obtener densidad uniforme es encerrar el polvo en un molde con forma de plástico o hule con la forma deseada y sumergirlo en un gas o líquido que se encuentra contenido en una cámara bajo presión de 70 a 700 Mpa. Esta es la *compresión isosestática*, algunas veces llamada *compresión hidráulica* en un líquido. Pueden hacerse partes complicadas asimétricas y grandes con mayor facilidad que en otras formas. Los dados de metal no son necesarios. Para trabajo grande, el equipo cuesta cerca de la décima parte de lo que cuesta una prensa

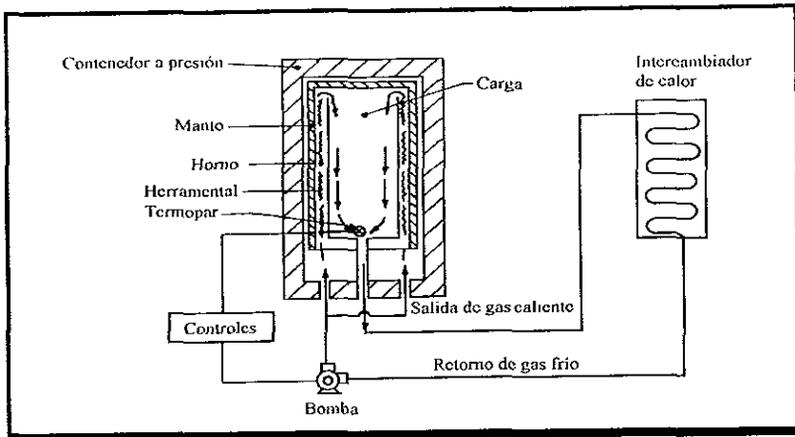


Figura 2.3 Esquema de un proceso de presión isostática caliente (HIP)

El polvo de metal, en contenedores de metal o cerámica y las preformas, se sujetan a presiones de gas de igual magnitud en todas partes tan altas como 350 Mpa a temperaturas hasta de 2200 °C (pero por lo general menos) en la compresión *isostática caliente* (HIP). Una representación esquemática del sistema HIP puede verse en la figura 2.3. Los rangos de temperatura son aproximadamente 480 °C para aleaciones de polvos de aluminio a aproximadamente 1700 °C para el procesamiento de polvos de tungsteno. Gas de argón de alta densidad es el medio más común empleado en el proceso, y la presión media es de 100 Mpa.

Se ha encontrado que esto es efectivo para materiales refractarios, cerámicas y cermets y polvos esféricos que no responden a la compresión en frío. Mediante la HIP pueden obtenerse densidades cercanas a las teóricas. Las secuencias en el proceso de la compresión isostática caliente están representadas en la figura 2.4. Existen modificaciones a esta secuencia cuando pasos especiales en la preparación son considerados. Una importante aplicación comercial de HIP es en la manufactura de piezas de carburos cementados. Para esto, el equipo es diseñado para combinar ambas operaciones: el desengrasamiento y el sinterizado, HIP es la etapa primaria de consolidación, seguida por operaciones secundarias de trabajo mecánico. Los costos que involucra este proceso es crucial para la elección de esta tecnología, tal inversión se justifica solamente cuando se requiere obtener una gran producción o cuando condiciones especiales de procesamiento son requeridas como es la manufactura de componentes de turbinas de aviones jets de materiales compuestos de alta temperatura. Otra ventaja es el desarrollo automático del proceso, lo que trae como consecuencia una reducción de tiempo en el ciclo y eficiencia en la producción.

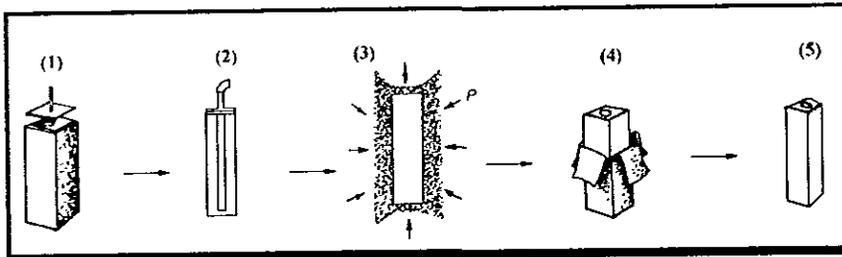


Figura 2.4 Pasos de procesamiento para consolidación de polvos por HIP: (1) la parte a fabricar se ajusta a la forma; (2) rellenar de polvo, degasificar y sellar; 3) HIP; (4) se desmonta para obtenerse la (5) parte consolidada.

2.5 Análisis térmico diferencial (DTA)

El análisis térmico, que consiste en tomar la temperatura de una sustancia como una función del tiempo, ha sido una gran herramienta científica desde el comienzo de la ciencia. Le Chatelier, crea el análisis térmico diferencial (DTA Differential Thermal Analysis) al considerar la razón de cambio de la temperatura (ΔT).

Tabla 2.2		
Método	Abreviación común	Propiedades medidas
Termogravimetría	TGA	Masa
Análisis Térmico Diferencial	DTA	ΔT entre muestra y referencia
Térmico diferencial de exploración	DSC	Calor absorbido o rechazado por la muestra
Análisis de gas expedido	EGA	naturaleza y cantidad de gases expedidos
Termodilatometría	TD	Dimensión
Análisis termomecánico	TMA	carga de deformación y no oscilatoria
Termomecanometría dinámica	DMA	carga de deformación y oscilatoria
Termomagnetometría	TM	susceptibilidad relativa magnética

Tabla 2.2 Técnicas termoanalíticas comunes

Emplear como referencia un material inerte que posea una capacidad térmica similar, colocarlo junto al espécimen de interés, y observar la diferencia de temperatura que presentan entre uno y otro, aporta muchas ventajas. Entre ellas podemos mencionar que las fluctuaciones no intencionales en la razón de calentamiento y enfriamiento son mucho menos probables de causar una perturbación significativa en la señal. Ambas, la muestra y la referencia podrían reaccionar de manera similar, cancelando el efecto potencial, dejando sin perturbaciones la línea de referencia

Bajo circunstancias apropiadas pueden ser deducidos datos termodinámicos y cinéticos. En la tabla 2.2, pueden apreciarse las diferentes técnicas termoanalíticas comunes.

El principio y un esquema de un aparato para realizar DTA están ilustrados en la figura 2.5. Debido a que el espécimen es calentado o enfriado de una manera controlada su temperatura partirá de una proporción normal y experimentará una reacción o transformación. Consideremos la curva de calentamiento, si el evento es endotérmico, entonces la muestra retrasará su proporción de calentamiento. Similarmente, si el evento fue exotérmico, entonces la temperatura de la muestra podría incrementarse a una relación más rápida de cambio durante dicho evento. Un cambio en la conductividad o capacidad térmica de la muestra podría dar un cambio en la pendiente durante el análisis térmico y un ascenso o descenso sobre la línea de referencia de una curva de DTA. Es decir cuando una reacción exotérmica (emisión de calor) o endotérmica (absorción de calor) tiene lugar, a su vez ocurre un pico correspondiente en la curva DTA.

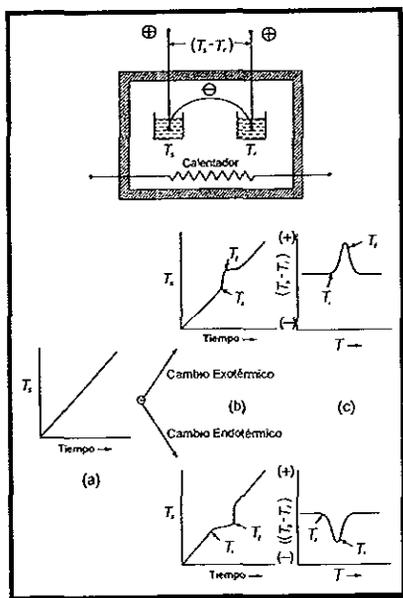


Fig. 2.5 Principios generales y esquema de un aparato para DTA
El subíndice s denota "muestra", r "referencia", i "inicial", y f "final"

Un aparato típico de DTA, es representado en la figura 2.5, dicho aparato emplea un par de sensores de temperatura, generalmente termopares, uno de los cuales está en contacto con la muestra o su contenedor y el otro en contacto con el material de referencia o su contenedor. La salida de la diferencial del termopar es amplificada y alimenta a un sistema de adquisición de datos

(graficador). El incremento de temperatura (ΔT) es generalmente graficado como una función ya sea de la temperatura de la muestra actual, de la temperatura de referencia o del tiempo.

La muestra y los sistemas de referencia se encuentran térmicamente emparejados y colocados dentro del horno de una manera tal que ambos sean calentados o enfriados de manera idéntica. Bajo estas circunstancias la señal de ΔT será esencialmente cero hasta que la muestra experimente uno de los eventos anteriormente mencionados.

El principal uso del análisis térmico diferencial es detectar procesos térmicos y cualitativamente caracterizarlos como endotérmicos o exotérmicos, reversibles o irreversibles, de primer o mayor orden de transición, etc. la temperatura del evento es usualmente obtenida con precisión. Este tipo de información, hace al método particularmente valioso para la determinación de los diagramas de fase.

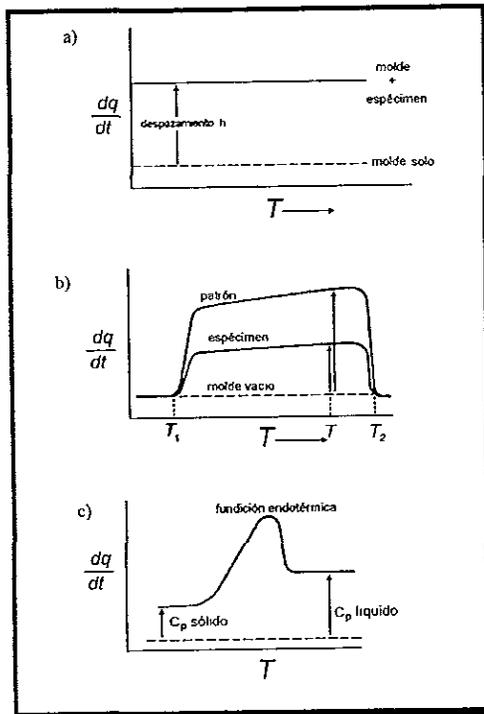


Figura 2.6 Medición de la capacidad de calor por DSC a) desplazamiento de la línea base, b) exploración con la muestra y con la referencia, c) efecto de ΔC_p para una reacción en la curva DSC.

Idealmente el área bajo el pico del DTA debería ser proporcional a la entalpía del proceso que dio origen al pico. Existen muchos factores, sin embargo, que influyen en el comportamiento

de la curva los cuales no son compensados en el delineado tradicional de un DTA simple. Los cambios en las propiedades térmicas de transporte del sistema, detección de sensibilidad, etc., debido a la temperatura disminuirán generalmente la respuesta del DTA con el incremento de temperatura.

El DSC fue desarrollado para evitar estas dificultades o para cuantitativamente compensar dichos efectos. El DSC puede ser empleado para determinar la capacidad térmica C_p de una sustancia por comparación con un estándar conocido, usualmente zafiro (un cristal simple de Al_2O_3). El método es sintetizado en la figura 2.6. La base es la comparación de las diferencias en el nivel de energía para el recipiente que se encuentra vacío, el recipiente que contiene a la muestra, y el que contiene al material de referencia. El aspecto comparativo anula la necesidad de determinar la constante del instrumento. Los relativos desplazamientos en la figura 2.6 b son proporcionales a los productos de la masa y el C_p para la muestra y el material de referencia. La figura 2.6 c muestra el efecto de un cambio en la capacidad térmica ΔC_p que acompaña a algunas reacciones que pueden tener lugar sobre la línea de referencia.

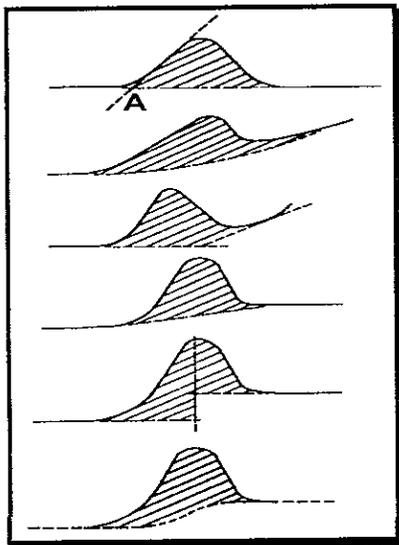


Fig 2.7 Curvas típicas de análisis DSC y DTA, que ilustran diversos métodos para definir la línea de referencia, en donde el eje de las abscisas representa T y el eje de las ordenadas

representa $\frac{dq}{dt}$

Es importante tener bien definidos los puntos de comparación de curvas y la asociación con la causa del evento. La construcción de una adecuada línea de referencia es esencial para determinar el área del pico con exactitud. Algunos de estos puntos son considerados en la figura 2.7. El comienzo del evento está asociado con el punto de inicio de la curva a partir de la línea de referencia. Esta es una evaluación altamente subjetiva y fácilmente influenciada por el grado de amplificación. El punto de inicio extrapolado, punto A, en la figura 2.7 es generalmente empleado para aliviar esta variabilidad. Las otras curvas ilustran la manera en la cual las líneas de referencia han sido determinadas.

La ecuación básica para ambos análisis DTA y DSC es

$$\Delta H = \frac{KA}{m}$$

donde ΔH es el cambio de entalpía, m es la masa del espécimen, A es el área bajo el pico, y K es la constante de calibración la cual es proporcional a la conductividad térmica e involucra la geometría del espécimen.

2.6 Termodinámica de sólidos

El concepto de equilibrio es uno de los más importantes en la ciencia. Se dice que existe un estado de equilibrio dentro de una estructura o un sistema cuando no tienen tendencia a moverse o cambiar, de hecho, ha minimizado su energía mecánica o potencial si tenemos como referencia un sistema mecánico.

¿Pero qué significa un equilibrio químico?, que es lo que nos interesa en este momento. La energía en este sentido se relaciona ampliamente con las interacciones entre los átomos y específicamente con las energías de enlace. En los cuales notamos que un balance de fuerzas repulsivas y atractivas conduce a un mínimo de energía dentro de un enlace simple. El concepto de entropía es, en todo caso, más complicado. Es común ver a la entropía como una medida del estado de desorden que existe en el sistema. Una medida cuantitativa estática de la entropía está relacionada con el número de posibles configuraciones que los átomos pueden asumir, entre mayor sea el número de estas configuraciones aleatorias, más grande será la entropía. La síntesis creativa de estas tendencias naturales de oposición -del descenso de la energía interna cuando se incrementa la entropía- es una de las piedras angulares de la termodinámica. Aquí, nosotros exponemos sin prueba que una simple función conocida como energía libre (G) combina ambas la energía interna (E) y la entropía (S) atribuidas dentro del sistema como

$$G = E + PV - TS$$

donde T es la temperatura en grados Kelvin. El término adicional un producto de la presión (P) y volumen (V) es pequeño en sólidos, G es dependiente de la temperatura y refleja la fuerte influencia de T en la ecuación así como la dependencia generalmente pequeña de E y S .

Nuestro interés se basa en los cambios en energía entre el estado inicial (i) y final (f) que están a temperatura constante y presión. Esto último implica que la entalpía (H) definida como $H = E + PV$, de mayor preferencia que la energía interna E, es estrictamente más apropiada, ya que la diferencia entre H y E es pequeña, usamos ambos términos energéticos alternativamente. Tomando estos factores dentro de nuestra ecuación de interés tenemos que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

donde ΔH y ΔS son los respectivos cambios en la entalpía y entropía (usualmente sobre una base molar).

Una muy importante consecuencia de las leyes de la termodinámica es que reacciones espontáneas ocurren a T y P constantes cuando $\Delta G = G_f - G_i$ es minimizada o cuando ΔG es negativa. Note que ni el signo de ΔH , ni el signo ΔS toman una dirección de reacción individualmente; por el contrario es el signo de la función combinada ΔG el que es crucial. Por ejemplo, durante la condensación de un vapor a la forma sólida existe una reducción en la entropía ($\Delta S < 0$). Esto es debido a las muchas configuraciones atómicas existentes en el estado gaseoso y un marcadamente número reducido de ellas en el estado sólido. Pero la entalpía decrece formando el sólido más que la entropía, por lo que el cambio neto en ΔG es negativo. Los sistemas en consecuencia proceden naturalmente a reducir G_i sucesivamente hacia un valor fijo más bajo, lo que trae como consecuencia un valor más negativo de G_i hasta que no sea posible reducir más aún el valor de G. Cuando esto sucede, $\Delta G = 0$, se dice que el sistema esta en reposo o en equilibrio, no existe ya una fuerza lo suficientemente grande que induzca un cambio.

Las fuerzas termodinámica incluyen gradientes o derivadas espaciales de temperatura, presión y potencial químico. Cuando la temperatura en todas las partes del sistema es el mismo, no existen gradientes de temperatura o fuerzas conduciendo flujos de calor. Esto constituye un equilibrio térmico. Similarmente un equilibrio mecánico implica un balance de presiones. Un equilibrio químico implica que no existe una tendencia de un cambio químico. El potencial químico, un tipo de concentración termodinámica, es la más difícil de las variables para entender. Esta definida como la energía libre por unidad de masa de una especie atómica dada. Si existe un gradiente de potencial químico (~ efectividad de concentración atómica), entonces una fuerza conductora es establecida que causa a los átomos individuales a difundirse. En resumen, los sistemas están solamente en verdadero equilibrio termodinámico cuando todos los gradientes y fuerzas conductoras que ellos crean, desaparecen.

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3

Procedimiento experimental

3.1 Consideraciones previas a la selección del procedimiento experimental.

Los materiales nanocristalinos son generalmente definidos por poseer un tamaño de grano cuya dimensión lineal se encuentra entre 5 y 100 nm⁽⁸⁰⁾. La nueva física y propiedades de los materiales nanocristalinos han sido atribuidas a la escala nanométrica del tamaño de grano y a un elevado número de límites de grano^(1,81). Sin embargo, el objetivo de mantener una estructura nanocristalina estable a través de la consolidación a temperaturas elevadas ha permanecido elusivo. A últimas fechas, se ha notado, que las reacciones que se producen durante la molienda criogénica producen partículas de escala nanométrica, que impiden el crecimiento del tamaño de grano a temperaturas elevadas^(60,82). Sin embargo, los mecanismos relevantes que gobiernan la estabilidad térmica observada de la estructura cristalina aún no han sido entendidos.

3.1.1. Elección de la aleación

El Fe es un excelente material de inicio para la molienda debido a que fácilmente produce materiales nanoestructurados^(30,55,65,83-85) y las propiedades mecánicas de las aleaciones comerciales de Fe son ligeramente modificadas por pequeñas concentraciones de impurezas. Bastantes estudios han caracterizado la molienda de alta energía de polvos de hierro y polvos de hierro aleados con elementos sustitucionales⁽⁸⁴⁾ y elementos intersticiales^(30,55). La nanoestructura de estos polvos ha sido bien estudiada.

3.1.2 Aleantes

El aleamiento de metales de base Fe con nitrógeno mejora las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión^(86,87), sin embargo el mejoramiento mecánico por la adición de nitrógeno esta restringido por el límite de solubilidad intersticial en el hierro líquido con estructura cristalina cúbica de cuerpo centrado (CC), la cual es menor al 0.045 % wt a una atmósfera de presión⁽⁴³⁾. Un método para incrementar el contenido de nitrógeno en aleaciones de Fe CC es a través de la técnica de fundición a alta presión⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾ en la que la concentración de nitrógeno es proporcional a la raíz cuadrada de la presión de fundición (Ley de Sievert). Sin embargo, esta técnica es costosa, y dados los límites de presión del proceso comercial de alta presión (5.0 MPa.), la concentración que logra alcanzarse es aún menor al 0.25 % wt⁽⁴⁴⁾

Sin embargo, se ha demostrado que la concentración de nitrógeno en aceros ferríticos es dependiente, en gran parte, de la cantidad de defectos en la estructura⁽⁴⁷⁾, es decir, en tanto se

incrementa la cantidad de trabajo en frío, la cantidad de nitrógeno que se difunde dentro del hierro también se incrementa. Lo anterior sugiere que podría ser posible aumentar el contenido de *nitrógeno empleando un procesamiento de deformación extrema como lo es la molienda mecánica*, de hecho, concentraciones intersticiales de nitrógeno por arriba del 1 % wt.⁽⁴⁸⁾ y nitruros de hierro han sido obtenidos por procesamiento mecánico.

La adición de Al obedece a investigaciones^(48, 88-90), las cuales reportan que la adición de aluminio podría desempeñar un papel muy importante en la retención del tamaño de grano durante la consolidación de los polvos, al formarse óxidos de hierro-aluminio y nitruros de aluminio, estos últimos formados antes de los nitruros de Fe, debido a la mayor afinidad del nitrógeno por el aluminio, lo cual traería como consecuencia una mayor solubilidad del nitrógeno dentro de la matriz de hierro.

3.2 Elección del proceso para producir estructuras nanocristalinas

3.2.1 Molienda de alta energía

Aunque existen numerosas técnicas⁽⁵⁻¹⁴⁾ para producir materiales nanoestructurados, solamente unas pocas de éstas pueden producir cantidades suficientes para que pueda considerarse una producción comercial. Una técnica para producir cantidades importantes de nanomateriales es la molienda mecánica de alta energía, pues ha demostrado ser un método confiable para sintetizar aleaciones mecánicas con un tamaño de grano dentro de una escala nanométrica a partir de sus constituyentes elementales⁽²²⁾. Sin embargo, durante la molienda pueden introducirse algunas impurezas dentro de los polvos, ya sea dentro del entorno de la molienda y/o después, cuando el producto es expuesto a la atmósfera. De esta manera, esta técnica promisoría, está destinada al proceso de aleaciones cuyas propiedades son relativamente insensibles a la contaminación por impurezas

3.2.2 Molienda criogénica

La molienda criogénica o criomolienda, es un proceso de molienda de alta energía, en el que polvos elementales prealeados son molidos en un medio criogénico, es decir, nitrógeno líquido, argón líquido, etc., para formar una suspensión. Luton⁽⁶⁰⁾ criomolió aluminio y algunas de sus aleaciones, reportando la formación in-situ de partículas de óxido-nitruros con un diámetro de 2 a 10 nm, con un espacio promedio entre ellas de 50 a 100 nm. Trabajos relacionados realizados por Susegg⁽⁶⁸⁾, Tsuchiya⁽⁶⁹⁾ y Aikin⁽⁹⁰⁾ indican que partículas tanto de AlN como de Al₂O₃, fueron formadas durante la criomolienda de aluminio y sus aleaciones en nitrógeno líquido. Huang sintetizó NiAl al criomoler polvos elementales y encontró una transformación de fase a través de

dos mecanismos opuestos la formación de NiAl y la eliminación de NiAl por las reacciones de desplazamiento entre NiAl, nitrógeno y oxígeno para formar AlN y γ -Al₂O₃. Todos ellos encontraron que estas partículas, AlN y γ -Al₂O₃, de escala nanométrica impiden el crecimiento de grano de la nanoestructura cristalina a altas temperaturas.

3.2.3 Etapas de la molienda.

Durante la molienda mecánica las partículas de polvo son sujetas a deformaciones mecánicas por la acción del medio de molienda⁽⁹¹⁾. En la primer etapa del procesamiento mecánico las partículas de polvo son plásticamente deformadas, las débiles capas superficiales contaminadas se rompen, dando como resultado un incremento del área superficial y la exposición de metal limpio. Al exponerse las superficies recientes del metal al medio local (gaseoso o líquido), estas puedan reaccionar para formar enlaces físicos o químicos, produciendo una película superficial adherente que podría suprimir la soldadura en frío de las partículas que ocurre en la segunda etapa entre dos superficies de metal libres. La soldadura en frío incrusta cualquier gas adherido a la superficie hacia el interior de la nueva partícula.

La serie de cambios morfológicos que ocurren en las partículas de los polvos pueden observarse en la fig. 3.1

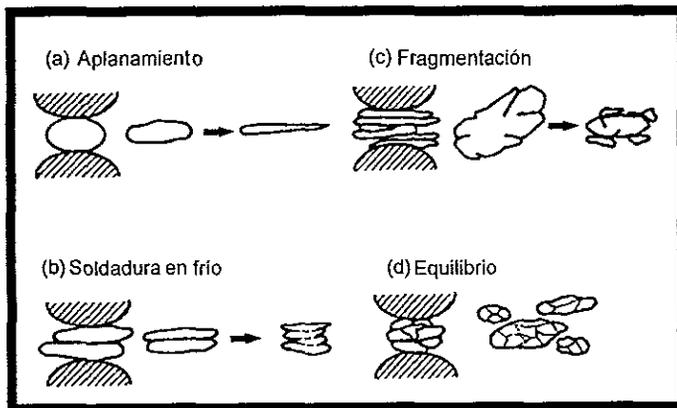


Figura 3.1 evolución morfológica de los polvos durante la molienda. Las partículas son aplanadas (a); después de que han sido altamente deformados los granos comienzan a ser soldados en frío (b) y a fracturarse (c). Eventualmente alcanzan un estado pseudo estable en el cual, la fractura y la soldadura en frío de los polvos ocurren a un mismo tiempo (d), reflejada en un tamaño constante de la partícula.

3.2.4 Tiempo de molienda

Para ayudarnos a entender la distribución de nitrógeno en los polvos de hierro y aluminio, se eligió un periodo de 25 horas, el cual es representativo de un proceso de molienda comercial.

3.3 Técnica de consolidación a emplear.

Una limitación en la consolidación de los materiales nanoestructurados es su rápido crecimiento a temperaturas elevadas. Se ha demostrado que la estabilidad térmica del tamaño de grano de los polvos de hierro mecánicamente aleados está determinada en su mayor parte del trabajo en frío, tamaño de grano y composición de la aleación⁽⁵⁷⁾. Polvo de hierro mecánicamente procesado en argón tiene un crecimiento de grano limitado hasta que la temperatura de procesamiento excede los 500°C. Sin embargo, nanogranos de Fe-C mecánicamente aleados de manera similar aumentaron su tamaño de grano a temperaturas tan bajas como 250°C. El procesamiento de polvos de hierro en una atmósfera de nitrógeno infiltra este último dentro de las partículas molidas. El nitrógeno se concentra predominantemente en los límites de grano, lo cual reduce significativamente el incremento del tamaño de grano hasta que la temperatura de consolidación excede los 800 °K⁽⁵⁵⁾.

La consolidación por HIP de polvos nanocristalinos producen compactos nanocristalinos de densidad casi total⁽⁴⁸⁾. Sin embargo, las elevadas temperaturas empleadas durante el proceso de consolidación tienen como consecuencia un crecimiento del tamaño de grano.

3.4 Procedimiento experimental

Cada una de las muestras, Fe-10% wt. Al y Fe, este último que fungirá como testigo, fueron preparadas empleando un proceso de dos pasos, los cuales fueron: 1) Síntesis de polvos nanocristalinos por molienda mecánica y 2) Consolidación por presión isostática caliente (HIP). Los aspectos más relevantes se describen a continuación.

3.4.1 Síntesis de polvos nanocristalinos

La mezcla elemental de los polvos fue realizada en un molino de bolas 01-HD attritor con una capacidad de 750 cm³, construido por Union Process Co. La modificación realizada en este equipo permite la presencia de una atmósfera controlada, sea esta líquida o gaseosa dentro de la cámara de molienda como puede observarse en la figura 3.2

La mezcla fue realizada bajo una atmósfera de nitrógeno líquido. Se eligió la composición de Fe-10wt.%Al, bajo la base de ser el 10 wt. % el límite de equilibrio de solubilidad sólida del

aluminio (Al) en el hierro (Fe) (ver diagrama de fases fig. 1.5). Junto con la carga de polvos fueron colocadas bolas de molino, cuyo diámetro es de 6.35 mm., fabricadas con acero inoxidable 440 C (16-18 wt.% Cr, 0.95-1.20 wt.% C, 1 wt.% Mn, 1 wt % Si), en una relación de 1:10.

La cantidad de nitrógeno líquido en la cámara de molienda se mantuvo a través de la regulación del flujo de entrada basado en la lectura de temperatura proporcionada por el termopar suspendido en la cubierta de la cámara de molienda. Los polvos fueron mezclados durante 25 horas a una velocidad de 180 rpm.

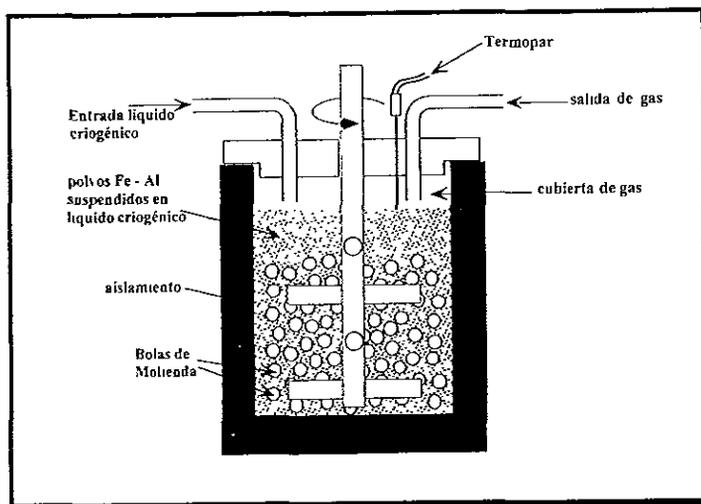


Figura 3.2 Molino de bolas (attritor) modificado para permitir la entrada y salida de líquido criogénico dentro de su cámara, lo que permitió realizar la molienda criogénica de los polvos de Fe y Al

Una vez transcurrido este tiempo, la cámara de molienda fue inmediatamente colocada bajo vacío, esto con el fin de disipar los residuos líquidos de nitrógeno, y subsecuentemente trasladada hacia una caja de globo que contenía argón. Después de que se hubo alcanzado la temperatura ambiente, los polvos mezclados fueron separados de las bolas de molino por medio de un cribado.

En lo que respecta al testigo, este fue procesado bajo una atmósfera de argón líquido durante el mismo tiempo y las mismas condiciones, con el fin de evaluar el papel que desempeña el nitrógeno en el logro de un mejoramiento en la estabilidad térmica.

3.4.2 Consolidación de los polvos criomolidos

Muestras de los polvos mezclados fueron entonces colocados en un dado rígido (25.4 mm. de diámetro) y consolidadas a través del empleo de HIP bajo una atmósfera de argón a 350 MPa y 550 °C (823 K) durante un tiempo de 30 minutos. Los polvos compactados obtenidos tuvieron medidas nominales de 2.54 cm. de diámetro y 1mm de espesor, cuya densidad fue determinada empleando una técnica de inmersión⁽⁹²⁾, obteniéndose un valor de $81 \pm 5 \%$ con respecto a la densidad teórica.

3.5 Tratamientos térmicos.

Posterior al proceso de consolidación a través de HIP, las dos muestras (Fe-10% wt. Al y Fe), fueron sometidas a tratamientos térmicos a temperaturas de 923, 1073, 1223 y 1373 K; esto con el fin de evaluar la estabilidad en el tamaño de grano de las nanoestructuras obtenidas en la molienda

3.6 Caracterización de la aleación obtenida.

Como se ha visto anteriormente, las nuevas propiedades que presentan este tipo de materiales nanocristalinos, están en función de su tamaño de grano y/o, al parecer también a las partículas que se alojan en sus límites, razón por la cual, es imperativo conocer a través de observaciones microscópicas y estudios de difracción de rayos X, la naturaleza de estas distintas especies de partículas que pudieron haberse formado como producto de las diversas reacciones químicas ocurridas durante la molienda.

3.6.1 Difracción de rayos X

Dada la escasa cantidad de material disponible de los polvos aleados mecánicamente y sinterizados por HIP, se cortaron muestras de aproximadamente $5 \times 2 \times 1.5$ mm, con el propósito de llevar a cabo estudios de composición por medio del método de difracción de rayos X, en un Difractómetro Siemens D-5000. Para tal fin se empleó una radiación de Cu K_{α} , empleando un filtro de Fe y un rango de 2 a 120° (2θ). Con una longitud de paso de 0.01° , tiempo de conteo de 0.6 s, longitud de onda de 1.5406 \AA y a una temperatura ambiente.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Y

DISCUSIÓN

Capítulo IV

RESULTADOS

4.1 Resumen

En este capítulo, se presentan los resultados de las diversas técnicas de caracterización microestructural realizadas sobre la aleación en cuestión, las cuales fueron explicadas en capítulos anteriores. Se discute el tipo de microestructura presente en el material, su tamaño de grano, así como las fases existentes. Aunado a la presentación de estos resultados, se establece una discusión comparativa con los reportados en la literatura, los cuales refutan o apoyan las hipótesis esgrimidas en este trabajo.

4.2 Composición química.

La generación de tamaño de partículas finas es una característica bien conocida del proceso de criomolienda, el cual impide que las partículas se solden en favor de la fractura⁽⁸³⁾. La criomolienda llevada a cabo durante 25 horas redujo aún más el tamaño de la partícula, hasta el punto de que los polvos comenzaron a ser piroforicos. El proceso produjo una pequeña capa de polvo sobre las superficies del contenedor y las bolas, teniendo de esta manera un alto porcentaje de polvo utilizable.

Las concentraciones de O y N en las composiciones de los dos polvos criomolidos fueron determinadas a través de análisis químicos (Luvak Inc., Boylston, MA), como se reporta en la tabla 4.1. Se puede notar que las concentraciones de N medidas en los polvos, exceden significativamente el límite de solubilidad intersticial reportado de N en bcc Fe a temperatura ambiente, el cual es 0.05 wt %⁽⁴³⁾. La concentración significativa de O puede deberse a la presencia de aire húmedo, que se introdujo a la cámara de molienda a través de las aberturas maquinadas en la cubierta.

Composición del polvo	Oxígeno (wt %)	Nitrógeno (wt. %)	Fe (wt %)	Al (wt. %)
Fe-10 wt % Al	2.49	0.29	88.4	10.2
Fe	1.18	0.16		
Fe-2 wt % Al ⁽⁸³⁾	0.85	0.19		

Tabla 4.1 Datos de la composición química de la aleación en estudio, y de algunas otras aleaciones reportadas en la literatura.

Podemos observar en la tabla anterior que los valores encontrados en el presente estudio, son parecidos a los reportados en un estudio similar de una aleación Fe-2wt.%Al⁽⁴⁶⁾.

4.3 Microestructura

Las fotografías de la muestra en estudio, Fe-10% wt. Al, obtenidas a través del empleo de microscopía óptica y de microscopía electrónica de barrido (SEM), muestran estructuras de diferentes formas y tonalidades. A simple vista, llama la atención, una estructura de forma alargada, que podríamos definirla como de tipo basáltico que se encuentra presente de manera uniforme en toda la muestra. Dichas estructuras poseen un tamaño promedio de entre 10-15 μm de largo y $< 1 \mu\text{m}$ de ancho. Es posible notar, además de estas partículas de forma basáltica, la presencia de partículas de morfología semiesférica o elíptica, con tonalidades que van desde el negro hasta el blanco, que se encuentran aparentemente en el límite de las partículas elongadas y cuyo diámetro es inferior a $1 \mu\text{m}$. La existencia de dichas partículas, da sustento, de acuerdo a la literatura consultada, a la teoría de que pudieran tratarse de óxidos de Fe y Al, específicamente Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, los cuales estarían actuando para detener el crecimiento de los granos, sin descartarse sin embargo, tratarse de alguna otra especie, producto de la criomolienda de los polvos. Se observa, además de los dos tipos de partículas anteriormente descritos, partículas de *forma irregular que al parecer son producto de la contaminación proveniente de los materiales con los cuales están fabricadas las bolas empleadas en la criomolienda de la aleación*, tal afirmación proviene del hecho de haber realizado microanálisis sobre dichas partículas y encontrar una proporción en elementos de 12 % de Cr.

4.3.1 Microscopia Óptica.

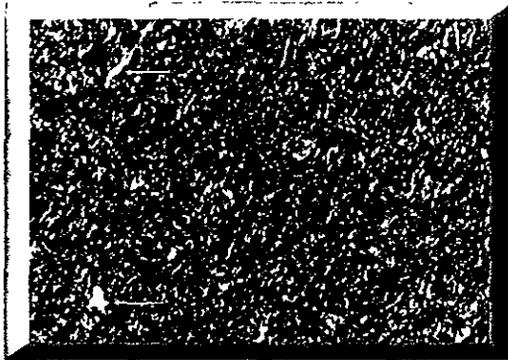


Figura 4.1 Microestructura observada en la aleación en estudio, a través del microscopio óptico con un aumento de 1250 X. En esta fotografía puede observarse una aparente distribución de granos de tamaño uniforme. Podemos distinguir dos tipos de partículas, una de forma alargada con tonos grisáceos con una aparente uniformidad en su tamaño, y otra de tamaño semiesférico o elíptico. Podemos mencionar la presencia de una tercera forma de partículas que poseen una forma irregular, así como un color más claro comparado con los dos tipos de partículas anteriormente mencionados, presumiéndose sean el resultado de polvos de aluminio o hierro que no se mezclaron totalmente ó partículas extrañas a la aleación quienes han producido una contaminación.

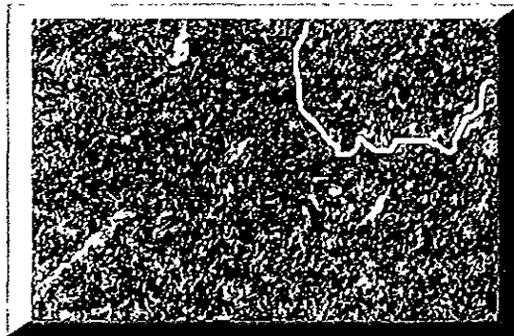


Figura 4.2 Microestructura observada por microscopio óptico (1250X) de la aleación en cuestión. Es posible observar que aparentemente existe una disposición de las partículas de forma alargada, descrita como de tipo basáltico, a formar grupos de partículas y éstas a seguir la dirección transversal a la de compactación. Se ha recalcado tal aparente disposición y dirección por medio de la línea blanca.

Por lo que esta contaminación se atribuye al material con el cual están fabricadas las bolas de molienda. La contaminación existente, al parecer no interfiere en lo absoluto, en las propiedades finales de este tipo de aleaciones⁽³⁰⁾.

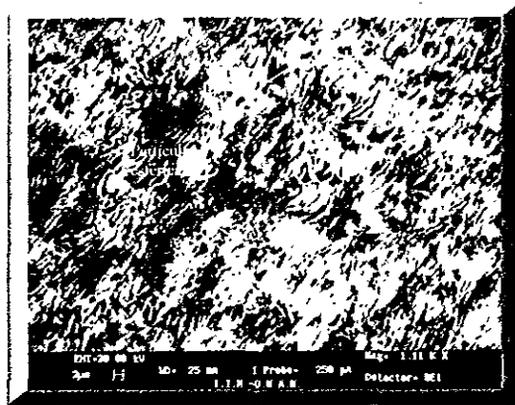


Figura 4.4 Se observa la presencia de una dirección perpendicular al plano de compactación. La presencia de partículas que a simple vista parecen poseer una forma semiesférica o elíptica, con una tonalidad negra, que se encuentran ubicadas en las interfaces del material es también observable. Las áreas que poseen una tonalidad blanca o clara en la fotografía son ricas en Fe, en tanto que las áreas con una tonalidad grisácea lo son en Al. Tales aseveraciones están basadas en el hecho de haberse realizado análisis puntuales sobre dichas áreas, cuyos diagramas son mostrados en la siguiente sección.

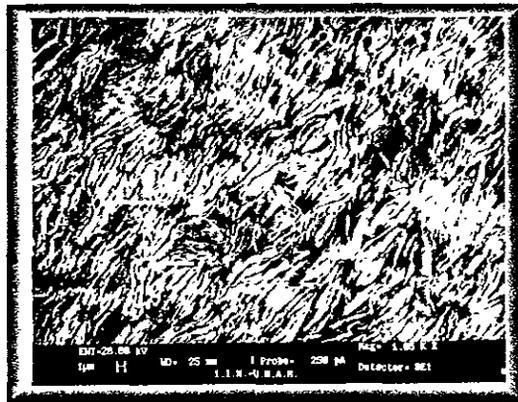


Figura 4.5 Se puede apreciar como la microestructura vista a través del microscopio de barrido electrónico (SEM) presenta una forma alargada uniforme, la cual está presente a lo largo de todo el material. Asimismo se puede observar la presencia de partículas de morfología esférica, aparentemente en el límite de las partículas elongadas (señaladas con una flecha) cuyos tamaños son menores a $1 \mu\text{m}$, que podrían tratarse de óxidos de Al y Fe.



Figura 4.6 Microfotografía obtenida a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). Gracias al aumento obtenido, podemos observar con claridad la morfología de las partículas que posee la muestra. En primer lugar destacan las partículas de forma alargada cuyos tamaños estuvieron entre los 10 y 15 μm de largo y $< 1 \mu\text{m}$ de ancho. También son observables partículas de forma irregular ricas en cromo, las cuales son señaladas por medio de flechas.

Los datos obtenidos por medio de los análisis puntuales, nos muestran la existencia además de la matriz de hierro, de aluminio, oxígeno y de cromo, este último como ya se expresó, proveniente del material con el cual están fabricadas las bolas de molienda. Podemos suponer, de acuerdo a la literatura, que el aluminio presente en la aleación, esta en forma de óxidos, y que estos se encuentran en los límites de grano, impidiendo el crecimiento de este durante tratamientos térmicos subsecuentes.

4.4 Rayos-X

4.4.1 Análisis a través del empleo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las afirmaciones presentadas en la sección anterior, acerca de la naturaleza de los elementos presentes en la muestra, Cr y O, así como también de su distribución sobre la muestra de aleación en estudio, son sustentadas por los resultados de los rayos-X que se presentan a continuación.

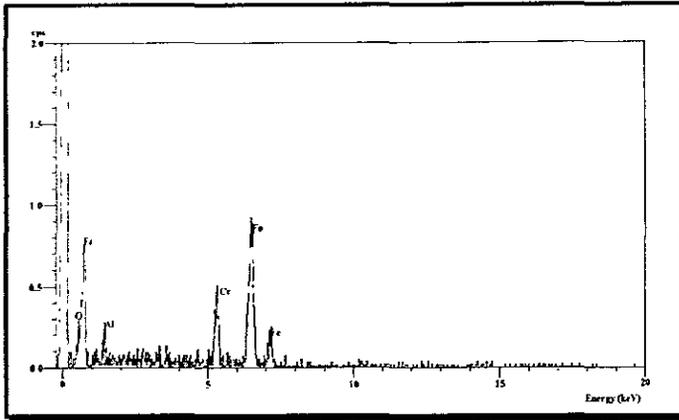


Figura 4.7 Análisis de la muestra de la fotografía 4.3 realizado a través de SEM, el análisis fue realizado sobre la partícula de forma irregular alargada visible en el centro de la fotografía, además de por su forma, por su diferente tonalidad de color, como podemos constatar en el análisis, la partícula resultó ser rica en Cr.

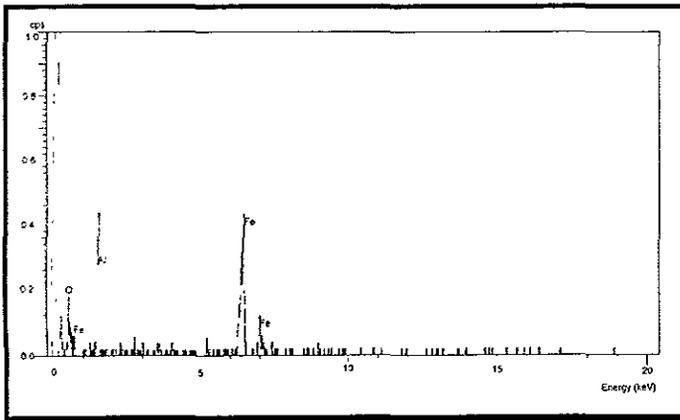


Figura 4.8 Análisis obtenidos a través de microscopía electrónica de barrido (SEM), realizados sobre las áreas de tonalidad más oscura que el resto que pueden observarse en la fotografía 4.4. Las áreas en cuestión, resultaron ser ricas en Al, como podemos constatarlo en el presente diagrama.

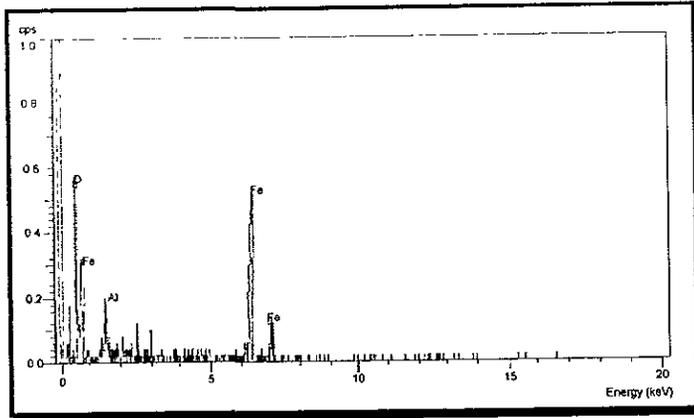


Figura 4.9. Análisis realizados a través de microscopía electrónica (SEM) realizados sobre las partículas de forma semiesférica o elíptica que se encuentran aparentemente presentes en el límite de las partículas elongadas de la figura 4.4. Podemos observar la existencia de los elementos de Fe, O y Al dentro de las mismas, suponemos se trata de óxidos de Fe y Al, basándonos en los siguientes resultados:

	% Elemento	% Atómico
O	14.43	32.18
Al	19.20	25.39
Fe	66.38	42.42

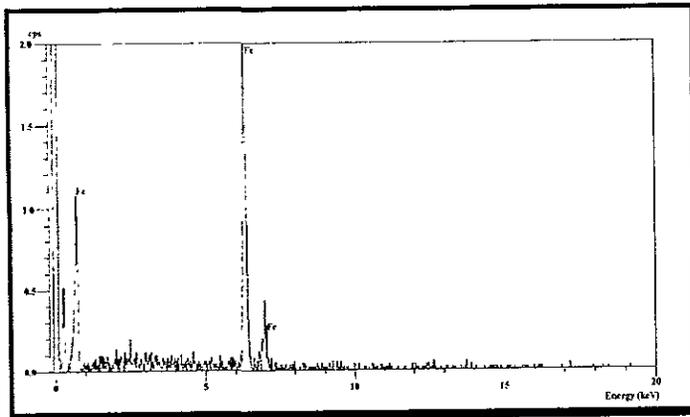


Figura 4 10 Análisis obtenidas mediante el empleo de microscopía de barrido (SEM) que muestra la evidencia de una matriz de hierro presente en todas las muestras analizadas, en este caso α -Fe.

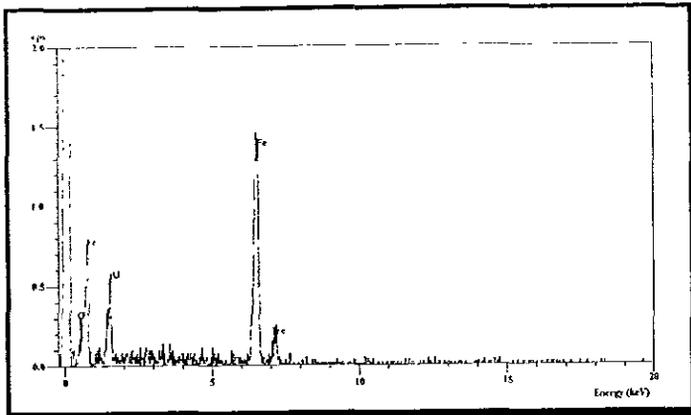


Figura 4.11 Análisis obtenidos a través del empleo de microscopio electrónico de barrido (SEM) sobre las áreas de tonalidad más clara que las demás que se muestran en la fotografía 4.4. Los análisis puntuales, revelaron la presencia de elementos tales como Al, O, Fe, siendo este último más abundante como podemos constatarlo. Esto nos hace pensar que posiblemente se trate de α -Fe y/ó óxidos de hierro tales como Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Los análisis realizados sobre las áreas de tonalidad más oscura arrojan los siguientes datos:

	% Elemento	% Atómico
O	7.64	20.00
Al	13.43	20.84
Fe	78.92	54.16

en tanto que los resultados para las áreas con tonalidad más clara fueron:

	% Elemento	% Atómico
O	8.26	21.68
Al	11.59	18.05
Fe	80.15	60.28

En esta sección, vislumbramos la naturaleza de los elementos presentes en la aleación en estudio, así como también su distribución aproximada, por medio de los diferentes tonos presentes debidos a la riqueza ya sea de Fe o Al sobre una zona. De igual manera pudimos observar más claramente la morfología de las partículas, sin embargo, para conocer la correcta naturaleza de los compuestos que forman el Al y O en la aleación, se procedió a realizar estudios de difracción de rayos-X, cuyos resultados son presentados en la siguiente sección.

4.4.2 Difracción de rayos X.

La realización de análisis por rayos X a la muestra en estudio, derivó en la obtención de difractogramas, que de acuerdo al valor de la distancia interplanar hallado y comparado con los valores reportados en la literatura⁽⁹⁴⁾, nos dan orientación acerca de las posibles fases existentes en el material, las cuales se identifican con óxidos de hierro y aluminio (Al_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3), así como también nitruros de aluminio (AlN), AlFe y Cr, este último aparentemente proveniente del material con el cual fueron fabricados las bolas de molienda pero que al parecer no afectan sus propiedades⁽³⁰⁾. Los análisis puntuales obtenidos a través del empleo de microscopía de barrido (SEM), apoyaron la aparente veracidad de los resultados arrojados por los difractogramas de rayos-X al revelar también la existencia de Fe, Al, Cr, O y N.

La figura 4.12 nos muestra el difractograma de rayos-X de para un área representativa de la aleación bajo estudio. A partir de su análisis se obtuvo el valor del espacio interplanar (d) correspondiente a cada uno de los picos por medio de la Ley de Bragg.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta}$$

en donde λ representa la longitud de onda de los rayos-X de Cu-K α y θ es el ángulo de barrido que se ajusta a cada uno de los picos. Las distancias interplanares así obtenidas nos dieron las posibles fases existentes dentro del material.

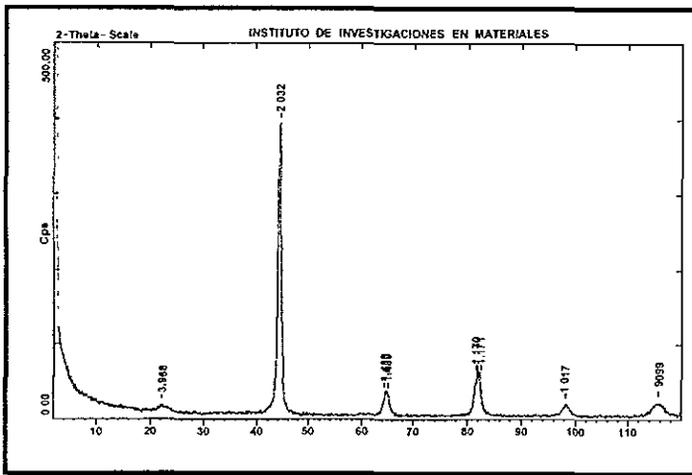


Figura 4.12 Difractograma de rayos X realizados sobre una muestra representativa de la aleación, que puede ayudarnos a deslucir la posible naturaleza de las partículas presentes en dicha aleación en estudio a través de la correlación de las distancias interplanares encontradas es que podemos observar en la tabla siguiente

No. pico	2 θ	θ	d (Å)
1	22.7	11.35	3.91
2	44.5	22.25	2.032
3	64.7	32.35	1.439
4	81.8	40.90	1.176
5	98.1	49.05	1.019
6	115.6	57.8	0.91

Tabla 4.2 Datos del difractograma de la figura 4.7

En la tabla 4.3 se presentan las posibles fases existentes de acuerdo a los valores de las distancias interplanares, obtenidas a través del uso de la ley de Bragg, que los análisis por difracción de rayos-X llevados a cabo sobre la muestra proporcionaron.

D	Fe	Al	Óxidos	Otras posibles especies
3.91	---	Al ₃ Fe	---	---
2.032	Fe ₃ Al, α -Fe	Al, Al ₃ Fe, AlFe	Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cr, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃
1.439	α -Fe, Fe ₃ Al	Al, Al ₃ Fe, AlFe, AlN	Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cr, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃
1.176	α -Fe, Fe ₃ Al	Al, AlFe, AlN	Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO	Cr, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ C ₂
1.019	α -Fe, Fe ₃ Al	Al, AlFe, AlN	Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO	Cr
0.91	α -Fe	Al, AlFe, AlN	Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO	Cr

Tabla 4.3 Esta tabla nos muestra la presencia, entre otros elementos, de óxidos de aluminio, óxidos de hierro y cromo. Tal afirmación procede de los valores encontrados de las distancias interplanares del difractograma de la figura 4.7, y de su correlación con los reportados en la literatura⁽⁹⁴⁾.

De acuerdo a los resultados de los estudios realizados, se confirma la presencia de Cr, además de encontrar que el Al y O se encuentran presentes en forma de óxidos, especialmente de α -Al₂O₃, pero aún más, que el O esta interaccionando con el Fe para formar Fe₂O₃ y Fe₃O₄. Sin embargo para dar un mayor sustento a tales afirmaciones se procedió a realizar estudios de microscopía electrónica de Transmisión, los cuales se presentan a continuación

4.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El análisis realizado sobre un área de la muestra Fe-10 wt % Al, proporcionó patrones de anillos policristalinos, uno de los cuales puede observarse en la figura 4.13. Para obtener el valor de la longitud de onda (λ), asociada al rayo de electrones se empleó la siguiente ecuación⁽⁹⁵⁾. Sustituyendo el voltaje empleado, el cual fue de 120 kV, obtenemos que la longitud de onda fue de 0.035 Å.

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$$

La distancia interplanar d entre los anillos, fue encontrada a través del uso de la ley de Bragg modificada⁽⁹⁶⁾

$$\lambda L = R d$$

donde:

L = longitud de cámara del microscopio empleado, que en este caso corresponde a 80 cm.

R = radio del anillo

Los espacios interplanares encontrados son presentados en la tabla 4.4 y podemos compararlos con los reportados en la literatura⁽⁶²⁾ (figura 4.14 y tabla 4.5), encontrándose que están estrechamente relacionados con las fases α -Fe, AlN, γ -Al₂O₃, Fe₂O₃

Los resultados de estos análisis, vienen a apoyar a los realizados anteriormente a través de rayos X (fig. 4.712) y de microscopia electrónica de barrido, (figuras. 4.7-4.11)

Tabla 4.4		
N	d	Posibles fases, precipitados o compuestos
1	2.175	Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , FeO, Cr, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ C ₂ , Al ₃ Fe
2	1.571	Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ C ₂ , AlN
3	1.257	Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO, Cr, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ C ₂ , Al, Al ₃ Fe, AlFe, AlN
4	1.087	α -Fe, Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO, Cr, Al, Fe ₃ Al, AlFe, AlN
5	0.975	Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO, Cr, Al, AlFe, AlN
6	0.875	Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Cr, Al, AlN
7	0.831	α -Fe, Fe ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Cr, Al, AlFe, AlN

Tabla 4.4 Relación de las distancias interplanares obtenidas del patrón de difracción de la figura 4.13 y las posibles fases que pueden estar presentes en el material en estudio, de acuerdo a los valores reportados en la literatura especializada⁽⁹⁴⁾

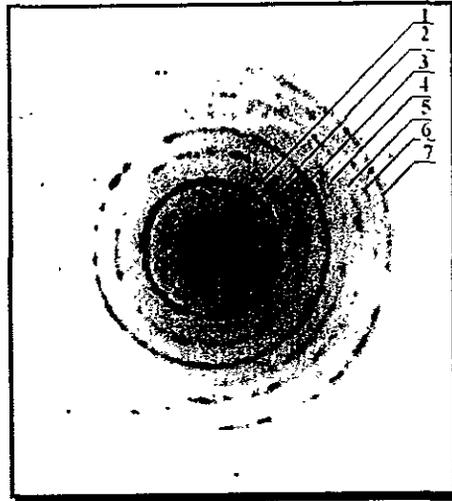


Figura 4.13 Diffractograma de la aleación Fe-10wt. Al, obtenida como fue descrito en el capítulo anterior. En la fotografía podemos apreciar 7 anillos, cada uno de los cuales ha sido numerado para una mejor visualización así como también servir de referencia para la presentación de las posibles fases presentes, las cuales podemos observar en la tabla 4.4.

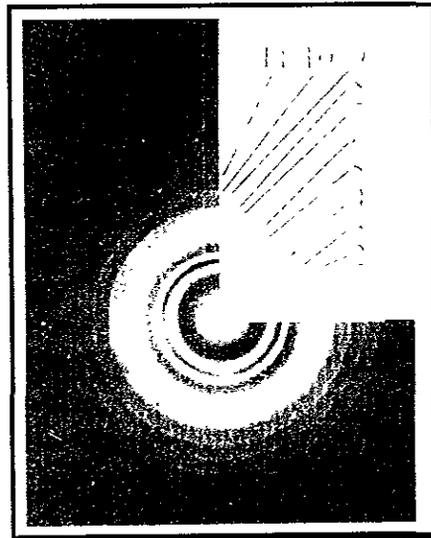


Figura 4.14 Patrón de difracción de un área seleccionada de polvo Fe-10 wt % Al⁽⁶²⁾ compactada y tratada térmicamente a 1073 K durante una hora en una atmósfera de argón.

Número de anillo	distancia d (nm)	Fases relacionadas
1	0.39	Fe ₂ O ₃
2	0.27	Fe ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , AlN
3	0.24	Fe ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , AlN
4	0.20	α-Fe, γ-Al ₂ O ₃
5	0.15	γ-Al ₂ O ₃ , AlN
6	0.14	α-Fe, γ-Al ₂ O ₃ , AlN
7	0.12	α-Fe
8	0.11	γ-Al ₂ O ₃
9	0.10	α-Fe, γ-Al ₂ O ₃
10	0.10	α-Fe, γ-Al ₂ O ₃
11	0.89	α-Fe

Tabla 4.5. Fases relacionadas con la distancia interplanar entre los anillos policristalinos del patrón de difracción de la figura 4.14.

Como puede advertirse, de acuerdo a los resultados registrados en la tabla 4.4, el estudio de microscopía electrónica de transmisión, da sustento a los resultados obtenidos en los estudios de difracción de rayos-X y rayos-X por microscopía electrónica de barrido (SEM), en el sentido de la naturaleza de los compuestos presentes de O y Al, los cuales se listan Fe₂O₃, Fe₃O₄, y α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃. Sin embargo para conocer cual compuesto es más favorable su existencia, recurrimos a al estudio de los valores de entalpía de formación.

4.6 Entalpía de formación

Las entalpias de formación para cada una de los óxidos, nitruros y fases encontradas al realizarse análisis de patrones de difracción y difractogramas de rayos X sobre la muestra son presentadas en las tablas siguientes^(97,98,99)

Fase	-ΔH f °(kcal/mol)
Fe ₂ O ₃	197.0
FeO	65.0
γ-Al ₂ O ₃	400.4
Fe ₃ O ₄	267.3

Tabla 4.6 Entalpía de formación de óxidos

Tabla 4.7 Nitruros	
Fase	$-\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol)
Fe ₄ N	2.55
AlN	76.0

Tabla 4.7 Entalpía de formación de nitruros

Tabla 4.8 Compuestos	
Fase	$-\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol)
AlFe	6.0
Fe ₃ Al	3.19
AlFe	6.0
Al ₃ Fe	5.81
Cr ₃ C ₂	20.4
Cr ₂₃ C ₆	87.2
Cr ₇ C ₃	38.7

Tabla 4.8 Entalpía de formación de compuestos

De acuerdo a los valores de las entalpías de formación de las fases encontradas podemos decir que compuestos son energéticamente más favorables y por consiguiente, más probable su existencia, con base a lo anterior es ampliamente confirmada la existencia de AlN, lo cual se explica por la gran afinidad de estos dos elementos entre sí, γ -Al₂O₃, Fe₂O₃ y Fe₃O₄, formados durante el proceso de criomolienda. Con esto podemos decir que uno de los objetivos de este trabajo, dilucidar la naturaleza de los compuestos formados se ha alcanzado.

4.7 Cálculo del parámetro de red.

Hemos establecido los compuestos que obtenemos, sin embargo no sabemos aún cual es el mecanismo que rige su formación, razón por la cual, se realizó el cálculo del parámetro de red

Empleando los valores de los espacios interplanares, encontrados en el difractograma de rayos X realizado, que se presentan en la figura 4.18, podemos obtener el parámetro de red correspondiente a cada uno de los picos por medio de la relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l}{a^2}$$

los valores de los parámetros de red obtenidos se presentan en la siguiente tabla

θ (grados)	d (Å)	hkl	a (Å)
11.35	3.91	110	5.529
22.25	2.032	200	4.064
32.35	1.439	211	3.520
40.90	1.176	220	3.326
49.05	1.019	310	3.222
57.80	0.91	222	3.151

Para conocer el valor del parámetro de red promedio (a_0) de la muestra, empleamos la ley de Bragg⁽¹⁰⁰⁾ Aplicando el método de los mínimos cuadrados obtenemos los valores de a_0 y m para la relación

$$a = a_0 + m \cos^2\theta$$

de donde $a_0 = 2.0407 \text{ \AA}$ y $m = 2.849$.

Los resultados obtenidos en la sección 4.6, revelan la formación de solución sólida en la aleación en estudio, sin embargo no sabemos cual es su naturaleza, Lavernia⁽¹⁰¹⁾, parece encontrar la respuesta a nuestra incógnita de la formación de la solución sólida en este tipo de aleaciones, y es que se trata de difusión, la respuesta la obtiene al procesar dos aleaciones una de polvos Fe-4 %wt. Al y Fe-10 %wt. Al dentro de una atmósfera de argón puro y realizar análisis de DSC y difracción de rayos-X a cada muestra

4.8 Cálculo del tamaño de grano

Como se mencionó al inicio de este trabajo, el objetivo principal es obtener una mejora en la estabilidad térmica del nanocristalino Fe-10%wt. Al, la cual estará evaluada en términos del comportamiento del tamaño de grano durante subsecuentes tratamientos térmicos. Por este motivo se procedió a obtener el tamaño de grano de la muestra, procedimiento que se describe a continuación

Si suponemos que el origen físico del ensanchamiento de los picos en los patrones de difracción que se obtuvieron en la realización de estudios a través de rayos X, se debe únicamente a la reducción del tamaño de grano, la relación entre el tamaño de grano (D) y el ancho del pico a la mitad del punto máximo (FWHM) está dada por la ecuación de Scherrer⁽¹⁰³⁾

$$D = \frac{k\lambda}{FWHM \cos\theta}$$

donde $k = 0.9$ y λ es la longitud de onda y θ es el ángulo de difracción. Los tamaños de grano obtenidos para $K\alpha$ se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.10 Tamaño de grano para $K\alpha$				
2 θ (grados)	2 θ (radianes)	FWHM (grados)	FWHM (radianes)	D (nm)
44.539	0.777	0.671	0.0117	12.791
64.71	1.129	0.984	0.0171	9.550
81.795	1.427	1.021	0.0178	10.288
98.13	1.712	0.977	0.0170	12.405
115.607	0.017	2.162	0.0377	6.895

Tabla 4.10. Registro de los tamaños de grano obtenidos empleando la ecuación de Scherrer, para la aleación en estudio.

4.8.1 Corrección del tamaño de grano

El método descrito en la sección anterior, puede tener cierta desviación ya que los valores de FWHM están sujetos al error de separación de los perfiles de las radiaciones $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, para corregir esta deficiencia se emplea la corrección del doblete $K\alpha_1\alpha_2$ para la técnica de Deybe-Scherrer⁽¹⁰⁴⁾, razón por la cual se compararon los patrones de difracción del material nanoestructurado (figura 4.18) y de α -Fe (figura 4.17), b_0 y B_0 representan el ancho del pico del material fino o nanoestructurado y del material convencional respectivamente, b y B los correspondientes anchos corregidos a partir de la curva de corrección (d/B_0 vs. B/B_0 ó d/b_0 vs. b/b_0), donde d es la separación angular del doblete $K\alpha_1\alpha_2$. Con los datos anteriores podemos calcular los anchos integrales B_i y b_i (los anchos corregidos multiplicados por 1.065) y aplicar la corrección de Warren para eliminar la desviación debida al equipo

$$\beta = B_i^2 - b_i^2$$

Una vez calculado el valor de β usamos la ecuación de Scherrer. Cabe mencionar que en este caso y en el anterior el valor de k se toma igual a 0.9, ya que esta variable depende de β , D y la forma de la partícula. Sin un previo conocimiento de estos últimos datos, el valor de 0.9 ha demostrado, en la mayoría de los casos arrojar resultados con errores menores al 10%.

Como se mencionó anteriormente, se obtuvo el patrón de difracción de la muestra nanocristalina y se comparó con el patrón de la muestra de hierro convencional. La curva de la aleación Fe-10% wt. Al muestra un ensanchamiento de sus picos con respecto a la curva del material convencional, lo que podemos observar en la figuras 4.17 y 4.18.

Los resultados de los cálculos para la obtención del tamaño de grano se muestran en la siguiente tabla, en donde.

$$d = cte \times \tan \theta_m$$

$$cte = 0.285 \text{ para } CuK\alpha$$

$$\theta_m = (\theta_1 + \theta_2) / 2$$

θ_1 = ángulo promedio del pico del patrón del material nanocristalino

θ_2 = ángulo promedio del pico del patrón de α -Fe.

Tabla 4.11 Tamaños de grano					
No Pico	1	2	3	4	5
B_0	0.683	1.0317	1.230	1.488	1.796
b_0	0.309	0.6093	0.596	0.526	0.964
θ_1	22.265	32.413	40.99	49.20	57.88
θ_2	22.375	32.525	41.19	49.48	58.16
θ_m	22.32	32.469	41.09	49.34	58.024
D	0.117	0.181	0.248	0.331	0.456
d/B_0	0.171	0.175	0.202	0.222	0.254
d/b_0	0.378	0.297	0.455	0.629	0.473
B/B_0	0.980	0.978	0.972	0.965	0.960
b/b_0	0.883	0.921	0.84	0.616	0.827
B	0.669	1.009	1.195	1.436	1.724
B	0.272	0.561	0.458	0.324	0.797
B_1	0.712	1.075	1.272	1.529	1.836
b_1	0.289	0.597	0.487	0.345	0.848
β	0.650	0.893	1.175	1.489	1.628
β (rad)	0.0113	0.0156	0.0205	0.026	0.0284
D (nm)	13.26	10.532	8.974	8.185	9.219

Tabla 4.11 Tamaño de grano obtenido teóricamente, en donde θ , es el valor de 2θ en cada uno de los picos en el difractograma de la aleación en estudio Fe-10 wt % Al, θ_2 el valor de 2θ en el difractograma de Fe puro y θ_m el valor medio de ambos en cada pico.

La curva de corrección utilizada corresponde a la figura 4.16

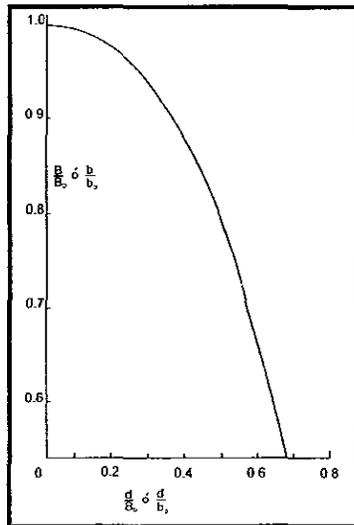


Figura 4.16 Curva de corrección para el cálculo del tamaño de grano.

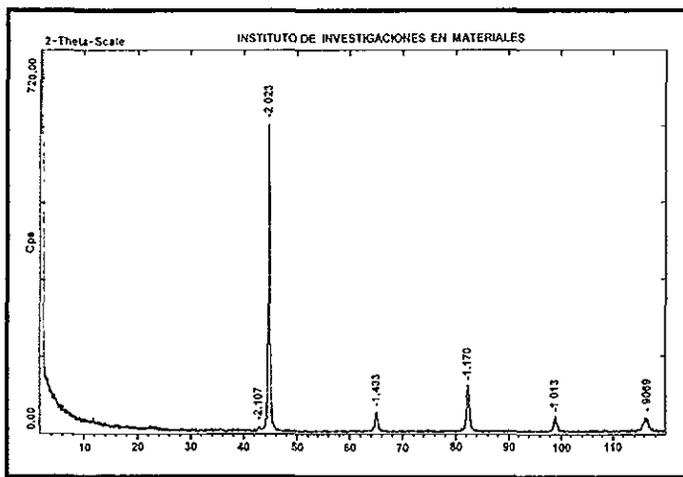


Figura 4.17 Difractograma de rayos X de Fe puro. Para obtener los valores de B_0 y b_0 , que en este caso corresponden a los valores del ancho del perfil de Fe puro y de la aleación en estudio, respectivamente, fue necesario ampliar cada pico, a fin de encontrar la relación entre el valor del ancho a la mitad del pico y su correspondencia en grados.

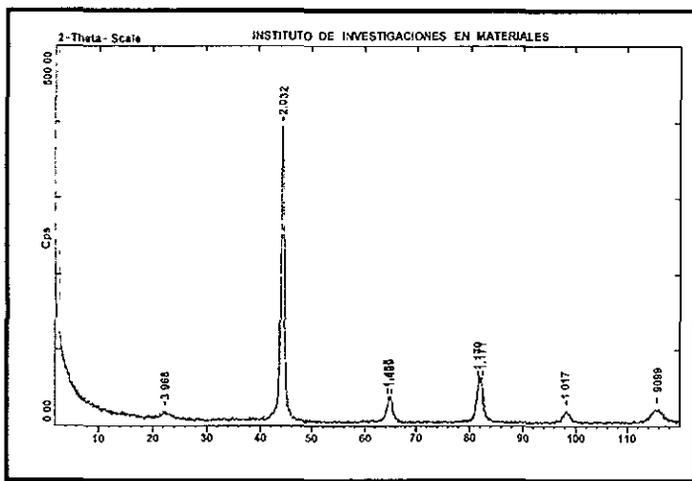


Figura 4.18 Difractograma de rayos X de la aleación en estudio Fe-10 wt% Al. De igual manera que en el caso de Fe puro, se realizaron ampliaciones de cada uno de los picos, para emplear la ecuación de Scherrer.

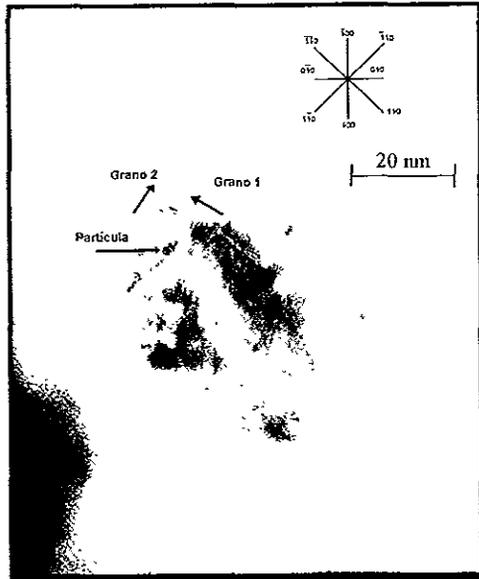


Figura 4.19 Fotografía obtenida empleando TEM, en dicha fotografía podemos apreciar un tamaño de grano aproximado de entre 5 a 10 nm, también podemos observar la presencia de partículas de forma esférica irregular que se encuentran localizados en los límites de grano, presumiblemente óxidos de hierro y aluminio. Tomando como referencia el limite inferior de la fotografía, podemos conocer la dirección de los granos. Comprobamos, además que, el tamaño teórico de grano, el cual puede observarse en la tabla 4.11, que nos lleva a un tamaño de grano promedio de 9 nm, concuerda con el tamaño de grano que podemos observar en esta fotografía. Para realizar dicho análisis se emplearon los difractogramas de rayos X de Fe puro y de la aleación en estudio, que se muestran en las figuras 4.17 y 4.18 respectivamente.

Los resultados del cálculo del tamaño de grano arrojaron un tamaño de grano después de la compactación por HIP de entre 8 a 13 nm, que podemos comprobar en la fotografía de la figura 4.19, ahora el siguiente paso es someter la muestra a tratamientos térmicos, con el fin de observar el comportamiento del crecimiento de grano y establecer si puede obtenerse o no la estabilidad térmica del material con la adición que se realizó de Al y N.

4.9 Tratamientos térmicos

Los resultados de los tratamientos térmicos realizados en las muestras Fe y Fe-10%Al, podemos observarlos en la tabla 4.12 y la figura 4.20.

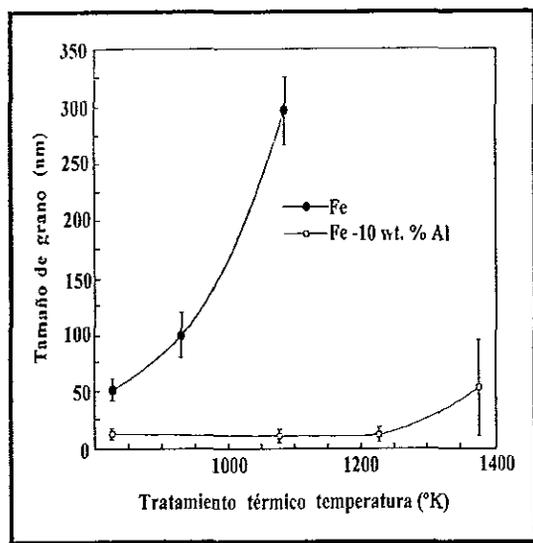


Figura 4.20 Gráfica que muestra el tamaño de grano de una aleación Fe-10 % wt. Al⁽⁶²⁾ contra la temperatura de tratamiento térmico, el cual fue realizado durante una hora.

Tabla 4.12 Tamaños de grano obtenidos a través de observación en TEM		
	Fe-10wt.%Al en Argón líquido	Fe en Nitrógeno líquido
Consolidados (823 K)	5.3 ± 2.0	21.6 ± 16.5
923 K recocido	8.0 ± 4.2	61.0 ± 42.0
1073 K recocido	8.6 ± 4.1	211 ± 140
1223 K recocido	13.3 ± 7.9	-----
1373 K recocido	> 1700	527 ± 315.0

En la tabla 4.12 podemos observar que la estructura cristalina de Fe-10wt.%Al fue retenida entre un rango de 5 a 25 nm en contraste con polvos elementales de Fe que presentaban tamaños de grano de hasta 300 nm en su consolidación.

Analizando todos los resultados obtenidos durante el presente estudio, podemos hacer la siguiente discusión

Los resultados del estudio de la microestructura de la muestra y la variación del tamaño de grano cuando esta es sometida a diversos tratamientos térmicos, establecen que la estabilidad térmica de Fe-10wt.%Al, esta relacionada con la formación de partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo que la incorporación de oxígeno y aluminio son esenciales para lograr una estabilidad térmica en la estructura nanocrystalina y más aún, se sugiere que las partículas de Fe_3O_4 son ineficientes para prevenir el crecimiento de grano. Las afirmaciones anteriores tienen fundamento, en el hecho de que en la muestra de Fe, se encontraron partículas de Fe_3O_4 , las cuales, observando la gráfica de la figura 4.21, podemos comprobar su ineficacia para retener el tamaño de grano

El crecimiento significativo de las partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que se presenta cuando la temperatura de recocido excede los 1223 K, permitiendo un rápido crecimiento de los granos de escala nanométrica puede ser entendido considerando el fenómeno común conocido como Ostwald Ripening ⁽¹⁰⁴⁾, en el cual la disolución de pequeñas partículas van acompañadas por el crecimiento de las más grandes. Los más importantes factores en Ostwald Ripening son la energía interfacial entre la partícula y la matriz, la solubilidad de las partículas en la matriz, así como también el coeficiente de difusión.

Dromsky ⁽¹⁰⁵⁾ encontró que las partículas de Al_2O_3 crecen a temperaturas de entre 1444 a 1628 K en una matriz de Ni, Oriani ⁽¹⁰⁶⁾ sugiere que estas partículas crecen por difusión de Al y O en la matriz de Ni. Recientes estudios ⁽¹⁰⁷⁾ sugieren que el crecimiento de grano de escala nanométrica puede ser impedido a través de la segregación de elementos secundarios que exceden el límite de solubilidad en los límites de grano.

Trabajos previos sobre aleaciones que contienen Al, han atribuido el mejoramiento en la estabilidad térmica observada a la presencia de dispersoides nanométricos formados durante el proceso de síntesis ^(60,89,90,108). Estos aparentemente fueron el resultado de la interacción entre el aluminio en la mezcla de polvos, el N en la "pasta", y el O de los alrededores bajo las condiciones de molienda. Como puede observarse en la tabla 4.1, se detectaron ambos O y N en los polvos molidos. Esta evidencia aunada al mejoramiento significativo de la estabilidad térmica que se obtuvo con la adición del 10 % de Al, le permite a uno considerar la posibilidad de una dispersión análoga de finos óxido y nitruro dispersoides que son formados en el material criomolido Fe-10 wt. % Al

Se podría esperar que el 2.49 wt. % de O detectado en los polvos Fe - 10 wt. %Al haya formado una fase de óxido por la combinación de Fe o Al. Esto es apoyado por los resultados que presenta la tabla 4.3 y 4.5, la cual indica la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ así como también la de Fe_2O_3 . En este caso, Fe_2O_3 forma una fase metaestable con respecto al compuesto energéticamente más favorable : Fe_3O_4 (tabla 4.12).

Tabla 4.13 Propiedades de óxidos y nitruros ^(96,97)

Compuesto	$-\Delta H_{298}$ (kJ)	Temperatura de fundición (K).
AlN	318	2473
Fe_4N	10	-----
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1676	2288
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1653	transición a α
Fe_2O_3	824	1876
Fe_2O_4	1118	1838

Similarmente, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se reporta como una fase metaestable la cual se convierte a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperaturas por arriba de 1173 K ⁽¹⁰⁹⁻¹¹¹⁾. Una aproximación de la cantidad mínima de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ producida, puede ser realizada asumiendo que la probabilidad de que los átomos de O disponibles reaccionando con Al o Fe pudiera ser proporcional a sus correspondientes relaciones atómicas en su composición original. Este cálculo, arroja como resultado fracciones de volumen de 0.89 vol. % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mínima) y 8.5 vol. % Fe_2O_3 . De la tabla 4.1, sin embargo, el Fe puro criomolido fue encontrado contener cerca del 50 % de la concentración de O encontrada en Fe-10 wt.%Al y exhibir un nivel inferior de estabilidad térmica como se aprecia en la figura 4.20. Estos factores sugieren que las partículas de Fe_2O_3 no contribuyen significativamente en la estabilidad térmica del nanocristalino Fe-10 wt.%Al.

Los datos presentados en la tabla 4.12 y 4.13 indican que la formación de AlN esta fuertemente favorecida sobre la de Fe_3N . De esta manera, es razonable especular que la mayoría del 0.29 wt. %N introducido dentro de la matriz de Fe-10 wt.%Al durante la criomolienda podría reaccionar con el Al para formar AlN. Más aún, esta asunción indica que el 1.7 vol. % de las partículas de AlN, podrían estar presentes en los polvos criomolidos.

La aptitud de los dispersoides de AlN en retardar el crecimiento de grano en aleaciones convencionales de Fe esta bien establecida ^(112,113). En suma, la deformación plástica ha presentado acelerar la formación de capas de nitruro en la superficie de las aleaciones de Fe ⁽¹¹⁴⁾ y promover la formación de nitruros a temperatura ambiente ⁽¹¹⁵⁾. En un trabajo relacionado, Furubayashi ⁽¹¹⁶⁾ presentó que la deformación plástica de Fe-0,04%Al-0.005%N permite la formación de pequeños bucles de dislocaciones, los cuales sirven como sitios de nucleación para los precipitados AlN durante un subsecuente tratamiento térmico. De esta manera, la deformación plástica inicial se presenta como promotora del refinamiento de los precipitados de AlN. Estos factores, combinados con los resultados de los análisis de los patrones de difracción, apoyan la posibilidad de que una fina dispersión de AlN haya sido producida en los polvos Fe-10 wt.%Al durante el proceso de criomolienda.

De acuerdo con la anterior discusión, un porcentaje del contenido de Al en los polvos de Fe-10 wt.%Al pudo combinarse para formar dispersoides, en tanto que el resto podría estar libre para interactuar con la matriz de hierro. Por ejemplo, aun si todo el N y O reportado en la tabla 4.1 fuera considerado haberse combinado con Al (como AlN y Al_2O_3 respectivamente), aproximadamente un 6.5 wt.% de Al permanecería sin combinar. Por naturaleza del proceso de molienda de alta energía empleado, podría ser esperado que el Al pudiera alearse mecánicamente con la matriz de Fe.

CONCLUSIONES

La adición de Al y N a polvos de Fe mediante un aleamiento mecánico empleando un molino de bolas, y la contaminación de O, propicia la formación de óxidos de Fe y Al, específicamente Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\alpha-Al_2O_3$, así como también de AlN. Estos compuestos resultan ser muy eficientes en el mejoramiento de la estabilidad térmica al retener el tamaño de grano de escala nanométrica, es decir por debajo de los 100nm, durante los posteriores tratamientos térmicos subsecuentes.

La molienda mecánica resultó ser un medio muy efectivo para obtener estructuras nanocristalinas además de introducir nitrógeno por difusión dentro de la matriz y en los límites de grano, puesto que, con tiempo suficiente de procesamiento, un promedio por encima del 1% wt. de N, puede lograrse difundir dentro de la matriz metálica. Existen dos maneras de lograrse:

- Los subsecuentes impactos de las bolas de molienda contra los polvos dentro de la cámara del molino hacen que el nitrógeno superficial sea infiltrado como nitrógeno intersticial dentro de la matriz
- Cuando las partículas superpuestas son impactadas por las bolas de molienda, la película superficial de nitrógeno comienza a ser encapsulada en el interior de las partículas soldadas en frío, como resultado, la concentración de nitrógeno se incrementa con el tiempo de procesamiento mecánico.

La presencia de oxígeno se debe principalmente a dos factores:

- El oxígeno superficial contenido por los mismos polvos de hierro y aluminio.
- El oxígeno que se adhiere a la superficie fresca del metal después de la molienda cuando a éste le es retirada su atmósfera protectora de gas inerte (argón).

Los resultados experimentales indican que la estructura nanocristalina de los polvos criomolidos de Fe-10% wt Al en nitrógeno líquido fue retenida con un tamaño de grano promedio de entre 5 a 25 nm, siguiéndole una consolidación a 823 K durante 30 minutos y tratamientos térmicos con una temperatura por arriba de 1223 K durante 60 minutos. Sin embargo, es durante el tratamiento

térmico realizado a 1373 K que el tamaño de grano excede los 1700 nm, no así con los polvos de Fe, los cuales presentan un incremento del tamaño de grano de hasta 300 nm a una temperatura de 1073 K.

La presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, formada durante la criomolienda impide el crecimiento de grano, por lo que la adición de aluminio y oxígeno son imprescindibles en la retención de las dimensiones nanométricas durante subsecuentes tratamientos térmicos de los polvos criomolidos.

Las partículas de Fe_2O_3 , y Fe_3O_4 , no parecen ayudar en mucho a la retención de la nanoestructura cristalina

Referencias

- (1) H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* 33, 223 (1991); H. Gleiter, *J. Nanostructured Materials* 1, 1 (1992)
- (2) R. W. Siegel, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 21, 559 (1991)
- (3) R.D. Shull *Nanostruct. Mater.* 2, 213 (1993)
- (4) H. Gleiter, *Second Riso Internat. Symp. on Metallurgy & Matls. Sci.*, N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers, and H. Lilholt (eds.), *Riso Nat. Lab. Roskilde, Denmark* (1981) 15.
- (5) C.M. Gilmore and J.A. Sprague *Nanostruct. Mater.* 2, 301 (1993)
- (6) H. Hahn *Nanostruct. Mater.* 2, 251 (1993)
- (7) W.W. Milligan, S.A. Hackney, M. Ke and E. C. Aifantis *Nanostruct. Mater.* 2, 267 (1993)
- (8) Z. Gao and B. Fultz *Nanostruct. Mater.* 2, 231 (1993)
- (9) P. Matteazzi, D. Basset, F. Miani and G. LeCaër *Nanostruct. Mater.* 2, 217 (1993)
- (10) K. C. Russell *Nanostruct. Mater.* 2, 295 (1993)
- (11) L. Takacs *Nanostruct. Mater.* 2, 241 (1993)
- (12) T.D. Xiao, Y.D. Zhang, P.R. Strutt, J.L. Budnik, K. Mohan and K.E. Gonsalves *Nanostruct. Mater.* 2, 213 (1993)
- (13) U. Min and J.C.M. Li *Nanostruct. Mater.* 2, 311 (1993)
- (14) R.D. Mc. Michel, R.D. Shull, L.H. Bennet, C.D. Fuerst and J.F. Herbest *Nanostruct. Mater.* 2, 277 (1993)
- (15) In the last year, great advances have also been made in the production of large material quantities by vapor condensation methods: J.C.Parker (Nanophase Technologies, Inc.), private communication.
- (16) M.L. Lau, B. Huang, R.J. Perez, J.A. Juarez Islas and E. J. Lavernia *J. Og Nanostructured Materials*, 7 (1996) 847-856.
- (17) C.S. Pande, R.A. Masumura and R.W. Armstrong *Nanostruct. Mater.* 2, 323 (1993)
- (18) H. Gleiter, "Nanocrystalline Materials", *Prog. Mater. Sci.* 33, 223 (1990)
- (19) R.O. Hughes, S.D. Smith, C.S. pande, H.R. Jhonson, and R.W. Armstrong, *Scripta Metall.* 20,93 (1986)
- (20) Z.G. Li and D.J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* 55, 919 (1989).
- (21) L. E. McCandlish, B.H. Kear, and B.K. Kim, *Nanostructured Materials* 1, 119 (1992).
- (22) C.C. Koch *Nanostruct. Mater.* 2, 109 (1993)
- (23) D. Maurice and T.H. Courtney, *J. of Metals* 44, 10 (1992).
- (24) P.S. Gilman and W.D. Nix *Metall. Trans.* 12 A, 813 (1981)
- (25) J.S.C. Jang and C.C. Koch, *J. Mater. Res.* 5, 498 (1990)
- (26) Fu, Z., Fecht, H.J., Jhonson, W.L. *MRS Symposium Proceedings Vol. 186* (1990)
- (27) C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey, J.O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.* 43, 1017 (1983)

- (28) J. Eckert, L. Schultz, K. Urban, Appl. Phys. Lett 55, 117, (1989)
- (29) C.C. Koch, in Mat. Sci. and Tech, de. R.W.Cahn, P. Haasen, E.J.Kramer 15, p.193, VCH, Weinheim (1991)
- (30) J. Rawers, G. Slavens, D. Govier, C. Dogan, and R. Doan, Metall. Mater. Trans. A 27 A, 3126 (1996)
- (31) A. Ye. Yermakov, Ye.Ye. Yurchikov, and V.A. Barinov, PHYS. Met. Metall.52,50 (1981).
- (32) R.B. Schwarz and C.C. Koch, Appl. Phys. Lett.49, 146 (1986).
- (33) P.H. Shingu, B. Huang, S.R. Niskitani, and S. Nasu; Suppl. To Trans JIM 29, 3 (1988).
- (34) R. Bormann, M. Oehring, T. Klassen, and Z. H. Yau, "Nanocrystalline Metastable Alloys and Intermetallic Compounds Prepared by Mechanical Alloying and Ball Milling". TMS Annual Meeting, Denver, Colorado, Feb. 21-25, 1993, Nanocrystalline Materials Symposium, to be published in the proceedings.
- (35) M.V. Belous. V.A. Kononenko and Y.N. Moskalenko: Fiz. Met. Metalloved, 1986, vol 62 (5) p. 1026.
- (36) A P. Baschenko, G.S. Belousov, A.V. Omel'chenko, V.I. Sosnikov, and V.A. Golokov: Fiz. Met. Metalloved, 1989, vol 67 (4) p. 793
- (37) J.S. Benjamin, Sci. Am., 1976, May, p. 40.
- (38) R.M. Davis, B. Mc. Dermonit, and C.C. Koch: Metall. Trans A, 1988, vol. 19 A pp. 2867-74.
- (39) M.S. El-Eskandarany, K. Sumiyama, K. Aoki, and K. Suzuki. J. Mater. Res., 1992, vol 7 (4), p. 888.
- (40) J. Rawers, R. Doan, G. Slavens, D. Govier, and J. Siple: J. Mater. Synth. Proc., 1993 vol. 1 (2), p.75.
- (41) J. Foch: High Nitrogen Steels: From Science to Technology, High Nitrogen Steel-90 Conf., Oct. 10-12, 1990, Aachen, Germany, p. 1.
- (42) A. Soussan, S. Degallaix and J. Foch: Combined influence of Nitrogen and Grain Size on the Flow Stress in TYPE AISI 316L and 316LN Austenitic Stainless Steels. High Nitrogen Steel 90 Conf., Oct. 10 - 12, 1990, Aachen, Germany, p. 67.
- (43) H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, and R.H. Nafziger: Bull. Alloy Phase Diagrams, 1987, vol 8 (4), p. 335
- (44) G. Stein, K. Foch and J. Menzel, High-Nitrogen Steel 90 (edited by H. Witulski). Stahleisen Dusseldorf (1990)
- (45) J. Rawers and L. J. Rawers, J. Mater. Sci. Lett. 10, 1101 (1991)
- (46) J. Rawers, J. Bennett, R. Doan and J. Siple, Acta metall. Mater. 40, 1195 (1992).
- (47) J.A. Wriedt and L.S. Darken, Trans. Metall. Soc. A.I.M.E. 233, 111 (1965)
- (48) J.A. Rawers and R. Doan, Metall. Mater. Trans. A 25 A, 381 (1994)
- (49) M. S. El-Eskandarany, K. Sumiyama, K. Aoki and K. Suzuki Appl. Phys. Lett. 60, 1562 (1992).
- (50) H. Gasparoux and B. Lambert, Carbon 8, 573 (1970).

- (51) I. Ogawa, H. Yoshida and K. Kobayashi, *J. Mater. Sci.* 16, 2181 (1981)
- (52) Z. Judasz, *Sprechsal* 118, 110 (1985).
- (53) U. Steinike, B. Muller and H. Henning, *Krist. Tech.* 14, 1469 (1979).
- (54) I. Ikeya and M. Senna, *J. Mater. Sci.* 22, 2497 (1987).
- (55) J. Rawers, *J. Mater. Synth. Process*, 1995, vol. 3 (1), p.65.
- (56) J. Groza, S. Yoo, and J. Rawers: *Densification of Mechanically Alloyed Nanocrystalline Powders*, JIM Conf. Honolulu, HI, Dec. 12, 1995.
- (57) C.P. Dogan, J.C. Rawers, R.D. Govier, and G. Korth: *Nanostruct. Mater.*, 1994, vol. 4 (6), p. 631
- (58) J. Rawers, R. Govier, and G. Korth: *Mater. Sci. Forum*, 1995, vols 179-181, p. 363.
- (59) Y.R. Abe, J.C. Holzer, and W.L. Jhonson, 1991 MRS Fall Meeting, December 2-6, Boston, MA.
- (60) M.J. Luton, C.S. Jayanth, M.M. Disko, S. Matras, and J. Vallone, *Mat. Res. Soc. Symp.* 132, 79 (1989)
- (61) H. Li, F. Chen, and A. Ardell: *Metall. Trans. A*, 1991, vol. 22^a, pp. 2061-68.
- (62) R.J. Perez, B. Huang and E.J. Lavernia *Nanostruct. Mat.* 1996 Vol. 7 No. 5 p.565.
- (63) B. Huang and E.J. Lavernia: *J. Mater. Synth. Processing*, 1995, vol. 3 (1), p.1.
- (64) L. J. Gibson and M. Ashby: *Cellular Solids: Structure and Properties*, Pergamon Press, New York, NY, 1988, p. 140, eq. 5.18.
- (65) G. E. Fougere, J.R. Weertman, and R. Siegel: *Nanostruct. Mater.*, 1995, p. 127, vol. (5) (2).
- (66) T.G. Neil and J. Wadsworth: *Scripta Metall. Mater.*, 1991, vol. 25, p. 955.
- (67) J. Jang and C. Koch: *Scripta Metall., Mater.*, 1990, vol. 24, p.1599.
- (68) R. German: *Powder Metallurgy Science*, 2nd ed., Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1994.
- (69) A. Squire: *Trans. AIME*, 1947, vol. 171, p. 485.
- (70) R. Sundaresan, and F.H. Froes, in "New Materials by Mechanical Alloying Techniques", de. E. Arzt and L. Schultz, Oberursel: DGM Informationsgesellschaft (1989), 253.
- (71) J. S. Benjamin, *Metall. Trans. A*, 1, 217 (1970)
- (72) J.S Benjamin, in *mechanical Alloying*, edited by P.H. Shingu (*Trans. Tech.*, Aedermannsdorf, Germany, 1992), p. 1.
- (73) C.C. Koch. *J. Non-Cryst Solids* 117/118, 670 (1990)
- (74) E. Hellstern, H.J. Fecht, C. Garland, and W.L. Jhonson, *J. Appl Phys*, 65, 305 (1989)
- (75) D.G. Morris and M.A. Morris, *Mater. Sci. Eng.* A110, 139 (1989).
- (76) R.J. Perez, H.G. Jiang, and E. Lavernia, *Nanostructured Mater.* (1996 in press).
- (77) H.G. Jiang, R.J. Perez, M.L. Lau, and E.J. Lavernia *J. Mater. Res.*, Vol. 12 No. 6 (1997) p. 1429.
- (78) M. Gell *JOM* Vol. 46 No. 10 p. 30 (1994)

- (79) R.W. Siegel and G.E. Fougere, "Mechanical Properties of Nanophase Materials," *Nanophase materials: Synthesis-Properties-Applications*, de. G.C. Hadjipanayis and R.W. Siegel (Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 1994).
- (80) D L Bourell and W A Kaysser, *Metall. Trans. A*, 25^a, 667 (1994)
- (81) R. Birringer, H. Gleiter, H.P. Klein, and P. Marquardt, *Phys. Letts*, 102 A, 365 (1984)
- (82) B. Huang, J. Vallone, and M.J.Luton, *NanoStructured Materials*, 5(6),631 (1995)
- (83) H. Ouyang, B. Fultz and H. Kuwano, in R. Shull and J. Sanchez (eds.), *Nanophases and Nanocrystalline Structures*, Mineral, Metals and Materials Society, 1994, p.95.
- (84) N. Schorke, J. Weissmuller, W. Dickenscheid and H. Gleiter, *Nano. Mater.*, 6 (1995) 593.
- (85) G Fougere, L. Riester, M. Ferber, J. Weertman and R. Siegel, *Mater. Sci. Eng.*, A204 (1995) 1.
- (86) High Nitrogen Steel – 88, conf. Proc. 18-20 May 1988 Lille, France (edited by J. Foct and A Hendry). The Institute of Metals, London (1989).
- (87) High Nitrogen Steel – 90, conf. Proc. 10-12 October 1990, Aachen Germany (edited by G. Stein and H. Witolski). *Stahleisen*, Dusseldorf (1990)
- (88) O. Susegg, E. Hellum A. Olsen, and M.J. Luton, *Phil. Mag. A*, 68(2), 367 (1993).
- (89) B.J.M. Aikin, R.M. Dickerson, D.T. Jayne, S. Farmer, and J.D. Whittenberger, *Scripta Metall.*, 30, (1994), 119.
- (90) K Tsuchiya, (Dissertation, Northwestern University, 1991)
- (91) J.Benjamin and T. Volin, *Metall Trans.* 5, 1929 (1974)
- (92) Metal Powder Industries Federation, Standard No. 42, Princeton, New Jersey, (1995).
- (93) P.S. Gilman and J.S. Benjamin, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 13, 279 (1983).
- (94) *Metals and alloys Data book International Centre for diffraction data Vol. I & II*, (1978)
- (95) B.D. Cullity, *Elements of X ray diffraction*, USA, p. 497, 1978
- (96) American Society for metals, *Metals Handbook*, Vol. 10 ninth edition, p. 437, 1986
- (97) R.C. Weast, ed *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, p. 5.4-5.15, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, (1995-1996).
- (98) J.A Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 13^a ed. Mc Graw-Hill, p 9.3 - 9.31, 1985.
- (99) R Hultgren, R.L.O, P.D. Andersen and K.K Kelley, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, USA, p. 415, (1963).
- (100) B.D. Cullity, *Elements of X ray diffracction*, USA, p.350, 1978
- (101) H G. Jiang, R.J Perez, M.L. Lau, and E.J Lavernia *J. Mater. Res* , Vol 12 No 6 (1997) p. 1429.
- (102) A.S. Edelstein and R.C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*, Institute of Physics, U.K., p.90 (1996).
- (103) H P. Klug and L.E. Alexander, *X ray diffracction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, USA, P. 497, 1978.

- (104) G B Schaffer, M.H.Loretto, R E Smallman, and J. W. Brooks, *Acta Metall.*, 37 (9), 2511 (1989)
- (105) J.A Dromsky, F.V. Lenel and G.S. Ansell, *Trans. Met. Soc. AIME*, 224, 236 (1962)
- (106) R.A. Onani, *Acta Metall.*, 12, 1399 (1964)
- (107) B. Fultz, L.B. Hong, Z.Q. Gao, and C. Bansal: *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Power*, edited by D.L. Bourell, *The Minerals, Metals and Materials Society*, Warrendale, PA (1996) p 249.
- (108) B. Huang, J. Vallone, C.F. Klein and M.J. Luton, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 273, (1992), 171
- (109) R.C. Weast, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1995-96), D-51
- (110) C J. Smithells and E A. Brandes, *Metals Reference Book* (London: Butterworths, 1976)
- (111) R. Prescott and M.J. Graham, *Oxidation of Metals*, 38, (1992), 73.
- (112) O.N. Dogan, G.M. Michal, and H.W. Kwon, *Metall. Trans. A*, 23 A, (1992), 2121.
- (113) C S McDowell and S.N. Basu, *Mat. Res. Soc. Proc.*, 362, (1995), 111.
- (114) A.V. Belotski and A I.Yurkova, *Metal Science and Heat Treatment*, 33, (1991), 17.
- (115) Y. Ogino, T. Yamasaki, N. Atsumi, and K. Yoshioka, *Materials Transactions, JIM*, 34, (1993), 1212.
- (116) E Furubayashi, H. Endo, and H. Yoshida, *Mat. Sci. Eng.*, 14, (1974), 123.

Bibliografía adicional

- I) Hull D. and Bacon D.J. "Introduction to dislocations", Pergamon Press, 3era. edición, Inglaterra 1984, 257. p.
- II) Cotrell Alan "An introduction to Metallurgy", Edward Arnold (Publishers), 2da. edición, Inglaterra 1975, 548 p.
- III) Van Black "Materials Science for engineers", Addison-Wesley, 1era. edición, E.U.A 1970, 545 p.
- IV) Askeland Donald R. "La ciencia e ingeniería de los materiales", Grupo Editorial Iberoamérica 1era. edición, México 1987, 556 p.
- V) Doyle Lawrence E., Keyser Carl. A, Leach James L., Schrader George F., Singer Morse B. "Materiales y procesos de manufactura para ingenieros", Prentice Hall 3era. edición, México 1990, 1042 p.

- VI) Eberhart J.P. "Structural and chemical analysis of materials", Jhon Wiley & Sons 1era. Edición, Gran Bretaña 1991, 545 p.
- VII) Binary Alloy Phase Diagrams ASM International USA 1987 Vol I p. 112.
- VIII) William D. Callister, Jr. "Introducción a la Ciencia y a la Ingeniería de los Materiales". ed. Reverté 3era. Ed. España 1996, Vol. I 459 p.
- IX) B.D. Cullity "Elements of X-ray diffraction", Addison Wesley 2da. ed. USA 1987, p.555.