

00574



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

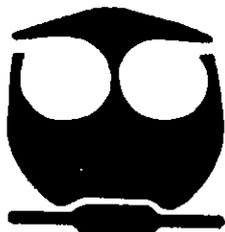
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE UNA  
ALEACION DE Fe-10%Al FABRICADA POR  
MOLIENDA MECÁNICA Y CONSOLIDADA.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(METALURGIA)**

**P R E S E N T A :  
I.Q.M. JOSÉ LUIS SOTO GUERRERO**



**DIRECTOR DE TESIS: DR. JULIO A. JUÁREZ ISLAS**

**MÉXICO, D.F.**

**OCTUBRE DE 2000**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## Dedicatoria

Con un profundo cariño y respeto para mi familia y en especial a mis padres.

## Agradecimientos

Para el Dr. Julio A. Juárez Islas mi asesor,  
por lo aprendido al realizar este trabajo y  
mejor aún por ser un excelente amigo.  
Y para mi querida U.N.A.M. por todo lo que para  
mí representa.

# INDICE

CAPITULO 1	1
INTRODUCCION	1
CAPITULO 2	2
2.1.- MATERIALES NANOCRISTALINOS	2
2.1.1 Molino Vibratorio	4
2.1.2 Molino de energia fluida	4
2.1.3 Molienda con Martillo	5
2.1.4 Proceso crioquímico	5
2.2 Aleación Mecánica I	6
2.2.1 Componentes Dúctil-Dúctil	7
2.2.2 Componentes Dúctil-Frágil	7
2.2.3 Componentes Frágil-Frágil	9
2.3 Cinética de la Aleación Mecánica	11
2.4 Efectos de la Temperatura durante la Molienda	16
2.5 Relaciones de los Procesos de Desgaste y Erosión	20
2.6.1 Aleación Mecánica de Aleaciones ODS	22
2.6.2 Superaleaciones ODS base Ni y Aleaciones ODS de alta temperatura base Fe producidas por aleación mecánica.	23
2.6.3 Dispersión de Oxidos en Aleaciones	25
2.6.4 Microestructura de las aleaciones ODS	25
2.7 Efectos microestructural y nanoestructural en la resistencia	29
2.7.1 Efecto del tamaño y de la fracción volumétrica del dispersoide	29
2.7.2 Efecto del tamaño y morfología del grano	31
2.7.3 Efectos de las interacciones Dislocacion-Dispersoide	32
CAPITULO 3	37
3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
Difracción de rayos-X	39
Calorimetria Diferencial de Barrido (DSC)	39

Microscopia Optica	40
Microscopia Electrónica de Barrido	40
Microscopia Electronica de Transmisión	40
CAPITULO 4	41
RESULTADOS Y DISCUSION	41
4.1 Análisis químico	41
4.2.1 Rayos X y Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)	42
4.2.2 Calorimetría	43
4.2.3. Identificación de Fases, Precipitados y Compuestos	49
4.2.4 Calculo del Tamaño de Grano por Difracción de Rayos X	51
4.3 MICROSCOPIA	55
4.3.1. Microscopia Optica	55
4.3.2 Microscopio Electrónico de Barrido	56
4.3.3. Microscopio Electrónico de Transmisión	56
4.3.4 Microscopia de Alta Resolución	62
Conclusiones	64

## CAPITULO I

### INTRODUCCIÓN

La síntesis de materiales por molienda de alta energía a partir de polvos, inicialmente fue desarrollada por John Benjamin y colaboradores en la International Nickel Company a finales de los años 60. Durante estos primeros trabajos se encontró que un método, llamado aleación mecánica, permitía realizar la síntesis de aleaciones y compósitos que no podían obtenerse por métodos convencionales. Específicamente se produjeron con éxito dispersiones uniformes de partículas finas ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ThO_2$ ) en superaleaciones base níquel, así como la incorporación de elementos aleantes reactivos, como el titanio, dejando en claro que la aleación podía ocurrir a nivel atómico durante el proceso de molienda con bolas. Benjamin y colaboradores también exploraron la síntesis de otros materiales, por ejemplo las soluciones sólidas y sistemas inmiscibles y puntualizaron que la aleación mecánica, en adición a la síntesis de aleaciones endurecidas por dispersión, podía producir compósitos de matriz metálica, compuestos y nuevos materiales con propiedades únicas. Sin embargo, la mayor aplicación hasta el momento ha sido la producción de aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos (ODS).

La investigación fundamental se ha concentrado por algunos años en las aleaciones ODS. Sin embargo, a principios de los ochenta aumentó el interés en el proceso de aleación mecánica como un método para procesos fuera del equilibrio, parcialmente debido al descubrimiento de que se podían producir aleaciones amorfas por aleación mecánica, y al renovado interés en compuestos intermetálicos y de otros materiales que eran difíciles de sintetizar por técnicas de procesamiento convencional (Koch y colaboradores, 1983).

Este trabajo está enfocado a la aleación mecánica de hierro y aluminio tratando de cubrir los aspectos generales y básicos en el desarrollo e investigación de su producción y propiedades incluyendo microestructura y estabilidad térmica.

Los objetivos de este trabajo son:

Establecer las condiciones requeridas para alear mecánicamente al Fe y al Al, incluyendo el tiempo mínimo de molienda requerido para tal efecto.

Establecer el efecto del contenido de soluto sobre el tamaño de grano presente en los polvos obtenidos.

Proponer una expresión que caracteriza la cinética del proceso de aleación mecánica en las condiciones bajo estudio

## CAPITULO 2

### 2.1. – Materiales nanocrystalinos

Los materiales cristalinos de tamaño nanométrico - referidos como materiales nanocrystalinos – son materiales policristalinos con granos de un tamaño muy pequeño, alrededor de 2 a 10 nm de diámetro (como referencia podemos indicar que el hierro tiene una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo con una longitud axial  $a=2.87 \text{ \AA}$ ). Ellos contienen por tanto una gran área de límite de grano de alto ángulo, orientados de manera aleatoria. Los primeros materiales nanocrystalinos fueron producidos por evaporación del material en una atmósfera de gas noble de alta pureza seguida por condensación y posterior compactación en ultra alto vacío.

Recientemente se ha demostrado que los materiales nanocrystalinos pueden ser sintetizados por la molienda de alta energía de polvos elementales, polvos de compuestos intermetálicos o polvos de sistemas aleantes inmiscibles.

Los materiales nanocrystalinos pueden ser sintetizados por molienda en molinos de bolas en una amplia variedad de materiales. La estabilidad y propiedades de tales estructuras no ha sido estudiada sistemáticamente. La molienda en bolas puede ser un método práctico para producir grandes cantidades de materiales nanocrystalinos.

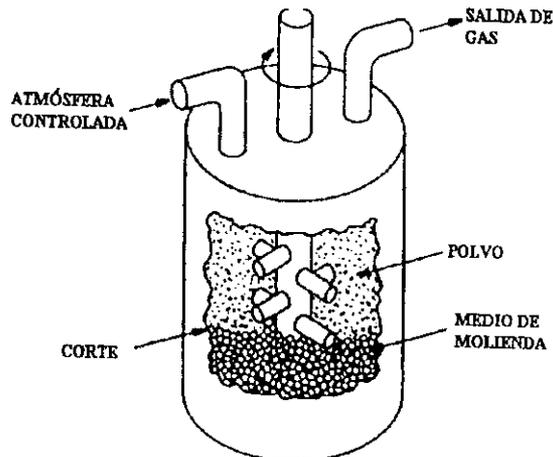


Fig.2.1 Molino de Atrición

La figura 2.1 muestra el esquema de un molino de atrición. Es similar a un molino de bolas, ya que es cilíndrico y contiene bolas como medio de molienda, pero más que un cilindro rotatorio, las bolas son agitadas por una serie de brazos montados en una barra axial, Herbert (1) y Claussen (2) reportan que el molino de atrición es más rápido que el molino de bolas y es más eficiente en la obtención de tamaños finos de partículas y además resulta menos contaminante; ya que la molienda se puede realizar fácilmente en seco, en húmedo, en vacío o en una atmósfera de gas noble inerte

En la tabla 2.1 se muestran datos de Herbert y colaboradores (1) para la molienda por atrición en seco para polvos de silicio.

Tabla 2.1 Cambios durante la molienda por atrición de polvos de silicio

Tiempo de molienda (hr)	Superficie (m <sup>2</sup> /g)	Fe (% en peso)	C (% en peso)	O <sub>2</sub> (% en peso)
0	3.0	0.62	0.03	0.60
1	11.5	0.59	0.04	2.29
4	14.5	0.58	0.04	2.57
18	23.3	0.55	0.04	3.67

Aunque el molino fue hecho con una aleación de base hierro, ello no generó una contaminación significativa de hierro o carbón aún después de 18 horas de molienda, el contenido de oxígeno se incrementó por la interacción con el aire, como normalmente debería esperarse para partículas finas de silicio, debido al aumento de área superficial.

Aunque el tamaño promedio de las partículas fue sustancialmente reducido, todavía se encontraron presentes algunas partículas en el rango de 40 micrones que finalmente controlaron las propiedades mecánicas del componente final. Evidentemente algunas partículas fueron atrapadas o empacadas en regiones del molino donde no recibieron una molienda adecuada (esto no ocurre en la molienda en húmedo).

Stanley (3) ha descrito un molino de atrición con una configuración diferente, para ser utilizado en una molienda en húmedo. Consiste de una jaula cilíndrica rotatoria de barras verticales rodeada por una jaula cilíndrica estacionaria de barras verticales. El material es mezclado con agua u otro fluido más un medio de molienda fino como arena. Materiales como

ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> han sido molidos hasta un tamaño submicrónico en unas cuantas horas, comparado con las 30 horas de molienda en el molino vibratorio y con tiempos mucho mayores para los molinos de bolas. El problema principal con este tipo de molino de atrición es la contaminación y la dificultad de separar el polvo del medio. Por ejemplo en un caso, entre el 20 y 30 % del medio fue molido con polvos de -325 mallas (< de 44  $\mu\text{m}$ ) y no tuvo éxito la separación del polvo menor de 0.1  $\mu\text{m}$ .

### 2.1.1 Molino vibratorio

Este molino es sustancialmente diferente del molino de atrición y del molino de bolas. La energía de molienda es suministrada a través de vibración en lugar de rodado o agitación mecánica. El polvo es colocado en una cámara estacionaria junto con un medio adecuado de molienda y un líquido. Cuando el molino es conectado, la vibración se transmite a través de la cámara y en el medio y el polvo (usualmente desde la parte central del fondo del molino). Esto da como resultado 2 tipos de movimiento: i) una acción como cascada o mezclado del contenido de la cámara de molienda y ii) ocasiona un impacto local y fracturas por corte de las partículas de polvo entre el medio adyacente de molienda.

El molino vibratorio es relativamente rápido y eficiente, y produce un polvo generalmente más fino que el producido en el molino de bolas. La cámara vibratoria está típicamente hecha con poliuretano o hule y minimiza la contaminación. Este molino no se utiliza exclusivamente para la molienda de polvos, también se usa extensivamente en la limpieza de metales o para quitar rebabas.

### 2.1.2 Molino de energía fluida

En este molino se obtiene la reducción de tamaño por el impacto de partícula-partícula en un fluido de alta velocidad. El fluido puede ser aire comprimido, nitrógeno, dióxido de carbono, vapor sobrecalentado, agua, o cualquier otro gas o líquido compatible con el diseño específico del equipo. El polvo es agregado al fluido comprimido y acelerado a la velocidad sónica o cercana, a través de jets que conducen a la cámara de molienda, que es diseñada para maximizar el impacto partícula-partícula y minimizar el impacto partícula-pared.

Este molino puede obtener tamaños de partícula controlada con una contaminación mínima. La mayoría de los molinos de jet no tienen partes móviles y pueden ser fácilmente hechos en poliuretano, hule, acero resistente al desgaste y aún cerámicos. Un ejemplo de la capacidad de molienda de este molino se muestra en la Tabla 2.2 donde la capacidad de salida

puede ir de unos cuantos gramos por hora hasta miles de kilogramos por hora dependiendo del tamaño del equipo.

Tabla 2.2 Datos típicos para molienda en Molino de Energía Fluida

Material	Diámetro del molino	Medio de molienda	Velocidad de alimentación	Tamaño promedio de partícula
	cm	---	Kg/hr	$\mu\text{m}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20.3	Aire	6.8	3
$\text{TiO}_2$	76.2	Vapor	1020	<1
$\text{TiO}_2$	106.7	Vapor	1820	<1
$\text{MgO}$	20.3	Aire	6.8	5
Carbón	50.8	Aire	450	5-6
Criolita	76.2	Vapor	450	3
DDT 50%	61.0	Aire	820	2-3
Dolomita	91.4	Vapor	1090	<44
Azufre	61.0	Aire	590	3-4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	76.2	Vapor	450	2-3

El problema principal de este molino es la recolección del polvo, se deben manejar grandes volúmenes de gases, además los ciclones no son eficientes para partículas de tamaño micrométrico y los filtros se obstruyen rápidamente.

### 2.1.3 Molienda con martillo

Es también una aproximación al impacto, pero este es aplicado por unas navajas que giran rápidamente, más que la atrición partícula-partícula. Se obtienen altos niveles de energía, pero es difícil controlar el tamaño de partícula y la contaminación del equipo es generalmente alta, se usa generalmente como un paso intermedio que antecede al molino de bolas, molino vibratorio u otra técnica.

### 2.1.4 Proceso criquímico

También conocido como secado en frío es un proceso relativamente nuevo que fue primeramente reportado por Schnettler en 1968 (4). Tiene potencial para producir partículas muy uniformes y granos de polvo homogéneo muy puro. Este proceso tiene 4 pasos:

- 1.- Una mezcla de sales solubles que contienen la relación deseada de iones metálicos se disuelve en agua destilada.
- 2.- La solución se forma en gotas de 0.1-0.5 mm de diámetro que se congelan rápidamente de tal forma de que no ocurra una segregación y que los cristales de hielo que nuclean sean muy pequeños.
- 3.- El agua es removida por sublimación en vacío, con cuidado para rechazar cualquier fase líquida, así se previene cualquier posibilidad de segregación.
- 4.- El polvo resultante es calcinado a una temperatura que descompone las sales cristalizadas y las convierte en cristales muy finos del compuesto u óxido deseado.

La mayoría de los resultados reportados se refieren a sulfatos. Cada gota congelada contiene cubiertas de cristales de sulfato radiando del centro a la superficie. Durante la calcinación los granos de óxido forman una cadena a lo largo de esta cubierta radial. Johnson y Schettler (5) reportaron que un tratamiento térmico de 10 hrs a 1200 °C de sulfato de aluminio dió como resultado granos de  $Al_2O_3$  que promediaban 1500 Å., en un rango de 600 a 2600 Å.

No todas las composiciones se pueden obtener por este método por 2 limitaciones:

- 1: La no disponibilidad de sales solubles que contengan los iones metálicos requeridos y
- 2: La reacción de combinación de algunas sales que forman precipitados, como por ejemplo la dificultad de encontrar sales solubles que generen titanato zirconato de plomo. De manera similar una mezcla de acetato de bario da como resultado la precipitación de  $BaSO_4$ .

## 2.2 Aleación mecánica I

El evento central de la aleación mecánica en molino de bolas de alta energía es la colisión bola-polvo-bola. Las partículas de polvo son atrapadas entre las bolas que colisionan durante la molienda y conllevan procesos de deformación y/o fractura lo cual define la estructura final del polvo. La naturaleza de este proceso depende del comportamiento mecánico de los componentes del polvo, su equilibrio de fases y de su estado de esfuerzos durante la molienda. Por lo que es conveniente clasificar a los componentes del polvo en sistemas:

- 1.- Dúctil-Dúctil
- 2.- Dúctil-Frágil
- 3.- Frágil-Frágil

### 2.2.1 Componentes dúctil-dúctil

En la figura 2.2 se da una representación esquemática de la colisión bola-polvo-bola de una mezcla de polvos. El primer paso es una soldadura en frío extensiva, compuesta de una estructura laminar de los componentes dúctiles en forma de placas.

A tiempos mayores de molienda, se refinan las partículas de polvo, disminuyen los espacios laminares y las laminas se enrollan. En esta etapa se inicia la aleación asistida por cualquier calentamiento, que puede ser introducido por molienda, se aumenta la trayectoria de difusión de los defectos de red creados por la deformación, y los caminos acortados de difusión al tener una lamina más fina y más enrollada. Eventualmente el espaciamiento laminar se hace demasiado fino para ser resuelto por microscopia óptica.

Con una molienda continua, los componentes que exhiben una solubilidad sólida completa, se mezclan a nivel atómico y se forma una aleación verdadera. Un ejemplo de esto es la molienda mecánica de aleaciones de Ni-Cr en donde el comportamiento magnético de los polvos de Ni-Cr aleados mecánicamente es idéntico a las aleaciones de Ni-Cr de la misma composición preparada por metalurgia convencional.

### 2.2.2 Componentes dúctil-frágil

Los polvos duros y frágiles son fragmentados durante la molienda y los fragmentos son atrapados entre los límites de los polvos dúctiles. Al continuar la molienda las soldaduras entre las partículas dúctiles se acercan y finalmente se fusionan dando como resultado una fina dispersión de la fase frágil si esta es insoluble en la matriz dúctil, como los óxidos inertes en las aleaciones ODS (endurecidas por dispersión de óxidos). Sin embargo, los intermetálicos frágiles también son incorporados, por ejemplo en las superaleaciones ODS base níquel aleadas mecánicamente.

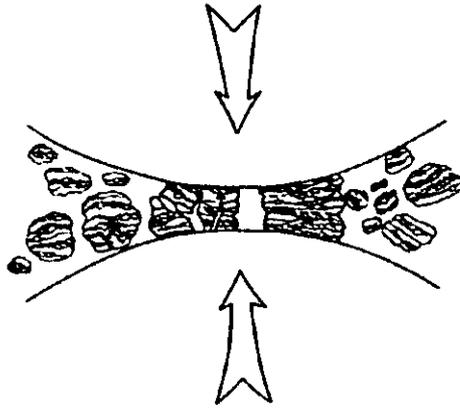


Fig.2.2 Colisión bola-polvo-bola durante la aleación mecánica.

Los intermetálicos frágiles son fragmentados pero aparentemente aleados con la matriz base níquel, de tal forma que no pueden ser observados por microscopía óptica cuando se completa la aleación mecánica. Otro ejemplo donde se forma una aleación homogénea es la mezcla de Circonio (dúctil) con NiZr (frágil) que forman una aleación amorfa Ni-24% at. Zr, en polvos de hierro, Fe-Si o Fe-Zr no se observó la aleación de partículas frágiles amorfas de boro por el método de molienda con bolas. En todos los casos las partículas de boro fueron dispersadas en la matriz metálica. En el Fe-Zr-B el boro se aleó después de recocer la dispersión abajo de la temperatura de cristalización de la aleación amorfa Fe-Zr. El Silicio frágil forma una aleación mecánica con el hierro. Estas observaciones presumiblemente reflejan las diferencias en las solubilidades sólidas mutuas de los componentes.

El boro tiene muy baja solubilidad en hierro, mientras que el silicio exhibe una solubilidad significativa en hierro. De igual manera los dispersoides como  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ThO_2$  son esencialmente insolubles en las matrices de aleaciones ODS en las cuales son incorporados por aleación mecánica.

Así, la aleación de componentes dúctil - frágil durante la molienda requiere no solo que las partículas frágiles sean fragmentadas para que pueda ocurrir la difusión de rango corto, sino que también el componente frágil debe tener cierta solubilidad en la componente de la matriz dúctil (como se indica en el equilibrio de fases estable ó metaestable).

### 2.2.3 Componentes frágil-frágil

Podría esperarse que la aleación mecánica en estos sistemas de polvos no ocurriera y que la molienda solamente reduciría los componentes frágiles a un tamaño llamado límite de disminución (la molienda de polvos minerales frágiles para obtener polvos finos alcanza un límite en el tamaño de partícula, por abajo del cuál se detiene la fractura - llamado límite de disminución-). Se ha sugerido que este límite puede ser debido a que las partículas extremadamente pequeñas se deforman plásticamente más que fracturarse. El aumento en la cohesión de las partículas finas conduce a la agregación, o cambios de fase en las capas superficiales.

Se ha mostrado sin embargo, que la molienda de ciertos componentes nominalmente frágiles puede llevar a aleaciones homogéneas. En este sistema se incluyen: Si-Ge que forma solución sólida, Mn-Bi que forma el intermetálico MnBi y varias mezclas de intermetálicos como:  $NiZr_2-Ni_{11}Zr_9$  que forma aleaciones amorfas, también se ha observado la formación de aleación mecánica de componentes puros de Si-Ge que generaron una solución sólida, siendo ambos nominalmente frágiles a temperatura ambiente. La formación de la solución sólida se detectó por la medición precisa de los parámetros de red para el silicio y el germanio como una función del tiempo de molienda. Como se ilustra en la figura 2.3 los parámetros de red se mueven uno hacia el otro al incrementar el tiempo de molienda hasta que ellos llegan a un solo valor, que es idéntico al de la solución sólida de esta composición ( Si-28% at. Ge) preparada por metalurgia convencional. Así, es posible obtener aleación mecánica a nivel atómico por la molienda de componentes frágiles.

Su mecanismo todavía no es bien entendido. La evolución microestructural durante la molienda difiere marcadamente de la morfología laminar de los componentes dúctiles. Se observa una morfología granular durante la molienda como se ilustra en la figura 2.4, para el polvo de germanio y silicio molido por 2 horas en un molino SPEX. Podría parecer que las partículas más duras de silicio están embebidas en unas más blandas de germanio, también se notó que la aleación mecánica se suprimió al moler en nitrógeno líquido. En este sistema la activación térmica-difusión aparentemente es un requisito crítico para la aleación mecánica. En contraste a esta observación, la aleación mecánica ha sido obtenida a temperaturas subambientales en sistemas dúctil-dúctil por ejemplo en aleaciones Ti-Ni a  $-40^{\circ}C$ , Nb-Ge a  $-15^{\circ}C$ . Esta diferencia puede reflejar mayores distancias de difusión requeridas en la geometría de la frágil-frágil

granular vs. la geometría laminar dúctil-dúctil y/o las trayectorias aumentadas de difusión dadas por una deformación plástica severa en sistemas dúctil-dúctil.

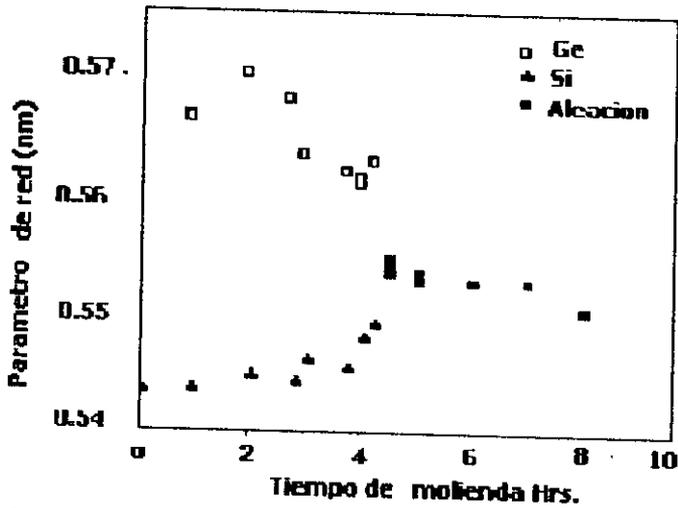


Fig. 2.3 Parámetro de red vs. Tiempo de molienda para polvo de Ge y Si de composición Ge-72% at. Si.

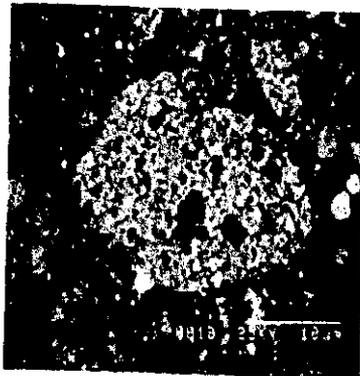


Fig. 2. 4 Micrografía de MEB de polvo de germanio(oscuro) y silicio(claro) molido 2 horas en un molino SPEX.

Mientras que el mecanismo de aleación mecánica para el sistema frágil-frágil todavía no es muy bien entendido, es claro que la transferencia de material puede ocurrir entre ciertos componentes frágiles. Entre los posibles mecanismos que pueden contribuir a la transferencia de material durante la aleación mecánica en los sistemas frágil-frágil se puede incluir a la deformación plástica la que se hace posible por:

- a).- incrementos locales de temperatura
- b).- microdeformación de volúmenes libres de defectos
- c).- deformación superficial y/o
- d).- un estado hidrostático de esfuerzos en los polvos durante la molienda.

Un mecanismo de desgaste por fricción también puede considerarse. La transferencia de material en los aglomerados de polvos frágiles durante la molienda puede estar relacionado a las condiciones que controlan el "límite de disminución", cuando se alcanza dicho límite en el sistema de multicomponentes frágiles, las condiciones pueden ser favorables para la soldadura en frío u otro mecanismo de transferencia de material que de como resultado una aleación mecánica.

### 2.3 Cinética de la aleación mecánica

En la mecánica de un Molino Spex se pueden hacer las siguientes consideraciones de cinética de la aleación mecánica:

- i) Que velocidad alcanza el medio de molienda (bolas)?.
- ii) Cuanta energía es transferida al ambiente (polvos) durante un impacto?.
- iii) Que tanta energía se transfiere como calor a los polvos?.

Para tratar de resolver estas cuestiones se construyó un simulador por computación del interior del molino durante la operación para ver el proceso de colisión relacionado con la aleación mecánica.

El modelo consiste de una versión simplificada de los movimientos del recipiente combinado con los movimientos supuestos de las bolas basados en mecánica clásica y geometría analítica. El movimiento del recipiente se registró en videocinta, después de disminuir su velocidad aparente con el uso de un estroboscopio de alta precisión.

Esta videocinta posteriormente fue analizada con un sistema computacional de Análisis de Movimiento que convirtió el movimiento analógico del recipiente en coordenadas digitales de la velocidad y del desplazamiento, basado en constantes de tiempo apropiadas de calibraciones de longitud. El movimiento de las bolas y su velocidad con el recipiente fueron monitoreados continuamente por el programa. El movimiento de las bolas se estudió por observación a través de un recipiente transparente de lucita. El impacto de las bolas disipa energía cinética, se registraron las trayectorias, la dirección de las bolas y su velocidad ajustada en base a la geometría de colisión, el impulso del recipiente y los efectos gravitacionales; se ajustaron los valores geométricos y la energía cinética en base a la restitución de las bolas cubiertas de polvo de acero inoxidable, como se determinó en un experimento por separado.

La tabla 2.3 muestra el número de impactos ocurridos para 0.5 y 1.0 segundos de molienda a diferentes cargas de bolas. Como se puede ver la gran mayoría de los impactos ocurrió en el rango de  $1 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-5}$  ergs de energía disipada durante la colisión. Esta información se puede utilizar para estimar los incrementos de temperatura en el polvo, inducidos por la energía cinética de las bolas.

Tabla 2.3 Número de impactos para diferentes valores de bolas y energía cinética

Número de bolas usado(2g c.u)	Energía cinética de impacto (J)				
	$10^{-7}$ - $10^{-4}$	$10^{-4}$ - $10^{-3}$	$10^{-3}$ - $10^{-2}$	$10^{-2}$ - $10^{-1}$	$10^{-1}$ - $10^0$
tiempo de operación 0.5 segundos					
5	0	43	297	3	0
10	0	78	505	13	1
15	4	124	928	24	0
tiempo de operación 1.0 segundos					
5	0	78	612	3	0
10	0	148	1201	13	2
15	4	229	1873	24	0

Una expresión (dada para el corte localizado de las partículas de polvo atrapadas entre 2 bolas que colisionan) está dada por :

$$\Delta T = F / 2 \{ \Delta t / \pi k_o \rho_p C_p \}^{1/2} \quad (2.1)$$

Donde F es el flujo de energía disipada =  $\sigma_n v_r$  ; donde  $\sigma_n$  es el esfuerzo normal debido a la colisión y  $v_r$  es la velocidad relativa de las bolas antes del impacto,  $\Delta t$  es el tiempo de vida del estado de esfuerzos,  $\rho_p$  es la densidad de las partículas de polvo,  $k_o$  es la conductividad térmica del polvo y  $C_p$  el calor específico del polvo.

Con las constantes apropiadas puestas en esta expresión para Ge se calcularon incrementos de temperatura de 10 °K y 95 °K para  $v_r = 2 \text{ ms}^{-1}$  y  $v_r = 18.7 \text{ ms}^{-1}$  respectivamente. El valor de  $v_r = 18.7 \text{ ms}^{-1}$  fue el valor máximo determinado por el modelo computacional.

Se tiene un modelo para la aleación mecánica de polvos dúctiles producidos tanto en el molino Spex como en el molino Atritor. Este modelo trata la impactación de un cilindro poroso de polvo, compuesto de muchas partículas individuales de polvo entre 2 superficies planas.

Las superficies se consideran planas debido a que el radio del cilindro de polvo es mucho más pequeño que el radio de la superficie de la bola. La geometría para este modelo está dada en la fig.2.5

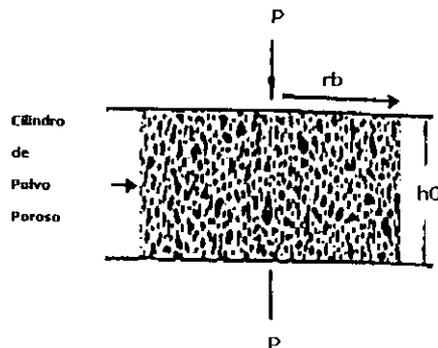


Fig.2.5 Modelo esquemático de Courtney y Maurice (1990) para impactación de un cilindro poroso de polvo.

Desarrollando una expresión para el tiempo de la molienda mecánica . El tiempo de procesamiento  $t_p$  está dado por:

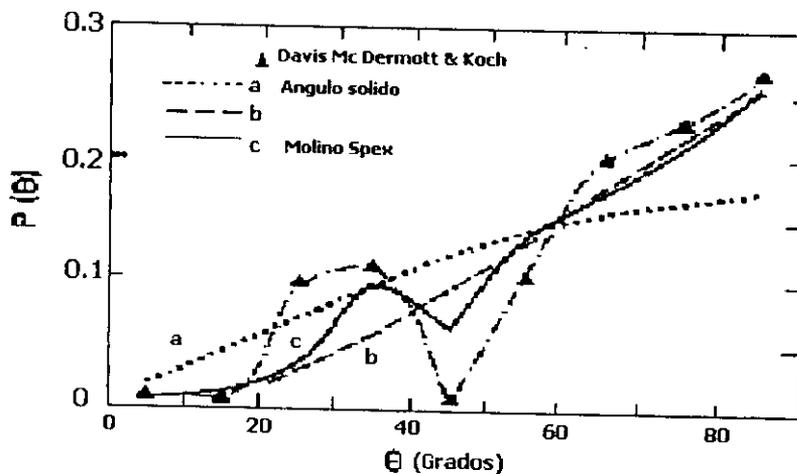
$$t_p = V_p E t_c / \epsilon \pi m^2 h_o \quad (2.2)$$

Donde  $V_p$  es el volumen total del polvo;  $E$  es la deformación total necesaria para alejar;  $t_c$  es el tiempo entre eventos de impacto (que es determinado por la "celda unitaria") del molino. En el molino Spex la celda unitaria está definida como el volumen del molino dividido por el número de bolas que contiene. En un molino atritor la celda unitaria está definida como el volumen de cada bola por ejemplo: para una densidad de empaquetamiento de 0.5 la celda unitaria es aproximadamente el doble del volumen de una bola. Los autores describen como determinar cada uno de los parámetros en la expresión para  $t_p$ . Entonces calcularon los tiempos estimados de molienda para aleación mecánica en ambos molinos. Cualitativamente los resultados concuerdan con lo experimental, en donde el molino atritor requiere de tiempos más largos que el molino Spex. La magnitud de los tiempos de molienda son demasiado cortos comparados con la experimental. Así no se incluyen los tiempos de tránsito para el desarrollo de un estado estacionario de distribución de partículas y solo se trató más significativamente las colisiones de frente. Estas describen como se pueden incluir en este modelo los ángulos de impacto para las colisiones. La aproximación más simple es considerar la probabilidad de que una bola impacte una superficie plana en un ángulo menor que  $\theta$ . Una colisión de frente corresponde a un ángulo de impacto de  $0^\circ$ . Esta probabilidad está dada por  $P(<\theta) = 1 - \cos \theta$  y está graficada como "a" en la figura 2.6, la cual representa una distribución al azar, la curva "b" representa una distribución diagonal hacia ángulos de primera vista, la curva "c" representa la distribución esperada para el molino Spex que contiene una cuantas bolas mientras que la curva "d" es del modelo de Mc Dermott (1988) para un molino Spex con 15 bolas. Al aumentar el número de bolas, el número relativo de impactos directos disminuye. La consideración de las distribuciones del ángulo de impacto resultaría en una disminución de las velocidades promedio y por lo tanto de la energía cinética de las bolas, incrementando así los tiempos de procesado de la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Tiempos estimados de molienda para aleación mecánica.

Tipo de Molino	Material	Tiempo (min). a	Tiempo (min). b
Atritor de radio de bola $2,4 \times 10^{-3}$ m	Al	120-210	500-830
	Cu	38-64	120-210
	Fe	44-73	150-250
Spex, $r=2.4 \times 10^{-3}$ m	Al	2.4-4.0	8.1-14.0
	Cu	0.7-1.1	2.4-4.0
	Fe	0.8-1.3	2.7-4.6
Spex, $r=6.4 \times 10^{-3}$ m	Al	1.8-3.1	6.7-11.0
	Cu	0.3-0.5	1.8-3.1
	Fe	0.4-0.7	2.1-3.6

Fig.2.6 Funciones de distribución de ángulos de impacto Los triángulos representan distribuciones observadas/simuladas en un molino Spex con un gran número de bolas (Davis, 1988). La Curva "a" representa una distribución al azar (ángulo sólido); la curva "b" representa una distribución sesgada hacia ángulos oblicuos; la curva "c" representa la distribución esperada para un molino Spex con relativamente pocas bolas; la curva "d" se refiere a un molino Spex con muchas bolas.



#### 2.4 Efectos de la temperatura durante la molienda

La temperatura que los polvos adquieren durante la molienda es un parámetro crítico que puede controlar la estructura final. Si la molienda se lleva a cabo bajo condiciones ambientales el molino y/o los polvos absorben calor proveniente del motor del molino, y de la fricción en los cojinetes del molino y de la energía cinética del medio de molienda. La temperatura microscópica del molino y de los polvos ha sido medida por varios investigadores en donde se ha medido la temperatura exterior de un molino Spex como una función del tiempo de molienda utilizando termopares. La temperatura se incrementó con el tiempo de molienda y alcanzó un valor de equilibrio (saturación) después de 1 hora de molienda, el valor de saturación fue una función del número de bolas en el recipiente; sin bolas en el molino, la temperatura del recipiente se incrementó a un valor de equilibrio de 40 a 42 °C. El aumento máximo de temperatura observado fue de hasta 50 °C (con 13 bolas). Así en un molino Spex, mucho del calor viene del motor y los cojinetes. Es posible disminuir significativamente la temperatura macroscópica del molino, en este caso utilizando convección forzada de aire, por ejemplo un ventilador, con lo cual se puede obtener una temperatura de saturación de 35 a 40 °C aún con una energía cinética máxima de las bolas. La temperatura macroscópica del molino es una función del diseño del recipiente así como de la energía cinética del medio de molienda, en el molino Spex aproximadamente las 2/3 partes del aumento de temperatura provienen del motor, cojinetes etc. no de la energía cinética de las bolas.

Incrementos muy grandes de temperatura han sido observados en un molino atritor de alta velocidad, en donde se midió una temperatura máxima en estado estacionario de 172°C usando una velocidad máxima de rotación de 450 r.p.m. se notó en el molino vibratorio temperaturas de hasta 120°C.

Sin embargo, el molino vibrador Invicta (modelo BX920/2, de Grantham Electrical Co) exhibe poco o ningún calentamiento por encima del ambiente. Así encontramos que el calentamiento es una fuerte función del mecanismo de molienda. Las temperaturas máximas de trabajo medidas para la mayoría de los molinos más comunes son menores a 100°C, siendo posible por supuesto enfriar los molinos. Los molinos atritores típicamente son enfriados con agua, algunos investigadores han enfriado molinos experimentales con nitrógeno líquido.

Sin embargo, las superficies del polvo pueden exhibir temperaturas significativamente mayores durante la molienda que pueden ser medidas macroscópicamente (el calentamiento microscópico puede ser grande): Se ha sugerido que durante la molienda pudiera ocurrir una fusión debida a una severa deformación plástica localizada de los polvos. Existe una clara evidencia de la fusión de la superficie del polvo en la consolidación por onda de choque de los polvos. Sin embargo, en los experimentos típicos de onda de choque, las velocidades de los "flyers" son del orden de 500 a 1000 m/s comparados con las velocidades de las bolas en los molinos típicos de bolas; de 1 a 20 m/s.

Por supuesto es muy difícil medir la temperatura de transito de las superficies del polvo durante la molienda debido a la naturaleza microscópica y dinámica del proceso. Se han utilizado 2 aproximaciones diferentes para estimar la temperatura que se puede obtener en los polvos molidos:

Un método es obtener la temperatura de los modelos apropiados y el otro es inferir tal temperatura de la estructura/microestructura del polvo producido. Schwarzs y Koch (1986) hicieron un cálculo aproximado para el  $\Delta T$  en un molino Spex estimaron incrementos menores a 100°C para Ge. Otra aproximación consiste en considerar un calentamiento microscópico debido a la fricción de deslizamiento (Crarlaw y Jaeger, 1959). Este análisis considera un sistema en el cual un cuerpo está haciendo contacto con otro sobre un área limitada mientras se está moviendo sobre una superficie a una velocidad constante. Si se considera cuadrada el área de contacto, el incremento microscópico de temperatura está dado por:

$$\Delta T = f w v r / 4.24 L J ( k_1 + k_2 ) \quad (2.3)$$

donde  $f$  es el coeficiente de fricción,  $w$  es la carga normal,  $L$  es media longitud lateral del área de contacto,  $J$  es el equivalente mecánico del calor y  $k_1$  y  $k_2$  son las conductividades térmicas de los componentes 1 y 2 respectivamente. Para un material dado con sus constantes y la masa especificada de la bola, la expresión  $\Delta T$  es proporcional a  $1/L$ . Así la magnitud de  $\Delta T$  depende del área de contacto. Para las áreas más pequeñas de contacto, por ej.  $L = 1$  nm, valores de  $\Delta T$  para Ge-Si, Si-Si o Ge-Ge pueden estar en el orden de 500 °K. Claramente  $\Delta T$  en el modelo anterior depende del volumen involucrado. Todos los modelos desarrollados a la fecha para determinar  $\Delta T$  son razonables, pero no definitivos. Existen demasiadas variables desconocidas, por ejemplo el tamaño del elemento de volumen que es calentado durante una colisión, para probar por cálculo la magnitud del aumento de temperatura en un sistema dado de polvos. Sin embargo, la evidencia microestructural del producto final del polvo tiende a sostener los modestos incrementos de temperatura predichos por cálculos aproximados para los enérgicos molinos usuales.

Materiales dúctiles aleados mecánicamente exhiben bandas de deformación, líneas de deslizamiento (como se revela en el microscopio óptico) o altas densidades de dislocación y bandas de deformación como se ve en el MET (microscopio electrónico de transmisión). Estas observaciones indican que la recrystalización no se ha llevado a cabo durante la molienda por lo que la temperatura del polvo debe estar por debajo de la temperatura de recrystalización de un material dado. Esto es, que se observa una microestructura trabajada en frío y no una microestructura trabajada en caliente.

De manera similar la aleación mecánica de aleaciones amorfas, en general, no exhiben cristalización in-situ, sugiriendo que las temperaturas del polvo permanecen por abajo de la de cristalización de la aleación amorfa. Existen varios contra ejemplos a esta observación general, en los cuales las fases cristalinas se observan bajo condiciones altamente energéticas y donde se presume se originaron de una cristalización in-situ debido a las temperaturas obtenidas durante la molienda.

En un esfuerzo por obtener un límite superior de las temperaturas obtenidas en los polvos durante la molienda, se ha estudiado la respuesta al revenido de una martensita tetragonal "fresca" en una aleación Fe-1.2% C, se usó Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para seguir la descomposición de la martensita como carburo épsilon y después precipitados de  $Fe_3C$  de la matriz de martensita aproximadamente a 418 °K y 575 °K respectivamente. En la fig.2.7 se

muestra un análisis de DSC para el polvo de martensita sin molienda, el porcentaje de  $Fe_3C$  convertido se calibró por recocido en un experimento por separado y en esta forma el DSC puede monitorear la cantidad de martensita descompuesta que ocurre durante la molienda. Esto dió un límite superior a la temperatura alcanzada por los polvos durante la molienda (se determinó estar entre 265 y 280 °C). Los defectos (lineales) dislocaciones y defectos puntuales, que presumiblemente se introducen durante la molienda, pueden acelerar la reacción de precipitación de  $Fe_3C$  de tal manera que dicha reacción ocurriera a temperaturas inferiores. En el molino de bolas de alta energía es inusual que la deformación plástica pueda ser introducida en materiales nominalmente frágiles como la martensita del Fe-1.2% C que se fractura en un régimen elástico bajo deformación uniaxial. El límite superior de temperatura durante la molienda de este material determinado experimentalmente, es consistente con la mecánica del molino Spex.

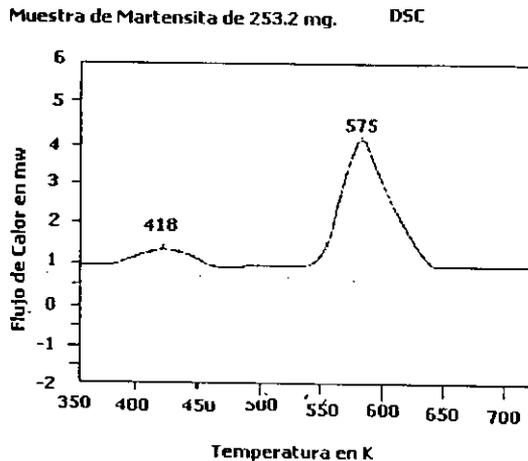


Fig. 2.7 Análisis por DSC de la descomposición de martensita de un polvo con una composición de Fe-1.2% C (polvo martensítico). Los picos representan la descomposición de la martensita en carburo épsilon (418K) y cementita (575 K).

Un experimento conducido por Davis y colaboradores. (1988) sugiere solo incrementos modestos de temperatura- de 100 a 200°C- al moler polvos de Bi, siendo el bismuto un material frágil con bajo punto de fusión-271°C- se consideró que si la temperatura local del polvo subía arriba del punto de fusión ello sería revelado por un examen microscópico por lá

presencia de morfologías planas, de superficie vítrea indicativas de la fusión superficial. No se observó tal morfología sugiriendo que la molienda del bismuto no producía incrementos de temperatura mayores o iguales a 271°C.

En contraste Miller y colaboradores(1986) observaron grandes incrementos de temperatura en experimentos de impacto. Se midió la emisión infrarroja de varios monocristales de materiales aislantes al impacto de cargas desde 0.5 Kg a diferentes velocidades. En la tabla 2.5 se dan varios ejemplos de sus resultados.

Tabla 2.5 Temperaturas máximas para materiales impactados.

Material	Velocidad de impacto(m/s)	Tmax. (°C)
NaCl	18.5	380
NH <sub>4</sub> ClO <sub>3</sub>	5.5	400
Ciclotrimetileno	5.5	200

Si la energía cinética del impacto estuviera distribuida uniformemente sobre las muestras, se esperaría únicamente una sobret temperatura de aproximadamente 0.2°C. La emisión infrarroja observada sugiere volúmenes localizados muy pequeños, por ejemplo protuberancias que deben ser la fuente del calentamiento observado.

Los experimentos anteriores y sus cálculos sugieren que algún calentamiento de los polvos sucede durante la molienda mecánica en los molinos "convencionales" de bolas de alta energía tal como el molino agitador Spex. Sin embargo se cree que el aumento de temperatura es modesto (en un rango de 100-200 °C). Todas las discusiones anteriores consideran la entrada de calor desde la energía mecánica de los medios de molienda e ignoran cualquier calor adicional que puede ser generado por reacciones exotérmicas de los componentes de los polvos (como los calores de formación de ciertos compuestos intermetálicos), o la reducción de óxidos metálicos. En estos casos especiales los incrementos de temperatura pueden exceder la temperatura de fusión de los componentes del polvo.

### 2.5 Relaciones de los procesos de desgaste y erosión

Los procesos de desgaste en sistemas deslizantes tienen algunos hechos en común con la aleación mecánica y la molienda que pueden ayudar a elucidar los complejos mecanismos de ambos fenómenos. Rigney y colaboradores(1984) revisaron la fenomenología de los procesos

de desgaste en sistemas deslizantes. El desarrollo de tales procesos primero involucra contactos locales que causan grandes deformaciones plásticas en uno o en ambos componentes sólidos. La deformación plástica modifica la microestructura cercana a la superficie haciéndola inestable a cortes locales, en este caso, puede ocurrir entonces la transferencia de material, como en la aleación mecánica, y los componentes son posteriormente deformados y mezclados, dando lugar a una microestructura de granos muy finos con tamaños de grano nanocrystalino. Heilmann y colaboradores observaron (1983) partículas de deshecho en el desgaste de bloques de cobre con anillos de acero inoxidable 440 C que tenían tamaños de grano de 3 a 30 nm. Tales estructuras nanocrystalinas son observadas en polvo molido en bolas. La fina estructura de grano de este material transferido en desgaste se cree que es estabilizada por la mezcla - aleación mecánica - de una segunda fase. La dureza relativa del material transferido y el sustrato del material adyacente afectan la morfología superficial y la naturaleza del deshecho de desgaste. El deshecho perdido es frecuentemente derivado de la transferencia de material. La adhesión es aparentemente una influencia importante en varias etapas del proceso de desgaste por deslizamiento. El desgaste por deslizamiento es similar a la aleación mecánica/molienda ya que ambos involucran deformaciones cíclicas. Cada polvo o área de desgaste puede ser deformado muchas veces.

La erosión de partículas sólidas también tiene ciertos hechos en común con la aleación mecánica/molienda, en particular el impacto que experimentan las partículas puede dar luz sobre 2 aspectos de la aleación mecánica/molienda:

- 1.- los efectos térmicos y
- 2.- la deformación de materiales frágiles

Las velocidades de impacto en experimentos de impacto de monopartículas han sido típicamente de un orden de magnitud o mayor que en la molienda en bolas, Sundarajan y Shewmon (1983). Aún así los valores calculados de  $\Delta T$  para varios materiales a velocidades de impacto alrededor de 150 m/s van de solo 58 K para cobre a 210 K para acero inoxidable 301.

Experimentos de impacto de monopartículas nos dan información sobre la relación de escala entre la energía de fractura y el trabajo plástico para condiciones de deformación localizada. La profundidad crítica de penetración de la partícula como blanco para iniciar grietas laterales en el blanco depende de la geometría del indentador y el material o defectos propios del material (Lawn y Evans, 1977). Esto implica que en pequeños volúmenes, la deformación plástica puede ocurrir en lugar de fractura. *Por lo tanto en la molienda de materiales frágiles,*

*pequeñas asperezas, bordes agudos etc. o partículas frágiles de forma irregular pueden indentar otras partículas y causar flujo plástico-soldadura en frío en lugar de fractura, y así permitir que la aleación mecánica se lleve a cabo.*

## 2.6 Aleación mecánica II

### 2.6.1 Aleación mecánica de aleaciones ODS

La fuerza impulsora para el desarrollo de aleaciones mecánicas (por International Nickel Co) fue el propósito de combinar en una Superaleación base Ni la resistencia intermedia a la temperatura de un material endurecido por precipitación ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\gamma'$ ) con un níquel con resistencia a alta temperatura, resistencia debida a la dispersión de óxidos (ODS)- dispersión de Thorio en níquel endurecido- **La meta de las aleaciones de fase dispersa es hacer más resistente a la matriz de la aleación al impedir el movimiento de dislocaciones, la matriz permanece como el componente mayor que recibe la carga. La matriz metálica será endurecida en proporción a la efectividad de la dispersión como una barrera al movimiento de dislocaciones.**

La primera aleación estructural ODS fue polvo de aluminio sinterizado (SAP, desarrollado por Irmann, 1952). Este material: aluminio conteniendo hojuelas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  exhibía resistencia hasta el punto de fusión de la matriz de aluminio, su éxito condujo al desarrollo de materiales de mayor punto de fusión como el níquel thoriado ( $\text{Th}_2\text{O}$  en una matriz de níquel, Aders, 1964). Era deseable desarrollar aleaciones ODS con matrices más complejas, tales como las superaleaciones. Sin embargo, no era posible la síntesis de superaleaciones base níquel con dispersiones homogéneas finas de óxido que contienen metales reactivos tales como Al y Ti por técnicas tales como oxidación interna, recubrimiento superficial por ignición, reducción selectiva o mezcla de polvos (Benjamin, 1970). Por lo que INCO recurrió a la aleación mecánica involucrando en ello la molienda de bolas de alta energía. Este proceso involucra la molienda de los polvos de inicio en molino de bolas de alta energía junto con partículas dispersoides, seguida por la consolidación y procesos termomecánicos. En un proceso similar, llamado "reacción en molino", (Jangg y colaboradores, 1975) exitosamente formaron partículas dispersoides bien distribuidas por reacción química, con adiciones al molino. La ventaja de las aleaciones resistentes por dispersión radica en su habilidad para retener resistencia a una fracción elevada de su punto de fusión ( $\geq 0.9 T_f$ ) en donde otros mecanismos pierden rápidamente su efectividad

(como el endurecimiento por precipitación, endurecimiento por deformación o el endurecimiento por solución sólida). La mayor parte del desarrollo de las aleaciones ODS ha sido enfocado a las superaleaciones base níquel y aleaciones base hierro de alta temperatura y aleaciones base aluminio y recientemente a otros materiales como aleaciones base Ti, intermetálicos. Algunos artículos han descrito la síntesis, estructura y propiedades de aleaciones ODS preparadas por aleación mecánica y en estas se incluyen: Gilman y Benjamin (1983), Benn y colaboradores (1984), Sundaresan y Froes (1987), y algunos artículos en los libros "New Materials by Mechanical Alloying Techniques", editado por Arzt and Schultz (1989) y "Solid State Powder Processing" editado por Clauer y de Barbadillo (1990).

#### **2.6.2 Superaleaciones ODS base Ni y aleaciones ODS de alta temperatura base Fe producidas por aleación mecánica.**

La mayoría de las superaleaciones base Ni hechas más resistentes por dispersión con aleación mecánica son: Aleaciones INCONEL MA 754, MA 758 y MA 6000, en Japón se ha desarrollado una aleación similar, la TMO-2 (Yamazaki y colaboradores, 1990).

La aleación INCONEL MA 754 fue la primer superaleación ODS en ser producida en grandes cantidades (Weber, 1980). Es esencialmente una aleación de Ni-20%Cr endurecida con aproximadamente 1% en volumen de  $Y_2O_3$ . Los polvos de Ni, Cr y  $Y_2O_3$  son molidos hasta que se forma una aleación homogénea de Ni-20%Cr en donde las partículas de  $Y_2O_3$  están uniformemente distribuidas. La extrusión en caliente, frecuentemente seguida de una laminación en caliente, es el proceso típico de consolidación para aleaciones ODS aleadas mecánicamente, para estas operaciones el polvo es sellado en una lata de acero. Posterior a la consolidación sigue una etapa de recristalización, frecuentemente direccional, que da como resultado granos alargados, con una relación de alto aspecto que son muy estables debido a los óxidos inertes. Después de la cristalización direccional los granos tienen dimensiones típicas de aproximadamente 500 a 700 micrones paralelos a las direcciones de trabajo y de aprox. 15 micrones perpendiculares a esta dirección (Stephens y Nix, 1985)

La distribución de óxidos dispersoides se muestra en la figura 2.8. Las partículas finas son una dispersión uniforme de aluminatos de ytrio estables formados por la reacción del  $Y_2O_3$  agregado, el exceso de oxígeno en el polvo y el aluminio adicionado para atrapar el oxígeno (Benjamin y

colaboradores, 1974), las partículas más grandes son de carbonitruro de titanio. Los dispersoides son típicamente de 14 nm de diámetro con un espaciamiento promedio de 0.4 micras.

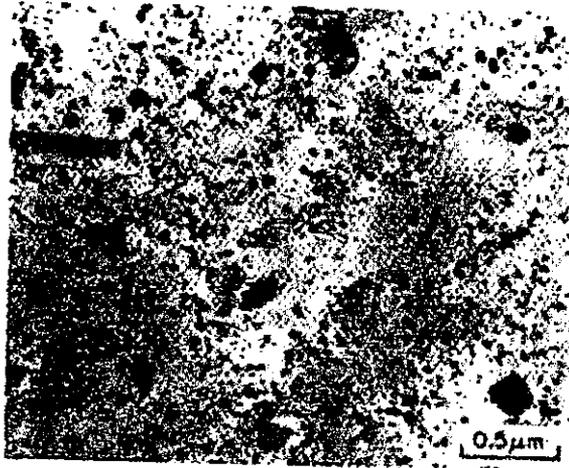


Fig. 2.8 Micrografía de MET de INCONEL MA 754 mostrando una distribución uniforme de la fina dispersión primaria, la presencia de carbonitruros más gruesos y micromaclas. Las propiedades de esfuerzo a la ruptura a 1093 °C de esta aleación son comparadas con las de otros materiales en la figura 2.9.

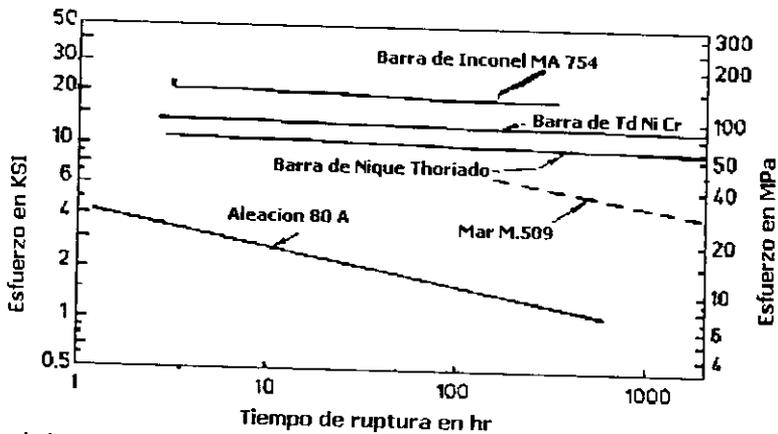


Fig. 2.9 Propiedades de esfuerzo a la ruptura de INCONEL MA 754, comparadas con otros materiales (según Weber, 1980).

La aleación MA 754 al igual que otras aleaciones ODS tiene una curva muy plana de Log de esfuerzos-Log de ruptura comparada con aleaciones convencionales, su resistencia de aproximadamente 100 Mpa para 100 horas de vida es algo mayor que las otras aleaciones ODS y varias veces mayor que los materiales convencionales (aleaciones MAR-M, 509 y aleación 80 A).

Así, mientras la aleación MA 754 es comparable con la de NiCr(thorio) no tiene dispersoides radioactivos, así que es adecuada para aplicaciones tales como aspas de turbinas de gas.

La aleación INCOLOY base Fe MA956 contiene alrededor de 20% Cr, 4.5% Al, 0.5% Ti y cerca de 0.5%  $Y_2O_3$ , puede ser utilizada a temperaturas cercanas a 1300°C en atmósferas corrosivas (Sundaresan y Froes, 1987). Se puede fabricar fácilmente, puede ser trabajada en frío y puede ser unida por varias técnicas de soldadura, sus laminas pueden ser dobladas más de 150° alrededor de un diámetro igual o el doble del espesor de la hoja (Weber, 1980).

Las propiedades mecánicas de alta temperatura de las aleaciones ODS producidas por aleación mecánica fueron revisadas por Arzt (1989) en particular los efectos de las partículas dispersoides y la estructura de grano en Creep. Se concluyó que los límites de grano pueden ser muy vulnerables en materiales ODS, para minimizar esta influencia detrimental se debe obtener una **alta relación del aspecto del grano (GAR)** en la dirección de carga, los monocristales son lo más deseable.

### 2.6.3 Dispersión de óxidos en aleaciones

Ha sido ampliamente reconocido que en teoría una dispersión de partículas en una matriz metálica aumenta la resistencia y la estabilidad térmica de los materiales. Con la llegada de la aleación mecánica, fue posible poner en práctica ésta teoría con la incorporación exitosa de partículas muy finas en arreglos regularmente uniformes dentro de matrices metálicas frecuentemente resistentes a la oxidación y a la corrosión y como ejemplo de ello tenemos a las aleaciones comerciales anteriormente mencionadas (inconel MA754, MA956 y MA6000).

### 2.6.4 Microestructura de las aleaciones ODS

En la figura 2.10 se muestra una micrografía típica de una aleación mecánicamente aleada que incrementó su resistencia con una dispersión de óxidos (ODS). Las partículas de óxido presentes como una fina dispersión de partículas esféricas, son incoherentes con la matriz.

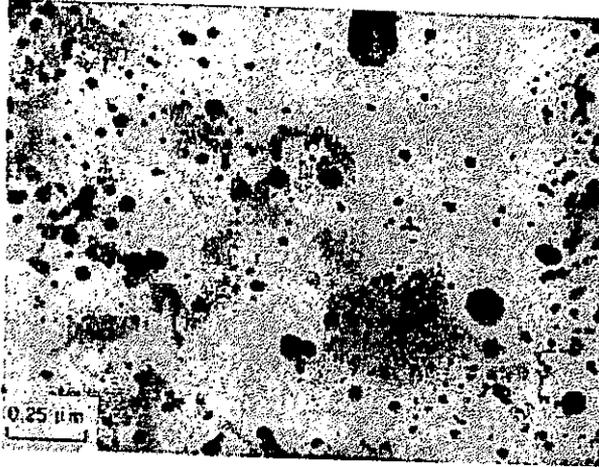


Fig. 2.10 Micrografía de MET mostrando una dispersión uniforme de partículas de dispersoides de  $Y_2O_3$  en INCONEL MA754.

En la figura 2.11 se muestra una comparación para una ruptura de 100 horas para 2 aleaciones ODS y una superaleación ODS contra varias superaleaciones de alta resistencia, se ilustra la ventaja que tienen las aleaciones ODS y las superaleaciones ODS sobre las superaleaciones a altas temperaturas. En particular queda demostrada la resistencia superior de la INCONEL MA6000 a temperaturas intermedias y altas. Esto se debe al hecho que la aleación MA6000 tiene una superaleación en lugar de una matriz de solución sólida, que combina los efectos de resistencia de los precipitados coherentes  $\gamma'$  y los dispersoides de Ytrio para una mayor resistencia.

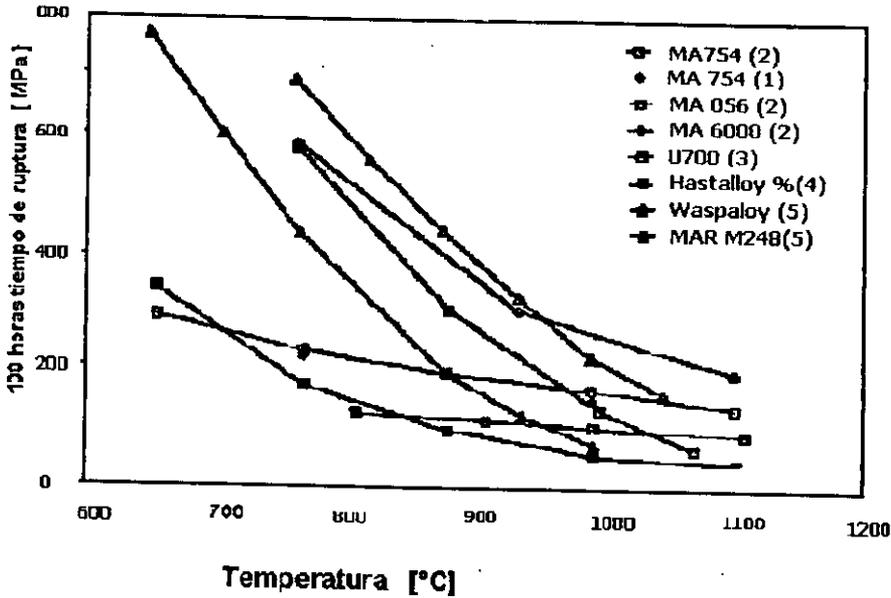


Fig.2.11 Comparación de la temperatura contra la ruptura para 100 horas de vida de 2 aleaciones ODS, una superaleación ODS y varias superaleaciones endurecidas por  $\gamma'$ .

Una ventaja primaria con las aleaciones ODS es que el óxido es efectivamente estable en la matriz en temperaturas en endurecimiento típico de fase intermetálica de superaleaciones. Resulta ineficaz al engrosar dicha fase intermetálica y es ineficaz porque ya no funciona como barrera al movimiento de dislocaciones. Lo que no sucede por ejemplo con las aleaciones MA754, MA956, y MA6000 donde se ha encontrado que los dispersoides de Ytrio no engrosan significativamente abajo de 1150°C. Estos dispersoides inertes imposibilitan el corte de partículas por dislocaciones, lo cual es posible para superaleaciones.

Para que los materiales endurecidos por dispersión puedan mantener elevadas resistencias a altas temperaturas, los dispersoides deben poseer ciertas características que incluyen:

Estabilidad química, cristalografica y microestructural a altas temperaturas, lo que requiere que los dispersoides tengan altas temperaturas de fusión, baja solubilidad en la matriz, bajas

velocidades de difusión en la matriz, módulos de alto valor y altos calores negativos de formación. En general, el punto de fusión del óxido debe ser mayor de 1300°C, y la energía libre de formación del dispersoide debe ser mayor de 90 000 cal/mol y mayor en un sentido negativo que los óxidos de la matriz.

Basados en los argumentos de endurecimiento de Orowan, los requerimientos típicos de la fracción volumétrica del dispersoide son:

Espaciamiento entre partículas de 0.002 a 0.10 nm y

Tamaño de dispersoide de 10-100 nm.

En general para partículas más finas o una fracción volumétrica mayor, es menor el espaciamiento entre partículas y mayor la resistencia a cualquier temperatura o velocidad de deformación. Partículas finas y distribuciones uniformes garantizan menos problemas en términos de tenacidad, y disminución de resistencia de partículas en iniciación de grietas y crecimiento subcrítico de grietas.

Incluso se ha encontrado una mejoría en las propiedades mecánicas de alta temperatura cuando la estructura de grano del material es gruesa y altamente elongada en la dirección del eje principal del esfuerzo aplicado, dando así relaciones del aspecto de grano de 10 ó mayores.

En la figura 2.12 se presenta un ejemplo típico de una estructura de grano alargado. Estas microestructuras que tienden a minimizar el deslizamiento del límite de grano y otras deformaciones relacionadas y la nucleación de huecos (grietas) se obtienen por las técnicas adecuadas de procesamiento termomecánico, que incluye la consolidación de los polvos por extrusión en caliente seguida de una recristalización direccional por un recocido zonal para dar una estructura con granos gruesos y alargados.

Durante la recristalización se desarrollan texturas fuertes, un estudio de la recristalización en aleaciones ODS base Ni (6) encontró que las microestructuras alargadas se desarrollaban durante la recristalización secundaria, los factores que influyen en la recristalización secundaria, varían entre las aleaciones. Para aleaciones libres de  $\gamma'$  ó con contenidos menores al 15% en volumen, la recristalización secundaria depende exclusivamente de la historia termomecánica de la aleación, tal es el caso de la aleación MA754. Por otro lado en el caso de la aleación MA6000 la recristalización secundaria fue disparada por la disolución de  $\gamma'$  (con un contenido  $\geq$  al 50% en vol.) por lo que la temperatura solvus en estas aleaciones parece

ser una temperatura crítica. Sin embargo, el mecanismo exacto por el cual se forma esta textura, no es bien conocido. Se ha hecho una revisión de las texturas en otras aleaciones (7)

Como un ejemplo, se encontró por MET/SAD que el INCONEL MA754 tiene una textura de  $\langle 100 \rangle$ .

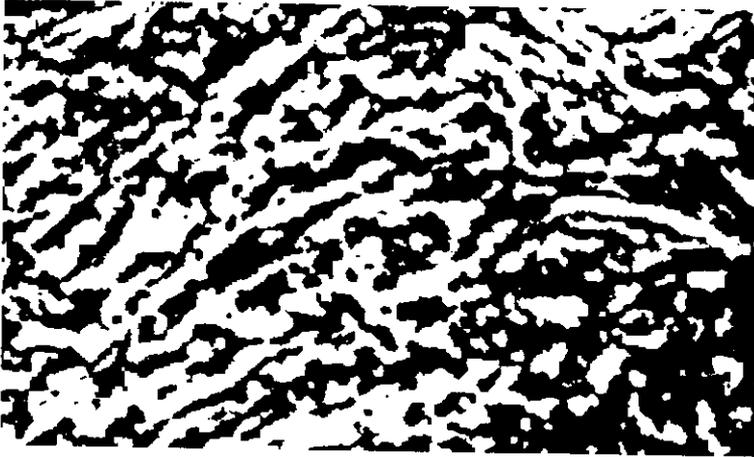


Fig. 2.12 Micrografía óptica de INCONEL MA754 mostrando la estructura alargada.

## 2.7 Efectos microestructural y nanoestructural en la resistencia

### 2.7.1 Efecto del tamaño y de la fracción volumétrica del dispersoide

Este efecto en las propiedades físicas de las aleaciones ODS ha sido estudiado extensivamente en varios materiales. Como se mencionó con anterioridad los primeros estudios se llevaron a cabo con aleaciones de polvo de aluminio sinterizado que son endurecidas por hojuelas bidimensionales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde se encontró que la resistencia a la tensión y el límite de cedencia se incrementaban al aumentar el contenido de óxido. Se requirieron altos contenidos de óxido (de 11-14% en peso) para obtener una resistencia máxima. Lenel y colaboradores (8) han descubierto que al incrementar el espesor de la hojuela disminuía la resistencia del material, primeramente a través de una disminución en la resistencia a la fractura como una consecuencia de bajas e inciertas ductilidades. Sin embargo, el comportamiento de estas aleaciones no es considerado como típico en el endurecimiento por dispersión debido a que el óxido es una

hojuela bidimensional y no esférica (estudios más relevantes de aleaciones comerciales tratan con materiales endurecidos por dispersoides esféricos). Se ha encontrado que el espaciamiento entre partículas, el tamaño de partícula y la fracción volumétrica de las partículas influyen todos en el incremento a la resistencia del material. Por ejemplo Clauer y Wilcox (9) encontraron que el comportamiento en Creep de la aleación TD-Ni era dependiente del tamaño de las partículas y de su espaciamiento. Consistente con los modelos de dislocación flexible en línea, estuvieron en posibilidad de correlacionar la velocidad de Creep en estado estacionario con  $d^2/r_v$ , donde  $d$  es el espaciamiento de centro a centro de partículas y  $r_v$  es el diámetro promedio de las partículas.

Un trabajo posterior (10) con una superaleación endurecida con dispersoides de ytrio indica que la resistencia a la ruptura en 100 horas variaba significativamente con el contenido de dispersoides. Estos investigadores encontraron que la resistencia máxima a la ruptura ocurría para un volumen de 1-2% de  $Y_2O_3$  y un tamaño promedio de partícula de 30 nm (300 Å). Un máximo secundario se encontró para un volumen de 1.5-2.5 % de  $Y_2O_3$  con tamaños de partícula de 45-57 nm (450-570Å).

El tema de la resistencia Creep involucra más que consideraciones de resistencia absoluta. Varios grupos de investigadores incluyendo a Wilshire, Nix, y Tien han encontrado que el comportamiento Creep en estado estacionario de las aleaciones ODS es afectado por la presencia de partículas endurecedoras en la matriz. Una ecuación empírica que se encontró aplicable en muchos materiales en un amplio rango de esfuerzos es la siguiente:

$$\epsilon_s = A (\sigma_a)^n \exp(-Q_{app}/RT) \quad (2.4)$$

Cuando se aplica ésta ecuación a los materiales ODS, se encuentra que el exponente de esfuerzos,  $n$ , es mayor que los valores observados de 3 a 5 en los metales puros y soluciones sólidas simples y que la energía de activación aparente ( $Q_{app}$ ) de Creep es generalmente mayor que para la autodifusión. Al incluir la dependencia de la temperatura en el módulo de Young en la ecuación anterior, se obtienen valores mayores para  $Q_{app}$  y son del orden de la energía de activación para autodifusión en la matriz. Los altos valores del exponente de esfuerzos han sido racionalizados al utilizar el concepto de un esfuerzo resistente que es una porción significativa del esfuerzo aplicado. Una modificación a la ecuación para Creep incorpora estos factores y es:

$$\epsilon_s = A' [(\sigma_a - \sigma_r)/E]^n \exp(-Q_{app}/RT) \quad (2.5)$$

Donde  $A'$  es una constante del material,  $\sigma_a$  es el esfuerzo aplicado,  $E$  es el modulo de Young, y  $R$  y  $T$  tienen su significado usual.

Un esfuerzo resistente eleva las características del material tales como las partículas endurecedoras que previenen el movimiento de dislocaciones. Así, el esfuerzo posterior se traslada directamente a la resistencia Creep.

### 2.7.2 Efecto del tamaño y morfología del grano

Varios autores han notado la influencia de la relación del aspecto del grano (GAR) en las propiedades mecánicas de las aleaciones ODS (11,12,13). En general se ha encontrado que un  $GAR \geq 10$  da como resultado una gran mejoría en Creep y tensión debido a la limitación de la cantidad de área de limite de grano con una orientación normal al esfuerzo aplicado. Por ejemplo Wilcox y Clauer (12) reportan que la resistencia mecánica se incrementa con el GAR donde el eje de esfuerzo está orientado paralelo a los granos alargados. El efecto pronunciado del GAR fue demostrado en pruebas realizadas a 1093°C en aleaciones TD-Ni y Níquel thoriado para el 0.2% del limite de cedencia, la resistencia a la ruptura en 100 horas y el esfuerzo para dar una velocidad mínima de creep de  $10^{-4} \text{ hr}^{-1}$ .

Benjamin y Bomford (11) también encontraron una relación entre la resistencia a 100 horas a la ruptura y el GAR (para superaleaciones endurecidas con Ytrio). Sin embargo encontraron que el esfuerzo a la ruptura se saturaba arriba de un GAR de 6, para una  $GAR < 6$ , la relación entre el esfuerzo de ruptura,  $\sigma_r$ , y el GAR podría estar relacionado a  $f/r_v$ , donde  $f$  es la fracción volumétrica de  $Y_2O_3$ . Estando esto de acuerdo con lo propuesto por Wilcox (12) que implicaban que  $\sigma_r$  es proporcional a  $r_v/d^2$ .

Anglin(14) estudió las propiedades de tensión longitudinales y transversales para varias aleaciones ODS a 760°C, encontrando que la ductilidad en ambas direcciones se incrementaba al incrementar el tamaño de grano y la relación de aspecto de grano(GAR). El material usado para este estudio recibió un tratamiento isotérmico que no dió un tamaño de grano constante o GAR para cada espécimen. Sin embargo, se dieron los resultados anteriores donde fue posible hallar una comparación.

Fraser y Evans (15) realizaron un modelo para explicar el efecto del incremento en la resistencia con el incremento del GAR. Trataron el material endurecido por dispersión como si fuera un compuesto fibroso en el cual las fibras están separadas por débiles regiones de limite de grano, introduciendo una fase dispersa en la matriz fibrosa que endurecería la matriz relativa al

límite de grano. Por lo tanto, la resistencia del material endurecido por dispersión, ODS, depende del producto del esfuerzo de corte del límite de grano,  $\tau_{GB}$ , y el área del límite. Así que, considerando que  $\tau_{GB}$  es constante, la resistencia del material solo podría ser incrementada al incrementar el área superficial del grano hasta el límite del esfuerzo de fractura de la matriz,  $\sigma_F$ . Fraser y Evans (15) predijeron una relación lineal entre la resistencia del material y el GAR que se saturaba en el punto en que  $\sigma_{DS} = \sigma_F$ .

En un trabajo más reciente, Arzt y Singer (16) encontraron que para INCONEL MA6000 había una transición de fractura intergranular a transgranular para un GAR de aproximadamente 20, y que ésta transición correspondía directamente al punto en el cual el tiempo de ruptura se hace constante al incrementar el GAR. El comportamiento observado se interpreta en términos de un acoplamiento entre el deslizamiento de los límites longitudinales controlado por difusión y el crecimiento de cavidades sobre límites transversales. A un bajo GAR, el crecimiento de cavidades controla el comportamiento de fractura y consecuentemente la fractura es intergranular. Un incremento en el GAR da como resultado una disminución en el crecimiento de cavidades y una disminución en el esfuerzo de corte sobre límites longitudinales. Eventualmente se alcanza un esfuerzo límite para el deslizamiento y el material fallará transgranularmente. Ellos muestran que el efecto es influido por indentaduras en el límite y el contenido de óxido en adición a la forma del grano, naturalmente que matrices monocristalinas serán mejores para ciertas aplicaciones uniaxiales. Sin embargo, es difícil mantener el asentamiento y distribución de partículas durante el procesamiento de la fase líquida.

### 2.7.3 Efectos de las interacciones dislocación-dispersoide

La presencia de dispersoides que son esencialmente inertes en la matriz afecta directamente la resistencia del material debido a que los dispersoides actúan como puntos de fuerte sujeción en la matriz, que inhiben el movimiento de dislocaciones.

Estudios experimentales del comportamiento en creep de éstas aleaciones endurecidas por los dispersoides anotan una alta dependencia de la velocidad de creep del esfuerzo y la existencia de un esfuerzo límite dependiente de la temperatura, el comportamiento observado es atribuido a la influencia directa de los dispersoides en la matriz. Las primeras teorías que tratan de explicar este comportamiento estuvieron basadas en el modelo de dislocaciones flexibles de Orowan(17,18).

En este modelo, se requiere de un esfuerzo crítico de corte para que una línea de dislocaciones deje a un lado a 2 partículas no deformadas en la matriz al arquearse entre ellas. Eventualmente inclinándose lo suficiente para terminar conectándose consigo misma y formar un bucle residual alrededor de la partícula. La teoría de Orowan y la teoría del endurecimiento por trabajado de Fisher y colaboradores(19) que está basada en la teoría de Orowan, fueron utilizadas para explicar el comportamiento de monocristales de Al-Cu endurecidos por trabajado por precipitados incoherentes  $\text{CuAl}_2$  (25). Posteriormente Lund y Nix (20) y Howson (8,21) encontraron que para diferentes aleaciones ODS graficando las velocidades creep de difusión compensada como una función de un modulo de esfuerzos compensado traen sus datos de creep a diferentes temperaturas sobre una gráfica maestra que tiende hacia un límite de esfuerzos. Estos autores reportaron que el esfuerzo límite era menor pero del orden del esfuerzo de Orowan. Sin embargo, no se ha encontrado una evidencia microestructural de bucles residuales en especímenes que han sido probados en creep y un trabajo experimental posterior ha mostrado que el límite de esfuerzos observado para creep en aleaciones ODS es menor que el esfuerzo de Orowan.

Con respecto al comportamiento a altas temperaturas, la teoría de Orowan fue reemplazada por teorías basadas en el escalamiento localizado de dislocaciones en la vecindad del dispersoide. Estas teorías predicen valores de esfuerzos de cedencia y límites menores que los correspondientes a Orowan. Shewfelt y Brown (22), por ejemplo, desarrollaron un modelo que encontró que la resistencia al flujo debida a un escalamiento localizado era de 0.4 del esfuerzo de Orowan.

El común denominador de las teorías del escalamiento es que el paso que controla la velocidad para la deformación es el escalamiento de las dislocaciones sobre las partículas.

La teoría de Ansell y Weertman (23) posteriormente modificada por Wilcox y Clauer (24) consideraron el escalamiento de dislocaciones de borde sobre partículas duras como la relación que controla el paso para creep. En este caso la dislocación deja a un lado la partícula dejando un bucle pellizcado alrededor de la partícula. La velocidad de deformación en estado estacionario fue dada (24) como el producto del número de sitios escalados por unidad de volumen, el área barrida por la dislocación después del escalamiento, el vector de Burger y la velocidad de escalamiento. Sin embargo, Ashby(25) consideró que la dislocación deja a un lado

la partícula con un escalamiento localizado sin dejar un bucle residual. La velocidad de creep  $\gamma$ , debida al escalamiento está dada en este modelo como:

$$\gamma = 2\pi D \mu b / f k T (\sigma / \mu)^3 \quad (2.6)$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\mu$  es el modulo de corte,  $b$  es el vector de Burger,  $f$  es la fracción volumétrica de las partículas,  $\sigma$  es el esfuerzo de corte aplicado,  $k$  y  $T$  tienen su significado usual.

Estos modelos no han sido completamente soportados por resultados experimentales a bajos esfuerzos y altas temperaturas. En efecto, existe una creciente evidencia que apoya la noción de una interacción atractiva entre la dislocación y el dispersoide (26-29). Este fenómeno fue primeramente llamado "anclado por salida lateral" por Nardone (27). Esto dio una evidencia microestructural que apoyaba al mecanismo, un ejemplo de ello se da en la figura 2.13, en donde posterior a la deformación creep de INCONEL MA754 las dislocaciones parecen estar fijadas en la salida lateral de las partículas, indicando que ellas han sido prevenidas de escapar de la partícula aún pensando que la dislocación pueda estar en una configuración altamente inclinada. Una evidencia posterior que apoya este mecanismo fue dada por Cooper (28) que utilizó el microscopio electrónico de transmisión para examinar especímenes de creep de INCONEL MA754 en un rango de ángulos de inclinación sobre los 45° encontrando que existían configuraciones similares a las de la fig. 2.13 de partícula-dislocación y que no cambiaban en el rango entero de inclinación, indicando que las configuraciones observadas de dislocaciones no eran simplemente el resultado de la permanencia de las dislocaciones en planos encima o debajo de la partícula, Schoeder y Arzt (29) presentaron micrografías de campo oscuro de MET que muestran claramente que la línea de dislocación está conectada con la partícula y posee la misma curvatura en la partícula que tiene lejos de ella.

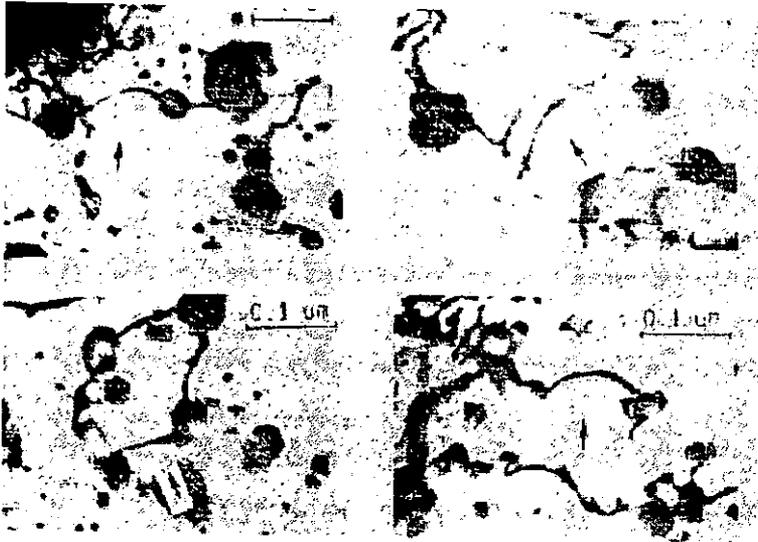


Figura 2.13 Anclado con salida lateral de dislocaciones por dispersoides, el material, INCONEL MA754, fue llevado a creep en estado estacionario a 760°C y 221 Mpa y entonces mantenido sin carga a 760 °C por 2 horas.

Esto apoya la sugerencia de que el anclado de la dislocación es en la salida lateral.

Se han propuesto modelos recientes para explicar el comportamiento observado a alta temperatura y bajos esfuerzos que sugieren que la asociación dislocación-partícula es una configuración de baja energía relativa a la situación en la cuál la dislocación y la partícula no están en contacto (26,30).

El microscopio electrónico de transmisión reveló que el grano nanocristalino tiene estructuras de celdas con dislocaciones y bandas de corte que se desarrollaron al incrementar el tiempo de molienda. La textura de deformación, que se determinó por difracción electrónica de la estructura que contiene celdas de dislocaciones de bajo ángulo de límite de grano desapareció con tiempos mayores de molienda y fue remplazada por una textura aleatoria consistente de nanocristales con límites de grano de alto ángulo.

Jan y Koch (1990) han mostrado que la dureza se incrementa al disminuir el tamaño de grano -para nanocristales de Fe producidos por molino de bolas. Se observó una relación Hall-Pech -para Dureza vs. Tamaño de grano  $d^{-1/2}$ .

$$\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (2.7)$$

Donde  $\sigma_0$  y  $k$  son constantes del material y  $d$  representa el tamaño de grano. Por lo tanto se puede inferir que si queremos un tamaño de grano muy pequeño, requeriremos de un esfuerzo mayor para lograr la deformación durante la molienda. Lo que concuerda con las observaciones realizadas durante la molienda, ya que notamos una rápida disminución del tamaño de grano al inicio de la molienda y posteriormente el refinamiento se hace más lento. El cambio en la resistencia producido por la microestructura es una consecuencia del bloqueo al movimiento de las dislocaciones.

## CAPITULO 3

### 3.1.1 Desarrollo experimental

La aleación mecánica se manufacturo a partir de polvos elementales de hierro y aluminio, teniendo el hierro una pureza de 99.9% y con un tamaño de malla entre 100 y 200 y el aluminio con una pureza de 99.97% y de malla 40. Para ello se usó un molino Attritor Union Process 01-HD, con una capacidad de 750 cm<sup>3</sup> el cual fue modificado para poder suministrar nitrógeno líquido a la cámara con su respectiva salida, además de colocarle un sensor de temperatura que al mismo tiempo sirve como control para mantener un medio criogénico con su respectivo aislamiento térmico (Fig. 3.1).

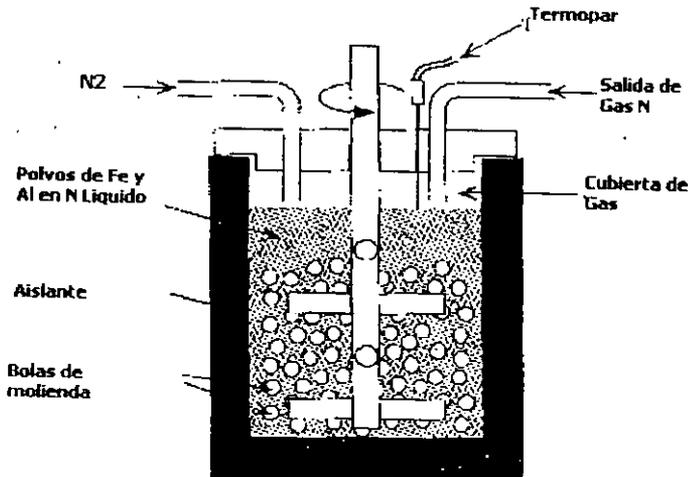


Fig. 3.1 Esquema de un molino atritor modificado para la aleación mecánica de Fe-Al.

El medio de molienda son bolas de acero inoxidable 440 C (con 16-18% de Cr, 0.95%-1.20% de C, 1% de Mn y 1% de Si) con un diámetro de 6.35 mm y una relación en masa de 1:10 en polvo a bolas respectivamente. Este proceso conocido como criomolienda se realizó en tiempos de 25 horas (tiempos mayores de molienda no producían una mayor reducción en el tamaño de partícula además de que los polvos se convertían en pirofóricos).

Una vez concluida la molienda, el molino se coloca en vacío para eliminar el nitrógeno líquido residual y posteriormente se lleva a una caja de guantes llena de argón, donde al llegar a la temperatura ambiente se realiza la separación del polvo y las bolas de acero inoxidable por medio de una criba.

Con el propósito de caracterizar materiales nanocristalinos base hierro se llevaron a cabo moliendas de aleaciones mecánicas criomolidas de Fe-3 % Al, Fe-4 % Al y Fe-10 % Al.

Posterior a la molienda, los polvos se consolidaron mediante la técnica de HIP (Hot Isostatic Press) y algunas muestras se trataron térmicamente a diferentes temperaturas. Otra consolidación se realizó al compactar los polvos resultantes en un dado rígido a 350 MPa y 550 °C en atmósfera de argón durante 30 minutos, los compactados resultantes fueron de 25.4 mm de diámetro y de 1 mm de espesor, cuya densidad se determinó usando la técnica de inmersión (1).

A estas muestras consolidadas se les trató térmicamente a 650 °C, 800 °C, 950 °C y 1100 °C en una atmósfera de argón durante 1 hora con el fin de obtener su estabilidad térmica (en cuanto a su tamaño de grano). En el caso de la molienda del hierro elemental la atmósfera no fue controlada, en cambio en el Fe-10%Al los polvos estuvieron sumergidos continuamente en nitrógeno líquido y durante el proceso se mantuvo una presión positiva de 500 Pa. Se ventiló el nitrógeno volatilizado en un burbujeador lleno de metanol, lo cual nos llevo a una reducción en la oxidación de los polvos de Fe-Al. El control experimental sobre el contenido de oxígeno en el material criomolido nos da un control sobre la formación in-situ de las partículas de óxido.

Finalmente estas muestras fueron preparadas, para de ellas obtener Análisis Químicos, Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Calorimetría Diferencial de Barrido(DSC), Pruebas de Dureza y Tensión y Rayos X.

Los análisis químicos de los polvos se realizaron utilizando fusión de gas inerte(realizados en Luvak Inc.). También se hicieron análisis después de la consolidación lo que nos indico que los cambios en composición durante el proceso de consolidación son mínimos.

La consolidación de las muestras se realizó según lo indica la tabla 3.1

Tabla 3.1 Consolidación de las muestras de Fe y Fe-Al

MUESTRA No.	Composición	Parámetros de Molienda	Parámetros de Compactación
HP4	Fe	T.amb. en metanol 25 hrs	350 Mpa a 550C 30 Minutos
HP11	Fe-10%Al	Crio.(Ar) 25 hrs.	350 MPA a 550C 30 Min.
HP18	Fe-10%Al	Crio.(N <sub>2</sub> ) 25 hrs	350 Mpa. a 550C 30 Min.
HP22	Fe-3%Al	Crio.(N <sub>2</sub> ) 25 hrs.	350 Mpa. a 550C 30 Min.
HP22	Fe-2.6%Al	Crio.(N <sub>2</sub> ) 25 hrs.	193 Mpa. a 900C 60 Min.

NOTA : HP indica que la muestra fue compactada con presión uniaxial en caliente.

### 3.1.2 Difracción de rayos X

Las pruebas de difracción de Rayos X se realizaron en un difractómetro Siemens D5000 con una radiación Cu K $\alpha$ . Las muestras fueron barridas en un rango de 2 a 120° (2 $\theta$ ) con una longitud de paso de 0.01°, un tiempo de conteo de 0.6 s, una long. de onda de 1.5406 Å y a temperatura ambiente. Se obtuvieron 2 patrones de difracción, el primero para una muestra de Fe-10%Al de 4 x 4 x 1 mm y el segundo para una muestra de Fe convencional de 4 x 2 x 0.2mm.

### 3.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se tomaron muestras de polvos durante el proceso de molienda (a diferentes tiempos de molienda para Fe-4%Al los tiempos fueron de 0 min., 10 min., 20 min., 40 min. Y 60 min. Para Fe-10%Al se tomaron muestras a 0 min., 10 min., 20 min. y 40 min.) Utilizando un Calorímetro Perkin-

Elmer DSC 7 y para proteger las muestras de polvo durante el análisis fueron protegidas con argón.

#### **3.1.4 Microscopía óptica**

Para la caracterización de las muestras se usó un microscopio Olympus Vanox AHMT3 preparándose las muestras con desbaste con lijas de SiC hasta 1200 y un ataque con Nital al 3% después de pulir para observar a 1200 X.

#### **3.1.5 Microscopía electrónica de barrido**

Las muestras de un tamaño aproximado de 3 x 4 mm se montaron en acrílico y se cubrieron con pintura de plata para su observación en un equipo Cole-Parmer 8851 modelo Oxford StereoScan 440 con software Leo.

#### **3.1.6 Microscopía electrónica de transmisión**

En este caso se realizó microscopía electrónica de Transmisión de campo claro y microscopía electrónica de alta resolución. La preparación de la muestra se hizo con un electrojet empleando una solución de ácido perclórico al 10%. El microscopio empleado fue un Jeol 120 trabajando a 120 kv. Obteniendo patrones de difracción de área selecta del material, fotografías de campo claro, fotografías de campo oscuro y fotografías de alta resolución. Todo ello con la finalidad de conocer el tamaño de grano, los dispersoides: su composición y su distribución.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 4.1 Análisis químico

Durante el proceso de criomolienda se incorporaron cantidades medibles de oxígeno y nitrógeno, que se reportan en la tabla 4.1:

Tabla 4.1 Análisis Químico de los polvos criomolidos en Nitrógeno líquido

Material	Tiempo de molienda	% en Peso de O <sub>2</sub>	% en Peso de N <sub>2</sub>
Fe	25 hrs.	1.18	0.155
Fe-4%Al	0 hrs.	0.13	0.019
Fe-4%Al	25 hrs.	0.28	0.880
Fe-10%Al	25 hrs.	2.49	0.29

Debemos recordar que los polvos elementales tienen la siguiente composición:

Fe de 99.9% de pureza con malla de 100-200.

Al de 99.97% de pureza en malla 40.

En el caso de la molienda de Fe elemental la atmósfera no fue controlada, no siendo así en el caso de las mezclas de Fe-Al que fueron molidas ya sea en nitrógeno o en argón, esto con la finalidad de disminuir la oxidación de los polvos de Fe-Al. Comparando los datos de la tabla 4.1 podemos notar que la velocidad de oxidación de la muestra de Fe-4%Al es de 0.006 % en peso/hr (con atmósfera controlada) para el Fe-10% Al su velocidad de oxidación es de 0.099 % en peso/hr mientras que en el caso del Fe es de 0.042 % en peso/hr (su atmósfera no fue controlada).

Los análisis químicos realizados a las muestras compactadas a 550 C durante 30 minutos nos indican que las concentraciones de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> se mantienen constantes con cierto error experimental. Cabe recalcar que el control experimental del contenido de oxígeno durante la molienda nos da un control sobre la formación in-situ de la partícula de óxido con lo cual se reduce la fracción volumétrica de las partículas dispersas que a su vez implica una reducción en el radio crítico que requiere la partícula para un anclado efectivo.

## 4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y rayos X

### 4.2.1 Rayos X

Durante el proceso de molienda crioquímica de los polvos elementales de Fe y Al se tomaron muestras a diferentes tiempos con el objeto de conocer el efecto del tiempo de molienda en el tamaño de grano y la extensión de la solubilidad sólida. Para lo cual se realizaron estudios de difracción de rayos X y Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las figuras 4.1 y 4.2 muestran los patrones de difracción obtenidos para el Fe-4%Al y Fe-10%Al como una función del tiempo de molienda.

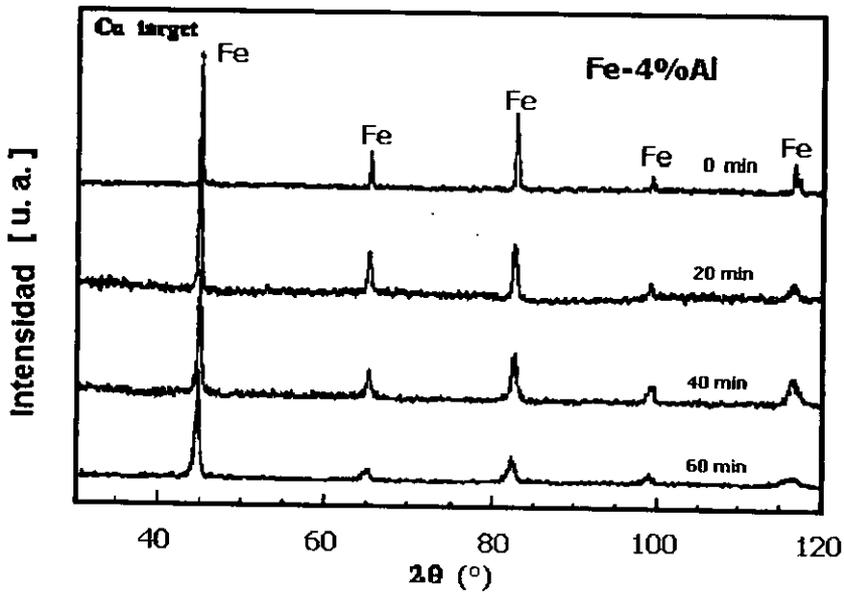


Fig. 4.1 Patrón de difracción de polvos de Fe-4%Al molidos a 0, 20, 40 y 60 minutos.

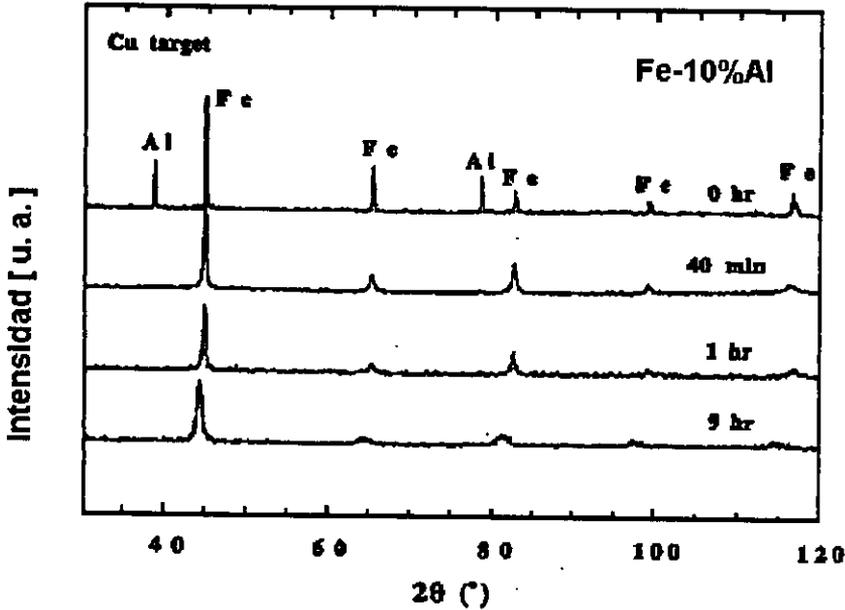


Fig. 4.2 Patrón de Difracción de polvos de Fe-10%Al molidos a 0, 40, 60 y 540 minutos.

La figura 4.1 muestra los picos de difracción del hierro, no observándose los picos para el aluminio debido posiblemente a la poca cantidad del mismo en la mezcla de Fe-4%Al, sin embargo en la fig. 4.2 que corresponde al difractograma de la aleación Fe-10%Al, se pueden identificar tanto los picos del hierro como los del aluminio, dichos picos son visibles en tiempos de 0 y 40 minutos, a un tiempo mayor los picos correspondientes al aluminio desaparecen, lo que cualitativamente nos indica que el aluminio se ha aleado con el hierro para formar una solución sólida, además también se observa el ensanchamiento de los picos del hierro, lo que indica el refinamiento del tamaño de grano (ello recibe un tratamiento posteriormente en la sección propia), este último comportamiento también se observó en la molienda del Fe-4%Al.

#### 4.2.2 Calorimetría

En las figuras 4.3 y 4.4 podemos observar los diagramas de Calorimetría diferencial de barrido de los polvos de Fe-4%Al y Fe-10%Al durante el período inicial de la criomolienda.

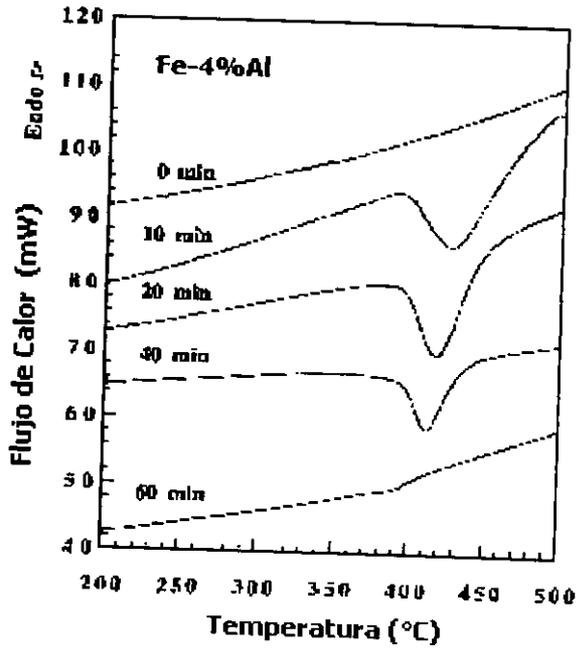


Fig. 4.3 Diagramas DSC para el Fe-4%Al con diferentes tiempos de molienda.

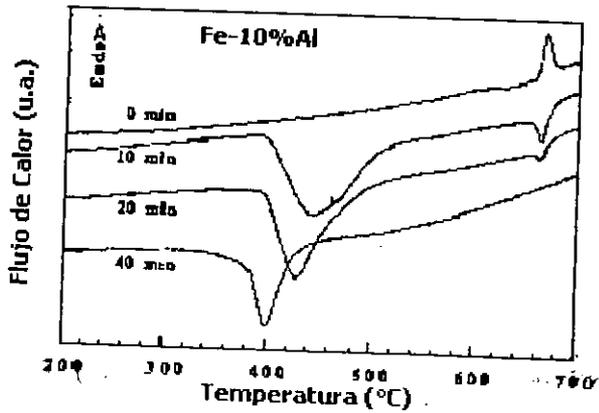


Fig. 4.4 diagramas DSC para una aleación de Fe-10%Al a diferentes tiempos de molienda.

Podemos observar un pico exotérmico en los polvos de Fe 4%Al y 2 picos en el de Fe 10% Al, todos estos picos exotérmicos desaparecieron después de un tiempo de molienda (de aproximadamente 60 minutos para la aleación Fe 4%Al y de 120 min. para la aleación Fe 10% Al).

Para poder determinar la naturaleza de estos picos exotérmicos en la aleación de Fe 10% Al se realizaron análisis en Rayos X de muestras molidas por 10 minutos y calentadas en el DSC en 3 puntos predeterminados:

A : antes del primer pico

B : después del primer pico y

C: siguiendo el segundo pico

Se enfriaron entonces las muestras a la mayor velocidad posible (aprox. 320 °C/min. ), y analizadas por difracción de rayos X como se muestra en la figura 4.5.

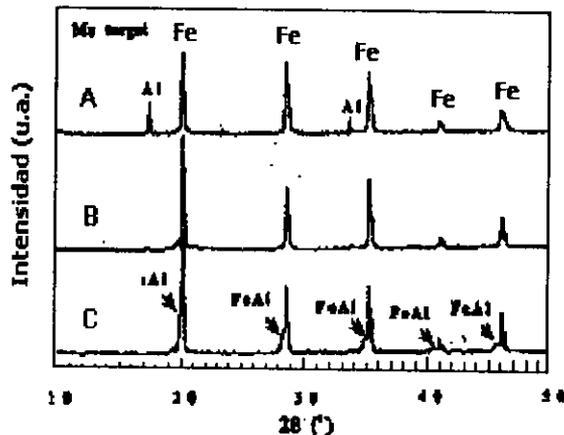


Fig. 4.5 Patrones de difracción de rayos X para polvos de Fe-10%Al molidos por 10 min. Y recocidos antes (muestra A) y después (muestra B) del primer pico exotérmico y después del segundo pico exotérmico(muestra C) en el Diagrama DSC

La figura 4.5 a muestra claramente que los picos de difracción del Al estaban presentes antes del primer pico, pero ya no fueron parte del espectro tomado inmediatamente después. Esto sugiere que el primer pico representa el calor liberado en la formación de la solución sólida del  $\alpha$ Fe. Para

confirmar la importancia del aluminio en la generación de este pico, se prepararon polvos de Fe puro empleando idénticas condiciones de molienda. El análisis DSC de estos polvos reveló que no había reacciones exotérmicas. Para la muestra que pasa por el segundo pico exotérmico (fig.4.5c) emerge un conjunto de nuevos picos de rayos X, que fueron indexados más como un compuesto intermetálico de FeAl que como  $Fe_3Al$  o solución sólida de Fe(Al). Esta observación es difícilmente interpretada por el diagrama de fase en equilibrio (Fig. 4.6), que determina como una sola fase la solución sólida de  $\alpha Fe$  en esta composición.

Aún el concepto de extensión del límite de fase metaestable (2) que en este rango de composición explicaba exitosamente la coexistencia de  $Fe_3Al$  y solución sólida  $\alpha Fe$  falla en justificar esto debido a que la fase FeAl no está en la vecindad de la solución sólida  $\alpha Fe$  en el diagrama de fase Fe-Al, lo que puede indicar que durante la molienda tenemos la formación de fases no predichas por el diagrama de fases.

Para estudiar la cinética de formación de la solución sólida durante la molienda se empleó la aleación de Fe 4%Al que tiene un solo pico exotérmico en el diagrama DSC. Es razonable considerar aquí que la formación de la solución sólida consiste de un componente mecánicamente inducido (durante la molienda en bolas) y de un componente térmicamente inducido (durante el calentamiento en el DSC) con lo último siendo reflejado en los diagramas DSC (como se ve en las figuras 4.3 y 4.4). Si se conoce el componente térmico de la entalpía de formación de la solución sólida entonces se puede calcular el componente mecánico de la entalpía de formación de la solución sólida si esta disponible la entalpía estándar de formación ( $\Delta H_{total}$ ). En este caso la entalpía estándar de formación de la solución sólida  $Fe_xAl_{1-x}$  (siendo x el contenido atómico) a 293°K puede ser aproximado por(3):

$$\Delta H_{total} = (-38000 + 28000x) \times (1-x) \quad (4.1)$$

Que nos da un  $\Delta H_{total} = -3.8$  kJ/mol para la formación de solución sólida de Fe 4%Al a partir de polvos elementales a 293°K(3). Basados en esta entalpía estándar de formación entonces podemos expresar la fracción de solución sólida formada durante la aleación mecánica como:

$$f = 1 - \Delta H / \Delta H_{total} \quad (4.2)$$

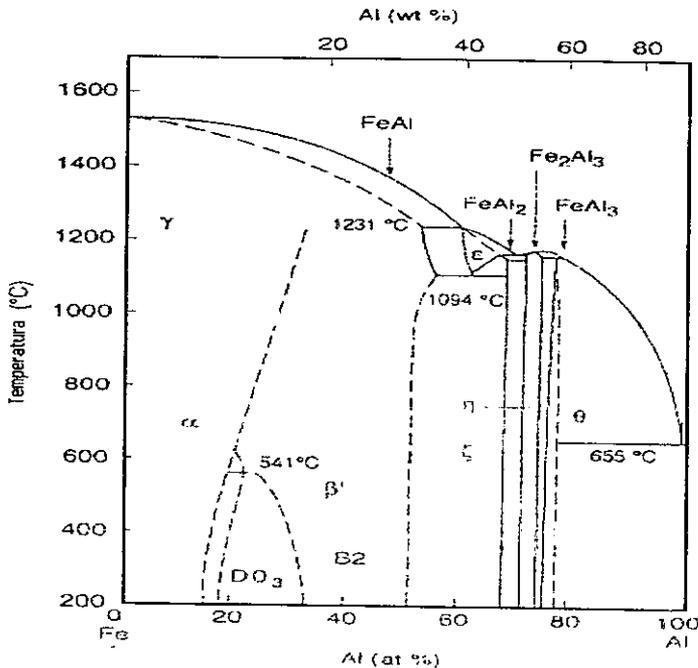
En la figura 4.7 se ilustra una gráfica de  $f$  vs.  $t$  siendo  $f$  la fracción de solución sólida formada por aleación mecánica y  $t$  el tiempo de molienda, que puede ajustarse a una ecuación del tipo de Johnson-Mehl-Avrami.

$$F = 1 - \exp(-0.0003 t^{2.3}) \quad (4.3)$$

El valor del parámetro cinético  $n = 2.3$  (menor que 2.5) nos sugiere que la reacción que nos conduce a la formación de solución sólida es controlada por difusión(4). La energía de activación para la formación de solución sólida de Fe%4Al para polvos molidos se encontró ser de 1.42 eV (usando el análisis Kissinger(5)), que es mucho menor que la de difusión de Fe (2.68 eV) en aluminio (6) y relativamente cercana a la de Al en Fe (1.95 eV) (7).

La pequeña diferencia en las energías de activación entre 1.42 y 1.95 eV puede ser debida a la influencia de varios defectos introducidos durante la molienda en bolas.

Fig. 4.6 Diagrama de Fases Hierro-Aluminio.



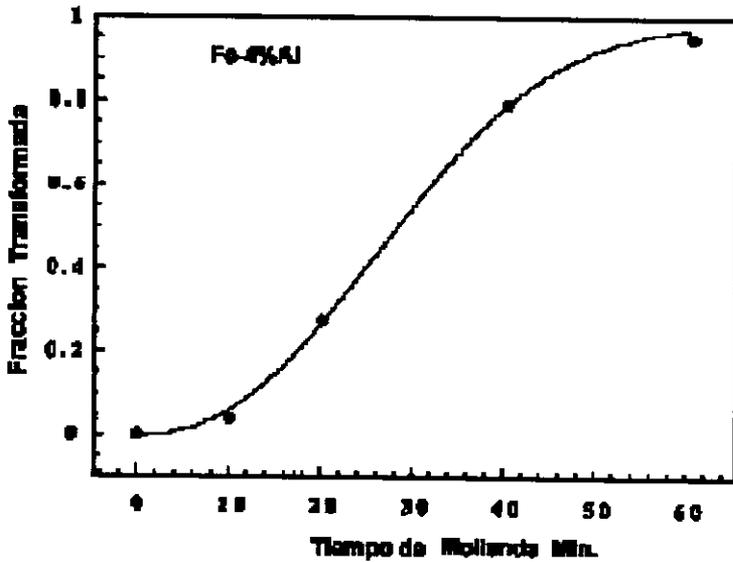


Fig. 4.7 Formación de solución sólida Fe-4%Al como una función del tiempo de molienda.

Sin embargo, en un sistema que posee una entalpía positiva de mezclado, el mecanismo que gobierna la formación de solución sólida supersaturada durante la aleación mecánica puede ser diferente de aquel que posee una entalpía negativa de mezclado. Recientemente Beillon y colaboradores observaron (8) que la deformación por corte puro conduce a la formación de solución sólida homogénea supersaturada mientras que la difusión se opone al proceso de mezclado durante la molienda. Resulta razonable especular que el papel que juega la difusión en la formación de la solución sólida durante la aleación mecánica depende de la fuerza termodinámica impulsora para la formación de solución sólida. Si es más energéticamente favorable la formación de solución sólida entonces el papel de la difusión es mayor.

El papel jugado por el mezclado mecánico en promover la formación de solución sólida puede ser reflejado en el cambio en los picos exotérmicos a bajas temperaturas al incrementar el tiempo de molienda (figs. 4.4 y 4.5) Una molienda extensiva puede minimizar en forma marcada en espesor de capa a capa (la distancia entre los centros de capas vecinas) entre el Fe y Al y entonces acelerar la formación de solución sólida. Este incremento de la reacción debido a la menor distancia entre capa y capa también se ha encontrado en películas multicapas que exhiben un

disminuir el espesor unitario entre 2 capas. Además al refinar el tamaño de grano a la escala nanométrico durante la molienda mecánica se introduce un alto porcentaje de límites de grano e interfaces y varios defectos, los cuales pueden promover la formación acelerada de formación de solución sólida a través de un mecanismo de difusión.

Los rayos X y el DSC pueden ser usados para estudiar cuantitativamente la cinética de formación de la solución sólida durante la molienda mecánica. El análisis en DSC de los polvos molidos de Fe-Al nos genera picos exotérmicos que corresponden a la formación de solución sólida (en ambas aleaciones: Fe4%Al y Fe10%Al) y a la formación de un compuesto intermetálico FeAl (en la aleación de Fe 10%Al). La cinética de transformación de la solución sólida  $\alpha$ Fe(Al) en la aleación Fe4%Al sigue la ecuación Johnson-Mehl-Avrami. La estimación del parámetro cinético  $n$ , indica que un mecanismo controlado por difusión (Al en Fe) es el responsable de la formación de la solución sólida de Fe 4%Al.

#### 4.2.3 Identificación de fases, precipitados y compuestos

En las pruebas de difracción de rayos X las muestras se barriaron en un rango de  $2$  a  $120^\circ$  ( $2\theta$ ) con una longitud de paso de  $0.01^\circ$  un tiempo de conteo de  $0.6$  s, una longitud de onda de  $1.5406\text{\AA}$  y a temperatura ambiente. Partiendo de los patrones de difracción de la figura 4.8 para la aleación de Fe-10%Al se determinaron las fases, precipitados y compuestos presentes en el material, para dicho fin se calculó el espacio interplanar ( $d$ ) correspondiente a cada uno de los picos por medio de la Ley de Bragg.

$$d = \lambda / 2\text{sen}\theta \quad (4.4)$$

donde  $\lambda$  representa la longitud de onda de los rayos X y  $\theta$  es el ángulo que se ajusta a cada uno de los picos, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Determinación de la distancia interplanar de fases, precipitados y compuestos por difracción de rayos X en una aleación criomolidada de Fe-10%Al.

2 $\theta$ (grados)	$\theta$ (grados)	d (Å)
22.7	11.35	3.91
44.5	22.25	2.032
64.7	32.35	1.439
81.8	40.90	1.176
98.1	49.05	1.019
115.6	57.80	0.910

Una vez conocido (d) el valor del espacio interplanar para cada uno de los picos, se relaciona con los valores de (d) de las posibles fases, precipitados o compuestos (9) según vemos en la tabla 4.3 :

Tabla 4.3 Fases y precipitados según el valor del espacio interplanar (d), obtenido del patrón de difracción.

d en angstroms(Å)	Posible fase, precipitado o compuesto
3.91	Al <sub>3</sub> Fe
2.032	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr, Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>3</sub> Fe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , AlFe, $\alpha$ -Fe, Al, Fe <sub>3</sub> Al, Fe <sub>3</sub> N
1.439	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr, Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>3</sub> Fe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , AlFe, $\alpha$ -Fe, Al, Fe <sub>3</sub> Al, AlN, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> N
1.176	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr, Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlFe, $\alpha$ -Fe, Al, Fe, Fe <sub>3</sub> Al, AlN, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , FeO, Cr <sub>2</sub> C, Fe <sub>4</sub> N, Fe <sub>3</sub> N, Fe <sub>2</sub> N
1.019	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlFe, $\alpha$ -Fe, Al, Fe <sub>3</sub> Al, AlN, FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>4</sub> N, Fe <sub>3</sub> N, Fe <sub>2</sub> N
0.91	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlFe, $\alpha$ -Fe, Al, AlN, FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>4</sub> N, Fe <sub>3</sub> N, Fe <sub>2</sub> N

#### 4.2.4 Cálculo del tamaño de grano por Difracción de rayos X

En esta sección retomamos las referencias del ensanchamiento de los picos en los patrones de difracción de la prueba de rayos X y suponemos que ello se debe únicamente a una reducción en el tamaño de grano, la relación entre el tamaño de grano ( $D$ ) y el ancho del pico a la mitad del punto máximo (FWHM ó  $\beta$ ) está dada por la ecuación de Scherrer :

$$D = k \lambda / \text{FWHM} \cos\theta \quad (4.5)$$

Donde  $k = 0.9$ ,  $\lambda$  es la long. de onda y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Los tamaños de grano obtenidos para  $\alpha\alpha$  se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Tamaños de grano de la aleación criomolidada

2 $\theta$ (grados)	2 $\theta$ (radianes)	FWHM(grados)	FWHM(radianes)	D (nm)
44.539	0.777	0.671	0.0117	<b>12.791</b>
64.71	1.129	0.984	0.0171	<b>9.550</b>
81.795	1.427	1.021	0.0178	<b>10.288</b>
98.13	1.712	0.977	0.0170	<b>12.405</b>
115.607	0.017	2.162	0.0377	<b>6.895</b>

Este método puede tener cierta desviación ya que los valores de FWHM o  $\beta$  están sujetos al error de separación de los perfiles de las radiaciones  $\alpha\alpha_1$  y  $\alpha\alpha_2$ . Para corregir esta deficiencia se utiliza la corrección del doblete  $\alpha\alpha_1\alpha_2$  para la técnica de Debye-Scherrer(10); para lo cual se compararon los patrones de difracción del material nanoestructurado y del hierro convencional,  $b_0$  y  $B_0$  representan el ancho del pico del Fe-10%Al y el del material convencional respectivamente, y  $b$  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.

$b/b_0$ ),  $d$  es la separación angular del doblete  $\alpha\alpha_1\alpha_2$ . Con los datos anteriores podemos calcular los anchos integrales  $B_1$  y  $b_1$  (los anchos corregidos multiplicados por 1.065 y aplicar la corrección de Warren para eliminar la desviación debida al equipo).

$$\beta^2 = B_1^2 - b_1^2 \quad (4.6)$$

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

La curva de la aleación de Fe-10%Al muestra un claro ensanchamiento de sus picos con referencia a la curva del material de hierro convencional, lo que podemos apreciar en la figura 4.8.

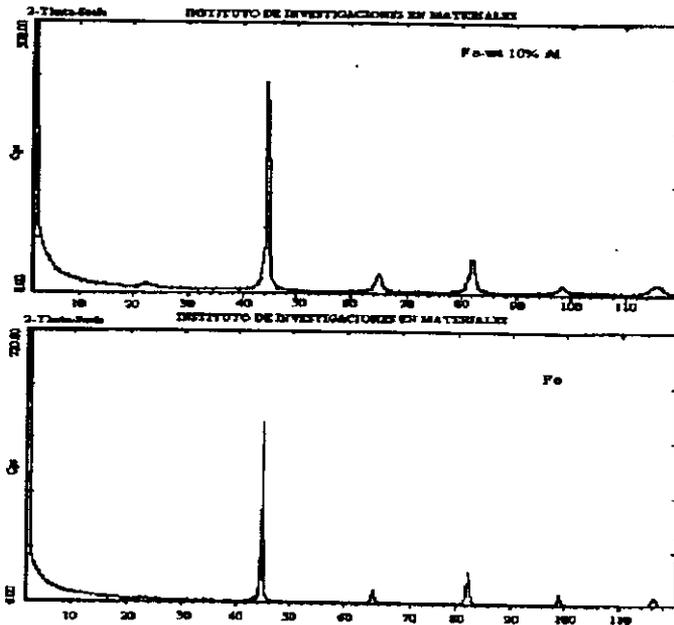


Fig. 4.8 Patrones de Difracción para el Fe y Fe-10%Al en donde podemos notar el ensanchamiento de los picos debidos a la reducción en el tamaño de grano.

Los resultados se muestran en la tabla 4.5:

Tabla 4.5 Tamaño de grano calculado con la corrección del doblete de Debye-Scherrer y aplicando la corrección de Warren.

$B_0$	0.683 <sup>0</sup>	1.0317 <sup>0</sup>	1.230 <sup>0</sup>	1.488 <sup>0</sup>	1.796 <sup>0</sup>
$b_0$	0.309 <sup>0</sup>	0.6093 <sup>0</sup>	0.546 <sup>0</sup>	0.526 <sup>0</sup>	0.964 <sup>0</sup>
$\theta_1$	22.265 <sup>0</sup>	32.413 <sup>0</sup>	41.19 <sup>0</sup>	49.48 <sup>0</sup>	58.16 <sup>0</sup>
$\theta_2$	22.375 <sup>0</sup>	32.525 <sup>0</sup>	41.19 <sup>0</sup>	49.48 <sup>0</sup>	58.16 <sup>0</sup>
$\theta_m$	22.32 <sup>0</sup>	32.469 <sup>0</sup>	41.09 <sup>0</sup>	49.34 <sup>0</sup>	58.16 <sup>0</sup>
$d$	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 <sup>0</sup>	1.009 <sup>0</sup>	1.195 <sup>0</sup>	1.436 <sup>0</sup>	1.724 <sup>0</sup>
$b$	0.272 <sup>0</sup>	0.561 <sup>0</sup>	0.458 <sup>0</sup>	0.324 <sup>0</sup>	0.797 <sup>0</sup>
$B_1$	0.712 <sup>0</sup>	1.075 <sup>0</sup>	1.272 <sup>0</sup>	1.529 <sup>0</sup>	1.836 <sup>0</sup>

$b_1$	0.289 <sup>0</sup>	0.597 <sup>0</sup>	0.487 <sup>0</sup>	0.345 <sup>0</sup>	0.848 <sup>0</sup>
$\beta$	0.650 <sup>0</sup>	0.893 <sup>0</sup>	1.175 <sup>0</sup>	1.489 <sup>0</sup>	1.628 <sup>0</sup>
$\beta(\text{rad.})$	0.0113	0.0156	0.0205	0.026	0.0284
$D(\text{nm})$	13.26	10.532	8.974	8.185	9.219

Donde  $d = \text{cte.} \times \tan \theta_m$

Cte. = 0.285 para Cu  $K\alpha$

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

$\theta_1$  = ángulo promedio del pico del patrón del material nanocristalino

$\theta_2$  = ángulo promedio del pico del patrón del hierro

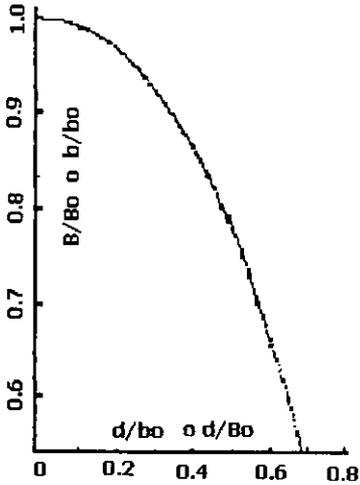


Fig. 4.9 Curva de corrección para el cálculo del tamaño de grano.

#### 4.2.5 Cálculo del parámetro de red

Empleando los valores de los espacios interplanares basados en los patrones de difracción de rayos X, podemos obtener el parámetro de red correspondiente a cada uno de los picos por medio de la relación (11) :

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2 \quad (4.7)$$

Los resultados se dan en la tabla 4.6 :

$\theta$ (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 usamos la técnica de extrapolación(12). Aplicando mínimos cuadrados obtenemos los valores de  $a_0$  y  $m$  para la relación :

$$a = a_0 + m \cos^2 \theta \quad (4.8)$$

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

### 4.3 Microscopía

#### 4.3.1. Microscopia óptica

Las muestras consolidadas de Fe-10Al se observaron en el microscopio óptico, los resultados los podemos ver en la figura 4.10:

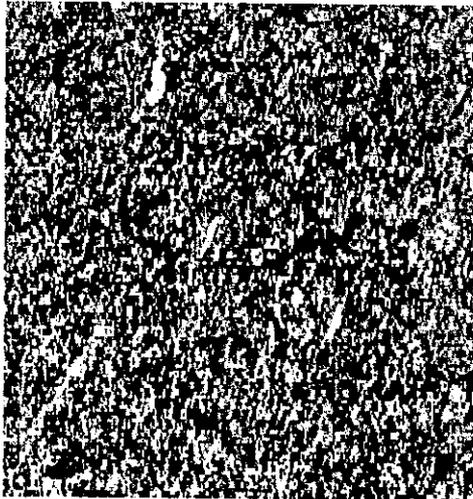


Fig. 4.10 Observación de la muestra consolidada de Fe-10%Al en Microscopio Optico a 125X  
Se puede apreciar una forma alargada de las partículas con una tendencia aparente a formar grupos y estos a seguir una dirección específica (lo que se hace mucho más notorio en las observaciones realizadas con el microscopio electrónico de barrido).

### 4.3.2 Microscopio electrónico de barrido

En la figura 4.11 podemos apreciar una Micrografía tomada en el microscopio electrónico de barrido:



Fig. 4.11 Fotografía de la muestra de Fe-10%Al donde se puede apreciar la forma alargada de las partículas y con una orientación aproximadamente radial, además de unas partículas blanquecinas que al analizarlas nos indican la presencia de cromo que muy probablemente provenga del desgaste del molino.

### 4.3.3. Microscopio electrónico de transmisión

Las muestras consolidadas posteriormente fueron tratadas térmicamente tal y como ya se mencionó en la sección respectiva, posteriormente se observaron en el MET en imagen de campo oscuro para medir el tamaño de grano, los resultados de tales observaciones se presentan en la tabla 4.7

Tabla 4.7 Tamaños de grano medidos por imagen de campo oscuro en MET del material nanocristalino criomolido en N<sub>2</sub> líquido, consolidado en presión uniaxial a 550<sup>o</sup> C y posteriormente tratado térmicamente a **diferentes temperaturas durante una hora** para observar la evolución del tamaño de grano debida al incremento en la temperatura de tratamiento.

Material	T ambiente	650 <sup>o</sup> C	800 <sup>o</sup> C	950 <sup>o</sup> C	1100 <sup>o</sup> C
Fe	20nm	50nm	100nm	300nm	-
Fe-4%Al	20nm	30nm	70nm	80nm	-
Fe-10%Al	11nm	12nm	13nm	16nm	38nm

De los resultados anteriores podemos ver que las muestras de Fe-10%Al tratadas hasta 1100<sup>o</sup>C tienen una estructura nanocristalina (38nm) que se mantiene relativamente estable, en cambio notamos un incremento en el tamaño de grano debido al incremento en la temperatura en la aleación de Fe-4%Al que cambia de un tamaño inicial de 20 nm a un tamaño final de 80 nm con el tratamiento a 950<sup>o</sup>C y este cambio o disminución en la estabilidad térmica es todavía más notable en las muestras de hierro puro ya que va de un tamaño inicial de 20 nm a temperatura ambiente hasta 300 nm con el tratamiento a 950<sup>o</sup>C. Incluso es de notarse que con la criomolienda la aleación de Fe-10%Al consigue un tamaño de grano menor que las muestras de Fe y Fe4%Al (comparar los 11 nm de la primera contra los 20 nm de las otras 2), Fig. 4.12:

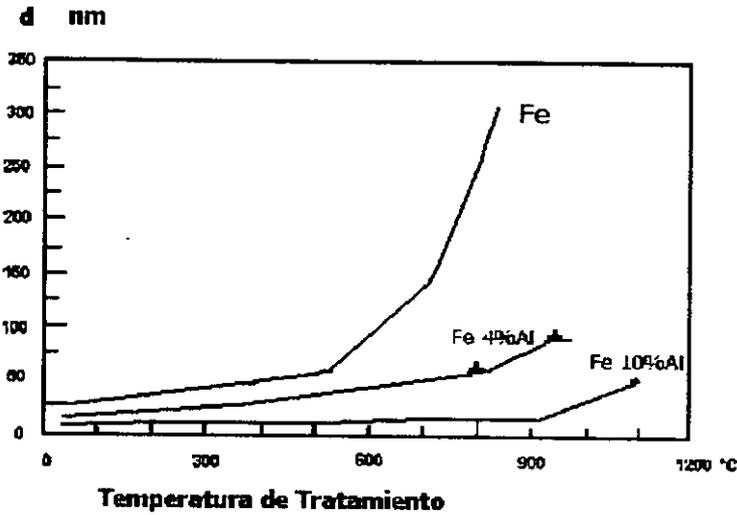


Fig. 12 Tamaño de Grano contra Temperatura de Tratamiento Térmico para los compactados tratados durante 1 hora.

Como se describió con anterioridad las partículas dispersoides de tamaño nanométrico, formadas durante el proceso de criomolienda mejoran la estabilidad térmica de la aleación, estas partículas se formaron aparentemente como resultado de la interacción del aluminio y el hierro con el nitrógeno del molino y el oxígeno de los alrededores bajo las enérgicas condiciones de molienda, tanto el  $N_2$  como el  $O_2$  fueron detectados en los polvos molidos y la estabilidad térmica mejoró de manera considerable con la adición de 10% de aluminio. Esto nos conduce a considerar una dispersión de partículas muy finas de óxidos y nitruros (dispersoides) formados durante la criomolienda. Aunque la evidencia directa de tales dispersoides requiere de imágenes de alta resolución.

Por medio del microscopio electrónico de transmisión se obtuvieron patrones de área selecta del material nanocristalino donde se calculó la longitud de onda a partir del patrón de anillos ( $\lambda$ ) asociada con el haz de electrones a partir de la siguiente ecuación:

$$\lambda = \sqrt{150/V} \quad (4.9)$$

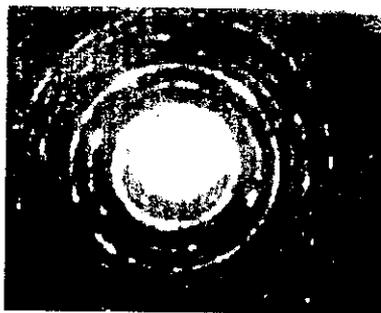
El voltaje (V) que se manejó en el microscopio fue de 120 Kv. por lo cual la long. de onda es  $0.035 \text{ \AA}$ .

Conocida  $\lambda$  se procede a calcular el espacio interplanar (d) para cada uno de los anillos del patrón, lo que se hace con la ley de Bragg modificada:

$$\lambda L = R d \quad (4.10)$$

Siendo L = longitud de cámara del microscopio usado (en este caso de 80 cms).

R = radio del anillo



Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.8:

Tabla 4.8 Espacio interplanar (d) calculado a partir del patrón de anillos de difracción por MET.

R (cms.)	d (angstroms)
1.3	2.175
1.8	1.571
2.25	1.257
2.6	1.087
2.9	0.975
3.4	0.831

Estos espacios interplanares calculados por la ley de Bragg modificada corresponden a las fases o compuestos que se enmarcan en la tabla 4.9 (10):

Tabla 4.9 Determinación de Fases y compuestos por Difracción de Area Selecta en MET:

Número de anillo	Espacio interplanar (d)	Posible fase o compuesto
1	2.175	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Cr, Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>3</sub> Fe Cr <sub>2</sub> C, Fe <sub>4</sub> N, Fe <sub>3</sub> N, Fe <sub>2</sub> N
2	1.571	AlN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>4</sub> N
3	1.257	Al, AlN, AlFe, αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>3</sub> Fe, CrFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> C, Fe <sub>4</sub> N, Fe <sub>3</sub> N, Fe <sub>2</sub> N
4	1.087	αFe, Al, AlN, AlFe, αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> Al Fe <sub>4</sub> N, Fe <sub>3</sub> N, Fe <sub>2</sub> N
5	0.975	Al, AlN, AlFe, αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr, FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>4</sub> N, Fe <sub>3</sub> N, Fe <sub>2</sub> N
6	0.831	αFe, Al, AlN, AlFe, αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> N

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X y por microscopio electrónico de transmisión respaldan la suposición de la existencia de óxidos y nitruros, una comparación la tenemos en la tabla 4.10:

Tabla 4.10 Comparación de los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X y por MET

Elemento	Oxidos		Nitruros		Comp.		
	Rayos X	MET	Rayos X	MET	Rayos X	MET	
αFe	αFe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	AlN	Al <sub>3</sub> Fe	Al <sub>3</sub> Fe
Al	Al	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> N	Fe <sub>2</sub> N	AlFe	AlFe
Cr	Cr	FeO	FeO	Fe <sub>3</sub> N	Fe <sub>3</sub> N	Fe <sub>3</sub> Al	Fe <sub>3</sub> Al
		αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>4</sub> N	Fe <sub>4</sub> N	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
						Cr <sub>2</sub> C	Cr <sub>2</sub> C
						Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
						Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>

Revisando la entalpía de formación para las posibles fases, precipitados y compuestos encontramos lo siguiente: para los elementos puros (Cr, Al y  $\alpha$ Fe) su valor  $\Delta H_f^0$  en Kcal/mol. Es de cero, los demás valores se enlistan en la tabla 4.11:

Tabla 4.11

Fase	$\Delta H_f^0$ (Kcal.mol.)
$\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-400.4
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-267.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-197.0
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	-87.2
AlN	-76.0
FeO	-65.0
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	-38.7
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	-20.4
AlFe	-6.0
Al <sub>3</sub> Fe	-5.81
Fe <sub>3</sub> Al	-3.19
Fe <sub>4</sub> N	-2.55
Cr <sub>2</sub> C	----
Fe <sub>3</sub> N	----
Fe <sub>2</sub> N	----

En lo referente al cromo y sus compuestos es evidente que son el resultado de la contaminación de los polvos con el material del molino o las bolas de molienda que son de acero inoxidable y contienen cromo y carburos de cromo.

El valor de las entalpías de formación nos indica cual de los compuestos es más fácil de formarse de los datos de la tabla podemos observar que los óxidos más favorecidos energéticamente son:  $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ambos metaestables, el compuesto más susceptible de formarse es el Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> y en menor grado los demás compuestos del cromo, los datos también indican que el Al es mucho más

factible de formarse que el  $\text{Fe}_4\text{N}$ , lo que nos lleva a considerar que la mayor parte del nitrógeno que se introduce en el material reacciona con el aluminio para formar  $\text{AlN}$ . Además se ha demostrado que la deformación plástica acelera la formación de capas de nitruros sobre la superficie de las aleaciones de hierro aún a temperatura ambiente (Belostskii y Yurkova, 1991). Por otra parte Furubayashi (1974) demostró que la deformación plástica de  $\text{Fe-0.04\%Al-0.005\%N}$  propicia la formación de pequeñas dislocaciones que funcionan como lugares de nucleación de precipitados de  $\text{AlN}$ . Con los resultados obtenidos podemos considerar la presencia de óxidos y nitruros actuando en la aleación como partículas dispersoides a escala nanométrica y que tales dispersoides actúan sobre las dislocaciones evitando su movimiento y con ello evitando el crecimiento excesivo de los granos para conferirle una estabilidad térmica a la aleación sobre todo en la aleación de  $\text{Fe-10\%Al}$  (tal como lo podemos notar en la figura 4.12).

#### 4.3.4 Microscopía de alta resolución



Fig. 4.13 Microfotografía de alta resolución donde se observan partículas dispersoides.

En la figura 4.13 observamos partículas dispersoides y las podemos comparar con la escala que se encuentra a la derecha que es de 20 nm entonces tenemos un tamaño aproximado de 3-5 nm en tales partículas dispersoides.

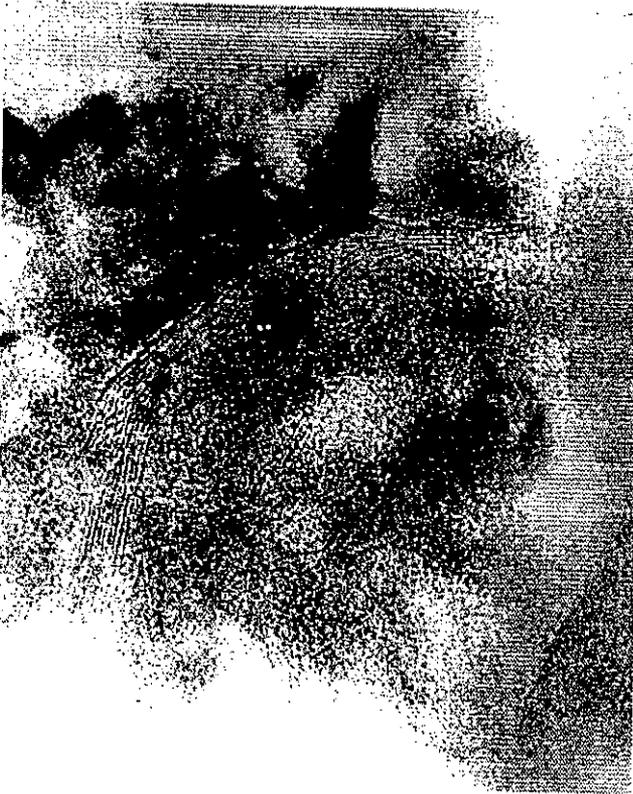


Fig. 4.14 En la micrografía de alta resolución podemos observar el tamaño de grano nanométrico y la presencia de dispersoides en matriz y límite de grano.

### Conclusiones

- 1.- La aleación mecánica a partir de los polvos elementales de Fe y Al se realizó en tiempos mínimos de 40 minutos, lo cual fue comprobado mediante calorimetría diferencial de barrido, llegando a obtener tamaños de grano entre 12 y 60 nm.
- 2.- Se detecta en los polvos y en particular en la aleación Fe-10% Al, la presencia del intermetálico FeAl por difracción de rayos X.
3. -Durante el análisis del tamaño de grano de los materiales bajo estudio, se observó, que su tamaño disminuía al incrementar el contenido de soluto, de 0% de Al al 10% de Al con un tamaño de grano promedio en Fe (50 nm), Fe-4% Al (20 nm), Fe-10% Al (6 nm).
- 4.- La disminución en el tamaño de grano a medida que se incrementó el contenido de soluto se le atribuyó a la presencia de partículas dispersoides en matriz y límite de grano del tipo AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxidos de hierro.
- 5.- La presencia de dispersoides permite que el tamaño de grano nanométrico se mantenga estable hasta los 900 C como fue el caso del Fe-10%Al.
- 6.- La cinética de la extensión sólida de Fe- $\alpha$  por aleación mecánica y calorimetría tuvo un comportamiento del tipo Melh-Johnson-Avrami, lo que dio como resultado una ecuación del tipo  $F = 1 - \exp(-0.0003 t^{2.3})$ .

**REFERENCIAS**

- 1.- T.P. Herbell, T.K. Glasgow, and H.C. Yeh, Effect of Attrition Milling on the Reaction Sintering of Silicon Nitride, National Aeronautics and Space Administration, Lewis Research Center, Report, No. NASA-Tm-78965, 1978(N78-31236).
- 2.- N. Clausen, and J. Jhan, Mechanical Properties of Sintered and Hot Pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$  Composites, J. Am. Ceram. Soc. 61, 94-95(1978).
- 3.- D.A. Stanley, L.Y. Sadler III, and D.R. Brooks, First Proc. Int. Conf. Particle Technol., 1973.
- 4.- F. J. Schnettler, F.R. Monforte, and W. H. Rhodes, A Cryochemical Method for Preparing Ceramic Materials, in Science of Ceramic Materials (G. H. Stewart, ed), The British Ceramica Society, Stoke-on-Trent, U. K. , 1968, pp. 79-90.
- 5.- D. W. Jhonson F. J. Schettler, Characterization of Freeze-Dried  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , J. Am. Ceram. Soc. 53, 440-449(1970).
- 6.- Hotzler R. K. And Glasgow T. K. (1980), Superalloys 1980, Proceedings of the Fourth International Symposium on Superalloys. Seven Springs Mountain Resort, Champion, PA; ASM, Metals Park, Oh, 455-464.
- 7.- Singer R. F. And Gessinger, G. H. (1984), Powder Metallurgy of Superalloys, Butterworths, London, 213-292.
- 8.- Howson, T.E. Stulga, J.E. and Tien, J.K.(1980), Met. Trans. A 11<sup>a</sup>, 1599-1607.
- 9.- Lenel, F.V. and Backensto, A. B., Jr(1957), AIME Trans. 209, 124-130.
- 10.- Clauer, A. H. And Wilcox, B. A. (1967), Met. Trans. 5, 86-90.
- 11.- Benjamin, J.S. and Bomford, M.J. (1974), Met. Trans. 5, 615-621.
- 12.- Wilcox, and Clauer, A. H. (1972), Acta Metall. 20, 743-757.
- 13.- Lasalmonie, A. And Strudel, J. L. (1986), J. Mat. Sci. 21, 1837-1852.
- 14.- Anglin, A.E. Jr(1979), NASA TM-79189.
- 15.- Fraser, R. W. And Evans, D.J.I. (1968), Oxide Dispersion Strengthening, Proceedings of the Second Bolton Landing Conference, Bolton, Landing, N.Y. June 1966; AIME, Gordon and Breach, N.Y. 375-403.
- 16.- Arzt, E. And Singer, R.F. (1984), Superalloys 1984 Proceedings of the Fifth International Symposium on Superalloys, Seven Spring Mountain Resort, Champion, PA. AIME, New York, 367-376.

- 17.- Orowan, E. (1948), *Symp. On Internal Stresses*, Institute of Metals, London, 451.
- 18.- Orowan, E. (1954), *Dislocations in Metals*, AIME, N.Y. 131.
- 19.- Fisher, J. C. Hart, E. W. And pry, R. H. (1953), *Acta Metall.* 1, 336-339.
- 20.- Lund, R.W. and Nix, W. D. (1976), *Acta Metall.* 24, 469-481.
- 21.- Howson, T. E. Mervyn, D. A. And Tien, J. K. (1980), *Met. Trans.* 11<sup>a</sup>, 1609-1616.
- 22.- Shewfelt, R. S. W. And Brown, L. M. (1977), *Phil. Mag.* 34, 945-962.
- 23.- Ansell, G. S. And Weertman, J.(1959), *AIME Trans.* 215, 838-843.
- 24.- Wilcox, B. A. And Clauer, A. H. (1968), *Oxide Dispersion Strengthening, Proceedings of the Second Boltin Landing Conference, Bolton Landing, N. Y. June 1966; AIME Gordon and Breach, N. Y. 375-403.*
- 25.- Ashby, M. F. (1970), *Proceedings of the Second Int. Conference on the Strength of Metals II. ASM. Pacific Grove, CA, 507-541.*
- 26.- Nardone, V. C. And Tien, J.K.(1983), *Scripta Metall.* 17, 467-470.
- 27.- Nardone, V.C., Matejczyk, D.E. and Tien, J.K.(1984), *Superalloys, 1984, Acta Metall.* 32, 1509-1517.
- 28.- Cooper, A.H. Nardone, V.C. and Tien. J.K.(1984), *Superalloys, 1984, Proceedings of the Fifth Int. Symposium on Superallous, Seven Springs Mountain Resort, Champion, PA; ASM, Metals Peak, Oh, 357-366.*
- 29.- Schoeder, J.H. and Arzt, E. (1985), *Scripta Metall.* 19, 1129-1134.
- 30.- Arzt, E. And Wilkinson, D.S.(1986), *Acta Metall.* 34, 1893-1898.
- 31.- T. Gladman, *Proc. R. Soc. London, Ser. A294, 298 (1996).*
- 32.- D. G. Morris and S. Gunther, *Acta. Mater.* 44,p. 2, 847 (1986).
- 33.- Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys, edited by R.H. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson, K.K. Kelley, Jhon Wiley and sons Inc., 11963, p. 415.
- 34.- A.S. Shaikh and G. M. Vest, *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 682 (1986),
- 35.- H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* 29, 1702 (1970).
- 36.- G. M. Hood, *Phil. Mag.* 21, 305 (1970).
- 37.- A. Vegnes, J. Philibert, N. Badia, *Diffusion Data* 3, 269 (1969).
- 38.- P. Bellon and R. B. Averbach, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1819 (1995).
- 39.- L. A. Clevenger, C.V. Thompson and R. C. Cammarata, *Appl. Phys. Lett.* 52, 795 (1988).
- 40.- T. Gladman, *Proc. R. Soc. London, Ser. A294, 298 (1996).*

- 41.- John D. Verhoeven Fundamentos de Met. Fisica pag. 55, 1987, Ed Limusa Mex.
- 42.- B.D. Cullity Elements of X-Ray Difraccion P. 356 Ed. Addison Wesley, 1978.