



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN
DE FASE HEUSTER Fe_2AlV EN
ALEACIONES TERNARIAS Fe-Al-V**

Pedro A. Ferreiros

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Estudio de la precipitación de fase Heusler Fe_2AlV en aleaciones ternarias Fe-Al-V ^(*)

por Ing. Pedro A. Ferreirós

Directores:
Dr. Gerardo H. Rubiolo
Dra. Paula R. Alonso

^(*)Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2013



*Dedicado a mi abuelo,
Eduardo A. Auer, cuyas
enseñanzas continúan
marcando mis pasos y al
que estaré eternamente
agradecido.*

INDICE

Resumen	4
Abstract	5
1 Introducción	6
1.1 Aplicación de aleaciones base Fe-Al	6
1.2 Aleaciones binarias Fe-Al	6
1.3 Aleaciones ternarias Fe-Al-Ti	11
1.4 Posibles aleaciones en el sistema Fe-Al-V	13
1.5 Transformaciones orden-desorden	15
1.6 Termodinámica de primeros principios.....	17
1.6.1 Expansión en cúmulos de la energía libre de Gibbs de una aleación.	17
1.6.2 Energía de formación de sólidos por método de primeros principios.	19
1.7 Objetivos.....	21
2 Técnicas experimentales	23
2.1 Fusión de aleaciones.....	23
2.2 Tratamientos térmicos.....	23
2.2.1 Homogeneización	24
2.2.2 Solubilización y envejecimiento.....	25
2.3 Caracterización microestructural	26
2.3.1 Microsonda electrónica	26
2.3.2 Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	27
2.3.4 Réplicas extractivas.....	35
2.3.5 Microdureza	35
2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	35
3 Resultados y discusión	37
3.1 Criterio de selección de aleaciones	37
3.2 Tratamientos térmicos de acondicionamiento.....	41
3.2.1 Homogeneización	41
3.2.2 Solubilización	44
3.2.3 Microdureza en función de la composición.....	44
3.3 Transformaciones de fase.....	45
3.3.1 Análisis térmico en la sección vertical $Fe_{1-2x}Al_xV_x$ del diagrama Fe-Al-V	45
3.3.2 Selección de tratamientos de envejecimiento	50

3.3.3 Observaciones de Microscopía Electrónica de Barrido (TEM).....	52
3.3.4 Influencia de la microestructura en el endurecimiento	61
4 Conclusiones	64
5 Líneas futuras de investigación	65
6 Referencias.....	66
Apéndice A: Identificación de carburos de Vanadio	70
Publicaciones	73
Agradecimientos.....	74

RESUMEN

Aleaciones basadas en Fe-Al, esto es, aleaciones que contienen cualquiera de las estructuras desordenada A2- α (Fe,Al), ordenada B2 FeAl u ordenada DO₃ Fe₃Al como fase mayoritaria, tienen un potencial considerable para el desarrollo de materiales para aplicaciones estructurales. Sin embargo, su insuficiente resistencia a la termofluencia ha sido un obstáculo para su uso en altas temperaturas. La adición de un tercer aleante (Nb, Ti, Zr ó Ta) ha conseguido aumentar su resistencia a altas temperaturas, por ejemplo hasta 800 °C, pero a costa de baja ductilidad.

Con el fin de explorar más a fondo posibilidades de incrementos en la resistencia y ductilidad de las aleaciones basadas en Fe-Al, este trabajo investiga aleaciones del sistema Fe-Al-V. El objetivo general ha sido diseñar y caracterizar una aleación ferrítica base Fe-Al endurecida por precipitación coherente de una fase tipo Heusler (L2₁) de composición Fe₂AlV.

Mediante una valoración semiempírica sobre el equilibrio de fases en el rincón rico en hierro del sistema ternario se definió que las aleaciones de interés estarían localizadas sobre la sección de composición Fe_{1-2X} Al_X V_X.

Con esa relación composicional, varias aleaciones hasta $x = 0,15$ se fundieron por arco. Las transformaciones de fases de orden-desorden y las separaciones de fases en la sección vertical Fe_{1-2X} Al_X V_X entre 650 y 1100 °C fueron estudiadas sistemáticamente con calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se encontró que las aleaciones en fase A2 metaestable se endurecen de forma lineal al aumentar el contenido de aleantes (Al y V) de acuerdo con la teoría de endurecimiento por solución sólida sustitucional. Con valores de durezas de 200HV para composiciones $X=0,08$ y hasta 360HV en $X = 0,15$.

Se ha demostrado que existe un campo (A2 + L2₁) de precipitación coherente para las composiciones de $0,1 \leq x \leq 0,15$ y hasta 700 °C. El endurecimiento por precipitación duplica la dureza de las aleaciones mantenidas como fase A2 en un estado metaestable, alcanzando durezas del orden de 480-670HV para el envejecimiento durante 2 horas a temperaturas entre 650 y 700 °C.

ABSTRACT

Fe–Al-based alloys, i.e. alloys which contain either disordered A2- α (Fe,Al), B2-ordered FeAl or DO₃-ordered Fe₃Al as majority phase, have a considerable potential for developing materials for structural applications. However, insufficient strength and creep resistance have been obstacles for the use of Fe–Al-based alloys at high temperatures. The addition of a third alloying element (Nb, Ti, Zr or Ta) has successfully increased its resistance to high temperatures, for example up to 800 °C, but at the cost of low ductility.

In order to further explore the possibilities in increasing their strength and ductility, this research addresses the study of alloys in the Fe–Al–V system. The overall objective was to design and characterize a ferritic Fe–Al based alloy hardened by coherent precipitation of a Heusler (L2₁) type phase with Fe₂AlV composition.

By using a semi-empirical assessment of the phase equilibria in the iron-rich corner of the ternary system it was defined that the alloys of interest would be located on the composition section Fe_{1-2x} Al_x V_x.

With that compositional relationship, several alloys up to x=0,15 were melted by arc. The order-disorder phase transformations and the phase separations in the vertical section Fe_{1-2x} Al_x V_x, between 650 and 1100 °C, were systematically studied by differential scanning calorimetry (DSC) and transmission electron microscopy (TEM).

It was found that the alloys in metastable A2 phase harden approximately linearly with increasing alloy content (Al and V) according to substitutional solid solution hardening theory. With a hardness of 200HV for compositions x = 0,08 and up to 360HV at X = 0,15.

It has been shown that there is a field (A2 + L2₁) of coherent precipitation compositions of 0,1 ≤ x ≤ 0,15 and up to 700 °C. The precipitation hardening doubles the hardness of alloys maintained as A2 phase in a metastable state, reaching hardness of 480-670HV for aging during 2 hours at temperatures between 650 and 700 °C.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 APLICACIÓN DE ALEACIONES BASE Fe-Al

Las aleaciones de Fe-Al han sido identificadas como una alternativa interesante a los aceros inoxidables convencionales y otros materiales base hierro tales como aceros microaleados para aplicaciones estructurales. Ellas ofrecen una menor densidad y una buena resistencia a la corrosión en alta temperatura ([1],[2],[3]) en combinación con alta resistencia mecánica a temperatura ambiente y a temperaturas intermedias. Además, tienen la ventaja de un bajo costo del material involucrado en la aleación, posibilidad de producción en lingotes o partes de piezas mediante las técnicas normales de colada o rutas accesibles de la metalurgia de polvos y tratamientos termomecánicos con parámetros normales para los aceros ([4],[5],[6]).

El conocimiento sobre las propiedades básicas de las aleaciones Fe-Al han sido principalmente obtenidas en los últimos 30 años. Actualmente las aleaciones son ensayadas para varias y diferentes aplicaciones en las industrias químicas, petroquímicas y generadoras de energía eléctrica. Las aplicaciones principales serían en tuberías de calderas, generadores de vapor, hornos de refinería e intercambiadores de calor de alta y baja presión. El incentivo económico es el bajo costo y superior resistencia a la corrosión en atmósfera sulfidizante de las aleaciones Fe-Al en comparación con las aleaciones base Fe-Cr-Ni y superaleaciones base Ni actualmente en servicio.

Para hacer que estas aleaciones resulten aceptables para el uso industrial, se han identificado tres áreas que necesitan mejorar, estas son: la baja ductilidad hasta temperaturas elevadas, la baja resistencia a la termofluencia en altas temperaturas y la baja resistencia a la corrosión en atmósferas carburizantes a altas temperaturas.

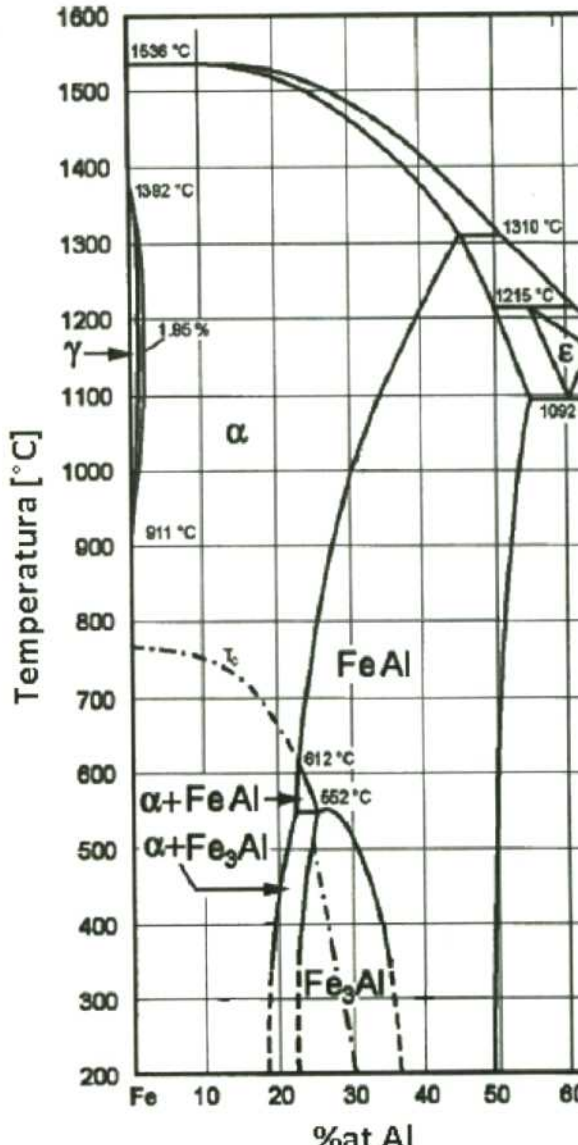
En consecuencia, los esfuerzos recientes se han centrado en la mejora de la resistencia a altas temperaturas y la ductilidad a bajas temperaturas, véase por ejemplo [7],[8],[9]. Los conceptos básicos utilizados para conseguir esa mejora fueron endurecimiento por: solución sólida, precipitación de fases incoherentes (tales como carburos, boruros y otras fases intermetálicas), estabilizando la estructura DO_3 a mayores temperaturas y generación de precipitación coherente [10].

Para elegir terceros aleantes de la aleación binaria Fe-Al que puedan proporcionar alguno de los mecanismos de endurecimiento arriba descriptos es necesario identificar primero las fases presentes en el binario y las deficiencias en sus propiedades mecánicas. Luego, conocer los equilibrios de fase del sistema Fe-Al-X específico y por lo tanto las fases que se presentarán a la temperatura de servicio, sus composiciones y fracciones de volumen.

En los siguientes apartados se resumen los conocimientos pertinentes sobre el binario Fe-Al, el ternario Fe-Al-V y los mecanismos de endurecimiento disponibles, y finalmente algunos conceptos teóricos-prácticos necesarios para el cálculo ab-initio de diagramas de equilibrio de fases coherentes.

1.2 ALEACIONES BINARIAS Fe-Al

El diagrama binario de equilibrio de fases Fe-Al publicado en [11] se muestra en la Figura 1.1. En el rango de composiciones 0 a 54%at Al existen cuatro fases sólidas. La solubilidad de Al en



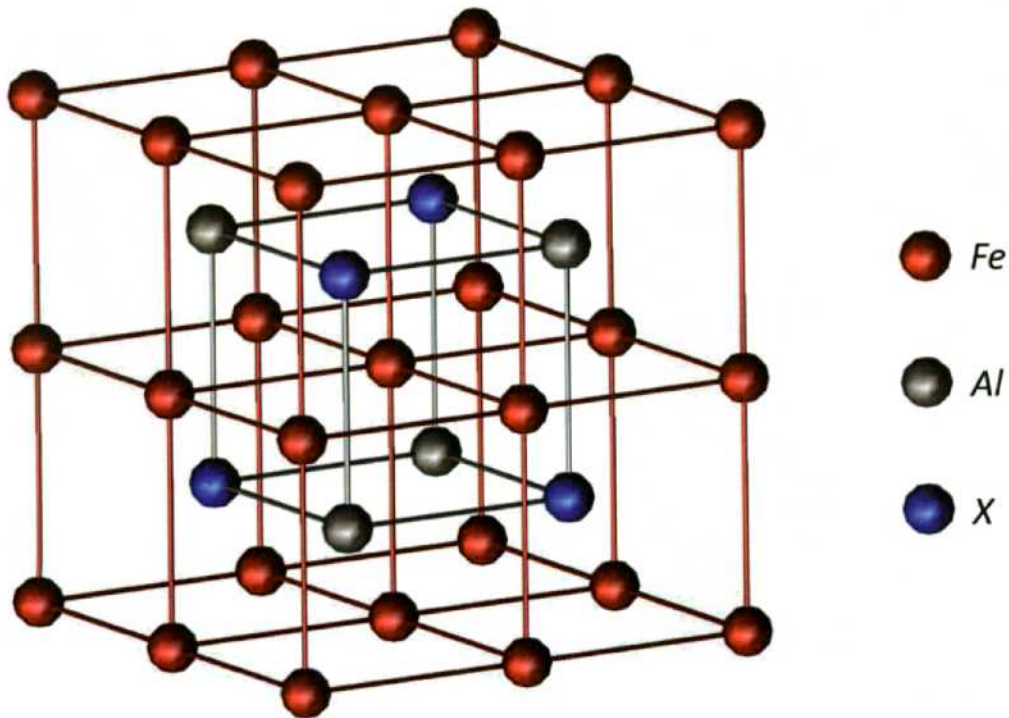


Figura 1.2 Estructuras cristalinas de las superredes FeAl (B2) (átomo X=Al) y Fe_3Al (DO_3) (átomo X=Fe), para la estructura L2_1 de sistemas ternarios Fe-Al-V (átomo X=V) y en Fe-Al-Ti (átomo X=Ti).

La Figura 1.3 muestra los datos compilados a partir de la bibliografía para la dependencia de la tensión de fluencia sobre el contenido de Al a distintas temperaturas ([12],[13],[14] y [15]).

El aumento lineal de la tensión de fluencia con el incremento del contenido de Al hasta aproximadamente 20%at entre temperatura ambiente y 500 °C se ha atribuido al endurecimiento por solución sólida sustitucional de la fase desordenada $\alpha\text{-(Fe, Al)}$ (A2) de acuerdo con la teoría de Suzuki para aleaciones bcc [16]. Este aumento lineal de la tensión de fluencia continúa aún dentro del campo bifásico $\alpha\text{-(Fe, Al)}$ (A2) + Fe_3Al (DO_3), mecanismo que no ha sido explicado hasta el momento.

Al alcanzar el campo monofásico Fe_3Al (DO_3) la tensión de fluencia sufre una caída importante en ensayos isotérmicos hasta 500 °C, esto ha sido atribuido a un cambio en el modo de deformación plástica desde dislocaciones ordinarias a dislocaciones de superred [12]. El cambio de orden desde Fe_3Al (DO_3) a FeAl (B2) no afecta demasiado la tensión de fluencia, a bajas temperaturas aparece un leve endurecimiento lineal con el aumento del contenido de Al que puede pensarse nuevamente como endurecimiento por solución sólida si se tiene en cuenta que la fase FeAl (B2) contiene una gran concentración de vacancias constitucionales para composiciones no estequiométricas.

El comportamiento de la tensión de fluencia con la temperatura, para una dada composición de Al dentro del campo monofásico Fe_3Al (DO_3), muestra una anomalía como la ilustrada en la Figura 1.4. El máximo de la tensión de fluencia se ubica entre 500 y 570 °C al variar la velocidad de deformación del ensayo. Dado que esta anomalía ocurre cerca de la temperatura de transición de fase desde DO_3 a B2, frecuentemente ambas son asociadas [17] pero esto no

ha sido probado. En el caso de la fase FeAl se discute si la anomalía existe o no porque su detección está muy afectada por la cantidad de vacancias retenidas por templado.

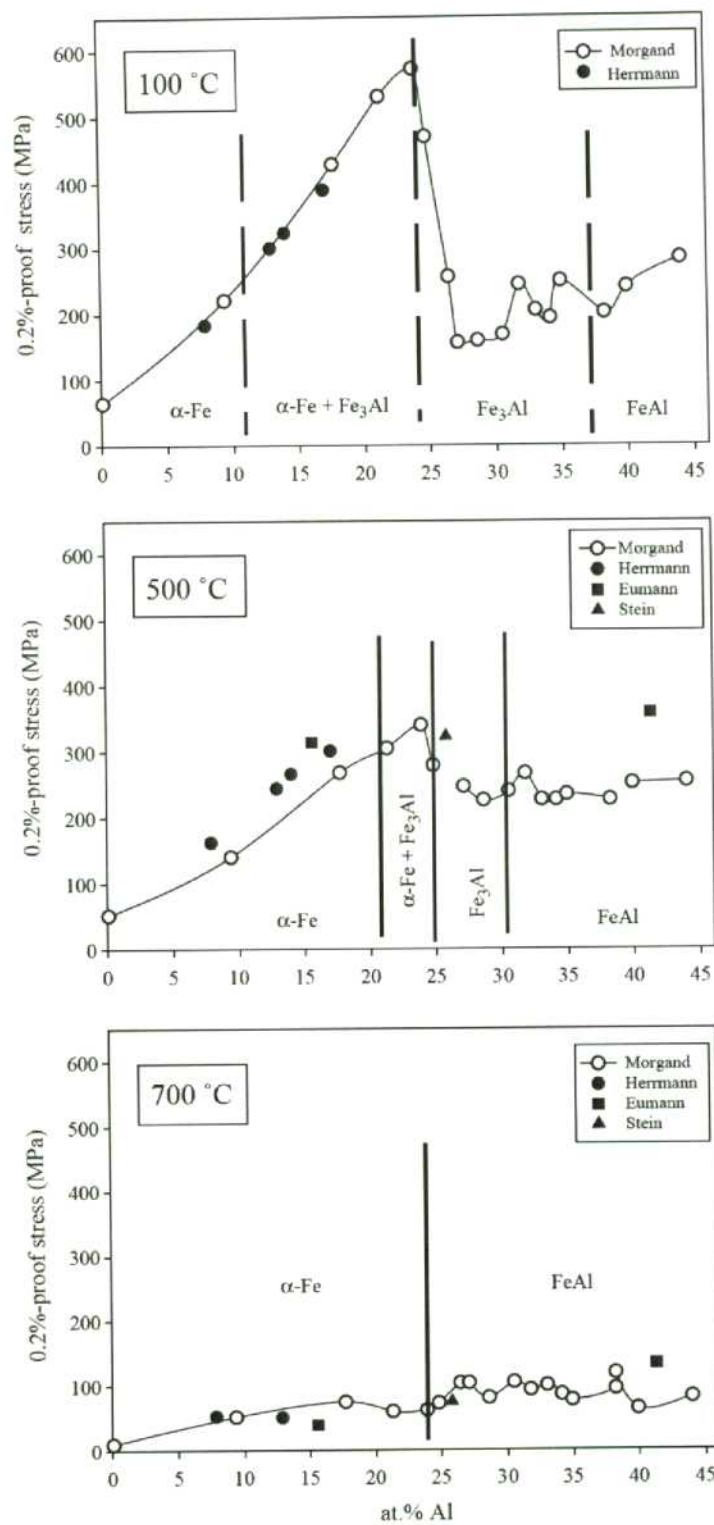


Figura 1.3 Dependencia de la tensión de fluencia al 0,2% con el contenido de aluminio para aleaciones binarias Fe-Al a tres diferentes temperaturas. Los equilibrios de fases están indicados para cada temperatura [10].

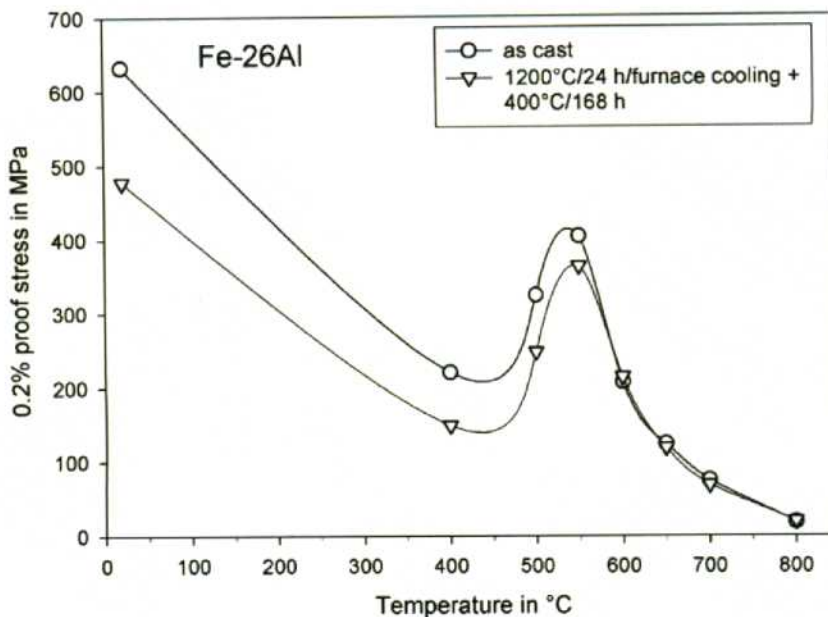


Figura 1.4 Tensión de fluencia 0,2% en función de la temperatura para una aleación binaria Fe-26%at Al. El ensayo está hecho en compresión a una velocidad de deformación de 10^{-4} s^{-1} [14]

Se han realizado muy pocas investigaciones del comportamiento en termofluencia de aleaciones binarias Fe-Al. Según [18] se encontró que el estado de orden tiene una influencia fundamental sobre el comportamiento en fluencia. La Figura 1.5 muestra el resultado de sus estudios para una aleación con 24,8%at Al, allí se observa como la resistencia a la termofluencia decrece rápidamente para temperaturas superiores a 584°C esto es cerca de la transición DO₃ a B2.

En la siguiente sección se discutirán un número de aleaciones ternarias del sistema Fe-Al-Ti para ilustrar los mecanismos de endurecimiento que pueden conseguirse aleando el sistema Fe-Al con un tercer elemento.

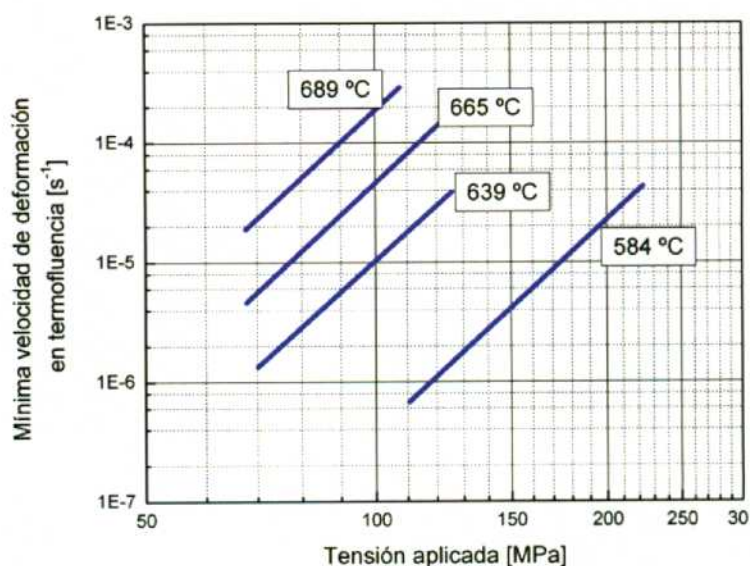


Figura 1.5 Dependencia de la velocidad de termofluencia mínima con la tensión aplicada para la aleación binaria Fe-24,8%at Al.

1.3 ALEACIONES TERNARIAS Fe-Al-Ti

En el sistema Fe-Al-Ti la dilución de Ti en FeAl(B2) y en $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{DO}_3)$ es alta, en este último caso alcanza la composición Fe_2TiAl caracterizada por la estructura cristalina L_{21} (también denominada Heusler). En la estructura L_{21} la ocupación de los sitios de red cambia, como se observa en la Figura 1.2, donde los sitios X son ocupados por átomos de Titanio.

La Figura 1.6 muestra una estimación de una sección isotérmica del diagrama de equilibrio de fases experimental y un cálculo ab-initio del equilibrio de fases coherentes en el rincón rico en Fe del sistema Fe-Al-Ti, allí puede verse que hay una limitada solubilidad de Ti en la fase A2 [$\alpha\text{Fe}(\text{Al})$], hay un considerable incremento en la temperatura de la transición $\text{L}_{21}(\text{DO}_3)/\text{B2}$ respecto al binario Fe-Al, la fase intermetálica de Laves $(\text{Fe, Al})_2\text{Ti}$ (λ , C14) está en equilibrio con la fase L_{21} ó comparte un equilibrio ternario $\text{A2}+\text{L}_{21}+\text{C14}$ donde L_{21} precipita en forma coherente en la matriz A2. Según la predicción del cálculo ab-initio, a temperaturas inferiores a 800°C se puede conseguir un campo de dos fases $\text{A2}+\text{L}_{21}$.

Por lo tanto, este sistema ofrece la posibilidad de aplicar diferentes conceptos para lograr endurecer las aleaciones basadas en Fe-Al.

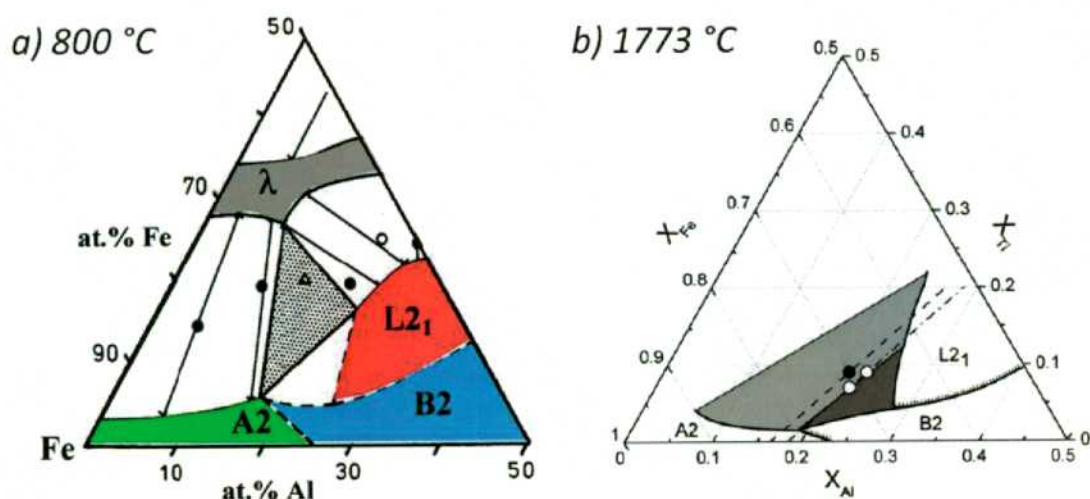


Figura 1.6 a) Estimación de la sección isotérmica rica en Fe del sistema Fe-Al-Ti a 800°C según [19]. b) Cálculo ab-initio del equilibrio de fases coherentes en el rincón rico en Fe del sistema Fe-Al-Ti a 1773°C según [20].

La tensión de fluencia, medida en compresión, como función de la temperatura para dos aleaciones representativas de mecanismos de endurecimiento en el sistema Fe-Al-Ti se muestra en Figura 1.7. Allí se observa que las aleaciones con precipitación coherente $\text{A2}+\text{L}_{21}$ consiguen el mayor valor de tensión de fluencia y éste se mantiene hasta los 650°C . La precipitación de la fase Laves no aumenta la tensión de fluencia, sino que las aleaciones muestran una resistencia considerablemente menor, pero la mantienen a mayor temperatura (aproximadamente a 800°C).

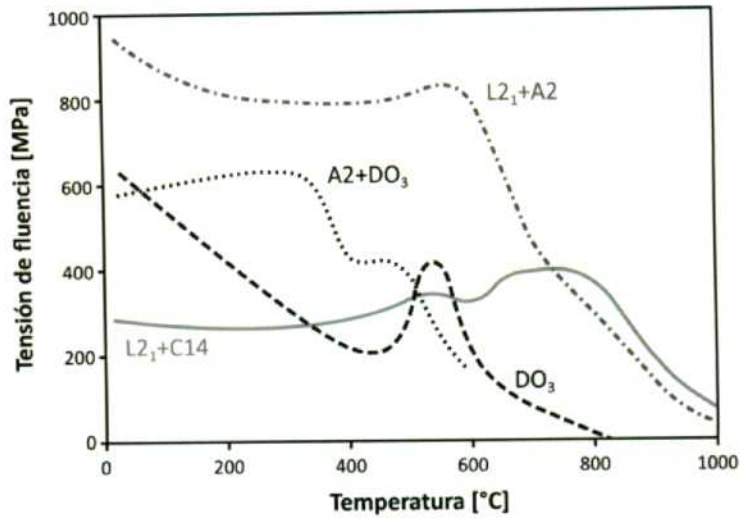


Figura 1.7 Tensión de fluencia en función de la temperatura para aleaciones Fe-23Al-8,5Ti ($L2_1 + A2$) [21] y Fe-22,5Al-15Ti ($L2_1 + C14$) [22]. Se muestra también para referencia las curvas de las aleaciones binarias Fe-26Al (DO_3) [14] y Fe-23Al ($A2 + DO_3$) [23].

Los valores de termofluencia de la aleación Fe-23Al-8,5Ti ($L2_1 + A2$) antes y después de la caída de la tensión de fluencia observada en Figura 1.7 se representan en la Figura 1.8. Comparando estos datos con los de la aleación binaria Figura 1.5, se puede concluir que la adición de Ti incrementa fuertemente la resistencia a la termofluencia. La máxima resistencia a la termofluencia de la aleación binaria (curva a 584 °C) es igualada por la resistencia a la termofluencia de la aleación ternaria aproximadamente a los 700 °C.

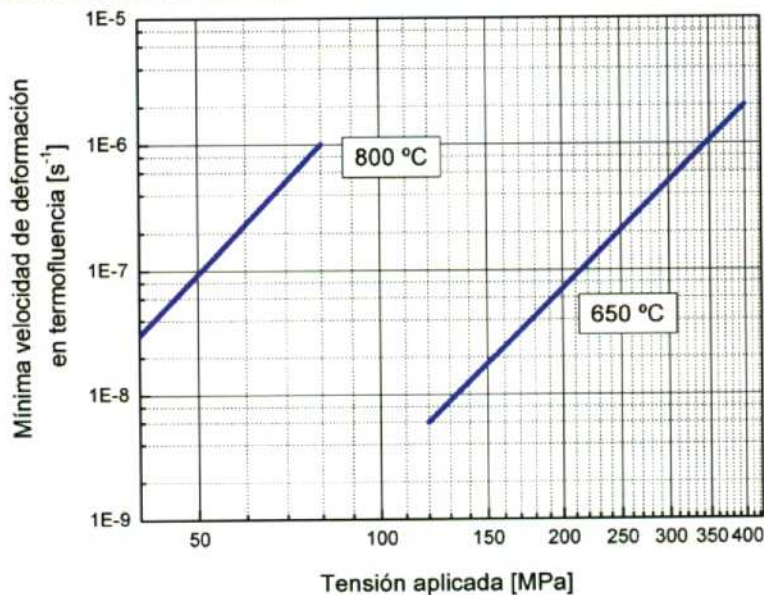


Figura 1.8 Dependencia de la velocidad de termofluencia mínima con la tensión aplicada para la aleación Fe-23Al-8,5Ti ($L2_1 + A2$) [21].

En la Figura 1.9 se muestran resultados de la temperatura de transición dúctil-frágil (BDTT) para algunas de las aleaciones del sistema Fe-Al-Ti obtenidos con ensayos de flexión de cuatro puntos [21]. Como se observa en estos resultados, la BDTT es muy elevada impidiendo su empleo en un rango muy amplio de temperaturas (menores a 750 y 925 °C respectivamente)

ya que cualquier defecto genera una rotura frágil y es indicativo de baja ductilidad a bajas temperaturas.

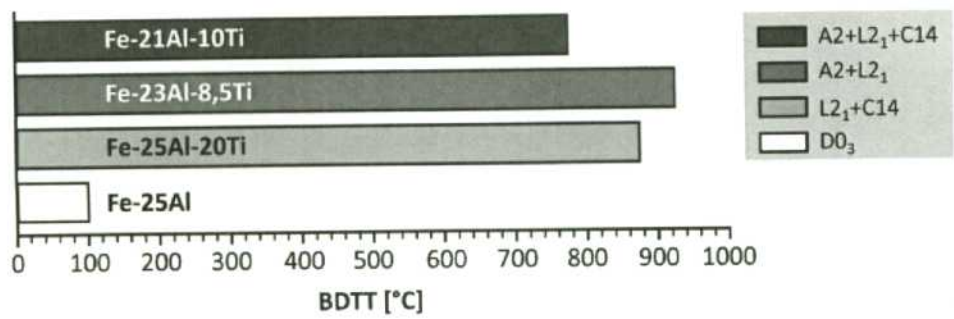


Figura 1.9 Valores BDDT en aleaciones Fe-Al-Ti con diferentes microestructuras de fases y comparadas con la aleación binaria monofásica Fe–25Al [24].

1.4 POSIBLES ALEACIONES EN EL SISTEMA Fe-Al-V

El sistema Fe-Al-V ha llamado la atención de los investigadores debido a sus sorprendentes propiedades de transporte eléctrico en la composición Fe₂(Fe,V)Al. La dilución de V en Fe₃Al es tan alta que alcanza la composición Fe₂VAI y la supera. El parámetro de red de la fase Fe₂(Fe,V)Al disminuye hasta un mínimo para la composición de la estructura Heusler con un valor aproximado de 0,5761nm muy cercano al doble del parámetro de red de α-Fe (0,2866 nm) lo cual significa que podría precipitar coherentemente dentro de la matriz α-(Fe, Al) ([25],[26],[27]).

La Tabla 1.1 detalla algunas características de los 3 elementos puros de este sistema que fueron utilizados en distintas etapas del desarrollo de esta Tesis.

Elemento	Número atómico	Punto de fusión[K]	Masa atómica
Fe	26	1808	55,845
Al	13	933	26,981
V	23	2163	50,941

Tabla 1.1 Propiedades de los elementos puros Fe, Al y V.

El diagrama de equilibrio de fases del sistema binario Fe-V se muestra en la Figura 1.10. Allí se observa que también el V como el Al tiene amplia solubilidad hasta alta temperatura en αFe bcc, esto permite suponer que la superficie solvus del sistema ternario Fe-Al-V puede ingresar hasta altas composiciones y temperaturas dando lugar a la precipitación de las fases ordenadas provenientes del binario Fe-Al. Además es conocido que la solubilidad de Al en la fase sigma σ (Fe,V) es muy limitada [29], esto permite suponer que los campos de estabilidad de fase única para las estructuras B2 y L2₁ resulten amplios en composición hasta altas temperaturas.

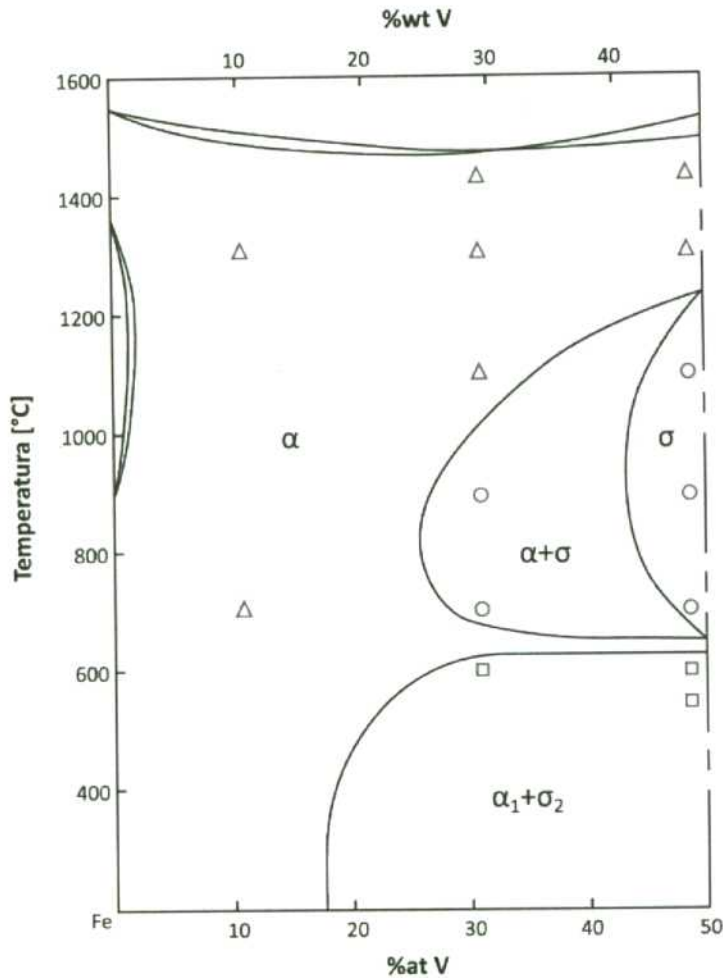


Figura 1.10 Diagrama de equilibrio de fases Fe-V, obtenido experimentalmente por [28]

En el año 1989 se sugiere un diagrama de fases ternario Fe-Al-V a partir del estudio de la microestructura de aleaciones tratadas a 500 °C utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) [30], este estudio indica la existencia de un campo $A2 + L2_1$ pero no puede determinar las líneas de coexistencia de fases. En el año 2004 investigan el mismo sistema utilizando TEM junto con Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) [31]. El estudio muestra los equilibrios presentes en el rincón rico en Fe a 650 °C, 700 °C y 750 °C a partir del análisis de 30 aleaciones en el rango de composiciones de Al de 5-24%at y de V de 5-22%at. La Figura 1.11 resume los resultados obtenidos por estos autores. El agregado de V en aleaciones de Fe-Al indican una elevación de la transformación $D0_3/B2$ y la extensión del campo bifásico ($A2 + D0_3$) que en el ternario pasa a ser ($A2 + L2_1$). Se insinúa, sin demostración, que podría existir un pequeño campo ($A2 + B2$). En el año 2006 se publicó una revisión del sistema Fe-Al-V [32] que recoge solamente las investigaciones de la referencia [31]. No se hallaron en la literatura otros trabajos experimentales en la zona rica en Fe.

Recientemente se adicionó información del diagrama de equilibrio Fe-Al-V empleando cálculos ab-initio [20]. Los resultados muestran que el sistema presenta dos clases de separación de fases, ($A2 + L2_1$) y ($B2 + L2_1$), indicando similares características morfológicas que los resultados experimentales pero con el inconveniente de que estos datos están desfasados en temperaturas respecto del equilibrio real (ver Figura 1.11).

Dadas las características descritas, los mecanismos de endurecimiento disponibles en el sistema Fe-Al-V se limitan a dos: precipitación coherente de la fase $L2_1$ en una matriz A2 ó estabilizar la estructura $L2_1$ a mayores temperaturas respecto a la estructura B2 (Esto último es equivalente a elevar la temperatura de transformación $L2_1/B2$).

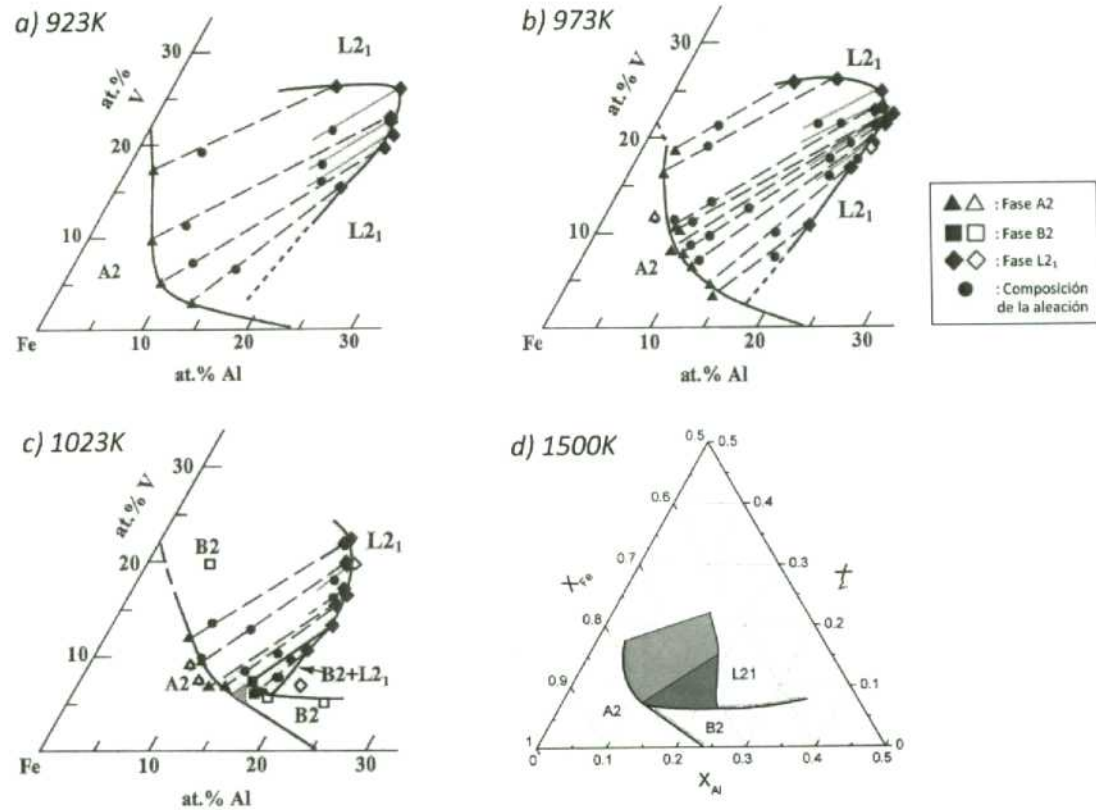


Figura 1.11 Isotermas del diagrama de equilibrio de fases Fe-Al-V. a), b) y c) Se obtuvieron experimentalmente en [31]. d) Trazado mediante cálculos ab-initio [20].

1.5 TRANSFORMACIONES ORDEN-DESORDEN

Las características de las transformaciones de orden-desorden se encuentran detalladas, por ejemplo, en [33] y [34].

Los átomos que constituyen una aleación están sujetos a energías de interacción que pueden llevar a que su distribución en los sitios de la red (configuración) cristalina no sea completamente aleatoria. Si la energía de interacción es baja, dará lugar a distintos valores, entre 0 y 1, de la probabilidad de encontrar los átomos en el entorno de los otros (ocupación), mientras que para una aleación completamente desordenada la probabilidad de encontrar un tipo de átomo en un sitio es equivalente para todos los sitios y es igual a la concentración de esa especie. Una energía de interacción más fuerte, marcará una tendencia de los átomos a estar rodeados por átomos de otra especie, y la red original se reorganizará en un conjunto de subredes conteniendo especies definidas. En este caso, a $T=0K$ la red se encontrará perfectamente ordenada y la probabilidad de encontrar cada especie de átomo en un

determinado sitio, o en una determinada subred, será 1 o 0. Para temperaturas por encima de $T=0K$, y para estructuras con un ancho de composición, cada subred puede estar ocupada por varios tipos de átomos y la ocupación tendrá una interpretación estadística.

Si las posiciones en esta nueva estructura difieren de las de la red desordenada original, la transformación orden-desorden se denomina de primer orden, o discontinua. En una transformación de este tipo no hay distinción entre el crecimiento de una fase ordenada a partir de una matriz desordenada y la nucleación y crecimiento de cualquier otra fase.

En cambio, si las posiciones en la estructura ordenada son las mismas que en la desordenada se trata de una transformación de mayor orden, o continua. El ordenamiento continuo puede ocurrir sin cambio de composición.

Las regiones homogéneas ordenadas dentro del material se denominan dominios de antifase, y los bordes entre dos regiones ordenadas se denominan bordes de antifase (APB, por sus siglas en inglés). Un ejemplo de esta situación es el ordenamiento de la aleación Fe-Al, desordenada en altas temperaturas, ésta se ordena parcialmente en dos subredes: la estructura B2, y a temperaturas más bajas se ordena en cuatro subredes en la fase DO_3 .

La clasificación de las transformaciones en primer orden u órdenes más elevados proviene de la termodinámica. La estabilidad de la fase está dada por el mínimo de la energía libre de Gibbs, $G = H - T.S$ [34]; donde H es la entalpía, T la temperatura absoluta y S la entropía. La entalpía es una medida del contenido calórico de la aleación y está dada por $H = E + P.V$, donde E es la energía interna, P la presión y V el volumen. La energía interna contiene la energía cinética y potencial de los átomos en el sistema. La energía cinética proviene de las vibraciones atómicas y la potencial de las interacciones entre átomos. A $T=0K$ la energía interna de la aleación ordenada es menor que la de una desordenada. A temperaturas elevadas, la entropía aumenta para la aleación desordenada y la estabiliza con respecto a la ordenada.

Cuando ocurre la transformación, a presión constante, el calor involucrado se verá reflejado en los cambios en la energía interna, y por lo tanto en la entalpía, ya que en sólidos para los cuales el término PV es pequeño comparado con E, es $H \approx E$.

El orden de la transformación se define de acuerdo a las derivadas de la energía libre a la temperatura donde ocurre la transformación, temperatura crítica T_c . Si alguna de las derivadas de la energía libre es discontinua en ese punto, la transformación es de primer orden. De lo contrario, la transformación es de segundo o mayor orden.

Algunas características de una transición de primer orden son:

- Las fases pueden coexistir y ser distinguibles a la T_c [34].
- Es posible que las fases existan en forma metastable por sobrecalentamiento o sobreenfriamiento.

En una transición de segundo orden, en cambio:

- No hay distinción de fases a la T_c , y no es posible su coexistencia [34].
- El calor específico, que puede expresarse como derivada segunda de la energía libre como $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$, es discontinuo a T_c . Esto hace posible que una transición orden-desorden pueda distinguirse experimentalmente a través de métodos térmicos basados en la medición del calor específico.

Cabe extender la última consideración, ya que es clave para la identificación de las transformaciones.

El calor específico a presión constante es [34]:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$$

En las transformaciones de primer orden hay una discontinuidad en la entalpía debida a que involucra un calor latente de transformación. En las transformaciones de segundo orden, en cambio, no hay calor latente, H es continua en la Tc, pero hay un cambio en el Cp, reflejado en un cambio en la pendiente de H.

En una medición del flujo de calor con la temperatura, se observará que a la temperatura de transformación el material incorpora calor, o que aumenta el Cp, cuando la entropía disminuye, esto es al ordenar el sistema. El flujograma evidenciará un pico hacia arriba. En cambio, al desordenar el sistema, la entropía aumenta, lo cual se refleja en una disminución de la entalpía y en un menor valor de Cp. El pico en el flujograma será hacia abajo.

1.6 TERMODINÁMICA DE PRIMEROS PRINCIPIOS

1.6.1 Expansión en cúmulos de la energía libre de Gibbs de una aleación.

Cualquier estudio de la estabilidad de fases tiene que empezar con expresiones confiables y precisas para la energía interna y la entropía en función de la composición y temperatura.

De Fontaine [35] probó que, dentro de un modelo tipo Ising, cualquier función de la configuración de una aleación, en particular la energía libre de Gibbs, puede ser desarrollada en forma aproximada en términos de entidades basadas en cúmulos de sitios de la red conteniendo progresivamente un mayor número de puntos o sitios de la red.

Los cúmulos tenidos en cuenta en los cálculos y citados en esta Tesis son los posibles dentro del tetraedro irregular de la Figura 1.12: el sitio de red, par de primer orden, par de segundo orden, triángulo o triplete y tetraedro. Cada fase coherente observada en el rincón rico en Fe del sistema ternario Fe-Al-V, esto es: A2, B2, DO3 y L21, tiene una determinada ocupación en los sitios de los cúmulos mencionados.

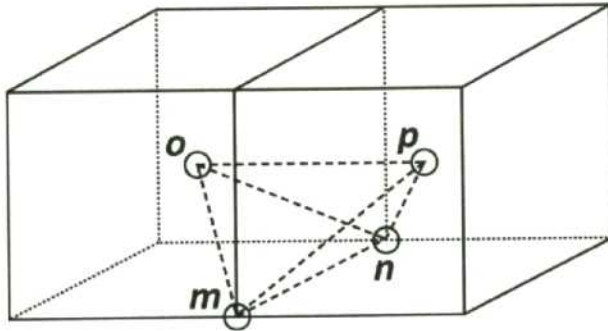


Figura 1.12 Tetraedro irregular en la estructura bcc

Siguiendo la descripción detallada por Inden y Pitsch en [36], la energía interna de las fases coherentes A2, B2, DO3 y L21 se estimó entonces como combinación lineal de productos de

parámetros energéticos y de funciones que dependen de la geometría del cúmulo y de la probabilidad de ocupación de sus sitios. Mientras que los primeros son característicos de los elementos de la aleación, los segundos son particulares de cada fase. Para evaluar la entropía configuracional de cada fase se utilizó el desarrollo analítico propuesto por R. Kikuchi en 1951 [37] para el tetraedro irregular de Figura 1.12.

Una vez decidido el modelo para la energía interna y para la entropía de la aleación, el cálculo del equilibrio termodinámico de una dada fase con la restricción de un determinado potencial químico se hace buscando las probabilidades de ocupación de sitio que minimiza la energía libre de Helmholtz utilizando el Método de Variación de Cúmulos (MVC) (cuyo nombre original es Cluster Variation Method, CVM) también implementado por Kikuchi en referencia [37]. Una vez hallada la configuración estable para cada fase, se busca la condición de equilibrio de dos fases, esto es, la igualdad de los potenciales químicos de cada elemento en ambas fases. Si no se verifica esta condición, se varían los potenciales químicos y se vuelven a hallar las configuraciones estables.

Esta metodología fue utilizada para el cálculo ab-initio del equilibrio de fases coherentes en el sistema Fe-Al-V de referencia [20] y de esta Tesis según la implementación del programa de computación cvm17bf2a desarrollado por Schon [38].

El cálculo del diagrama de equilibrio de fase de un sistema ternario específico necesita entonces del conocimiento de los parámetros energéticos. La decoración de los cúmulos del tetraedro irregular con tres átomos diferentes da lugar a 21 funciones de cúmulo no-equivalentes. Luego, la descripción de la energía interna de la aleación necesitará de 21 parámetros energéticos. Esos 21 parámetros energéticos podrían estimarse si la misma cantidad de compuestos no-equivalentes pueden construirse sobre la red de Bravais bcc. Esto es posible y el conjunto de compuestos es formado por $A_2 - (A, B, C)$ en los sistemas unitarios, $B_2 - (AB, AC, BC)$, $B_{32} - (AB, AC, BC)$, $DO_3 - (A_3B, AB_3, A_3C, AC_3, B_3C, BC_3)$ en los sistemas binarios, y $L_{21} - (A_2BC, AB_2C, ABC_2)$, $F\bar{4}3m - (A_2BC, AB_2C, ABC_2)$ en los sistemas ternarios. Los compuestos son identificados con su denominación Strukturbericht, la excepción es el último donde se usó el símbolo del grupo espacial.

Los procedimientos habituales utilizados para estimar los parámetros energéticos se basan entonces en el ajuste a valores experimentales de las entalpías de formación de los compuestos ó bien, a la utilización de una técnica de prueba y error para ajustar equilibrios de fases conocidos experimentalmente [38].

Cuando se trata de sistemas multicomponentes los datos experimentales son escasos o directamente inexistentes y entonces el cálculo del diagrama de fases no puede hacerse.

En los últimos veinte años, el cálculo electrónico cuántico de la energía total de estructuras cristalinas ordenadas ha alcanzado un buen nivel de precisión [39] y se ha propuesto como una solución ab-initio al cálculo de diagramas de equilibrio de fases [40]. Las energías de formación de los compuestos del sistema de aleación pueden calcularse con esta metodología y utilizarse para calcular los parámetros energéticos. En el caso de los diagramas ternarios como el estudiado en esta tesis, la utilización de energías de formación reduce el número de parámetros energéticos de 21 a 18.

En el siguiente párrafo se describe brevemente el método de cálculo electrónico cuántico con el cual se obtuvieron las energías de formación de los compuestos del sistema Fe-Al-V.

1.6.2 Energía de formación de sólidos por método de primeros principios.

Los electrones y los núcleos que constituyen la estructura de la materia conforman un sistema de muchos cuerpos que interactúan fuertemente y cuya ecuación de Schrödinger es imposible de resolver en forma exacta. El hamiltoniano no relativista que describe a un sólido tiene la siguiente forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_{l \neq k} \frac{1}{|r_k - r_l|} - \sum_{k,i} \frac{Z_i e^2}{|r_k - R_i|}$$

Donde M es la masa de los núcleos, m la de los electrones, R y r las coordenadas de los núcleos y los electrones respectivamente y Z el número atómico. La ecuación contiene las energías cinéticas de las distintas partículas y la interacción de Coulomb entre los núcleos, entre los electrones y la mutua. Teniendo en cuenta que los electrones son mucho más livianos que los núcleos y sus velocidades mucho mayores, la primera aproximación que se realiza es la de Born-Oppenheimer, mediante la cual se asume que los electrones se ajustan instantáneamente a una dada posición de los núcleos. De esta forma, se supone que estos últimos permanecen en un estado estacionario permitiendo estudiar el comportamiento electrónico de manera independiente y tomando como potencial externo el que resulta de la interacción de Coulomb entre los electrones y los núcleos.

Una vez hecha la aproximación de Born-Oppenheimer deben encontrarse los autovalores y autovectores de la ecuación de Schrödinger resultante, pero para esto es necesario recurrir a nuevas aproximaciones. Entre esas aproximaciones se ha demostrado, en las últimas dos décadas, que cálculos de primeros principios basados en la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) [41], y que utilizan la Aproximación de la Densidad Local (LDA) ó del Gradiente Generalizado (GGA) para el término de intercambio y correlación, constituyen una de las herramientas teóricas más precisas para el cálculo de propiedades electrónicas de sólidos.

La DFT fue formulada inicialmente por Hohenberg y Kohn [42] y permite realizar una descripción más sencilla de un sistema de muchos electrones considerando a la densidad electrónica total como variable en lugar de la función de onda del sistema de N electrones. La teoría puede sintetizarse en los siguientes tres postulados:

Postulado 1: El valor medio de cualquier observable puede representarse por una única funcional de la densidad electrónica exacta del estado fundamental $\rho(r)$.

En particular, esto vale para la energía total del sistema $E[\rho]$.

Postulado 2: La densidad electrónica exacta del estado fundamental es la que minimiza la funcional de la energía $E[\rho]$.

La funcional $E[\rho]$ puede escribirse como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr^3 V_{ext}(r) \rho(r)$$

En donde la funcional $F[\rho]$ contiene a la energía cinética y la interacción entre partículas y se ha separado en un término aparte al potencial externo, $V_{ext}(r)$, expresado en forma matricial.

Postulado 3: La funcional $F[\rho]$ es universal en el sentido de que no depende de V_{ext} .

Entonces, la funcional exacta $F[\rho]$ será la misma funcional de la densidad electrónica tanto en los sólidos como en las moléculas o en los átomos. $F[\rho]$ puede expresarse de la siguiente manera:

$$F[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

Donde $T[\rho]$ es la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes hipotético con densidad ρ , $E_H[\rho]$ la componente de Hartree de la energía de interacción de Coulomb electrón-electrón y, finalmente, $E_{XC}[\rho]$ es la energía de correlación e intercambio electrónica. La energía de Hartree está dada por:

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|}$$

Para poder resolver el problema en el marco de DFT es necesario contar con una expresión explícita para $E_{XC}[\rho]$. La expresión exacta es desconocida dado que da cuenta de las correlaciones de todos los electrones del sólido entre sí y, en principio, es una función no local de la densidad. La utilidad de esta teoría de funcionales requiere de nuevas aproximaciones y de un esquema de cálculo. La aproximación más conocida para $E_{XC}[\rho]$ es la aproximación de la Densidad Local (LDA) [43], luego surgieron refinamientos de ésta, como la aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) [43].

En referencia [20] se calcularon las energías totales de los mencionados compuestos en el sistema Fe-Al-V utilizando el cálculo electrónico cuántico del método FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented-Plane-Wave), basado en la DFT. Las siglas se refieren a la base de funciones propuestas como solución de la ecuación de Schrödinger. Se divide el espacio en zonas esféricas centradas en los átomos sin solaparse y región intersticial. En la zona esférica centrada en cada átomo se utiliza como base una combinación lineal de las soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger y sus derivadas con respecto a la energía, multiplicada por armónicos esféricos. En la región intersticial se usa una base de ondas planas suponiendo que en esta región el potencial no se aleja mucho de ser uniforme. Los coeficientes de la combinación lineal se obtienen por la condición de que ambas bases de funciones coincidan en valores y derivadas en la frontera. En particular se utilizó el código WIEN 2K [44] dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) para la funcional de intercambio y correlación, incluyendo correcciones relativistas [45]. Los parámetros que se utilizaron en el cálculo son: número atómico, estructura electrónica de los elementos puros intervinientes, simetrías de la celda cristalina y ubicación de los átomos.

Con los valores de la energía total por átomo de los elementos puros y de las 18 superestructuras binarias y ternarias basadas en la red bcc ya descriptas se calcularon los parámetros energéticos que se presentan en la Tabla 1.2 y que son utilizados en esta Tesis para calcular secciones isotérmicas de equilibrio de fases coherentes en el sistema Fe-Al-V.

Parámetro	[kJ/mol]	Parámetro	[kJ/mol]
$\omega_1^{\text{Fe Al}}$	-8,813	$\omega^{\text{Fe V V V}}$	-0,161
$\omega_2^{\text{Fe Al}}$	-1,908	$\omega^{\text{Al V Al V}}$	-5,958
$\omega_1^{\text{Fe V}}$	-3,093	$\omega^{\text{Al V V V}}$	-3,765
$\omega_2^{\text{Fe V}}$	-4,139	$\omega^{\text{Fe Fe Al V}}$	-5,412
$\omega_1^{\text{Al V}}$	-0,499	$\omega^{\text{Fe Al Fe V}}$	1,052
$\omega_2^{\text{Al V}}$	8,590	$\omega^{\text{Al Al V Fe}}$	1,004
$\omega^{\text{Fe Al Fe Al}}$	0,011	$\omega^{\text{Al V Al Fe}}$	-3,099
$\omega^{\text{Fe Al Al Al}}$	2,073	$\omega^{\text{V V Fe Al}}$	0,829
$\omega^{\text{Fe V Fe V}}$	1,220	$\omega^{\text{V Fe V Al}}$	-2,487

Tabla 1.2 Parámetros energéticos calculados para el sistema Fe-Al-V.

1.7 OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo de investigación ha sido diseñar y caracterizar una aleación ferrítica base Fe-Al, que logre su endurecimiento por precipitación coherente de una fase tipo Heusler de composición Fe_2AlV .

Estudios para mejorar la resistencia en termofluencia de las aleaciones base Fe-Al por arriba de 600 °C han mostrado que el mejor método es la precipitación coherente. Sin embargo, no se ha conseguido simultáneamente mejorar la ductilidad por debajo de 750 °C. Los antecedentes de la literatura muestran principalmente resultados en los sistemas Fe-Al-Nb y Fe-Al-Ti. Las capacidades del sistema Fe-Al-V han sido relativamente poco investigadas.

El estudio se caracteriza por cuatro áreas de investigación. La primera involucra una investigación semiempírica sobre el equilibrio de fases en el rincón rico en hierro del sistema ternario Fe-Al-V para definir las aleaciones más adecuadas con los objetivos. La segunda área se centra en la caracterización de las transformaciones de fases de las aleaciones utilizando calorimetría diferencial de barrido. En tercer lugar se utiliza Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para observación de la microestructura en las aleaciones tratadas térmicamente, con el fin de comprobar los equilibrios de fases deducidos a partir de los estudios de las dos primeras áreas. Finalmente, en última instancia se caracteriza la dureza aportada por la precipitación coherente Fe_2AlV .

Un conocimiento previo, aunque limitado, del diagrama de fases de equilibrio es necesario para intentar obtener una aleación con determinadas características. Utilizamos entonces una mezcla de información proveniente de resultados experimentales aportados por otros investigadores y cálculos teóricos propios.

La calorimetría diferencial de barrido permite detectar temperaturas de transformaciones de fases, esto reduce significativamente la cantidad de ensayos isotérmicos ya que de no utilizar

esta técnica la metodología alternativa es realizar múltiples tratamientos térmicos en temperaturas progresivas hasta observar por microscopía transformaciones en la microestructura.

La observación por TEM para caracterizar las transformaciones orden-desorden y precipitación coherente es una herramienta fundamental, ya que los bordes de anti-fase y precipitados nanométricos sólo pueden visualizarse con esta técnica.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 FUSIÓN DE ALEACIONES

Las aleaciones se fabricaron con metales de las siguientes purezas: Fe 99,97%, Al 99,99% y V 99,7%. Cada componente fue pesado en una balanza Mettler AE240 (precisión $\pm 0,00001\text{g}$). En el capítulo 3 se describen las aleaciones y composiciones realizadas.

Para conseguir una buena fusión es necesario que cada metal de la aleación sea previamente decapado. Esto es una limpieza superficial donde se remueven óxidos y suciedad del metal. En la Tabla 2.1 se encuentran los reactivos empleados para el decapado y su tiempo aproximado de aplicación [46].

Metales	Composición de la solución		Tiempo [S]
Fe	HCl (Concentrado)	50mL	60
	H ₂ O	50mL	
Al	NaOH	10g	40
	H ₂ O	100mL	
V	HCl (Concentrado)	30	50
	HNO ₃ (Concentrado)	15	
	HF (48%)	30	

Tabla 2.1 Reactivos para decapado de metales (Utilizados a temperatura ambiente)

Las aleaciones se fundieron en un horno eléctrico de arco con electrodo no consumible de tungsteno, con crisol de Cobre refrigerado por agua y bajo atmósfera de Argón. Para absorber el oxígeno que hubiera podido quedar en la cámara del horno se fundieron previamente virutas de Titanio. El procedimiento para realizar la fusión es el siguiente: Se hace una primera fusión, luego se rota el material dentro del horno y se refunde, esta operación se repite tres veces.

2.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Definimos tres tipos de tratamientos térmicos que denominamos de la siguiente manera: homogeneización, solubilización y envejecimiento.

El tratamiento de homogeneización consiste en la exposición de las aleaciones fundidas a altas temperaturas durante un período prolongado para generar homogeneidad de composición, el enfriamiento posterior es lento.

El tratamiento de solubilización se aplica posteriormente al de homogeneización, consiste en la exposición de las aleaciones a una temperatura donde se supone existe fase única y durante un período suficientemente largo como para asegurar la estabilidad de esa fase, el enfriamiento posterior es por templado en agua.

El tratamiento de envejecimiento se aplica posteriormente al de solubilización, consiste en la exposición de las aleaciones a una temperatura donde pueden coexistir varias fases y durante un período suficientemente largo como para asegurar que esas fases se hagan detectables (aunque este tiempo no asegura alcanzar el equilibrio termodinámico de las mismas), el enfriamiento posterior es por templado en agua.

En la Figura 2.1 se muestran esquemáticamente los tres tratamientos térmicos.

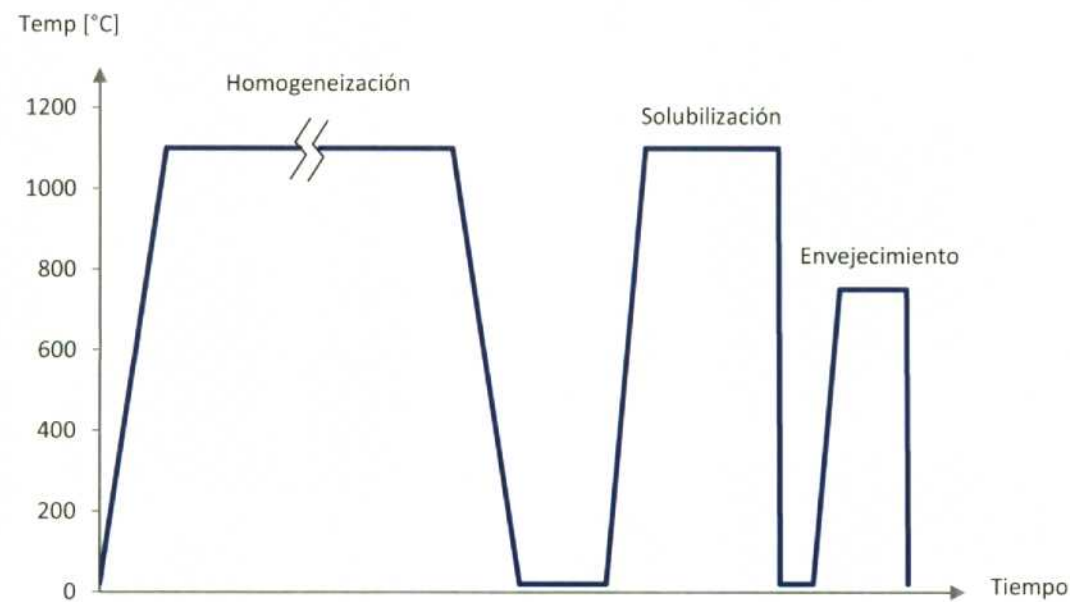


Figura 2.1 Esquema de los tratamientos térmicos

2.2.1 Homogeneización

El horno de homogeneización posee una cámara horizontal calefaccionada por resistencias eléctricas. En la Figura 2.2 se observa el horno empleado.

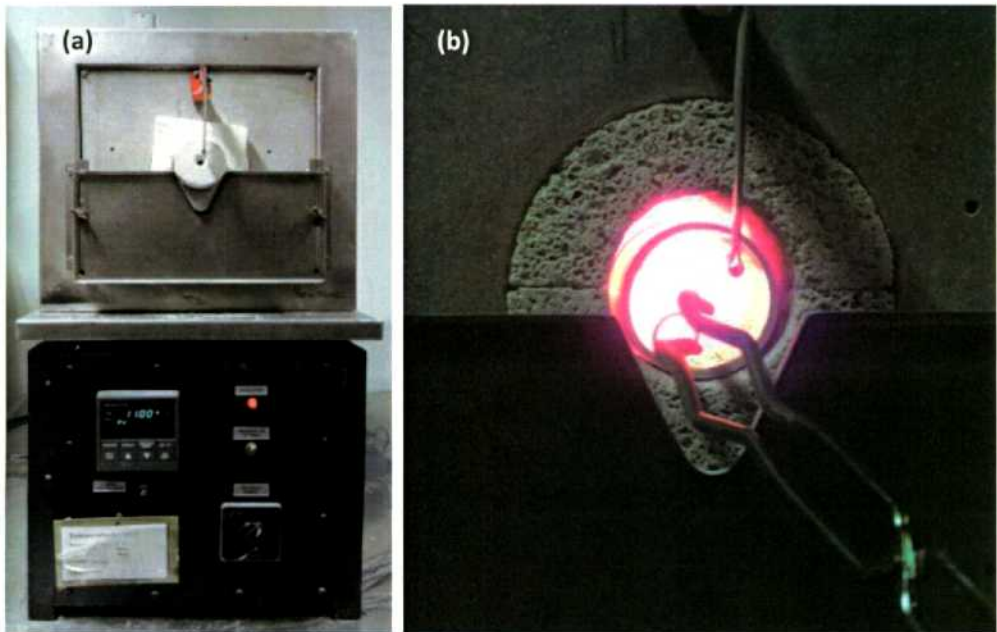


Figura 2.2 (a) Horno de homogeneización. (b) Detalle del ingreso de muestras horno.

Las aleaciones se encapsularon para el tratamiento térmico de homogeneización. El encapsulado evita la oxidación durante el tratamiento en el horno. La técnica empleada para el encapsulado fue la siguiente:

- Sellado de un extremo del tubo de cuarzo
 - Del lado sellado del tubo se agregó una extensión de cuarzo para poder manipular el tubo dentro del horno.
 - Colocación de los botones (aleaciones) a tratar en el tubo de cuarzo. Para evitar que los botones se contaminaran con cuarzo durante el tratamiento térmico, previamente se los envolvió con Tantalio (Figura 2.3a).
 - Se hizo vacío en el tubo de cuarzo.
 - Se agregó argón en el tubo. Aquí la presión de argón dentro del tubo es muy importante, ya que al elevar la temperatura en el horno, el cuarzo puede ablandarse e inflarse o contraerse si la presión no es la correcta. Por lo tanto, se calculó la presión del gas para que a la temperatura del tratamiento la presión igualara a la atmosférica, evitando un cambio de volumen y deformación del tubo.
- El cálculo se realizó con la Ley de Gay-Lussac ($V=\text{cte}$):
 La presión del gas a temperatura ambiente se calculó como $P[\text{atm}] = T_{\text{ambiente}}/T$
- Sellado del tubo de cuarzo (Figura 2.3b).

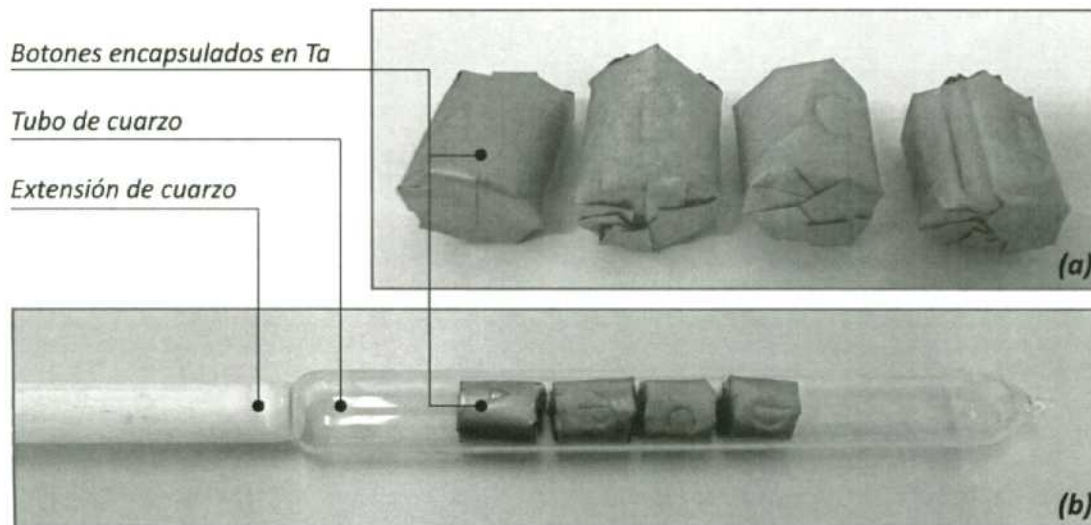


Figura 2.3 (a) Botones encapsulados en Tantalio (b) Tubo de cuarzo para homogeneizar térmicamente.

2.2.2 Solubilización y envejecimiento

Los tratamientos térmicos de solubilización y envejecimiento se realizaron con un horno de caída vertical calefaccionado por resistencias eléctricas (ver Figura 2.4). Se mantuvo el ingreso de un caudal constante de argón para evitar el ingreso de aire y asegurar una atmósfera inerte. El botón de aleación se coloca en una canasta de Tantalio sostenida por un alambre de Kanthal. Para enfriar rápidamente los botones luego del tratamiento, se abre la tapa inferior del horno y se libera el alambre sostén de la canasta de Tantalio, cayendo ésta por gravedad a un recipiente con agua.

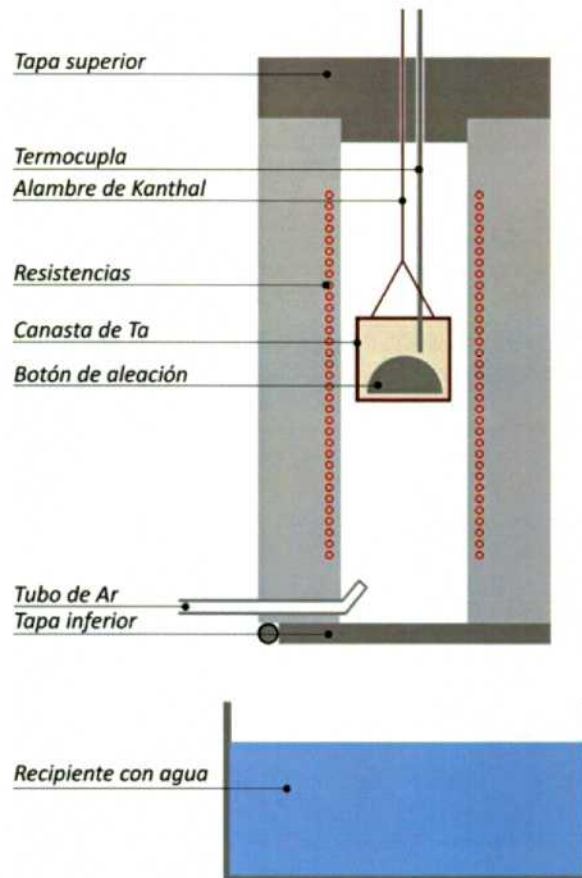


Figura 2.4 Horno de solubilización y envejecimiento

2.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

2.3.1 Microsonda electrónica

Se generaron perfiles de composición con análisis de microsonda electrónica (EMPA) utilizando un equipo CAMECA SX50 sobre las aleaciones fundidas y homogeneizadas.

La preparación superficial de las aleaciones se realizó cortando los botones por la mitad, la superficie del corte de una de las mitades se dedicó a las mediciones de composición puliendo con sucesivos papeles esmeriles de tamaño de grano decreciente (220 a 600) y finalmente pasta de diamante de 5 a 1 μm .

La corriente y tensión de aceleración del haz se fijó en 20 kV y 20 nA, respectivamente. En estas condiciones el volumen de interacción del haz de electrones estimado es de 1 a 2 μm^3 . La calibración del instrumento se verificó contra muestras de los materiales puros como estándares.

2.3.2 Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las mitades de los botones utilizados para mediciones de composición fueron usados también para las observaciones de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para ello se pulieron nuevamente con papeles esmeriles desde 220 a 600 y luego con paños con pasta de diamante de 5 a 1 μm .

Para revelado de la microestructura se ha utilizado ataque químico con 68% glicerina, 16% HF y 16% HNO₃. Los tiempos de aplicación variaron entre 35 y 70 segundos.

Las microscopías ópticas fueron realizadas en un equipo Olympus BX60M, con cámara CCD NOVA D3-01, mientras que para las observaciones SEM se emplearon dos equipos:

a) Quanta 200 Philips

b) Inspect F50 Philips, con Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) EDAX Apollo XP

Las imágenes SEM se realizaron con detector de electrones secundarios.

2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las muestras se examinaron en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Phillips CM200 con un voltaje de aceleración de 160kV y una longitud de cámara de 840mm. Se utilizó un porta muestra de doble inclinación.

Las muestras para observaciones de TEM deben tener espesores nanométricos, éstas se denominan láminas delgadas. A continuación se describe la técnica de preparación empleada en esta Tesis.

Preparación de láminas delgadas

Las láminas delgadas suelen ser círculos de 3mm de diámetro y con espesores que varían entre decenas a cientos de micrones, en su centro se adelgazan con pulido electrolítico hasta conseguir espesores nanométricos. Este pequeño espesor es necesario para que el microscopio electrónico de transmisión logre atravesar la muestra con un haz de electrones y obtener una imagen de la misma.

A continuación se detalla en cinco pasos, el procedimiento empleado para la obtención de láminas delgadas a partir de los botones fundidos y tratados térmicamente.

Paso 1: Corte de láminas gruesas

Se cortaron láminas de 500µm de espesor a partir de los botones fundidos y tratados térmicamente mediante una máquina de electroerosión cuya fotografía puede observarse en la Figura 2.5. Para sujetar los botones para el corte fue necesario pegarlos a una base, utilizando cianoacrilato, y lijando previamente el lado plano de los botones para reducir su rugosidad. La sujeción del botón se ilustra en la Figura 2.6. Dado que el adhesivo es aislante eléctrico, se agregó un conductor entre la base y el botón, de lo contrario se perdería el contacto eléctrico entre la muestra y la herramienta de corte, evitando la descarga de electroerosión.

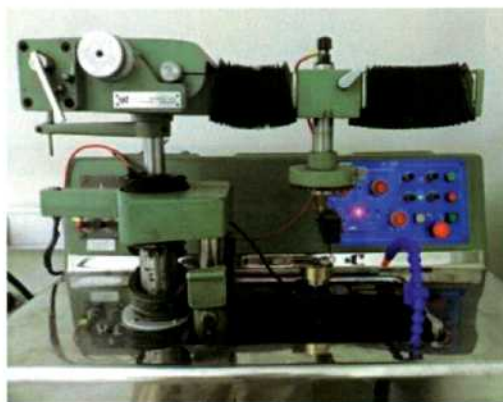


Figura 2.5 Máquina de electroerosión

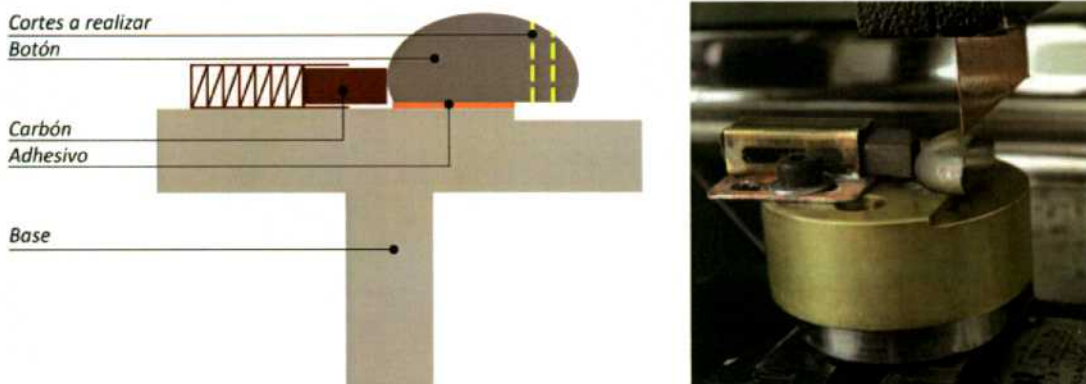


Figura 2.6 Esquema y fotografía de sujeción del botón para realizar cortes de electroerosión. El botón se pega en voladizo, para que el electrodo no alcance la base de apoyo.

Los parámetros de trabajo en la máquina de electroerosión para el corte de láminas gruesas se detallan en la Tabla 2.2. Una vez terminados los cortes se despegó cada botón sumergiéndolo algunas horas en acetona.

Máquina de electroerosión	Servomet SMD	
Generador	CT Electromecánica srl D125E	
Electrodo	Chapa de cobre 400µm de espesor	
Parámetros de trabajo	Llave tiempo de trabajo	1.5
	Llave rotativa tiempo de trabajo	5
	Llave rotativa tiempo de pausa	3
	Llave rotativa de potencia	7
	Potenciómetro control reacción servo*	70%
	Potenciómetro distancia electrodo pieza (GAP)*	90%
	Potenciómetro intervalos de lavado*	80%
	Potenciómetro tiempo erosión*	120%
Tiempo de corte	12 minutos	

*Los potenciómetros alcanzan 150% de la escala indicada en el tablero de control

Tabla 2.2 Características del corte por electroerosión

En los cortes de láminas por electroerosión se produce un efecto que complica la operación. Casi al finalizar el corte, la lámina tiende a cerrar el corte. Entonces la máquina de electroerosión retira el electrodo e inicia nuevamente el corte sobre el material de la lámina que se interpuso en el lugar del primer corte. El resultado es una prolongación excesiva del tiempo de corte y obtención de una lámina de sección triangular, es decir con 500µm en la base y afilada en la parte superior (Figura 2.7).

Esto se resolvió deteniendo la máquina de electroerosión cuando retrocedía el electrodo y finalizando el corte en una máquina con disco de diamante.

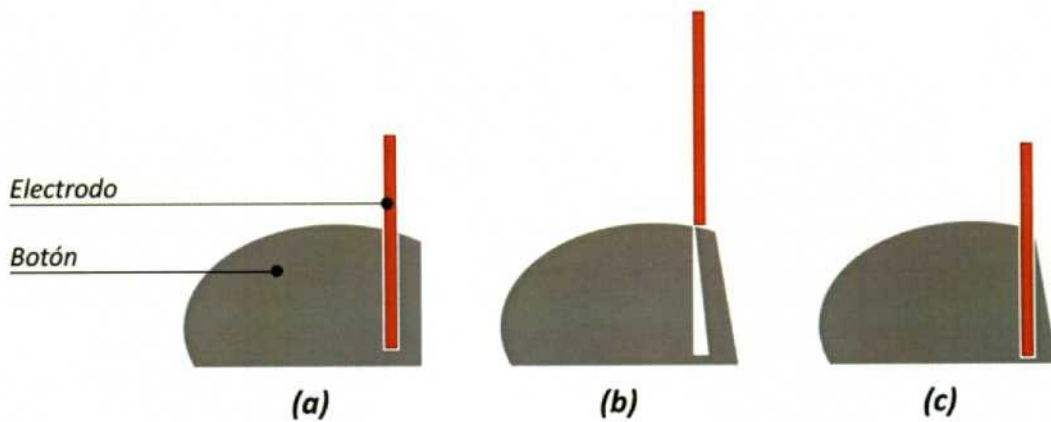


Figura 2.7 Secuencia de pasos del efecto negativo generado en el corte de láminas por electroerosión. (a) Proceso de corte normal, (b) Cierre del corte, (c) Finalización del corte defectuoso.

Paso 2: Pulido de láminas

Cada lámina de 500 μm se pegó con cianoacrilato a una base metálica y se pulió una de sus caras con papeles esmeriles hasta 600. Así preparada, cada base metálica se colocó en la máquina de electroerosión para realizar la operación siguiente (Figura 2.8).



Figura 2.8 Lámina para pulir

Paso 3: Maquinado de canales circulares

Se colocó en la máquina de electroerosión la base metálica con la lámina pegada y pulida según el paso 2. Empleando un electrodo tubular de cobre se realizaron canales circulares hasta la mitad del espesor de la lámina (250 μm de profundidad), dejando círculos de 3mm de diámetro. Se realizaron la mayor cantidad posible de canales circulares sobre la lámina (aproximadamente 7 círculos). En la Figura 2.9 se representa el esquema y fotografía de esta operación. Para evitar que el adhesivo aislara eléctricamente la base y la lámina se colocó como conductor una chapa de cobre entre ambos.

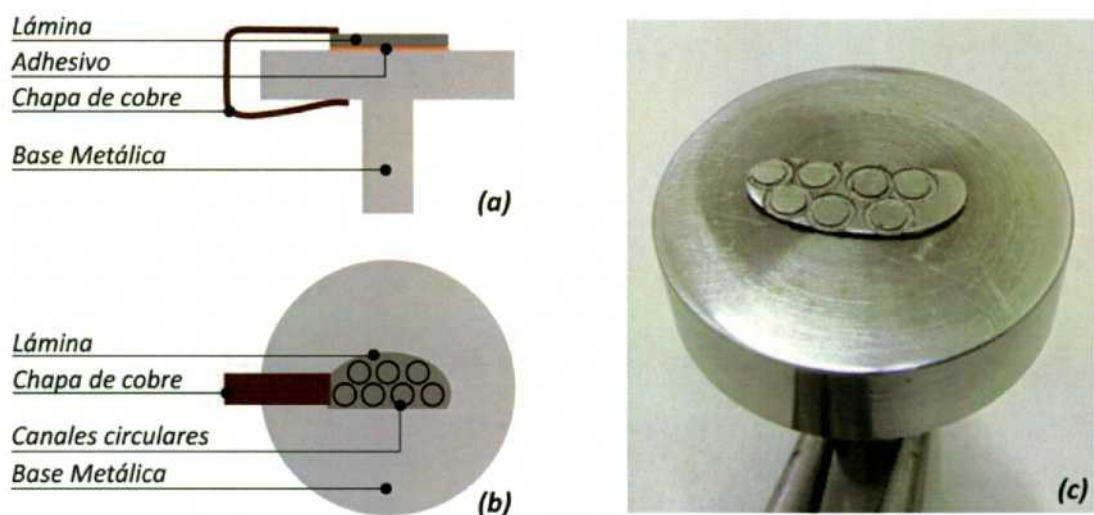


Figura 2.9 (a) Vista lateral de lámina pegada en base metálica. (b) Vista superior de lámina con 7 canales circulares sobre la base metálica. (c) Fotografía de la lámina con canales circulares.

Los parámetros de trabajo en la máquina de electroerosión para el maquinado de los canales circulares realizados por electroerosión se detallan en la Tabla 2.3. Una vez terminados los cortes se despegó cada lámina de la base sumergiéndola algunas horas en acetona.

Máquina de electroerosión	Servomet SMD	
Generador	CT Electromecánica srl D125E	
Electrodo	De cobre tubular, Øint. 3mm Øext. 4,2mm	
Parámetros de trabajo	Llave tiempo de trabajo	1.0
	Llave rotativa tiempo de trabajo	3
	Llave rotativa tiempo de pausa	4
	Llave rotativa de potencia	5
	Potenciómetro control reacción servo*	50%
	Potenciómetro distancia electrodo pieza (GAP)*	90%
	Potenciómetro intervalos de lavado*	80%
	Potenciómetro tiempo erosión*	120%
Tiempo de perforado	45 segundos	

*Los potenciómetros alcanzan 150% de la escala indicada en el tablero de control

Tabla 2.3 Características de electroerosión de canales circulares.

Paso 4: Obtención de los discos

Obtenida la lámina de 500 μm con canales circulares de 250 μm , se procedió a pegarla con cianoacrilato a un tornillón. El tornillón es un dispositivo con una base para pulido y permite asomar o retirar la muestra tanto como material se desee eliminar mediante un tornillo calibrado. El lado de la lámina que se pegó al tornillón fue la cara que posee los canales circulares ver Figura 2.10a. De este modo, los canales quedan ocultos, y recién se empezaron a visualizar al alcanzar la lámina un espesor de 250 μm . El lijado se continuó hasta espesores de 150 μm (Figura 2.10b), incluyendo el espesor del pegamento que en algunos casos alcanzaba los 20 μm . Los espesores se fueron verificando mediante un comparador. El pulido final se realizó con lija 600. Luego se colocó el tornillón en acetona y se despegaron todos los discos.



Figura 2.10 Tornillón. (a) Lámina de 500µm. (b) Lámina de 150µm

Paso 5: Obtención de la lámina delgada por adelgazamiento electrolítico

En esta operación se empleó una máquina automática de adelgazado electrolítico. La técnica consiste en aplicar un potencial eléctrico a la muestra de 3mm de diámetro y disparar en ambos centros de sus caras un chorro de electrolito. De esta forma si las condiciones y el electrolito son adecuadas comienza el pulido simultáneamente en ambos lados de la muestra. El pulido va removiendo mayor material en el centro de la muestra hasta llegar al punto de perforarla, aquí la máquina mediante luz infrarroja detecta la perforación y detiene el pulido. El potencial aplicado en el pulido debió determinarse para las muestras de esta tesis dado que la relación (curva característica) corriente-tensión es función del material a pulir, del electrolito y de la temperatura. El gráfico corriente-tensión exhibe comúnmente un pico y luego una meseta de corriente en la zona que se considera apta para lograr un buen pulido electrolítico. El equipo utilizado para el adelgazado electrolítico fue Tenupol-5 de la empresa Struers. El electrolito y temperatura utilizada para el pulido se seleccionó de [20]. Allí se recomienda emplear 67% metanol + 33% Ácido Nítrico en temperaturas de -30 a -20°C , aunque se obtuvieron mejores resultados entre -30 y -28°C . En este caso los valores de tensión en la meseta variaron entre 5 y 10 V (ver Figura 2.11). Las láminas delgadas extraídas de la máquina se limpiaron en etanol se secaron con papel libre de pelusa, y se guardaron en un portaprobetas almacenado al vacío hasta ser observadas en el TEM.

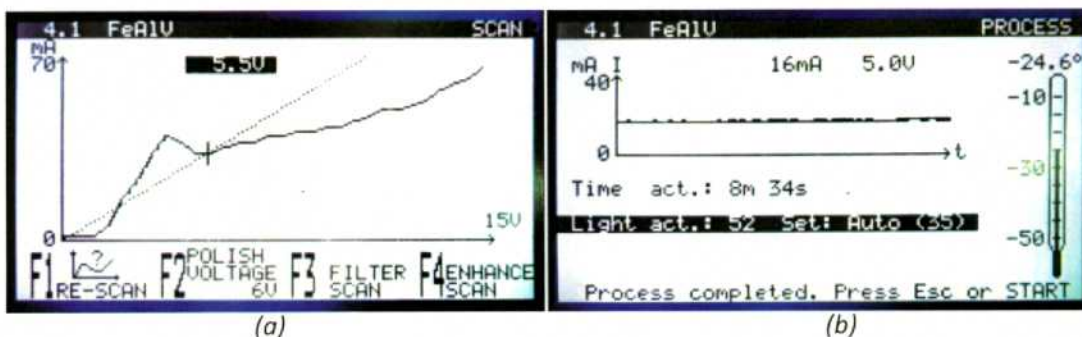


Figura 2.11 Gráficos obtenidos en el equipo de adelgazado electrolítico (a) Gráfico Corriente-Tensión. (b) Parámetros del proceso.

Técnicas de observación TEM

En esta Tesis las observaciones por TEM se realizaron sobre muestras que podían presentar fases con las siguientes estructuras: A2, B2 y $L2_1$. Dado que la estructura $L2_1$ es una superestructura, su red recíproca contiene todas las difracciones de B2 y A2. En la Figura 2.12 se puede observar que para la orientación $[011]$ el patrón de difracción (DP) de la estructura B2 es similar al de A2, pero con más difracciones. De igual forma, el DP de $L2_1$ contiene todas las difracciones de B2 y otras más.

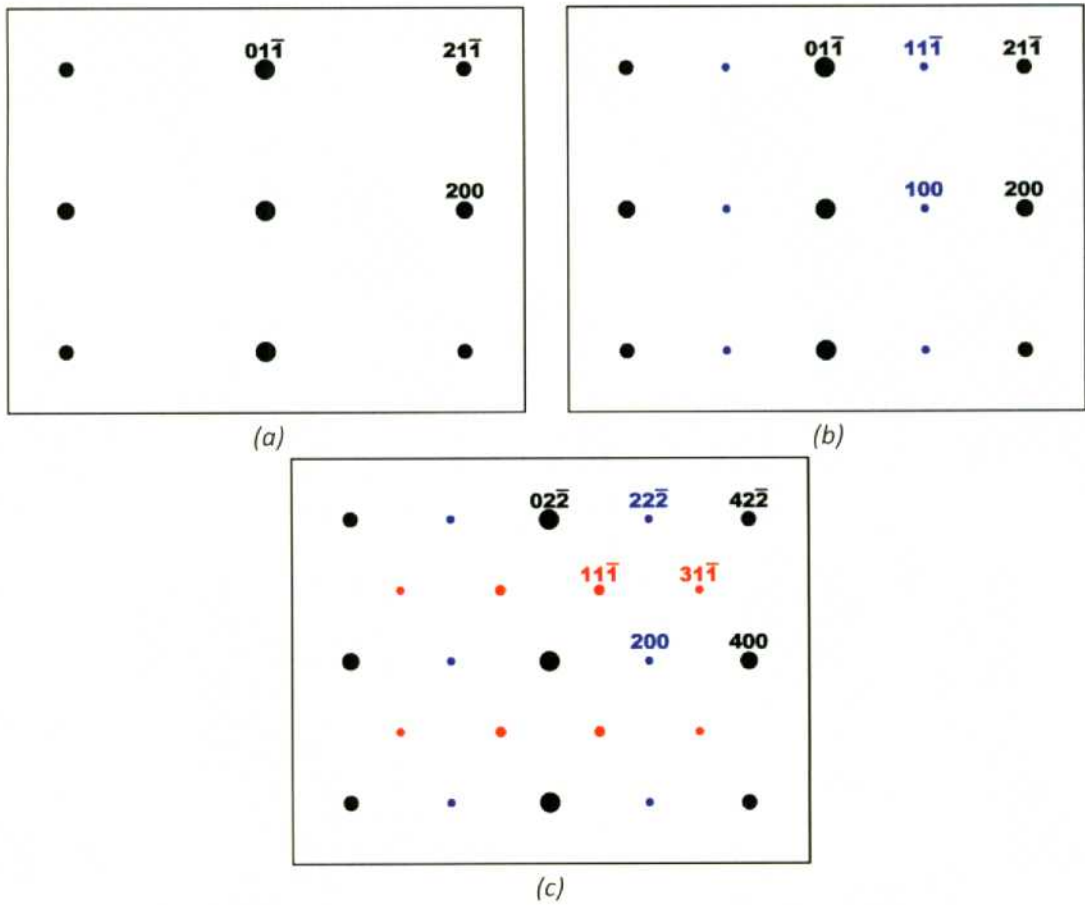


Figura 2.12 Patrones de difracción con eje de zona $[011]$, (se indican con colores las coincidencias entre estructuras). a) Estructura A2, b) Estructura B2, c) Estructura $L2_1$.

En estas aleaciones existen dos transformaciones de orden que generan bordes de antifase (APBs). El TEM permite distinguirlos mediante la técnica de campo oscuro (DF) en determinadas direcciones. La primera es la transformación de segundo orden $A2 \rightarrow B2$, evidenciada por APBs que pueden observarse sobre la fase B2 tomando como generadoras de DF las direcciones de color azul de la Figura 2.12. La otra transformación también de segundo orden es la $B2 \rightarrow L2_1$, siendo las direcciones que contrastan estos APBs las marcadas de color rojo sobre la Figura 2.12.

Es conocido que para las estructuras en estudio las mejores condiciones de contraste se obtienen con el eje de zona $[011]$ [48]. En otras direcciones como por ejemplo la $[111]$, los DP de las tres estructuras (A2, B2 y $L2_1$) son iguales, imposibilitando aislar fases mediante campos oscuros. Por estas razones, las observaciones de TEM se realizaron sobre el eje de zona $[011]$.

La probabilidad de que la normal a la lámina delgada resulte paralela al eje de zona [011] es muy baja por lo tanto fue necesario rotar la muestra para alinear el eje de zona [011] con el haz de electrones del microscopio.

La Figura 2.13 muestra una proyección estereográfica de un cristal cúbico con eje de zona [001]. Seleccionando el triangulo estereográfico estándar que une las direcciones [001], [101] y [111] se tiene al menos una dirección de cada familia de direcciones existentes, ya que permutando y cambiando de signo cualquier índice de las direcciones contenidas en esta figura podemos obtener cualquier otra dirección equivalente.

La Figura 2.14 muestra el triángulo elemental marcado en la Figura 2.13 junto con los patrones de difracción (DP) obtenidos sobre una muestra de aleación fundida y tratada en esta Tesis. Cada uno de los DP se obtuvo siguiendo las líneas de Kikuchi [50] hasta llegar al plano deseado [101]. Este diagrama es interesante porque ayuda al operador a reconocer rápidamente el plano más cercano a la normal de la muestra y el camino que debe seguir para orientar la muestra con dirección [101].

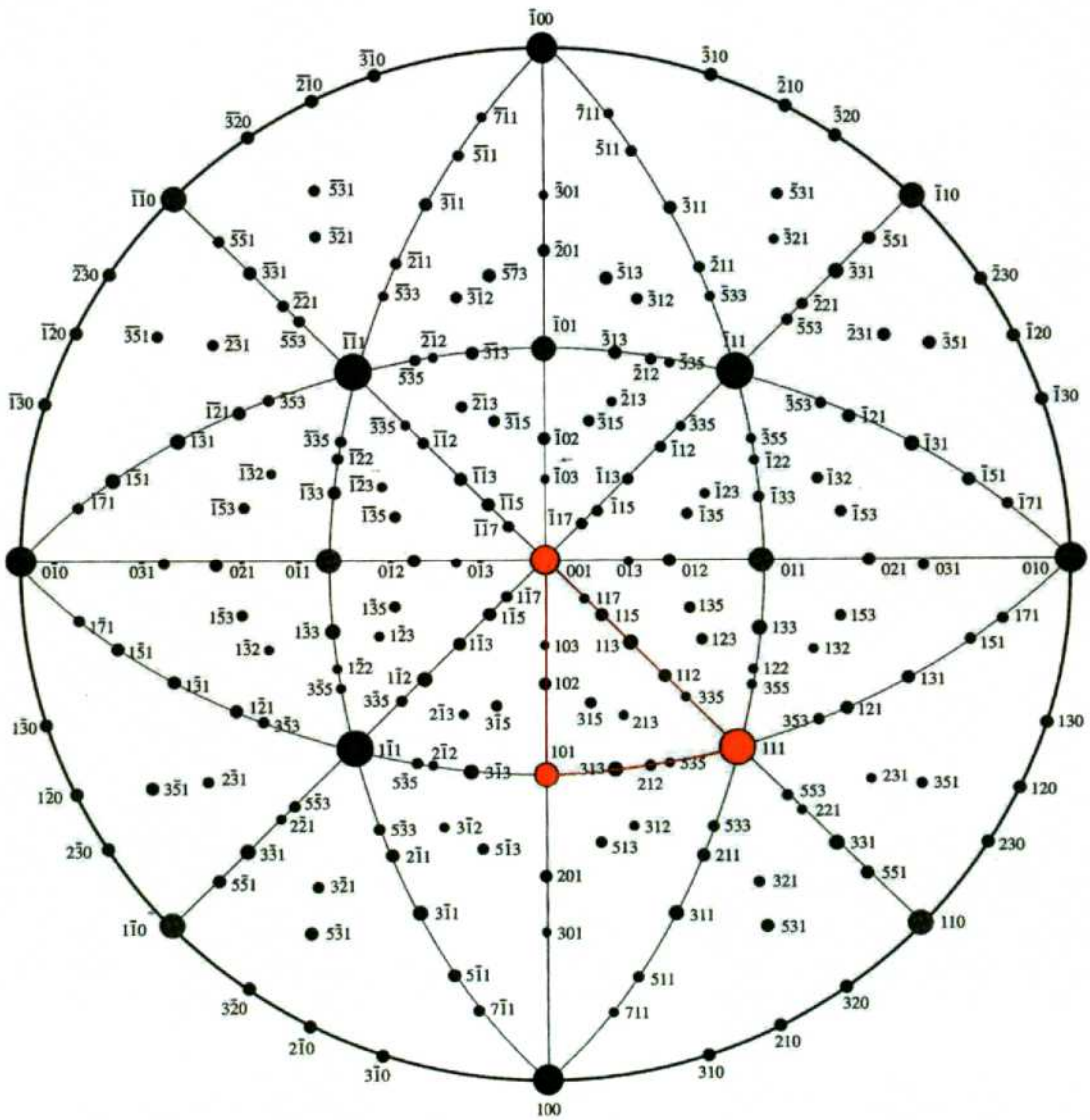


Figura 2.13 Proyección estereográfica de una estructura cúbica normal a la dirección [001], [50]

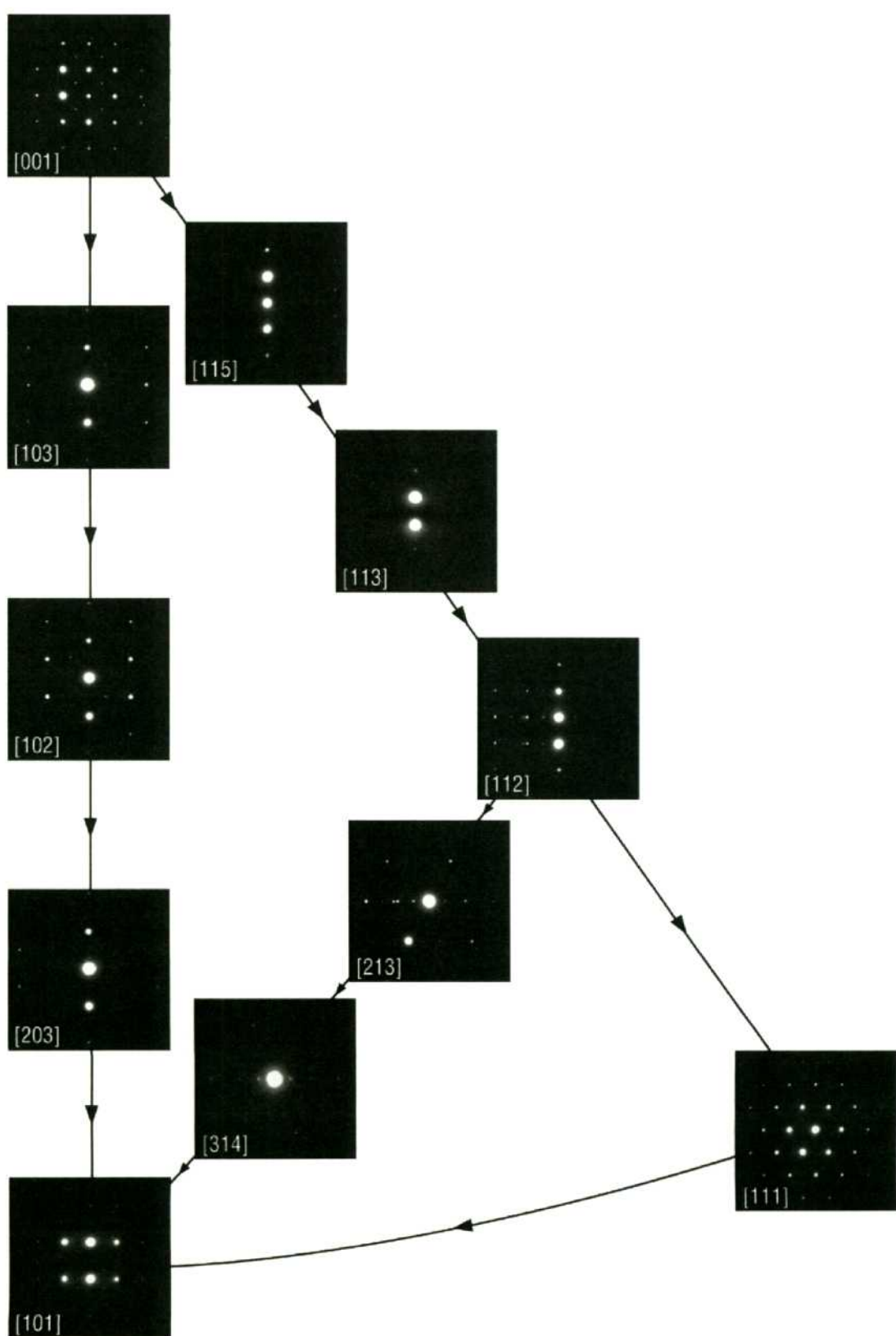


Figura 2.14 Patrones de difracción (DP) obtenidos al orientar la muestra siguiendo líneas de Kikuchi hasta alcanzar la dirección [101].

El software empleado para indexar los patrones de difracción es: jems V3.7624U2012 [51].

2.3.4 Réplicas extractivas

Este método permite separar carburos de su matriz metálica para un análisis aislado. A continuación se detallan los pasos empleados para obtención de las réplicas extractivas:

a) Preparación metalográfica y primer ataque químico.

La técnica utilizada para el pulido y ataque químico de la muestra fue la misma que la desarrollada en la sección 2.3.2.

b) Evaporación de grafito

Una película de carbón amorfo se depositó sobre la superficie atacada de la muestra utilizando una máquina metalizadora marca Edwards modelo Speedi Vac 12E6/1229. La operación se efectuó con presión de 6×10^{-5} mmHg y realizando tres descargas eléctricas entre los electrodos de grafito a máxima tensión.

c) Corte de la película de grafito.

Con un bisturí se realizó un cuadrículado de 2x2mm en toda el área cubierta por grafito.

d) Ataque químico selectivo

En este paso se atacó químicamente la matriz y no los carburos, logrando el desprendimiento de la película de grafito junto con los carburos. A medida que se atacaba la matriz las películas de 2x2mm se iban enrollando, hasta finalmente quedar sueltas.

El ataque se realizó con 4% HNO_3 96% Etanol, las primeras películas se desprendieron a las 2hs.

e) Acondicionamiento de las películas de carbono

Las películas de carbono desprendidas se sumergieron en etanol para enjuagar el ácido. Para desenrollar las películas se las sumergió en agua y automáticamente se extendieron. Las películas sumergidas en el agua se levantaron con una grilla de Cu de malla 200 y 3mm de diámetro. Cada película de carbono quedó fuertemente adherida a la grilla de Cu, permitiendo manipularla fácilmente.

2.3.5 Microdureza

Las mediciones de microdureza Vickers se realizaron con un equipo Leitz. El rango de cargas utilizado fue entre 100 y 200g.

La preparación de la superficie de medición se realizó por pulido mecánico con papeles esmeriles y luego con pasta de diamante de $5\mu\text{m}$.

2.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El equipo empleado es un LABSYS evo, se utilizó con Ar (99.999%) con flujo de 25 mL/min. Previamente al inicio del ensayo se realizó vacío de la cámara durante 10 minutos y luego 10 minutos adicionales con circulación de Ar.

Las muestras medidas con DSC, se obtuvieron de las aleaciones homogeneizadas térmicamente. Fueron cortadas por electroerosión en cilindros de 3mm de diámetro (detalles del corte Tabla 2.3), cuyos pesos varían entre 40 y 90mg.

La técnica que se utilizó para definir las temperaturas de transformación tanto exotérmicas como endotérmicas fue tomando el punto inicial donde se detecta la influencia térmica de las transformaciones. Como este inicio suele tener una curvatura compleja para designar un punto, se lo definió como la intersección de dos tangentes aplicadas a la curva DSC antes y luego de iniciada la transformación.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CRITERIO DE SELECCIÓN DE ALEACIONES

Como se mencionó en la Introducción, el enfoque de esta investigación es sobre la precipitación coherente de una fase tipo Heusler de composición Fe_2AlV en una matriz ferrítica base Fe-Al con el objetivo de diseñar una superaleación. Para ello necesitamos identificar, en el diagrama de equilibrio ternario Fe-Al-V, una zona de composiciones donde la temperatura de solvus de la solución sólida $\alpha\text{-(Fe, Al, V)}$ (A_2) ocurra a la mayor temperatura posible compatible con un amplio campo bifásico donde producir una elevada fracción en volumen de precipitación de fase ordenada Fe_2AlV (L_{21}). Estas dos condiciones determinarán la máxima tensión y temperatura de uso.

La tarea de diseño mencionada puede ser ayudada significativamente por el cálculo ab-initio del diagrama de equilibrio ternario meta-estable de fases bcc en el sistema Fe-Al-V. Sin embargo, esa ayuda será de naturaleza cualitativa ya que, como informaron muchos autores (por ejemplo [53] y las referencias en él), los cálculos ab-initio dan buenos resultados en el modelado de las características cualitativas de los diagramas de fase (es decir, sus topologías) pero sobreestiman la escala de temperatura del diagrama de fases experimental. Con esta idea en mente, se extendió el estudio de los diagramas de fases en el sistema Fe-Al-V calculando secciones isotérmicas entre 1000 y 1900K cada 100K utilizando el método de Variación de Cúmulos con los parámetros de interacción de cúmulos obtenidos en referencia [20]. Con esta información disponible se inició el proceso de selección de posibles composiciones para obtener la superaleación.

La adición de Vanadio a las aleaciones binarias Fe-Al incrementan la temperatura de la transición de segundo orden B_2/DO_3 (L_{21}) y expande el campo bifásico ($\text{A}_2 + \text{DO}_3$ (L_{21})) [20],[31]. Entonces, la opción más inmediata para la selección de las composiciones surgía analizando secciones del diagrama a vanadio constante obtenidas por cálculos ab-initio (ver Figura 3.1). Allí se puede observar que efectivamente el incremento de la concentración de Vanadio aumenta la temperatura de solvus de la solución sólida $\alpha\text{-(Fe, Al, V)}$ (A_2) para una dada fracción en volumen de precipitados de la fase ordenada Fe_2AlV (L_{21}), sin embargo esta última está limitada por la presencia de un campo de separación de fases ($\text{B}_2 + \text{L}_{21}$). Se buscó entonces otra opción en la selección de aleaciones que eliminara esta limitación.

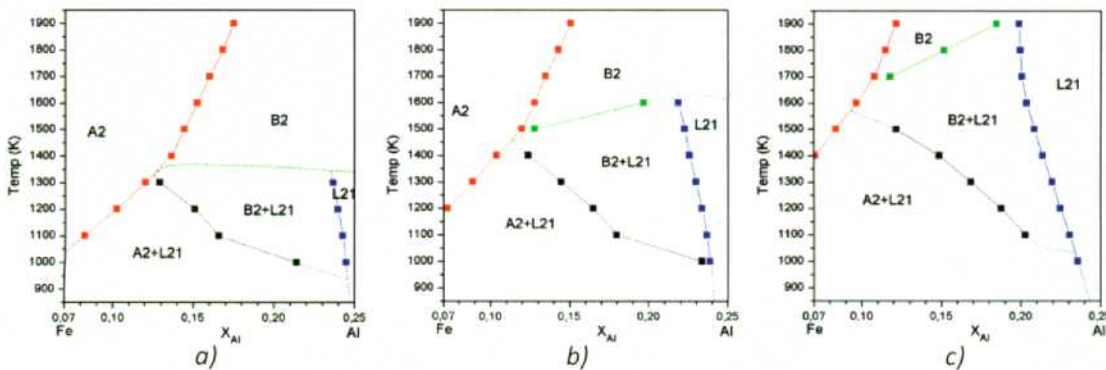


Figura 3.1 Secciones con Vanadio constante, del diagrama de equilibrio ternario obtenido mediante cálculos ab-initio. a) 5%V b) 7%V c) 10%V

La Figura 3.2 muestra la evolución de la línea divisoria de campos bifásicos ($A2 + L2_1$) y ($B2 + L2_1$) para diversas secciones isotérmicas, ahí se observa que dicha línea se mantiene paralela a la dirección que une el vértice de Fe puro y la composición estequiométrica del compuesto Fe_2AlV (línea indicada en color gris sobre la misma figura, de composición $Fe_{1-2x}Al_xV_x$). Debido a esta propiedad, cualquier sección vertical del diagrama de equilibrio paralela a esta dirección mostrará una línea divisoria de campos bifásicos ($A2 + L2_1$) y ($B2 + L2_1$) paralela al eje de las abscisas, es decir, a temperatura constante. Además, el campo bifásico ($B2 + L2_1$) estará ubicado a temperaturas más altas que el campo bifásico ($A2 + L2_1$). La máxima temperatura de solvus de la solución sólida α -(Fe, Al, V) ($A2$) junto con la línea divisoria de campos bifásicos, van incrementándose en temperaturas al elevar también las secciones isotérmicas (como se observa en la Figura 3.2 desde 1000K hasta 1900K). Entonces, se seleccionó para trabajar la sección $Fe_{1-2x}Al_xV_x$, ya que ésta posee una elevada temperatura de solvus $A2$ junto con un amplio campo bifásico ($A2 + L2_1$). Esta sección vertical se muestra en la Figura 3.3 donde se pueden observar las características arriba descritas. Al seleccionar esta sección del diagrama se adiciona la ventaja de que en todos los puntos los porcentajes de Al y V son coincidentes.

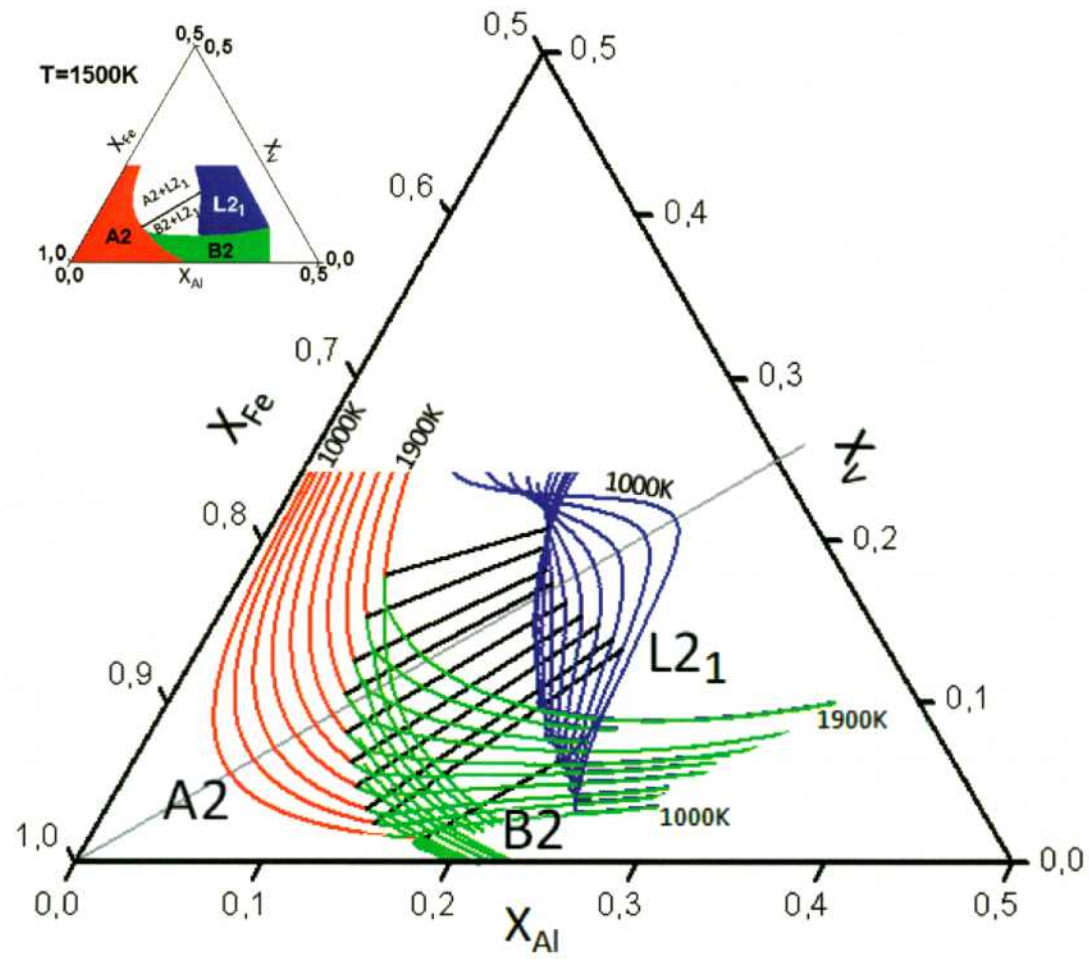


Figura 3.2 Superposición de secciones isotérmicas (de 1000 a 1900K) del diagrama de equilibrio ternario Fe-Al-V obtenido por cálculos ab-initio. En línea gris se indica la composición ($Fe_{1-2x}Al_xV_x$). Arriba a la izquierda se tiene la sección isotérmica de 1500K.

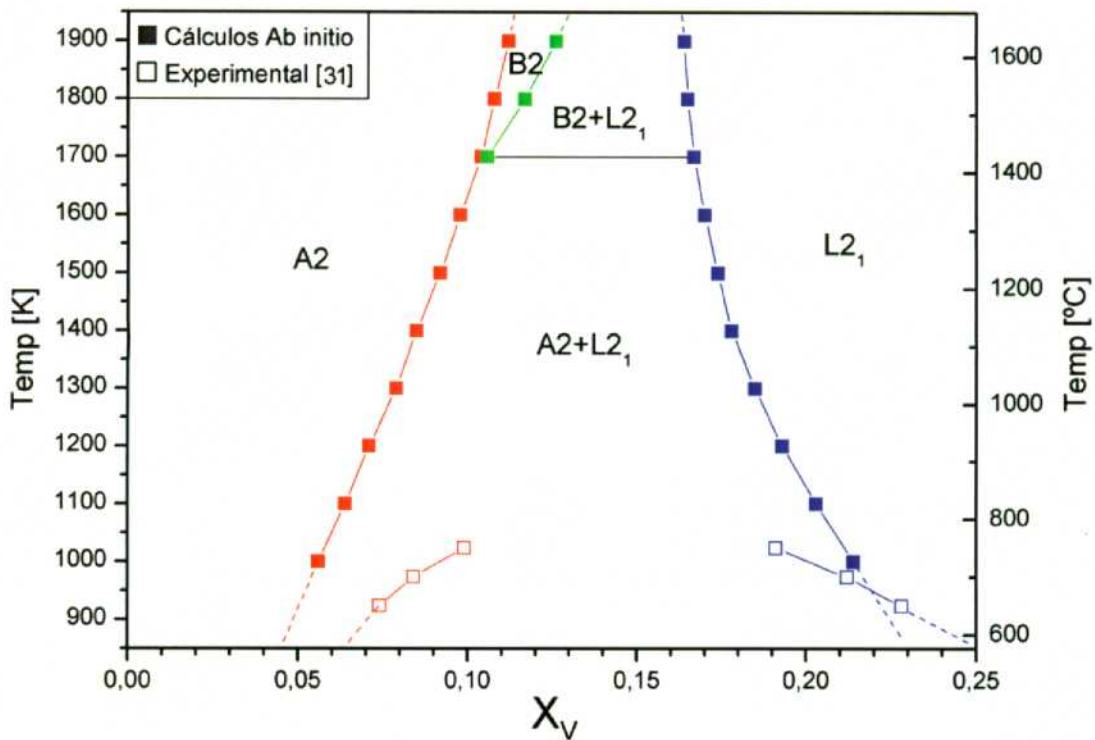


Figura 3.3 Sección $Fe_{1-2x} Al_x V_x$ del diagrama ternario Fe-Al-V. Representando con X al porcentaje atómico de vanadio. Se incluyen los cálculos ab-initio y datos experimentales [31].

En la Figura 3.3 se agregaron los resultados experimentales informados en referencia [31] por dos motivos. Primero, para mostrar que hay una diferencia topológica importante en altas temperaturas: el campo de fase única B2 y el campo bifásico ($B2 + L2_1$) no son mencionados por los autores aún cuando ellos realizaron tratamientos térmicos de homogeneización a 1623K. Segundo, para mostrar la sobreestimación en la escala de temperaturas del cálculo ab-initio.

Considerando los datos experimentales y los cálculos ab-initio, se generó una sección hipotética $Fe_{1-2x} Al_x V_x$ (Figura 3.4). Se decidió investigar cuatro aleaciones pertenecientes a dicha sección identificadas con las letras A, B, C y D, su ubicación puede observarse en la Figura 3.4, y sus composiciones nominales se indican en la Tabla 3.1. Si uno tiene en cuenta sólo los antecedentes experimentales, la elección de estas composiciones puede verse como una exploración de la fracción en volumen del precipitado Fe_2AlV envejecido en el rango de 923 a 1023K o también como una exploración del campo bifásico ($A2 + L2_1$) fuera del rango informado. Si agregamos a esto las predicciones del cálculo teórico, entonces, las aleaciones A y B permiten adicionar información sobre las fases de alta temperatura y su implicancia en la formación de los precipitados a menores temperaturas.

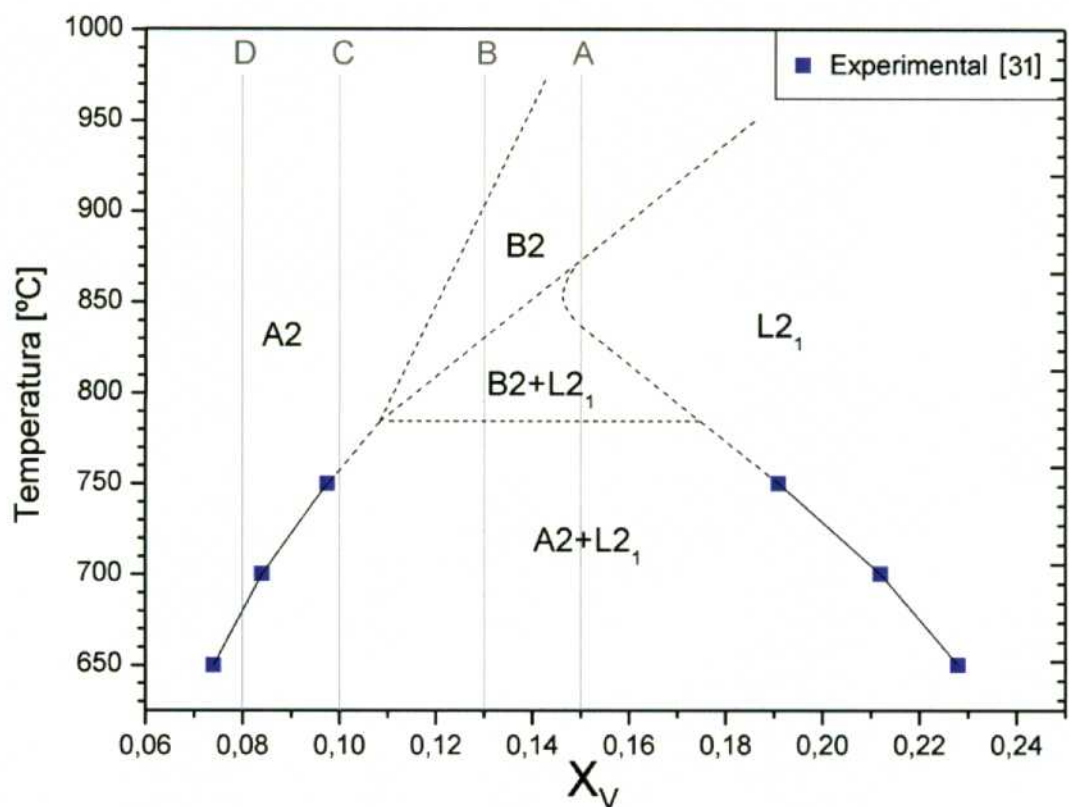


Figura 3.4 Sección hipotética $Fe_{1-2x}Al_xV_x$ (A, B, C y D representan las 4 aleaciones en estudio).

Aleaciones	% atómico		
	Fe	Al	V
A	70	15	15
B	74	13	13
C	80	10	10
D	84	8	8

Tabla 3.1 Aleaciones seleccionadas para el trabajo experimental.

Finalmente, la Tabla 3.2 muestra los pesos de los elementos base para cada aleación, la composición atómica de las aleaciones a fundir (calculada a partir de los pesos de los materiales puros) y el peso resultante del lingote a fundir para cada una de las aleaciones seleccionadas.

Aleación	Pesos de cada elemento [g]			% atómico			Peso total [g]
	Fe	Al	V	Fe	Al	V	
A	9,23814	0,95693	1,80579	69,994	15,007	14,999	12,00086
B	9,63776	0,81792	1,54457	74,000	12,999	13,001	12,00025
C	10,21816	0,61697	1,16531	80,000	9,998	10,002	12,00044
D	10,59240	0,48712	0,92036	84,002	7,996	8,002	11,99988

Tabla 3.2 Pesos y porcentaje atómico de las aleaciones.

3.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE ACONDICIONAMIENTO

3.2.1 Homogeneización

Para definir la temperatura y el tiempo del tratamiento de homogeneización se tomaron como base los parámetros de los tratamientos térmicos realizados por los autores de referencia [31], esto es 1623K durante 3hs.

Los equipos utilizados para homogeneizar aleaciones metálicas bajo atmósfera inerte requieren un encapsulado en cuarzo. El cuarzo tiene un límite de 1423K que no es aconsejable alcanzar en tratamientos prolongados. Para alejarnos de esa temperatura límite se fijó una temperatura de homogeneización de 1373K.

Si se admite que tanto para 1623K como para 1373K la aleación se ubica dentro del campo monofásico A2, entonces la homogeneización a 1373K puede tener el mismo efecto que a 1623K si los caminos cuadráticos medios de los tres elementos son similares en ambas temperaturas.

La Tabla 3.3 muestra los coeficientes de difusión de los tres elementos de la aleación en una matriz de Fe bcc a las temperaturas mencionadas. Los cálculos fueron realizados con la ecuación (1) de Arrhenius [47] tomando los valores de las constantes D₀ y Q₀ de referencia [49].

D = D₀ exp (- Q₀ / RT) (1)

Donde R es la constante de los gases ideales. Mientras que el camino cuadrático medio se calculó con la ley de Einstein [47], ecuación (2):

x = (D.t)^{1/2} (2)

La última columna a la derecha en la Tabla 3.3 muestra el tiempo necesario para obtener el mismo camino cuadrático medio para cada elemento a la temperatura de 1373K.

Elemento	D ₀ [m ² /s]	Q ₀ [kJ/mol K]	D [m ² /s]		t ₁₆₂₃ [s]	X ₁₆₂₃ [m]	t ₁₃₇₃ [s]
			T=1623K	T=1373K			X ₁₆₂₃ = X ₁₃₇₃
Fe	0,021	283	1,66 E-11	3,65 E-13	10800	0,000427	490538
Al	0,00018	228	0,82 E-11	3,77 E-13	10800	0,000298	234548
V	0,0124	274	1,86 E-11	4,61 E-13	10800	0,000449	436454

Tabla 3.3 Coeficientes de difusión y tiempos sobre una matriz ferrítica, para reproducir los caminos cuadráticos medios del tratamiento de homogeneización realizado en [31].

Se puede observar que a 1373K el Fe es el elemento que necesita mayor tiempo para alcanzar la difusión deseada (5,67 días), por lo tanto ese tiempo se selecciona para el tratamiento de homogeneización.

En la Tabla 3.4 se exponen los caminos cuadráticos medios de cada elemento para la temperatura y tiempo de homogeneización seleccionadas. Se puede apreciar que los tres valores son más cercanos que en el tratamiento aplicado en [31] (Tabla 3.3). Resumiendo, al

modificar las condiciones de homogeneización se logró que la diferencia de caminos cuadráticos medios entre Fe y Al se reduzca de 30% a 1,4%.

T=1373K	Fe	Al	V
t [Días]	X [mm]	X [mm]	X [mm]
5,67	0,42605	0,43209	0,47825

Tabla 3.4 Caminos cuadráticos medios para la temperatura y tiempo seleccionados en el tratamiento de homogeneización.

Luego del tratamiento de homogeneización se verificó la composición y su homogeneidad mediante Microsonda Electrónica (EMPA). Las mediciones se realizaron en líneas rectas de 20 mediciones con separaciones de 1 μ m. Para cada muestra se realizaron 2 líneas en distintos sectores y luego se promediaron los datos obtenidos. La Tabla 3.5 muestra los valores obtenidos. El desvío estándar en la medición de la composición de cada elemento se mantiene estable en cada aleación a excepción del Fe y Al en la aleación C. Comparando los valores medidos (Tabla 3.5) con los valores calculados (Tabla 3.2) de la composición de cada aleación se obtienen diferencias entre 0,05 y 0,65%, es decir, del orden del desvío estándar de las mediciones.

Aleación	Promedio [%at]			Desviación Estándar [%at]		
	Fe	Al	V	Fe	Al	V
A	70,32	15,29	14,39	0,61	0,70	0,22
B	74,64	12,77	12,58	0,76	0,84	0,20
C	80,40	9,84	9,76	1,21	1,31	0,18
D	84,05	8,29	7,65	0,77	0,77	0,20

Tabla 3.5 Medición de composición mediante EMPA en aleaciones homogeneizadas.

Posteriormente al tratamiento de homogenización las 4 aleaciones presentaron granos columnares con una distribución fina y uniforme de carburos de vanadio (ver Figura 3.5). La morfología de los carburos puede observarse en la micrografía SEM Figura 3.6. La caracterización de los carburos de vanadio mediante técnicas EDS sobre réplicas extractivas y observaciones SEM y TEM se describen en el Apéndice A. La formación de estos carburos es inevitable ya que el vanadio es un elemento altamente formador de carburos y el carbono es aportado por las impurezas del hierro [52]. El intento de caracterizar estos carburos por difracción de rayos X utilizando detectores de alta resolución fracasó debido a la baja fracción en volumen de éstos.

En este punto, hay que aclarar que de existir la precipitación de fase L2₁, los tamaños de estos precipitados serán de décimas de nanómetros, no distinguibles mediante microscopía óptica ó SEM.

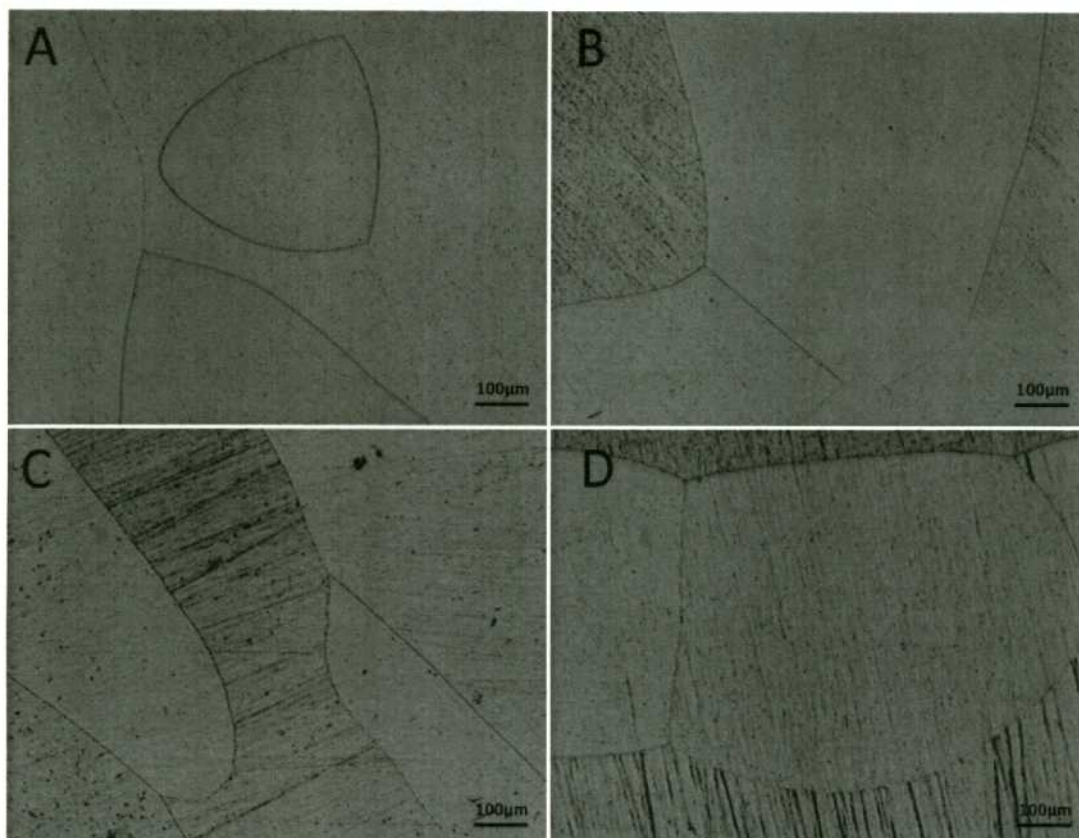


Figura 3.5 Micrografías a 50X de las aleaciones homogeneizadas A, B, C y D

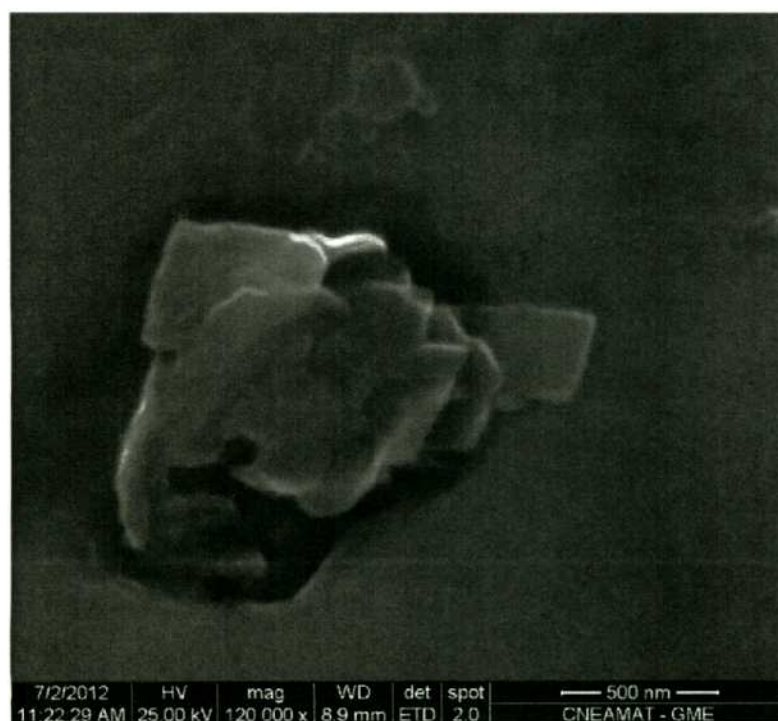


Figura 3.6 Imagen SEM con electrones secundarios (aleación B homogeneizada y atacada químicamente).

3.2.2 Solubilización

Este tratamiento térmico se realizó en forma posterior al de homogeneización sobre las mismas muestras, con el objetivo de obtener una estructura monofásica en las aleaciones, evitando la formación de precipitados, a diferencia de los tratamientos de envejecimiento que posteriormente buscarán la precipitación en distintas temperaturas. Por lo tanto la temperatura a la cual se debe hacer la solubilización es donde se tenga una única fase. Por limitaciones del horno y analizando el diagrama experimental de la Figura 3.3 se seleccionó 1373K como temperatura de solubilización y un tiempo de 2hs, suponiendo que allí se tiene para las cuatro aleaciones (A, B, C y D) una única fase A2. Esta hipótesis se verificó en esta Tesis utilizando varias técnicas experimentales, como puede observarse en los párrafos siguientes.

El tiempo de 2hs se asume como suficiente para la disolución de precipitados que hubieran podido formarse durante el enfriamiento después del tratamiento de homogeneización.

Se buscó elevar la velocidad de enfriamiento respecto del tratamiento de homogeneización para optimizar la retención de estructuras presentes en altas temperaturas. Para ello se utilizó un horno vertical que posibilita el enfriamiento en agua.

Se observaron mediante microscopía óptica las 4 aleaciones solubilizadas térmicamente. La morfología de granos y carburos de vanadio no sufrió cambios apreciables respecto de aquella observada previamente en el tratamiento de homogeneización.

3.2.3 Microdureza en función de la composición

Se utilizó microdureza como método simple para comparar diferencias generadas por las distintas velocidades de enfriamiento de los tratamientos de homogeneización y solubilización. Es un método indirecto que permite construir una hipótesis sobre la microestructura resultante antes de pasar a las observaciones por TEM.

En la Figura 3.7 se puede observar que no hay presencia de discontinuidades en las dos curvas de microdureza. También se distingue una caída de la microdureza por la mayor velocidad de enfriamiento del tratamiento de solubilización, acentuado al incrementar el porcentaje de aleantes. Esto permite suponer que al enfriar más rápido en el tratamiento de solubilización, se redujo o eliminó la precipitación de la fase $L2_1$. En particular, la microdureza en la aleación D (8%at V) no cambia al solubilizar, por lo tanto se puede pensar que no precipitó fase $L2_1$ luego de la homogeneización. Recordando que los carburos de vanadio están presentes en todas las aleaciones luego de ambos tratamientos térmicos, no se puede adjudicar a su formación las modificaciones de dureza entre estos tratamientos térmicos.

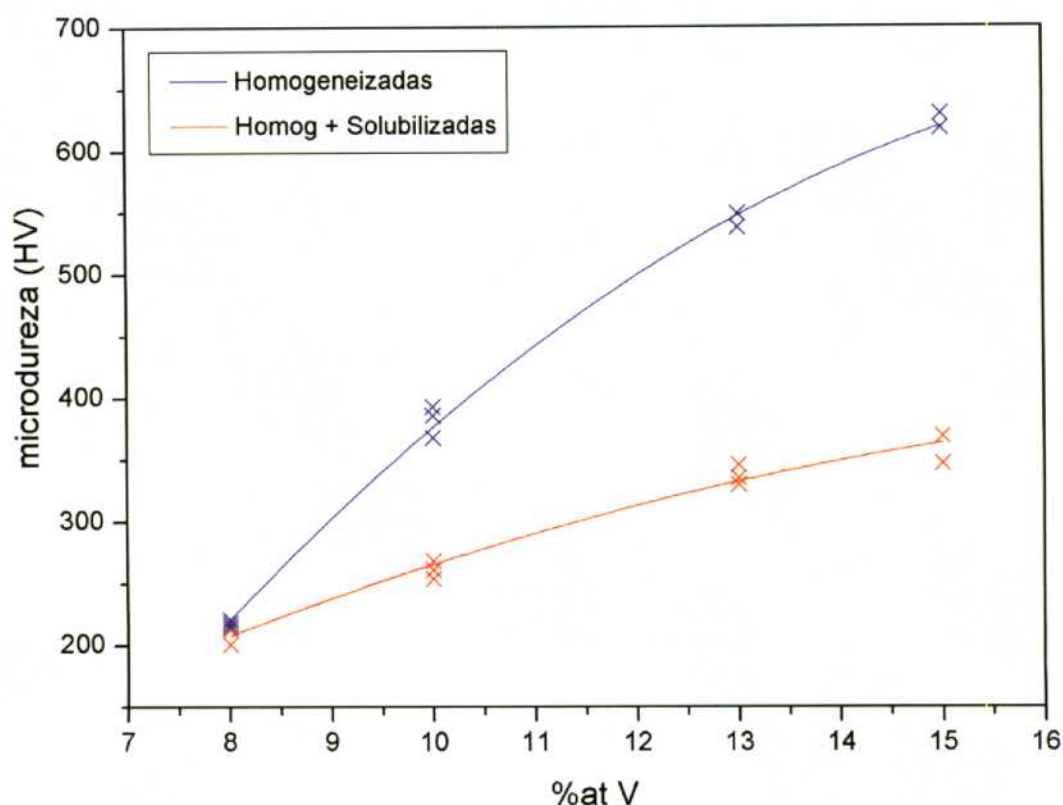


Figura 3.7 Microdureza en aleaciones antes y luego del tratamiento de solubilización.

3.3 TRANSFORMACIONES DE FASE

3.3.1 Análisis térmico en la sección vertical $Fe_{1-2x}Al_xV_x$ del diagrama Fe-Al-V

Planteados los equilibrios de fases en la sección hipotética $Fe_{1-2x}Al_xV_x$ de Figura 3.4, fue necesario para progresar en el diseño de la superaleación, definir los rangos de composición y temperaturas estudiando la ocurrencia de las transformaciones de fase. Para este estudio se pueden emplear técnicas como DSC, DTA, dilatometría, resistividad, etc. En este trabajo se empleó únicamente Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Con esta técnica se intentó detectar las temperaturas a las cuales se producen cambios de fases para cada aleación. Posteriormente esta información fue complementada con observaciones de Microscopía Electrónica de Transmisión sobre los campos de fases obtenidos por tratamientos térmicos.

A continuación discutimos los resultados del análisis por DSC de las 4 muestras partiendo del estado homogeneizado. Se eligió este estado ya que es el más cercano al estado de equilibrio a baja temperatura. Se analizarán en los 4 casos únicamente las transformaciones durante su calentamiento.

Antes de presentar los resultados es importante discutir cuál sería el comportamiento de las muestras en el DSC para las transformaciones de la sección hipotética $Fe_{1-2x}Al_xV_x$ (Figura 3.4) de existir coincidencia con el diagrama real. Para ello nos ayudamos con la Figura 3.8 y de conceptos termodinámicos obtenidos de [54], [14] y [55] en aleaciones similares. No explicaremos la aleación D ya que hipotéticamente posee iguales transformaciones que la C.

Para nuestro sistema, la formación de un precipitado de mayor orden cristalográfico que su matriz dará una transformación exotérmica y su disolución será una transformación endotérmica. De igual manera las transformaciones de orden-desorden de segundo orden serán exotérmicas al aumentar el orden y endotérmicas al reducir su ordenamiento.

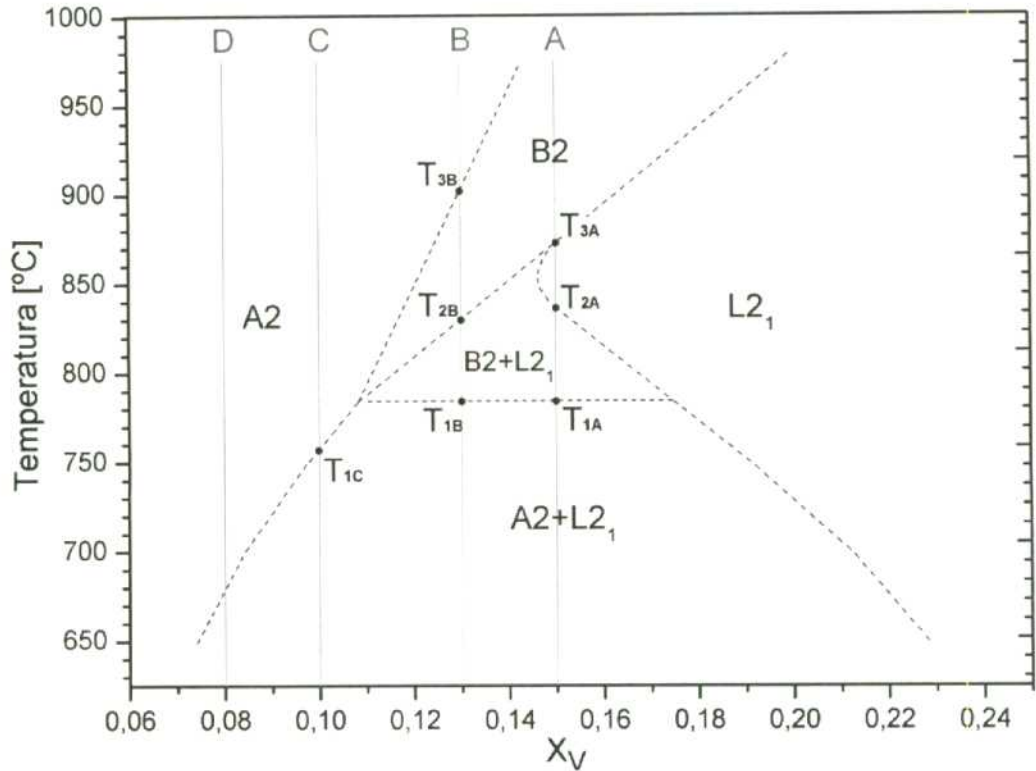


Figura 3.8 Nomenclatura de temperaturas de transición de fase en la sección hipotética $Fe_{1-2X} Al_X V_X$ para las aleaciones A, B y C.

De acuerdo al diagrama hipotético, la aleación A se encuentra en un campo bifásico donde la matriz es de fase ordenada L2₁ y sus precipitados de fase desordenada A2. En su calentamiento presentará una curva DSC hipotética con dos picos exotérmicos y uno endotérmico como se ilustra en la Figura 3.9(a). El primer pico exotérmico se inicia a la temperatura T_{1A} a la cual los precipitados de fase A2 se ordenan a fase B2, y posteriormente a la temperatura T_{2A} estos se disuelven totalmente marcando el segundo pico exotérmico. Finalmente, la muestra de fase única L2₁ reduce su ordenamiento a fase B2 a la temperatura T_{3A} dando lugar al pico endotérmico. De continuar el calentamiento de la muestra sería posible encontrar un cuarto pico donde se desordenaría en fase A2, de forma equivalente a la transformación T_{3B} de la muestra B.

Nuevamente de acuerdo al diagrama hipotético, la muestra B en su estado inicial se encuentra en el mismo campo bifásico que el A, pero con una inversión de matriz y precipitados, esto es una matriz desordenada A2 con precipitados ordenados L2₁. Durante su calentamiento se esperan tres picos en la curva DSC hipotética, uno exotérmico y dos endotérmicos, como lo muestra la Figura 3.9(b). El pico exotérmico iniciado a la temperatura T_{1B} es consecuencia del ordenamiento de la matriz A2 en B2, luego a la temperatura T_{2B} se completa la disolución de precipitados L2₁ apareciendo el primer pico endotérmico. Finalmente toda la muestra de fase B2 se desordena en A2 a la temperatura T_{3B} originando el segundo pico endotérmico.

Finalmente y según el mismo diagrama hipotético, la aleación C, de manera más simple presentará en su hipotética curva DSC un único pico endotérmico, Figura 3.9(c). El inicio del pico indica la temperatura de solvus T_{1C} a la cual los precipitados de fase $L2_1$ se disuelven, resultando un campo monofásico desordenado A2.

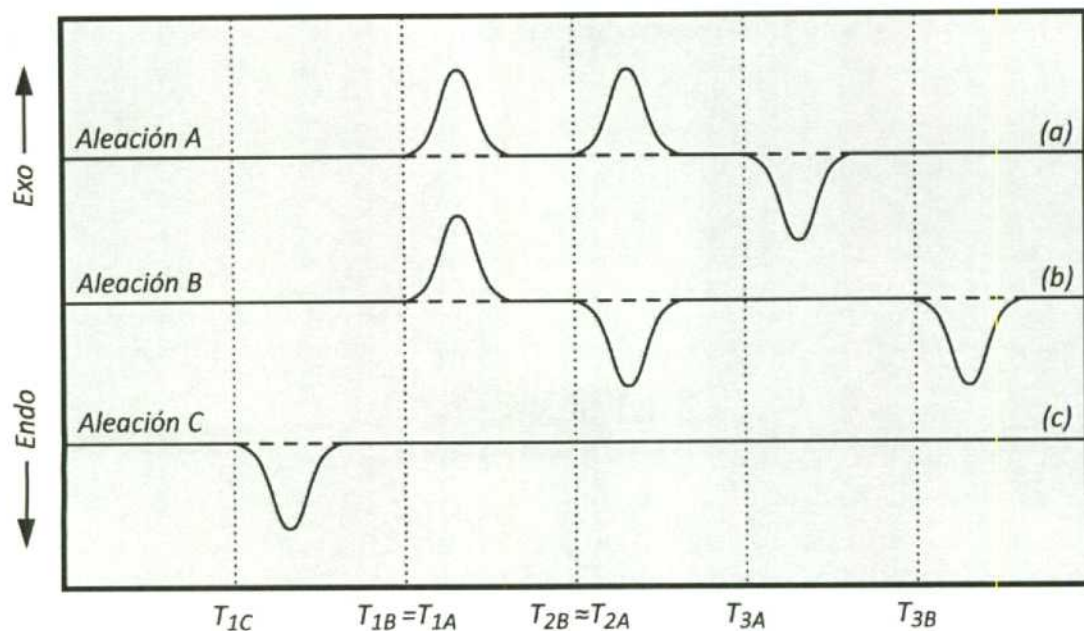


Figura 3.9 Curvas hipotéticas de calentamiento en DSC de las muestras A, B y C, con sus correspondientes temperaturas de transformación (indicadas en la Figura 3.8).

Definidos los comportamientos de las curvas hipotéticas DSC, continuamos con la presentación de los resultados del DSC y su interpretación.

Para la aleación A, podemos observar en la curva DSC de la Figura 3.10, la existencia de tres transformaciones. La primera de 736°C exotérmica, la segunda endotérmica y la tercera con un salto de línea de base donde se detecta un escalón y no un pico, dificultando definir su implicancia térmica. En comparación con lo esperado hipotéticamente de la aleación A Figura 3.9(a), podemos distinguir la coincidencia del primer pico exotérmico pero no así del segundo pico a 789°C. Esta inversión que arroja un segundo pico endotérmico es semejante a lo esperado en el análisis hipotético de la curva DSC de la Figura 3.9(b). Entonces podemos suponer que la aleación A (15%V) en realidad posee las transformaciones de fase que hipotéticamente adjudicamos a la aleación B (Figura 3.8, transformaciones T_{1B} - T_{2B} - T_{3B}).

En la aleación B se realizaron dos calentamientos con DSC a diferentes velocidades, ya que del primero a 10°C/min no se distinguen adecuadamente las transformaciones, Figura 3.11. Se puede apreciar que existe un primer pico exotérmico, un segundo pico endotérmico que se solapa parcialmente al primero y un escalonamiento de la línea base a 873°C. Este comportamiento coincide con la hipotética curva DSC Figura 3.9(b). Puede suponerse en primera instancia que la aleación B cruza los mismos campos de fases que la aleación A, por la similitud en los perfiles de las curvas DSC. Es destacable la similitud en temperaturas que poseen los primeros picos de las aleaciones A y B (736°C y 739°C respectivamente) ya que esto

se asemeja a lo supuesto hipotéticamente como línea isotérmica divisoria de los dos campos bifásicos, Figura 3.8 ($T_{18}=T_{1A}$).

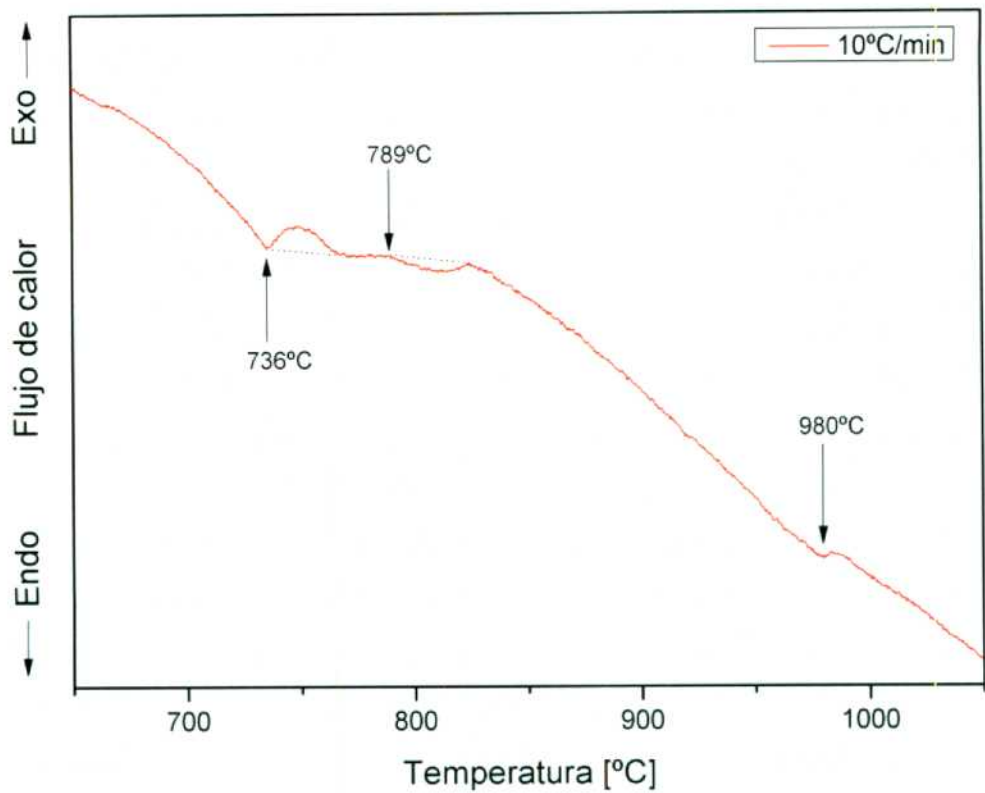


Figura 3.10 Curva de calentamiento DSC aleación A

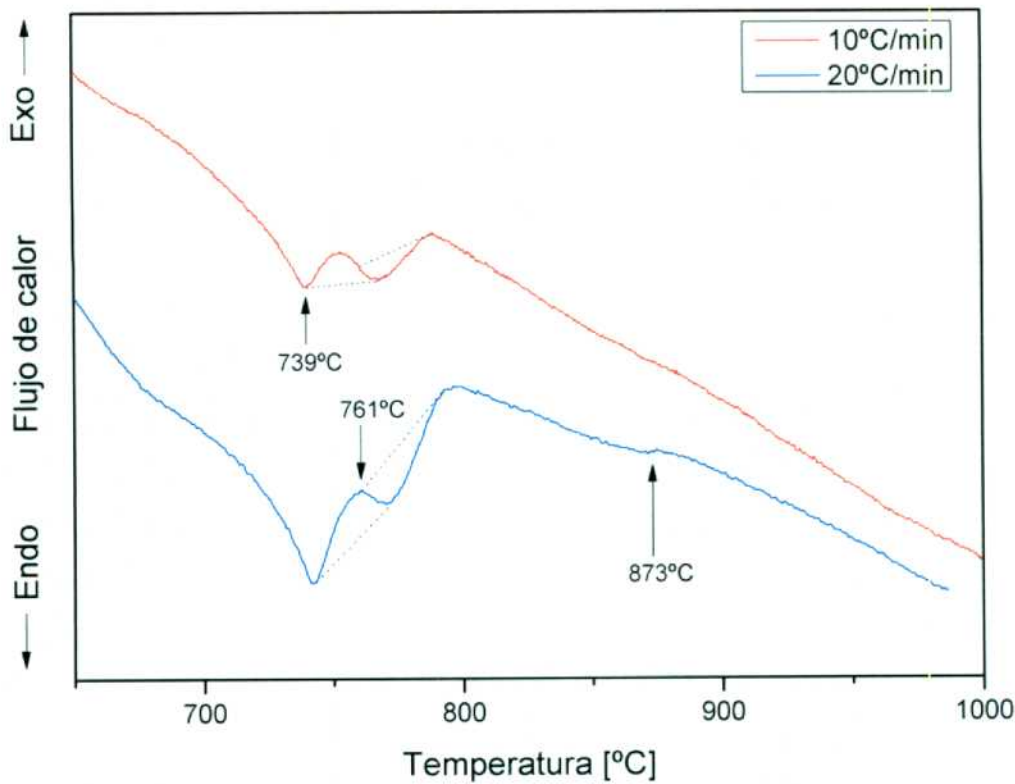


Figura 3.11 Curva de calentamiento DSC aleación B

En la aleación C, del ensayo DSC Figura 3.12, pueden apreciarse dos picos, uno exotérmico y otro endotérmico muy superpuesto al primero, de forma semejante a lo ocurrido en la aleación B (Figura 3.9(b)). Suponemos entonces que la aleación C también atraviesa el campo bifásico (A_2+L_{21}). Es notable como en esta aleación se redujo la temperatura de separación de campos bifásicos (T_{1C}) respecto de los valores en las aleaciones A y B (Figura 3.8, $T_{1B}=T_{1A}$). En este caso no se distingue la tercera transformación del tipo escalón observada en las aleaciones A y B. Esto puede deberse a que a la velocidad del ensayo no sea apreciable, sumado a que las tres transformaciones están muy superpuestas. En resumen, se encontró que las aleaciones A, B y C presentan similitudes en los ensayos DSC.

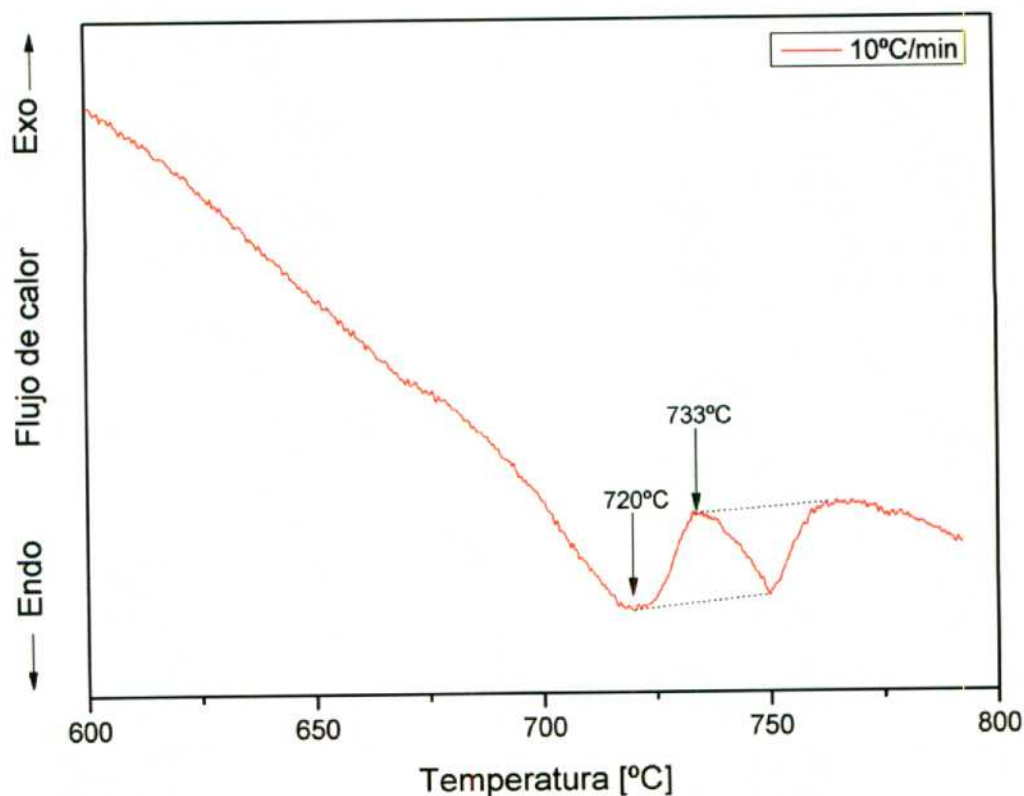


Figura 3.12 Curva de calentamiento DSC aleación C

En la aleación D, según la sección hipotética Figura 3.8, es esperable hallar mediante DSC el cruce de la línea solvus A_2 de manera similar a la transformación hipotética T_{1C} de la aleación C. Por lo tanto debería registrarse con DSC un comportamiento similar al de la Figura 3.9(c). Al realizar dicho ensayo no se registró ningún cambio en el rango de temperaturas buscado. Se repitió el ensayo con diversas velocidades de calentamiento y en ningún caso pudo apreciarse dicha transformación ni tampoco las asociadas al paso por el campo de dos fases ($B_2 + L_{21}$) registrado en las otras tres aleaciones. Se concluyó que no es posible registrar el cruce de la línea solvus A_2 utilizando la técnica DSC y que la aleación D no atraviesa el campo de fase B_2 . Dado que la aleación D no muestra ninguna transición de fase a bajas temperaturas, se consideró de interés utilizarla para estudiar la estabilidad térmica de los carburos de vanadio observados en todas las aleaciones estudiadas en esta Tesis. Los antecedentes de la literatura

sobre los carburos en aceros al vanadio de baja aleación indican temperaturas máximas de 900°C para la formación ó disolución de estos carburos en ferrita [56], [57]. Por lo tanto, se realizaron varias curvas DSC sobre una muestra de la aleación D a velocidades entre 10 y 80 °C/min en el rango 100 a 900°C. La Figura 3.13 muestra los resultados obtenidos. En todas las curvas aparece un pico endotérmico cuya temperatura de pico aumenta cuando la velocidad de calentamiento crece. El rango de temperaturas donde se observa esta transición es 778 - 786 °C, estos valores acuerdan con los informados en referencia [57] mediante curvas TTT obtenidas por dilatometría isotérmica en aleaciones Fe-0.28V-0.04C (% en peso). Una vez más, los resultados experimentales indican que es correcta la identificación de los precipitados en forma de placas como carburos de vanadio.

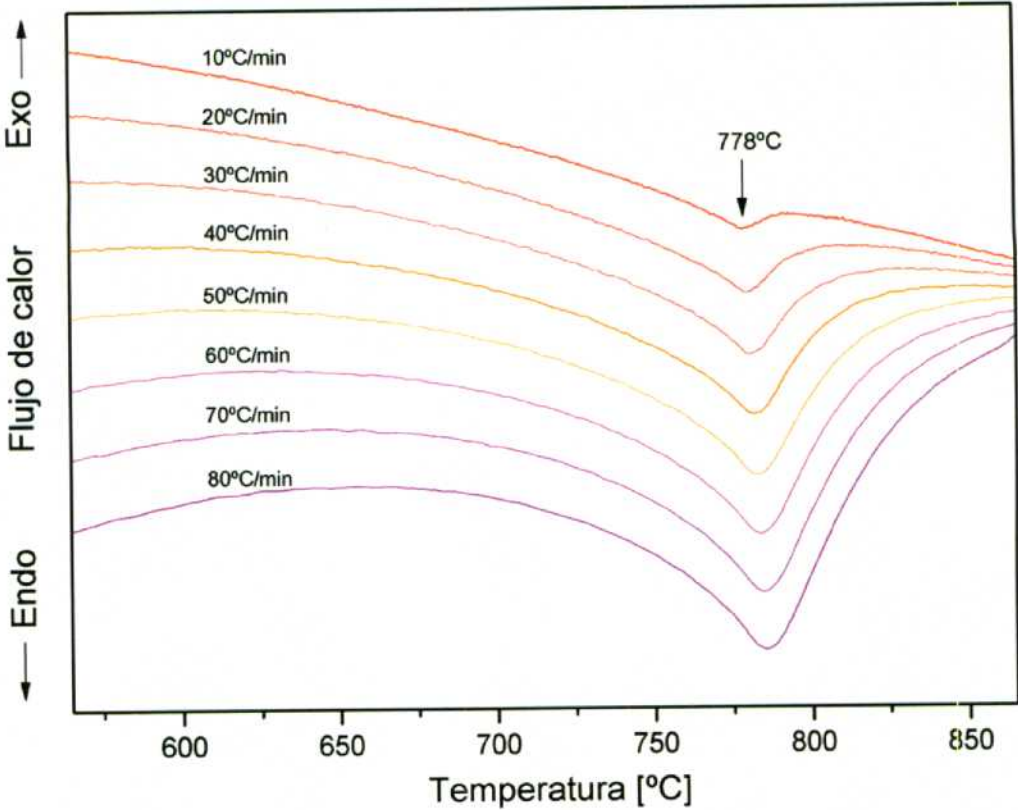


Figura 3.13 Curva de calentamiento DSC aleación D

3.3.2 Selección de tratamientos de envejecimiento

Los ensayos DSC realizados con las cuatro aleaciones permitieron redefinir la sección hipotética $Fe_{1-2x}Al_xV_x$. En la Figura 3.14 se muestra dicha sección con las transiciones de fase registradas por DSC. Como se mencionó anteriormente, el DSC permite identificar temperaturas donde ocurren transiciones de fase, pero sin complementar esto con otras técnicas o información previa no es posible conocer cuáles son las fases intervinientes. Por este motivo se utilizó TEM para observar y confirmar los campos de fases de la sección hipotética $Fe_{1-2x}Al_xV_x$. Para obtener las muestras destinadas al TEM de las distintas zonas del diagrama, se efectúan tratamientos térmicos de envejecimiento con un posterior enfriamiento

en agua. El rápido enfriamiento permite retener a temperatura ambiente parte de la estructura generada en altas temperaturas durante el envejecimiento.

A continuación se describe el criterio utilizado para definir las temperaturas de envejecimiento de las aleaciones. En la Figura 3.14 se marcan sobre la sección hipotética $Fe_{1-2x} Al_x V_x$ los tratamientos de envejecimiento planificados. Además de estos tratamientos, las cuatro aleaciones fueron solubilizadas a 1100°C con enfriamiento en agua, este tratamiento previo puede considerarse como un tratamiento de envejecimiento, permitiendo verificar por TEM que las cuatro aleaciones se encuentran en el campo monofásico A2 a dicha temperatura.

Las aleaciones A y B se envejecieron a tres temperaturas:

1. A 700°C 2hs, para obtener la precipitación de $L2_1$ sobre la matriz A2 (Bifásico A2+ $L2_1$).
2. A 750°C 1hs, para confirmar el ordenamiento de la matriz a B2 (Bifásico B2+ $L2_1$).
3. A 900°C 1hs, para registrar en la aleación A el campo monofásico B2 y en la aleación B el campo monofásico A2.

Se buscó de esta manera confirmar por TEM las tres transformaciones y los cuatro campos hipotéticos atravesados en estas dos aleaciones.

Las aleaciones C y D se envejecieron a 2 temperaturas:

1. A 650°C 2hs, para obtener la precipitación de $L2_1$ sobre la matriz A2, con su diferencia correspondiente de fracción en volumen de precipitación (Bifásico A2+ $L2_1$).
2. A 700°C 2hs, repitiendo el bifásico A2+ $L2_1$ para la aleación C y eliminando el precipitado en la aleación D. Este último tratamiento se utilizó para definir el límite de solubilidad A2.

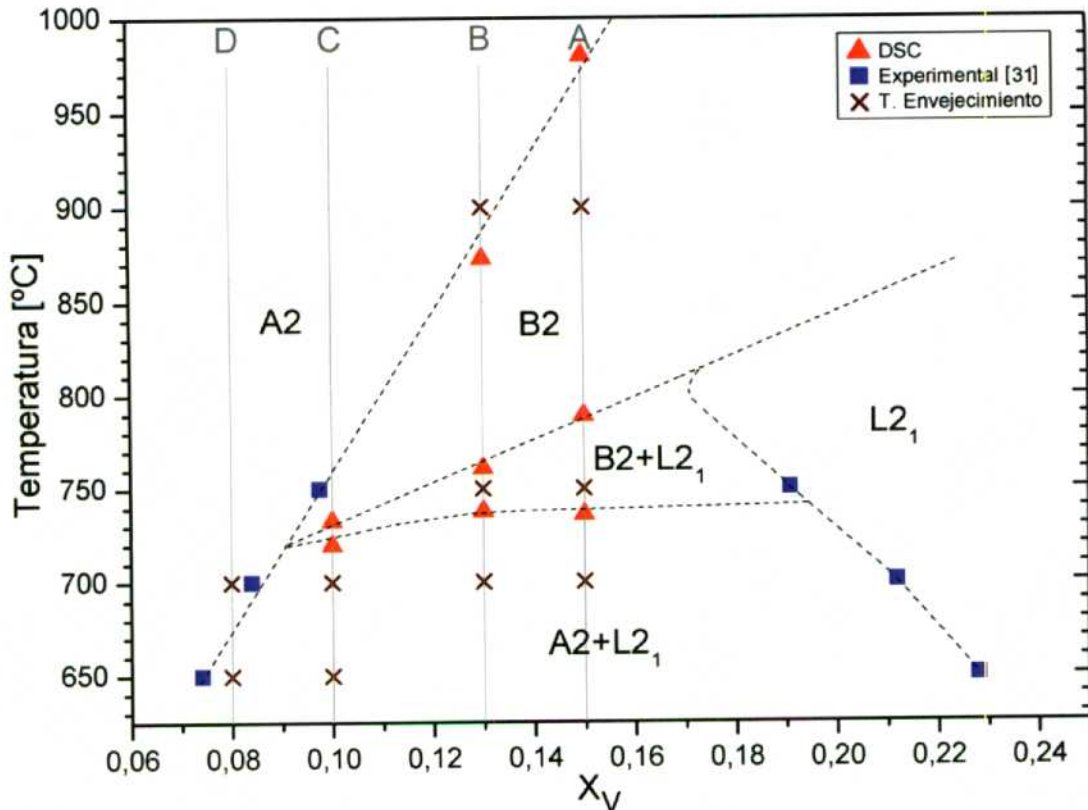


Figura 3.14 Sección hipotética $Fe_{1-2x} Al_x V_x$ con el aporte experimental del DSC y con la planificación de los tratamientos térmicos de envejecimiento.

3.3.3 Observaciones de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

A continuación se analizan las observaciones realizadas por TEM de las aleaciones solubilizadas a 1100°C y envejecidas a distintas temperaturas como se detalló anteriormente. Se presentará individualmente cada aleación, iniciando por la A y estudiando las transformaciones en orden descendente de temperaturas. Las micrografías mostradas se tomaron a igual orientación y aumento (barra de escala 500nm).

La aleación A tratada a 1100°C, presenta puntos de ordenamiento en su patrón de difracción (PD) Figura 3.15(a), esto significa que no pudo lograrse la retención total de la estructura desordenada A2 presente en altas temperaturas. Las transformaciones de orden-desorden del sistema poseen una muy elevada velocidad de transformación y durante el enfriamiento inician su ordenamiento [58]. En el campo claro (BF) Figura 3.15(b), se observan zonas oscuras pertenecientes a los carburos de vanadio, estos no se analizarán en las siguientes micrografías. Podría suponerse también que a 1100°C la aleación se encontraba en un campo bifásico, pero esto es descartado por no observarse en los campos oscuros (DF) zonas bifásicas bien definidas [Figura 3.15 (c) y (d)]. Ésta ausencia es indicio de un corto tiempo de permanencia en zonas bifásicas, hecho que queda confirmado más adelante cuando se analizan envejecimientos a menores temperaturas en campos bifásicos. El DF [200] Figura 3.15(c) muestra un borde de antifase (APB) que indica una transformación de orden-desorden A2→B2 [59],[60]. El tamaño de estos APBs aumenta muy rápidamente con el tiempo de permanencia en el campo B2, si este tiempo es prolongado los APBs crecen hasta desaparecer. Por lo tanto de haber realizado el envejecimiento en la fase B2 estos APBs no deberían estar presentes y se deduce que estos se formaron durante el enfriamiento en un corto tiempo de permanencia en el campo B2. Se concluye entonces que a 1100 °C la aleación A se encontraba en la zona monofásica A2.

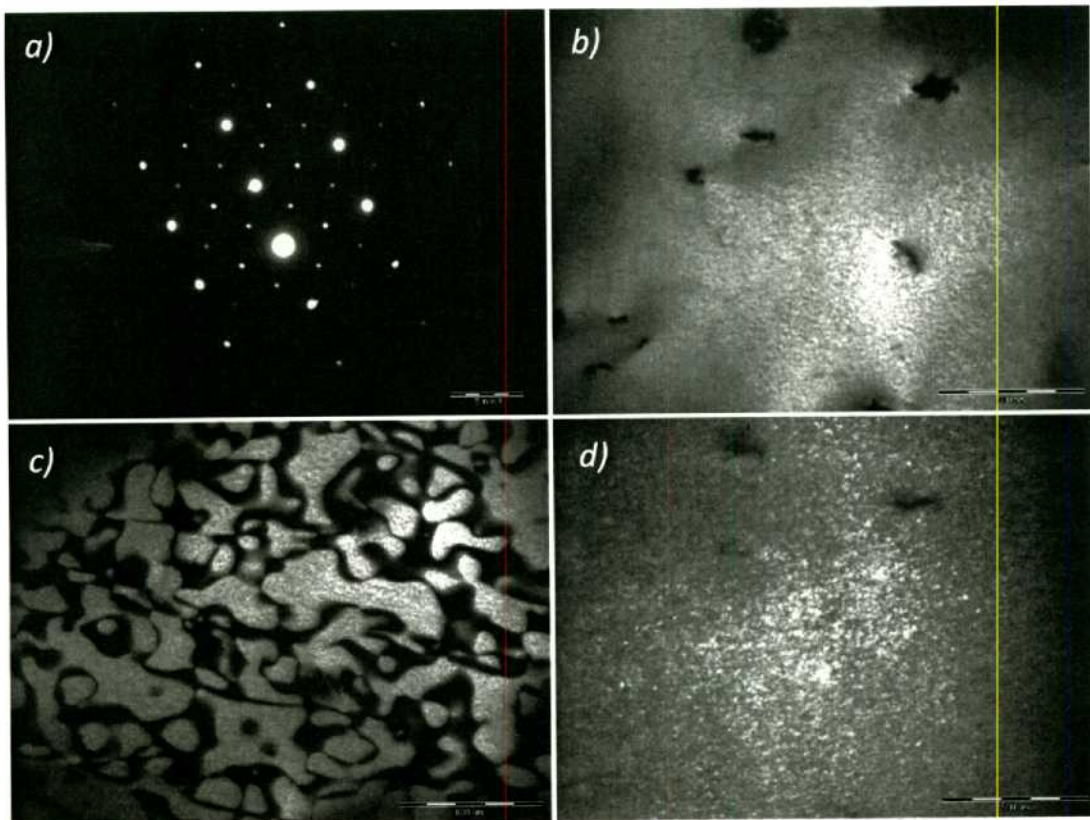


Figura 3.15 Aleación A, 2hs 1100°C, *a)* DP (0 1 1), *b)* BF, *c)* DF [2 0 0], *d)* DF [1 1 1]

En el envejecimiento a 900°C de la aleación A (Figura 3.16), se encuentran puntos de orden en su DP [Figura 3.16(a)], pero sus dos DF [Figura 3.16 (c) y (d)] no indican zonas bien definidas de ordenamiento, concluyendo al igual que en el tratamiento anterior que se envejeció en una zona monofásica. El DF [200] Figura 3.16 (c), no presenta APBs, como se mencionó anteriormente esto sucede al permanecer un tiempo prolongado en el campo B2, dando tiempo a que el desarreglo local de los APB desaparezca. Se concluye que la aleación A se encuentra a 900°C en una zona monofásica B2.

El DF [111] Figura 3.16(d) no presenta APBs al igual que en el envejecimiento a 1100°C, en este DF si existieran podrían observarse los APBs producidos por la transformación de orden-desorden $B2 \rightarrow L2_1$ [59], su ausencia indica que esta aleación no cruza durante el enfriamiento el campo monofásico $L2_1$.

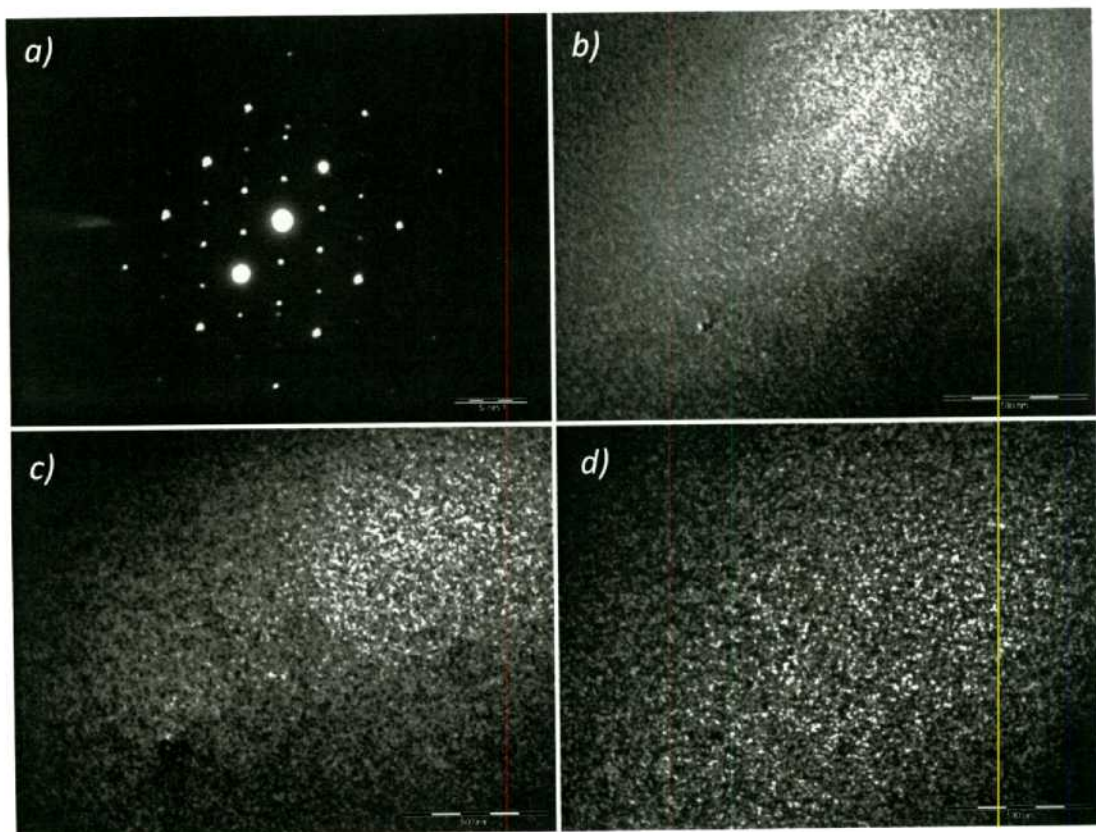


Figura 3.16 Aleación A, 1hs 900°C, **a)** DP (0 1 1), **b)** BF, **c)** DF [2 0 0], **d)** DF [1 1 1]

En el envejecimiento a 750°C de la aleación A Figura 3.17), se pueden observar tanto en el DP [Figura 3.17 (a)] como en ambos DF [Figura 3.17 (c) y (d)] las zonas de ordenamiento. A diferencia de lo encontrado en los anteriores envejecimientos, aquí se distinguen en los DF zonas de ordenamiento bien delimitadas. Esto marca la presencia de una zona bifásica. El DF [200] Figura 3.17(c) presenta una matriz en gris claro, APBs en forma de líneas negras y precipitados redondeados y alargados de color negro y gris más oscuro. La matriz es visible únicamente en este DF lo cual permite deducir que se trata de una matriz B2. El APB de esta difracción, como se mencionó anteriormente, es producto de la transformación $A2 \rightarrow B2$: la probeta los formó en su tratamiento previo de solubilización a 1100°C y durante el envejecimiento éstos crecieron en tamaño pero no desaparecieron. Los precipitados se

distinguen claramente en el DF $[11\bar{1}]$ Figura 3.17(d), difracción correspondiente a la fase $L2_1$. Se concluye que la aleación A se encuentra a 750°C en un campo bifásico ($B2 + L2_1$).

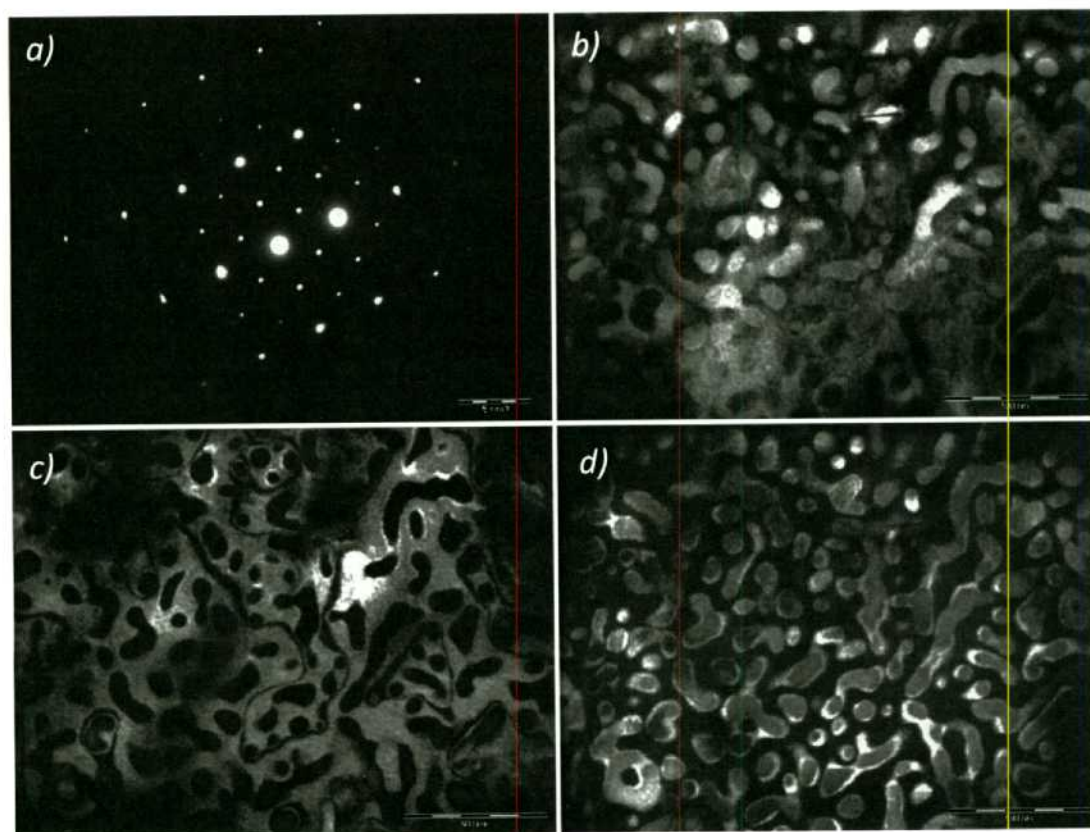


Figura 3.17 Aleación A, 1hs 750°C, **a)** DP $[011]$, **b)** BF, **c)** DF $[200]$, **d)** DF $[11\bar{1}]$

En el envejecimiento a 700°C Figura 3.18, por las mismas razones que se indicaron en el envejecimiento a 750°C, se deduce que se está en una zona bifásica. Los dos DF [Figura 3.18 (c) y (d)] son similares, lo cual significa que los precipitados son $L2_1$. Esta deducción se basa en que ambos DF se producen con difracciones de $L2_1$ (en técnicas experimentales se detallan estos análisis).

La matriz está ausente en los DF y se distingue únicamente en el BF [Figura 3.18(b)], lo cual significa que la matriz no posee ordenamiento, correspondiéndose entonces a la fase desordenada A2. En concordancia con esto se puede comparar con el tratamiento de 750°C [Figura 3.17(c)] donde se observaba un APB sobre la matriz B2. En este caso al desordenarse totalmente la matriz estos APB desaparecen. También al comparar estos dos tratamientos se ve que los precipitados aumentaron su volumen respecto de la matriz, esto principalmente se debe a que se duplicó el tiempo del envejecimiento.

Al tener en estos dos últimos envejecimientos la fase $L2_1$ como precipitado y no como matriz, confirma que esta aleación no cruza a ninguna temperatura el campo monofásico $L2_1$ [58]. En otros trabajos experimentales [31] con mayor contenido de aleantes (Fe-18,9Al-16,1V) se observa la fase $L2_1$ como matriz.

Se concluye que los tratamientos de envejecimiento estudiados por TEM en la aleación A confirman los campos propuestos para dicha aleación en la sección hipotética $Fe_{1-2x}Al_xV_x$ (Figura 3.14).

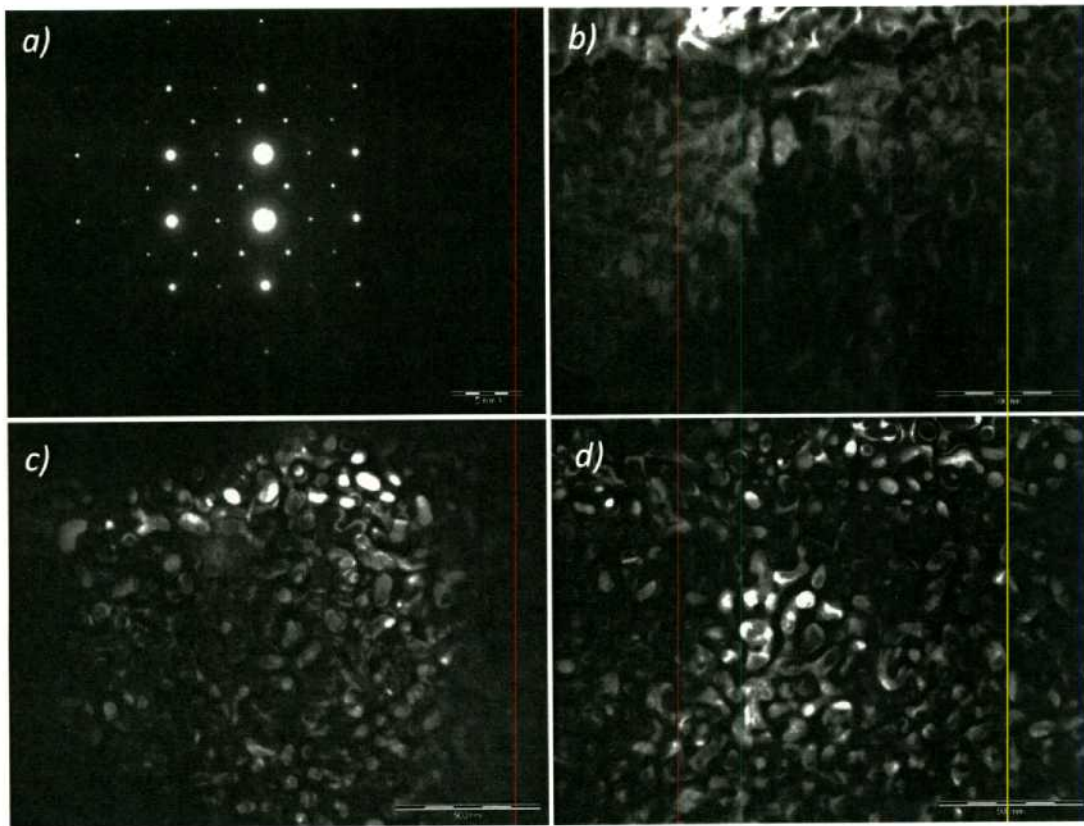


Figura 3.18 Aleación A, 2hs 700°C, **a)** DP (0 1 1), **b)** BF, **c)** DF [2 0 0], **d)** DF [1 1 1]

Para la aleación B, en el envejecimiento a 1100°C (Figura 3.19), es aplicable lo mismo que se mencionó anteriormente para la aleación A envejecida a 1100°C, ya que lo observado es similar. La única diferencia apreciable es que los APBs del DF [200] [Figura 3.19 (c)] redujeron su tamaño considerablemente, esto es producto de que el campo de fase B2 cruzado durante el enfriamiento es más pequeño en la aleación B que en la A, teniendo un menor tiempo de crecimiento de los APBs. Se confirma entonces un campo de fase A2 a 1100°C.

En el envejecimiento a 900°C para la aleación B (Figura 3.20), se repite lo observado a 1100°C para la misma aleación, concluyendo de igual manera que se trata de un campo monofásico A2. En este caso el APB [Figura 3.20(c)] es un poco más pequeño que al envejecer a 1100°C, esto sucede a medida que el tratamiento térmico se aproxima a la transformación A2→B2, como lo indican en la referencia [59].

En el envejecimiento a 750°C para la aleación B (Figura 3.21), se observan en el DP puntos de ordenamiento y sus dos DF poseen zonas bien delimitadas, tratándose entonces de un campo bifásico. La matriz aparece en el DF [200] y no en el DF [111] [Figura 3.21(c) y (d)], esto evidencia que la matriz es B2. Los precipitados aparecen en ambos DF, indicando la fase L2₁. Al igual que en la aleación A envejecida a 750°C, los APB generados previamente en la solubilización no desaparecen durante el envejecimiento, sino que crecen en tamaño.

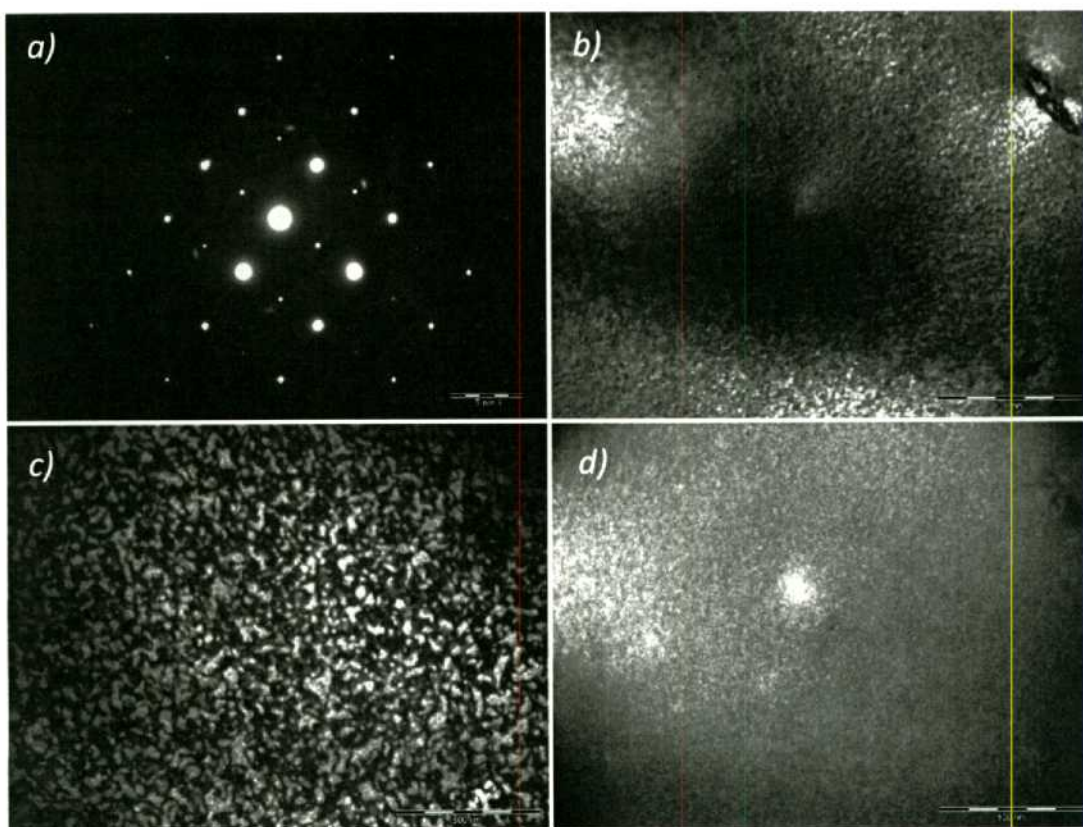


Figura 3.19 Aleación B, 2hs 1100°C, **a)** DP $[0\ 1\ 1]$, **b)** BF, **c)** DF $[2\ 0\ 0]$, **d)** DF $[1\ 1\ \bar{1}]$

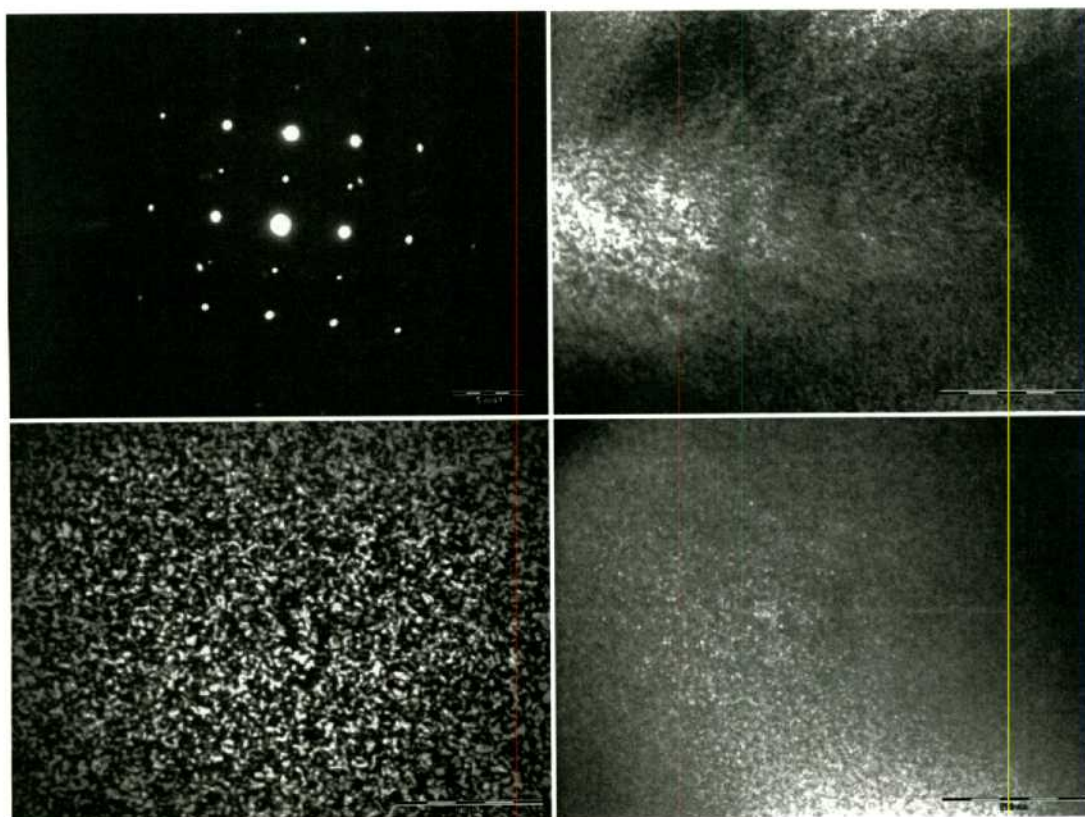


Figura 3.20 Aleación B, 1hs 900°C, **a)** DP $[0\ 1\ 1]$, **b)** BF, **c)** DF $[2\ 0\ 0]$, **d)** DF $[1\ 1\ \bar{1}]$

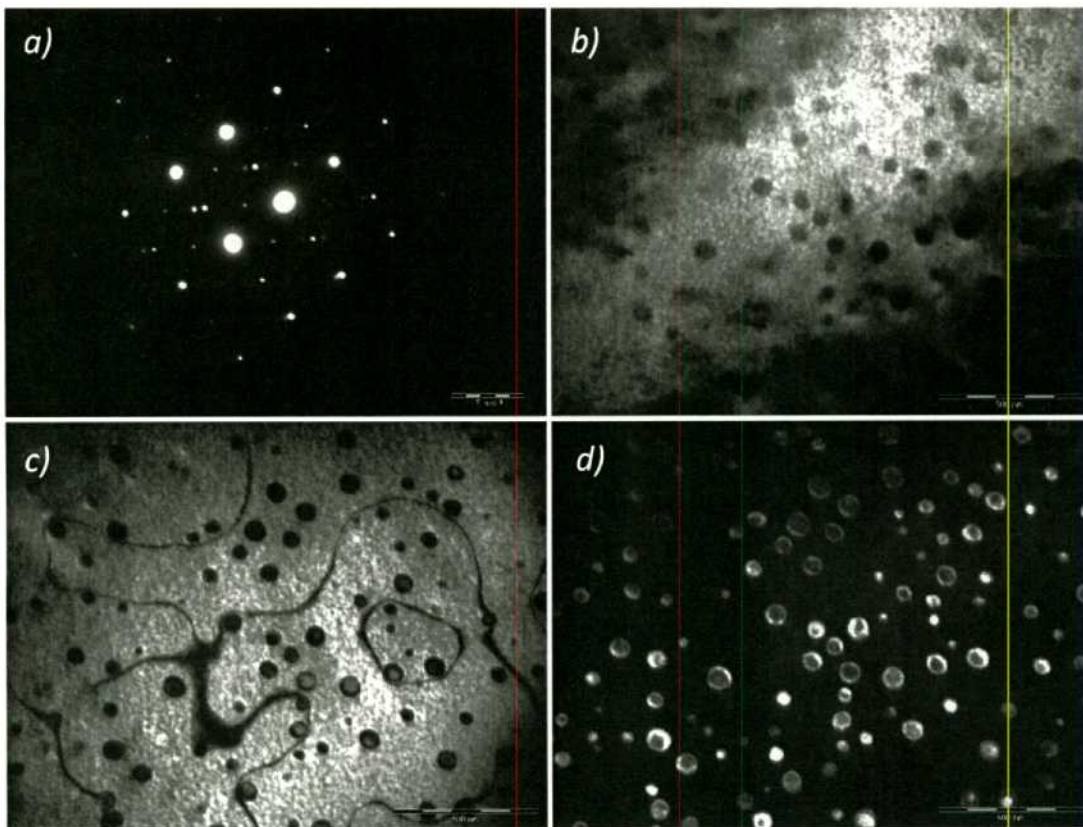


Figura 3.21 Aleación B, 1hs 750°C, *a)* DP $(0\ 1\ 1)$, *b)* BF, *c)* DF $[2\ 0\ 0]$, *d)* DF $[1\ 1\ \bar{1}]$

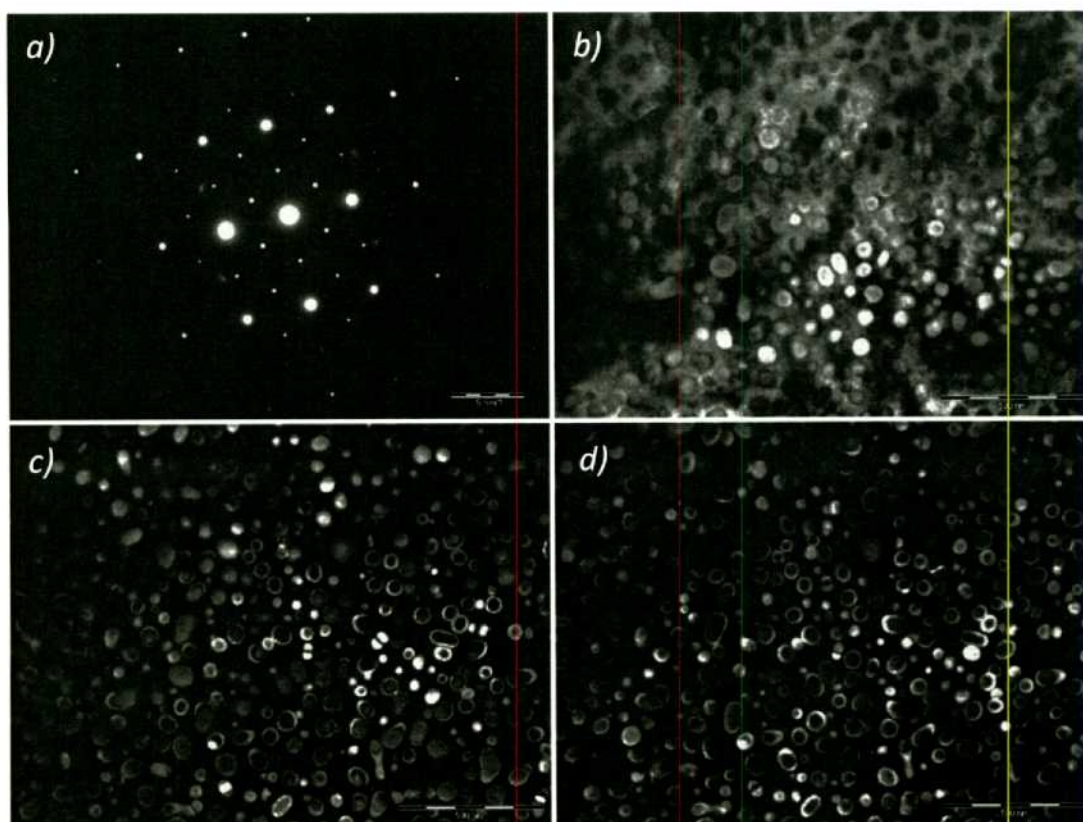


Figura 3.22 Aleación B, 2hs 700°C, *a)* DP $(0\ 1\ 1)$, *b)* BF, *c)* DF $[2\ 0\ 0]$, *d)* DF $[1\ 1\ \bar{1}]$

En el envejecimiento a 700°C para la aleación B (Figura 3.22), se observan puntos de ordenamiento en el DP y zonas bien delimitadas en ambos DF, tratándose entonces de un campo bifásico. La matriz aparece en el BF Figura 3.22(b) y no en los DF, indicando que se trata de una matriz desordenada A2. Los precipitados se observan en ambos DF [Figura 3.22(c) y (d)], permitiendo deducir que son de fase L2₁.

Se concluye que los tratamientos de envejecimiento realizados en la aleación B y estudiados por TEM confirman los campos propuestos en la sección hipotética $Fe_{1-2x}Al_xV_x$ (Figura 3.14).

Para la aleación C, en los envejecimientos de 1100°C y 700°C, no se encontraron puntos de orden en sus DP (Figura 3.23). Se observan algunos puntos de poca intensidad pero no pertenecen a la difracción de las fases buscadas. Por lo tanto en ambos envejecimientos se obtuvo una única fase desordenada A2.

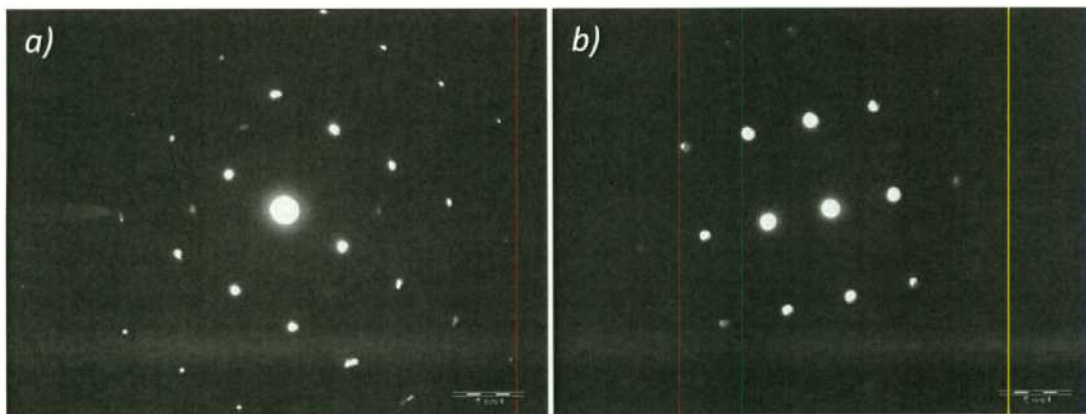


Figura 3.23 Aleación C, **a)** 2hs 1100°C, DP (0 1 1), **b)** 2hs 700°C, DP (0 1 1)

En el envejecimiento a 650°C para la aleación C (Figura 3.24), hay puntos de orden en el DP y zonas bien definidas en ambos DF, tratándose de un campo bifásico. La matriz aparece en el BF Figura 3.24(b) y no en los DF, indicando una matriz desordenada A2. Los precipitados se observan en ambos DF [Figura 3.24(c) y (d)], correspondiéndose entonces a la fase L2₁.

Al comparar los resultados del análisis de los envejecimientos de la aleación C con la sección hipotética $Fe_{1-2x}Al_xV_x$ Figura 3.14, se encuentran dos diferencias. La primera es causada por el tratamiento a 1100°C, donde la sección hipotética suponía un cruce por el campo B2 en el enfriamiento y esto no fue evidenciado al examinar con TEM, ya que de haber pasado por el campo B2 como lo hicieron las probetas A y B se observarían APBs en el DF [200]. La segunda diferencia surge en el tratamiento a 700°C, donde la sección hipotética suponía precipitación L2₁ en un matriz A2, pero las observaciones de TEM no detectaron la precipitación.

La aleación D tratada a 1100°C, 700°C y 650°C, no presenta puntos de ordenamiento en sus PD (Figura 3.25), por lo tanto a estas temperaturas se tiene un campo monofásico desordenado A2. Al comparar estos resultados con la sección hipotética de la Figura 3.14 se encuentra una diferencia a la temperatura de 650°C donde se suponía una precipitación de L2₁.

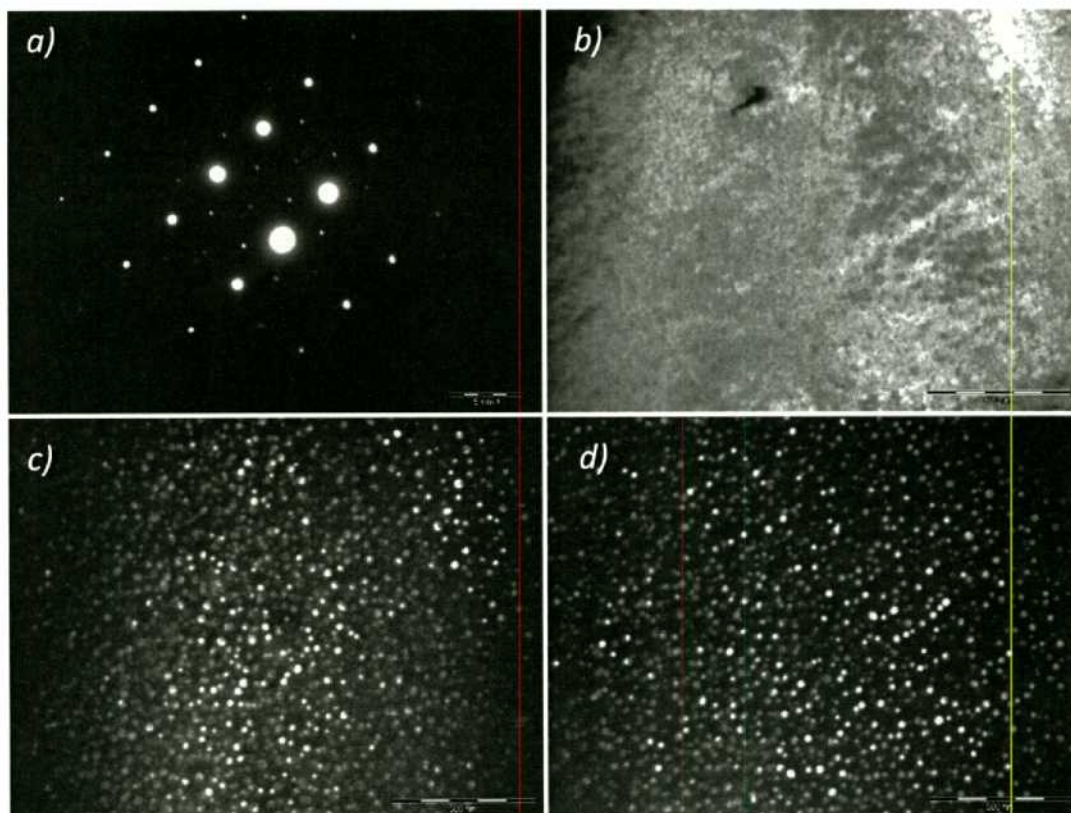


Figura 3.24 Aleación C, 2hs 650°C, *a)* DP (0 1 1), *b)* BF, *c)* DF [2 0 0], *d)* DF [1 1 1]

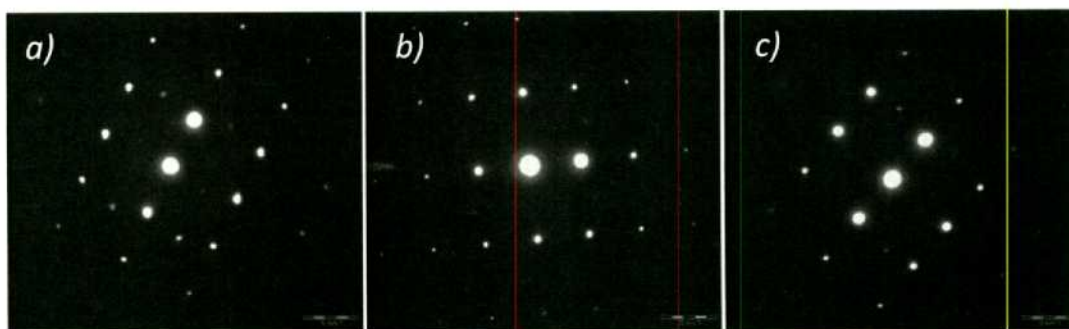


Figura 3.25 Aleación D, *a)* 2hs 1100°C, DP (011), *b)* 2hs 700°C, DP (011), *c)* 2hs 650°C, DP (011)

Discusión general de los resultados:

En los tratamientos de envejecimiento estudiados por TEM las aleaciones A y B coinciden con la sección hipotética $\text{Fe}_{1-2x}\text{Al}_x\text{V}_x$ (Figura 3.14) y las C y D difieren.

En la aleación C, de las observaciones por TEM se encontró que no hay transformación de orden-desorden segundo orden A2/B2 y que a 700°C no hay precipitación L2_1 . Las mediciones DSC indicaron una transformación exotérmica a 720°C y una endotérmica a 733°C. Estos datos experimentales modificaron la sección hipotética $\text{Fe}_{1-2x}\text{Al}_x\text{V}_x$, pero no solamente desplazando los límites de las transformaciones, sino que se debió agregar un nuevo campo de fases. Este es el campo bifásico (A2+B2) no registrado anteriormente en trabajos experimentales ni de cálculo.

En la Figura 3.26, se observa la sección $\text{Fe}_{1-2x}\text{Al}_x\text{V}_x$ resultante de los aportes experimentales de esta Tesis y en la Figura 3.27 esquemáticamente cómo influye en la sección isotérmica de 735°C del ternario Fe-Al-V. Observando la Figura 3.26 se puede ver que la aleación C durante

su calentamiento cruza a 722°C una transformación donde la baja fracción de precipitados $L2_1$ se desordena y aparece una precipitación B2 de mayor volumen que el precipitado previo (hay un desorden de $L2_1$ a B2 y además parte de la matriz se ordena a B2), no es posible definir el carácter térmico de la transición ya que hay ordenamiento y desordenamiento simultáneamente. Luego a 730°C se desordenan los precipitados B2, quedando únicamente A2, debiéndose ver en el DSC como una transformación endotérmica, esto se corresponde con lo medido experimentalmente. A su vez, la ausencia de los APBs de la transformación de orden-desorden segundo orden A2/B2 en la probeta envejecida a 1100°C es justificada con estas modificaciones del diagrama de fase, pues la aleación C no atraviesa en su enfriamiento un campo monofásico B2. Lo único que no concuerda con estos cambios en la sección del diagrama, es que a 700°C se debería haber observado precipitación $L2_1$ con TEM. Esto puede ser justificado por la proximidad a la solvus A2 (0,6%V) a las condiciones del envejecimiento, ya que pequeñas variaciones de composición o fluctuaciones de temperatura en el tratamiento térmico pueden evitar la precipitación de fase $L2_1$.

En la aleación D envejecida a 650°C, la sección hipotética de la Figura 3.14 suponía una precipitación de $L2_1$ que no se observó con TEM. Se concluyó entonces que la línea solvus A2 se ubica en mayores composiciones de Al y V. La solvus A2 y la solvus $L2_1$ fueron definidas experimentalmente por otros autores [31], la técnica que emplearon para trazarlas fue trabajando principalmente con aleaciones bifásicas y midiendo con EDS las composiciones del precipitado y matriz. Este método posee errores mayores que empleando múltiples aleaciones y envejecimientos hasta cruzar la línea solvus, especialmente cuando se trata de precipitados con tamaños del orden de los 100nm. Por esto se decidió desplazar la línea solvus A2 (publicada en [31]) para que la aleación D a 650°C se ubique en el campo monofásico A2 como se observó por TEM. En la Figura 3.26 se muestra la sección $Fe_{1-2x}Al_xV_x$ con esta modificación.

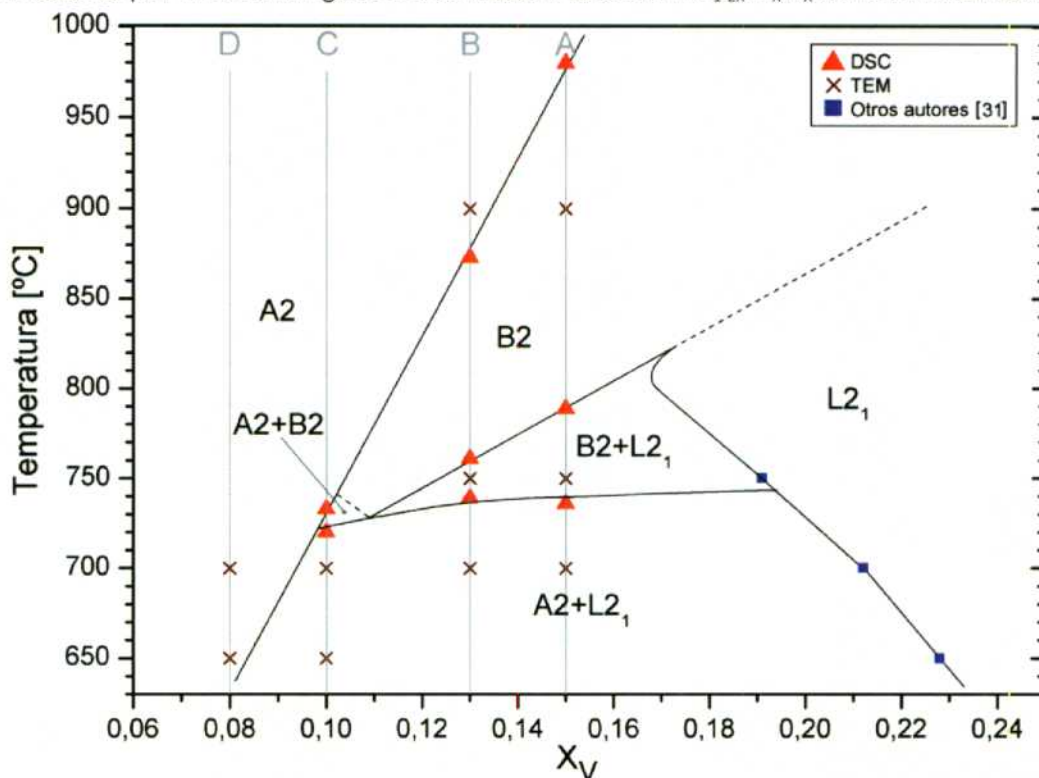


Figura 3.26 Sección experimental $Fe_{1-2x}Al_xV_x$.

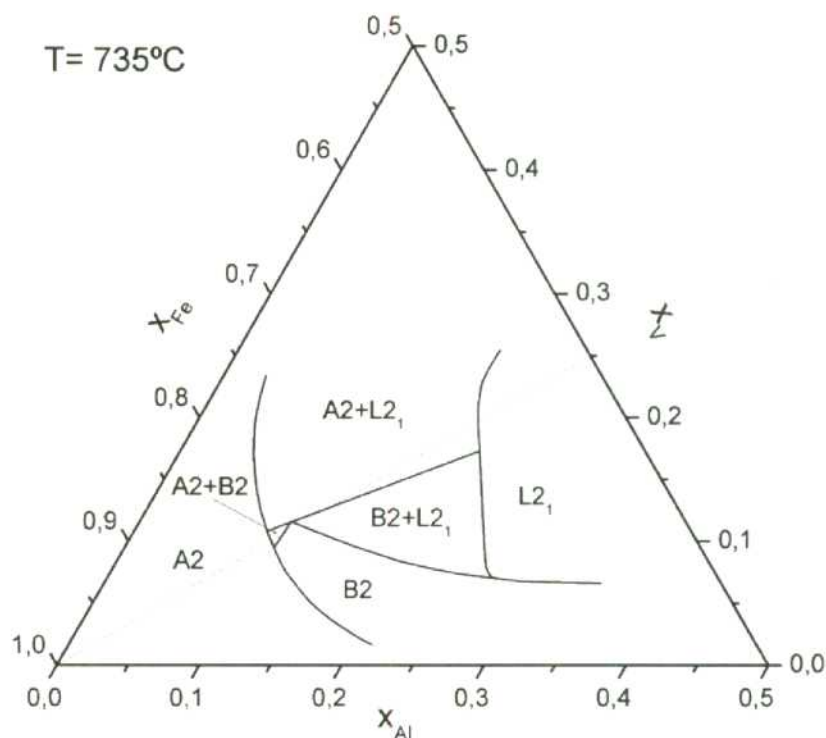


Figura 3.27 Isoterma esquemática a 735°C del diagrama de equilibrio ternario Fe-Al-V. En línea gris se indica la sección $Fe_{1-2x}Al_xV_x$.

3.3.4 Influencia de la microestructura en el endurecimiento

Anteriormente se midió microdureza en las aleaciones homogeneizadas y luego solubilizadas. En ese momento se desconocía gran parte del diagrama de equilibrio de fases y estas mediciones mostraron como la variación de la velocidad de enfriamiento en los tratamientos térmicos modificaba la dureza. Sin conocer la microestructura, estos resultados permitieron deducir que se estaba en presencia de un endurecimiento por precipitación. Posteriormente se realizaron tratamientos de envejecimiento y se caracterizó con TEM las fases presentes y la morfología de su precipitación. A continuación se presenta nuevamente la técnica de microdureza para estudiar la influencia de la microestructura sobre la dureza. En la Tabla 3.6 se muestran las mediciones realizadas para cada uno de los tratamientos térmicos.

La Figura 3.28 muestra la microdureza obtenida en los tratamientos térmicos, en línea punteada se indica el tratamiento térmico de homogeneización, que es el único que posee una menor velocidad de enfriamiento y como se mencionó anteriormente no retiene efectivamente las estructuras de alta temperatura como los demás tratamientos.

La aleación A (15%V) incrementa la dureza al reducir la temperatura del envejecimiento. A 1100°C se obtuvo la menor dureza con una estructura monofásica A2. En 900°C el ordenamiento a B2 incrementó la dureza en 43HV, luego a 750°C la precipitación de $L2_1$ aportó otros 21HV y finalmente a 700°C el desordenamiento de la matriz sumado al aumento de precipitados $L2_1$ (por duplicar el tiempo del envejecimiento), elevó 243HV quedando una dureza de 674 HV.

La aleación B (13%V), obtuvo iguales microestructuras que la aleación A pero con menores porcentajes de precipitación, esto hizo que prácticamente no varíe la dureza en los tres

envejecimientos a mayores temperaturas y únicamente se endurezca fuertemente a 700°C con la matriz desordenada A2 y una precipitación L2₁. En este tratamiento se alcanzó una dureza de 562HV, al compararla con la aleación A son 112HV menos, la diferencia es que hay un menor porcentaje de precipitados y además su morfología es esférica, mientras que en la A son más alargados y entrelazados Figura 3.29.

La aleación C (10%V), en los envejecimientos a 1100°C y 700°C dan durezas bajas y similares por estar en el campo de fase A2. El envejecimiento a 650°C genera precipitación L2₁, e incrementa fuertemente la dureza, llegando a los 485HV. En la Figura 3.29 se puede comparar esta precipitación con las obtenidas en las aleaciones A y B a 700°C. Respecto de la B es una precipitación similar pero con menor tamaño y cantidad de precipitados, por esto su dureza inferior.

La aleación D (8%) permaneció en campo monofásico A2 en todos sus tratamientos térmicos, y sus durezas resultaron entre 200 y 250HV. Para generar precipitación y endurecer esta aleación es necesario envejecer por debajo de 630°C (según Figura 3.26).

Aleación	Tratamientos térmicos	Microdureza [HV]	Aleación	Tratamientos térmicos	Microdureza [HV]
A	H 1100°C	630	B	H 1100°C	549
		618			538
		618			538
A	H + S 1100°C	369	B	H + S 1100°C	335
		347			330
		369			346
A	H + S + E 900°C	401	B	H + S + E 900°C	328
		401			336
		411			342
A	H + S + E 750°C	431	B	H + S + E 750°C	343
		431			328
		431			309
A	H + S + E 700°C	661	B	H + S + E 700°C	588
		681			542
		681			557
C	H 1100°C	393	D	H 1100°C	215
		368			221
		386			218
C	H + S 1100°C	261	D	H + S 1100°C	215
		268			213
		254			201
C	H + S + E 700°C	297	D	H + S + E 700°C	264
		291			241
		297			241
C	H + S + E 650°C	464	D	H + S + E 650°C	217
		500			221
		488			225
		488			221

Tabla 3.6 Mediciones de microdureza Vickers (H: Homogeneización, S: Solubilización, E: Envejecimiento).

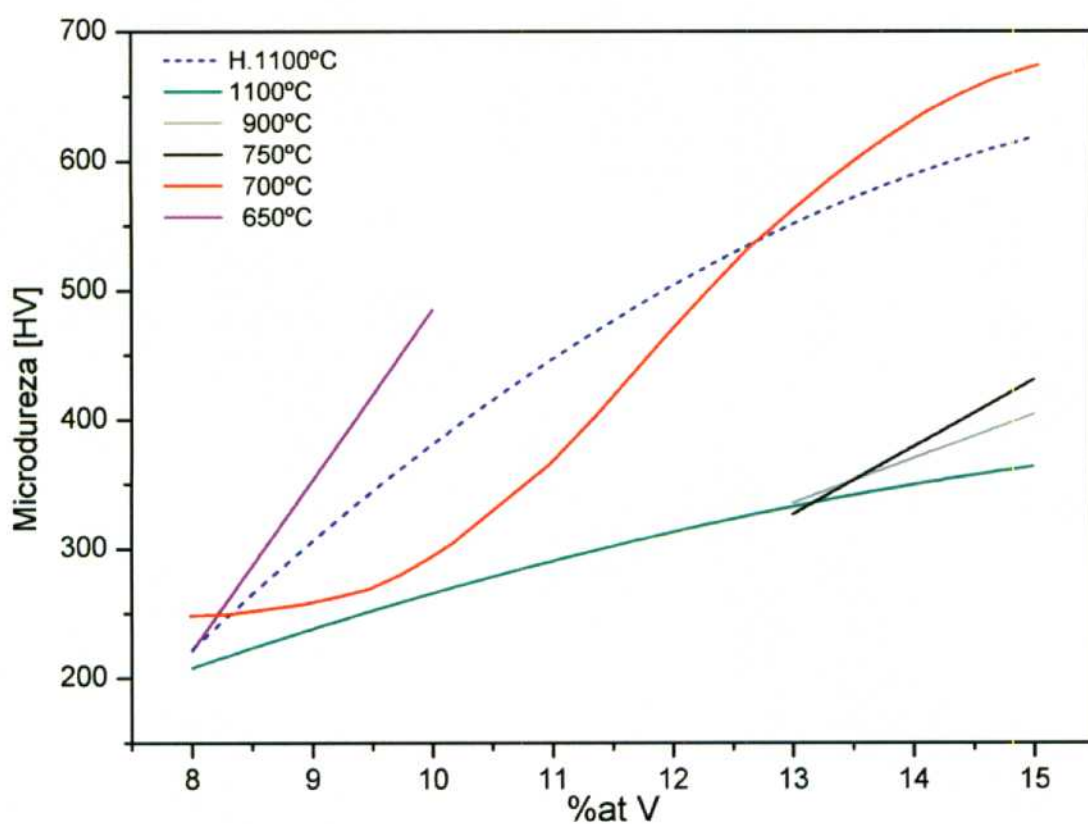


Figura 3.28 Microdureza en función de los tratamientos térmicos.

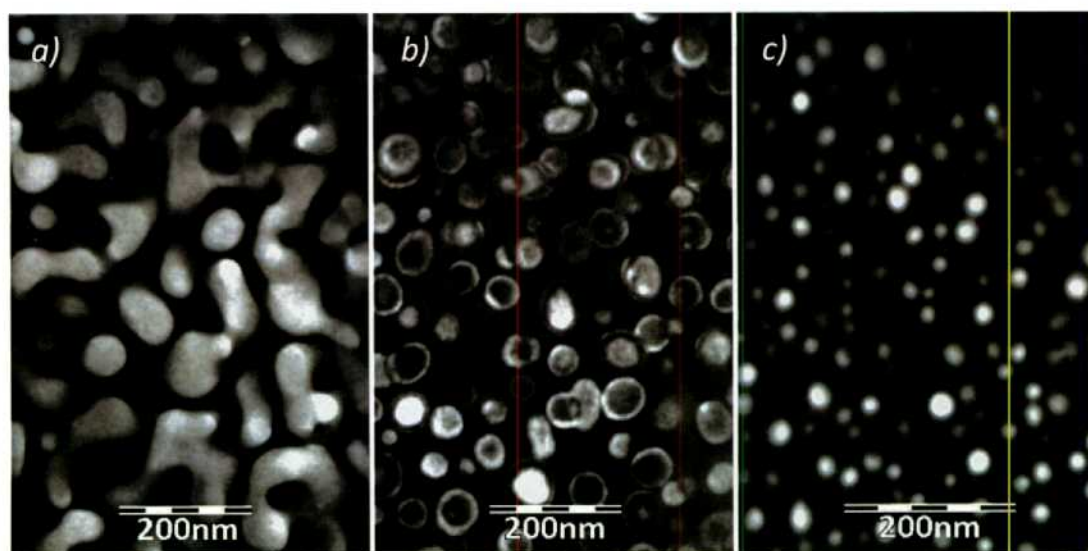


Figura 3.29 DF de precipitación $L2_1$ (en matriz A2), **a)** Aleación A, 2hs a 700°C **b)** Aleación B, 2hs a 700°C, **c)** Aleación C, 2hs a 650°C

4 CONCLUSIONES

Los principales logros alcanzados en la presente Tesis de Maestría pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

1. En las isotermas ricas en Fe del sistema ternario Fe-Al-V hay tres tipos de separación de la fase bcc, (A2+B2), (B2+L2₁) y (A2+L2₁), los dos primeros separados por un campo de fase única B2, y el tercero separado de los dos anteriores por una línea de equilibrio (tie-line). A medida que la temperatura crece esta línea de equilibrio se mueve paralela a sí misma y hacia el binario Fe-V. Esta línea de equilibrio es casi paralela a la línea que une el rincón de Fe con la composición estequiométrica del compuesto intermetálico Fe₂AlV, esto es, la línea de composiciones Fe_{1-2x} Al_x V_x.
2. Secciones verticales del diagrama de fase ternario paralelas a la línea Fe_{1-2x} Al_x V_x son convenientes para diseñar aleaciones donde, para un dado dominio de composiciones y temperaturas, sólo se genere una microestructura coherente (A2+L2₁).
3. Las aleaciones fundidas y tratadas térmicamente con composiciones Fe_{1-2x} Al_x V_x (x = 0,08 – 0,15) muestran las siguientes características:
 - a. La aleación de bajo contenido de Al y V (x = 0,08) en fase A2 presenta una dureza que es característica en aceros dúctiles (por ejemplo, el acero SAE-AISI 1045 revenido (200HV)), permitiendo suponer que la fase A2 podría tener buena ductilidad. La dureza de las aleaciones en fase metaestable A2 endurecen por solución sólida sustitucional de forma aproximadamente lineal al incrementar los aleantes (Al y V), alcanzando los 360HV para la composición x = 0,15, indicando un mantenimiento de la ductilidad en la matriz A2.
 - b. Precipitación coherente L2₁ sobre matriz A2 para concentraciones de 0,1 < x ≤ 0,15 y hasta 700 °C. Aunque el endurecimiento por precipitación no fue estrictamente medido en función de la temperatura y el tiempo, se consiguió duplicar la dureza (en unidades HV) respecto de las aleaciones retenidas en forma metaestable en fase A2. Resultando durezas del orden de 480-670HV para envejecimientos de 2 horas entre 650 y 700 °C.
 - c. Para concentraciones de 0,11 ≤ x ≤ 0,15 y temperaturas entre 730 y 790 °C, se encuentra un campo bifásico de matriz B2 y precipitación coherente L2₁, con un reducido endurecimiento respecto a la fase metaestable A2 y una diferencia del orden de 230HV menor que la obtenida al precipitar sobre fase A2.
 - d. La temperatura crítica para la transformación de orden-desorden segundo orden A2/B2 crece al incrementar las concentraciones desde x ≈ 0,102 y T ≈ 740 °C. Esto significa que para este rango de concentraciones las fases de alta temperatura son las estructuras B2 y A2.

Estos logros debieran alentar la continuidad en el desarrollo de dichas aleaciones. En el siguiente capítulo se mencionan algunos de los posibles caminos de investigación para que estas nuevas aleaciones alcancen su aplicación.

5 LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Para la aplicación en altas temperaturas de las aleaciones mencionadas en la conclusión 3.b), es necesario desarrollar los siguientes trabajos futuros:

1. Estudio de la evolución en la microdureza en función de la composición y del tiempo para las temperaturas de 650 y 700 °C. Este ensayo nos permitirá definir la composición y el tratamiento térmico del material propuesto para entrar en servicio.
2. Una vez finalizada la etapa anterior, se deben realizar ensayos mecánicos que definan las siguientes propiedades mecánicas de las aleaciones:
 - a. Fluencia en compresión a diferentes temperaturas.
 - b. Termofluencia en función de la tensión y la temperatura.
 - c. Temperatura de transición dúctil-frágil.

Para el mejoramiento de las aleaciones desarrolladas en esta Tesis se proponen las siguientes posibilidades de investigación:

1. Adición de un cuarto elemento que incremente aún más la estabilidad de la fase $L2_1$ a mayores temperaturas, sin el aumento de fragilidad ni pérdida de coherencia en la precipitación $L2_1$.
2. Encontrar experimentalmente el punto de menor solubilidad de la fase $L2_1$ sobre la sección $Fe_{1-2x} Al_x V_x$, ya que este define el punto máximo donde es posible precipitar fase $L2_1$.
3. Estudiar la influencia del incremento de carbono en las propiedades mecánicas. Ya que éste elemento es una impureza común del Fe y un fuerte formador de carburos de vanadio.
4. Investigar el campo bifásico ($A2+L2_1$) en otras secciones verticales paralelas a la $Fe_{1-2x} Al_x V_x$. Especialmente hacia el lado binario Fe-V que tiene posibilidad de aplicaciones a mayores temperaturas, ya que la fase B2 se presenta a mayor temperatura.

6 REFERENCIAS

- [1] Tortorelli P.F., DeVan J.H. Behavior of iron aluminides in oxidizing and oxidizing/sulfidizing environments. *Mater Sci Eng A* **153** (1992) 573-577
- [2] Klöwer J. High temperature Corrosion behaviour of iron aluminides and iron-aluminium-chromium alloys. *Mater Corros* **47** (1996) 685-694
- [3] Tortorelli P.F., Natesan K. Critical factors affecting the high-temperature corrosion performance of iron aluminides. *Mater Sci Eng A* **258** (1998) 115-125
- [4] McKamey CG. Advanced intermetallics. En: *Physical metallurgy and processing of intermetallic compounds*. Editores: Stoloff N.S., Sikka V.K. New York, Chapman and Hall, p 351 (1996)
- [5] Stoloff N.S. Iron aluminides: present status and future prospects. *Mater Sci Eng A* **258** (1998) 1-14
- [6] Sikka V.K., Wilkening D., Liebetrau J., Mackey B. Melting and casting of FeAl-based cast alloy. *Mater Sci Eng A* **258** (1998) 229-235
- [7] Morris D.G., Morris M.A. Strengthening at intermediate temperatures in iron aluminides. *Mater Sci Eng A* **239** (1997) 23-38
- [8] Morris D.G. Possibilities for high-temperature strengthening in iron aluminides. *Intermetallics* **6** (1998) 753-758
- [9] Bahadur A. Enhancement of high temperature strength and room temperature ductility of iron aluminides by alloying. *Mater Sci Technol* **19** (2003) 1627-1634
- [10] Palm M. Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Al-based alloys. *Intermetallics* **13** (2005) 1286-1295
- [11] Kubaschewski O. Iron—binary phase diagrams. Berlin: Springer; 1982. p. 5
- [12] Morgand P., Mouturat P., Sainfort G. Structure et propriétés mécaniques des alliages fer-aluminium. *Acta Metallurgica* **16** (1968) 867-875
- [13] Herrmann J., Inden G., Sauthoff G. Deformation behaviour of iron-rich iron-aluminium alloys at high temperature. *Acta Materialia* **51** (2003) 3233-3242
- [14] Stein F., Schneider A., Frommeyer G. Flow stress anomaly and order-disorder transitions in Fe₃Al-based Fe-Al-Ti-X alloys with X=V, Cr, Nb, or Mo. *Intermetallics* **11** (2003) 71-82
- [15] Eumann M., Palm M., Sauthoff G. Alloys based on Fe₃Al or FeAl with strengthening Mo₃Al precipitates. *Intermetallics* **12** (2004) 625-633
- [16] Suzuki, H. Solid Solution Hardening in Body-Centred Cubic Alloys. *Dislocations in solids* **4** (1980) 191-217
- [17] Stoloff N.S., Davies R.G. The plastic deformation of ordered FeCo and Fe₃Al alloys. *Acta Metallurgica* **12** (1964) 473-485
- [18] Lawley A., Coll J.A., Cahn R.W. Influence of crystallographic order on creep of iron-aluminum solid solutions. *Trans AIME* **218** (1960) 166-176

- [19] Palm M., Inden G., Thomas N. The Fe-Al-Ti system. *J Phase Equilib* **16** (1995) 209-222
- [20] Alonso P.R., Gargano P.H., Bozzano P.B., Ramírez-Caballero G.E., Balbuena P.B., Rubiolo G.H. Combined ab initio and experimental study of A2+L2₁ coherent equilibria in the Fe-Al-X (X = Ti, Nb, V) systems. *Intermetallics* **19** (2011) 1157-1167
- [21] Krein R., Palm M., Heilmaier M. Characterization of microstructures, mechanical properties, and oxidation behaviour of coherent A2+L2₁ Fe-Al-Ti alloys. *J Mater Res* **24** (2009) 3412-3421
- [22] Palm M., Sauthoff G. Deformation behaviour and oxidation resistance of single-phase and two-phase L2₁-ordered Fe-Al-Ti alloys. *Intermetallics* **12** (2004) 1345-1359
- [23] Morris D.G., Gunther S. Room and high temperature mechanical behaviour of a Fe₃Al-based alloy with α - α' microstructure. *Acta Materialia* **45** (1997) 811- 822
- [24] Risanti D., Deges J., Falat L., Kobayashi S., Konrad J., Palm M., Pöter B., Schneider A., Stallybrass C., Stein F. Dependence of the brittle-to-ductile transition temperature (BDTT) on the Al content of Fe-Al alloys. *Intermetallics* **13** (2005) 1337-1342
- [25] Nishino Y., Kato M., Asano S., Soda K., Hayasaki M., Mizutani U. Semiconductorlike Behavior of Electrical Resistivity in Heusler-type Fe₂V. *Phys. Rev. Letter* **79** (1997) 1909-1912
- [26] Hanada Y., Suzuki R.O., Ono K. Seebeck coefficient of (Fe,V)₃Al alloys. *J Alloys Compounds* **329** (2001) 63-68
- [27] Vasundhara M., Srinivas V., Rao V V. Low-temperature electrical transport in Heusler-type Fe₂V (AlSi) alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** (2005) 6025-6036
- [28] Ustinovshikov Y., Pushkarev B., Sapegina I. Phase transformations in alloys of the Fe-V system. *Journal of Alloys and Compounds* **398** (2005) 133-138
- [29] Gupta K.P., Rajan N.S., Beck P.A. Effect of Si and Al on the stability of certain sigma phases. *Trans. AIME* **218** (1960) 617-624
- [30] Zhao P.Z., Kozakai T., Miyazaki T. Phase Separations into A2+ DO₃ Two Phases in Fe-Al-V Ternary Ordering Alloys. *J. Japan Inst. Metals* **53** (1989) 266-272
- [31] Maebashi T., Kozakai T., Doi M. Phase equilibria in iron-rich Fe-Al-V ternary alloy system. *Z. Metallkd* **95** (2004) 1005-1010
- [32] Raghavan V. Al-Fe-Zr (Aluminum-Iron-Zirconium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **27** (2006) 284-287
- [33] Šima V. Order-disorder transformations in materials. *Journal of Alloys and Compounds* **378** (2004) 44-51
- [34] Porter D.A., Easterling K.E. Phase Transformations in Metals and Alloys (second edition), London, CRC Press, (1992)
- [35] De Fontaine D. Cluster Approach to order-disorder transformations in alloys. *Solid State Physics* **47** (1994) 33-176
- [36] Inden G., Pitsch W. Atomic Ordering. En: *Materials Science and Technology* (Vol 5). Editores: R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer. Weinheim, VCH, pp. 497-552 (1991)

- [37] Kikuchi R. A Theory of Cooperative Phenomena. *Phys. Rev.* **81** (1951) 988-1003
- [38] Schon C.G. Thermodynamics of multicomponent systems with chemical and magnetic interactions. Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation, Universität Dortmund, Düsseldorf (1998)
- [39] Koch W., Holthausen M. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Weinheim, VCH (2001)
- [40] Lu Z.W., Wei S.H., Zunger A., Frota-Pessoa S., Ferreira L.G. First-principles statistical mechanics of structural stability of intermetallic compounds. *Phys Rev B* **44** (1991) 512-544
- [41] D. Scholl, J. Steckel, "Density functional theory, a practical introduction". John Wiley & sons Inc. Hoboken, New Jersey, 2009
- [42] Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev* **136** (1964) B864-B 871
- [43] Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B* **45** (1992) 13244- 13249
- [44] Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Wien, Tech. Universität Wien (2001)
- [45] Singh D.J. Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. London, Kluwer Academic Publishers (1994)
- [46] ASTM E340-00 Standard Test Method for Macroetching Metals and Alloys, Tablas 1, 5 y 11
- [47] Bocquet J.L., Brebec G., Limoge Y. Diffusion in metals and alloys .En: *Physical metallurgy* (4ta edición). Editores: R. W. Cahn y P. Haasen. Amsterdam, Elsevier Science B.V. (1996)
- [48] Marcinkowski M.J., Brown N. Theory and direct observation of dislocations in the Fe₃Al superlattices. *Acta Metallurgica* **9** (1961) 764-786
- [49] Landolt-Börnstein Data Base. Diffusion in solid Metals and Alloys (Vol 26). Berlin, Springer-Verlag (1990)
- [50] Williams D., Carter B. Transmission Electron Microscopy (Vol II). New York, Springer (2009)
- [51] Stadelmann P., Simulation of diffraction patterns and high resolution images using jems CIME-EPFL Station 12 CH-1015 Lausanne, Switzerland (17-06-2008)
- [52] Batte A. D., Honeycombe R. W. K., Strengthening of Ferrite by Vanadium Carbide Precipitation. *Metal Science Journal* **7** (1973) 160-168
- [53] Van de Walle A., Ghosh G., Asta M. Ab initio modeling of alloy phase equilibria. En: *Applied computational materials modeling*. Editores: Bozzolo G., Noebe R.D., Abel P.B. Heidelberg, Springer pp. 1-28 (2007)
- [54] Kainuma R., Ohnuma I., Ishida K. Determination of Phase Diagrams Involving Order-Disorder Transitions. En: *Methods for Phase Diagram Determination*. Editor: J.C. Zhao. New York, Elsevier pp 361-382 (2007)

- [55] Zupanic F., Boncina T., Krizman A., Tichelaar F.D. Structure of continuously cast Ni-based superalloy Inconel 713C. *Journal of Alloys and Compounds* **329** (2001) 290-297
- [56] Batte A. D., Honeycombe. Precipitation of vanadium carbide in ferrite. *J. Iron Steel Inst.* **211** (1973) 284-289
- [57] Balliger N.K., Honeycombe R.W.K. The effect of nitrogen on precipitation and transformation kinetics in vanadium steels. *Met. Trans. A* **11** (1980) 421-429
- [58] Allen S.M., Cahn J.W. Mechanisms of phase transformations within the miscibility gap of Fe-rich Fe-Al alloys. *Acta Metallurgica* **24** (1976) 425-437
- [59] Mendiratta M. G., Ehlers S. K., Lipsitt H. A. DO₃-B2- α Phase Relations in Fe-Al-Ti Alloys, *Met. Trans. A* **18** (1987) 509-518
- [60] Ohnuma I., Schön C. G., Kainuma R., Inden G., Ishida K. Ordering and phase separation in the b.c.c. phase of the Fe-Al-Ti system. *Acta materialia* **46** (1998) 2083-2094

APÉNDICE A: IDENTIFICACIÓN DE CARBUROS DE VANADIO

En las 4 aleaciones antes y después del tratamiento de solubilización se observó por microscopía óptica pequeños puntos negros uniformemente distribuidos. Esto es algo que no se esperaba observar ya que la posible precipitación $L2_1$ posee dominios de tamaño nanométrico no distinguibles con el microscopio óptico.

Las posibles impurezas de los metales utilizados para fundir las aleaciones de este estudio provienen del hierro (0,03 %at) y/o del vanadio (0,3 %at). No disponemos del análisis cuantitativo de las impurezas de esos metales. Sin embargo, los análisis de impurezas estándar publicados por la mayoría de los proveedores de metales puros indican lo siguiente (ver por ejemplo, catalogo de Goodfellow, <http://www.goodfellow.com>):

Vanadio (99.7%): Al < 0,11 %at, Si < 0,12 %at, Fe< 0,075 %at

Hierro (99.97%): Mn < 0,08 %at, C < 0,02 %at, P < 0,02 %at, S < 0,015 %at

Por otro lado, en la literatura relativa a aceros es muy conocido que el vanadio es un fuerte formador de carburos (ver ejemplo en referencia [A1])

Se construyó entonces la siguiente hipótesis: *“El carbono contenido como impureza del material de hierro se combina con el vanadio de la aleación para formar carburos de vanadio”*

Para verificar en parte esta hipótesis fue necesario primero aislar los precipitados de la matriz metálica utilizando la técnica de réplica extractiva.

Las réplicas se observaron con SEM, Figura A.1 y Figura A.2, en ellas se puede observar la morfología de placas y su crecimiento en direcciones preferenciales ubicadas a 90 grados.

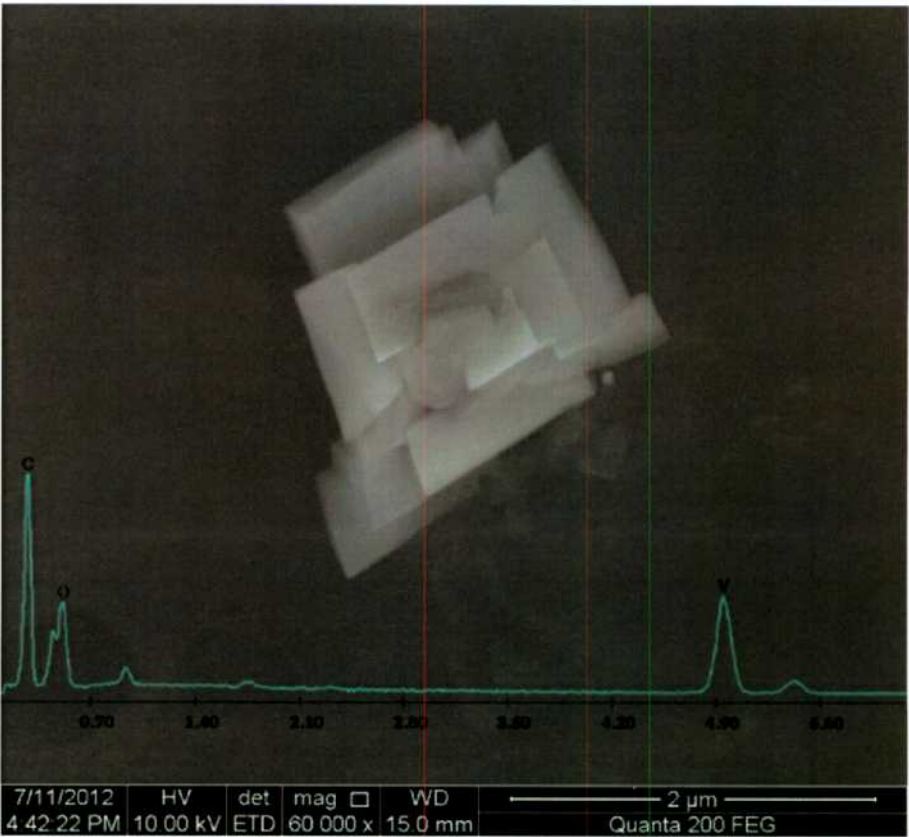


Figura A.1 Imagen SEM y EDS de un carburo de Vanadio sobre una réplica extractiva.

En el SEM se realizó un análisis EDS sobre el supuesto carburo, Figura A.1, allí se observa la ausencia de Al y Fe, el contenido de C no puede cuantificarse ya que los carburos están suspendidos sobre una lámina de carbono.

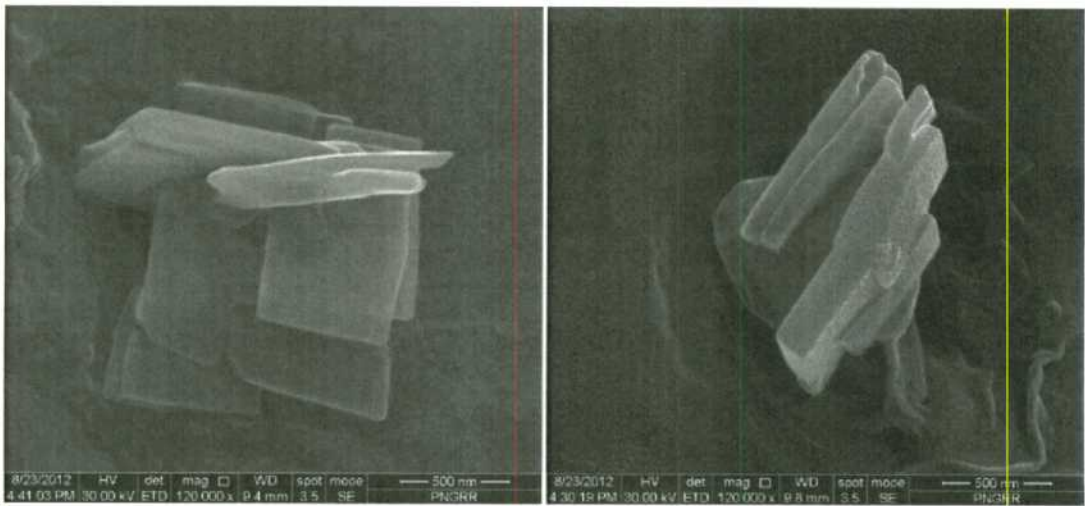


Figura A.2 Imágenes SEM sobre réplicas extractivas de carburos de vanadio.

Los trabajos pioneros sobre endurecimiento secundario en aceros aleados con vanadio identificaron, mediante TEM, al carburo de vanadio no estequiométrico VC de estructura cúbica de cara centrada (fcc) [A2, A3]. Su orientación de precipitación respecto de la matriz ferrítica fue definida como:

$$\{100\}VC // \{100\}bcc, <100>VC // <110>bcc$$

Nuestras observaciones por TEM de láminas delgadas de las aleaciones homogeneizadas y solubilizadas a 1100°C muestran carburos similares a los vistos por SEM y otros más pequeños no encontrados en las réplicas extractivas (Figura A.3). En esta última figura se puede ver claramente como los carburos en forma de placas poseen una dirección preferencial de formación respecto la matriz metálica. Los planos de formación pertenecen a la familia {001} de la matriz metálica en concordancia con la información existente en la literatura.

La baja fracción en volumen observada por TEM de los carburos de vanadio es compatible con los valores de carbono aportados por las impurezas. También se observa una disminución de los carburos al reducir el porcentaje de Fe, esto concuerda con la hipótesis de que los carburos provienen de las impurezas (principalmente impurezas del Fe). Quedando finalmente verificada la hipótesis previa.

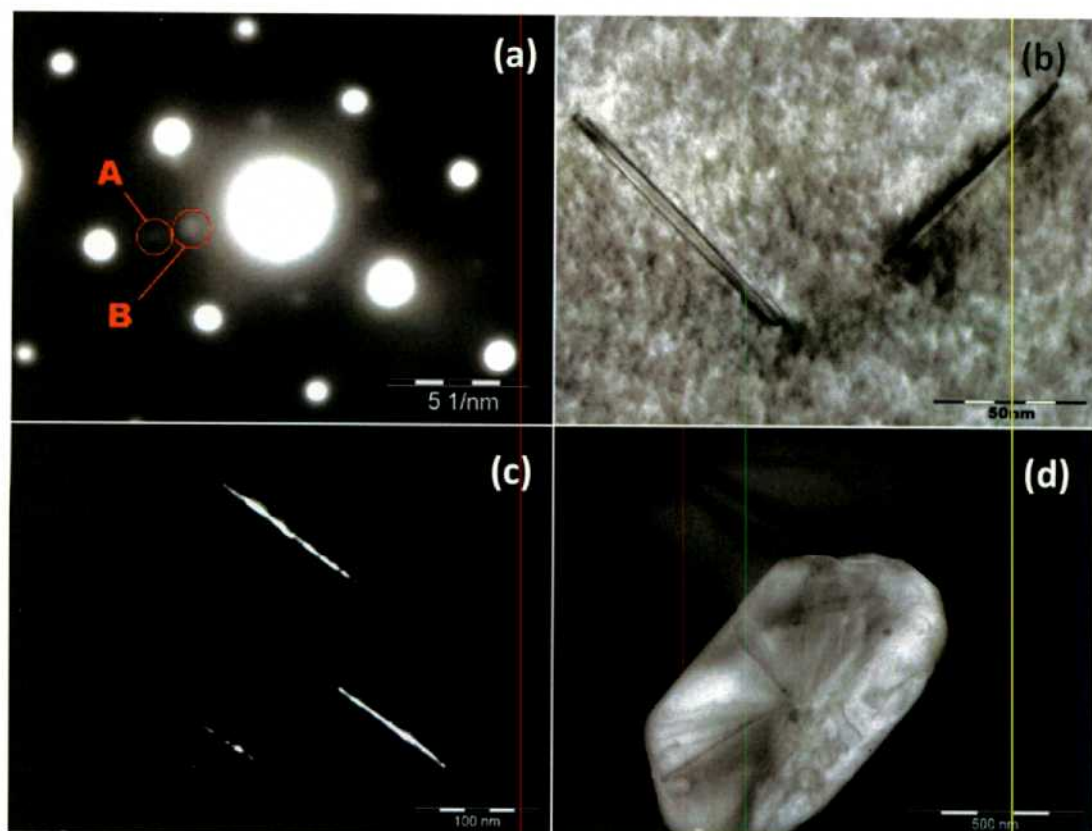


Figura A.3 Imágenes TEM de los carburos de vanadio precipitados en la matriz A2 de las aleaciones Fe-Al-V de esta Tesis. a) Patrón de difracción (100) de la matriz. El punto de difracción marcado B corresponde al orden en la superred $L2_1$ mientras que el punto de difracción débil, marcado con A, pertenece a la difracción del carburo. b) Campo claro, dos placas de carburo crecidas a 90° observadas transversalmente. c) Campo oscuro obtenido con el punto de difracción B, placas de carburo paralelas observadas transversalmente. d) Campo oscuro obtenido con el punto de difracción B, placa de carburo observada longitudinalmente.

Referencias apéndice A

- [A1] Batte A. D., Honeycombe R. W. K., Strengthening of Ferrite by Vanadium Carbide Precipitation. *Metal Science Journal* **7** (1973) 160-168
- [A2] Tekin E., Kelly P. M. Secondary hardening of vanadium steels. *J. Iron Steel Inst.* **203** (1965) 715-720
- [A3] Batte A. D., Honeycombe. Precipitation of vanadium carbide in ferrite. *J. Iron Steel Inst.* **211** (1973) 284-289

PUBLICACIONES

- Exposición en el 4to encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia de Materiales (JIM), Ferreirós P. A., Alonso P. R., Rubiolo G. H. Precipitación de la fase Fe_2AlV en aleaciones $\text{Fe}_{1-2x}\text{Al}_x\text{V}_x$, Mar del Plata (2012).
- Publicación en el 12º Congreso binacional de Metalurgia y materiales CONAMET/SAM, Ferreirós P. A., Gargano P. H., Alonso P. R., Rubiolo G. H., Tópico 2.415, Equilibrio coherente $\text{L2}_1 + \text{A2}$ en el sistema Fe-Al-V, Chile (2012)

AGRADECIMIENTOS

A la División de Aleaciones Especiales del Departamento Transformaciones y Propiedades (Gerencia Materiales - CAC - CNEA), especialmente a mis directores de Tesis Dr. Gerardo Rubiolo y Dra. Paula Alonso por su gran ayuda y agradable compañía a lo largo de este trabajo.

A la División Microscopía Electrónica del Departamento Caracterización y Fractomecánica (Gerencia Materiales - CAC - CNEA), especialmente a la Dra. Patricia Bozzano y al Sr. Gonzalo Zbihlei que me brindaron su tiempo y confianza para iniciarme en la microscopía electrónica de transmisión.

A la División Transformaciones de Fases del Departamento Transformaciones y Propiedades (Gerencia Materiales - CAC - CNEA), especialmente al Dr. Rubén González que realizó la fusión de las aleaciones. También al Dr. Ariel Danon que facilitó la utilización del DSC y al operador Sr. Pablo Reynoso Peitsch que realizó numerosos ensayos con la eficacia y amabilidad que lo caracterizan.

A los Dres. H. Troiani y A. Baruj del Grupo Física de Metales (Gerencia de Física - CAB - CNEA), por su dedicación y paciencia para observar mis complicadas láminas delgadas magnéticas con HRTEM.

A la Dra. Silvia Goyanes del Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales UBA, por abrirme amablemente las puertas de su laboratorio para realizar mediciones con DTA.

A mi compañera de maestría Pamela Ramos, por su colaboración incondicional en el microscopio electrónico de barrido.

A mi mujer, Nancy G. Nardelli por su gran apoyo y constante ayuda de diseño gráfico en mi vida profesional.

